

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА, НАПОЛНЕННОГО НАНОРАЗМЕРНЫМИ ЧАСТИЦАМИ В РАМКАХ ФРАКТАЛЬНО-КЛАСТЕРНОГО ПОДХОДА

А.В. Роголёв, С.А. Хвостов, Е.С. Ананьева, В.Б. Маркин

Создание "интеллектуальных" материалов для современного машиностроения требует обеспечения такой структуры, которая обладала бы способностью выполнять взаимосвязанные функции самоуправления. Фрактальная структура как динамическая структура, обладающая информационными свойствами, обеспечивает взаимодействие этих функций. Это является следствием того, что фрактальные (мультифрактальные) структуры в живой и неживой природе обладают свойствами:

- инвариантности к объекту;
- самоподобного размножения на различных масштабных уровнях;
- адаптируемости к внешнему воздействию;
- способности самоперестраиваться;
- наличием памяти о прошедших изменениях.

При практической реализации идеи фрактальной геометрии в материаловедении возможно получение материалов нового поколения и, прежде всего материалов, содержащих интеллектуальные фазы, образующие информационное поле, взаимосвязанное с фрактальными информационными фазовыми комплексами [1].

Универсальность информационных свойств фрактальных структур позволила разработать системный подход к анализу структурных изменений и процессов, протекающих в материалах при их обработке и эксплуатации. Системный подход в информационной технологии параметризации структуры позволяет целенаправленно решать задачи получения материалов с заданными свойствами.

Основу современного технологического развития составляют технологии наноуровня. Благодаря высокой удельной поверхности (до $600 \text{ м}^2/\text{г}$), углеродные наночастицы при степени наполнения от 0,01 до 1 процента способны служить в качестве активных модификаторов, что экономически оправдано и эффективно.

Введение в полимер наночастиц приводит к изменению («возмущению») структуры

последнего. Термин «возмущение» описывает широкий спектр изменений на молекулярном, топологическом и надмолекулярном уровнях структуры, и, следовательно, существуют определенные трудности с его количественной оценкой [2]. Одна из причин таких затруднений – отсутствие общепринятой структурной модели собственно полимеров, особенно аморфных, в рамках которой можно было бы выполнить подобные количественные оценки.

Как показали экспериментальные наблюдения компонентам наполненных полимеров (матрице, частицам и агрегатам частиц наполнителя) присущи фрактальные свойства, то есть они являются фрактальными объектами. Следовательно, одним из возможных подходов для изучения наполненных полимеров может быть использование методов фрактальной физики и принципов мультифрактального формализма, получивших в последнее время широкое распространение.

В настоящее время, —разрешить, по крайней мере, часть этих трудностей позволяют кластерная модель структуры аморфного состояния полимеров и фрактальный анализ, которые хорошо дополняют друг друга [3]. Если фрактальный анализ дает самые общие представления о структуре аморфных полимеров, то кластерная модель конкретизирует ее особенности в рамках общепринятых в физике полимеров понятий. «Возмущение» полимерной матрицы при введении наполнителя в рамках фрактального анализа выражается как увеличение фрактальной размерности ее структуры [4].

Следовательно, изменение данной величины может свидетельствовать об изменении структурной организации полимера и, следовательно, его свойств.

На рисунке 1 показана кластерная модель структуры аморфного полимера.

Известно, что частицы дисперсного наполнителя формируют в полимерной матрице каркас, обладающий фрактальными (в общем случае мультифрактальными) свойствами и характеризуемый фрактальной (хаусдорфовой) размерностью D_b . Следовательно,

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА, НАПОЛНЕННОГО НАНОРАЗМЕРНЫМИ ЧАСТИЦАМИ В РАМКАХ ФРАКТАЛЬНО-КЛАСТЕРНОГО ПОДХОДА

прогнозирование свойств полимера, наполненного наноразмерными частицами в рамках фрактально-кластерного подхода

формирование структуры полимерной матрицы в дисперсно-наполненном композите происходит не в евклидовом, а во фрактальном пространстве. Это фундаментально важное обстоятельство определяет цель настоящей работы — продемонстрировать обязательное существование "возмущения" полимерной матрицы при введении дисперсного наполнителя на основе общих физических принципов в рамках фрактального анализа [5].

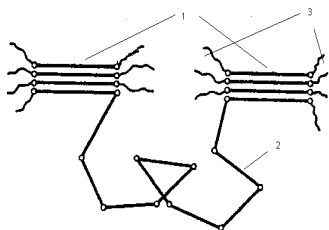


Рис. 1. Кластерная модель структуры аморфного полимера, где 1 – параллельные плотноупакованные сегменты макромолекулы; 2 – продольная цепь; 3 – короткие свободные концы

Структура полимерной матрицы может быть охарактеризована ее фрактальной размерностью d_f . Рассмотрим физический смысл изменения («возмущения») структуры полимерной матрицы, которое не обязательно связано с введением наполнителя, в рамках кластерной модели структуры аморфного состояния полимеров [6]. В этой модели структура рассматривается как набор областей локального порядка (кластеров), погруженных в рыхлоупакованную матрицу. В свою очередь, кластер представляет собой набор нескольких коллинеарных плотноупакованных сегментов разных макромолекул (аморфный аналог кристаллита с вытянутыми цепями). Относительная доля кластеров $\varphi_{кл}$ является параметром порядка структуры в строгом физическом смысле этого термина. Величины d_f и $\varphi_{кл}$ связаны следующим соотношением:

$$d_f = 3 - 5,98 \cdot 10^{-10} (\varphi_{кл} / C_\infty S)^{1/2}, \quad (1)$$

где C_∞ - характеристическое отношение, которое является показателем статистической гибкости цепи;

S - площадь поперечного сечения макромолекулы, m^2 .

Уравнение (1) предполагает, что повышение величины d_f по мере роста объемного содержания наполнителя φ_n означает сниже-

ние относительной доли кластеров $\varphi_{кл}$, то есть, уменьшение степени локального порядка структуры полимерной матрицы. В силу того, что $d_f \sim C_\infty$, увеличение d_f означает изменение статистической гибкости цепи. Кроме того, величина d_f характеризует распределение размеров микрополостей флуктуационного свободного объема, которое также изменяется при введении наполнителя. Следовательно, термин «возмущение» структуры описывает широкий спектр изменений на молекулярном, топологическом и надмолекулярном уровнях структуры.

Особенность применения основных положений фрактально-кластерной теории для исследуемых объектов, заключается в том, что до настоящего времени оценивалась фрактальная размерность полимеров содержащих от 3 до 25 % дисперсного наполнителя. Применительно к небольшим степеням наполнения, применение данного подхода, приводит к изменению некоторых понятий. Так, например, говорит об образовании каркаса частиц не совсем правильно. Частицы наноразмерны, их распределено по объему минимальное количество, так, что расстояние между ними в сотни раз превышает их эквивалентный диаметр. Поэтому для степеней наполнения наночастицами до 1 % действует принцип мультипликативности, т.е. наполненный полимер рассматривается как сплошная однородная среда (макроподход). На микроуровне возможно происходят изменения в размерах и структуре глобулярных образований, которые можно рассматривать как область локального порядка.

В экспериментальной части работы в качестве сравнения были исследованы полимеры наполненные наноразмерными частицами ультрадисперсного синтетического алмаза – УДА, алмазографита УДА-Г и оксида алюминия, которые отличались функциональностью поверхности, процентным содержанием основной углеродной фазы, морфологией и размерами частиц. В ходе приготовления образцов использовалось ультразвуковое диспергирование наночастиц в объеме полимера. Все полученные образцы были обработаны с помощью программы FracDim [7]. Программа предназначена для определения фрактальной размерности границ наполнителя в композиционных материалах методом островов среза и методом подсчета клеток. Метод подсчета клеток реализован в

Отформатировано: Обычный

Отформатировано: Шрифт: (по умолчанию) Arial, 10 пт, все прописные

Отформатировано: Шрифт: Arial, полужирный, все прописные

А.В. РОГАЛЁВ, С.А. ХВОСТОВ, Е.С. АНАНЬЕВА, В.Б. МАРКИН

двух- и трехмерном варианте. Исходными объектами являются сканированные изображения срезов композиционного материала. Программа позволяет решать следующие задачи:

- выделение участка из сканированного изображения для последующей обработки и анализа;
- генерации случайных фрагментов изображения, создание схем автоматической обработки фрагментов, изображения для определения границ между зернами наполнителя и полимером, вычисления (периметра зерен, площади полимера и зерен, фрактальной размерности по методу островов

среза, клеточной фрактальной размерности в двухмерном варианте);

- вычисление средних величин (среднего арифметического, среднего квадратичного, среднего гармонического, среднего взвешенного).

Результаты компьютерного анализа образцов представлены на рисунке 2.

В ходе экспериментальных исследований были получены зависимости фрактальной размерности от степени наполнения и вязко-упругих характеристик наполненного полимера от фрактальной размерности, которые представлены на рисунках 3 - 6.

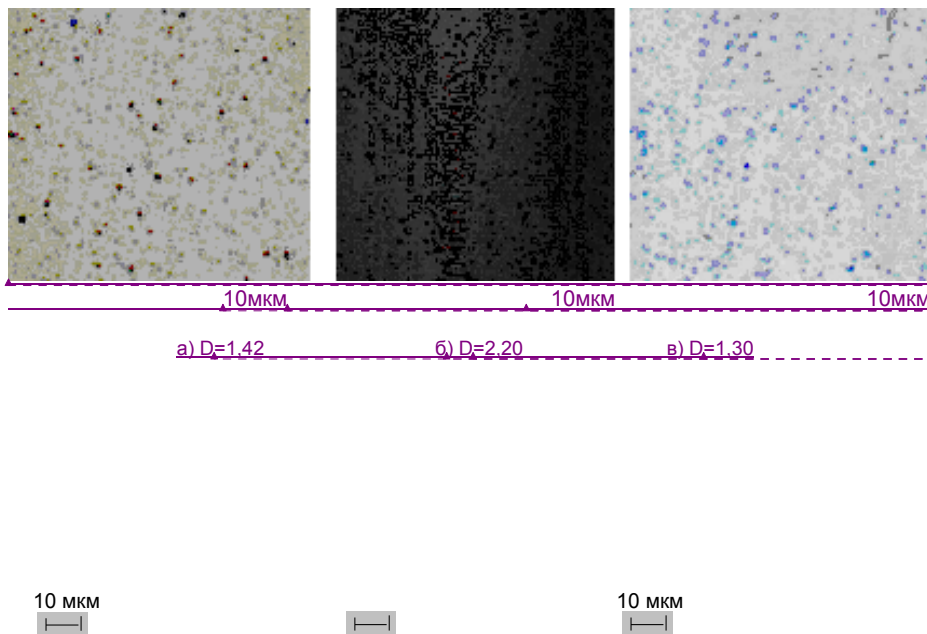


Рис. 2. Внешний вид полимера на основе смолы ЭД-20, наполненного частицами УДП-А (а), УДП-АГ (б) и Al₂O₃ (в) при степени наполнения φ_n=1 %, полученных при относительной мощности УЗ установки 10 % и соответствующие значения фрактальной размерности

В ходе экспериментальных исследований были получены зависимости фрактальной размерности от степени наполнения и

вязко-упругих характеристик наполненного полимера от фрактальной размерности, которые представлены на рисунках 3 - 6.

Отформатировано: Запрет висячих строк, Узор: Нет (Белый)

Отформатировано: Цвет шрифта: Авто

Отформатировано: Шрифт: (по умолчанию) Arial, 10 пт, Цвет шрифта: Черный

Отформатировано: подчеркивание

Отформатировано: без подчеркивания

Отформатировано: без подчеркивания

Отформатировано: подчеркивание

Отформатировано: русский

Отформатировано: русский

Отформатировано: русский

Отформатировано: русский

Отформатировано: Отступ: Первая строка: 0 см

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА, НАПОЛНЕННОГО НАНОРАЗМЕРНЫМИ ЧАСТИЦАМИ В РАМКАХ ФРАКТАЛЬНО-КЛАСТЕРНОГО ПОДХОДА

прогнозирование свойств полимера, наполненного наноразмерными частицами в рамках фрактально-кластерного подхода

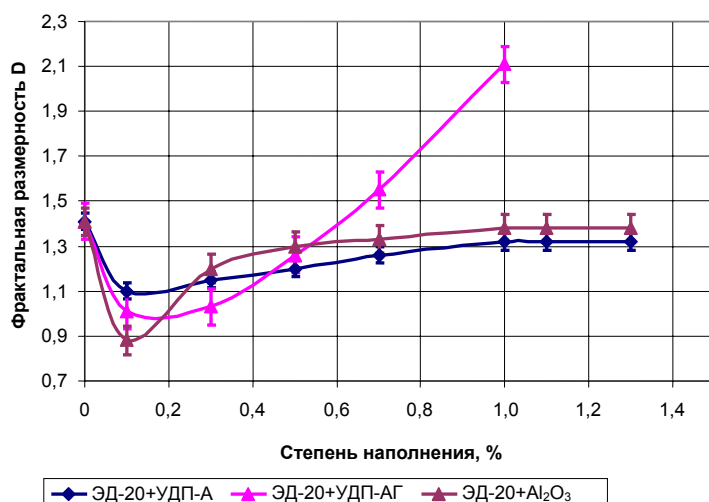


Рис. 3. Влияние степени наполнения ϕ_n полимера на фрактальную размерность D

Анализ влияния степени наполнения смолы ЭД-20 частицами УДП-А, УДП-АГ и Al₂O₃ на фрактальную размерность D наполненного полимера показывает, что с увеличением ϕ_n для всех систем наблюдается рост D, особенно динамично это прослеживается для системы ЭД-20+УДП-АГ. Прежде всего это объясняется высоким значением удельной поверхности частиц (380 м²/г), что приводит к повышенной склонности к агрегированию, а значит к большему «возмущению» структуры, по сравнению с введением частиц УДП-А и Al₂O₃.

Важно отметить, что для всех систем при ϕ_n меньше 0,5 % фрактальная размерность наполненных полимеров меньше фрактальной размерности ненаполненного. Это может говорить о том, что при введении наночастиц происходит улучшение морфологии полимерной матрицы (например, залечива-

ние дефектных зон). Известно, что, по крайней мере, углеродные наночастицы, улучшая морфологию полимерной матрицы, изменяют структуру границы раздела фаз, образующих ПКМ. На границе раздела образуется высокоориентированный слой полимера, что повышает остаточную прочность КМ, характеризующую трещиностойкость, прочность УП при межслоевом сдвиге и сжатии в трансверсальном направлении [8].

При наполнении смолы ЭД-20 частицами УДП-А и Al₂O₃ около 1-1,5 % фрактальная размерность достигает фрактальной размерности ненаполненного полимера и практически остается неизменной, это подтверждает данные литературных источников о том, что частицы (в частности, Al₂O₃) способны оказывать влияние на фрактальную размерность при наполнении свыше 5%.

Отформатировано: Обычный

Отформатировано: Шрифт: (по умолчанию) Arial, 10 пт, все прописные

Отформатировано: Шрифт: Arial, полужирный, все прописные

А. В. РОГАЛЁВ, С.А ХВОСТОВ, Е.С. АНАНЬЕВА, В.Б. МАРКИН

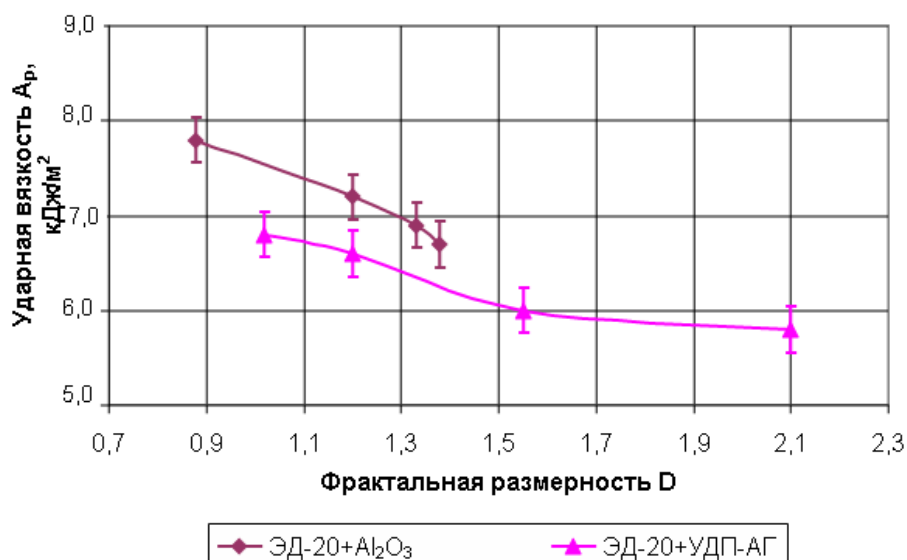


Рис. 4. Зависимость ударной вязкости A_p от фрактальной размерности D наполненного полимера

Анализ зависимости ударной вязкости A_p от фрактальной размерности D наполненного полимера показывает, что для обеих систем ЭД-20+УДП-АГ и ЭД-20+Al₂O₃ с ростом фрактальной размерности при ϕ_n от 0,1 до 1% наблюдается падение ударной вязкости. Для системы ЭД-20+УДП-АГ, падение A_p можно объяснить тем, что с повышением ϕ_n происходит увеличение «возмущения» структуры, то есть рост D , вызванное наличием агломератов, которые при ударных нагрузках будут являться концентраторами напряжений.

Для системы ЭД-20+Al₂O₃ большую роль будет играть форма частиц – чешуйка. Важным моментом будет расположение частицы, которое будет определять распределение напряжений [9].

Отформатировано: Шрифт: (по умолчанию) Arial, 10 пт, английский (США)

Отформатировано: Отступ: Первая строка: 0 см

А. В. РОГАЛЁВ, С.А ХВОСТОВ, Е.С. АНАНЬЕВА, В.Б. МАРКИН

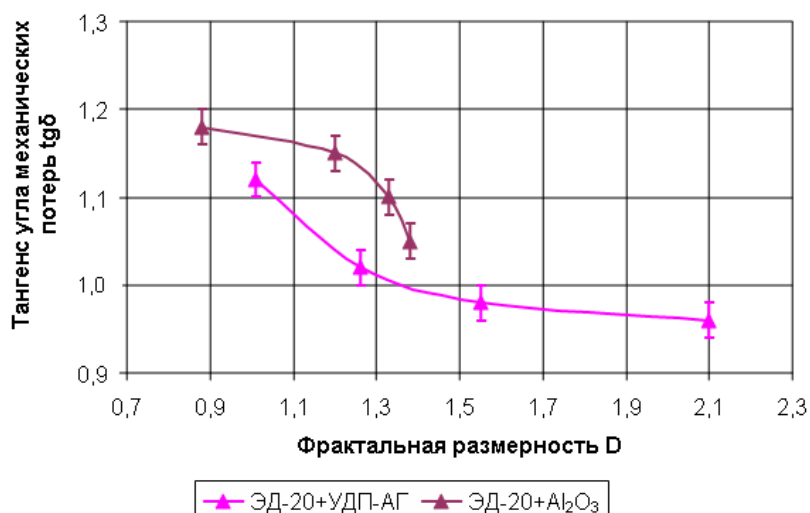


Рис. 5. Зависимость тангенса угла механических потерь $\text{tg}\delta$ наполненного полимера от фрактальной размерности D

Анализ зависимости тангенса механических потерь $\text{tg}\delta$ для систем ЭД-20+УДП-АГ и ЭД-20+ Al_2O_3 от фрактальной размерности D показывает, что с ростом D происходит падение тангенса механических потерь. $\text{tg}\delta$ характеризует диссипативные и демпфирующие свойства материала, чем меньше его значе-

ние, тем меньшей деформативностью обладает наполненный полимер. Видно, что с повышением степени наполнения происходит увеличение густоты сетки, а это приводит к затруднению молекулярной подвижности, что может объяснить падение $\text{tg}\delta$.

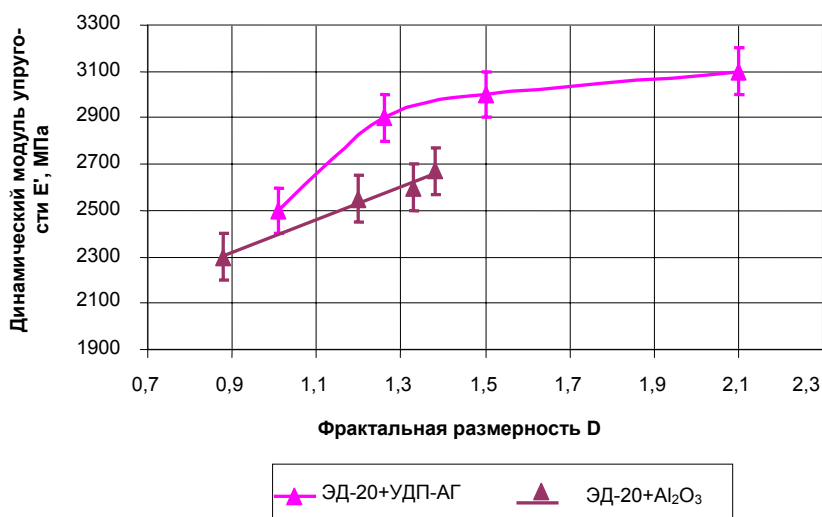


Рис. 6. Зависимость динамического модуля упругости E' от фрактальной размерности D

Отформатировано: Шрифт: (по умолчанию) Arial, 10 пт

Отформатировано: Шрифт: 6 пт

Отформатировано: По левому краю

А.В. РОГАЛЁВ, С.А. ХВОСТОВ, Е.С. АНАНЬЕВА, В.Б. МАРКИН

Анализ зависимости динамического модуля упругости E' для систем ЭД-20+УДП-АГ и ЭД-20+Al₂O₃ от фрактальной размерности D показывает, что с ростом фрактальной размерности значение модуля упругости увеличивается. Это объясняется тем, что с ростом

ϕ_n увеличивается «возмущение» структуры, обусловленное ростом фрактальной размерности, что ведет к уменьшению гибкости статистической цепи, то есть затруднению молекулярной подвижности.

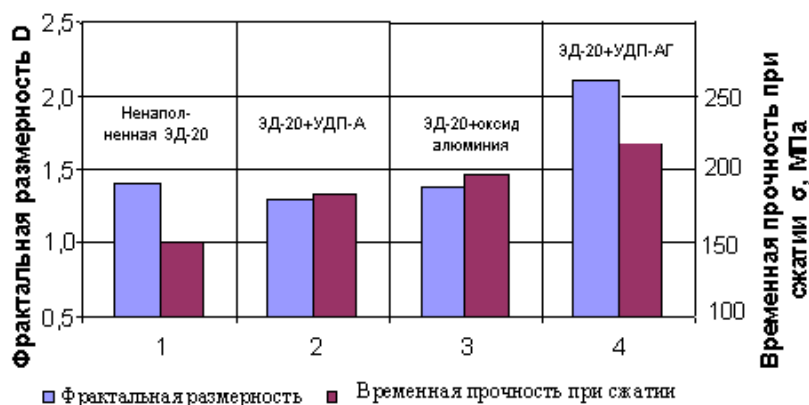


Рис. 7. Сравнение значений фрактальной размерности D ненаполненного полимера, наполненного УДП-А, Al₂O₃, УДП-АГ при $\phi_n=1\%$ и временной прочности при сжатии σ

Сравнительный анализ прочности при сжатии ненаполненного полимера и наполненного частицами УДП-А, УДП-АГ, Al₂O₃ при $\phi_n=1\%$ для всех систем фрактальной размерности, показал, что для наполненного полимера с ростом D прочность при сжатии возрастает. С другой стороны, фрактальная размерность ненаполненной смолы ЭД-20 больше фрактальной размерности для ЭД-20+УДП-А и ЭД-20+Al₂O₃, но при этом прочность при сжатии меньше. То есть, опять подтверждается, что при наполнении данными частицами меньше 1% происходит улучшение морфологии полимерной матрицы.

Таким образом можно сделать вывод о том, что введение наноразмерных частиц, даже в пределах 1 объемного процента, приводит к существенному изменению структуры, а следовательно и свойств композиционных материалов конструкционного назначения. Это расширяет области практического применения наноструктурированных материалов в машиностроении, для создания высокопрочных конструкций повышенной надежности.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта INTAS - AIRBUS № 040-80-6791.

ЛИТЕРАТУРА

1. Козлов, Г.-В. Новый подход к фрактальным размерностям структуры полимерных дисперсно-наполненных композитов / Г.-В. Козлов, А. К. Микитаев // Механика композитных материалов и конструкций. – 1996. т.2. №3-4. – С.144 – 157.
2. Ролдугин, В.-И. Фрактальные структуры в материаловедении // Материаловедение. – 2005. №4. – С.22 – 29.
3. Новиков, В.-У. Влияние наполнителя на структуру полимерной матрицы / В.-У. Новиков, Г. В. Козлов // Пластические массы. – 2004. №8. – С.12 – 24.
4. Козлов, Г.-В. Изменение структуры полимерной матрицы в дисперсно-наполненных композитах: фрактальная трактовка. // Г.-В. Козлов, Ю. С. Липатов // Механика композитных конструкций. – 2004. №6. – С.827 – 834.
5. Ананьева Е.С., Маркин В.Б., Аникеева Л.М. Процессы модификации компонентов и их влияние на характер разрушения углепластиков // Доклады 8 Международной научно-практической конференции СИБРЕСУРС-8-2002. – Томск: ТГУ, 2002. – С. 101–105.

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА, НАПОЛНЕННОГО НАНОРАЗМЕРНЫМИ ЧАСТИЦАМИ В РАМКАХ ФРАКТАЛЬНО-КЛАСТЕРНОГО ПОДХОДА

прогнозирование свойств полимера, наполненного наноразмерными частицами в рамках фрактально-кластерного подхода

6. Роголёв А.В., Ананьева Е.С. Геометрический синтез случайных структур в наполненных полимерах: // Труды международной научно-технической конференции «КОМПОЗИТ - 2005», АлтГТУ, – Барнаул: Изд-во АлтГТУ, 2005. – С. 183-194.

7. Ананьева Е.С. Структурная модификация полимерных материалов ультрадисперсными порошками различной природы: // Ультрадисперсные порошки, наноструктуры, материалы: получение, свойства, применение. IV Ставеровские чтения: Труды всероссийской н-т конференции с международным участием 28-29 сентября 2006 г. Красноярск.- Красноярск: Изд-во ИПЦ КГТУ, 2006. – С. 306 – 309.

8. Хвостов С.А., Ананьева Е.С., Маркин В.Б. Перспективы применения ультрадисперсных частиц для модификации термореактивных полимеров: // Труды VI Всероссийской школы-семинара «Новые материалы. Создание, структура, свойства – 2006». – Томск: Изд-во ТПУ, 2006. – С. 204 – 209.

9. Роголёв А.В., Ананьева Е.С., Маркин, В.Б. Моделирование случайных геометрических структур в наполненных полимерах: // Сборник трудов XII Международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Современные техника и технологии». – Томск: Изд-во ТПУ, 2006. Т.1. – С. 512 – 515.

Отформатировано: Обычный

Отформатировано: Шрифт: (по умолчанию) Arial, 10 пт, все прописные

Отформатировано: Шрифт: Arial, полужирный, все прописные