

ПРИМЕНЕНИЕ ФРАКТАЛЬНО-КЛАСТЕРНОГО ПОДХОДА ДЛЯ АНАЛИЗА СТРУКТУРЫ И ПРОГНОЗИРОВАНИЯ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ

Е.С. Ананьева, Е.А. Новиковский, М.И. Ананьев,
В.Б. Маркин, А.В. Ишков

Для описания структуры и свойств, полимерных нанокомпози́тов на основе эпоксидной смолы ЭД-20 и наночастиц различной природы предложено использовать принципы фрактально-кластерного подхода. Анализ зависимостей физико-механических свойств материалов от их фрактальной размерности показал применимость к нанокомпозитам систем ЭД-20+УДА, ЭД-20+УДАГ, ЭД-20+Al₂O₃ принципа мультипликативности.

Ключевые слова: эпоксидная смола, нанокомпозит, структура материала, наполнитель, фрактал, кластер.

Введение

Создание функциональных и «интеллектуальных» материалов (*Smart materials*) требует обеспечения такой структуры, которая обладала бы способностью выполнять взаимосвязанные функции ее самоуправления [1]. Фрактальная структура материала, если ее рассматривать в рамках системного подхода, обладает одновременно динамичностью и информационными свойствами, и способна естественным образом обеспечивать синергетическое взаимодействие структуры и свойств материала.

Свойства фрактальных (мультифрактальных) структур в живой и неживой природе обеспечиваются их инвариантностью к объекту, самоподобным размножением на различных масштабных уровнях, адаптируемостью к внешнему воздействию, способностью самоперестраиваться, наличием «памяти» о прошедших изменениях и др. [2].

Практическая реализация идеи фрактальной геометрии в полимерном материаловедении позволяет создавать материалы нового поколения, содержащие в своей структуре различные наноразмерные фазы, образующие кластеры, взаимосвязанные с фрактальной структурой основной фазы. Информационная универсальность параметров фрактальных структур позволяет разрабатывать новые подходы к анализу структурных изменений и процессов, протекающих в композиционных материалах при их получении, обработке и эксплуатации, без уточнения природы основной и наполняющей фаз, что позволяет целенаправленно решать задачи

получения материалов с заданными свойствами [3].

На современном этапе технологического развития России особую роль приобрели технологии наноуровня. Не стали здесь исключением и полимерные композиты. Благодаря высокой удельной поверхности (до 500 м²/г и более), наночастицы, используемые для дисперсного наполнения полимерных матриц, при их объемном содержании 0,01-1 %, процента способны активно модифицировать полимер, что, к тому же, оправдано экономически. Полимерные композиционные материалы, в которых размер частиц наполнителя составляет 0,1-100 нм, и в которых заметные эффекты изменения структуры и свойств при введении наночастиц проявляются при их низком (до 1 %) содержании в полимерной матрице, стали называть полимерными нанокомпозитами [4].

Как показали многочисленные экспериментальные наблюдения, компонентам нанокомпозитов (матрице, отдельным частицам наполнителя и их агрегатам) присущи фрактальные свойства, то есть они являются фрактальными объектами. Следовательно, одним из возможных подходов при изучении наполненных полимерных нанокомпозитов может быть одновременное использование методов фрактальной физики и принципа мультифрактального формализма, получивших в последнее время широкое распространение [3, 4].

Ранее нами уже были исследованы эффекты, происходящие при микромодификации смешанных полимерных матриц детона-

ционными нанотрубами и нанодиазми [5].

Цель настоящей работы состояла в использовании положений фрактально-кластерного подхода для анализа возможных структур, их возмущения, объяснения и прогнозирования физико-механических свойств полимерного нанокомпозита на основе эпоксидной смолы при введении в него наноразмерных частиц наполнителя, различной природы.

Экспериментальная часть

В качестве термореактивной матрицы полимерного нанокомпозита использовали смесь эпоксидной смолы ЭД-20 (ГОСТ 10587-84), отвердителя изометилтетрагидрофталового ангидрида - *изо*-МТГФА (ТУ 38.103149-85) и ускорителя УП 606/2 (ТУ 6-020981735-96), взятых в соотношении 100:81:0,3 весовых частей.

Наномодификаторами служили полученные в опытном производстве детонационные продукты марок УДАГ ($\varnothing$ 40-60 нм) и УДА ($\varnothing$ 4-12 нм), производимые ФГУП ФНПЦ «Алтай» (г. Бийск), и ультрадисперсный порошок Al_2O_3 с $\varnothing$ 80-100 нм, производства ПЛ УДМ КрасГТУ (г. Красноярск). Расчетное количество наноматериала вводили в смолу в растворе ускорителя, после чего проводили его ультразвуковое диспергирование на установке МУЗА-0,4/22 при акустической мощности 0,04 - 0,08 кВт на частоте 22 кГц.

Готовую смесь смолы, наночастиц, ускорителя и отвердителя заливали во фторопластовые формы, позволяющие изготавливать образцы нанокомпозитов для испытаний физико-механических свойств по ГОСТ 1497-61, 2055-43 и ГОСТ 9454-78, которые отверждали в печи по известным режимам [5].

Механические характеристики полученных нанокомпозитов исследовали на разрывной машине INSTRON 33600. Микрофотографии структуры материала и поверхности его разрушения получали на растровом электронном микроскопе JEOL JSM 6700F при ускоряющем напряжении 5 и 15 кВ. Фрактальные характеристики структуры материала, полимерной матрицы и поверхности разрушения определяли по электронным микрофотографиям с помощью оригинальной программы для ЭВМ FracDim по методике, изложенной в [6].

Результаты и их обсуждение

В настоящее время структуру многих блок-полимеров, к которым относится и отвержденные эпоксидные смолы, можно эффективно описывать с помощью кластерной модели аморфного тела (рис. 1) и методов фрактального анализа, которые хорошо дополняют друг друга [8]. Но если фрактальный анализ сам по себе дает только общие представления о структуре аморфных тел, то кластерная модель конкретизирует ее особенности в рамках принятых в физике полимеров понятий. Тогда «возмущение» полимерной матрицы при введении наночастиц наполнителя будет выражаться в увеличение фрактальной размерности композита D [7].

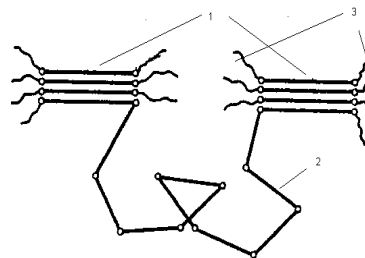


Рисунок 1 – Кластерная модель структуры блок-полимера: 1 - параллельные плотноупакованные сегменты, 2 - проходная цепь; 3 - свободные концы

Следовательно, изменение величины D свидетельствует об изменении, как структурной организации полимера и его свойств, так и состояния наполнителя. В то же время, исходя из положений фрактальной геометрии, известно, что частицы дисперсного наполнителя формируют в полимерной матрице каркас, обладающий фрактальными (в общем случае мультифрактальными) свойствами и характеризуемый собственной фрактальной размерностью D_f , структура полимерной матрицы может быть охарактеризована размерностью d_f , для определенной экспериментально фрактальной размерности композита справедливо соотношение:

$$D_f + d_f = D \leq 3, \quad (1)$$

В кластерной модели аморфного тела структура рассматривается как набор областей локального порядка (кластеров), погруженных в слабо упакованную матрицу. Кластеры представляют собой наборы нескольких коллинеарных плотноупакованных сегментов разных макромолекул (аморфный аналог кристаллита с вытянутыми цепями), а

ПРИМЕНЕНИЕ ФРАКТАЛЬНО-КЛАСТЕРНОГО ПОДХОДА ДЛЯ АНАЛИЗА СТРУКТУРЫ И ПРОГНОЗИРОВАНИЯ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ

их относительная доля во всей структуре $\phi_{кл}$ является параметром ее порядка. Величины d_f и $\phi_{кл}$ связаны следующим соотношением:

$$d_f = 3 - 5,98 \cdot 10^{-10} \cdot \sqrt{\frac{\phi_{кл}}{C_{\infty} S}}, \quad (2)$$

где C_{∞} - характеристическое отношение, являющееся показателем статистической гибкости полимерной цепи; S - площадь поперечного сечения макромолекулы, m^2 .

Уравнение (2) предполагает, что повышение величины d_f по мере роста объемного содержания наполнителя ϕ_n означает снижение относительной доли кластеров $\phi_{кл}$, то есть, уменьшение степени локального порядка структуры полимерной матрицы.

В силу того, что $D_f \sim C_{\infty}$, его увеличение означает изменение и статистической гибкости цепи. Кроме того, величина D_f характеризует распределение размеров микрополостей флуктуационного свободного объема, которое также изменяется при введении наполнителя.

Таким образом, исследуя изменение D нанокompозита, с помощью уравнений (1, 2) можно определить не только такой важный параметр его структуры как $\phi_{кл}$, но и оценить изменение прочностных макросвойств полимерной матрицы, так как C_{∞} пропорциональна фрактальной размерности наполнителя, а S - может быть определена из независимого эксперимента или рассчитана для конкретного полимера методами компьютерной химии.

Особенность применения основных положений фрактально-кластерной теории для исследуемых объектов, заключается в том, что до настоящего времени они применялись для композитов, содержащих 3-25 % наполнителя. Применительно же к исследованным нами степеням наполнения 1-1,5 % говорить об образовании каркаса частиц наполнителя нельзя: во-первых, потому, что сами частицы наноразмерны; и, во-вторых, распределение частиц по элементу объема композита минимально, так, что расстояние между ними в сотни раз превышает их эквивалентный диаметр. К таким материалам должен применяться принцип мультипликативности, когда наполненная матрица рассматривается как однородная гомогенная среда.

Для проверки этого предположения нами были исследованы зависимости фрактальной размерности всех нанокompозитов от степени их наполнения (рис. 2).

Анализ влияния степени наполнения смолы ЭД-20 частицами УДА, УДАГ и Al_2O_3 на фрак-

тальную размерность D нанокompозитов показывает, что с увеличением ϕ_n для всех систем наблюдается рост D , причем закон изменения D для всех материалов различен. Особенно динамично возрастает фрактальная размерность при изменении состава материала ЭД-20+УДАГ. Прежде всего это объясняется высоким значением удельной поверхности частиц ($380 m^2/g$), что приводит к повышенной склонности к агрегированию, а значит к большему «возмущению» структуры, по сравнению с введением в ЭД-20 частиц УДА и Al_2O_3 .

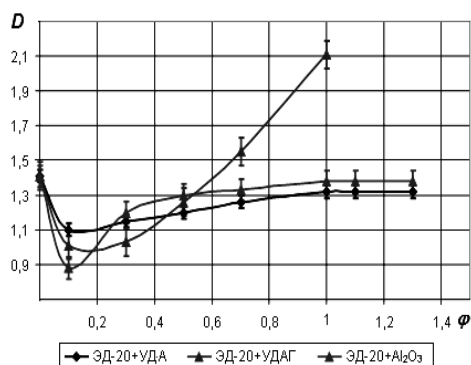
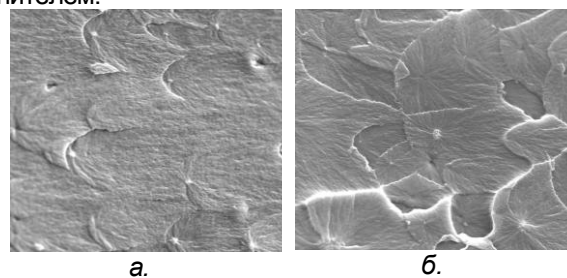


Рисунок 2 - Зависимость фрактальной размерности нанокompозита D от степени наполнения ϕ_n полимера

Важно отметить, что для всех систем при ϕ_n меньше 0,5 % фрактальная размерность наполненных полимеров меньше фрактальной размерности чистого полимера, что может свидетельствовать об улучшении морфологии полимерной матрицы, что повышает остаточную прочность материала, связанную с его трещиностойкостью, прочностью при межслоевом сдвиге и сжатию в трансверсальном направлении.

Действительно, как показало исследование поверхности вязкого разрушения нанокompозитов на основе ЭД-20 и порошков УДА, УДАГ (рис. 3), образующаяся структура характеризуется как наличием областей (кластеров) более структурированного полимера вблизи наночастицы, так и образованием специфической структуры разрушения, морфология и характеристики которой сложным образом связаны с матрицей и наполнителем.



а.

б.

Рисунок 3 – Микроструктура поверхности разрушения нанокompозита на основе смолы ЭД-20, наполненного частицами УДА (а) и УДАГ (б) при $\phi_n=1\%$

С одной стороны, растущие трещины как бы огибают области, в которых находятся углеродные наночастицы, с другой - наполнитель, являясь концентратором напряжений, провоцирует развитие новых очагов разрушения вблизи границ кластеров-сферолитов и основного, аморфного материала.

Таким образом, полимерный нанокompозит, по крайней мере, образующийся в системе ЭД-20+УДА, УДАГ или Al_2O_3 действительно можно рассматривать как некий однородный материал с особыми свойствами, не проецируя их отдельно на полимерную матрицу, наполнитель или их структуры. Тогда основные физико-механические свойства материала должны хорошо коррелировать с величиной его фрактальной размерности.

Нами были получены такие зависимости ударной вязкости, тангенса угла механических потерь, динамического модуля упругости нанокompозитов от их фрактальной размерности D , которые приведены на рисунках 4-6.

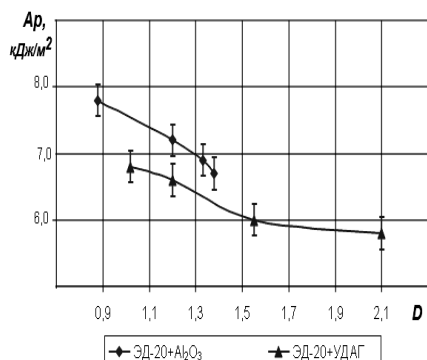


Рисунок 4 – Зависимость ударной вязкости A_p от фрактальной размерности D нанокompозита

Рис. 4 показывает, что не зависимо от природы наполнителя с ростом фрактальной размерности композита наблюдается закономерное падение ударной вязкости. Для системы ЭД-20+УДАГ, падение A_p можно объяснить увеличением доли «возмущенной» структуры полимера и числа его кластеров, которые с ростом D при ударных нагрузках будут являться концентраторами напряжений. Для системы ЭД-20+ Al_2O_3 большую роль будет играть анизотропная форма самих частиц наполнителя и их расположение относительно роста трещин.

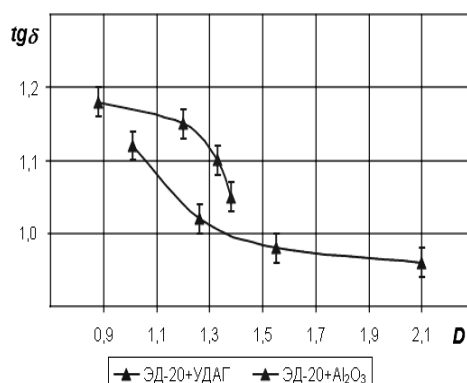


Рисунок 5 - Зависимость тангенса угла механических потерь $tg \delta$ от фрактальной размерности D нанокompозита

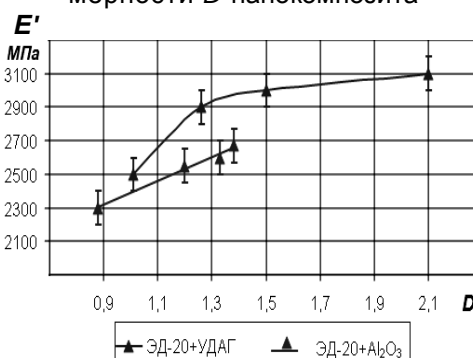


Рисунок 6 - Зависимость динамического модуля упругости E' от фрактальной размерности D нанокompозита

Тангенс угла механических потерь нанокompозита также закономерно уменьшается с ростом его фрактальной размерности. Величина $tg \delta$ характеризует диссипативные свойства материала, чем меньше ее значение, тем меньшей склонностью к деформации обладает наполненный полимер. Из рис. 5 видно, что с повышением степени наполнения и ростом D происходит, увеличение густоты сетки, что приводит к затруднению молекулярной подвижности и вызывает падение $tg \delta$.

Рост динамического модуля упругости нанокompозитов систем ЭД-20+УДАГ и ЭД-20+ Al_2O_3 объясняется тем, что с ростом доли наполнителя и увеличением фрактальной размерности растет доля «возмущенной» структуры полимера уменьшающей гибкость его статистической цепи, и снижающей его молекулярную подвижность.

Важной характеристикой композитов на основе эпоксидных матриц, определяющей области их применения, является их временная прочность при сжатии. На рис. 7 приведены результаты определения указанной характеристики у ис-

ПРИМЕНЕНИЕ ФРАКТАЛЬНО-КЛАСТЕРНОГО ПОДХОДА ДЛЯ АНАЛИЗА СТРУКТУРЫ И ПРОГНОЗИРОВАНИЯ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ

следованных нанокомпози́тов с $\varphi_n = 1\%$ в сопоставлении с их фрактальной размерностью.

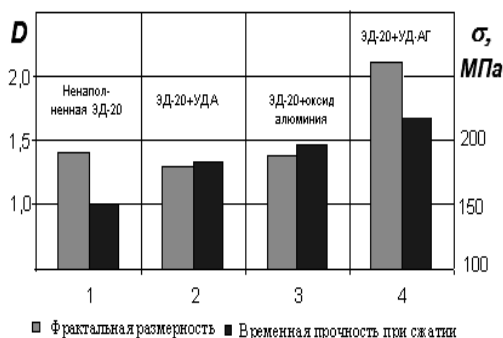


Рисунок 7 - Сопоставление фрактальной размерности D ненаполненного полимера и нанокомпози́тов с временной прочностью при сжатии

Сравнительный анализ прочности при сжатии ненаполненной ЭД-20 и нанокомпози́тов с УДА, УДАГ и Al_2O_3 показывает, что для наполненного полимера с ростом D прочность при сжатии возрастает. С другой стороны, фрактальная размерность ненаполненной смолы ЭД-20 больше чем D системы ЭД-20+УДА и ЭД-20+ Al_2O_3 , но при этом ее прочность при сжатии меньше. То есть, опять подтверждается, что при наполнении исследованными наночастицами терморезактивной матрицы ЭД-20 в количестве до 1 % об. происходит улучшение ее морфологии и комплекса физико-механических свойств.

Выводы

1. Для описания структуры и свойств полимерных нанокомпози́тов предложено использовать принципы фрактальной геометрии и кластерную модель аморфного тела.
2. Для систем ЭД-20+УДА, ЭД-20+УДАГ, ЭД-20+ Al_2O_3 определены фрактальные размерности нанокомпози́тов для степени объемного наполнения φ_n до 1,3 %.
3. Установлена корреляция фрактальной размерности нанокомпози́та с его физико-механическими свойствами: ударной вяз-

костью, тангенсом угла механических потерь, динамическим модулем упругости, временной прочностью при сжатии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Concise Encyclopedia of Composite Materials. / Ed. by A. Kelly. -Elsevier Science, 1994.
2. Федер Е. Фракталы. -М: Мир, 1991.
3. Козлов, Г. В., Микитаев А.К. Новый подход к фрактальным размерностям структуры полимерных дисперсно-наполненных компози́тов. // Механика компози́тных материалов и конструкций. -1996. -Т.2. -№ 3-4. -С.144 - 157.
4. Новиков, В.У., Козлов Г.В. Полифрактальность структуры наполненных полимеров. // Пластические массы. -2004. -№4. -С. 27 - 38.
5. Полукеева Л.Г., Ананьева Е.С., Хвостов С.А., Ларионова И.С., Шацкая Т.Е., Ишков А.В. Модификация смеси эпоксидианового связующего и полиметилена-п-трифенилбората детонационными наноглеродами и нанодиазмами. // Ползуновский вестник. -2008. -№3. -С. 147-154.
6. Ишков А.В., Барсуков А.А. Система исследования композиционных материалов по их рас- тровым изображениям. // Вестник ТГУ. Бюлл. опер. научн. инф. -2006. -№ 65. -С. 19-25.
7. Новиков В. У., Козлов Г.В. Фрактальная механика наполненных полимеров. // Пластиче- ские массы. -2005. -№2. -С. 21 - 28.
8. Гуняев, Г.М. Технология и эффектив- ность модифицирования углепластиков угле- родными наночастицами. // Конструкции из ком- позиционных материалов. -2004. -№4. -С. 77 - 79.

Ананьева Е.С.; к.т.н., доцент
Маркин В.Б., д.т.н., профессор;
Новиковский Е.А., инженер;
Ананьев М.И., студент;
Ишков А.В., д.т.н., доцент
 ФГБОУ ВПО «Алтайский государственный
 технический университет им. И.И. Ползу-
 нова» г. Барнаул,
 т.: (3852)-29-08-96,
 e-mail: elleana2004@mail.ru;