



УДК 541.68

Н.Б. Завьялова – доктор технических наук, доцент

В.Ф. Строганов – доктор химических наук, профессор

И.В. Строганов – кандидат технических наук, доцент

А.С. Ахметшин – соискатель

Кафедра химии и инженерной экологии в строительстве

Казанский государственный архитектурно-строительный университет

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРИРОДЫ НАПОЛНИТЕЛЕЙ НА ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ГЕТЕРОФАЗНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СОСТАВОВ

Введение наполнителей в полимеры сопровождается формированием нового комплекса свойств композиции. Это является результатом межфазных взаимодействий на границе раздела полимер-твердое тело, к которым прежде всего относятся адсорбционные или молекулярные взаимодействия. Они являются ответственными за адгезию на межфазной границе, физические, механические и другие свойства наполненных систем. Межфазные взаимодействия определяют особенности структуры граничного слоя, характер молекулярной упаковки, молекулярную подвижность, морфологию и другие его свойства.

Сочетание полимеров, их смесей и модификаций с наполнителями является важнейшим способом создания современных композиционных материалов с заданным комплексом свойств, отличающимся от свойств исходных компонентов. Сочетание полимеров с наполнителями позволяет получать материалы с совершенно новыми технологическими или эксплуатационными свойствами. Особое внимание уделяют влиянию наполнителей на механическую прочность полимеров (армирование). При этом наполнители способны оказывать такое воздействие, как понижение текучести и объемных термических или химических усадок, улучшение формуемости и формоустойчивости. В качестве наполнителей для полимерных композиций используется целый ряд веществ, в том числе и сами полимерные материалы, после придания им определенной формы или размеров – в виде сфер, порошков с капиллярной формой частиц, чешуек, лент, волокон, жгутов, нитей и так далее, распределенных различным образом и в различных соотношениях с полимерной матрицей. Проблемы, возникающие при выборе оптимального сочетания полимера и наполнителя с учетом не только их природы, формы и характера распределения частиц и объемного соотношения, но и взаимодействия их по границе раздела, чрезвычайно сложны и многообразны.

Некоторые наполнители могут оказывать заметное структурирующее действие на полимер, изменяя условия развития как высокоэластической, так и вязкотекучей деформаций. Частицы такого наполнителя

при его малом содержании в полимере являются узлами возникающей за счет взаимодействия молекул полимера с поверхностью наполнителя структурной сетки.

Введение наполнителя приводит к увеличению удельной поверхности и объема пор полимера, что свидетельствует об уменьшении плотности упаковки и, следовательно, о сильном влиянии наполнителя на процессы формирования структуры матрицы. Частицы наполнителя как в твердых полимерах, так и в растворах являются центрами образования сплошной пространственной структуры. Для таких систем характерно наличие тонких остаточных прослоек жидкости в местах контакта между частицами. Эти прослойки обеспечивают способность системы к значительным пластическим деформациям.

Таким образом, возникновение определенных структур в наполненных полимерах и обусловленное ими влияние поверхности наполнителя на изменение свойств полимера, являются одним из важнейших факторов, определяющих усиление полимеров. Под усилением полимерной композиции обычно понимают увеличение модуля упругости и прочности при диспергировании в полимерной матрице другой фазы, более жесткой и прочной, чем основной полимер. Таким образом, в основе усиления лежит прием комбинирования различных систем, приводящий к «усреднению» их свойств в свободном состоянии. Комплекс показателей механических свойств наполненных композиций может меняться в зависимости от формы частиц наполнителя.

Так, для волокнистых наполнителей наиболее важен показатель разрушающего напряжения при растяжении, так как волокна в композиционном материале работают, в основном, на растяжение. Сжатие, изгиб и сдвиг для них не являются определяющими. Зернистые наполнители работают, в основном, на сжатие. Но они могут работать также на растяжение и сдвиг. При изготовлении наполненных гетерофазных полимеров и переработке полимерных масс важным является показатель твердости. Наполненные полимерные составы, работающие в широком диапазоне температур или при переменном



влажностном режиме, не должны разрушаться от термических напряжений, возникающих при разных температурных расширениях связующего и наполнителя, а также от набухания и высыхания. Поэтому необходимо применять наполнители, показатели свойств которых по термическим расширениям и набуханию наиболее близки к показателям связующего [1, 2, 3].

Для композиционных полимерных материалов различают два вида усиления:

- Высоконаполненные системы, в которых полимер служит для обволакивания армирующих элементов (длинные волокна) и занимает в композиции меньший объем (20...50 %);

- Малонаполненные системы, в которых свойства композиции ближе к свойствам полимерной основы, а в качестве усиливающей фазы вводят небольшие количества коротких волокон или дисперсных частиц (5...25%).

Различные включения в матрице, отличающиеся от нее по податливости (кристаллиты, поры, частицы наполнителя, волокна, царапины и трещины), являются концентраторами напряжений. Увеличение размеров частиц вызывает повышение концентрации напряжений в матрице. Наибольшее увеличение прочности при растяжении наполненных полимеров достигается при использовании мелких частиц с высокой плотностью упаковки и прочной адгезионной связью с полимерной матрицей. При этом частицы наполнителя с большей вероятностью могут быть равномерно распределены в матрице при получении составов, и может максимально реализоваться эффект увеличения адгезионной прочности [4]. Рассматривая случай наполнения дисперсными частицами, следует отметить, что частицы с большей пластичностью, чем матрица, должны повышать ударную вязкость наполненных композиций. Если наполнитель обеспечивает когезионную прочность композиций на уровне ненаполненной матрицы, а его частицы способствуют более равномерному распределению ударных напряжений в плоскости, перпендикулярной действию нагрузки, наблюдается эффект повышения ударной вязкости. Особенно резко этот эффект проявляется для волокнистых наполнителей и жесткой матрицы.

С целью изменения исходного комплекса свойств полимерной композиции также широко применяются:

- технологические добавки, улучшающие условия переработки;

- добавки, модифицирующие механические свойства (пластификаторы, армирующие наполнители, добавки для повышения ударной вязкости).

Эффективность добавки определяется комплексом воздействий на полимерную композицию, способом ее введения в полимер, физической формой, определяющей механизм ее действия.

Поскольку для гетерофазных наполненных

полимерных систем на основе нитратов целлюлозы актуальна задача улучшения физико-механических характеристик, рассмотрим зависимость механических свойств от вида и количества добавок. Механические свойства полимеров зависят от целого ряда взаимодействующих друг с другом структурных факторов, таких как: молекулярная масса, разветвленность полимерных цепей, гибкость макромолекул, межмолекулярные силы, строение кристаллов, кристалличность и степень упорядоченности цепей. Влияние степени полимеризации на прочность полимера неразрывно связано с характером и интенсивностью межмолекулярного взаимодействия. Если представить себе идеальный аморфный полимер в высокоэластическом состоянии, то при малых значениях степени полимеризации, при малой средней молекулярной массе разрушение его будет происходить путем скольжения цепных макромолекул относительно друг друга. При этом суммарная прочность межмолекулярных связей, скользящих относительно друг друга отрезков цепных молекул, меньше прочности цепей главных химических валентностей, и разрушаться будут межмолекулярные связи. Но с увеличением степени полимеризации наступит такой момент, когда суммарная прочность межмолекулярных связей превысит прочность цепи. Тогда прочность композиции будет определяться прочностью химических связей в цепи. Такое положение наступит при тем меньшей степени полимеризации, чем интенсивнее межмолекулярное взаимодействие, ниже температура и совершеннее молекулярная ориентация. Многочисленные исследования влияния степени полимеризации на механические свойства полимеров показали, что полимер обладает измеримой механической прочностью только при некотором минимальном значении степени полимеризации, лежащем в пределах между 40 и 80 [2]. По мере увеличения степени полимеризации прочность полимера непрерывно увеличивается. До степени полимеризации около 250 соблюдается пропорциональная зависимость между механической прочностью и степенью полимеризации, а после достижения степени полимеризации порядка 600 дальнейшее увеличение молекулярной массы уже мало отражается на прочности полимеров. С увеличением молекулярной массы до 300 тыс. разрушающее напряжение и относительное удлинение при разрыве возрастают.

Так как полимерные цепи в напряженном состоянии и в равновесии характеризуются различными конформациями, то и величина адгезии, определяемая наряду с прочими факторами количеством точек контакта цепи с поверхностью, сама по себе зависит от формы, то есть от наличия внутренних напряжений. Вероятно, чем лучше развита поверхность наполнителя, тем большая доля



внутренних напряжений приходится на напряжения, обусловленные взаимодействием с поверхностью. Увеличение общей поверхности наполнителя при уменьшении диаметра частиц может привести к резкому эффективному повышению жесткости цепей и возникновению больших внутренних напряжений. Всякое снятие напряжений на границе раздела фаз, лучшая приспособляемость связующего к геометрии поверхности должны приводить к улучшению свойств материалов [1]. При этом свойства полимерной композиции будут оптимальны в том случае, когда внутренние напряжения будут наименьшими, а количество контактов с поверхностью наибольшее, то есть будет присутствовать высокая прочность адгезионной связи. Поэтому важную роль в формировании свойств наполненной системы играют такие факторы, как свойства полимера, пластификаторов, повышающих гибкость цепей полимера, а также дисперсность или величина удельной поверхности частиц наполнителя. Поэтому выбор наполнителя определяется в первую очередь размерами его частиц и их распределением по размерам (полидисперсностью), а также формой частиц и характером их упаковки.

В соответствии с общепринятой классификацией наполнителей из их большого количества в гетерофазных полимерных составах наиболее часто используются следующие виды наполнителей:

- сферические элементы (поверхность частицы кристаллического наполнителя находится в полимерной пленке);
- кристаллический наполнитель (с моноклинной массивной формой кристаллов, что способствует созданию более плотной структуры);
- волокнистые (в виде волокон, слабо пластифицирующихся смесью пластификаторов);
- синтетические полимеры, образующие нитевидную сетчатую структуру (фторопласт).

Характер упаковки частиц наполнителя относится к факторам, определяющим ударную вязкость дисперснонаполненных полимерных композиций. При рыхлой упаковке наполнитель занимает больший объем, и поэтому в композиции наблюдается большее количество концентраторов напряжения, то есть такой наполнитель более эффективно уменьшает непрерывность матрицы. Так как матрица в основном поглощает энергию удара, наполнители, имеющие высокую плотность упаковки частиц, уменьшают ударную вязкость значительно меньше при одинаковой их объемной доле, чем наполнители с менее плотной упаковкой частиц.

Теоретически плотность упаковки наполнителя в занимаемом объеме не зависит от размера частиц, а зависит от их формы. А практическая доля введенного наполнителя, критическая степень наполнения, когда достигается максимальное значение модуля упругости полимерной композиции, существенно зависит от

размера частиц наполнителя и толщины межфазного слоя. В работе [3] приведена расчетная графическая зависимость степени критического наполнения (C_c) для шарообразных частиц однородного состава от диаметра сферических частиц наполнителя и толщины межфазного слоя (δ). При толщине межфазного слоя 1 мкм критическая степень наполнения для частиц диаметром 1 мкм составляет 3...4 %, 10 мкм – 45%, а диаметром 100 мкм – 65%. При уменьшении толщины межфазного слоя в два раза (0,5 мкм) критическая степень наполнения для частиц диаметром 1 мкм составляет 10%, диаметром 10 мкм – 55%, диаметром 100 мкм – 70%. Толщина межфазного слоя и смачиваемость наполнителя связующим предопределяются свободной энергией поверхности наполнителя.

Для увеличения степени наполнения против расчетной необходимо применение наполнителя с разным размером частиц, исходя из того, что в зазорах между крупными частицами могут располагаться более мелкие. Эмпирическая зависимость фракционного состава наполнителя, отвечающего наиболее плотной упаковке зерен, описывается уравнением 1 [3]:

$$y = 12 + 88 \sqrt{d/D}, \quad (1)$$

где y – количество наполнителя, проходящего через сито с размером отверстия d мм в процентах к общему весу пробы;

D – максимальный размер частиц наполнителя, принятый для композиционных материалов. Величина D устанавливается обычно меньше 0,4...0,5 минимальной толщины готового элемента.

Для мелкодисперсного сферического наполнителя фракций 0,063...0,2 мм при максимальном размере частиц в полидисперсной фракции 0,3...0,4 мм, частиц с диаметром 0,06...0,10 мм должно быть 50 % от общего количества гранулированного наполнителя для достижения оптимальной упаковки частиц. Результаты исследований частиц сферических элементов по форме и распределению по среднему диаметру в каждой фракции показывают, что в смеси фракций 0,063...0,2 мм содержится около 30 % крупных частиц (с диаметром 0,3...0,4 мм) и около 15 % мелких частиц (с диаметром 0,6...0,15 мм). Остальное количество занимают частицы с диаметром 0,2...0,3 мм. Количество мелкой фракции составляет 50 % от содержания крупной фракции, что позволяет получить равномерное распределение наполнителя и хорошее заполнение полимерной матрицы. Таким образом, при применении нескольких полидисперсных фракций гранулированного наполнителя возможно получение наиболее оптимальной упаковки частиц по фракционному составу, что позволяет получать наполненные гетерофазные полимерные составы с заданными свойствами.

Дополнительным фактором, оказывающим заметное влияние на модули упругости и другие



физико-механические свойства наполненных полимерных композиций, является разность термических коэффициентов расширения наполнителя и полимера. Наполнители кристаллической структуры могут иметь различные термические коэффициенты расширения вдоль кристаллографических осей [1, 2]. Поэтому при переработке наполненных полимерных композиций при повышенных температурах различие в термических коэффициентах расширения наполнителя и полимера вызывает возникновение остаточных напряжений при охлаждении до комнатной температуры. Эти напряжения могут заметно уменьшать модуль упругости материалов ниже T_c связующего и тем в большей степени, чем выше концентрация наполнителя. Величина остаточных напряжений существенно зависит от ориентации частиц наполнителя и достигает максимального значения при высоком характеристическом отношении частиц, таких как чешуйки и волокна. Следовательно, в материалах, наполненных сферами или короткими волокнами, при близких значениях термических коэффициентов расширения наполнителя и матрицы величина остаточных напряжений должна быть наименьшей. Этот эффект как раз и наблюдается при наполнении полимерного состава гранулированным наполнителем, в котором природа полимерного покрытия, а значит и его характеристики, аналогичны полимеру матрицы, или коротковолокнистым наполнителем той же природы.

Что касается варианта наполненной системы на труднотлетучем пластификаторе, нами предложен вариант компоновки, при котором предлагается заранее покрывать поверхность наполнителя пленкой полимера (нитратами целлюлозы) по эмульсионной технологии. При таком способе компоновки основная полимерная матрица гетерофазного полимерного состава взаимодействует уже не с поверхностью кристаллов наполнителя, а с межфазным переходным слоем, образующимся между матрицей и поверхностью покрытия наполнителя. Такой способ компоновки улучшает комплекс эксплуатационных

свойств гетерофазного полимерного состава [4], уменьшает процесс миграции пластификатора из матрицы состава в межфазный слой и за счет этого увеличивает стабильность физико-химических характеристик полимера в процессе хранения, что подтверждает сказанное выше о влиянии коротковолокнистого и сферического наполнителя на величину остаточных напряжений при термическом расширении наполнителя. При этом зоны межфазного взаимодействия между твердым телом и полимерной матрицей не будут сопровождаться сильным изменением термодинамического состояния системы, так как все взаимодействия происходят на уровне «полимер – межфазный полимерный слой». В этом случае, по-видимому, происходит увеличение влияния энергии когезии, определяемой природой пластификатора (через параметр растворимости) и его строением. Причем, из вышесказанного вытекает, что чем толще слой пленки полимера на наполнителе, тем меньше это влияние. Покрытие наполнителя пленкой полимера, образующего матрицу, возможно, приводит также к уменьшению влияния пористости и изменению плотности гетерофазного полимера, о чем свидетельствуют сравнительные данные о пористости полимеров с покрытым и непокрытым кристаллическим наполнителем.

Литература

1. Липатов Ю.С. Физико-химия наполненных полимеров. – Киев: Изд. «Наукова думка», 1967.
2. Термодинамические и структурные свойства граничных слоев полимеров / Под ред. Ю.С. Липатова. – Киев: Изд. «Наукова думка», 1976.
3. Наполнители для полимерных композиционных материалов / Справочное пособие под ред. Г.С. Каца и Д.В. Милевски. – М.: Химия, 1981.
4. Завьялова Н.Б. Высокоэнергетические гетерофазные композиции с наполнителем в полимерной матрице. – Дисс. д-ра техн. наук. – Казань, 2006.