

Оптимизация размеров частиц и параметров структуры для получения дисперсно-наполненных полимерных композитов с максимальной прочностью

Optimization of the particle size and structure parameters to receive dispersed filled polymer composites with maximum strength characteristics

К.И. ХАРЛАМОВА, Л.Д. СЕЛЕЗНЕВА, И.Д. СИМОНОВ-ЕМЕЛЬЯНОВ

K.I. KHARLAMOVA, L. D. SELEZNEVA, I.D. SIMONOV-EMELIANOV

МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова)

MIREA – Russian Technological University (Institute of Fine Chemical Technologies named after M.V. Lomonosov)

simonov@mitht.ru

В статье приводятся данные по оптимизации параметров дисперсных наполнителей для создания структур дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов (ДНПКМ) с максимальными прочностными характеристиками на примере системы – фурфуролацетоновый мономер (ФАМ) с диоксидом кремния (SiO_2).

Впервые для описания дисперсных структур и прочностных свойств ДНПКМ при разном содержании дисперсного наполнителя с разной удельной поверхностью ($S_{\text{уд.г}}$) и диаметром частиц (d) были использованы обобщенные (Θ) и приведенные ($a_{\text{ср}}/d$, Θ/B и $\Theta/S_{\text{н}}$) параметры, которые позволили определить оптимальные параметры наполнителя, его содержание и тип дисперсной структуры с максимальной прочностью.

Оптимальные параметры для исследованной системы мономер ФАМ + SiO_2 представлены ниже: обобщенные и приведенные параметры – $a_{\text{ср}}/d \approx 0,25\text{--}0,3$; $\Theta \approx 0,5\text{--}0,55$ об.д.; $\Theta/B \approx 2,0\text{--}2,5$ и $\Theta/S_{\text{н}} \approx 0,8\text{--}1,0$, которые обеспечиваются введением в полимерную матрицу наполнителя – диоксида кремния с $S_{\text{уд.г}} = 1 \text{ м}^2/\text{г}$ и диаметром частиц $\sim 2,25 \text{ мкм}$ при содержании 20–25 об.% (0,20–0,25 об.д.). Оптимальная структура ДНПКМ для получения ДНПКМ с максимальной прочностью – средненаполненная СНС-1 (до предела текучести). Установлено, что оптимальный размер дисперсных частиц в основном определяется взаимодействием растущей трещины с дисперсными частицами при разрушении композита и протяженностью границы раздела фаз (приведенный параметр $\Theta/S_{\text{н}}$).

Показано, что для определения оптимальных параметров дисперсных наполнителей и структуры ДНПКМ с максимальной прочностью необходимо использовать только обобщенные и приведенные параметры – $a_{\text{ср}}/d$, Θ , Θ/B и $\Theta/S_{\text{н}}$.

Ключевые слова: дисперсный наполнитель, полимерная матрица, полимерный композиционный материал, структура, параметры структуры, свойства

For the first time, the generalized (Θ) and normalized (a_{mid}/d , Θ/B , and Θ/S_{f}) parameters were used to describe the dispersed structures and strength properties of DFPCM for different contents of a dispersed filler with different specific surface area (S_{ss}) and particle diameter (d). This made it possible to determine the optimal parameters of the filler, its content and the type of dispersed structure with maximum strength.

The optimal parameters of investigated system (FA + SiO_2) were: $a_{\text{mid}}/d \approx 0.25\text{--}0.3$; $\Theta \approx 0.5\text{--}0.55$ b.v.; $\Theta/B \approx 2.0\text{--}2.5$ и $\Theta/S_{\text{f}} \approx 0.8\text{--}1.0$. They are achieved by using silica-filler with specific surface area $S_{\text{ss}} = 1 \text{ м}^2/\text{г}$ and particle diameter $d \sim 2.25 \text{ μм}$, the volume content of filler was $\sim 20\text{--}25$ volume % (0.2–0.25 b.v.). The optimal structure for disperse-filled polymer composite material is middle-filled system (before yield strength). It was determined, that the optimal particle size depends on interaction between growing crack and dispersed inclusions while composite is destructed as well the length of the phase boundary (normalized parameter Θ/S_{f}).

To sum up, it is necessary to use only generalized and normalized parameters (a_{mid}/d , Θ , Θ/B and Θ/S_{f}) to determine the optimal of dispersed fillers and the structure of DFPCM with maximum strength..

Keywords: dispersed filler, polymer matrix, polymer composite material, structure, structure parameters, characteristics

DOI: 10.35164/0554-2901-2020-9-10-13-18

Дисперсно-наполненные системы на олигомерных связующих и полимерных матрицах нашли широкое применение в качестве конструкционных пластиков, клеев, мастик, заливочных компаундов и др.

При выборе исходного наполнителя вопросы оптимизации формы, размера, удельной поверхности и содержания дисперсных частиц в дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалах (ДНПКМ) для повышения физико-механических характеристик жестких полимерных матриц на основе олигомеров до настоящего времени остаются открытыми.

Практически эту задачу удалось решить только при создании ударопрочных полимерных композиционных материалов (ударопрочный полистирол – УПС, АБС-пластики). Экспериментально было установлено, что для получения материала с высокой ударной прочностью (вязкостью) размеры частиц каучука должны составлять: для УПС – 1–2 мкм, для АБС-пластиков – 0,3–0,5 мкм, а оптимальное содержание каучука – 8–15 масс.% [1].

В работах А.А. Берлина с сотрудниками [2] были предприняты первые попытки теоретически рассчитать критические размеры дисперсных частиц ($d_{\text{кр}}$) для повышения прочности полиэтилена.

Установлено, что при разрушении ДНПКМ наблюдается изменение механизма разрушения материала в зависимости от диаметра дисперсных частиц, что объясняется формированием различных полей напряжений в микрообъемах полимерного композита и развитием пластических деформаций. Анализ энергии деформационного разрушения и образования новой поверхности позволил авторам предложить уравнение для расчета критического диаметра частиц в полимерной матрице на основе полиэтилена.

Проведенные оценочные расчеты для полиэтилена показали, что критический размер $d_{кр}$ составляет ~2 мкм, что неплохо совпадает с экспериментальными данными. С учетом существующих неопределенностей ряда показателей в уравнении критический размер частиц оценивается как 0,5–3,0 мкм.

Полученные данные, несомненно, представляют определенный интерес, однако установленные в работе [2] закономерности не учитывают одновременно построение структуры и тип дисперсной структуры ДНПКМ, ее параметры, содержание наполнителя, форму и упаковку дисперсных частиц.

Модель дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов (ДНПКМ), представленная в обобщенных параметрах, их классификация по структурному принципу (разбавленные – РС, низко-наполненные – ННС, средне-наполненные – СНС и высоконаполненные системы – ВНС) позволяет оптимизировать как параметры структуры, так и исходные параметры дисперсных наполнителей, их содержание и комплекс технологических и эксплуатационных характеристик [3, 4].

При проектировании оптимальных составов ДНПКМ технолог должен выбрать оптимальный размер частиц (d) дисперсного наполнителя, с учетом кривой распределения частиц по размерам, и его содержание (ϕ_n). Плотность упаковки дисперсных частиц и максимальная доля наполнителя в ДНПКМ (параметры $k_{уп}$ и ϕ_m) зависят от диаметра частиц и кривой распределения их по размерам. Учесть одновременно влияние размера, упаковки частиц и их содержания на прочность ДНПКМ возможно только при использовании обобщенных параметров дисперсной структуры, которые были введены для описания дисперсной структуры в работе [3].

Впервые нами предлагается с позиций описания структур ДНПКМ в рамках обобщенных и приведенных обобщенных параметров, учитывающих практически все исходные параметры наполнителя, определить тип оптимальной структуры, ее обобщенные параметры, а также оптимальное содержание, размер и упаковку частиц дисперсной фазы для получения полимерных композитов с максимальной прочностью.

Необходимо установить критерии по обобщенным и приведенным параметрам дисперсной структуры для получения композитов с максимальной прочностью.

Известно, что с уменьшением размера (диаметра) и увеличением удельной геометрической поверхности частиц значение прочности ДНПКМ возрастает. Оптимум по прочности наблюдается при определенном значении диаметра частиц, после которого нецелесообразно уменьшать их размеры, так как происходит агломерация частиц с образованием крупных рыхлых агрегатов, что сопровождается снижением прочности.

В качестве объектов исследования в работе были выбраны ДНПКМ на основе фурфуролацетонного мономера (ФАМ) и диоксида кремния (SiO_2) с разной удельной поверхностью ($S_{уд.г}$) и диаметром частиц (d).

Специально были получены пять узких фракций дисперсного наполнителя – диоксида кремния с плотностью $\rho_n \approx 2,65 \text{ г/см}^3$ и разной удельной геометрической поверхностью частиц ($S_{уд.г}$): 0,01 м²/г; 0,1; 1,0; 5,0 и 10,0 м²/г. Частицы диоксида кремния имели непористую структуру. Порошки с $S_{уд.г}$ равной 1,0; 5,0 и 10,0 м²/г получали на коллоидной мельнице и тщательно очищали от глинистых и железистых примесей в разбавленных кислотах.

Удельную геометрическую поверхность порошков определяли методом низкотемпературной сорбции азота (метод БЭТ). Размер частиц рассчитывали из формулы: $S_{уд.г} = 6/\rho_n d$, м²/г. Максимальную упаковку (ϕ_m) дисперсных частиц диоксида кремния для разных фракций и размеров определяли по известным методикам [5].

В таблице 1 приведены исходные данные по характеристикам порошков диоксида кремния с разной удельной поверхностью и размером частиц.

Таблица 1. Характеристики диоксида кремния с разным размером частиц.

Характеристики	Значение параметра				
$S_{уд.г}$ м ² /г	0,01	0,1	1,0	5,0	10,0
Размер частиц, d , мкм	225	22,5	2,25	0,45	0,225
Максимальная доля наполнителя ϕ_m , об. д.	0,62	0,55	0,48	0,40	0,35
Максимальная доля наполнителя ϕ_m , масс. д.	0,80	0,75	0,70	0,60	0,55

На рис. 1 показана зависимость ϕ_m от диаметра частиц и удельной геометрической поверхности ($S_{уд.г}$) для дисперсного диоксида кремния.

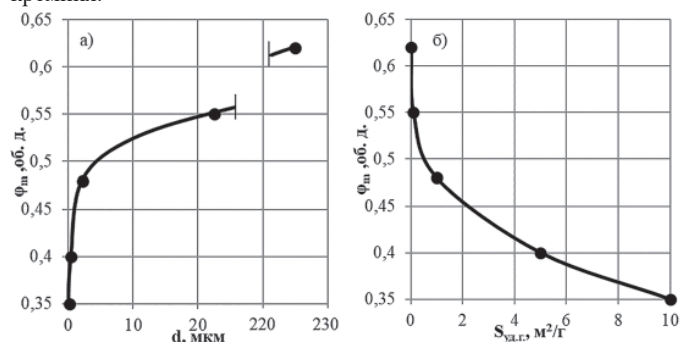


Рис. 1. Зависимость ϕ_m для диоксида кремния от диаметра d (а) и от удельной поверхности частиц $S_{уд.г}$ (б).

Как видно из полученных данных, параметр ϕ_m является функцией размера и удельной поверхности твердых частиц. Для крупных частиц с диаметром более 50 мкм их упаковка не изменяется, и параметр ϕ_m достигает своего максимального значения – 0,62 об.д., что с учетом формы частиц практически соответствует теоретической кубической упаковке шаров (0,64 об.д.). С уменьшением диаметра частиц с 225 до 0,225 мкм ($S_{уд.г}$ – от 0,05 до 10 м²/г) параметр ϕ_m снижается с 0,62 до 0,35 об.д., т.е. в ~2 раза, в результате формирования крупных рыхлых агломератов из частиц диоксида кремния с диаметром более ~10 мкм.

Получение наполнителей с разными размерами и определение для них зависимости параметра ϕ_m от размера частиц позволяет проектировать составы ДНПКМ с заданными обобщенными параметрами дисперсной структуры [3].

В качестве связующего использовали технический фурфуролацетоновый мономер ФАМ, который отверждали расплавом бензолсульфокислоты (БСК) в количестве 25 масс. %.

Наполненные композиции готовили путем смешения мономера ФАМ с порошками диоксида кремния с последующим введением отвердителя (бензолсульфокислота).

Составы ДНПКМ на основе мономера ФАМ с диоксидом кремния рассчитывали по известному алгоритму [6] для получения разных типов дисперсных структур (РС, ННС, СНС и ВНС) в пределах возможного содержания наполнителя для каждой фракции – от ϕ_{min} до ϕ_m .

Образцы-лопатки размером 25×7×3 мм получали во фторопластовых формах с последующим прогревом при 80°C в течение 8 часов.

Испытания образцов на растяжение проводили на разрывной машине Instron с использованием специальных зажимов. Из лопаток алмазным диском выпиливали образцы-призмы размером 7×7×3 мм, которые испытывали в режиме сжатия.

Плотность ДНПКМ определяли гидростатическим методом и рассчитывали пористость образцов.

Пористость (I) полученных образцов находили по данным экспериментальной ($\rho_{экc}$) и расчетной ($\rho_{км}$) плотности образцов по формуле:

$$I = [1 - (\rho_{экc} / \rho_{км})] \times 100\%$$

Для классификации дисперсных систем, определения типа дисперсной структуры и ее описания применяли обобщенные параметры – Θ , B и M , а также приведенные параметры дисперсной структуры – $a_{ср}/d$, Θ/B и Θ/S_n [2].

При рассмотрении структурообразования в дисперсных системах использовали параметр – поверхность наполнителя (S_n) в ДНПКМ при заданных $S_{уд.г}$ и содержании ϕ_n .

Параметр S_H для ДНПКМ можно рассчитать по формуле:

$$S_H = S_{уд.г} \cdot \rho_H \cdot \varphi_H \text{ или } S_H = 6\varphi_H/d$$

Этот параметр представляет собой реальную поверхность наполнителя в ДНПКМ, размер которой оказывает влияние на торможение растущей трещины и прочностные характеристики наполненных полимерных материалов.

На первом этапе работы исследовали влияние размера частиц и удельной поверхности дисперсного наполнителя на прочность ДНПКМ. Эксперимент проводили в области хрупкого разрушения ДНПКМ с минимальными пластическими деформациями, т.е. для высоконаполненных составов композитов в области предельных концентраций (при $\varphi_H \rightarrow \varphi_m$). В этом случае пластические деформации практически не оказывают влияния на процесс разрушения и прочность ДНПКМ, а в большей степени проявляется влияние уровня гетерогенности – размера дисперсных частиц.

На рис. 2 приведены зависимости разрушающего напряжения при растяжении (σ_p) и сжатии ($\sigma_{сж}$) для ДНПКМ с разным размером и удельной поверхностью частиц в области хрупкого разрушения (больших концентраций) от содержания диоксида кремния.

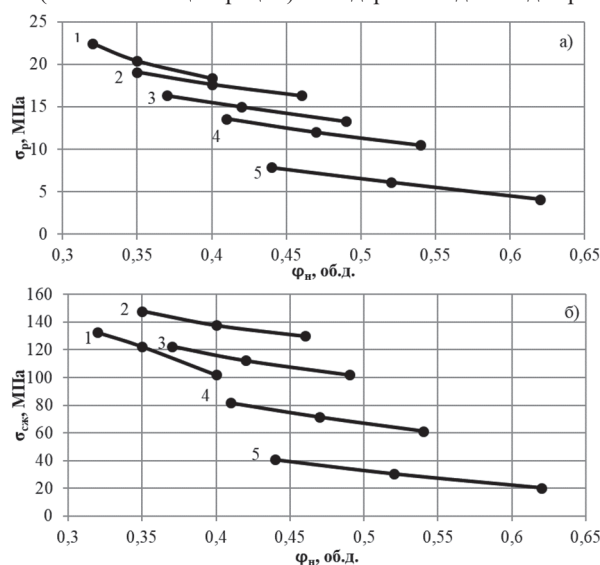


Рис. 2. Зависимость σ_p (а) и $\sigma_{сж}$ (б) ДНПКМ на основе ФАМ + БСК + SiO_2 от содержания диоксида кремния с различной удельной поверхностью частиц: 1 – 10 $\text{м}^2/\text{г}$, 2 – 5, 3 – 1, 4 – 0,1 и 5 – 0,01 $\text{м}^2/\text{г}$.

Наблюдается общая тенденция – с увеличением удельной поверхности и уменьшением размера частиц прочность при растяжении и сжатии ДНПКМ возрастает. Следует отметить, что при сжатии значение прочности полимерного композита с частицами размером $d = 0,225$ $\mu\text{м}$ (10 $\text{м}^2/\text{г}$), меньше, чем для $d = 0,45$ $\mu\text{м}$ (5 $\text{м}^2/\text{г}$), что указывает на их агломерацию и образование крупных пористых агломератов, снижающих прочность.

Для определения оптимальной удельной поверхности и размера частиц диоксида кремния были построены зависимости разрушающего напряжения при растяжении (σ_p) и сжатии ($\sigma_{сж}$) для ДНПКМ при постоянном содержании всех фракций наполнителя (~0,44 об.д.) от удельной геометрической поверхности, поверхности наполнителя и среднего диаметра частиц (рис. 3, 4).

С увеличением $S_{уд.г}$ и S_H и уменьшением диаметра частиц от 225 до 0,225 $\mu\text{м}$ наблюдается повышение прочности при растяжении ДНПКМ от 8 МПа до максимального значения $\sigma_p = 17$ МПа, которое достигается при $S_{уд.г} \approx 5$ $\text{м}^2/\text{г}$, $d \approx 0,45$ $\mu\text{м}$ и $S_H \approx 6$ мкм^{-1} . В случае зависимости $\sigma_{сж}$ от $S_{уд.г}$, d и S_H наблюдается кривая с максимумом $\sigma_{сж} = 135$ МПа при $S_{уд.г} \approx 5$ $\text{м}^2/\text{г}$, $d \approx 0,45$ $\mu\text{м}$ и $S_H \approx 6$ мкм^{-1} .

Анализ зависимостей в области больших концентраций наполнителя ($\varphi_H \approx 0,44$ об.д.) показал, что в наполненной системе (ФАМ + БСК) + SiO_2 максимальное значение прочности достигается при $S_{уд.г} \approx 5,0$ $\text{м}^2/\text{г}$, $d \approx 0,45$ $\mu\text{м}$ и $S_H \approx 6$ мкм^{-1} .

Полученные данные позволили оптимизировать размер дисперсных частиц ($d \approx 0,45$ $\mu\text{м}$), удельную поверхность ($S_{уд.г} \approx 5,0$ $\text{м}^2/\text{г}$) и поверхность наполнителя в ДНПКМ ($S_H \approx 6$ мкм^{-1}) в области высоких концентраций и только для ВНС структур.

Оптимальный размер частиц в жесткой полимерной матрице с модулем упругости ~3000 МПа (система ФАМ + БСК) определя-

ется процессами прорастания магистральной трещины, ее взаимодействием с дисперсными частицами в объеме и границей раздела фаз (поверхностью раздела).

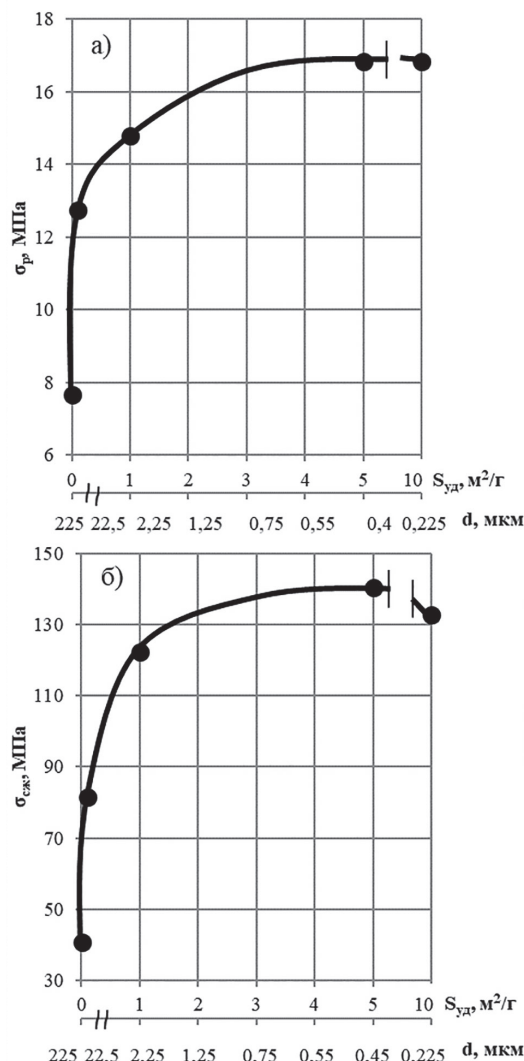


Рис. 3. Зависимость σ_p (а) и $\sigma_{сж}$ (б) ДНПКМ на основе ФАМ + БСК + SiO_2 при $\varphi_H \approx 0,44$ об.д. от удельной геометрической поверхности наполнителя ($S_{уд.г}$) и размера частиц наполнителя (d).

Приведенные данные по размерам частиц диоксида кремния хорошо совпадают с оптимальным размером частиц каучука в ударопрочном полистироле ($d \approx 1\text{--}2$ $\mu\text{м}$) [3] и в наполненной системе на основе полиэтилена и стеклянных шариков ($d \approx 0,5\text{--}3,0$ $\mu\text{м}$) [2].

Полученные экспериментальные данные позволили определить оптимальный диаметр частиц и $S_{уд.г}$, однако установить оптимум по содержанию наполнителя с учетом размера, формы и упаковки частиц, а также типа дисперсных структур ДНПКМ по прочности не удалось.

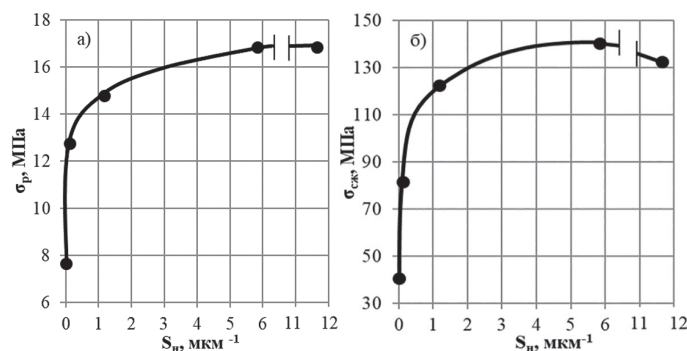


Рис. 4. Зависимость σ_p (а) и $\sigma_{сж}$ (б) ДНПКМ на основе ФАМ + БСК + SiO_2 при $\varphi_H \approx 0,44$ об.д. от поверхности наполнителя (S_H).

Влияние содержания диоксида кремния на прочностные свойства исследовали на ДНПКМ с разными типами структур (РС, ННС, СНС-1, СНС-2 и ВНС), составы которых рассчитывали по ранее разработанному алгоритму [6].

Из полученных данных следует, что максимальное значение прочности ДНПКМ, полученное при $5,0 \text{ м}^2/\text{г}$ ($d \approx 0,45 \text{ мкм}$), по сравнению с $1 \text{ м}^2/\text{г}$ ($d \approx 2,25 \text{ мкм}$), возрастает всего на $\sim 10\%$ (в пределах ошибки опыта), при этом энергетические и временные затраты для получения дисперсных частиц с $S_{уд.г} = 5 \text{ м}^2/\text{г}$ ($d \approx 0,45 \text{ мкм}$) возрастают в десятки раз.

Поэтому в дальнейшем для проведения эксперимента в качестве наполнителя был выбран диоксид кремния с удельной поверхностью $\sim 1,0 \text{ м}^2/\text{г}$, диаметром частиц $\sim 2,25 \text{ мкм}$ и параметром $\varphi_m \approx 0,48 \text{ об.д.}$

Значение содержания диоксида кремния в мономере ФАМ рассчитывали из условия получения дисперсных систем с разными типами структур – РС, ННС, СНС-1, СНС-2 и ВНС.

Для описания структуры ДНПКМ использовали обобщенные параметры, рассмотренные в работах [3, 4]: a_{cp}/d – отношение среднестатистического расстояния между частицами к диаметру; Θ – доля полимерной матрицы для формирования прослойки между частицами и S_H – поверхность наполнителя в ДНПКМ.

Приведенные параметры: Θ/B – параметр Θ , приведенный к B – доля полимерной матрицы для заполнения объема между частицами с полимерной прослойкой; Θ/S_H – параметр Θ , приведенный к S_H . Эти параметры позволяют учитывать функциональное построение полимерного связующего в дисперсной системе, а также протяженность границы раздела фаз.

На рис. 5 показаны зависимости прочности при растяжении и сжатии для наполненной системы ФАМ + БСК + SiO_2 , построенные в традиционных координатах – от содержания наполнителя в объемных долях.

Как видно из рис. 5, при содержании диоксида кремния $0,2\text{--}0,25 \text{ об.д.}$ наблюдается максимум σ_p и $\sigma_{сж}$ для ДНПКМ, и прочность по отношению к полимерной матрице возрастает в $\sim 1,6$ и $\sim 1,3$ раза соответственно.

Таким образом, дисперсные частицы диоксида кремния с диаметром $\sim 2,25 \text{ мкм}$ обеспечивают упрочнение полимерной матрицы на основе ФАМ + БСК при оптимальном содержании наполнителя в $\sim 1,6$ раза.

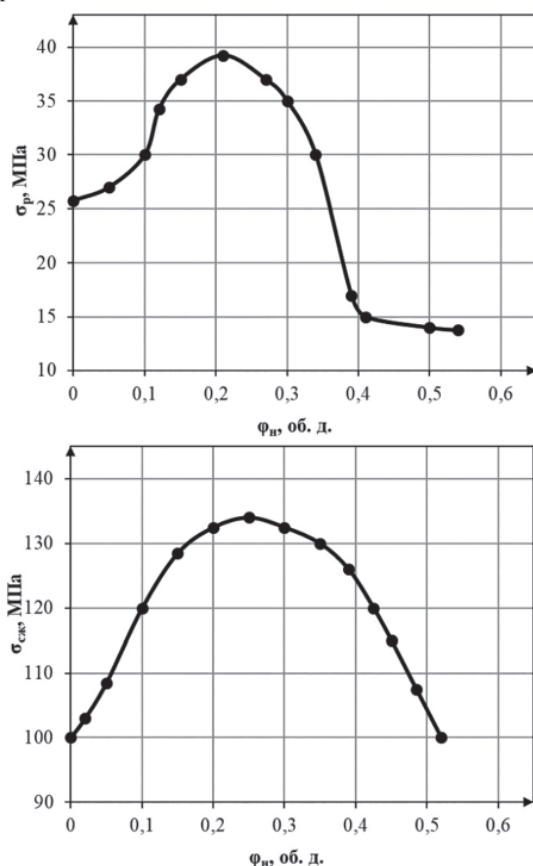


Рис. 5. Зависимость σ_p (а) и $\sigma_{сж}$ (б) ДНПКМ на основе ФАМ + БСК + SiO_2 от содержания диоксида кремния с удельной поверхностью частиц $\sim 1 \text{ м}^2/\text{г}$.

Однако, данные, представленные в координатах $\sigma_p, \sigma_{сж} = f(\varphi_H)$, не позволяют судить о построении и типе дисперсной структуры ДНПКМ и не учитывают влияние на прочность одновременно

упаковки, формы, размера, удельной поверхности и поверхности частиц наполнителя. Полученные данные не позволяют также сравнивать между собой наполненные композиционные материалы с разными наполнителями по прочностным характеристикам в данных координатах.

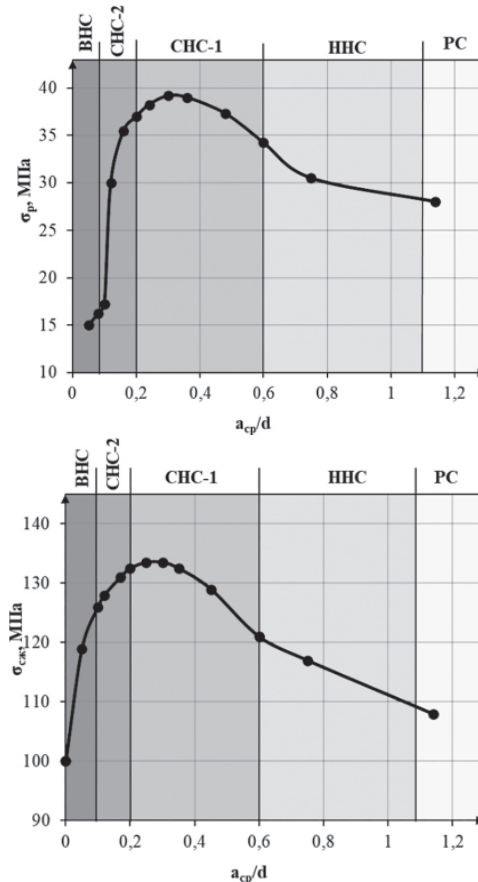


Рис. 6. Зависимость σ_p (а) и $\sigma_{сж}$ (б) ДНПКМ на основе ФАМ + БСК + SiO_2 от геометрического обобщенного параметра a_{cp}/d .

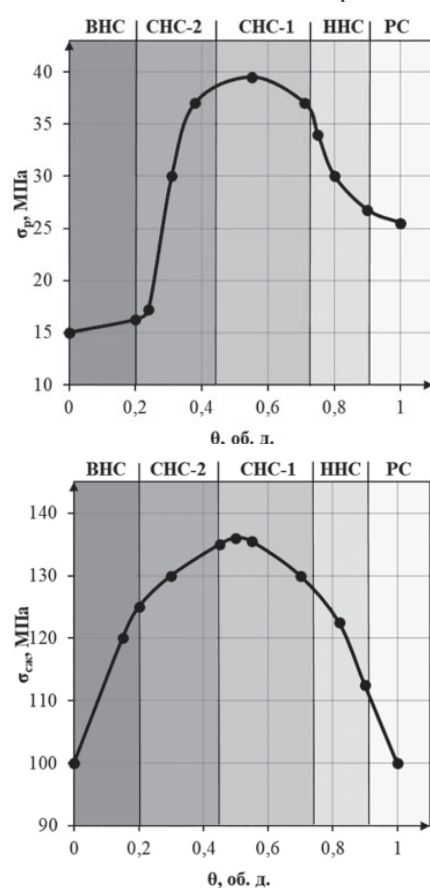


Рис. 7. Зависимость σ_p (а) и $\sigma_{сж}$ (б) ДНПКМ на основе ФАМ + БСК + SiO_2 от обобщенного параметра Θ для разных типов дисперсных структур.

В связи с этим экспериментальные зависимости σ_p , $\sigma_{сж} = f(\varphi_n)$ были перестроены в новых координатах – от обобщенных и приведенных параметров структуры ДНПКМ.

На рис. 6 приведены зависимости прочностных характеристик дисперсной системы ФАМ + БСК + SiO_2 от обобщенного геометрического параметра дисперсной структуры $a_{ср}/d$.

В работе [4] было показано, что обобщенные параметры $a_{ср}/d$ и Θ позволяют одновременно учитывать упаковку, содержание и размер дисперсных частиц.

Зависимости σ_p и $\sigma_{сж}$ от обобщенных ($a_{ср}/d$ и Θ) и приведенных параметров (Θ/B и Θ/S_n) представляют собой кривые с максимумом.

Для прочности при растяжении максимум $\sigma_p \approx 39$ МПа достигается при значении параметра $a_{ср}/d \approx 0,25$. При рассмотрении зависимости $\sigma_{сж}$ от $a_{ср}/d$ видно, что соответствующий максимум $\sigma_{сж} \approx 133$ МПа получен при $a_{ср}/d \approx 0,3$.

Обобщенный параметр Θ позволяет классифицировать ДНПКМ по структурному принципу (РС, ННС, СНС и ВНС) и установить связь между типом структуры и ее параметрами с комплексом технологических и эксплуатационных свойств.

На рис. 7 приведены полученные зависимости прочностных характеристик дисперсной системы ФАМ + БСК + SiO_2 от обобщенного параметра Θ , в соответствии с которым была проведена классификация ДНПКМ по типам дисперсных систем.

Зависимости σ_p и $\sigma_{сж}$ от обобщенного параметра Θ представляют собой кривые с максимумами ($\sigma_p = 39$ и $\sigma_{сж} = 133$ МПа) при $\Theta \approx 0,5$ – $0,55$ об.д., что соответствует типу структуры СНС-1, т.е. при формировании в ДНПКМ структуры с тетраэдрической решеткой (ТР) для дисперсной фазы.

При переходе разбавленной дисперсной системы (РС) от гипотетической (ГР) к тетраэдрической решетке (ТР) наблюдается увеличение прочности при растяжении в $\sim 1,6$ раза.

Резкое снижение значения прочности (σ_p и $\sigma_{сж}$) для ДНПКМ при оптимальном размере частиц происходит при $\Theta \leq 0,45$ об.д. и переходе к типу структуры СНС-2 (с пределом текучести).

Формирование жесткого каркаса из дисперсных частиц в объеме ДНПКМ и появление предела текучести сопровождается резким снижением прочности при растяжении, ее значение становится меньше полимерной матрицы в $\sim 1,4$ раза.

В области ВНС при $\Theta \leq 0,20$ об.д. достигается минимальное значение прочности при растяжении ДНПКМ ($\sigma_p = 15$ МПа).

Прочность при сжатии ДНПКМ в области структур ВНС при формировании квазинепрерывного каркаса из жестких частиц снижается с 133 до 110 МПа, однако ее значение остается несколько большим, чем для полимерной матрицы (100 МПа).

Таким образом, впервые установлен критерий по обобщенному параметру Θ ($\Theta \approx 0,5$ – $0,55$ об.д.) и тип дисперсной структуры (СНС-1) для получения ДНПКМ с максимальным значением прочности при оптимальном размере (диаметре) жестких дисперсных частиц с учетом формы, размера, упаковки и содержания дисперсной фазы.

Полученные данные по оптимизации обобщенных параметров структуры ДНПКМ для повышения прочности учитывали в основном построение дисперсных частиц в объеме материала.

Для более полного учета функционального построения полимерной фазы в ДНПКМ в работе представлены зависимости прочности от приведенных обобщенных параметров структуры – Θ/B и Θ/S_n , которые учитывают соотношения различных частей полимерной матрицы, а также ее распределение по поверхности наполнителя S_n .

Введение новых приведенных обобщенных параметров дисперсной структуры позволяет расширить количество параметров и определить их критическое значение для получения высокопрочных структур ДНПКМ.

На рис. 8 показаны зависимости σ_p и $\sigma_{сж}$ ДНПКМ от приведенного обобщенного параметра Θ/B , который учитывает соотношение различных частей полимерной матрицы при увеличении содержания дисперсного наполнителя.

Максимальная прочность ДНПКМ достигается при $\Theta/B \approx 2$ – $2,5$, что, как видно из рис. 8, соответствует построению структуры типа СНС-1. При переходе структуры в область СНС-2 (с пределом текучести) с $\Theta/B \leq 1,5$ происходит резкое снижение прочности

ДНПКМ, которая достигает своего минимального значения при $\Theta/B \leq 0,5$ в области ВНС.

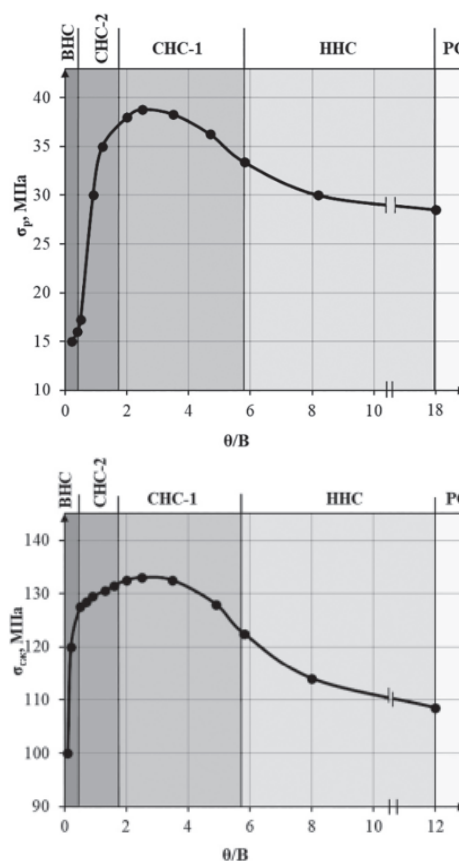


Рис. 8. Зависимость σ_p (а) и $\sigma_{сж}$ (б) ДНПКМ на основе (ФАМ + БСК) + SiO_2 от приведенного обобщенного параметра Θ/B .

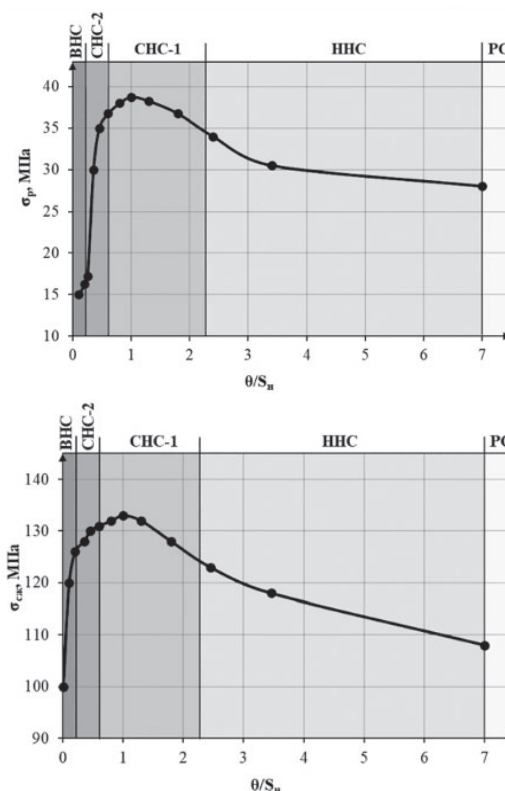


Рис. 9. Зависимость σ_p (а) и $\sigma_{сж}$ (б) ДНПКМ на основе (ФАМ + БСК) + SiO_2 от приведенного обобщенного параметра Θ/S_n .

Приведенный обобщенный параметр Θ/S_n включает как основную полимерную составляющую матрицы Θ , так и протяженность твердой поверхности наполнителя в ДНПКМ, для расчета которой используется, согласно приведенным формулам, $S_{уд.г}$ или диаметр частиц d и содержание наполнителя φ_n . Этот параметр структуры ДНПКМ очень важен, так как одновременно учитывает параметры дисперсного наполнителя и полимерной матрицы.

Таблица 2. Тип структуры, обобщенные и приведенные параметры структуры ДНПКМ и прочностные характеристики при растяжении и сжатии.

Тип структуры	Состав ДНПКМ		Обобщенные параметры структуры			Приведенные параметры структуры			σ_p , МПа	$\sigma_{сж}$, МПа
	φ_n , об.д.	φ_n , масс.д.	θ , об.д.	B , об.д.	S_n , мкм ⁻¹	a_{cp}/d	θ/B	θ/S_n		
РС	0,05	0,11	0,90	0,05	0,13	1,13	18,0	6,92	28,0	108,0
ННС	0,09	0,18	0,81	0,10	0,24	0,75	8,1	3,38	30,5	118,5
	0,12	0,24	0,75	0,13	0,32	0,59	5,8	2,34	34,0	123,0
СНС-1	0,15	0,29	0,70	0,15	0,40	0,47	4,7	1,75	37,0	126,5
	0,20	0,36	0,58	0,22	0,53	0,35	2,7	1,10	38,9	128,5
	0,21	0,38	0,55	0,23	0,55	0,30	2,4	1,0	39,0	132,0
	0,24	0,42	0,50	0,26	0,64	0,25	1,9	0,80	38,0	133,0
СНС-2	0,27	0,47	0,45	0,28	0,72	0,20	1,6	0,63	37,0	132,7
	0,30	0,49	0,38	0,32	0,80	0,17	1,2	0,48	36,7	132,5
	0,34	0,54	0,30	0,36	0,89	0,13	0,8	0,34	30,5	131,0
	0,37	0,57	0,23	0,40	0,99	0,09	0,6	0,23	17,5	128,0
ВНС	0,38	0,58	0,20	0,42	1,01	0,08	0,5	0,20	17,0	127,5
	0,42	0,62	0,13	0,45	1,12	0,05	0,3	0,12	15,5	120,5

Примечание: значение обобщенного параметра M не превышает ~3%, его значение в расчетах не учитывается.

На рис. 9 представлена зависимость σ_p и $\sigma_{сж}$ ДНПКМ от приведенного обобщенного параметра θ/S_n .

Как видно из рис. 9, при формировании структуры ДНПКМ, соответствующей СНС-1 (до предела текучести), при $\theta/S_n \approx 0,8-1,0$ для частиц с $d \approx 2,25$ мкм прочность достигает своего максимального значения ($\sigma_p = 39$ МПа и $\sigma_{сж} = 133$ МПа), которое превышает прочность полимерной матрицы ($\sigma_p = 25$ МПа и $\sigma_{сж} = 100$ МПа) на ~30–60%.

Из представленных на рисунках зависимостей видно, как разные типы дисперсной структуры ДНПКМ реагируют на внешние напряжения и как изменяется прочность гетерогенного гетерофазного материала.

В таблице 2 представлены составы, типы структур, обобщенные и приведенные обобщенные параметры для ДНПКМ на основе ФАМ + БСК + SiO₂ и значения прочности при растяжении и сжатии.

В результате проведенных исследований впервые получены зависимости прочности ДНПКМ на основе ФАМ + БСК + SiO₂ для разных типов дисперсных структур (РС, ННС, СНС-1, СНС-2 и ВНС), определены обобщенные и приведенные параметры структуры с максимальной прочностью, которые учитывают размер, форму, упаковку и содержание дисперсной фазы, а также функциональное построение полимерной матрицы (связующего).

Показано, что размер дисперсной фазы диоксида кремния для формирования дисперсной структуры с максимальной прочностью (σ_p и $\sigma_{сж}$) составляет $d \approx 0,5-2,5$ мкм при содержании наполнителя ~20–25 об.% (0,2–0,25 об.д.).

Установлено, что максимальное значение прочности ДНПКМ (σ_p и $\sigma_{сж}$) достигается при формировании структуры типа СНС-1 и дисперсных систем с тетраэдрической решеткой (ТР) с оптимальными обобщенными и приведенными параметрами: $a_{cp}/d \approx 0,25-0,3$; $\theta \approx 0,5-0,55$ об.д.; $\theta/B \approx 2-2,5$ и $\theta/S_n \approx 0,8-1,0$, которые можно использовать в качестве критериев при разработке составов полимерных композиционных материалов дисперсной структуры.

Ниже приведен алгоритм создания ДНПКМ с максимальной прочностью:

- определить размер и получить кривую распределения частиц по размерам для выбранного наполнителя (критерий – d_{cp} от 0,5 до 5 мкм);
- определить (рассчитать) значение удельной геометрической поверхности наполнителя ($S_{уд.г}$) с известной плотностью (ρ_n);
- определить максимальное содержание наполнителя (параметр φ_m , об.д.) в ДНПКМ по известным методикам [5];

- рассчитать по приведенным формулам значения обобщенных (θ , B , M и S_n) и приведенных параметров (a_{cp}/d , θ/B и θ/S_n) структуры типа СНС-1 для выбранного наполнителя с известными характеристиками;

- найти оптимальное содержание дисперсного наполнителя ($\varphi_{n,опт}$ об.д.) из установленных критериев по обобщенным и приведенным параметрам структуры СНС-1 с максимальной прочностью ДНПКМ;

- рассчитать оптимальный состав ДНПКМ с максимальной прочностью [6].

Приведенные закономерности формирования дисперсной структуры и ее описание в обобщенных и приведенных параметрах позволяют прогнозировать и рассчитывать оптимальные составы ДНПКМ с максимальной прочностью, а также целенаправленно выбирать наполнители с заданными размерами и кривой распределения частиц по размерам (с d от 0,5 до 5 мкм) для полимерных матриц различной природы.

Литература

1. Пол Д., Бакнелл К. Полимерные смеси: рецептуры и свойства // М.: Научные основы и технологии. – 2009.
2. Берлин А.А., Вольфсон С.А., Ошмян В.Г., Ениколопов Н.С. Принципы создания композиционных полимерных материалов. М.: Химия. 1990. с. 229.
3. Симонов-Емельянов И.Д. Параметры решетки и структуры дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов с регулируемым комплексом свойств // Конструкции из композиционных материалов. – 2019. – №3. – с. 37.
4. Симонов-Емельянов И.Д. Построение структур в дисперсно-наполненных полимерах и свойства композиционных материалов // Пласт. массы. 2015. – № 9–10. – с.29.
5. Симонов-Емельянов И.Д., Шембель Н.Л., Прокопов Н.И., Ушакова О.Б., Гервальд А.Ю., Суриков П.В., Марков А.В., Пашкин И.И. Методы технологических свойств наполнителей и полимерных материалов. Сборник, М.: МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 2014. 130 с.
6. Симонов-Емельянов И.Д. Расчет составов дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов с различными типами решеток и параметрами структур // Пласт. массы. – 2020. – №1–2. – С. 4–7.