

**Г.М. Магомедов,
Х.Ш. Яхьяева**

Релаксационные свойства полимерных композитных и нанокомпозитных материалов

Москва 2015

Г.М. Магомедов, Х.Ш. Яхьяева

**РЕЛАКСАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА
ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТНЫХ
И НАНОКОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

Москва 2015

УДК 678.06:541.64:669.17

ББК 35.719я73

М 12

Рецензенты:

доктор физико-математических наук,
Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, профессор

С.Л. Баженов,

доктор химических наук, Заслуженный деятель науки РФ,
заведующий кафедрой органической химии и высокомолекулярных
соединений Кабардино-Балкарского государственного университета
им. Х.М. Бербекова, профессор

А.К. Микитаев,

доктор химических наук, заведующий лабораторией химической
стойкости полимеров Института биохимической физики
им. Н.М. Эмануэля, профессор

Г.Е. Заиков

Г.М. Магомедов, Х.Ш. Яхьяева

М 12 **РЕЛАКСАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ КОМ-
ПОЗИТНЫХ И НАНОКОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ. —**
М. Издательство Перо, 2015. — 305 с.

ISBN 978-5-00086-880-5

Рассматриваются особенности релаксационных свойств и структуры современных полимерных композитных и нанокompозитных материалов. Особое внимание обращено на установление влияния структуры матрицы и межфазных слоев на их физические свойства, сравнительный анализ теоретических моделей и результатов экспериментальных исследований полимерных макро- и нанокompозитов.

Предназначена для студентов, магистрантов, аспирантов, ученых, занимающихся фундаментальными и теоретическим исследованиями сетчатых и линейных полимеров, макро- и нанокompозитов на их основе, так и для инженеров, технологов, конструкторов, использующих эти полимеры, макро- и нанокompозиты на их основе в современной технике и других практических приложениях.

УДК 678.01

ББК 35.719я73

ISBN 978-5-00086-880-5

© Г.М. Магомедов, Х.Ш. Яхьяева, 2015

Посвящается светлой памяти учителя,
ученого, друга профессора
Юрия Владимировича Зеленева

Оглавление

Введение	7
Глава 1. Свойства и структура сетчатых полимеров и волокнистых наполнителей	10
1.1. Структура и релаксационные свойства сетчатых полимеров	10
1.2. Структура и механические свойства волокнистых наполнителей	17
1.2.1. Углеродные волокна	17
1.2.2. Органические волокна	22
1.2.3. Стекланные волокна	30
1.3. Межфазные явления и молекулярная подвижность в композитах	33
Литература	38
Глава 2. Релаксационные свойства сетчатых полимеров	53
2.1. Релаксационные свойства густосетчатых полимеров	53
2.2. Исследование влияния степени структурирования на вязкоупругие свойства эпоксидных полимеров с применением метода математического планирования эксперимента	60
2.3. О связи между релаксационными и прочностными свойствами полимерных материалов	63
Литература	66
Глава 3. Релаксационные свойства стеклопластиков	68
3.1. Анизотропия релаксационных и упругих свойств волокнистых композитов	68
3.2. Механизмы релаксационных процессов в стеклопластиках	77
3.3. Влияние взаимодействия компонентов стеклопластика на релаксационные свойства. Моделирование граничных слоев	83
3.4. Релаксационная спектрометрия градиентных стеклопластиков	90
Литература	103
Глава 4. Релаксационные явления в органопластиках	107
4.1. Вязкоупругая релаксация в органопластиках	107
4.2. Влияние межфазного взаимодействия на вязкоупругие свойства органопластика	114
4.3. Вязкоупругие свойства органопластиков с модифицированной поверхностью	123

4.4. Релаксационные свойства органокомпозитов на основе жидкокристаллических сополиэфиров	130
Литература	134
Глава 5. Релаксационные свойства углепластиков на основе градиентных полимерных матриц	139
5.1. Релаксационные свойства смесевых углепластиков	139
5.2. Особенности релаксационных свойств градиентных углепластиков	150
5.3. Особенности проявления анизотропии свойств углепластиков в области α - релаксации	159
Литература	165
Глава 6. Релаксационные свойства гибридных композитов	171
6.1. Релаксационные свойства слоистых металлоорганопластиков	171
6.2. Влияние природы компонентов и их модификации на вязкоупругие свойства алоргов	178
6.3. Релаксационные свойства гибридных композитов	187
6.4. Вязкоупругие свойства эпоксидных полимеров, наполненных высокодисперсными металлическими сферами	191
Литература	197
Глава 7. Взаимосвязь релаксационных, прочностных и электрических свойств макрокомпозитов	200
7.1. Взаимосвязь релаксационных, прочностных и упругих свойств стеклопластиков	200
7.2. Взаимосвязь упругих, диссипативных и прочностных свойств углекомпозитов	204
Литература	214
Глава 8. Модельное описание свойств полимерных композитов	216
8.1. Модельное описание упругих свойств композитов	216
8.2. Сравнительный анализ моделей трехслойного металлокомпозита типа «сэндвич»	222
Литература	227
Глава 9. Релаксационные свойства и структура полимерных нанокомпозитов	228
9.1. Релаксационные свойства и структура полимерных композитов на основе модифицированных органоглин	228

9.2. Электрические и релаксационные свойства эпоксина-	245
номпозитов на основе двуокиси кремния	
Литература	251
Глава 10. Структура и механические свойства полимер-	
ных нанокompозитов	254
10.1. Формирование структуры нанокompозитов поли-	
мер/органоглина	254
10.2. Механизмы усиления нанокompозитов поли-	
мер/органоглина	260
Литература	276
Глава 11. Структура и свойства полимер-полимерных	
нанокompозитов	279
11.1. Фрактальная модель кристаллизации нанокompозитов	279
11.2. Механические свойства нанокompозитов ПЭВП/ЭП	284
11.3. Диффузионные характеристики нанокompозитов	
ПЭВП/ЭП	294
Литература	301

ВВЕДЕНИЕ

Молекулярная подвижность и процессы релаксации определяют способность полимерных материалов рассеивать энергию при наложении внешних механических полей, что лежит в основе таких эксплуатационных свойств, как вибро- и трещиностойкость, статическая и динамическая усталость, ударопрочность [1-3]. Эти важнейшие свойства современных полимерных композитов (ПК) наряду с высокими значениями удельной жесткости и прочности определяют прогресс современного машиностроения и особенно авиационно-космической техники. Свойства этих сложных материалов зависят от множества факторов: природы, свойств, объемного содержания и формы дисперсной фазы, в том числе и нанофазы и полимерной матрицы, межфазного взаимодействия, условий формирования материала, технологии изготовления, физико-химической модификации поверхности наполнителя [1,2,3,4,5]. Все это приводит к трансформированию структуры и свойств полимерной матрицы, к которой предъявляются все более высокие, иногда и противоречивые требования [6,7,8].

В последние годы для создания таких материалов используют новые технологии, в частности, технологию раздельного нанесения компонентов (РНК), при которой формируются композиты с градиентными полимерными матрицами.

Разрозненность и противоречивость результатов исследований объясняется слабостью фундаментальных теоретических и структурных подходов к изучению этих явлений. В настоящее время для макро- и нанокомпозитов недостаточно разработаны концепции установления взаимосвязи структуры полимерной матрицы и межфазных слоев с макроскопическими физико-механическими свойствами композитов и их анизотропией.

Существующее мнение о том, что армирование полимеров волокнистыми, слоистыми наполнителями можно рассматривать, как частный случай их наполнения дисперсными наполнителями не является обоснованным, так как армированные пластики обладают специфической макроструктурой, высокой степенью анизотропии структуры и свойств.

Недостаточно представлены результаты экспериментальных исследований релаксационных свойств и структуры нанокомпо-

зитов на основе сетчатых и линейных полимеров, а также новых органоглин.

Целью монографии является анализ особенностей релаксационных свойств и структуры современных волокнистых и слоистых, полимерных гибридных и дисперсно-наполненных макро, а также нанокомпозитов, разработка научных основ создания композитов с заданными физическими свойствами, установление влияния структуры матрицы и межфазных слоев на их физические свойства, сравнительный анализ теоретических моделей и результатов экспериментальных исследований полимерных макро- и нанокомпозитов.

Сетчатые полимеры в последнее время получили широкое распространение в разных областях промышленности в качестве адгезивов, матриц полимерных композитов и т.д. Тем не менее, их теоретическое исследование и вытекающие отсюда практические приложения недостаточно изучены.

В монографии эти проблемы исследованы с новой точки зрения, когда в основе рассмотрения химических или физических процессов лежит структура объекта, будь то структура макромолекулярного (микроделя) или конденсированного состояния. Такой подход возможен только при наличии соответствующих структурных моделей, в качестве которых использованы фрактальный (мультифрактальный) анализ и кластерная модель структуры аморфного состояния полимеров. Их совместное использование для описания структуры конденсированного состояния сетчатых полимеров и нанокомпозитов позволило впервые получить ее количественную трактовку на разных структурных уровнях: молекулярном, топологическом и надсегментальном, определить взаимосвязь между ними. На основе количественной модели структуры твердофазных сетчатых полимеров позволила впервые получить соотношения структура-свойство, что является основной задачей физики полимеров и композитов.

Исследование полимер-полимерных нанокомпозитов, в которых матрицей является полиэтилен, а нанонаполнителем - наночастицы эпоксидного полимера, позволило выяснить как ряд теоретических аспектов физики полимеров, так и обосновать целесообразность их применения в ряде практических приложений.

Важным практическим аспектом теоретических постулатов является то, что плотность сшивки не определяет однозначно свойства сетчатых полимеров, а контролирующим эти свойства параметром является состояние наноструктуры полимера.

Авторы полагают, что настоящая монография будет полезна как для студентов, магистрантов, аспирантов, ученых, занимающихся фундаментальными и теоретическим исследованиями сетчатых и линейных полимеров, макро- и нанокомпозитов на их основе, так и для инженеров, технологов, конструкторов, использующих эти полимеры, макро- и нанокомпозиты на их основе в современной технике и практических приложениях.

ГЛАВА 1. СВОЙСТВА И СТРУКТУРА СЕТЧАТЫХ ПОЛИМЕРОВ И ВОЛОКНИСТЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ

1.1. Структура и релаксационные свойства сетчатых полимеров

Сетчатый полимер состоит из ограниченных по размерам пространственно сшитых агрегатов, в которых звенья макромолекул соединены между собой химическими связями, а сами агрегаты соединены как химическими, так и физическими (ван-дер-ваальсовыми или водородными) связями [1-3,6,7,10-12].

Важнейшими структурными характеристиками сетчатых полимеров для идеализированной модели сетки без учета размера сегмента является среднестатистическая молекулярная масса между химическими сшивками M_c и концентрация молей n_c [13-15,10, 175]. С ними связаны и другие характеристики: число цепей между узлами сетки в единице объема N_c , число узлов V_c в единице объема. Они связаны между собой соотношениями:

$$n_c = \frac{\rho}{M_c} = \frac{N_c}{A} \quad (1.1)$$

$$V_c = \frac{N_c f}{2} \quad (1.2)$$

где A – число Авогадро, f – функциональность полимерной сетки, ρ – плотность.

Глубина сшивания линейных полимеров оценивается следующими параметрами: показателем сшивания γ_c , определяемой числом поперечных связей, приходящихся на одну макромолекулу и степенью сшивания β_c , характеризуемой долей сшитых звеньев, приходящихся на одну макромолекулу. Взаимосвязь между ними описываются соотношениями:

$$\gamma_c = \frac{M_n}{M_c} \quad (1.3)$$

$$\beta_c = \frac{M_n}{M_c} \quad (1.4)$$

$$\gamma_c = \beta_c \cdot P_n \quad (1.5)$$

где M_n и P_n – средняя молекулярная масса и степень полимеризации макромолекул; M_c – молекулярная масса мономерного звена.

Для определения параметров структуры сетчатых полимеров наиболее широко используются уравнения кинетической теории высокоэластичности [1,10,14,15], которые позволяют количественно связать равновесный модуль упругости (сдвига) идеальных сеток с характеристиками структуры:

$$E_{\infty} = \frac{3\rho RT}{M_c} = 3n_c RT = 3N_c kT \quad (1.6)$$

$$E_{\infty} = 3G_{\infty} \quad (1.7)$$

Согласно уравнению Тобольского [13] для густосетчатых полимеров связь между G и M_c выражается соотношением:

$$\lg G = 7,0 + \frac{293\rho}{M_c} \quad (1.8)$$

Из существующих экспериментальных методов оценки густоты сшивки наиболее простыми и эффективными являются методы определения равновесных модулей упругости или сдвига полимеров, находящихся в высокоэластичном состоянии.

При низкочастотных динамических механических исследованиях динамический модуль упругости в высокоэластическом состоянии $E'_{\text{вэл}}$ незначительно отличается от равновесного модуля E_{∞} . Так, для полимера статический модуль упругости ЭДТ-10 $E = 2,9 \cdot 10^9$ Па, а E' при частоте 120Гц $\sim 3,0 \cdot 10^9$ Па. Поэтому возможно применение формулы (1.6) для расчета параметров топологической структуры, исходя из исследований вязкоупругих свойств.

Для сетчатых полимеров получается удовлетворительное согласие расчетных, исходя из химического строения олигомера и экспериментально определенных величин молекулярных масс между химическими сшивками [16,17].

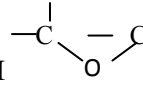
Правомерность такого подхода обосновывается, исходя из феноменологической теории вязкоупругости [15]. При низких частотах E_{∞} в формуле (1.6) можно заменить динамическим модулем упругости в высокоэластическом состоянии $E'_{\text{вэл}}$. В качестве $E'_{\text{вэл}}$ предложено использовать E' при температуре, превышающем температуру механического стеклования, когда E' при высоких температурах выходит на плато высокоэластичности и начинает расти с температурой.

Изучение физических свойств сетчатых полимеров и их анализ с точки зрения влияния структурных характеристик на них является фундаментальной проблемой науки о неупорядоченных конденсированных средах, к которым относятся густосетчатые эпоксидные и эпоксифенольные полимеры. Такой подход позволит установить не только качественные, но и количественные взаимосвязи структура- свойство конденсированных сред.

Достаточно полную информацию о структуре сетчатых полимеров можно получить, используя методы релаксационной спектроскопии, в частности, и механической спектроскопии [14,16]. Получаемые в результате испытаний параметры определяются соотношением между условиями эксперимента и процессами релаксации, т.е. они не являются материальными константами вещества. Тем не менее, такой подход является одним из тонких физических методов получения информации о строении и структуре вещества. Меняя скорость (частоту) воздействия физических полей различной природы (механической, электрической, магнитной и др.) и температуру можно заставить откликаться все структурные элементы вещества, начиная от электронов и кончая надмолекулярными образованиями. Согласно концепции релаксационной спектроскопии [18] полимерный материал может быть представлен как система со слабо взаимодействующими различными подсистемами: 1. Спины элементарных частиц и фононы; 2. Отдельные атомы и группы атомов (боковые привески, концевые группы, несколько атомов одной цепи); 3. Сегменты (свободные и связанные с наполнителем); 4. Элементы над молекулярных образований; 5. Макроскопические элементы наполнителя; 6. Подсистема химических связей. Информативный отклик каждой подсистемы зависит от режимов исследований. При очень малых временах воздействия и низких температурах откликаются первая и вторая подсистемы. По мере их возрастания включаются все более крупные химические (структурные) элементы.

Различают следующие структурные уровни организации сетчатых полимеров [10,11,19,176,177]: молекулярный, топологический и надмолекулярный.

Молекулярная структура полимера определяется его химическим строением: элементарным составом повторяющихся структурных фрагментов; типом и положением функциональных групп;

конфигурацией и конформацией участков молекулярных цепей, входящих в повторяющийся фрагмент. Сетчатая структура возникает в процессе отверждения эпоксидной смолы в результате взаимодействия эпоксидных групп  с релаксационными группами отвердителя. Значительное влияние на формирование свойств эпоксидных полимеров оказывает расположение функциональных групп в ароматических ядрах: орто-, мета- и пара- положения [20].

Связность и разветвленность элементов молекулярной структуры сетчатого полимера, выраженная в виде графа без учета химического содержания и расположения элементов в пространстве, характеризуется топологическим уровнем организации полимера [10,19]. Она описывается статистической моделью, которая рассматривает сетку химических связей как совокупность случайно связанных циклов с некоторым распределением по размерам. Конечная структура полимера определяется особенностями процесса поликонденсации и физическими условиями формования.

Процесс отверждения сопровождается переходом жидких компонентов - эпоксидных олигомеров и отвердителей в стеклообразное состояние. Образование нерастворимой сетки прекращается при достижении некоторого предельного уровня конверсии, определяемого температурой изотермического отверждения. Вследствие большой жесткости системы и ограничения диффузионной подвижности реакционноспособных групп при этом фиксируется структура полимерного стекла [20]. Моделирование процесса образования топологической структуры методом Монте-Карло [19,21] позволило установить наличие топологического предела реакции $\alpha_{np}^{mon} \approx 0,95 - 0,96$, обусловленного отсутствием трансляционной подвижности реакционноспособных групп в результате взаимодействия с каркасом сетчатой структуры.

Межмолекулярные взаимодействия кинетических фрагментов молекулярных цепей определяют надмолекулярный уровень структурной организации сетчатых полимеров. Структурным элементом данного уровня является глобула, которая хорошо разрешается методами электронной микроскопии [10,22]. Образование глобул и межглобулярного пространства связывается с пространственной неоднородностью реакции отверждения [12,23]. Меха-

нические характеристики сетчатого полимера определяются, в основном, свойствами редкосшитых межглобулярных прослоек [24].

Различие структурных уровней организации полимеров предполагает множественность релаксационных процессов в них.

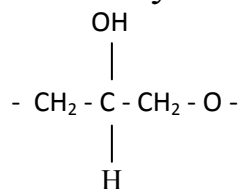
Релаксационным процессом называется явление перехода системы из неравновесного состояния в равновесное вследствие хаотического теплового движения частиц, из которых она состоит. Он характеризуется временем релаксации, т.е. промежутком времени, в течение которого параметр, определяющий отклонение системы от статистического равновесия в данный момент времени, уменьшается по сравнению с его первоначальным значением в e раз [25]. В процессах релаксации участвуют кинетические элементы различных размеров со своими временами релаксации – релаксаторы. Многообразие этих процессов в реальном полимере характеризуются набором времен релаксации, создающих дискретный или непрерывный спектр [1,11,16, 25, 26]. Многоуровневую структуру полимера можно представить как сплошную суперпозицию релаксаторов, по-разному откликающихся на внешние физические поля (механические, тепловые, электрические, магнитные). С этими релаксаторами связаны определенные реальные элементы структурной организации полимеров, подвижность которых определяет макроскопические физико-химические свойства полимеров. Вследствие этого методы релаксационной спектроскопии [125] являются структурно - чувствительными и позволяют выявить процессы молекулярной подвижности различных кинетических единиц, начиная от спина, электрона, концевых групп, боковых привесков и кончая макромолекулой и надмолекулярной структурой. Поэтому, изучая процессы релаксации, можно получить сведения о реальном строении полимерного тела, о характере движения и взаимодействия его структурных элементов. Для изучения релаксационных процессов широкое распространение получили динамические механические и электрические методы.

У полимеров в широком интервале температур (или частот) могут проявляться различные формы движения кинетических единиц [1,15,16,11] и обусловленные ими релаксационные процессы: локальные γ' , γ , β - процессы, сегментальные α_i - процессы, λ_i - процессы, связанные с подвижностью надмолекулярных структур,

φ_i - процессы, обусловленные подвижностью активных частиц наполнителя, δ_i - процессы химической релаксации. Физические механизмы процессов релаксации рассмотрены в работах [11,16,25,27,28]. Молекулярная подвижность и релаксационные свойства сетчатых полимеров изучались в работах [16,17,25,29-39].

Процесс γ - релаксации, проявляющийся при 153К, обусловлен размораживанием подвижности метиленовых групп в сетке [29,40]. В интервале температур 173–193К для эпоксидных смол обнаружено проявляется процесс γ' - релаксации, который связывается с подвижностью фенильных групп бисфенола - А в основной цепи [16,29].

При температурах 213-233К наблюдается пик механических потерь для всех отвержденных эпоксидных смол независимо от химического строения и молекулярной структуры основной цепи и сшивающих агентов [16,29,41,42], который связывается с процессом β - релаксации и обусловлен подвижностью общей для всех эпоксидных смол части молекулы - гидроксиэфирной части:



α - релаксационный процесс проявляется в интервале температур 353-433К и связан с переходом сетчатых эпоксидных полимеров из стеклообразного в высокоэластическое состояние [16,17,29] и обусловлен размораживанием подвижностью крупных сегментов основной цепи. Под сегментом, ответственным за переход в высокоэластическое состояние следует понимать элемент топологической структуры, на котором затухает внешнее воздействие.

Механизм α - процесса в сетчатых полимерах вызывает дискуссию и в настоящее время выдвигается идея о двух типах сегментов [10,35-38]. В эластомерах с малой концентрацией узлов в качестве сегмента выступают фрагменты межузловых цепей. В густосшитых эпоксидных полимерах сегментом, ответственным за α - процесс релаксации может быть узел с прилегающими к нему фрагментами молекулярной цепи [11,35-38].

Расположение функциональных групп в ароматических ядрах исходных олигомеров [20,34], распределение свободного объема в

полимере, фиксируемого в процессе отверждения [11,35] оказывают существенное влияние на процесс сегментальной подвижности в сетчатом полимере.

Основными характеристиками α - и других процессов релаксации являются параметры максимума механических (диэлектрических) потерь, которые имеют вполне определенный физический смысл [18]. Температурное положение максимума характеризует эффективную величину межмолекулярного взаимодействия. Увеличение высоты максимума обусловлено возрастанием эффективных размеров кинетических элементов, участвующих в релаксационном процессе, которое приводит к увеличению внутреннего трения в полимере. Степень структурной неоднородности и связанное с ней распределение времен релаксации данного процесса характеризуется шириной или размытостью максимума. Площадь под максимумом определяет количество активных релаксаторов, участвующих в данном релаксационном процессе.

Температура стеклования (T_α) – это температура, ниже которой «заморожено» сегментальное движение полимерных молекул. Термодинамический анализ процесса стеклования предполагает наличие некоторой температуры T_0 , при которой свободный объём и конфигурационная энтропия принимают минимальные значения [36-38].

Расчет температуры стеклования сетчатого полимера на основе принципа аддитивности с учётом вклада каждой структурной единицы молекулярной цепи [43] даёт хорошее совпадение с экспериментальным результатом [36]. Сетчатая структура эпоксидного полимера характеризуется оптимальным сочетанием гибких и жестких фрагментов молекулярной цепи, создающим условие для наиболее плотной молекулярной упаковки. Этим обеспечивается высокая теплоемкость, соответственно и высокая температура стеклования. Отклонение от стехиометрического состава ведет к пластификации полимера [16,17,37,38] или повышению его хрупкости.

В ходе отверждения полимера устанавливается определенное распределение флуктуационного свободного объёма, которое оказывает влияние на величину температуры стеклования. При высокой температуре реакции отверждения свободный объём распределяется в «дырках» малых размеров [11], что соответствует ма-

лему активационному объему, в котором реализуется сегментальная подвижность. При этом температура стеклования достигает максимального значения.

При низкой температуре реакции отверждения подвижность «дырок» приводит к слиянию их в мультиплеты, и при этом реализуется более плотная упаковка молекулярных цепей [11]. Тем не менее, достаточно большой активационный объём создаёт условия для возникновения сегментальной подвижности при более низкой температуре.

1.2. Структура и механические свойства волокнуистых наполнителей

1.2.1. Углеродные волокна

Для создания материалов с высокими физико-механическими характеристиками и анизотропными свойствами используют углеродные волокна, получаемые из химических волокон гидратцеллюлозы, полиакрилонитрила (ПАН), поливинилового спирта и др. в процессе пиролиза, высокотемпературной обработки и термомеханической вытяжки, также углеродные волокна получаемые формованием из пека с последующей карбонизацией [44-50].

Для предотвращения дезориентации надмолекулярных образований волокна при его усадке в процессе окисления необходимо на этой стадии проводить вытягивание.

В отличие от различных форм надмолекулярной организации полимеров (пачек, сферолитов, глобул, ламеллярных, фибриллярных и других образований [24,51-54] для ориентированных полимеров, прежде всего химических волокон, характерна, в основном, фибриллярная структура [48,52,55-58].

Они характеризуются сравнительно четко ограниченными структурными образованиями с поперечным размером порядка единиц нанометров и с менее упорядоченными (аморфными) межфибриллярными прослойками между ними [60]. Согласно другой гипотезе фибрилла - это статическое образование, а межфибриллярные прослойки - участки с меньшей плотностью упаковки макромолекул. Для углеродных волокон свойственна структура со слоисто-ленточным строением макромолекул. Соседние макромолекулы, в процессе получения углеродных волокон, ориентируются друг относительно друга, образуя первичную фибриллярную

структуру с чередующимися кристаллическими и аморфными участками [60]. Плоские графитоподобные участки располагаются параллельно друг к другу, образуя трехмерные кристаллиты (турбострастная структура углерода). Оси кристаллитов (за исключением главной в направлении оси волокна) повернуты по отношению друг к другу на различные углы аналогично строению мелкокристаллического графита. Структура углеродных волокон существенно зависит от температуры графитации (углеродизации). Более высокие температуры обеспечивают большую степень графитации (и большие размеры кристаллитов) с меньшей дефектностью структуры.

Углеродные материалы формируются на основе четырехвалентного углерода, который имеет три валентных состояния, соответствующие sp^3 -, sp^2 и sp - гибридизации электронов атомов углерода [76]. Реализация sp^3 - гибридизации углерода приводит к образованию четырех энергетически равноценных с тетраэдрическим расположением σ - связей (алмаз); при sp^2 - гибридизации (графит) происходит образование трех σ - и одной π - связи; sp -гибридное состояние (карбин) соответствует двум σ - и двум π -связям. Алмаз является пространственным полимером, графит слоистым, а карбин – линейным, имеющим полимерную цепочку полиинового ($\equiv C - C \equiv C - C \equiv$)_n или кумуленового ($= C = C = C =$)_n типа.

Высокая энергия взаимодействия атомов углерода в плоскости атомных слоев является причиной высоких упруго-прочностных характеристик углеродных волокон [48,60,61]. Атомы углерода связаны между собой σ - связями, которые основаны на sp^2 - гибридизации электронных орбиталей и имеют чрезвычайно анизотропный неполярный характер.

Особенностями волокон отличающими их от полимеров являются [48]: высокая ориентация макромолекул и элементов надмолекулярной структуры, которая дает возможность получать необходимый комплекс физико-механических свойств; значительная анизотропия структуры и физических свойств, обусловленная наличием ориентации и гетеродинамичности (различием энергий межатомных и межмолекулярных связей).

Особенностью микроструктуры углеродных волокон является наличие у них нескольких слоев, отличающихся надмолекулярной

организацией, ориентацией, плотностью и наличием пор, дефектов, трещин [48,45,61].

Надмолекулярная структура поверхностных слоев полимерных материалов и прежде всего волокон и пленок отличается от структуры глубинных слоев и обусловлена, в основном, [48]: отличием структурообразования поверхностных слоёв в процессах формирования волокон и плёнок; повышенной поверхностной энергией вследствие некомпенсированности молекулярных сил вблизи поверхности; повышенной доступностью поверхностных слоёв по сравнению с глубинными, воздействиям внешних условий и активных сред: влаги, кислорода, воздуха.

Среди волокнистых материалов по удельным упруго- прочностным характеристикам [49,50] углеродные волокна занимают передовые позиции благодаря особенностям строения и надмолекулярной структуры (табл.1).

Характеристики полимерных композитов зависят не только от свойств волокнистого наполнителя и матрицы, но и от взаимодействия между компонентами, в первую очередь от адгезионного взаимодействия на границе раздела, так как именно прочность сцепления определяет эффективность передачи напряжений через границу раздела [107].

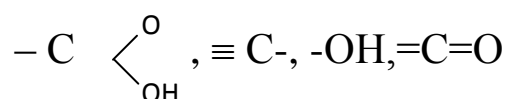
Особый интерес представляет изучение межфазного взаимодействия полимеров с поверхностью углеродных волокон так как углепластики, обладая комплексом ценных свойств, т.е. сочетанием очень высокой жёсткости, прочности и термостойкости с малой плотностью, в тоже время обладают низкой прочностью при сдвиге [49,108-110], что связывают с плохой адгезией связующих к поверхности углеродных волокон [49,108,111].

Углеродным волокнам характерна существенная гетерогенность поверхностных свойств [60,112,113]: полифункциональность в химическом плане, т.е. наличие кислородных поверхностных комплексов в виде карбоксильных, гидроксильных, карбонильных и лактонных групп; продукты деструкции наносимых на исходный материал замасливающих, активирующих препаратов и других примесей; непрочно связанные с поверхностью отложения углерода из газовой фазы и т.д. Существует также значительная дискретность свойств поверхности УВ в энергетическом плане, так как она образована сочетанием высоко - ориентированных ба-

зисных плоскостей кристаллитов, расположенных вдоль оси волокна и обладающих низкой энергией, а также выходов на поверхность кромочных граней кристаллитов, имеющие активные атомы углерода, и аморфных областей углеродистого вещества, предопределяющих области высокой поверхностной энергии [112].

У высокомодульных волокон доля поверхности с высокой энергией в восемь раз меньше, чем у среднемодульных [114]. Прочность адгезионной связи волокна со связующим обратно пропорциональна размеру кристаллитов в поверхностном слое УВ [115]. Поэтому волокна, состоящие из кристаллитов малых размеров, обеспечивают получение КМ с более высоким сопротивлением к расслаиванию [113,115].

Формы поперечного сечения УВ весьма разнообразны: круглые, бобовидные, изрезанные, лучистые, и т.д. Графитовые волокна, полученные из ГЦ-волокна, имеют сложную геометрию поперечного сечения, называемую лучистой, и удельную поверхность 820 м²/кг, а полученные из ПАН-волокна – круглое поперечное сечение и удельную поверхность 350 м²/кг [116]. Характерным является наличие в карбонизованных УВ наружной пористости, а в графитированных – внутренней. Известно [116], что на поверхности УВ кислород и водород находятся в виде функциональных групп



Кислородные комплексы в зависимости от энергетического состояния поверхности могут иметь достаточно высокие адсорбционные свойства, которые должны приводить к хорошему адгезионному взаимодействию со связующим. Однако адсорбция влаги воздуха и различные загрязнения могут привести к появлению на поверхности раздела УВ - матрица слабосвязанного слоя, ухудшающего межслоевую прочность КМ.

Реакционная способность УВ является многофакторным и зависит от элементного химического состава, кристаллографической структуры, морфологических особенностей поверхности, а также наличия на ней слабосвязанных слоев и кислородных комплексов [117]. Эти факторы существенно влияют на прочность адгезионной связи УВ - полимерная матрица, но на современном этапе ис-

следований трудно выделить наиболее значимые и установить количественную взаимосвязь между ними и прочностными показателями УП [113].

Межфазное взаимодействие углеродного волокна с полимерной матрицей приводит к возникновению граничных (межфазных) слоев. В макромасштабе можно считать, что его образуют две поверхности и промежуточная область между ними. В микромасштабе ее можно рассматривать как состоящую из атомов, находящихся на поверхности, и атомов, прилегающих к ней [116]. Количество атомных слоев, прилегающих к поверхностному слою атомов и влияющих на свойства граничной области, точно не определяются, как и расстояние между атомами соприкасающихся поверхностей. Оно может колебаться в зависимости от химического сродства между различными атомами, стерических препятствий между ними и функциональными группами и наличием внутренних напряжений, возникающих на поверхности раздела охлаждения формованных композитов.

Прочность адгезионной связи на поверхности раздела в композите определяется химическим взаимодействием, которое возрастает с увеличением количества атомов углерода на поверхности волокна [118]. Атомы углерода в графите образуют параллельные слои, расстояние между которыми в элементарной ячейке равно $3,5\text{\AA}$, в то время как расстояние между атомами углерода в каждом слое составляет лишь $\sim 1,4\text{\AA}$.

Для достижения хорошей адгезии смолы к волокну необходимо, чтобы поверхностное натяжение смолы было меньше, чем волокна, и, обеспечивалась хорошая смачиваемость смолой волокна.

Эпоксидные смолы благодаря наличию в своем составе полярных функциональных групп обладают хорошей адгезией к различным поверхностям [119]. Прочность адгезионной связи может снизиться только под влиянием стерических препятствий, ухудшающих взаимодействие между функциональными группами поверхности и полярными группами смолы. Высокая реакционная способность отвержденной аминами эпоксидной смолы определяется содержанием в ней гидроксильных и аминогрупп. При достаточном количестве этих групп, ориентированных по направлению к поверхности графита, на которой имеются функциональные

группы $-C \equiv N$, $-OH$ или $-CO_2H$, между ними возможно образование водородных связей.

В трансверсальном направлении в однонаправленных стекло- или углепластиках можно получить высокий предел прочности на растяжение, сравнимой с прочностью смолы. Тем не менее, при наличии прочной адгезии поверхность раздела находится в сложном напряженном состоянии из-за разницы коэффициентов теплового расширения смолы и волокон [107].

В стеклообразном состоянии матрицы в реальных волокнистых композитах на границе раздела фаз всегда существуют остаточные внутренние напряжения. Возникают они при отверждении и дальнейшем охлаждении композита и связаны с химическими и термическими усадками системы и различиями в физико-механических характеристиках компонентов композита [120]. После отверждения и охлаждения системы смола оказывается растянутой, а волокно - сжатым [120]. При этом чем больше волокно сжато, тем меньше величина тангенциальных остаточных напряжений, действующих на границе раздела. Изменяя степень растяжения волокна, можно менять величину остаточных напряжений.

Чтобы свести до минимума остаточные напряжения, возникающие в композитах, необходимо при их разработке учитывать размер волокна, его содержание, модули упругости полимерной матрицы и волокна, их релаксационные способности, а также температурно-временные режимы изготовления материала.

В последние годы предложена новая технология раздельного нанесения компонентов для создания полимерных композитов с малыми остаточными внутренними напряжениями [9].

1.2.2. Органические волокна

Перспективным армирующим элементом для создания полимерных конструкционных материалов являются химические волокна на основе ароматических полиамидов - арамидные волокна. Арамидные полимеры образованы из синтетических линейных макромолекул, полученных из ароматических групп, соединенных амидной связью, в которых не менее 85% амидных групп присоединены непосредственно к двум ароматическим кольцам и в которых имидные группы могут быть замещены амидными группами [64].

Таблица 1.1

**Характеристики волокнистых
и конструкционных материалов [62,63]**

Материал Волокно:	Диаметр $d \cdot 10^6$, м	Плотность кг/м ³	Прочность, ГПа	Модуль упругости, ГПа	Удельная прочность, кМ	Удельный модуль $\times 10^2$, кМ
Углеродное	6 – 8	1740 – 1810	2,1 – 2,8	230 – 400	116 – 161	127 – 230
Органическое		1430	3,8	125	265	84
Борное	100 – 200	2400 – 3000	3,2 – 4,0	370 – 420	107-166	123 – 175
Стеклоанное	7 – 20	2500 – 2770	2,0 – 3,5	70 – 110	72 – 140	25 – 56
Стальное	5 – 20	7900	1,8 – 2,3	120 – 150	23 – 29	
Титан	брусок	4500	1,0 – 2,0	114 – 120	22 – 44	25 – 27
Алюминий	«	2800	0,5	75	18	27

Эти высокомодульные волокна известны под названием "Кевлар", "Номекс" (США) [65], "Аренка" (Нидерланды) [66], и отечественные волокна: "Вниивлон" [67]. "Терлон", СВМ [68].

Структура арамидных волокон определяется положением фенильных циклов и конфигурацией амидных групп. Молекулярные цепи обладают повышенной равновесной жесткостью, макромолекулы приобретают "палочкообразную" форму. Величина сегмента Куна в растворе для поли-пара-фенилентеревталамида (ПФТА) составляет 60 нм; для поли-пара-бензамида (ПБА) - 100 нм [69,70] и 250 нм для полиамидобензимидазола (ПАБА) [71].

Молекулярные цепи в арамидных волокнах характеризуются сильным взаимодействием. Для волокнообразующих ароматических полиамидов спектр межмолекулярных взаимодействий складывается из ван-дер-ваальсовских и водородных связей, донорно-акцепторного взаимодействия и взаимодействия за счет перекрытия π - электронных орбит гетероциклических и бензольных колец. Причем энергия последних приближается к энергии химических связей [72,73].

Параллельно - слоиое расположение ариленовых звеньев с плоскими амидными группами, компланарными плоскостям цепи, и чередующимися фениленовыми группами, высокая степень ориентации макромолекул способствуют наиболее плотной их упаковке в объеме [74].

Исследование структуры арамидных волокон Кевлар, Номекс и PRD-49 показало [75,76] наличие "поверхностной" и "внутрен-

ней" структур. Информация о поверхностной структуре, называемой скин - оболочкой, отсутствует, "Внутренняя" структура представляет собой ядро волокна, В поперечном направлении ядро состоит из тесно расположенных стержнеподобных структурных единиц порядка 50 нм в диаметре. В продольном направлении ядро волокна имеет слоистую структуру с промежутками 200-300 нм. В структуре присутствуют кристаллиты, проходящие через два и более слоев. Доля проходных молекул, оцененная акустическим методом, для волокон на основе ПБА составляет 70-80%, на основе ПФТА - 40-50%. Данные волокна, в основном, обладают аморфно-кристаллической структурой [77].

Согласно данным рентгеноструктурного исследования волокон на основе полигетероариленов - Вниивлон, СВМ установлено наличие мезоморфной (жидкокристаллической) и аморфно-кристаллической структур [78,79]. Для мезоморфной структуры характерен дальний порядок в направлении оси волокна и отсутствие такового в радиальном направлении.

Разнообразие форм внутри- и межмолекулярного взаимодействий, особенностей молекулярной и надмолекулярной структур арамидного волокна предполагает сложный спектр релаксационных процессов.

Методом механической релаксационной спектроскопии в волокнах Кевлар выявлено 5 релаксационных процессов [80]. Авторами работы [81] диапазоне частот 0,1-2,5 Гц в температурном интервале 100-850К в волокнах на основе поли-пара-фенилен-терефталамида обнаружено 4 релаксационных процесса. У арамидных волокон Вниивлон, синтезированного на основе жестко-цепного полигетероарилена, установлено наличие трех релаксационных процессов [82].

В волокне Вниивлон кинетический переход при $T=255\text{K}$ относится к β -процессу релаксации [83], а. высокотемпературный переход при $T=538\text{K}$ связывается с "размораживанием" сегментальной подвижности в волокне.

Физико-механические свойства арамидных волокон определяются их химическим строением и конформационными особенностями молекулярной цепи. Важную роль в формировании этих свойств играют межмолекулярные взаимодействия [72], изомерия функциональных групп в молекулярной цепи [64]. Специфика мо-

лекулярного строения ароматических полиамидов позволяет получить волокна на их основе с механическими характеристиками, близкими к предельным.

Анизотропия механических свойств арамидных волокон обусловлена анизотропией энергетических характеристик их структуры. Высокая прочность на растяжение вдоль оси волокна сочетается с низким значение прочности в радиальном направлении [84,176]. Прочность при сжатии мала как в радиальном, так и в осевом направлениях [85,86].

Значительные внутри- и межмолекулярные взаимодействия определяют высокую термостойкость и термостабильность арамидных волокон [74]. Их термическая деструкция начинается при температуре выше 720К. Они сохраняют 60-80% исходной прочности при $T=520\text{К}$, имеют высокую стойкость к действию химических веществ различной природы [65-68,87].

Свойства композиционных материалов определяются не только свойствами компонентов - матрица и армирующие волокна, но и существенно зависят от взаимодействия между ними, которое определяет монолитность материала и создает возможность совместного деформирования армирующих волокон. Известны три типа взаимодействия: химическое, электрическое и механическое [107,116]. Межфазный слой определяется как геометрическая поверхность раздела между волокном и связующим и прилегающие к ней области, на которые распространяется влияние физико-химических процессов, происходящих при взаимодействии волокон и матрицы на стадии формирования композитов [121,122].

Природа армирующего наполнителя играет важную роль в формировании межфазного переходного слоя в полимерных композитах. Стекланные волокна характеризуются высокими значениями свободной поверхностной энергии, что приводит к хорошему их смачиванию связующим. Возникновение переходного слоя связано с такими факторами взаимодействия, как энергетический (адсорбционный) и энтропийный (геометрический). Силы межмолекулярного взаимодействия компонентов на границе их контакта определяют энергетический фактор и обеспечивают прочность адгезионного сцепления волокна с полимерной матрицей. Уменьшение конформационного набора сегментов молеку-

лярных цепей отверждающегося связующего твердой поверхностью армирующего наполнителя определяет энтропийный фактор [121,122].

Механическое закрепление молекул или участков цепей связующего путем заполнения пор и трещин на поверхности наполнителя также оказывают влияние на формирование переходного слоя.

Химические волокна и полимерные матрицы характеризуются сравнимыми значениями свободной поверхностной энергии. Поэтому адсорбционное взаимодействие будет меньше, чем для минеральных волокон. Физико-химическая и термодинамическая совместимости определяют характеристики межфазного переходного слоя в полимер-полимерных системах.

Экспериментальные исследования показывают существование диффузионного проникновения компонентов полимер-полимерного композита друг в друга [123,124]. Основной причиной взаимодиффузии в полимер-полимерных системах является "сегментальная растворимость", т.е. способность полимеров к взаиморастворению на сегментальном уровне [125,126].

Межфазное натяжение на границе раздела полимер-полимер определяет толщину возникающего при этом межфазного слоя. Чем ближе величины полярностей фаз, тем меньше межфазное натяжение, которое обусловлено дисперсионным и диполь-дипольными взаимодействиями [127].

Величина межфазного натяжения рассчитывается по формуле [128]:

$$\sigma = (\chi/6)^{1/2} \rho_0 b k T \quad (1.9)$$

где χ - параметр взаимодействия Флори - Хаггинса, оценивающий энергетическое взаимодействие полимеров; b - длина сегмента, k - постоянная Больцмана.

При создании полимер - полимерной системы часть макромолекул, в результате взаимодействия с поверхностью полимерного наполнителя, исключается из участия в кооперативном α - процессе релаксации. Эта часть макромолекул, подвижность которых значительно понижена, образует переходный межфазный слой.

Формирование переходного слоя в органопластиках на основе химических волокон из гибкоцепных полимеров происходит за счет диффузии низкомолекулярных компонентов связующего в

объем волокна под действием полярных функциональных групп волокнообразующего полимера, образования химических связей между компонентами композита [129,130,131]. На поверхности гибкоцепных химических волокон эпоксидная смола создает слой порядка 1,5 мкм [130].

Волокна на основе линейных полигетероариленов инертны к действию полимерных связующих [131,132,133]. Однако аномальное увеличение молекулярной подвижности на границе раздела полигетероариленовое волокно - эпоксидная матрица, обнаруженная методом ЯМР свидетельствует о существовании двух механизмов образования переходного слоя: диффузия компонентов связующего ЭХД в объем через дефектные области волокна [134] и возникновение химической связи между молекулами эпоксидианового связующего и полигетероариленовыми волокнами [135,136].

Увеличение степени проникновения связующего приводит к росту реализации прочности волокна в композите [137,138]. Компоненты связующего ЭХД разрыхляют структуру поли-*n*-амидобензимидазных и поли-*n*-фенилентеревфаламидных волокон [139]. Для арамидных волокон характерна избирательная сорбция компонентов связующих. Значительной сорбционной способностью обладают те компоненты связующего, параметры растворимости которого близки к параметру растворимости волокнообразующего полимера [140].

Динамические механические исследования подтверждают существование межфазного переходного слоя в многофазной полимер-полимерной системе [141]. Проявление молекулярной подвижности в межфазном слое в виде дополнительного максимума на кривой модуля потерь возможно при условии различия температур стеклования компонентов композита и межфазного слоя не менее чем на 20К [142].

В настоящее время отсутствует общая теория адгезии, которая объяснила бы макроскопические свойства адгезионных слоев на основе молекулярной структуры и поведения системы в условиях распределения механических напряжений. Эффективность передачи напряжения определяется взаимодействием компонентов композита и оценивается прочностью адгезионного сцепления на межфазной поверхности. С молекулярной или микроскопической

точки зрения адгезия относится к энергетическим величинам и представляет собой сумму всех межмолекулярных взаимодействий на поверхности раздела фаз.

В полимер-полимерных системах адгезионная прочность определяется диффузией полимерных цепей через межфазную границу. Она уменьшается при увеличении разности между параметрами растворимости двух полимеров. Толщина межфазной области, возникающей в результате взаимодиффузии сегментов, пропорциональна длине сегмента b [143]:

$$\tau = \alpha b (\chi)^{1/2} \quad (1.10)$$

α - коэффициент сжатия полимерной молекулы в межфазной области, χ - величина, пропорциональная квадрату разности параметров растворимости двух полимеров.

Адгезионные явления в электростатической теории объясняются образованием двойного электрического слоя, обусловленного переносом заряда через межфазную границу [144]. Работа адгезии представляет собой работу, затраченную на разделение двойного электрического слоя обкладок конденсатора. В этом слое при отрыве за счет автоэлектронной эмиссии и проводимости компонентов происходит постепенный разряд, в силу которого плотность электризации и сила притяжения наэлектризованных участков будут убывающими функциями времени

Согласно теории химического взаимодействия прочность адгезионного сцепления пропорциональна количеству реакционно-способных функциональных групп: гидроксильных, карбоксильных, аминогрупп, содержащихся в компонентах и способных образовать химическую связь между ними. Увеличению адгезии способствует также образование водородных связей.

Теоретическая модель для оценки свойств межфазного слоя и определения эффективности межфазной адгезии в армированных полимерных материалах развита в работах [145,146].

Взаимодействие эпоксидного связующего с органическим волокном приводит не только к изменению его структуры, но и оказывает существенное влияние на кинетику отверждения связующего вследствие избирательной сорбции компонентов связующего поверхностью армирующего волокна, и может привести к возникновению переходного слоя [140].

Удаление влаги термической обработкой армирующего наполнителя на основе арамидного волокна перед формованием пластика на основе ЭДТ-10 приводит к возрастанию температуры α - перехода полимерной матрицы почти на 60К [147]. На эпоксифенольную матрицу пластика существенное влияние оказывает арамидное волокно. Полимерная матрица органоволоконита характеризуется более густой пространственной сеткой, сочетающейся с более упорядоченным расположением макроцепей у поверхности наполнителя, по сравнению с угле- и стеклопластиками [148],

В то же время полигетероариленовое волокно приводит к снижению температуры стеклования матрицы ЭХД на 60К из-за возникающих внутренних напряжений по сравнению с исходным полимером. Эффект снижения T_g не наблюдается для другого типа связующего [149-151].

Основные структурные изменения в матрице композиционного материала под действием внутренних напряжений, обусловленных процессами химической и термической усадок при формовании пластика, процессом гелеобразования сетчатого полимера, определяются режимом отверждения. Влияние армирующего наполнителя на полимерную матрицу определяется, в основном, следующими факторами [149]: природой связующего; процессом взаимодействия связующего с волокном при формировании пластика; возникновением внутренних напряжений, определяющихся режимом отверждения.

Межфазная граница в композиционном материале может явиться стоком диффундирующего свободного объема полимерной матрицы, которая имеет тенденцию накапливаться на границе раздела фаз, либо вблизи границы, создавая немонотонное распределение плотности по нормали к границе. Распределение свободного объема по диффузионному механизму в процессе формования пластика оказывает влияние на свойства композиционного материала [152].

Широко распространенным способом модификации поверхности волокон в производстве стеклопластиков является аппретирование армирующих волокон. Аппретирование из водных растворов обеспечивает более высокие значения адгезионной прочности [129]. Однако эффективность применения кремнийорганиче-

ских аппретов для углепластиков и органопластиков весьма проблематична [153,154].

Для создания на границе раздела протекторного слоя поверхность волокон обрабатывается мономерами, которые после заполнения пор полимеризуются [155]. При этом залечиваются дефекты самого волокна, улучшаются его когезионные свойства, соответственно увеличиваются прочностные характеристики композита [129].

1.2.3. Стекланные волокна

Основным несущим элементом в композите является армирующий наполнитель. Полимерная матрица служит для передачи усилий от непосредственно нагруженных элементов к незагруженным и препятствует потере устойчивости волокон. Прогресс в создании конструкционных композитов невозможен без армирующих материалов, обладающих повышенными упруго-прочностными свойствами при пониженной плотности, а также стойкостью к действию различных эксплуатационных факторов [3,88].

Поэтому большое внимание уделяется разработке высокопрочных и высокомодульных стекланных волокон новых видов для создания на их основе прочных при растяжении и сжатии композитов [3,89]. Значительные прочностные характеристики имеют волокна из плавленого кварца и стекланных волокон магнийалюмосиликатного состава [90,91]. С увеличением содержания в стекле оксидов кремния и алюминия прочность стекловолокон возрастает [92]. За рубежом разработаны стекла марок S, S-2 и Т для высокопрочных волокон магнийалюмосиликатного состава [3,93,94]. В России созданы волокна ВМП, ВМ-1, которые по своим основным свойствам соответствуют, а по многим другим показателям превосходят названные зарубежные аналоги [3,89]. Однако уровень реализации высоких показателей свойств волокон в отечественных стеклопластиках довольно низок. Связано это с тем, что свойства композита определяются не только свойствами волокон, но и природой связующего, а также адгезионным взаимодействием на границе волокно-матрица [107]. В первом приближении это можно оценить следующим образом [95]: значительный удельный вклад в прочность композита вносит адгезионная прочность, которая примерно в 1,5 раза превышает удельный

вклад когезионной прочности связующих и в 3 раза – его модуль. В свою очередь адгезионная прочность между армирующим волокном и полимерной матрицей существенно зависит от их физической, химической, механической и технологической совместимости.

Анализ результатов измерения внутреннего трения стеклянных волокон различных составов и диаметров [96,97], обнаружил присутствие на поверхности волокон напряженного поверхностного слоя, отличающегося по структуре от «объема». За поверхностный слой принимается граничная фаза, в которую проникает молекулярный азот (аргон) [106], равная 0,3 - 0,6 мкм. Свой вклад вносят также термоупругие напряжения, возникающие в результате различных скоростей охлаждения поверхности и «объема» волокон.

Электрохимическая обработка поверхностных слоев стекла показала наличие несколько зон [98,99]: 1) приповерхностный слой до нескольких десятков ангстрем, состоящий из продуктов взаимодействия стекла и окружающей среды; 2) слой толщиной до 800 – 1000 Å, обедненный щелочными и щелочноземельными оксидами и имеющий более высокую степень полимеризации кремнекислородного каркаса по сравнению с основной матрицей стекла; 3) слой до нескольких микрон, характеризующийся увеличением содержания щелочных и щелочноземельных оксидов с уменьшением степени полимеризации до уровня основной матрицы стекла; 4) слой с постоянным значением содержания щелочных и щелочноземельных оксидов. Первые два слоя отвечают за реакцию адгезионного взаимодействия.

Поверхностные слои стеклянных волокон имеют возможность вступать в химическое взаимодействие с окружающей средой [100], в результате чего происходит перегруппировка структурных элементов поверхности и образование на ней функциональных групп. Углекислый газ при взаимодействии с поверхностью стекловолокон образует карбонаты и гидрокарбонаты щелочных и щелочноземельных металлов [99,101], что приводит к перестройке структуры кремнекислородного каркаса.

На поверхности стекловолокон наряду со свободными гидроксильными группами, интенсивный пик которых на ИК - спектрах отражения обнаруживается при частоте 3720 см^{-1} [102], большую

часть занимает слой сорбированной влаги (3550 см^{-1}) конденсированного и диффузионного происхождения [103].

По реакционной способности все поверхностные гидроксилы можно разделить на группы [101]: терминальные силанольные группы и вицинальные силанольные группы, связанные слабой и сильной водородной связью.

С различными реагентами реакционноспособными могут быть как терминальные, так и вицинальные гидроксильные группы (первые в большей степени).

Воздействие воды, вызывает деполимеризацию кремнекислородного каркаса, снижает прочность неорганических стекол в 2 – 3 раза, и поэтому ее удаление с поверхности является резервом их прочности [104].

При исследовании фактора механических потерь в различных неорганических стеклах было установлено наличие двух релаксационных максимумов механических потерь [96,97], проявляющихся в области низких (от 173 до 273K) и средних (от 423 до 523K) температур, за которые ответственны диффузия щелочных ионов и подвижность ионов кислорода, входящих в боковые привески, соответственно. Для всех стекол в области стеклования был обнаружен высокотемпературный (вблизи 773K) максимум потерь, обусловленный вращением связей SiO_2 , образующих цепи и сетки кремнекислородного каркаса [105]. В работе [97] установлено, что природа низкотемпературного (НМ) (233 - 253K) и среднетемпературного (СМ) (463 - 503K) максимумов внутреннего трения волокон и стекол алюмонатриевосиликатного состава одинакова: НМ, обусловлен диффузией ионов натрия, а СМ – диффузией немостиковых ионов кислорода. Термообработка приближает структуру стекловолокна к структуре массивного стекла. Сравнение механических потерь сшитых эпоксидных полимеров [17] и стекловолокон на основе неорганических стекол в широком интервале температур (до 573K) [97] показывает, что фактор потерь у первых почти на порядок выше, чем у вторых. Поэтому в дальнейшем можно будет полагать, что механические потери композиционного полимерного материала обусловлены, в основном, механическими потерями полимерной матрицы.

1.3. Межфазные явления и молекулярная подвижность в композитах

Макроскопические свойства наполненных и армированных полимеров зависят от множества факторов: химической природы матрицы и наполнителя, их объемного содержания, макроструктуры наполнителя и его расположения в матрице, физико-химического взаимодействия между различными компонентами, приводящее к возникновению граничных (межфазных) слоев, температурно - баро - временных условий и технологии изготовления материала. Поэтому молекулярная подвижность и релаксационные процессы в исходных полимерах и полимерных композициях имеют различия.

Ограничение подвижности макромолекул и надмолекулярных структурных элементов замедляет релаксационные процессы вблизи поверхности наполнителя [4,156]. Понижение плотности упаковки в граничных слоях оказывает на релаксационные процессы противоположное действие - ускоряет процессы релаксации [4].

Расширение релаксационного спектра в сторону больших времен связано с заторможенностью подвижности макромолекул вблизи поверхности наполнителя [157,158]. Изменение спектральной функции $H(\tau)$ наполненных высокомолекулярным наполнителем полимеров является результатом конкурирующего воздействия, по крайней мере, двух причин: изменением условий деформирования полимерной матрицы в присутствии частиц наполнителя [159] и влиянием поверхности наполнителя на свойства и структуру полимера [160].

Влияния природы поверхности наполнителя на молекулярную подвижность в граничных слоях полимеров и количественная оценка энтропийного и энергетического факторов в поверхностных слоях показало, что на изменение свойств полимера и подвижности цепей в поверхностных слоях основное влияние оказывает обеднение конформационного набора макромолекул вблизи поверхности наполнителя, т.е. энтропийный фактор [4,161]. Твердая поверхность наполнителя уменьшает число возможных конформаций макромолекулы на границе раздела фаз по сравнению с макромолекулой в объеме. Однако отмечается и преимущественное влияние энергетического фактора на изменение молекулярной

подвижности в некоторых системах наполненных полимеров [162].

Влияние наполнения может быть существенно различным для локальных и сегментальных процессов релаксации. Низкотемпературные релаксационные процессы (β, γ) в армированных эпоксидных полимерах [17], связанные с подвижностью отдельных групп атомов, смещаются в сторону низких температур, что обусловлено увеличением рыхлости упаковки полимерных цепей в поверхностных слоях, следовательно, возрастанием подвижности не связанных с поверхностью групп. Кооперативный α -релаксационный процесс, обусловленный подвижностью сегментов цепей, смещается в сторону высоких температур. Это свидетельствует о заторможенности движения сегментов в граничных слоях. В зависимости от природы и упругих характеристик наполнителя наблюдается противоположное влияние наполнителя на такие релаксационные характеристики как температура стеклования T_c и средние времена релаксации τ . Для эпоксидной смолы ЭД-5, наполненной кварцевым порошком, T и τ повышаются с увеличением содержания наполнителя, в то время как у ЭД-5, наполненной полистиролом, с увеличением содержания наполнителя они уменьшаются [163].

Для описания температуры стеклования полимеров при наполнении в работе [164] предложена эмпирическая формула

$$T_c = T_{c_0} + \nu \Delta T \quad (1.11)$$

где T_{c_0} - температура стеклования ненаполненного полимера, ν - массовая доля полимера, приходящаяся на граничные слои, ΔT - максимально возможное приращение температуры стеклования для данной пары полимер-наполнитель.

Параметры T_{c_0} и ΔT зависят от особенностей молекулярного строения, из которых важнейшими являются гибкость цепи и энергия межмолекулярного взаимодействия. Величина ν определяется [165] по скачкам теплоемкости при стекловании исходного и наполненного образцов полимера. Параметр ν есть функция удельной поверхности наполнителя S , его поверхностной энергии $E_{\text{п}}$, жесткости макромолекулы σ и энергии межмолекулярного взаимодействия $E_{\text{к}}$ [164]:

$$\nu = f(S, \sigma, E_{\pi}/E_{\kappa}) \quad (1.12)$$

Уменьшение межмолекулярного взаимодействия в полимере и возрастание энергии взаимодействия полимер-наполнитель способствует переходу макромолекулы в граничные слои. Определяемая в любом эксперименте толщина граничного слоя является лишь некоторой эффективной характеристикой, отражающей поведение системы в условиях данного опыта. В зависимости от изучаемого свойства и чувствительности применяемой методики эффективная толщина этого слоя может меняться. Межфазный слой характеризуется эффективной толщиной, за пределами которой отклонение локальных свойств от объемных становится несущественным [166]. На поверхности стекловолокна марки ВМ-І при адсорбции эпоксидных смол марок ЭД-5, ЭД-6, ЭЦ и ЭДН-І, различающихся содержанием эпоксидных групп и молекулярной массой, образуются адсорбционные слои толщиной порядка 0,4 мкм [167]. Это связывается с адсорбцией агрегатов молекул в растворах эпоксидных смол. Толщина адсорбционно-сольватных слоев олигомеров на поверхности частиц возрастает от 200 до 500 Å с увеличением молекулярной массы эпоксидной смолы и объясняется наличием в растворе небольших агрегатов мак. Наполненные полимеры предлагается рассматривать как трехэлементную систему: наполнитель - межфазный слой - связующее [166,168]. Толщина граничного (межфазного) слоя, определенного с помощью торсионного маятника согласно методу критического наполнения для систем алюмоборосиликатное стекло - связующее на основе мономера ФАМ, отвержденной бензосульфокислотой (БСК), составляет примерно 6 мкм [168].

Поверхности наполнителя может влиять на процессы структурообразования в граничных слоях полимеров [157,161,169] вследствие изменения плотности упаковки и ориентации макромолекул, в изменении размеров и числа сферолитов, ингибирования процессов кристаллизации, в эпитахии полимеров в граничных слоях полимеров.

Изучение структуры граничных слоев эпоксидного связующего ЭД-5 в стеклопластиках методом молекулярного зонда и влияния на плотность граничных слоев природы связующего, а также условий термической обработки после отверждения [170,171] показало большую дефектность граничного слоя по

сравнению с объемом. При введении наполнителя в эпоксидную смолу средние плотности отвержденного полимера практически не изменяются. В то же время образцы становятся структурно-неоднородными и наблюдаются области с плотностями на 5-6% более низкими, чем в исходном материале.

Поверхность минерального наполнителя, ограничивая подвижности полимерных цепей, оказывает влияние на кинетику процесса связывания молекул в трехмерную сетку при протекании процесса отверждения [4]. Последний протекает в наполненных образцах медленнее, т.е. релаксационные процессы реализуются при более высоких температурах. О снижении эффективной плотности сшивки эпоксидных полимеров в присутствии границы раздела независимо от химической природы наполнителя указывается в работе [156].

На процессы синтеза и структурообразования в сетчатых полимерах граница раздела оказывает двойное влияние, увеличивая вероятность реакции роста цепи на начальных стадиях реакции и затрудняя обрыв на более глубоких стадиях, вследствие адсорбционного взаимодействия растущих цепей с поверхностью и упорядоченного расположения макромолекул в граничном слое [157].

Существенную роль в процессах отверждения на границе раздела может играть различная адсорбируемость компонентов реакции. Так, при отверждении системы эпоксидная смола - отвердитель в присутствии минерального и органического наполнителя на поверхности твердой фазы преимущественно собирается смола [9,172,173]. Адсорбируемая фаза не участвует в реакции отверждения, а смоляная фаза, обогащенная избыточным количеством отвердителя, становится менее жесткой, так как не прореагировавший отвердитель выполняет функцию пластификатора, снижая модуль упругости и увеличивая коэффициент термического расширения смоляной фазы.

В многокомпонентных полимерных системах межфазное взаимодействие приводит к возникновению различных микрогетерогенностей [174]:

1. Молекулярная микрогетерогенность, проявляющаяся в изменении в межфазном слое таких физических характеристик, которые определяются строением полимерных цепей (термодинамические свойства, молекулярная подвижность, плотность упаковки,

свободный объем, уровень межмолекулярных взаимодействий и др).

2. Структурная микрогетерогенность, определяемая изменениями во взаимном расположении макромолекул друг относительно друга в поверхностных и переходных слоях на разном удалении от границы раздела фаз и характеризующая ближний порядок в аморфных полимерах и степень кристалличности в частично кристаллических полимерах.

3. Микрогетерогенность на надмолекулярном уровне, определяемая различиями в типах и характере формирования и упаковки надмолекулярных структур в поверхностных слоях и в объеме.

4. Химическая гетерогенность, обусловленная влиянием границы раздела на реакцию формирования полимерных молекул. Этот тип микрогетерогенности может быть также причиной первых трех типов микрогетерогенностей.

Влияние поверхности наполнителя на релаксационные свойства можно описать в терминах увеличения поперечных связей в структурной сетке полимера [4,17]. С этой точки зрения можно ожидать, что средние времена релаксации в наполненной системе должны возрасти, а затем по мере перехода в поверхностный слой все большего числа молекул они будут уменьшаться в связи с исключением из процесса деформирования больших участков по аналогии с тем, как это происходит в сшитых полимерах по мере увеличения густоты пространственной сетки.

Все это в значительной степени затрудняет корректную интерпретацию результатов исследования релаксационных свойств армированных пластиков, существенно различающихся в зависимости от направления исследования. Этим можно объяснить то, что релаксационные явления в армированных полимерах исследованы недостаточно в отличие от полимеров, содержащих порошковые наполнители.

Литература

1. Магомедов Г.М. Козлов Г. В. Синтез, структура и свойства сетчатых полимеров и нанокompозитов на их основе. Монография. - М.: Академия естествознания. – 2010. – 459 с.
2. Бартенев Г.М., Зеленев Ю.В. Физика и механика полимеров. - М.: Высшая школа, 1983. - 391с.
3. Пластики конструкционного назначения (Реактопласты)/Под ред. Тростянской Е.Б. - М.: Химия, 1974. - 303с.
4. Липатов Ю.С. Физическая химия наполненных полимеров. - М.: Химия, 1997. - 245с.
5. Нильсен Л. Механические свойства полимеров и полимерных композиций. - М.: Химия, 1978. - 312 с.
6. Берлин Ал.Ал., Пахомова Л.К. Полимерные матрицы для высокопрочных армированных композитов// Высокомолекулярные соединения. - 1990. - Т(А) 32. - №7. - С. 1347-1385.
7. Розенберг Б.А., Олейник Э.Ф. Образование, структура и свойства эпоксидных матриц для высокопрочных композитов//Успехи химии. - 1984. -Т.53. - Вып. 2. - С. 279-289.
8. Куперман А.М., Баженов С.Л., Зеленский Э.С., Берлин А.А. Влияние основных факторов на реализацию прочности парарамидных волокон в однонаправленных органопластиках//Химические волокна. - 2003. - №1. - С. 56-61.
9. Натрусов В. И., Шацкая Т. Е., Лапицкий В. А., Смирнов Ю. Н., Розенберг Б. А. Технология формирования градиентных армированных материалов.//Механика композитных материалов. - 1987. - №2. - С.315-320.
10. Иржак В.И., Розенберг Б.А., Ениколопан Н.С. Сетчатые полимеры. Синтез, структура и свойства.- М.: Наука, 1979. - 248с.
11. Олейник Э.Ф. Структура и свойства густосшитых полимеров в стеклообразном состоянии. Дис. док. хим. наук.- М., 1980.
12. Шагинян Ш.А., Маневич Л.И., Розенберг Б.А. О формировании микронеоднородностей в отверждающейся смеси эпоксидных олигомеров. - (Препринт) Черноголовка, 1997. - 16 с.
13. Тобольский А.В. Свойства и структура полимеров. - М.: Химия, 1964. - 332с.
14. Трелоар Л. Физика упругости каучука.- М.: ИЛ., 1953. - С.243.
15. Перепечко И.И. Введение в физику полимеров.- М.: Химия, 1978. - 312 с.

16. Перепечко И.И. Акустические методы исследования полимеров. - М.: Химия, 1973. - 295с.
17. Магомедов Г.М. Особенности релаксационных свойств волокнистых, слоистых, гибридных и дисперсно-наполненных полимерных композитов. Дис. доктора физ.- мат. наук.- М., 2005.
18. Зеленев Ю.В., Задорина Е.Н., Вишневский Г.Е. Процессы молекулярной подвижности в полимерах как основа прогнозирования их физических свойств//ДАН. СССР. - 1984. - Т.278. - №4. - С.870-873.
19. Тополкораев В.А., Ошмян В.Г., Нисиченко В.Н., Зеленецкий А.Н., Прут Э.В., Берлин Ал.Ал., Ениколопян Н.С. Статистическая модель структуры сетчатого полимера// Высокомолекулярные соединения. - 1979. - Т.21(А). - №7. - С.1515-1525.
20. Соломатина О.Б., Винник Р.М., Артеменко С.А., Руднев С.Н., Олейник Э.Ф., Ениколопян Н.С. Структурный переход жидкость- стекло в процессе образования густосшитых эпоксиаминных сеток// Высокомолекулярные соединения. - 1981. - Т.23(А). - №10. - С.2360-2373.
21. Чепель Л.М., Тополкараев В.А., Зеленецкий А.Н., Прут.Э.В., Трофилов Г.М., Новиков Д.Д, Берлин Ал. Ал. Влияние реакций циклизации на топологическую структуру диглицидиловых эфиров и ароматических аминов//Высокомолекулярные соединения. - 1982. - Т.24(А).- №8. - С.1646-1655.
22. Деев И.С., Кобец Л.П. Микроструктура оксидных матриц//Механика композитных материалов.- 1986. - №1.- С.3.
23. Никитин О.В., Розенберг Б.А. Морфология гетерофазных полимерных сеток: феноменологическая теория// Высокомолекулярные соединения. -1976. -Т38(А). - №8. - С.1351 -1356.
24. Каргин В.А., Слонимский Г.Л. Краткие очерки по физикохимии полимеров. - М.: Химия, 1967. - 231с.
25. Бартенев Г.М., Бартенева А.Г. Релаксационные свойства полимеров. - М.: Химия, 1992. - 432с.
26. Бартенев Г.М., Зеленев Ю.В. Механизмы релаксационных процессов в полимерах//Механика полимеров. - 1975. - №1. - С. 107-121.
27. Иржак В.И. Роль физических узлов в процессах релаксации олигомерных и полимерных систем. (Препринт) Черноголовка, 1997. - 36 с.

28. Руднев С.Н., Олейник Э.Ф. Низкотемпературные молекулярные движения в сшитых эпоксидных полимерных системах//Высоко-молекулярные соединения. - 1980. - Т.(А). - №11. - С. 2482- 2490.
29. Штейнберг В.Г., Смирнов Ю.Н., Иржак В.И., Розенберг Б.А. Влияние плотности сшивки на характер низкотемпературной релаксации в эпоксидных полимерах//Высокомолекулярные соединения. – 1981. - Т.23(Б). - №9. - С. 665-668.
30. Олейник Э.Ф., Маршаль Е., Руднев С.Н., Ениколопян Н.С. Молекулярные движения в густосшитых полимерных стеклах//ДАН СССР. - 1977. - Т. 233. - №4. - С. 626-628.
31. Строганов В.Р. Молекулярная подвижность в эпоксидных олигомер-полимерных системах. (Препринт) Черноголовка, 1997. – 23 с.
32. Закиров И.Н., Ланцова В.М., Дериновский В.С., Смирнов Ю.Н., Ефремова А.И., Иржак В.И., Розенберг Б.А. О природе молекулярных движений в эпоксидных сетчатых стеклообразных полимерах//Высоко-молекулярные соединения.- 1986. - Т.28(А). - №8. - С. 1719- 1724.
33. Юрченко Н.А., Евтушенко Г.Т., Ермилова Ю.Е., Шологон И.М., Розенберг Б.А. Влияние химической изомерии глицидиловых эфиров дифенолов и ароматических дикарбоновых кислот на диэлектрическую релаксацию в эпоксиполимерах//Высокомолекулярные соединения. - 1984. - Т.26(А). - №12. - С.2557-2562.
34. Смирнов Ю.Н., Пономарева Т.И., Иржак В.П., Розенберг Б.А. Влияние плотности сшивания эпоксидных полимеров на релаксацию свободного объема//Высокомолекулярные соединения. - 1982.- Т.24(Б). - №2. - С.128-130.
35. Пономарева Т.И., Иржак В.И., Розенберг Б.А. О связи температуры стеклования сетчатых эпоксидных полимеров с их химическим строением//Высокомолекулярные соединения. - 1978. - Т.20(А). - №3. - С.579-602.
36. Соломатина О.Б., Акопян Е.М., Руднев С.Н., Владимиров Л.В., Ошмян В.Г., Олейник Э.Ф., Ениколопян Н.С. Температура стеклования и структура густосшитых эпоксиаминных сеток//Высокомолекулярные соединения. – 1983. - Т.25(А) - №1. - С.179-195.

37. Олейник Э.Ф., Соломатина О.Б., Акопян Е.Л., Руднев С.Н., Назаренко С.И., Ениколопан Н.С. Влияние условий образования полимера на температуру его стеклования//Химическая физика. - 1984. - Т.3. - № . С.885-893.
38. Старцев О.В., Перепечко И.И. Молекулярная подвижность и релаксационные процессы в эпоксидной матрице композита//Механика композитных материалов. - 1984. - №3.- С. 387.
39. Danmont F.R., Kwel T.K. Dynamic mechanical properties of aromatic and aliphatic epoxy resins//J.Polymer Sci. - 1967.- A-2.- V.5.- № 4. – P.761-769.
40. Cuddiry E., Moacanin J. Dinamic mechanical properties of epoxides-trasition mechanism. In Epoxy resin /Sd.R.F. Could Washington, 1970. - P.96-107.
41. Магомедов Г.М., Зеленев Ю.В., Бартенев Г.М. О механизмах внутреннего трения в армированных полимерах. /В сб. Внутреннее трение в металлах, полупроводниках, диэлектриках и ферромагнетиках. - М.: Наука, 1978. - С. 67-76.
42. Аскадский А.А., Матвеев Ю.И. Химическое строение и физические свойства полимеров. - М.: Химия, 1983 – 320 с.
43. Фиалков А.С. Углеграфитовые материалы. - М.: Энергия, 1979. – 320 с.
44. Углеродные волокна и углекомпозиы. Под ред. Э. Фитцер.- М.: Мир, 1988.- С.236. Carbon fibres and their composites., Edited by Erich Fitzer, N-Y.: Springer-Verlag.
45. Levis I.C. Polymeric mechanisma of carbonisation//Amer.Chem. Soc. Polym. Prep. –1973. – V.14. - №1. – P. 380-386.
46. O.P. Bahl, L.M. Manocha, G.C. Jain. Recent advances in carbon fibres technologi//J. Sci. and Intl.Res. –1979. – V38. - №10. - P. 537-544.
47. Перепелкин К.Е. Структура и свойства волокон. - М.: Химия, 1985.- 208 с.
48. А. С. 138324 СССР, МКИ D 01f. Способ получения огнестойкого полиакрилонитрильного волокна или ткани из него/ В.Е.Котина, А.А.Конкин.
49. K.Morita, Y. Murata, A.Isitani. Characterization of commercially available PAN (polyacrylonitrile) based carbon fibere//ure and Appl. Chem. –1986. – V.58.- №3. – P. 465-468.

50. Вундерлих Б. Физика макромолекул. Пер. с англ.- М.: Мир, 1976.- Т.1. - 624с.
51. Джейл Ф.К. Полимерные монокристаллы. Пер. с англ./Под ред. С.Я. Френкеля.- Л.: Химия, 1968. - 552с.
52. Марихин В.А., Мясникова Л.П. Надмолекулярная структура полимеров.- Л.: Химия, 1977. – 240 с.
53. Тагер А.А. Физикохимия полимеров. - М.: Химия, 1986.- 544с.
54. Хёрл Д.В.С. Структура волокон /Под ред. Д.В.С. Хёрла и Р.Х. Питерса. - М.: Химия, 1969. - С. 138-160.
55. Слуцкер А.И. – В кн.: Энциклопедия полимеров М., Сов. Энциклопедия, 1974. Т.2, С.515-528.
56. Morton W.E., Hearle J.W.S. Physical Properties of Textile Fibres. 2nd Ed. London. The Textile Inst., 1975. – 660 p.
57. Усманов Х.У., Никонович Г.В. Надмолекулярная структура гидратцеллюлозных волокон.- Ташкент, 1974.- 368 с.
58. Структурная химия углерода и углей/ Под ред. В.И.Косаточкина. – М.: Наука, 1969. –307 с.
59. Головин Г.С., Гульмалиев А.М., Гагарин С.Г., Скопенко С.М. Структура и свойства органической массы углей ряда метоморфизма//РХЖ. Проблемы углехимии. – 1994. - Т.XXXIII. - С.20 –35.
60. Кудрявцев Г.И. Методы получения термостойких волокон//ЖВХО им. Менделеева. – 1972. – Т.17. - №6. – С.625-631.
61. Тацухана Макото, Кояма Акира. Разработка угольных волокон// Когл Дзайре. –1977. – 25, №7. –С. 35-40.
62. Гоми С., Ямаки К. Углеродные волокна//Когл то сэйхен. – 1969. - №47. – С. 452-458.
63. Eaton P.M. Aramid fibres Textstiles. – 1983. – V.12. - №3. – P.58-65.
64. Stratton W.K. Evaluation of Dupont s High Modulus Organic Fiber PRD-49. Type I Mater 16th. Mat. Symp. and Exhib, Asusa. - Calif. - 1971. - V.16. - P.325-343.
65. Аренка - высокопрочное, высокомодульное арамидное волокно. Проспект фирмы, 1982.
66. Сверхпрочное синтетическое волокно Вниивлон, Информация ВНИИВ//Химические волокна. - 1971.- №1. - С.76.

67. Кудрявцев Г.И., Токарев А.В., Авророва Л.В., Константинов В.А. Сверхпрочное высокомодульное синтетическое волокно СВМ//Химические волокна. – 1974. - №6. - С.70-71.
68. Цветков В.Н. Молекулярная структура и физические свойства жесткоцепных полимеров в растворах// Высокомолекулярные соединения. – 1983. - Т.25(А). - №8. - С.1571-1587.
69. Цветков В.Н. Структура и свойства жесткоцепных полимерных молекул в растворе//Высокомолекулярные соединения. – 1979. - Т.21(А). - №11. - С.2006-2023.
70. Смирнова В.Н., Презорова Г.Е., Иовлева М.М., Панков С.П. К оценке жесткости молекул ПАБИ в растворах//Высокомолекулярные соединения. – 1983. - Т.25(Б). - №7. - С.523.
71. Галь А.Э., Лексовская Н.П., Вогман С.Д., Прель И.С., Стрелец Б.Х., Лексовский А.М., Перепелкин К.Е. Влияние межмолекулярного взаимодействия на прочностные характеристики полигетероариленов//Высокомолекулярные соединения. – 1979. – Т.21(А). - №10. – С. 2241-2247.
72. Арефьев Я.М., Чарейский З.Ю. Влияние особенностей электронного строения на свойства жесткоцепных ароматических полиамидов и волокна на их основе//Высокомолекулярные соединения. – 1981. - Т.23(А). - №8. - С.1878-1881.
73. Кудрявцев Г.И., Наблыгин М.В., Худошев И.Ф. О структурной обусловленности термоокислительной стабильности ароматических полиамидов//Высокомолекулярные соединения. – 1979. – Т.21(Б). -С.868-871.
74. Li L., Allard L., Bigelow W. Of the Morphology of Aromatic Polyamide fibers (Kevlar, Kevlar-29 and PRD-49)//J. Macromol science. – 1983. - V.22(B). - №2. P.269-290.
75. Pruneda C.O., Steele H.J., Kershaw R.P., Morgan B.J. Structure - property relations of kevlar-49 fibers. American chemical society//Polymers Preprints. – 1981. – V.21. - №2. - P. 216-217.
76. Слущер Л.И., Утевский Л.Е., Черейский З.Ю., Кузьмин В.Н., Калмыкова В.Д., Соколова Т.С., Волохина А.В., Кудрявцев Г.И. Об особенностях надмолекулярной структуры и упругих свойств волокон из некоторых ароматических полиамидов//Высокомолекулярные соединения. - 1975. - Т.17(Н). - №7. - С.1569-1578.

78. Курземниекс А.Х., Олдырев П.П., Тамуж В.П., Димитриенко И.П. Влияние структуры полигетероариленовых волокон на свойства органопластика//Механика композитных материалов. – 1981. - №5. - С.918-921.
79. Курземниекс А.Х. Деформативные свойства структуры органических волокон на основе параполиамидов//Механика композитных материалов. – 1979. - №1. - С.10-14.
80. Kunugi T., Watanade H., Hashiraoto M. Dinamic mechanical properties of poly-p-phenyleneterephthalamide fiber//J. of Applied Polymer Science. – 1979. – V.24. - №4. - P.1039-1051.
81. Бадаев А.С., Перепечко И.И., Сорокин В.Е. Сравнительный анализ динамических механических свойств армирующих полимерных волокон// Механика композитных материалов. – 1986. - №4. – С. 579-584.
82. Бадаев А.С., Перепечко И.И., Сорокин В.Е. Вязкоупругое поведение высокомодульного полимерного волокна в интервале температур 20-900K//Доклады АН СССР. – 1984. - Т.278. - №2. - С. 387-389.
83. Старцева Л.Т. Исследование влияния влаги на молекулярную подвижность, структуру и вязкоупругие свойства некоторых двух-компонентных полимерных систем. Диссертация канд. физ.-мат. наук. – Ташкент. - 1983.
84. Перепелкин К.Е., Черейский З.Ю. Предельные механические свойства новых видов высокоориентированных полимерных материалов// Механика композитных материалов. – 1977. - №6. - С. 1002-1010.
85. Геллер А.Б., Славинский С.Т., Перепелкин К.Е. Связь анизотропии армирующих высокомодульных волокнистых композиционных материалов//Механика композитных материалов. – 1983. - №1. - С. 160-161.
86. Андреев А.С., Перепелкин К.Е., Зарин А.В., Васильева О.В. Определение анизотропии прочности ориентированных химических волокон//Химические волокна. – 1983. - №3. - С. 47-48.
87. Митрофанова Т.Г., Бурлюк Б.В., Митченко Ю.И. Новые и модифицированные синтетические волокна за рубежом. Серия "Химическая промышленность за рубежом". - М. - 1983. – Вып.8. - 24с.

88. Трофимов Н.Н. Композиционные полимерные материалы и их применение в народном хозяйстве. - Ташкент: Фан, 1986. – С. 29-35.
89. Асланова М.С. Стекланные волокна. - М.: Химия, 1979.
90. Леко В.К., Мазурин О.В. Свойства кварцевого стекла. - Л.: Наука, 1985.
91. Новые виды стекланных волокон/Под ред. Аслановой М.С. - М.: НИИТЭХИМ, 1980.
92. Асланова М.С.//Стеклопластики и стекловолокно. - 1983. - №2.– С. 1-5.
93. Owens J. // Corning Fiberglass. – 1983. - №5. – P. 53.
94. Уэда Итидзо//Reinf. Plast.- 1986. – V.32. -№6. – P.280-282. РЖХим. 1987. – Т.143. – С.84.
95. Рогинский С.Л., Канович М.З., Колтунов М.А. Высокопрочные стеклопластики. - М.: Химия, 1979.
96. Постников В.С., Иванов Н.В., Балашов Ю.С.// Изв. АН СССР. Неорганические материалы. – 1970. – Т.7. - №5. – С.1327-1330.
97. Асланова М.С., Постников В.С., Балашов Ю.С. и др. // ДАН СССР. -1970. - Т.194. - №3. – С. 650-652.
98. Белюстин А.А., Золотарев В.М., Акопян С.Х. и др.// Физика и химия стекла. – 1986. – Т.12. - №6. – С.691-697.
99. Гороховский В.А., Гороховский А.В., Поляков К.В. Сб. тр.XV Междунар. конгр. по стеклу. - Л.: Наука, 1989. - Вып. 3. – С.224-247.
100. Holland L. The properties of glass surface. N.Y.: Willey, 1964.
101. Киселев А.В., Лыгин В.И. Инфракрасные спектры поверхностных соединений и адсорбционных веществ. - М.: Наука, 1972.
102. Лазарев А.Н. Колебательные спектры сложных окислов: Силикаты и их аналоги. - Л.: Наука, 1975.
103. Золотарев В.М., Лыгин В.И., Шепалин К.Л.// Успехи химии. – 1986. – Т.1. – Вып.1. – С. 24-53.
104. Витман Ф.Ф., Берштейн В.А., Пух В.П. Прочность стекла. - Л.: Наука, 1969. – С.7-30.
105. Бартенев Г.М. Строение и механические свойства неорганических стекол.- М.: Изд. лит. по строительству, 1966. – 278с.
106. Магомедов Г.М., Бартенев Г.М., Зеленев Ю.В. Механизмы внутреннего трения и их влияние на прочность армированных

- полимеров. В сб. Внутреннее трение в металлах и неорганических материалах. - М.: Наука, 1982. С.197-200.
107. Горбаткина Ю.А. Адгезионная прочность в системах полимер-волокно. - М.: Химия, 1987. –191с.
 108. Гуняев Г.М. Структура и свойства полимерных волокнистых композитов. - М.: Химия, 1981. - С.232.
 109. Кобец Л.П., Гуняев Г.М. Карбоволокниты/В кн. Пластики конструкционного назначения/Под ред. Тростянской Е.Б. - М.: Химия, 1974.- С.204 – 245.
 110. Шлица Р.П., Спридзанс Ю.Б. Экспериментальная оценка сопротивления углепластиков поперечному отрыву//Механика полимеров. -1974. - №2. -С.240.
 111. Кобец Л.П. Гуняев Г.М. Сопротивление межслойному сдвигу пластиков на основе углеродных волокон//Механика полимеров.- 1977. - №3. - С.445
 112. Калнин И.Л. Поверхность углеродных волокон, ее модифицирование и влияние на разрушение высококомодульных углепластиков//Механика композитных материалов. – 1979.- №3. – С. 397-406.
 113. Новикова О.А., Сергеев В.П. Модификация поверхности армирующих волокон в композиционных материалах.- Киев.: Наукова думка, 1989. - С.167-193.
 114. Raud B., Robinson R. Surface characteristics of carbon fibres from PAN//Carbon. – 1977. - V.15. - №1. - P. 257-263.
 115. Окуда К. Углеродное волокно//Касэн гэппо. – 1970. – Т.25. - №5. – С 36-45.
 116. Скола З.Д. Высокомолекулярные волокна и поверхность раздела в полимерных волокнистых композитах. В кн. Композиционные материалы. Поверхности раздела в полимерных композитах/Под ред. Э.Плюдемана. – М.: Мир, 1978.– Т.6. – 294 с.
 117. Cwastiak S., Bacon R. Carbon fibers for advanced composites//Amer. Chem. Soc. Polym. Prep.–1981.-V.22.- №2.– .222-223.
 118. Tyinstra F., Koenig J.L., //J. Comps. Mater. – 1970. -№ 4. - P. 492-499.
 119. Houwinr R., Salomon G., In Adhesion and Adhesives, Elsevier, NewYork, 1965. – P. 61-82.

120. Горбаткина Ю.А., Куперман А.М., К оценке роли остаточных напряжений в процессе разрушения соединений полимеров с волокнами. Тез. докл. 2 Всесоюз. конф. по композитным полимерным материалам и их применению в народном хозяйстве. – Ташкент, 1983. - Т.2. - С.83-86.
121. Липатов Ю.С. Межфазные явления в полимерах. – Киев: Наукова Думка, 1980. - С. 256.
122. Магомедов Г.М., Хачатрян П.М., Зеленев Ю.В. Влияние процессов релаксации на прочность армированных полимерных материалов// Механика композитных материалов. -1983. - №1. - С.42-46.
123. Воюцкий С.С., Каменский А.Н., Фодиман Н.М. Прямые доказательства само- и взаимодиффузии при образовании адгезионной связи между полимерами//Механика полимеров. – 1966. - №3. – С. 446-452.
124. Воюцкий С.С., Вакула В.Л. Локальная совместимость полимеров и их адгезия друг к другу//Механика полимеров. – 1969. - №3. - С. 455-459.
125. Кулезнев В.Н., Воюцкий С.С. О "локальной диффузии" и "сегментальной растворимости" полимеров//Коллоидный журнал. – 1973. - Т.35. - №1. - С. 40-43.
126. Кулезнев В.Н. Смеси полимеров. – М.: Химия, 1980. – 303с.
127. Kammer H.W., Pigloushi J. Adhesion between polymers "Polymer Blends, Processing morphology and Properties". Proccedinds.- 1984. - V.2.-P.19-34.
128. Helfand E., Theory of inhomogeneous polymers. Lattice model for polymer-polymer interface//J. Chem. Phys. – 1975. - V.63. - №5. - P. 2192-2198.
129. Липатов Ю.С., Нестеров А.Е., Андреева В.В., Артеменко С.Е. Влияние поверхности полиакрилопропиленового волокна на формирование переходного слоя эпоксидного композита//Доклады АН УССР. - 1981. - №9. - С. 5-7.
130. Студенцов О. Некоторые характеристики промежуточного слоя в системе химическое волокно- синтетическая смола//Композиционные полимерные материалы. – 1982. - Вып.13. - С. 23-34.
131. Зарин А.А., Андреев А.С., Перепелкин К.Е., Геллер А.Б., Першиков В.Н. Взаимодействие армирующих волокон со свя-

- зующим при получении композиционно- волокнистых материалов. Обзорная информация, серия "Промышленность химических волокон". - М., 1978.- С. 58- 139.
- 132.Перепелкин К.Е., Андреев А.С., Зарин А.В. Свойства высокоориентированных волокон и особенности их взаимодействия с полимерными связующими//Механика полимеров. – 1960. - №2. - С. 201-204.
- 133.Андреев А.С., Зарин А.В., Геллер А.Б. Влияние связующего на изменение свойств волокон при получении КВМ. В кн. "Получение и применение волокон со специфическими свойствами". - Мытищи, 1980.
- 134.Евдокимов А.М., Москаленко В.В., Таланов В.Л., Колонистов В.П., Андреев А.С., Перепелкин К.Е. Исследование молекулярной подвижности при взаимодействии химических волокон с полимерным связующим методом ЯМР//Механика композитных материалов. – 1981. - №6. - С. 982-986.
- 135.Каменский М.Г., Голубев В.А., Корнов В.П., Кульков А.А. Молчанов Ю.М., Харченко Е.Ф. Исследование структуры органопластиков, армированных полигетероариленовыми волокнами//Механика композитных материалов. – 1983. - №1. - С. 61-65.
- 136.Добровольская И.П., Кузьмин В.Н., Черейский З.Ю., Лелинков О.С., Перепелкин К.Е., Колонистов В.П., Москалев В.В. Влияние компонентов эпоксидных связующих на надмолекулярную структуру и свойства армирующих волокон на основе жесткоцепных полимеров// Высокомолекулярные соединения. – 1985. - Т.27(А). - №9. - С. 1900-1905.
- 137.Дудина Л.А., Алиев А.Д., Джавадян З.Н., Заспинок Г.С., Иванова Л.Л., Ильин М.И., Чалых А.Е., Розенберг Б.Н., Ениколопян Н.С. Влияние диффузии компонентов эпоксидных связующих в органические волокна на прочность органопластиков//Доклады АН СССР. – 1981. - Т.253. - №3. - С.670-673.
- 138.Дудина Л.А., Ефремова А.И., Заспинок Г.С., Розенберг Б.А., Ениколопян Н.С. О механизме проникновения компонентов эпоксидных связующих в органические волокна//Доклады АН СССР. – 1982. - Т.263. - №2. - С. 379-381.
139. Кузьмин В.Н., Добровольская И.П., Перепелкин К.Е., Лелинков О.С. Изменение надмолекулярной структуры высокоори-

- ентированных волокон под действием эпоксидных связующих и их компонентов//Химические волокна. – 1984. - №1. - С. 36-37.
140. Зарин А.В., Андреев А.С., Вайханский Л.Э., Галь А.З. Влияние армирующих химических волокон на кинетику отверждения эпоксидных связующих// Композиционные полимерные материалы. – 1985. - Вып.24. С. 7-16.
141. Leps, G., Cleissberg B., Stephan R. Mechanisch - dynamische Relaxationsunter - suchungen an Polymerkombinationen. wissenschaftliche Leitschrift TH Leuna Merseburg. - 1984. – V.26. – P. 147-156.
142. Williams M.L. in "Recent Advances in Adhesion" Gordon Breach, New York, 1973.
143. Воюцкий С.С., Вакула В.Л. Явления самодиффузии и взаимодиффузии в полимерных системах//Успехи химии. – 1964. – Т.33. - №2. - С. 205-232.
144. Дерягин Б.В., Кротова Н.А. Электрическая теория адгезии (прилипания) пленок к твердым поверхностям//Доклады АН СССР. – 1948. - Т.61. - №5. - С. 849-852.
145. Papanicolaou G.G., Theocaris P.S., Spathis G.D. Adhesion efficiency between phases in fiberreinforced polymers by means of the concept of boundary interphase. Colloid a- 141//Polymer Science. – 1980. - V.285. - №11. - P. 1231-1237.
146. Theocaris P.S. On the evaluation of adhesion between phfses in fiber composites//Colloid and Polymer science. – 1984. - V.262. - №12. - P. 929-938.
147. Старцев О.В., Перепечко И.И., Старцева Л.Т., Волошинова Р.З., Машинская Г.П. Активное влияние наполнителя на процесс струк-турообразования в эпоксидном связующем полимерного композиционного материала//Доклады АН СССР. – 1982. - Т.267. - №6. - С. 1412-1415.
148. Магомедов Г.М., Джамаева Н.М, Касимов А.К., Смирнов Ю.Н., Раджабов Р.А. Влияние природы компонентов на вязкоупругие свойства композитов/В сб. научных трудов преподавателей и сотрудников гуманитарно-технического института (филиала) МГОУ. – М., 2001. – С.27-32.
149. Дудина Л.А., Анискина Т.А., Ефремова А.И., Золотухин С.Я., Иржак В.И., Иванова Л.Л., Пономарева Т.И., Штейнберг В.Г.,

- Розенберг Б.А. О теплостойкости полимерных композиционных материалов с волокнистыми наполнителями// Высокомолекулярные соединения. – 1983. - Т.25(Б). - №8. - С. 594-598.
150. Анискина Т.А., Ефремова А.И., Золотухин С.П., Иванова Л.Л., Пономарева Т.Н., Штейнберг В.Г., Дудина Л.А., Иржак В.И., Розенберг Б.А. Релаксационные свойства матрицы в органокомпозитах//Механика композитных материалов. – 1984. - №6. - С. 1115-1117.
151. Штейнберг В.Г., Дудина Л.Н., Ефремова А.И., Иванова Л.Л., Золотухин С.П., Анискина Т.А., Пономарева Т.И., Иржак В.И., Розенберг В.А. Влияние волокнистого наполнителя на свойства эпоксидной матрицы при формовании органопластиков//Композиционные полимерные материалы. - 1985. - Вып.25. – С. 53-56.
152. Богданова Л.М., Пономарева Т.И., Иржак В.И., Розенберг Б.А. О релаксации свободного объема в процессах формирования композиционных материалов с полимерной матрицей//Высокомолекулярные соединения. - 1984. - Т.26(А). - №7. – С. 1400-1404.
153. Ранней М., Бергер С, Мареден И. Силановые апреты в композитах с порошковыми минеральными наполнителями. В кн. Композиционные материалы. Поверхности раздела в полимерных композитах/ Пер.с англ. под ред. Г.М. Гуняева. - М.: Мир, 1978. - С. 140-180.
154. Магомедов Г.М. Межфазные явления и релаксационные переходы в полимерных композитах. Фазовые переходы, критические и нелинейные явления в конденсированных средах/Сборник трудов Международной конференции. - Махачкала, 2004. - С. 28-31.
155. Fedorova V.N., Magomedov G.M., Zelenev J.V. Relaxations processes in polymerverbunden//Plaste und Kautschuk. - 1979. - V.27. - №6. - P. 35-37.
156. Султанаев Р.М., Хозин В.Г., Воскресенский В.А., Куренков М.С. Молекулярное движение в граничных слоях эпоксидных полимеров//Высокомолекулярные соединения. - 1975. Т.17(Б). - С. 856 –860.
157. Липатов Ю.С. Физико- химия наполненных полимеров.- Киев: Наукова думка, 1967.- 233с.

- 158.Липатов Ю.С., Росовицкий В.Ф., Бабич В.Ф. Влияние наполнителя на спектры времен релаксации наполненных полимеров//ДАН СССР. - 1975.- Т.220. - № 6. – С. 1368 –1371.
- 159.Згаевский В.Э. Теоретическое описание вязкоупругого поведения наполненной полимерной системы. Деп. ВИНТИ. – 1970. - №1691-70.
- 160.Термодинамические и структурные свойства граничных слоев полимеров/ Под ред. Ю.С.Липатова. - Киев: Наукова думка, 1976.- 159 с.
- 161.Липатов Ю.С., Сергеева Л.М. Адсорбция полимеров. – Киев: Наукова думка, 1972. - С.153-156.
- 162.Файнерман А.Е., Липатов Ю.С., Майстерук В.К. О влиянии энергии взаимодействия на границе раздела фаз на гибкость и плотность упаковки полимерных цепей//ДАН СССР. - 1969. - Т.188. - №1. –С. 152-154.
- 163.Русанов В.И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. - М.: Наука, 1968. –С. 27-32.
- 164.Липатов Ю.С., Привалко В.А.Стеклование в наполненных полимерных системах//Высокомолекулярные соединения. –1972. –Т.14(А).- №11. – С.1643.
- 165.Привалко В.П., Липатов Ю.С., Керча Ю.Ю., Мозжухин Л.В. Калориметрическое исследование наполненных линейных полиуретанов//Высокомолекулярные соединения.- 1971. - Т.13 (А).- №1. – С.103-106.
- 166.Сагалаев Г.В., Симонов-Емельянов И.Д., Бабакова Л.Н. Характеристики межфазного слоя в наполненных полимерных системах//Пластические массы.- 1974. - №2. – С.51-53.
- 167.Чеснокова Н.А., Тодосийчук Т.Т., Сергеева Л.М. и др. В сб. Гетерогенные полимерные материалы.- Киев: Наукова думка, 1973. - С. 96.
- 168.Сагалаев Г.В., Симонов-Емельянов И.Д. Оценка свойств межфазного слоя в наполненных полимерных системах// Пластические массы. - 1973. -№2. – С. 48.
- 169.Малинский Ю.М. Исследование области физико- химии гетерогенных полимерных систем/ Автореф. дис. док. хим. наук. – М., 1970.

- 170.Егоров Ю.П., Мойся Е.Г., Арьев М.А. Метод электронного зонда в исследовании полимеров//Теоретическая и экспериментальная химия. - 1967.- Т.3. - №6.- С. 772-785.
- 171.Мойся Е.Г., Егоров Ю.П. К вопросу о применении метода «электронного зонда» для определения плотности полимеров//Теоретическая и экспериментальная химия. - 1967.- Т.2 - №1. – С. 131-135.
- 172.Липатов Ю.С., Перепелицына Л.Н., Бабич В.Ф. Моделирование механических релаксационных свойств связующего гибридного типа с градиентом состава и свойств//Механика композитных материалов.- 1986. -№4. – С. 585-589.
- 173.Домашнева Г.С., Кузуб Л.И., Никитина О.В., Распопова Е.Н.,Иржак В.И. Сорбция компонентов эпоксидного связующего арамидными волокнами//Механика композитных материалов.- 1987. - №6. – С.1077- 1081.
- 174.Липатов Ю.С. Микрогетерогенность в многокомпонентных полимерных системах//Высокомолекулярные соединения. - 1975.- Т.17(А).- С. 2358.
- 175.Улитин, Н.В. Некоторые вязкоупругие свойства плотносшитых сетчатых полимеров. Теоретический расчет / Н.В. Улитин, Т.Р. Дебердеев, Р.Я. Дебердеев // Пластические массы. – 2012. – № 2. – С. 34-39.
- 176.G.V.Kozlov, G.E. Zaikov. Structure and Propertiens of Crosslinked Polymers// Монография. Shawbury: SMITHERS I SMITHERS. – 2011. – 492 p.

ГЛАВА 2. РЕЛАКСАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА СЕТЧАТЫХ ПОЛИМЕРОВ

2.1. Релаксационные свойства густосетчатых полимеров

Эпоксидные полимеры ЭД- 20, 6ЭН и ЭТФ различаются содержанием эпоксидных групп и химическим строением (табл. 2.1), что должно отразиться на их структуре и вязкоупругом поведении.

Представленные на рис. 2.1 зависимости $\text{tg}\delta(T)$ и $E'(T)$ показывают различие вязкоупругих свойств полимеров в зависимости от строения олигомера. Наиболее высокую степень сшивания имеет полимер 6ЭН ($n=3.6 \cdot 10^{+3}$ кмоль/м³), наименьшую 5-211Б ($n=1,9 \cdot 10^{+3}$ кмоль/м³), а ЭТФ - ($n=2,35 \cdot 10^{+3}$ кмоль/м³). Большие величины степени сшивания отвержденных полимеров 6ЭН и ЭТФ, вероятно, обусловлены наличием в их олигомерах большого числа эпоксидных групп, через которые происходит образование пространственной сетки химических связей при их взаимодействии с функциональными группами отвердителя 211Б. Соответственно степени сшивания располагаются в следующем порядке и температуры α -процессов релаксации. Чем выше концентрация молей n , тем размеры кинетических сегментов меньше. Об этом свидетельствуют величины максимальных значений механических потерь в главной α -релаксационной области: $\text{tg}\delta_m(5-211Б) > \text{tg}\delta_m(ЭТФ) > \text{tg}\delta_m(6ЭН)$.

Проявляющиеся вблизи температур 193К и 233К локальные γ и β - релаксационные переходы для менее сшитого полимера 5-211Б смещены в сторону более высоких температур по сравнению с 6ЭН и ЭТФ.

Увеличение степени сшивания эпоксидного полимера сдвигает область проявления кооперативных α - релаксационных процессов (сегментальных) в сторону высоких температур, а локальных γ - и β - в сторону низких температур, т.е. наблюдается удаление локальных и сегментальных процессов на температурной оси друг от друга. В случае уменьшения степени сшивания полимера наблюдается обратная картина: локальные и сегментальные релаксационные процессы сближаются на температурной оси.

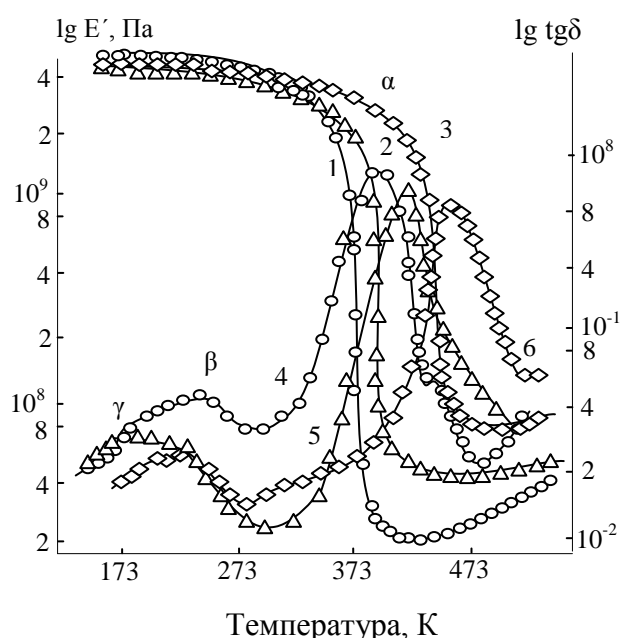


Рис. 2.1. Температурная зависимость динамического модуля упругости E' (1,2,3) и тангенса угла механических потерь $\text{tg}\delta$ (4,5,6) полимеров ЭДТ-10 (1,4), 6ЭН (2,5) и ЭТФ (3,6).

Обнаруженное явление, по-видимому, обусловлено тем, что в стеклообразном состоянии с уменьшением степени сшивания усиливается межмолекулярное взаимодействие. Это и приводит к повышению температур проявления локальных процессов.

При этом главный релаксационный процесс проявляется при более низких температурах, поскольку сам процесс стеклования обусловлен существенным уменьшением межмолекулярного взаимодействия. Чем меньше степень сшивания полимера, тем ниже температура стеклования.

С целью определения влияния строения олигомеров на молекулярную подвижность дополнительно структурированных сшитых полимеров проводили термообработку полимеров ЭТФ и 6ЭН при 473К, а 5-211Б при 453К в течение различных времен (до 100 часов). При этих температурах, превышающих температуру стеклования полимеров, проявляется молекулярная подвижность на уровне локальных и сегментальных процессов. В то же время при этом не происходит существенные деструкционные процессы. Об этом свидетельствуют постоянство значений плотностей и незначительные потери массы полимера при термообработке. Так поте

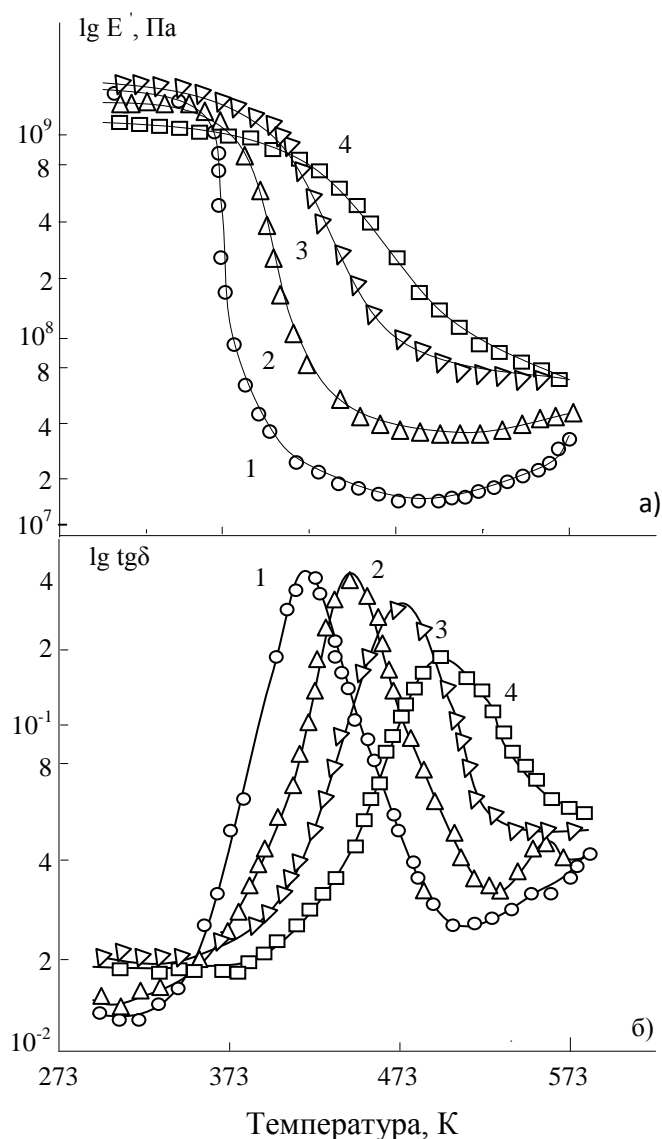


Рис. 2.2 . Температурная зависимость E' (а) и $\text{tg}\delta$ (б) образцов полимера ЭТФ (100 м.ч. ЭТФ + 30м.ч. 211): исходного – 1, термообработанных при 573К в течение 12 час. – 2, 56 час. – 3, 100 час. – 4.

ри массы ЭТФ при термообработке в течение 100 часов составляет $0.025 \text{ \%}/\text{см}^2$, а для 6ЭН- $0.033 \text{ \%}/\text{см}^2$. Общие закономерности изменения свойств исследованных полимеров на примере ЭТФ, отвержденного 30мас.% отвердителя, близкому к стехиометрическому составу, представлены на рис.2.2.

С увеличением времени термообработки ЭТФ область α -перехода значительно смещается в сторону высоких температур от 413К для исходного до 503К для термообработанного в течение 100 часов. Механические потери в области проявления сегментальной подвижности уменьшаются. Аналогичная температурная

зависимость $\text{tg}\delta(T)$ наблюдается и для полимеров отвержденного 20-ЭТФ(20) и 40-ЭТФ(40) массовыми частями отвердителя. Причем термообработка (т/о) значительно влияет на такие характеристики как $\text{tg}\delta_m$ и T_m ЭТФ, отвержденного малыми количествами отвердителя. Так, например, T_m ЭТФ-20 возрастает от 368 до 503К. Эти же характеристики для ЭТФ (40) принимают значения 428 и 503К, а $\text{tg}\delta_m$: 0.55 и 0.24 соответственно. Независимо от количества отверждающего агента для всех ЭТФ конечная величина $T_m=503\text{К}$.

Энергия активации процесса α -релаксации возрастает, а молекулярная масса между сшивками ЭТФ уменьшается с увеличением времени т/о. Особенно резко это проявляется для ЭТФ отвержденного малыми концентрациями отвердителя (рис.2.3). Длительная т/о нивелирует различие в структуре и релаксационных свойствах полимера, отвержденного различным количеством отвердителя.

На основе анализа экспериментальных данных можно заключить, что заданных вязкоупругих и релаксационных характеристик можно достичь, варьируя временем термообработки и содержанием отверждающего агента. Т.е. малые концентрации отвердителя и большие времена т/о дают тот же результат, что большие концентрации отвердителя и малые времена т/о (рис.2.3). Обнаружено проявление суперпозиции вида: концентрация отвердителя - время термообработки.

Аналогичное изменение плотности пространственной сетки химических связей и обусловленное этим изменение релаксационных свойств при термообработке образцов наблюдается и для полимера 5-211Б, отвержденного различным количеством 211-Б. Заданного свойства полимера 5-211Б (в пределах экспериментально наблюдаемых) можно достигнуть введением малого количества отвердителя и дальнейшей длительной термообработкой отвержденного полимера или же отверждением большим количеством отвердителя и т/о в течение малого промежутка времени при температурах, превышающих температуру стеклования исходного полимера. Таким образом, для полимера 5-211Б также выполняется суперпозиция вида: концентрация отвердителя - время т/о. Характер изменения динамического модуля упругости с температурой (рис.2.2.а, 2.4.) подтверждает описанные в [1,2] "аномальную" зависимость E' от густоты химических связей полимера ЭТФ и 6ЭН.

Нами обнаружена "аномальная" зависимость тангенса угла механических потерь $\operatorname{tg}\delta$ от степени сшивания, явно проявляющаяся для отвержденного малыми концентрациями отвердителя ЭТФ (в данном случае 20 и 30 м.ч.), у которых степень сшивания невелика (рис. 2.2.б). В стеклообразном состоянии ниже 373К $\operatorname{tg}\delta$ тем ниже, чем меньше густота сетки химических связей. Это можно объяснить тем, что межмолекулярное взаимодействие больше у менее сшитых полимеров и вследствие этого заторможена молекулярная подвижность. В случае высокой степени сшивки полимера (в данном случае для ЭТФ (40)), установленная для ЭТФ (20) и для ЭТФ (30) "аномалия" E' не наблюдается. Это подтверждается также зависимостью E' полимеров 5-211Б и 6ЭН. В стеклообразном состоянии E' исходного полимера больше, чем у термообработанного, хотя и меньше у первого. В то же время E' термообработанных образцов во всем исследованном интервале температур тем больше, чем выше степень сшивания, т.е. отсутствует "аномальная" зависимость E' (n).

Поскольку все основные свойства сшитых полимеров зависят от густоты химических связей и их природы, было рассмотрено влияние степени сшивания на релаксационные свойства полимера 5-211Б (рис.2.5). Динамический модуль упругости и температура механического стеклования возрастают, а эффективное время релаксации уменьшается пропорционально величине степени сшивания вплоть до $n = 6 \cdot 10^3 \text{ кмоль/м}^3$. При дальнейшем возрастании n характеристики E' , T_m и τ практически изменяются незначительно, что, вероятно, связано с изменением структуры и напряженного состояния полимера, обусловленных деструкционными процессами, которые возможны при достижении таких высоких степеней сшивания в процессе т/о (100 часов при 453К). Уменьшение τ с ростом n можно объяснить изменением размеров кинетических сегментов, совместно со сдвигом температурной области "размораживания" сегментальной подвижности в сторону высоких температур при увеличении густоты химических связей.

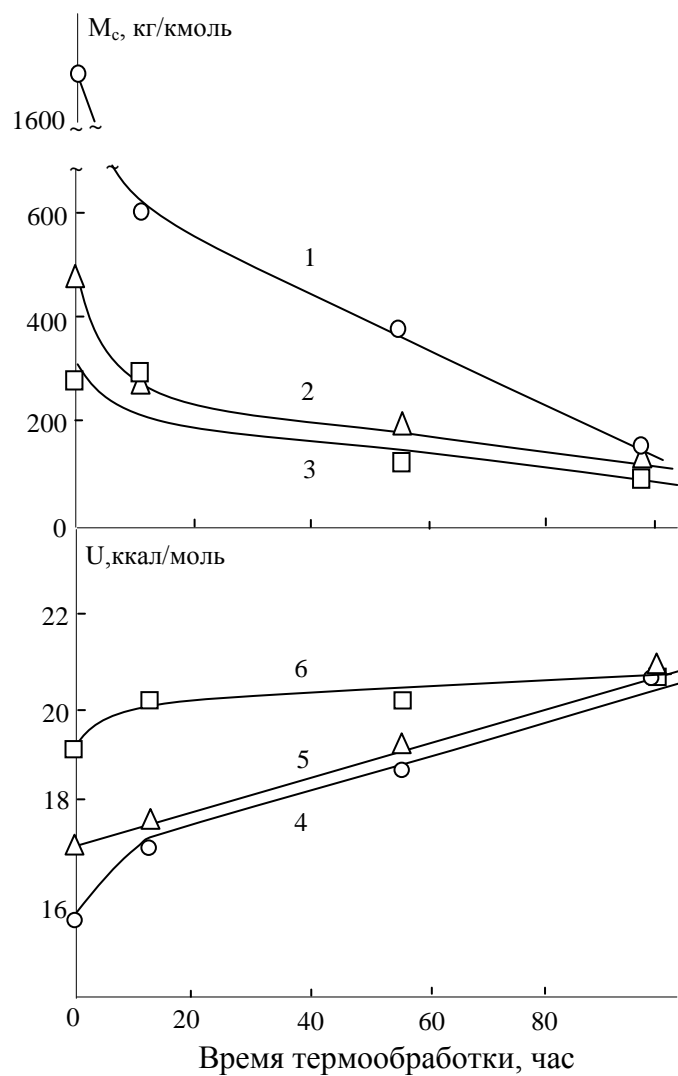


Рис.2.3. Зависимость молекулярной массы между химическими сшивками M_c (1,2,3) и энергии активации и (4,5,6) полимера ЭТФ, отвержденного 20 – (1,4), 30 – (2,5) и 40 (3,6) массовыми частями олигомера 211, от времени термообработки при 473К.

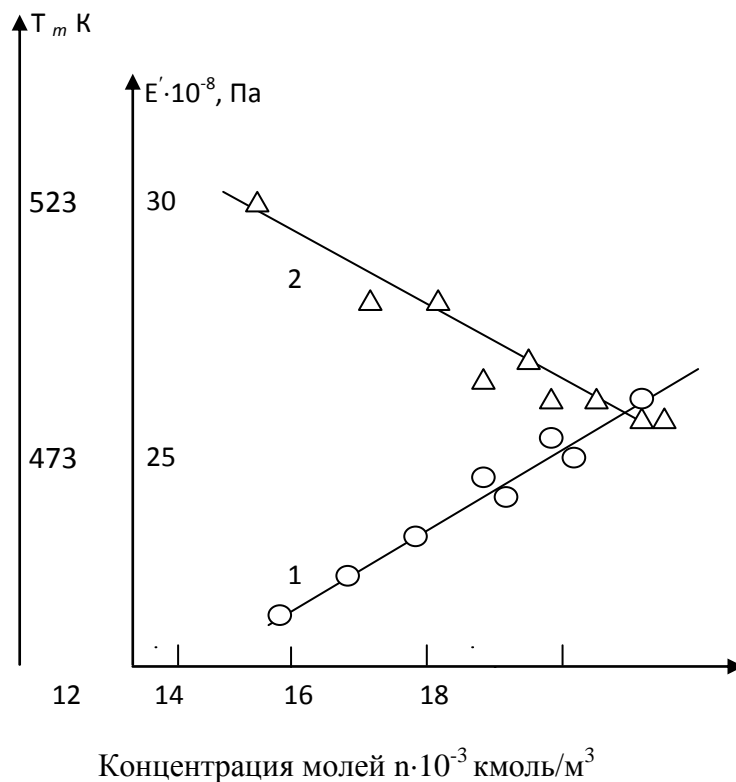


Рис.2.4. Зависимость температуры механического стеклования T_T - 1, динамического модуля упругости E' - 2 эпоксиноволачного полимера 6ЭН от концентрации молей.

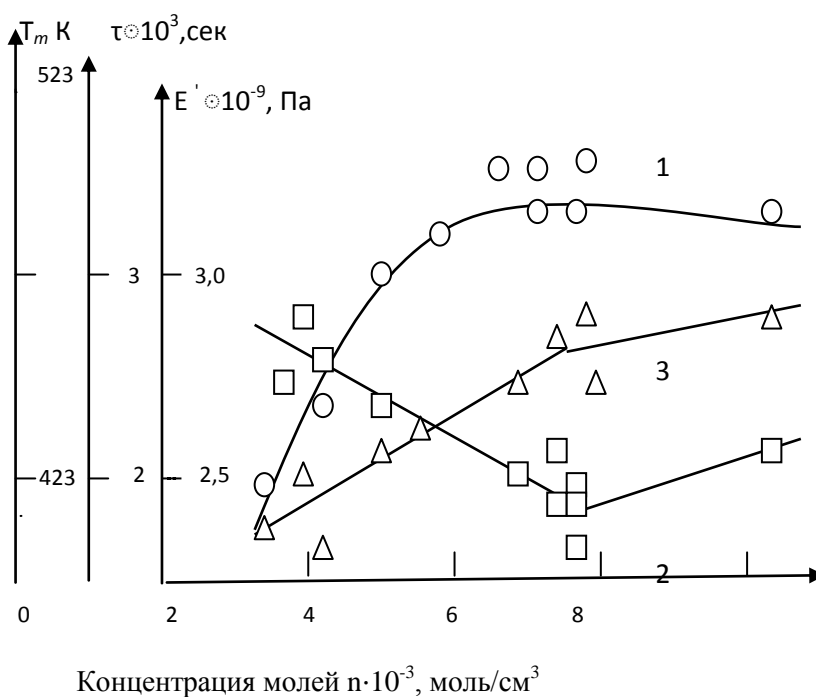


Рис. 2.5. Зависимость динамического модуля упругости E' -1, эффективного времени релаксации $\tau_{эф}$ -2 и температуры механического стеклования T_T -3 полимера 5-211Б от концентрации молей.

2.2. Исследование влияния степени структурирования на вязкоупругие свойства эпоксидных полимеров с применением метода математического планирования эксперимента

Среди множества различных технологических факторов, влияющих на структуру и свойства сетчатых полимеров наиболее распространенным удобным и широкоприменяемым методом является превращение олигомера в полимер с использованием различного количества структурирующего агента и дальнейшая т/о при различных температурно- временных режимах. Конечные характеристики зависят от большого числа факторов: природы и соотношения олигомера и отвердителя, температуры и времени т/о и др. Исследование влияния каждого из факторов и их совокупности на структуру и свойства полимеров требует большого числа экспериментов, что связано со значительными затратами времени и материалов. Поэтому в последние годы широкое распространение получили статистические методы планирования экспериментов [3,4], позволяющие заменить интуитивный подход научно- обоснованной программой проведения экспериментального исследования и при минимальном количестве опытов исследовать влияние различных факторов на структуру и свойства полимерных материалов.

В связи с этим проведено исследование влияния степени структурирования на вязкоупругие свойства эпоксисовлачного (6ЭН), эпокситрифенольного (ЭТФ) и эпоксидианового (ЭД-20), отвержденных разным количеством анилинофенолоформальдегидных олигомеров 211 и 211-Б, с применением метода математического планирования эксперимента.

Основные задачи исследования предусматривали следующее:

- Изучение влияния количества отвердителя и времени термообработки на вязкоупругие свойства полимеров и определение степени эффективности влияния каждого фактора.
- Определение связи между характеристиками структуры и релаксационными свойствами полимеров.

Для обработки экспериментальных данных использовалась модель в виде полинома второго порядка:

$$Y = \epsilon_0 + \sum_{i=1}^n \epsilon_i X_i + \sum_{i=j=1}^n \epsilon_j X_i X_j \quad (2.1)$$

где Y - исследуемый параметр; X_i, X_j - переменные факторы; b_i, b_j, b_{ij} - коэффициенты.

Для построения модели были использованы результаты исследования влияния содержания отвердителя (фактор X_1) и времени т/о (фактор X_2) на вязкоупругие свойства полимеров 6ЭН, ЭТФ и 5-211Б при варьировании факторов на трех уровнях. В результате обшета матриц планирования эксперимента на компьютере были получены математические модели типа (2.1), описывающие зависимость структуры и свойств полимеров от содержания отвердителя (X_1) и времени т/о (X_2). Они позволяют указать соотношения факторов, необходимые для достижения максимального и минимального значений характеристик или сохранения необходимого уровня показателей, или их изменения в требуемых пределах.

Контурные кривые E'_{T_m-100} , $tg\delta_m$, n , T_m в первом приближении представляют собой сечения эллипсоида, угол большей оси которого по отношению к координатным осям $OX_1 X_2$ изменяется в зависимости от исследуемой модели (рис. 2.6). Основной характеристикой структуры сетчатых полимеров является концентрация молей между узлами связей n . Поэтому, используя математические модели (3.1) контурные кривые для характеристик E'_{T_m-100} , $tg\delta_m$, T_m и n , был проведен анализ связи между свойствами и структурными характеристиками полимеров. Для этого были найдены корреляционные уравнения, описывающие изменения динамических свойств при изменении n , X_1 и X_2 :

$$E'_{T_m-100} 10^{-8} = n + 293 - 0,5X_1 - 7,7X_2 + 25,5X_1^2 + 21,3X_2^2 - 8,8X_1X_2 \quad (2.2)$$

$$tg\delta_m = n - 0,043 + 0,0056X_1 + 0,047X_2 + 0,212X_1^2 + 0,073X_2^2 - 0,047X_1X_2 \quad (2.3)$$

$$T_m = n + 207 + 24X_1 + 91X_2 - 13X_1^2 - 28,3X_2^2 - 7,3X_1X_2 \quad (2.4)$$

$$n = 19 + 2X_1 + 0,6X_2 - 4X_1^2 - 4,7X_2^2 + 0,7X_1X_2 \quad (2.5)$$

Представленные на рисунке 2.7 зависимости динамического модуля упругости (E'_{T_m-100}) и температуры T_m от фактора X_2 показывают качественное подобие поведения моделей и реальных эпоксиноволачных полимеров при изменении времени их т/о.

Особенно хорошее совпадение наблюдается для экспериментальной и расчетной кривых зависимости $T_m(X_2)$.

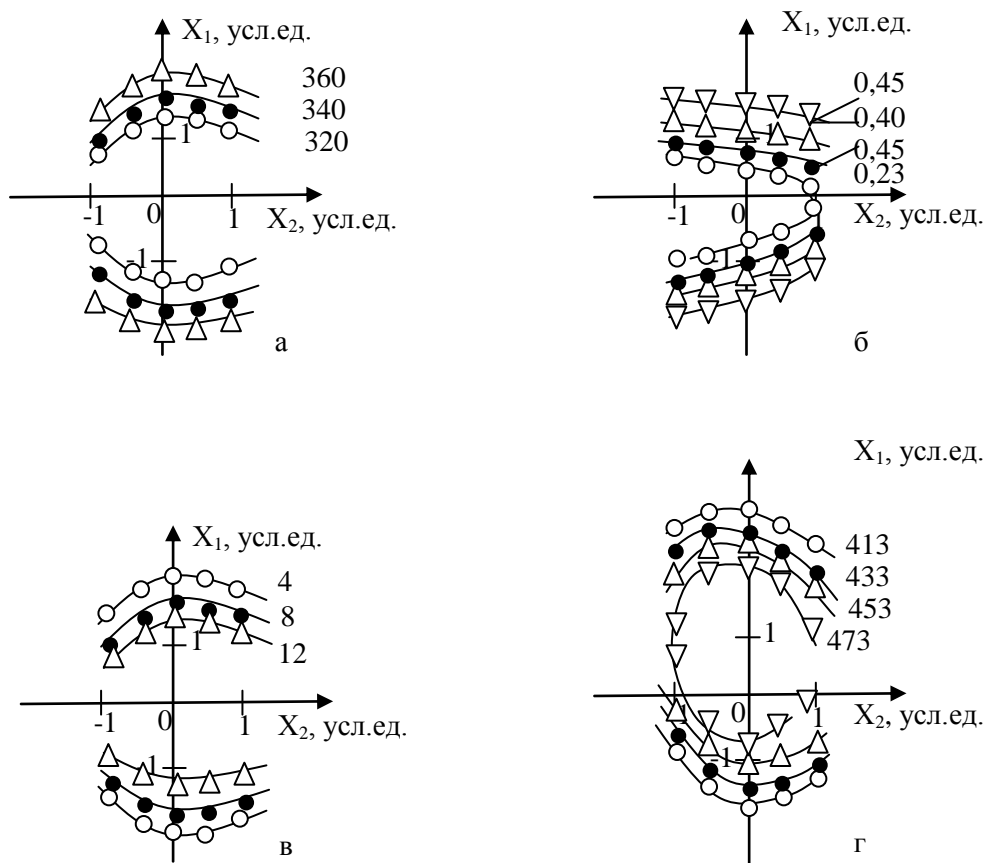


Рис. 2.6. Контурные кривые динамического модуля упругости

E'_{T_m-100} (а), максимального значения тангенса угла механических потерь $\tan \delta_m$ (б), концентрации молей ν (в) и температуры механического стеклования T_m (г) эпоксиноволачного полимера бЭН в зависимости от содержания отвердителя (фактор X_1) и времени термообработки (фактор X_2). (Цифры у кривых показывают уровни значений: а) $E'_{T_m-100} \cdot 10^{-7}$ Па; б) $\tan \delta_m \cdot 10^2$; в) ν , моль/ m^3 ; г) T_m , К).

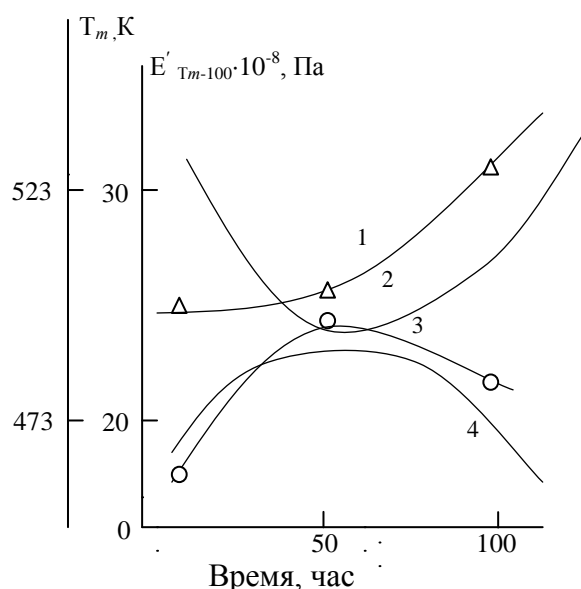


Рис. 2.7. Зависимость температуры механического стеклования T_m (1,2) и динамического модуля E'_{Tm-100} (3,4) полимера 5-211Б от времени прессования: экспериментальные (1,3), математические модели (2,4)

Применение методов математического планирования эксперимента для изучения влияния различных факторов на релаксационные свойства и установления связи между динамическими вязкоупругими свойствами и структурными параметрами полимеров является перспективным для получения конструкционных полимерных материалов с заданными свойствами.

2.3. О связи между релаксационными и прочностными свойствами полимерных материалов

Разрушение полимерных материалов происходит в результате роста одной или нескольких трещин, возникающих на дефектах. В зависимости от температурно-временных условий испытаний наблюдается значительное разнообразие механизмов разрушения, обусловленных релаксационными явлениями, протекающими на различных уровнях структуры полимера от звена и сегмента макромолекул до надмолекулярных образований. Согласно [189], протекающие вблизи вершины растущей трещины релаксационные процессы уменьшают скорость роста трещины по двум причинам: 1) процессы пластической, высокоэластической и вынужденной эластической деформации снижают концентрации напряжений в вершине растущей трещины; 2) ориентация полимера, происхо-

дящая перед вершиной трещины, приводит к уменьшению потенциального флуктуационного объема, в котором происходит разрыв связи при тепловой флуктуации. На взаимосвязь прочностных свойств полимеров и процессов молекулярной релаксации, определяющей комплекс свойств, указывается в работах [2,5-10,14,15]. Между сравнительной прочностью σ и динамическими механическими характеристиками E' и δ вязкоупругих материалов установлена [11,12] следующая зависимость:

$$\frac{\sigma_1}{\sigma_2} = \left(\frac{E_1 \cdot \delta_2}{E_2 \cdot \delta_1} \right)^m \quad (2.6)$$

где E' - динамический модуль упругости; δ - логарифмический декремент затухания; m - постоянная. Аналогичное соотношение между σ и E было получено аналитически [12] при исследовании уравнения последствия Больцмана. Действительно, для полиэтилентерефталатной пленки, подвергнутой одноосной ориентации при 90С, между разрушающим напряжением при растяжении и динамическим модулем упругости была установлена линейная зависимость [1]:

$$\sigma = \kappa E + b \quad (2.7)$$

где κ - угловой коэффициент, постоянная. Для ПЭТФ $\kappa = 0.032$.

Анализ данных по изменению разрушающего напряжения при изгибе $\sigma_{изг}$, динамического модуля упругости E' и тангенса угла механических потерь $\tan \delta$ образцов: ЭДТ-10 + АГМ-3 при изменении температуры испытания показывает, что соотношение (2.7) выполняется при отрицательном κ (рис.2.8). В стеклообразном состоянии прочность при изгибе $\sigma_{изг}$ тем выше, чем больше величина $\tan \delta$ и чем ниже значение E' . Чем больше молекулярная подвижность в данном случае, характеризуемая величиной $\tan \delta$ в полимере, тем более ускоренно протекают релаксационные процессы, которые приводят к снижению перенапряжений в вершине растущей трещины к изменению кинетики процесса разрушения. Тенденция к уменьшению прочности при изгибе с увеличением E' можно объяснить уменьшением подвижности кинетических единиц цепей полимера с возрастанием внутри- и межмолекулярного взаимодействия, которые и определяют величину E' .

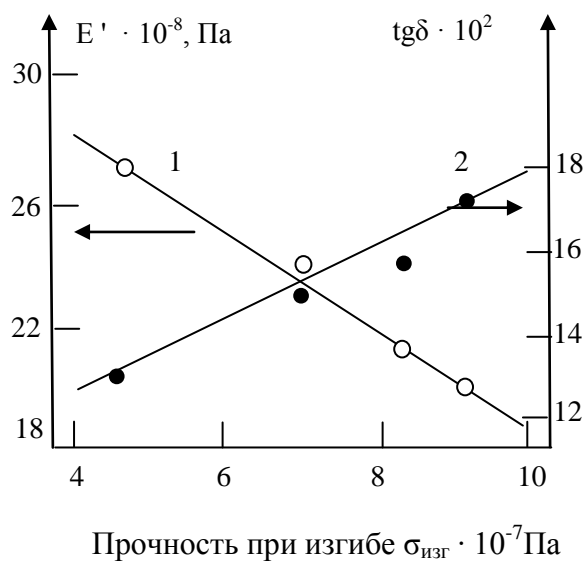


Рис. 2.8. Связь между динамическим модулем упругости E' (1) и тангенсом угла механических потерь $\text{tg} \delta$ (2) с прочностью при изгибе $\sigma_{изг}$ системы ЭДТ-10+АГМ-3.

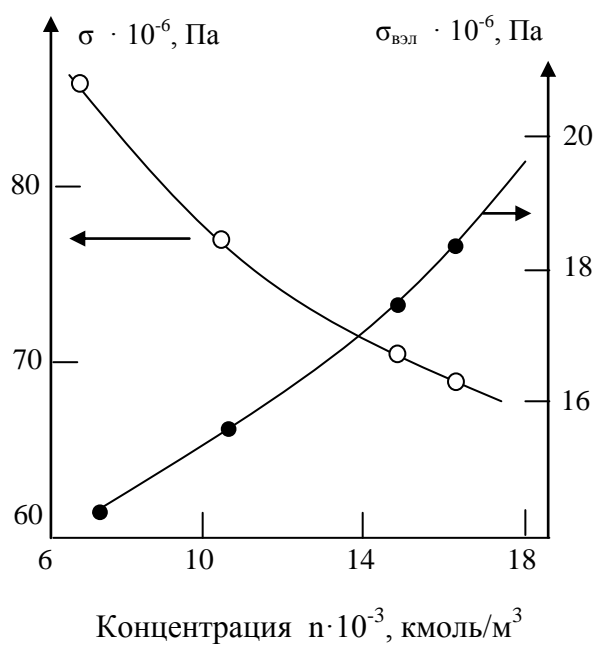


Рис. 2.9. Зависимость прочности при изгибе эпоксиповолочного полимера 6ЭН в стеклообразном (1) и высокоэластичном (2) состояниях от концентрации молей.

В высокоэластическом состоянии (при температурах испытания 423-473К) наблюдается изменение σ пропорционально E' . Чем выше густота пространственной сетки химических связей, характеризующая величиной $E'_{\text{вэл}}$ при 473К, тем больше величина прочности разрушающего напряжения при изгибе. Такую зависимость $\sigma \sim E'_{\text{вэл}}$ при высоких температурах можно объяснить тем, что все свойства полимера в высокоэластическом состоянии, в основном, обусловлены химическими связями.

Исследование прочностных и динамических вязкоупругих свойств полимерной системы ЭДТ-10+АГМ-3 также показало, что в стеклообразном состоянии с увеличением динамического модуля упругости E' прочность $\sigma_{\text{изг}}$ пропорционально уменьшается (рис.2.8). В то же время между $\sigma_{\text{изг}}$ и $\text{tg}\delta$ существует практически линейная зависимость, т.е. с ростом величины $\text{tg}\delta$ возрастает $\sigma_{\text{изг}}$.

Наиболее интересным результатом, полученным при исследовании образцов полимера 6ЭН является возрастание $\sigma_{\text{изг}}$ с уменьшением степени сшивания в стеклообразном состоянии (рис.2.9). На основе проведенных исследований можно заключить: чем выше густота химических связей полимера, тем прочность при изгибе в стеклообразном состоянии меньше, а в высокоэластическом состоянии больше. Обнаружена "аномальная" зависимость прочности при изгибе эпоксидных полимеров в стеклообразном состоянии в зависимости от степени сшивания [13].

Литература

1. Перепечко И.И. Акустические методы исследования полимеров. - М.: Химия, 1973. - 295с.
2. Магомедов Г.М. Особенности релаксационных свойств волокнистых, слоистых, гибридных и дисперсно-наполненных полимерных композитов. Дис. доктора физ.- мат. наук.- М., 2005.
3. Теоретические основы планирования экспериментальных исследований/ Под общей ред. Круга Г.К. - М.: МЭИ, 1973.
4. Налимов В.В., Чернова Н.А. Статистические методы планирования экстремальных экспериментов. - М.: Наука, 1965.
5. Бартенев Г.М., Зуев Ю.С. Прочность и разрушение высокоэластических материалов. - Л.: Химия, 1964.

6. Регель В.Р., Слуцкер А.И., Томашевский Э.Е. Кинетическая природа прочности твердых тел. - М.: Наука, 1974. - С. 519-533.
7. Смирнов Ю.Н., Иржак В.И., Розенберг Б.А. О связи между прочностными и релаксационными свойствами эпоксидных сетчатых полимеров// Высокомолекулярные соединения. – 1983. - Т.25(Б). - №12. – С. 914-916.
8. Прут Э.В. Деформативно- прочностные свойства эпоксидных матриц в стеклообразном состоянии//Высокомолекулярные соединения. – 1984. - Т.26(Б). - №7 С. 534-537.
9. Тополкараев В.А., Павлова А.К., Старцев В.Н., Берлин Ал. Ал., Прут Э.В., Зеленецкий А.Н., Огарев В.А., Ениколопан Н.С. Влияние температуры на прочностные и деформативные характеристики сетчатых полимеров на основе эпоксидных олигомеров//Высокомолекулярные соединения. – 1979. - Т.21(А). - №2. - С. 299-303.
10. Тополкараев В.А., Кнунянц М.И., Берлин Ал. Ал., Зеленецкий А.Н., Прут Э.В., Ениколопан Н.С. Деформативно- прочностные свойства эпоксидных связующих при температурах выше температуры перехода T_g // Механика композитных материалов. – 1981. - №2. - С. 195-199.
11. Малмейстер А.К. Упругость и неупругость бетона. - Рига: АН Латв.ССР, 1987.
12. Гершберг М.В., Илюшин С.В., Смирнов В.И. Неразрушающие методы контроля судостроительных стеклопластиков. - Л.: Судостроение, 1971. - С. 138-152.
13. Магомедов Г.М., Зеленев Ю.В. Механические релаксационные свойства армированных полимеров при низких температурах// Acta Polymerica.- 1979. - Т.30. - №12. - С. 750-753.
14. Магомедов Г.М. Козлов Г. В. Синтез, структура и свойства сетчатых полимеров и нанокompозитов на их основе/ Монография. Москва.: Академия естествознания. – 2010. – 459 с.
15. G.M. Magomedov, G.V.Kozlov, G.E. Zaikov. Structure and Properties of Crosslinked Polymers// Монография. Shawbury: SMITHERS I SMITHERS. – 2011. – 492 p.

ГЛАВА 3. РЕЛАКСАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА СТЕКЛОПЛАСТИКОВ

3.1. Анизотропия релаксационных и упругих свойств волоконистых композитов

Волокнистые полимерные композиты являются анизотропными системами. Это обусловлено, прежде всего анизотропией самого волокнистого наполнителя. В зависимости от структуры армирующего наполнителя, его расположения в полимерной матрице, направления вырезки образцов и приложения нагрузки наблюдается различная степень анизотропии. Экспериментальное исследование анизотропии структуры и релаксационных свойств полимерных композитов является не до конца решенной актуальной научной задачей [13-16].

В работе приведены результаты исследования анизотропии механических релаксационных свойств композитов на основе стеклянных, углеродных и органических волокон. В качестве полимерных матриц использованы густосетчатые эпоксидные ЭДГ-10 и эпоксифенольные 5-211БН полимеры. Изучение релаксационных свойств проводилось методами вынужденных изгибных и свободных крутильных колебаний в широком интервале температур 120—600К и диапазоне частот 10^{-2} - 10^3 Гц. Для изучения анизотропии образцы вырезались в различных направлениях по отношению к оси армирующих волокон и деформировались при различных углах φ между осями армирования и направлением приложения нагрузки.

В случае исследования образцов стеклопластиков в продольном направлении ($\varphi=0^\circ$) E'_0 и $\text{tg}\delta_0$ в интервале температур 150-573К меняются незначительно. Для трансверсального направления $\varphi=90^\circ$ характерно проявление областей локальных γ - и β - процессов релаксации и сегментального α - процесса, где E' уменьшается более 10 раз (рис.3.1).

При $\varphi=0^\circ$ определяющую роль в формировании свойств композита играют армирующие волокна, проявляя, в основном, характерные для них упругие свойства. По мере увеличения угла φ роль армирующих волокон постепенно уменьшается, а роль полимер-полимерной матрицы и межфазных слоёв в формировании свойств возрастает. И, наконец, при $\varphi=90^\circ$ свойства однонаправленных

компози́тов определяются, в основном, полимерной матрицей и граничными слоями, а также адгезионным сцеплением между компонентами. При высоких степенях наполнения вся матрица переходит в межфазный слой и для оценки его структурных характеристик можно воспользоваться формулой (3.2). Чем больше величина $E'_{\text{вэл}}$ композита для $\varphi=90^\circ$, тем больше степень сшивания межфазных слоёв и полимерной матрицы. Таким образом, предложена методика определения структурных характеристик ПМ и МФС.

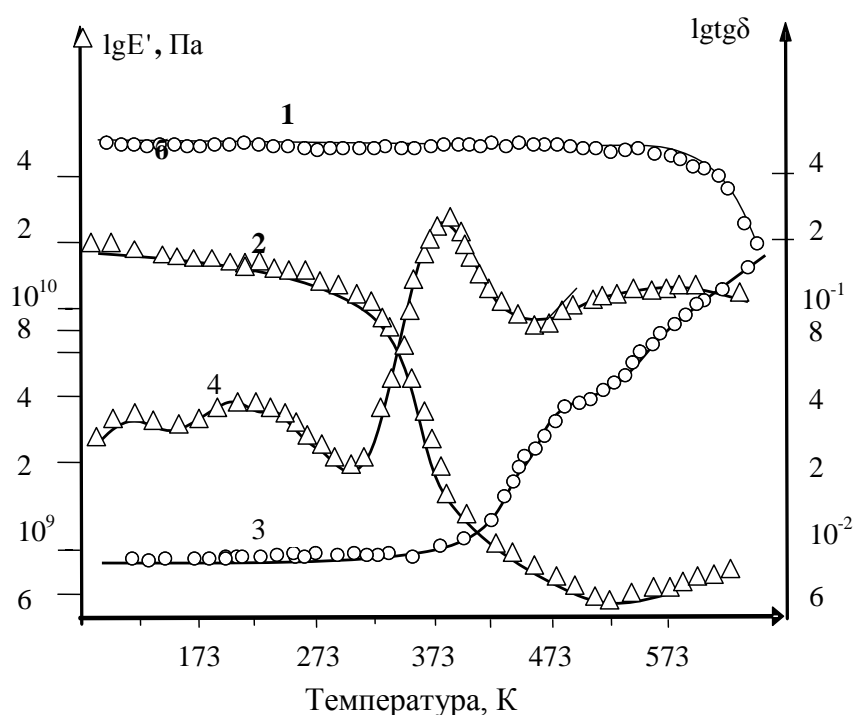


Рис.3.1. Температурная зависимость E' (1,2) и $\text{tg}\delta$ (3,4) стеклопластика на основе ЭДТ-10 стекловолокон ВМ-1 замасливателя на основе АГМ-9 в направлениях: продольном (1,3), трансверсальном (2,4).

В качестве меры анизотропии свойств композитов предложено использовать отношение характеристики в направлении, параллельном армированию ($\varphi=0^\circ$), к этой же характеристике при различных φ при заданной температуре и называть его коэффициентом анизотропии вязкоупругих свойств. Представленная на рис.3.2 температурная зависимость коэффициента анизотропии динамического модуля упругости (для $\varphi=0$ и 90°) показывает возрастание

анизотропии свойств композитов при переходе полимерной матрицы из стеклообразного в высокоэластическое состояние.

Так, отношение E'_0 / E'_{90} для однонаправленных стеклопластиков в интервале температур 120-320К, когда полимерная матрица находится в стеклообразном состоянии, изменяется незначительно. В области проявления главного α - релаксационного процесса коэффициент анизотропии стеклопластиков возрастает почти в 20 раз, а углепластиков - более чем в 4 раза. Такое поведение свойств связано с изменением вклада армирующих волокон и полимерной матрицы в формирование вязкоупругих свойств композита в различных физических состояниях полимерной матрицы при переходе от $\varphi=0$ к $\varphi=90^\circ$. При $\varphi=0^\circ$ свойства композитов, в основном, определяются упругими свойствами высокомодульных углеродных, органических и стеклянных волокон. Их свойства в исследованном интервале температур 120- 600К изменяются незначительно. Следовательно, и продольные модули упругости композитов стабильны к действию высоких температур. В величину трансверсального модуля упругости композитов ($\varphi=90^\circ$) основной вклад вносит полимерная матрица, так как армирующие волокна в этом случае присутствуют в материале как недеформируемые инертные частицы.

В главной релаксационной области полимерная матрица переходит из стеклообразного в высокоэластическое состояние и ее модуль уменьшается почти на два десятичных порядка. Это и обуславливает возрастание анизотропии вязкоупругих свойств в области проявления процессов α -релаксации. Для получения информации о полимерной матрице, граничных и межфазных слоях, а также адгезионным сцеплением матрицы и волокна наиболее существенным является изучение вязкоупругих свойств однонаправленных композитов в направлении, перпендикулярном армированию [13].

В стеклообразном состоянии значение динамического модуля упругости стеклопластика в направлении, перпендикулярном армированию, превосходит E' чистого полимера в 3-4 раза, а в высокоэластическом состоянии - в 5-10 раз, а вдоль направления армирования - соответственно в 20 раз в стеклообразном и почти на два порядка в высокоэластическом состояниях.

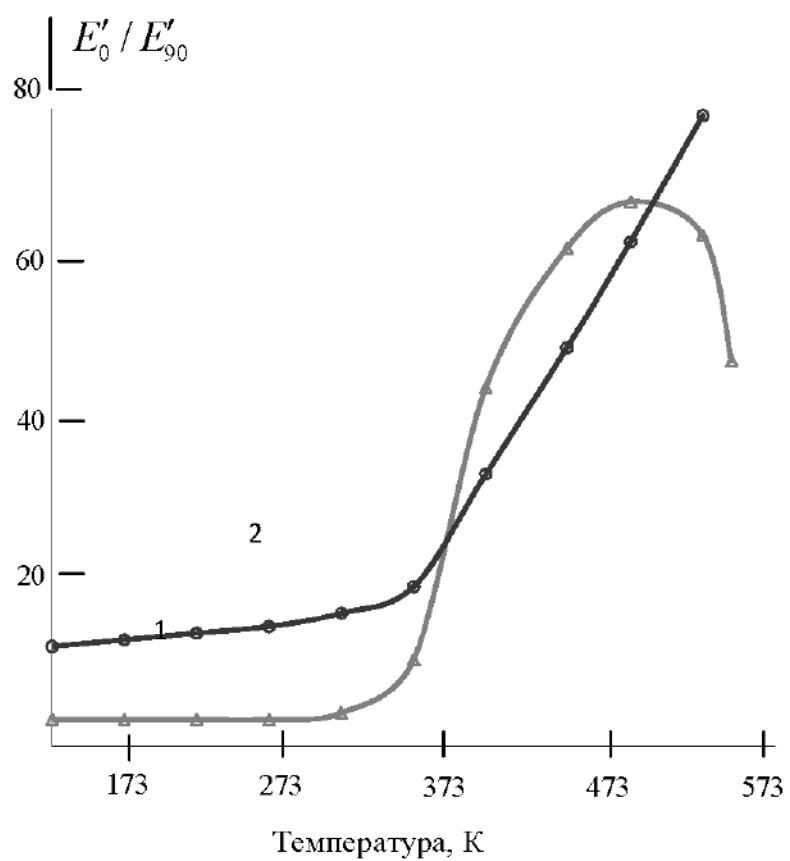


Рис. 3.2. Зависимость от температуры коэффициента анизотропии динамического модуля упругости E'_0/E'_{90} стеклопластика (1)

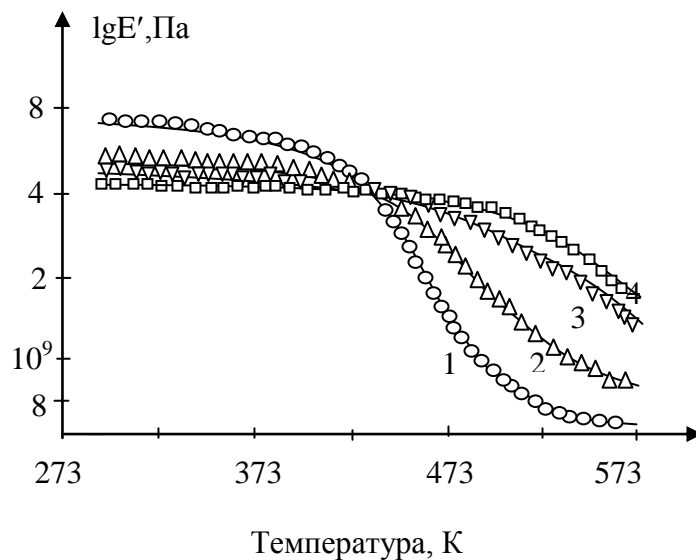


Рис.3.3. Температурная зависимость динамического модуля упругости E' образцов углепластика на основе ЭТФ: исходного – 1, термообработанных при 473К в течение времени: 12ч – 2, 56ч – 3, 100ч – 4.

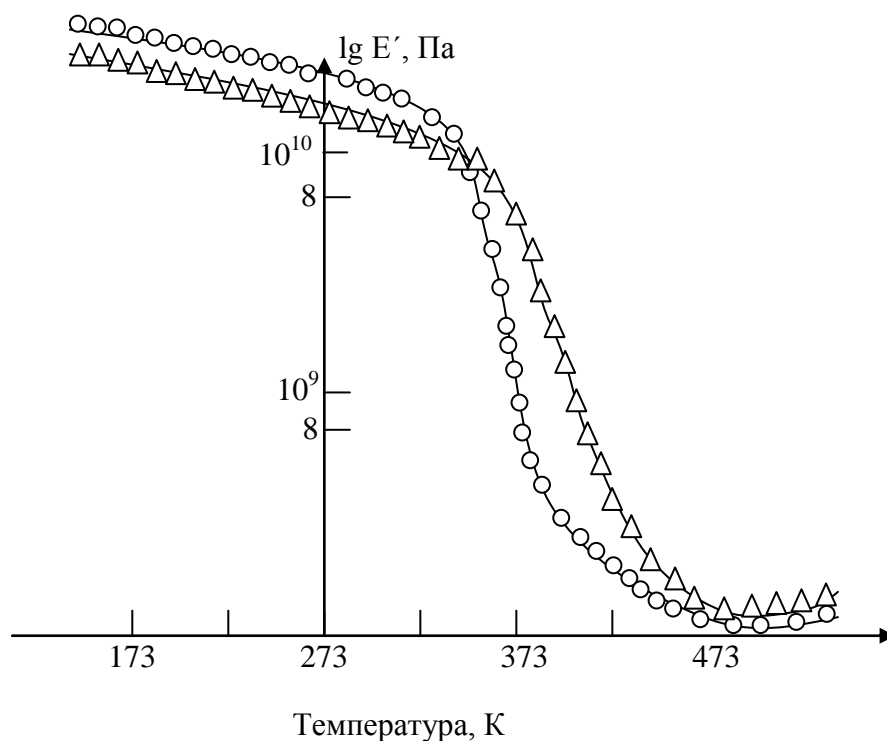


Рис.3.4. Температурная зависимость E' исходного - 1 и термообработанного при 453К в течении 3 час - 2 стеклопластиков на основе ЭДТ-10, стекловолокон ВМ-1, замасливателя на основе АГМ-3.

«Аномальная» зависимость динамического модуля упругости от степени сшивания, обнаруженная для армированных стеклянными, углеродными и органическими волокнами полимерных систем проявляется в том, что с увеличением густоты сетки химических связей полимерной матрицы E' армированного пластика уменьшается, а в высокоэластическом состоянии возрастает (рис.3.3, 3.4). Такое поведение можно объяснить [11,20] представив, что поведение армированного полимера описывается обобщенной моделью Максвелла и предложив, что плотность спектра времен релаксации $H(\tau)$ полимерной матрицы армированного пластика представляет сумму двух составляющих, одна из которых $H_1(\tau)$ описывает матрицу с максимально возможной степенью сшивания, а другая $H_2(\tau)$ - ту же полимерную матрицу, но без химических сшивок, выражение для динамического модуля упругости может быть записано в виде:

$$E' = E_{\infty} + \bar{\nu} \int_0^{\infty} \frac{H_1(\tau) \omega^2 \tau^2 d\tau}{I + \omega^2 \tau^2} + (I - \bar{\nu}) \int_0^{\infty} \frac{H_2(\tau) \omega^2 \tau^2 d\tau}{I + \omega^2 \tau^2} \quad (3.1)$$

где $\bar{\nu}$ - относительная степень сшивания полимера, E_{00} - равновесный модуль упругости, ω - круговая частота, τ - время релаксации.

В области высокоэластического состояния полимерной матрицы, когда выполняется условие $\omega\tau \leq 1$, вторым и третьим членами (4.1) можно пренебречь. Тогда

$$E'_{\text{э}} \cong E_{\infty} = \frac{3\rho RT}{M_c} = 3nRT \quad (3.2)$$

где ρ - плотность, R - универсальная газовая постоянная, T - абсолютная температура, M_c - молекулярная масса участка цепи между химическими сшивками.

Формула 4.2 показывает, что величина E' тем больше, чем больше степень сшивания n .

В стеклообразном состоянии, когда $\omega\tau \gg 1$ E_{∞} и можно пренебречь, возможны следующие случаи:

$$\int_0^{\infty} \frac{H_1(\tau) \omega^2 d\tau}{I + \omega^2 \tau^2} > \int_0^{\infty} \frac{H_2(\tau) \omega^2 \tau^2 d\tau}{I + \omega^2 \tau^2} \quad (3.3)$$

$$\int_0^{\infty} \frac{H_2(\tau) \omega^2 \tau^2 d\tau}{I + \omega^2 \tau^2} < \int_0^{\infty} \frac{H_2(\tau) \omega^2 \tau^2 d\tau}{I + \omega^2 \tau^2} \quad (3.4)$$

Если выполняется условие (3.4), тогда основной вклад в E' будет вносить третий член выражения (3.1). В этом случае с увеличением степени сшивания E' будет уменьшаться, т.е. наблюдается «аномальная» зависимость.

По величине $E'_{\text{вэл}}$ в трансверсальном направлении (3.2) предложено определять степень сшивания полимерной матрицы армированного пластика. Обнаруженная аномальная зависимость E' (ν), обусловлена сложным характером влияния густоты химической сшивки на величину межмолекулярного взаимодействия в зависимости от физического состояния полимерной матрицы композита. Увеличение числа поперечных химических связей приводит к ослаблению межмолекулярного взаимодействия в стеклообразном состоянии полимерной системы вследствие удаления молекулярных цепей друг от друга поперечными химическими связями и к обусловленному этим уменьшению значения E' . Зависимость E' от степени сшивания в высокоэластическом состоянии обусловлена превалирующей ролью химических связей, ограничивающих подвижность полимерных цепей при высоких температурах, что следует из теории высокоэластичности [1,7,9,10].

"Аномальная" зависимость динамического модуля упругости от степени сшивания наблюдается также для армированного кварцевым волокном (замасливатель на основе АГМ-3 и парафиновая эмульсия), стекловолокном марки ВМ-1 (замасливатели на основе АГМ-3, АГМ-9) полимерного связующего ЭДТ-10.

В случае, когда армирующий наполнитель является тканевым с взаимно перпендикулярным расположением армирующих волокон, информацию о поведении полимерной матрицы целесообразнее получать, исследуя релаксационные свойства в направлении $\varphi = 45^\circ$. Тогда вклад армирующих волокон в формирование свойств менее значителен. При этом существенную роль в обеспечении совместной работы армирующих волокон и полимерной матрицы и в формировании важнейших свойств композитов играют граничные (межфазные) слои.

Введение армирующих стеклянных волокон в полимерные матрицы уменьшает интенсивность проявления пиков внутреннего трения, обусловленных молекулярной подвижностью локального и особенно сегментального характера (рис.3.5). Согласно [8,11,20,22,23] β -процесс релаксации вблизи 120К обусловлен подвижностью гидроксифирной группы, а γ -процесс - подвижно-

стью фенильных групп бисфенола-А. Стекланный тканевый наполнитель смещает главный α - процесс релаксации, обусловленный сегментальной подвижностью полимерной матрицы, к высоким температурам, а интенсивность самого процесса уменьшает почти в 20 раз. Это естественно объяснить совокупностью факторов: ограничением конформационного набора полимерных цепей вблизи поверхности твердого тела [4], увеличением густоты сетки химических связей, наличием внутренних напряжений [2,5] адгезионным взаимодействием [24], малым объемным содержанием матрицы в композите (34 об%). Характер изменения динамических модулей упругости полимера и стеклотекстолитов аналогичен (рис.3.5). Дефект модуля, представляющий собой отношение E' в стеклообразном состоянии ($T \sim 290\text{K}$) к E' в высокоэластическом состоянии ($T = 500\text{K}$), предложенный [20] для оценки уменьшения межмолекулярного взаимодействия при переходе матрицы из стеклообразного в высокоэластическое состояние, располагается в ряд по мере убывания: $\Delta E'$ полимера $\approx 100 > \Delta E'$ стеклотекстолита ≈ 2.6 ($\varphi = 90^\circ$) $< \Delta E'$ стеклотекстолита ≈ 1.6 ($\varphi = 0^\circ$). Следовательно, армирующие волокна способствуют значительному улучшению стабильности свойств армированного материала по отношению к воздействию температуры.

Для внутреннего трения также характерна тенденция к возрастанию анизотропии с повышением температуры. Более высокая степень анизотропии $\text{tg} \delta$ характерна для угле - и органопластиков. Обсуждение этого явления ограничивается отсутствием данных о внутреннем трении армирующих волокон в поперечном направлении.

Из использованных для исследований методов изгибных и крутильных колебаний более чувствительным к анизотропии является первый метод. Об этом свидетельствуют данные зависимости динамических E' и сдвига G' от органопластика уменьшается от величины $11.5 \cdot 10^9 \text{Па}$ до $4.8 \cdot 10^9 \text{Па}$, тогда как динамический модуль сдвига G' уменьшается совсем незначительно от $1.7 \cdot 10^9 \text{Па}$ до $1.4 \cdot 10^9 \text{Па}$. Наиболее резкое изменение E' и G' происходит при изменении φ от 0° до 45° , что можно объяснить снижением активной роли армирующих волокон в формировании свойств композита. Для углов φ больших 45° , E' и G' слабо зависят от φ , что можно связать с возрастающей ролью матрицы в формировании свойств и инертностью наполнителя.

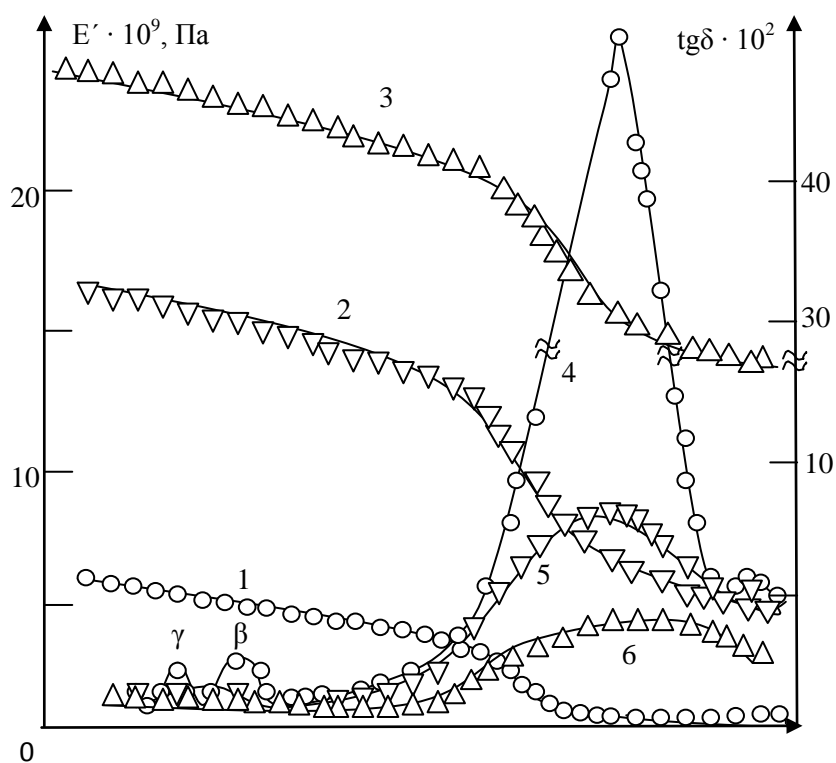


Рис. 3.5. Температурные зависимости E' (1,2,3) и $\text{tg}\delta$ (4,5,6) для отвержденного полимера 6ЭН (1,4); стеклотекстолита на его основе вдоль утка (2,5); вдоль основы (3,6).

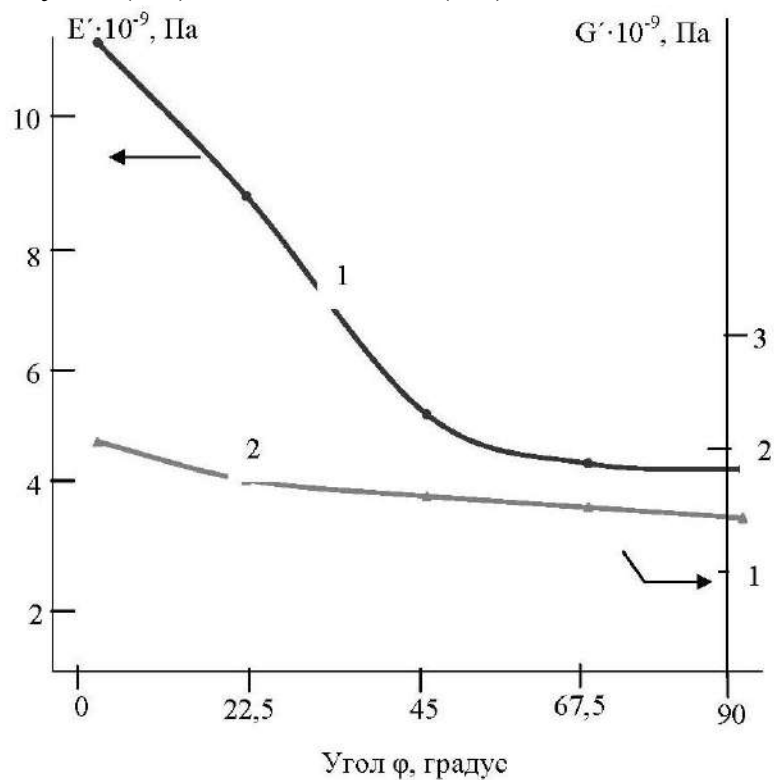


Рис. 3.6. Зависимость динамических модулей упругости E' (1) и сдвига G' (2) органопластика от угла между осями армирования и деформирования

В случае, если армирующей наполнитель является тканевым, при $\varphi=45^\circ$ наблюдается минимум E' и максимум G' . Это свидетельствует о том, что при изгибных и крутильных колебаниях материал находится в различном напряженном состоянии и вклад компонентов в конечные характеристики различен и даже противоположен. При крутильных деформациях предпочтительно ответственным за поведение композита является полимерная матрица. Поэтому динамический модуль сдвига G' меняется незначительно при изменении угла φ . При изгибных деформациях, варьируя угол между осями образца, армирования и деформирования можно существенно изменить вклад компонентов в формирование свойств, начиная от армирующих волокон, полимерной матрицы и кончая межфазными слоями. Сравнительное исследование вязкоупругого поведения обоими методами дает взаимодополняющую информацию, что особенно важно для достоверной оценки структуры и свойств граничных (межфазных) слоев и роли компонентов в формировании свойств.

В результате проведенных исследований установлено, что изучение анизотропии вязкоупругих свойств композитов методами механической релаксационной спектроскопии высокоинформативно, особенно для однонаправленных композитов. Варьируя угол между осями армирования и деформирования, можно добиться изменения вклада компонентов в формирование свойств материала, в частности, полимерной матрицы, граничных (межфазных) слоев, армирующего волокна и тем самым сделать как бы дискретной информацию о каждом из составляющих элементов композита [21].

3.2. Механизмы релаксационных процессов в стеклопластиках

Армированные пластики представляют собой макронеоднородные системы, свойства которых зависят не только от свойств армирующих волокон и полимерной матрицы, но и от взаимодействия между компонентами, приводящее к изменению структуры и физических свойств граничных слоев полимерной матрицы.

Степень изменения этих характеристик зависит от многих факторов, в частности, от степени наполнения, энергии когезии полимера, адгезионного взаимодействия и жесткости макромоле-

кул [4,24], вклад каждого из которых в настоящее время не удаётся количественно оценить.

Решение проблемы полной реализации упруго-прочностных характеристик армирующих волокон в композите также связано со структурными и релаксационными свойствами граничных слоев. Поэтому в последние годы расширяются исследования с использованием комплекса физических методов для оценки и целенаправленного изменения структуры и характеристик граничных слоев, среди которых наиболее информативными являются методы релаксационной спектроскопии, в частности, механические [1,11,19,42,43].

Структурные превращения и релаксационные явления в высокоармированных сшитых полимерах, отличающихся от систем, наполненных дисперсными наполнителями, значительной анизотропией структуры и свойств, изучены недостаточно. Не установлена связь между сложной структурой армированной полимерной системы и обусловленным этим многообразием механизмов внутреннего трения в них. Поэтому в работе проведено систематическое исследование явлений механической релаксации в армированных эпоксидных полимерах [20,21,25, 41].

В качестве полимерных матриц были взяты эпоксидные полимеры на основе эпоксидианового ЭД-20 (отвердители: ТЭАТ, 211Б), эпокситрифенального ЭТФ (отвердитель: 211) олигомеров, а также полимеры марок УП-2124А, УП-2157А. В качестве армирующих материалов использовались стеклянные волокна на основе алюмоборосилакатного и алюмомагнезиевого стекол марок АБС, ВМП, ВМ-1, а также кварцевые волокна, в качестве аппретов для стекловолокон использованы органосилановые соединения: АГМ-3, АГМ-9, ХПТЭС, вторичные аминосиланы и парафиновая эмульсия.

Стеклянные волокна характеризуются высокой поверхностной энергией и хорошей адгезией к полимерам. Выбор этих объектов исследования обусловлен бурным прогрессом в производстве, исследовании и применении стеклопластиков в современной технике [2,3,15,25,26,42,43]. Кроме того, они являются удобными модельными системами для изучения граничных явлений в композиционных полимерных материалах, а также для исследования и разра-

ботки научного подхода к проблеме полной реализации свойств армирующих волокон и полимерных матриц в композите.

Исследование динамических вязкоупругих свойств полимерных материалов проведено на установке, в которой реализован метод вынужденных изгибных резонансных колебаний консольно закрепленного стержня [177]. Дифференциальный термический (ДТА) и термогравиметрический (ДТГ) анализы были выполнены на дериватографе системы Ф.Паулик, И.Паулик и Л.Эрдеи при скорости нагревания образца 3 град/мин.

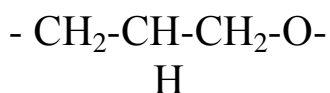
При исследовании механических релаксационных свойств стеклопластиков установлено наличие четырех областей релаксации. Наиболее интересные явления установлены в области проявления процесса сегментальной релаксации. Нами обнаружена мультиплетность главного α - релаксационного процесса в стеклопластиках, проявляющаяся в появлении дополнительного α' - пика внутреннего трения в области перехода полимерной матрицы из стеклообразного в высокоэластичное состояние (рис.3.7). Для стеклопластиков дополнительный пик появляется при более низких температурах по отношению к температуре механического стеклования неармированного полимера. Сравнительное исследование логического ряда материалов с усложняющимся составом и структурой: 1) эпоксидный полимер; 2) эпоксидный полимер, модифицированный аппретатами, применяемыми для поверхностной обработки стекловолокна; 3) эпоксидный полимер, армированный различным количеством аппретированного стеклянного волокна (рис.3.7), методами вынужденных изгибных резонансных колебаний, ДТА и ДТГ, позволило установить механизм явления мультиплетности. Она обусловлена наложением двух или более релаксационных процессов в структурно гетерогенной полимерной матрице армированного пластика в области стеклования; размораживанием сегментальной подвижности в слое полимера, находящемся вдали от поверхности стекловолокна и имеющим такие же структуру и свойства, как и неармированный полимер (α -процессом) с энергией активации $U = 17.4$ ккал/моль и дополнительным процессом α - релаксации с энергией активации 16.5 ккал/моль в дефектном, пластифицированном, менее сшитом граничном слое полимера (толщина её составляет приблизительно 1.3

мкм) вблизи поверхности волокна и проявляющимся поэтому при более низких температурах по сравнению с α - процессом.

Отнесение области α' - релаксации к процессам в граничном слое обоснована следующими экспериментальными данными. В стеклопластике аппрет, в основном, локализуется на границе волокно-полимер и её содержание составляет 6-12 масс. % по отношению к массе связующего; введение, например, более 1,5 масс. % аппрета АГМ-3 в полимер ЭДТ-10 приводит к его пластификации. Температурное положение α' - процесса стеклопластика совпадает с α - процессом системы ЭДТ-10+3 масс.% АГМ-3. Изменение интенсивности проявления α' и α - процессов при увеличении содержания армирующих волокон (рис.3.7) также свидетельствует в пользу высказанного соображения: интенсивность α' - процесса возрастает, а α - процесса убывает, что обусловлено переходом все возрастающей доли полимерной матрицы в граничные пластифицированные слои, где сегментальная подвижность менее заторможена. Следует иметь также в виду, что температурные положения областей проявления α - процессов стеклопластика и полимера ЭДТ-10 совпадают. Результаты исследования стеклопластиков методами оптической и электронной микроскопии также свидетельствуют о различии структуры полимера вблизи поверхности армирующего волокна и вдали от неё (рис.3.8).

Расширение температурного интервала проявления главного релаксационного процесса в армированных стекловолокном эпоксидных полимерах (рис.3.7), обусловлено влиянием поверхности волокна, приводящим к возникновению граничных слоев полимерной матрицы с отличными по сравнению с ненаполненным полимером структурой и вязкоупругими свойствами, присутствием аппрета и изменением условий деформирования полимера в присутствии армирующих элементов [4,20,21].

Для исследованных полимерных материалов характерно проявление трех низкотемпературных (γ' , γ , β) релаксационных переходов (рис.3.9). Для исходного ЭДТ-10 β - процесс с энергией активации $U=9,6$ ккал/моль, обусловленный подвижностью гидроксиэфирной группы [11,12,13,22,23]:



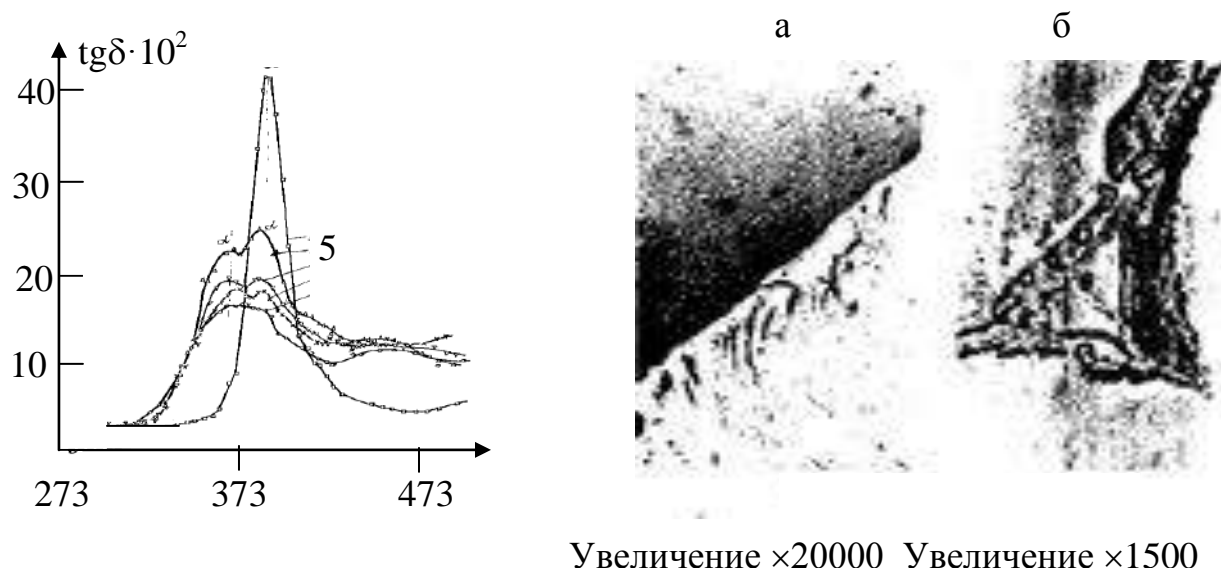


Рис. 3.7. температурная зависимость $\text{tg}\delta$ исходного полимера ЭДТ-10/5/ и стеклопластика на его основе с различным объемным содержанием стекловолокна ВМ-1 (аппрет АГМ-3): 1 - 73%, 2 – 70,5%, 3 – 65% и 4 – 61,8%.

Рис.3.8. Микроструктура однонаправленного стеклопластика на основе полимера ЭДТ-10, стекловолокон марки ВМ-1, аппрета АГМ-3: а) граница между волокном и полимером; б) полимер между тремя волокнами.

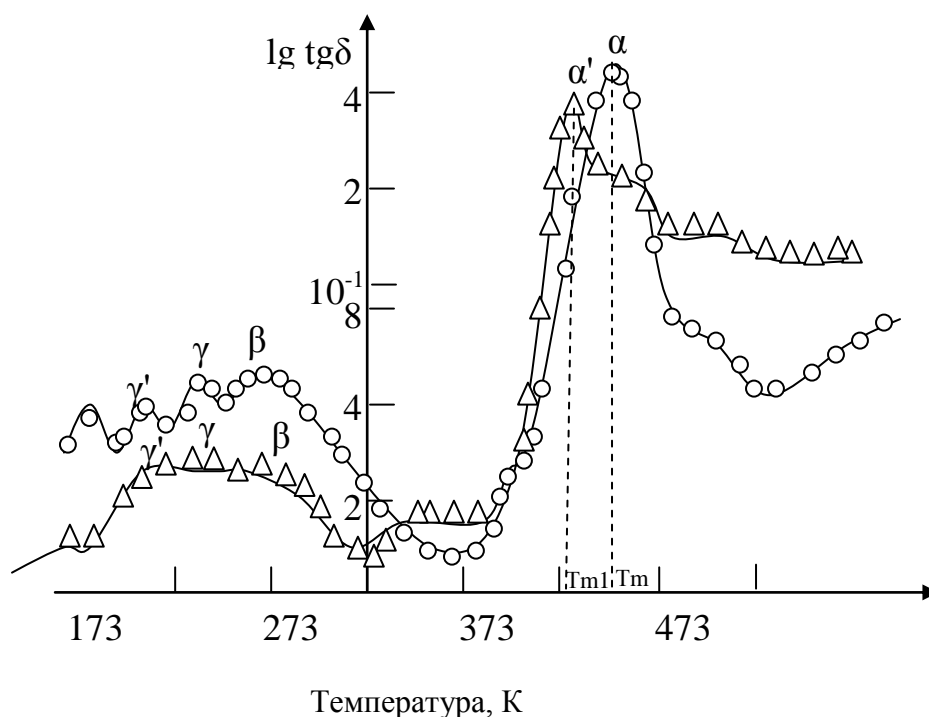


Рис.3.9. Температурная зависимость тангенса угла механических потерь $\text{tg}\delta$ полимера ЭДТ-10 (1), стеклопластика (2) на основе ЭДТ-10, стекловолокон ВМ-1, аппрета АГМ-3.

проявляется при 223К. При введении в ЭДТ-10 активной добавки АГМ-3 (более 1,5 масс.%), также, как и при введении в ЭДТ-10 аппретированных АГМ-3 стекловолокон β -максимум смещается в сторону высоких температур.

Вблизи температуры 193К проявляется γ -переход, обусловленный подвижностью фенильных групп бисфенола - А [11,12,35,36].

В интервале температур 163 - 169К имеет место γ' -переход, обусловленный колебанием малого числа последовательно расположенных метиленовых групп $-\text{CH}_2-$ [11,12].

Низкотемпературные релаксационные процессы (γ', γ, β), обусловленные размораживанием подвижности кинетических единиц малых размеров, в полимерах, армированных аппретированным стекловолокном, проявляются при более высоких температурах. Область стеклования, обусловленная подвижностью кинетических сегментов, при этом смещается в сторону низких температур. Причиной подобного характера протекания локальных релаксационных процессов является образование на границе с волокном рыхлых, пластифицированных, дефектных слоев и обусловленное этим увеличение межмолекулярного взаимодействия в стеклообразном состоянии.

Сравнение механических потерь эпоксидных полимеров и стекловолокон на основе неорганических стекол в широком интервале температур (до 573К) [16,17], показало, что внутреннее трение у полимеров на порядок выше, чем у стекловолокон. Поэтому можно считать, что механизмы внутреннего трения в армированном пластике обусловлены его структурно-гетерогенной полимерной матрицей.

Между динамическим модулем упругости $E'_{\text{вэл}}$ стеклопластиков в высокоэластическом состоянии и максимальным значением величины механических потерь $\text{tg}\delta_m$ в области проявления α -максимума существует обратная зависимость: чем больше $\text{tg}\delta_m$, тем меньше $E'_{\text{вэл}}$, и наоборот. Следовательно, степень сшивания полимерной матрицы армированного пластика, можно оценить по величинам $\text{tg}\delta_m$ и $E'_{\text{вэл}}$. Чем больше $E'_{\text{вэл}}$ и меньше $\text{tg}\delta_m$, тем густота сетки в полимерной матрице выше. Качественной характеристикой степени сшивания полимерной матрицы композита предлагается величина:

$$n \approx \frac{E'_{\text{вэл}}}{\text{tg}\delta_m} \quad (3.5)$$

Положения областей стеклования армированных полимеров на шкале температур располагаются в таком же порядке, что и для неармированных полимеров: $T_m(\text{УП-2124А}) < T_m(\text{ЭДТ-10}) <$

$T_m(\text{УП-2157А}) < T_m(\text{ЭТФ})$, а по величине максимального значения механических потерь в области α - перехода - в ином порядке:

$$\text{tg}\delta_m(\text{ЭТФ}) < \text{tg}\delta_m(\text{УП-2157А}) < \text{tg}\delta_m(\text{ЭДТ-10}) < \text{tg}\delta_m(\text{УП-2124А}).$$

На основе изложенного можно заключить, что механизмы релаксационных процессов в исходных и армированных эпоксидных полимерах имеют аналогичную природу. Однако возникновение в армированных полимерах граничных слоев со структурой и свойствами, отличными от таковых для ненаполненных полимеров, а также конформационное ограничение молекулярных цепей вблизи поверхности армирующего волокна существенно усложняют протекание в них релаксационных процессов, что проявляется в обнаруженной мультиплетности главного релаксационного процесса и в изменение интенсивности и температурного положения релаксационных процессов.

3.3. Влияние взаимодействия компонентов стеклопластика на релаксационные свойства.

Моделирование граничных слоев

В результате исследования релаксационных свойств и структуры стеклопластиков (см. 3.2) было установлено, что их полимерная матрица является структурно-гетерогенной и ей присуще значительное различие вязкоупругих свойств вблизи поверхности армирующего волокна и вдали от нее. Поэтому в первом приближении можно принять, что полимерная матрица в пластике имеет две области, различающиеся вязкоупругими свойствами и степенью пространственного сшивания.

В связи с этим была предпринята попытка разделить каждую из указанных областей и исследовать их структуру и свойства различными физическими методами. С целью выяснения влияния аппретов на структуру и физические свойства связующих, а также моделирования полимерной матрицы стеклопластика на границе со стекловолокном было исследовано полимерное связующее ЭДТ-10, в состав которого вводили различные количества аппретов: АГМ-3, АГМ-9, АГМ-9+фосфиновая кислота + хлор, γ -аминопропилтрибутоксисилан. Влияние поверхности стекловолокна на молекулярную подвижность изучалась с целью выяснения роли аппретов в формировании сетки химических связей и явлениях молекулярной подвижности в полимерной матрице. Такое моделирование граничного слоя обосновано тем, что аппрет распределен в объеме связующего стеклопластика неравномерно и преимущественно локализуется на границе раздела по-

лимер - стекловолокно, составляя от 6 до 12% по отношению к массе связующего в стеклопластике. Поэтому содержание аппрета изменяли в пределах 0.25 - 6 % от массы связующего.

Полимер, расположенный на значительном расстоянии от поверхности волокна, на котором адсорбционным, адгезионным и механическим взаимодействиями между компонентами армированного пластика можно пренебречь, моделировали исходным полимером ЭДТ-10. Несмотря на широкое применение аппретов при получении армированных пластиков недостаточно ясно, какое влияние они оказывают на структуру и релаксационные свойства полимерной матрицы. В то же время можно утверждать, что аминосиланы, применяемые в качестве аппретирующих составов, при создании армированных пластиков способны образовывать химические связи с эпоксидным полимером и поверхностью стекловолокна при взаимодействии через аминогруппу ($-NH_2$), эпоксигруппы ($-CH-CH_2$), гидроксильные ($-OH$) и этоксильные ($-OC_2H_5$) группы [3,24,40].

Введение в ЭДТ-10 аппрета АГМ-3 приводит к существенному изменению динамических, вязкоупругих свойств. Рост содержания активной добавки АГМ-3 в ЭДТ-10 приводит к смещению температуры механического стеклования в сторону низких температур, уменьшению динамического модуля упругости в высокоэластическом состоянии и возрастанию интенсивности макроскопического проявления α -процесса релаксации.

Наличие реакционноспособных функциональных групп в аппрете АГМ-3 предполагает, что эти группы должны были бы привести к дальнейшему структурированию полимера. Однако данные динамических вязкоупругих свойств свидетельствуют о пластифицировании ЭДТ-10 большими концентрациями (более 1,5%) АГМ-3. Для проверки обнаруженного явления пластификации было проведено исследование термомеханических и диэлектрических свойств системы "ЭДТ-10 + АГМ-3". Термомеханические исследования образцов исходного ЭДТ-10 и ЭДТ-10 содержащего АГМ-3, показывают, что исходный и термообработанный образцы ЭДТ-10 имеют более высокие температуры стеклования и меньшие значения величин равновесных деформаций (соответствующих плато высокоэластичности) по сравнению с содержащими АГМ-3 образцами ЭДТ-10, изготовленными при одинаковых условиях отверждения и термообработки. С увеличением содержания аппрета АГМ-3 температура стеклования понижается, а величина равновесной деформации возрастает.

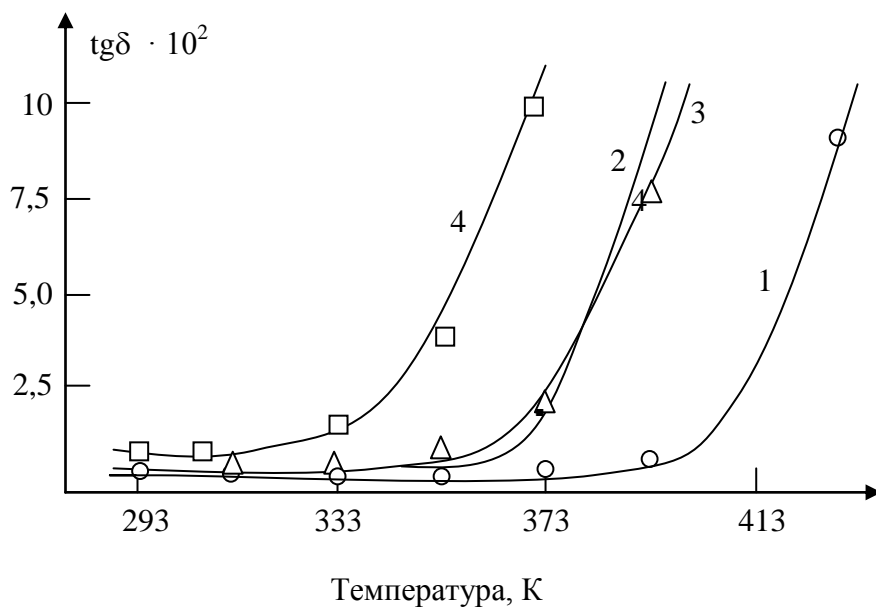


Рис.3.10. Температурная зависимость тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$ эпоксидного полимера ЭДТ-10, содержащего аппрет АГМ-9: 0% - 1; 1,5% - 2; 3,0% - 3;

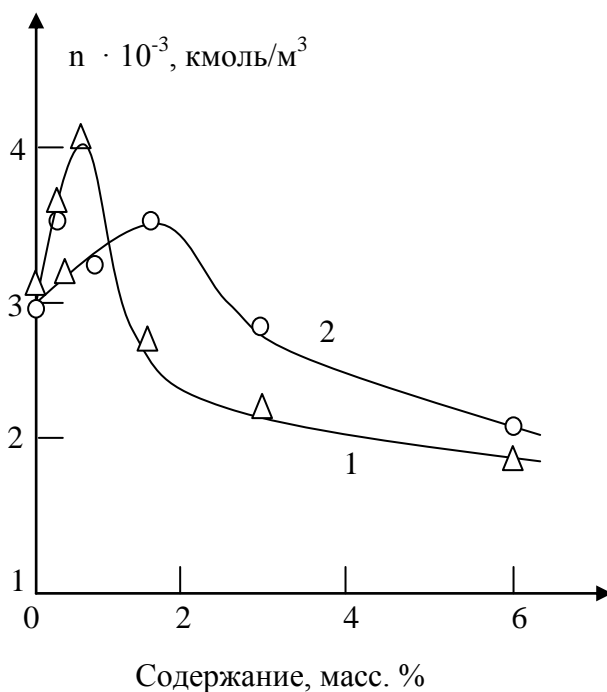


Рис.3.11. Зависимость концентрации n полимера ЭДТ-10 от содержания АГМ-3: образцов до термообработки -1, образцов после термообработки при 453K 3 час -2.

Приведенные на рис.3.10 температурные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь $\operatorname{tg}\delta$ исходного ЭДТ-10 и ЭДТ-10+АГМ-3 полностью согласуются с данными термомеханических и динамических механических исследований. С увеличением содержания в полимере активной добавки АГМ-3 температурная область проявления дипольно- сегментальных потерь смещается в сторону низких температур. Некоторое различие в температурном положении области α - перехода одних и тех же образцов из стеклообразного в высокоэластическое состояние, определенные различными физическими методами, обусловлены условиями опытов и спецификой воздействия внешнего силового поля на полимер.

На основе проведенных исследований можно заключить, что введение более 1.5 мас.% в АГМ-3 в ЭДТ-10 приводит к его пластификации. В то же время наличие аминных групп $-\text{NH}_2-$ в АГМ-3 предполагает, что введение АГМ-3 в ЭДТ-10 должно было бы привести к увеличению степени сшивания полимера. Поэтому было проведено дополнительное исследование влияния малых концентраций АГМ-3 (0.25; 0.50; 0.75 мас.%) на динамические вязкоупругие свойства полимера ЭДТ-10.

Зависимость степени сшивания полимера от концентрации АГМ-3 (рис.3.11) носит экстремальный характер. С ростом содержания АГМ-3 концентрация молей n резко возрастает, проходит через максимум и уменьшается, достигая наименьшего значения при 6мас.% АГМ-3. Термообработка приводит к смещению максимума в сторону высоких концентраций АГМ-3 и менее ярко выраженной зависимости степени сшивания от содержания активной добавки. Экстремальная зависимость n от концентрации АГМ-3, по-видимому, обусловлена тем, что при малых концентрациях он выступает совместно с отвердителем как сшивающий агент. Следовательно, рост содержания АГМ-3 в полимере приводит к возрастанию густоты пространственной сетки. Большие концентрации АГМ-3 приводят к снижению эффективной пространственной сетки химических связей полимера, вероятно, вследствие увеличения скорости реакции полимеризации на начальных стадиях процесса и обусловленного этим ограничения молекулярной подвижности и, следовательно, ограничения подвижности функциональных групп АГМ-3 блокирования реакционноспособных групп отвердителя и смолы на заключительных стадиях.

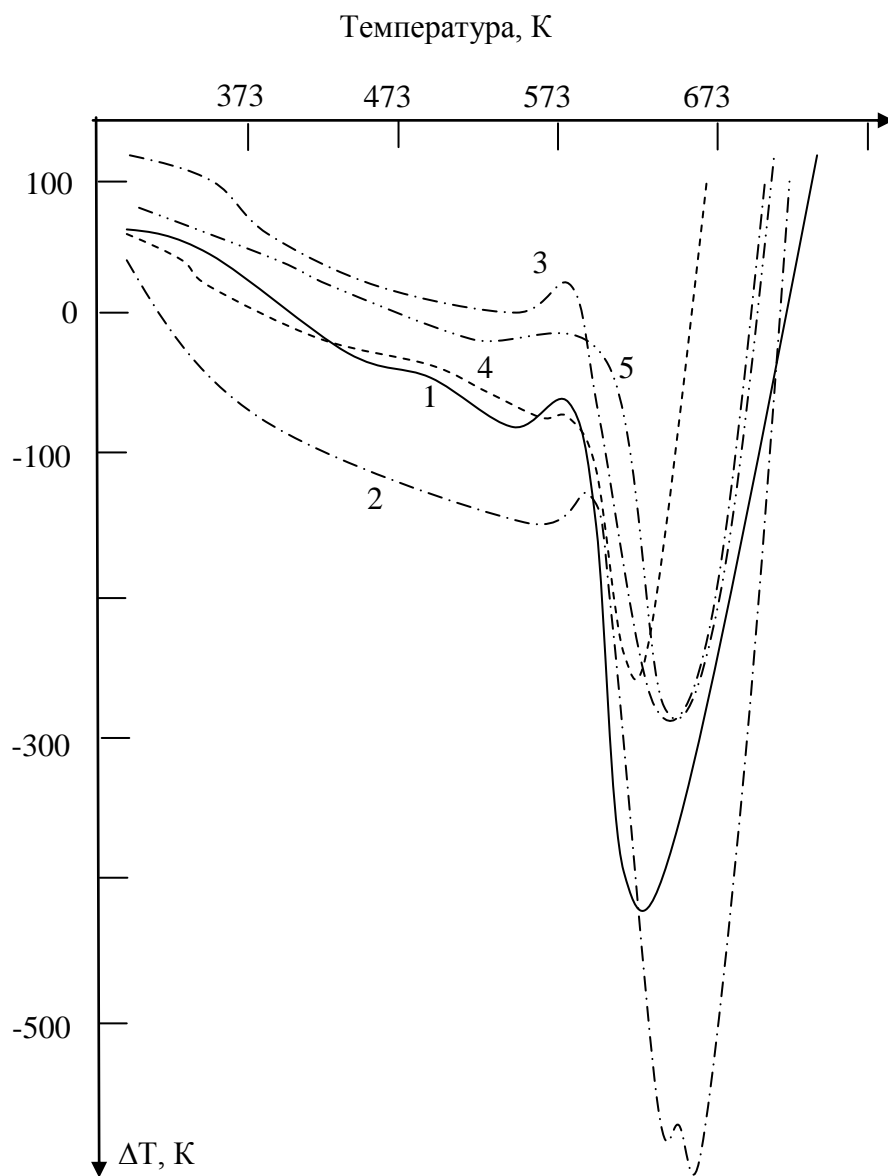


Рис.3.12. Кривые ДТА полимера ЭДТ-10-1 и ЭДТ-10 + АГМ-3: 0,25 масс.% - 2; 1,5 масс.% - 3; 3,0масс.% - 4; 6,0 масс.% - 5.

Данные дифференциального термического анализа (рис.3.12) подтверждают высказанные ранее предположения о сшивающем и пластифицирующем механизмах влияния количества активной добавки АГМ-3 на структурную сетку полимера ЭДТ-10. Малые концентрации АГМ-3 /до 1.0%/ смещают эндотермический пик в сторону высоких температур и повышают интенсивность этого процесса. При содержании АГМ-3 в полимере более 1.5мас.% интенсивность эндотермического процесса убывает, а его пик смещается в сторону низких температур. Функции скорости изменения массы исследованных образцов с повышением температуры (кривые дифференциальной термограммы - ДТГ) аналогичны кривым ДТА и показывают пластифицирующее действие больших концентраций активной добавки АГМ-3, введенных в ЭДТ-10. С ростом концентрации АГМ-3 потери массы при заданной температуре возрастают (табл.3.1).

Таблица 3.1

Потери массы образцов ЭДТ-10,
содержащих активную добавку АГМ-3

Содержание АГМ-3	Потери массы (%) при температуре, К				
	373	473	573	673	773
0	0	0	4.5	52	73.0
1.5	0	1.0	6.0	49.0	70.0
3.0	0.5	2.0	8.0	52.0	82.0
6.0	1.0	3.0	9.0	55	76.0

Из данных табл. 3.1 видно, что для системы ЭДТ-10 + АГМ-3 деструкционные процессы начинают интенсивно развиваться при температурах выше 473К.

На основе проведенного исследования влияния аппрета АГМ-3 на структуру и релаксационные свойства эпоксидного полимера ЭДТ-10 можно заключить, что в зависимости от концентрации аппрет может выступить и как сшивающий агент (при малых концентрациях) и как пластификатор (при концентрациях более 1.5мас.%). Модельное исследование полимерной матрицы армированного пла-

стика позволило указать, каким образом можно влиять на структуру и релаксационные свойства слоя полимера, находящегося вблизи поверхности наполнителя. Важным фактором, обуславливающим различную степень сшивания или густоту пространственной сетки граничного слоя полимера является изменение концентрации аппрета в замасливателе.

Результаты исследования показали, что аппретирующие составы: АГМ-9, АГМ-9 + фосфиновая кислота + хлор, γ - аминопропилтрибутоксисилан создают полимерную матрицу с относительно высокой степенью сшивания.

Анализ экспериментальных результатов показал, что для всех СП высокие динамические модули упругости получаются при применении аппрета АГМ-3. Наиболее высокие значения E' и T_m имеет СП на основе ВМ-1, аппрета АГМ-3 и ПМ ЭД-5+ сульфоны. Природа стекловолокна оказывает влияние, в основном, на величину E' и $\text{tg}\delta_m$. Волокно АБС на основе алюмоборосиликатного стекла (щелочное стекло) более активно влияет на структуру и свойства граничного слоя ПМ по сравнению с кварцевым волокном. Динамические свойства СП существенно зависят от соотношения между ПМ, обладающим значительно большей способностью рассеивать энергию при механических колебаниях, и стекловолокном, вязкоупругие свойства которого почти полностью подавляются упругими. Исследование динамических вязкоупругих свойств СП показало, что с увеличением содержания армирующих волокон динамические модули упругости в стеклообразном и высокоэластическом состояниях возрастают, область стеклования смещается в сторону высоких температур, а механические потери в области перехода из стеклообразного в высокоэластическое состояние уменьшаются. При увеличении содержания стекловолокна в пластике все большая часть ПМ переходит в состояние, где конформационный набор макромолекул ограничен из-за наличия твердой поверхности стекловолокна. При этом возможно образование химической связи между полимером и поверхностью стекловолокна за счет наличия на поверхности функциональных групп. В результате молекулы полимера на границе с волокном становятся более жесткими и менее подвижными, что экспериментально подтверждается изменением динамических свойств стеклопластика при изменении соотношения компонентов. Интересные результаты получены при исследовании механических релаксационных свойств стеклопластиков на основе связующего ЭДТ-10, стекловолокон марки ВМ-1

и опытными образцами аппрета при различном соотношении компонентов. На зависимости тангенса угла механических потерь для всех СП наблюдается раздвоение максимума $\text{tg}\delta_m$ в области перехода полимерной матрицы из стеклообразного в высокоэластическое состояние.

Ранее установлено (см.3.2), существование двух структурных состояний ПМ СП, которые имеют различные эффективные времена релаксации и разные температуры проявления сегментальной подвижности. Зависимость $E^1(T)$ обнаруживает резкое его уменьшение при увеличении содержания полимера в пластике как в стеклообразном, так и в высокоэластическом состояниях. Согласно методу критического наполнения [10,39], может быть определена толщина граничного слоя ПМ СП, исходя из следующей зависимости:

$$\delta \geq 0,07d + 0,52a \quad (3.6)$$

где d - диаметр стекловолокна, a - минимальное расстояние между волокнами, которое определяется по формуле:

$$a = \frac{d(1 - \sqrt{1.1\varphi_n})}{1.1\varphi_n} \quad (3.7)$$

φ_n - объемная доля наполнителя.

Определив критическое наполнение ($\varphi_n=0.7$) для СП на основе СВ диаметром 9мкм, определена толщина граничного слоя, которая оказалась равной $\delta=1,3\text{мкм}$. Этот граничный слой обуславливает проявление α^1 -процесса релаксации. Сравнение толщин граничного слоя, определенного из данных динамических исследований, электронной и оптической микроскопии (рис.3.8) показывают удовлетворительное совпадение. Вырождение α - процесса при росте содержания стекловолокна, по-видимому, обусловлено переходом почти всего объема ПМ в граничные слои.

3.4. Релаксационная спектрометрия градиентных стеклопластиков

Прогресс развития мирового машиностроения диктует необходимость широкого использования неметаллических полимерных композиционных материалов (ПКМ), обладающих высокими удельными упругими и прочностными характеристиками. При этом специфика производства и эксплуатации изделий из ПКМ предъявляют к ним дополнительные требования как материаловедческого, так и технологического плана. С материаловедческой стороны ПКМ долж-

ны обладать высокими динамическими и статическими усталостными свойствами, высокой трещиностойкостью и другими свойствами, связанными со способностью полимерной матрицы в ПКМ диссипировать механическую нагрузку [27]. Отсюда вытекает важность исследования релаксационных свойств полимерной матрицы в ПКМ в зависимости от выбора связующего, армирующего материала и условий процесса формования изделий. Конечная задача этих исследований состоит в создании композитов с высокой релаксационной способностью [28,29].

С технологической стороны широкие масштабы тиражирования изделий из ПКМ в машиностроении требуют перехода на полуфабрикатную, препреговую технологию производства этих изделий, т. е. на использование предварительно пропитанных армирующих материалов (ткани, ленты, ровинги, нити). Полуфабрикаты-препреги должны обладать высокой жизнеспособностью связующего при хранении. Одним из наиболее эффективных способов регулирования жизнеспособности препрегов является метод раздельного нанесения компонентов связующего на отдельные армирующие элементы, с последующим объединением разнотипных препрегов путем их послойного чередования в ходе процесса формования [6].

Этот метод приготовления полуфабрикатов - препрегов бинарного типа, получивший название метода РНК, позволяет не только резко поднять жизнеспособность препрегов, но и добиться улучшения ряда эксплуатационных характеристик изделий из ПКМ. Практическое применение этого метода в производстве изделий из ПКМ требует дополнительных исследований структуры и свойств этих ПКМ. Это обусловлено тем, что характерной особенностью данного технологического приема является осуществление перемешивания компонентов связующего непосредственно в процессе формования изделия. Смешение компонентов достигается в результате их совместной фильтрации сквозь слой армирующего материала под действием механического поля, течения вдоль слоев армирующих элементов и за счет взаимодиффузии компонентов [3]. Интенсивность вышеуказанных процессов зависит от структуры и природы армирующего материала, от химической структуры компонентов связующего, технологических факторов процесса формования и ряда других условий. В свою очередь, полнота смешения исходных компонентов связующего в конкретных условиях применения бинарных препрегов РНК будет определять степень завершенности процесса структурирования, сте-

пень структурной микронеоднородности термореактивной матрицы в композите и, тем самым, уровень эксплуатационных свойств. Информация о структурной организации полимерной матрицы в композите может быть получена на основе анализа крупномасштабной молекулярной подвижности сегментального типа (процесс α - релаксации).

Таким образом, с материаловедческой и технологической точек зрения чрезвычайно важным для реализации новой технологии изготовления изделий из ПКМ является проведение сопоставительного исследования релаксационных свойств стеклопластиков (СП), полученных на основе препрегов бинарного и смесового типов.

Для изготовления СП на основе бинарных препрегов РНК (далее СП - 2) и традиционного смесового типа (далее СП - 1) в качестве компонентов связующего использовали эпоксидную смолу ЭД-16 и анилиноформальдегидную смолу - полиамин "Т", в качестве армирующего материала - стеклоткань УТС-76. Препреги изготавливали пропиткой стеклоткани смесью и отдельными компонентами из спирто-ацетоновых растворов с помощью пропиточной машины конструкции ИПХФ РАН. Условия прессования пакета препрегов: $T=433\text{K}$; $P_{\text{уд}}=7,5\text{ МПа}$; время прессования варьировалось от 10 до 600 минут.

Исследования СП проводились следующими методами: с помощью термомеханического анализатора фирмы "Mettler" в дилатометрическом режиме (нагрузка близка к нулю, эффективная частота методики $\sim 10^{-2}\text{ Гц}$), в динамическом режиме по методу изгибных резонансных колебаний в интервале частот ($10\text{-}10^3\text{ Гц}$) [19] и методом импульсного ЯМР на ЯМР-спектрометре с резонансной частотой $60\text{ }10^6\text{ Гц}$ по протонам [28].

Анализ дилатометрических кривых расширения показывает [29], что независимо от типа СП для нативных (не подвергавшихся отжигу) образцов характерно наличие на кривых расширения спадов или "ям", величина которых убывает по мере роста времени прессования. Отметим, что аналогичные спады наблюдались для не отожденных образцов собственно эпоксидных связующих [30,31] и объяснялись они релаксацией избыточного свободного объема и внутренних напряжений в процессе размораживания молекулярной подвижности сегментального типа.

На рис.3.13 приведена характерная дилатометрическая кривая расширения образцов СП. Для анализа результатов дилатометриче-

ских исследований СП в зависимости от условий их формирования на кривых расширения выделены два характерных температурных участка: температура начала спада кривой, обозначенная как температура размягчения (T_p) и температура минимума спада, обозначенная как средняя температура стеклования ($T_{ст}^{cp}$). Очевидно, что процессы релаксации избыточного свободного объема и внутренних напряжений в ходе α - процесса в полимерной матрице нативных СП должны определяться размораживанием различных видов молекулярной подвижности. Начало размягчения должно быть связано с размораживанием наиболее мелких структурно-кинетических единиц сегментального движения, обусловленных топологическим несовершенством (дефектностью) сетчатой структуры ПМ. Развитое сегментальное движение в момент достижения $T_{ст}^{cp}$ должно определяться участием основных структурно-кинетических единиц, характерных для совершенной сетчатой структуры. В этом случае разница значений $T_{ст}^{cp} - T_p$ должна характеризовать ширину α -перехода и соответственно степень топологической неоднородности структуры ПМ в СП различной природы.

На рис. 3.14 приведены зависимости значений T_p и $T_{ст}^{cp}$ от времени прессования для образцов СП - 1 (кривые 1, 1') и СП - 2 (кривые 2, 2'). Как видно из рисунка, в случае СП- 1 величины T_p и $T_{ст}^{cp}$ быстро достигают максимальных значений и в дальнейшем практически не меняются, причем разница значений $T_{ст}^{cp} - T_p$ незначительна. В случае образцов СП - 2 процесс достижения максимальных значений $T_p - T_{ст}^{cp}$ значительно растянут во времени, причем разница значений $T_{ст}^{cp} - T_p$, высокая в начале процесса формования, заметно снижается в конце процесса формования. Отметим, что оптимальное время прессования определялось по достижению максимальных показателей прочности на изгиб и межслоевой сдвиг.

Эти результаты свидетельствуют о том, что топологическая неоднородность структуры ПМ в случае препрегов бинарного типа заметно выше, так как полного перемешивания компонентов не достигается и процесс формирования структуры ПМ носит локальный, очаговый характер. В микрообъемах, где произошло полное смешение компонентов, а также в зонах соприкосновения компонентов связующего, формируется сетчатая структура, близкая по параметрам к смесевым, т.е. стехиометрической. На это указывает

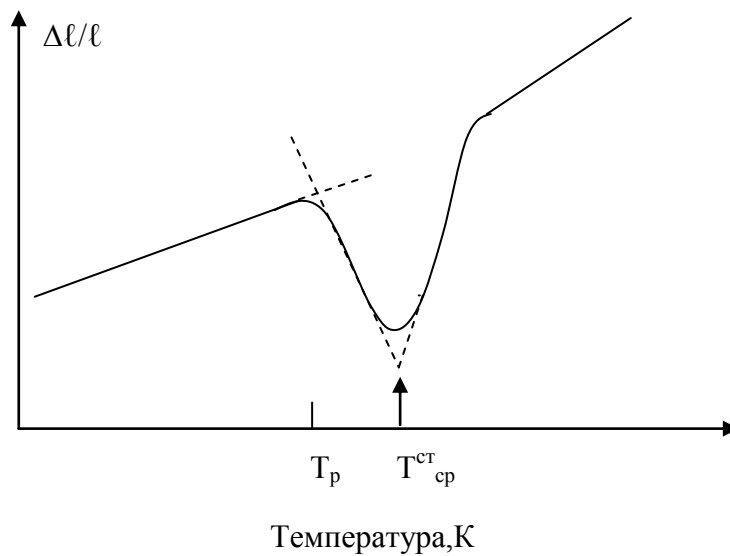


Рис.3.13. Дилатометрическая кривая образца

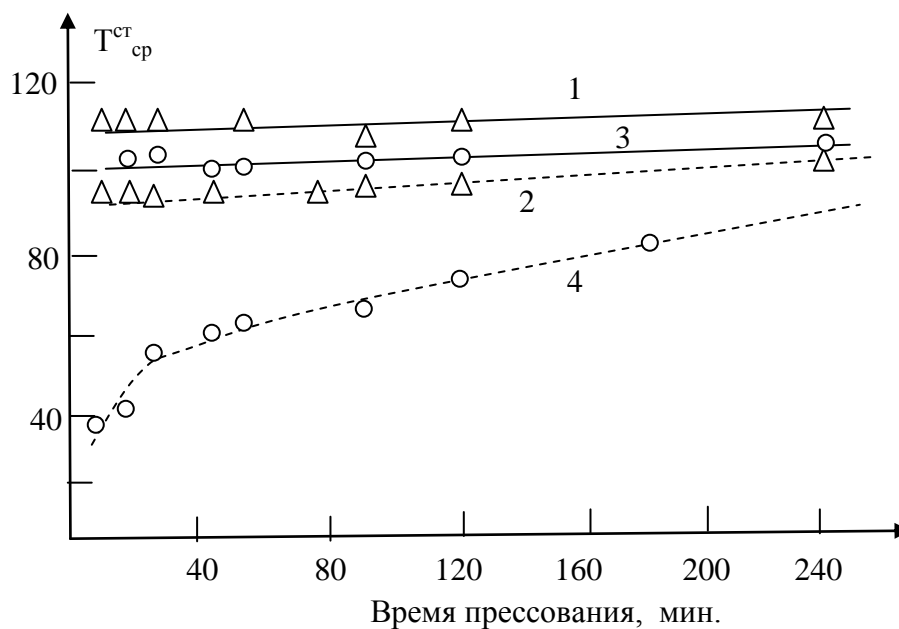


Рис.3.14. Зависимость значений температуры размягчения (T_p) (кривая 1,2) и средней температуры стеклования ($T^{ст}_{ср}$); (кривые 1,2) от времени прессования. СТП – 1: кривые 1,3; СТП – 2: кривые 2,4.

близость значений $T_{ст}^{ср}$ для СП обоих типов. В остальных областях процесс химического структурирования остается незавершенным, т.е. реализуется нестехиометрическая структура.

Локальная температура стеклования этих микрообластей значительно отличается от предельной температуры стеклования ($T_{оо}^{сг}$) для ПМ данного типа. Температура стеклования, определяемая экспериментально, отражает интегральную картину. Микрообласти сетчатой структуры нестехиометрического состава определяют величину температуры размягчения или начала спада, а области с более совершенной стехиометрической структурой определяют величину $T_{ст}^{ср}$.

Более детальную картину формирования структуры ПМ в СП различной природы позволяют установить результаты динамических механических исследований по методу изгибных резонансных колебаний, обладающего высокой чувствительностью и разрешающей способностью.

Как видно из рис.3.15а температурная зависимость тангенса угла механических потерь ($tg\delta$) в случае образцов СП-1 характеризуется пиком с максимумом при 308К (для образцов с временем прессования до 2 ч). Этот пик с учетом данных дилатометрии и роста эффективной частоты метода может быть приписан α - переходу для ПМ со стехиометрической структурой. Для образцов, отпрессованных в течение 4 и более часов, появляется второй интенсивный пик с максимумом при 483К. Можно предположить, что появление вторичного высокотемпературного пика при длительных временах выдержки связано с протеканием побочных реакций конденсации в структурных фрагментах, принадлежащих отвердителе- олигомерной анилиноформальдегидной смоле (полиамин "Т"). В пользу этого предположения свидетельствует тот факт, что в случае смесевой композиции, содержащей полиамин "Т", торсионный маятник при высоких температурах и длительных временах выдержки регистрирует вторичный процесс - появление второй ступеньки роста модуля упругости. В случае композиции, содержащей чистый диаминофенилметан (аналог полиамина "Т") вторичный подъем модуля упругости отсутствует (рис.3.16).

С учетом наличия ряда функциональных групп в отвердителе, эпоксидной смоле и в ПМ, наиболее вероятными реакциями могут быть:

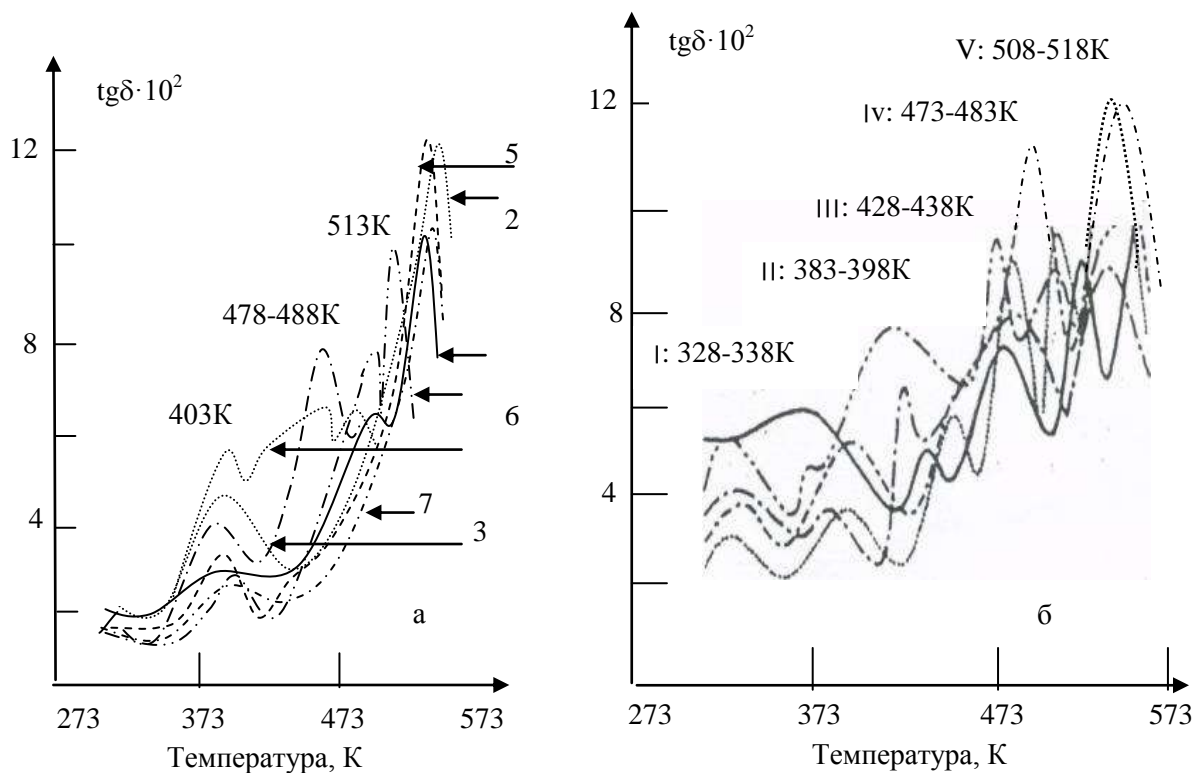


Рис. 3.15. Температурная зависимость тангенса угла механических потерь стеклопластиков на основе смесевой технологии (а) и технологии раздельного нанесения компонентов (б) с различными временами прессования

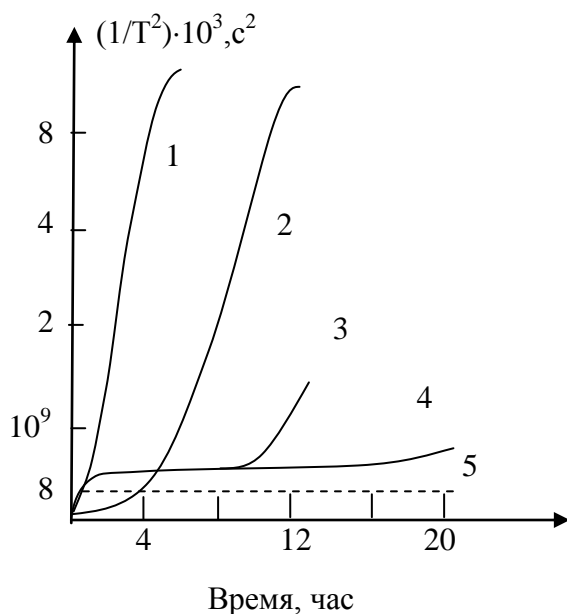


Рис. 3.16. Зависимость условного модуля жесткости от времени отверждения микропластика при 473 (1), 453 (2), 433 (3.5), 413K (4) для системы ЭД-16 + полиамин «Т» (1-4) и системы ЭД-16 + диамин+диаминодифенилметан (5)

Температурная зависимость $\text{tg}\delta$ в случае образцов СП-2, изготовленных по технологии раздельного нанесения компонентов (РНК) (рис.3.15, б), характеризуется наличием низкотемпературных пиков (с максимумами в области I – 323-333К, II-383-398К), и что удивительно, более высокотемпературных пиков (с максимумами в области III- 428-438К, IV -478-488К и V – 503-513К), чем в случае СП-1. Если низкотемпературные максимумы I и II можно приписать движению сегментов нестехиометрической и стехиометрической сеток (α и α' -процесс), то интерпретация высокотемпературных максимумов III, IV и V затруднительна. Можно предположить, что появление пика III связано протеканием побочных реакций в микрообластях с нестехиометрической структурой, а пика IV- в микрообластях со стехиометрической структурой. В первом случае наиболее вероятной побочной реакцией является взаимодействие не прореагировавших эпоксидных групп со вторичными спиртовыми группами: катализируемое вторичными и третичными аминогруппами. В пользу этого предположения говорят известные факты роста температуры стеклования связующего при нарушении стехиометрии компонентов и проведении отверждения при повышенных температурах [213]. Во втором случае побочные реакции, по-видимому, протекают внутри фрагмента отвердителя, так как вторичный пик с максимумом при 483К в образцах СП - 1 аналогичен пику IV для образцов СП - 2. Отметим, что в случае СП на основе препрегов РНК, высокотемпературный пик с максимумом при 483-488К появляется уже на ранних стадиях формования. Более интенсивное протекание побочных реакций в этом случае по сравнению с образцами СП - 1 может быть обусловлено наличием значительного количества не прореагировавших функциональных групп, способных играть каталитическую роль, а также более высокой локальной молекулярной подвижностью нестехиометрических участков структуры ПМ.

Интерпретация еще более высокотемпературного пика V с максимумом при 503-513К не представляется корректной для анализа структуры ПМ, так как они могут быть связаны с процессами до отверждения и термоокислительной деструкции, протекающими в ходе снятия спектров.

Таким образом, результаты исследования методами релаксационной спектроскопии свидетельствуют о реализации микроне-

однородной структуры ПМ в СП на основе препрегов РНК. По сути дела, структура ПМ в СП-2 является мозаичной, т.е. локальные участки (микрообъемы) с более высокой степенью сшивки (более высокой внутренней жесткостью и соответственно $T_{ст}^{cp}$), чередуются с менее сшитыми участками (с меньшей внутренней жесткостью и меньшей локальной $T_{ст}^{cp}$), чем в случае структуры ПМ в СП-1. Следует подчеркнуть, что такая микронеоднородная структура позволяет добиться в СП на основе препрегов РНК сочетания высоких упругих и диссипативных свойств композита [6]. Об этом непосредственно свидетельствует анализ значений динамического модуля упругости и площадей соответствующих релаксационных спектров.

Отметим, что значения динамического модуля упругости (E') в стеклообразном состоянии для СП - 1 падают с ростом времени прессования, тогда как в случае СП - 2 значения E' проходят через максимум. Значения E' в максимума для СП - 2 больше, чем максимальные значения E' для СП - 1. Обращает также внимание, что величина площади релаксационного спектра в случае СП - 2 превышает размеры площади релаксационного спектра для образцов СП - 1, что однозначно свидетельствует о более высоких диссипативных свойствах стеклопластиков на основе препрегов РНК.

Исследования СП проводились на ЯМР - спектрометре с резонансной частотой 60 МГц по протонам. Измерялись времена спин - спиновой релаксации (T_{2e}) в условиях импульсного спин - локинга и спин - спиновой релаксации (T_2) в лабораторной системе координат [28].

Анализ температурной зависимости времени релаксации T_{2e} для образцов вышеуказанных СП, полученных при различных временах прессования, позволил установить следующее.

Для образцов СП- 1 уже при малых временах прессования (10 мин) наблюдается характерный глубокий минимум (рис.3.17а), соответствующий α -переходу в эпоксидной матрице, тогда как для образцов СП - 2 при том же времени прессования, температурная зависимость T_{2e} имеет более сложный характер. При низких температурах, когда образец находится в стеклообразном состоянии, характер протонной релаксации аналогичен образцу СП - 1, а выше температуры α - перехода T_{2e} перестает зависеть от температуры. При этом огибающие спадов при измерении T_{2e} становятся не

экспоненциальными, что указывает на двухфазность образцов, т.е. на наличие в них двух областей с резко различающимся кинетическим поведением протонов.

При увеличении времени прессования до 60 минут (рис.3.17, б) характер релаксационных кривых для образцов СП- 1 , практически не меняется, тогда как в образцах СП - 2 появляется характерный релаксационный минимум, соответствующий α - переходу и смещенный в область более низких температур по сравнению с образцом СП - 1. При дальнейшем увеличении времени прессования до 240 минут положение минимума α - перехода в образце СП - 2 практически совпадает с соответствующим минимумом в образце СП -1.

Вышеуказанные результаты исследования времени релаксации T_{2e} в полимерной матрице СП могут быть интерпретированы на основе аналогичного анализа собственно эпоксидных сетчатых

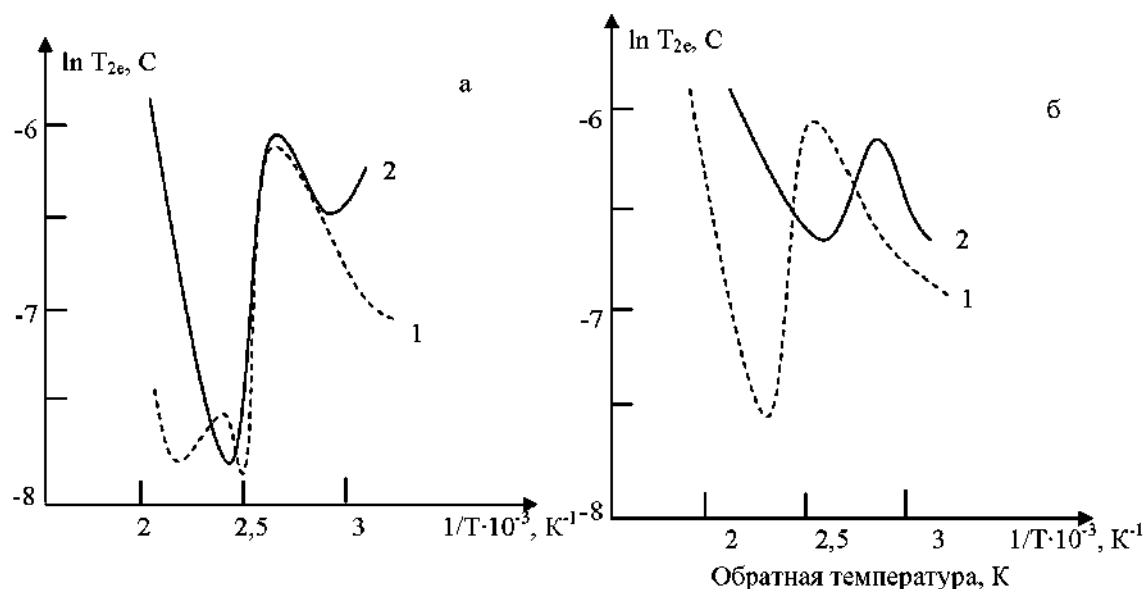


Рис. 3.17. Температурная зависимость времени релаксации композитов на основе СП-1 (1) и СП-2 (2), полученных при времени прессования: 10мин (а), 60мин (б)

полимеров. Известно [33], что температурное положение релаксационного минимума T_{2e} в этих полимерах зависит от плотности сшивки и функциональности узлов сшивки, т.е. от степени отверждения исходной композиции. Чем выше последняя, тем более смещается положение минимума T_{2e} в сторону высоких температур [208]. Следовательно, вышеприведенные результаты позволяют сделать заключение о том, что при использовании препрегов

РНК, в начале формирования СП, быстрое и полное перемешивание компонентов не достигается и поэтому процесс смешения компонентов лимитирует процесс отверждения системы. Причем на ранних стадиях формирования в образцах СП - 2 сохраняются даже низкомолекулярные фракции, обуславливающие заметную двухфазность образцов. При прогревании таких образцов выше температуры α -перехода низкомолекулярные фракции начинают диффундировать сквозь образовавшуюся сетку и вступать в дальнейшую реакцию, что и приводит к исчезновению релаксационного минимума. Характерно, что спад T_{2e} в этой области температур не экспоненциален и может быть представлен в виде суммы двух экспоненциальных составляющих, одна из которых во времени уменьшается по амплитуде, а другая растет.

Важно отметить, что несмотря на замедление процесса отверждения в случае препрегов РНК, при правильно выбранном режиме для образцов СП - 2 можно достичь параметров α -перехода, идентичных соответствующим параметрам в образцах СП - 1.

Структурные особенности формирования сетчатой структуры полимерной матрицы в СП, полученных на основе различных технологических подходов, еще более отчетливо проявляются при анализе времен спин-спиновой релаксации T_{2e} , позволяющем установить следующее.

Спад свободной индукции в образцах СП - 1 (рис.3.18, кривая 1) носит однокомпонентный характер, т.е. может быть описан с помощью одного времени T_2 . В случае образцов СП - 2 (кривая 2) спад свободной индукции представляет собой комбинацию двух участков, описываемых короткими и длинными временами T_{2e} . Это указывает на кинетическую двухфазность поведения протонов, отражающую структурную неоднородность ПМ в СП - 2. По аналогии с данными работ [37,38], короткая компонента времени T_{2e} в спаде свободной индукции должна описывать поведение протонов топологически завершенной стехиометрической сетчатой структуры (густосшитые микрообласти), а длинная компонента спада должна описывать поведение протонов топологически несовершенной, нестехиометрической сетчатой структуры (редкосшитые микрообласти). Соотношение населенности протонов, принадлежащих двум кинетическим фазам, позволяет количественно (приближенно) оценить объемное содержание редкосшитых микрооб-

ластей сетчатой структуры ПМ, которое с увеличением времени прессования снижается и выходит на предельный уровень, зависящий от температуры прессования (рис.3.19).

В интервале температур от 413 до 453К предельный уровень содержания слабосшитых микрообластей с ростом температуры снижается, а выше 453К вновь растет. Отметим, что при длительном прессовании (10 часов) при 433К содержание слабосшитых микрообластей в ПМ может увеличиваться. Повышение этого уровня при высоких (473К) температурах и больших временах прессования, по-видимому, обусловлено процессами термоокислительной и термомеханической деструкции.

Результаты сопоставительных ЯМР- исследований ПМ в СП также свидетельствует о том, что применение препреговой технологии по методу РНК приводит к реализации в композите специфической структурной организации ПМ, представляющей собой комбинацию густо- и редкосшитых микрообластей, мозаично чередующихся в объеме образца. Объемное содержание редкосшитых дефектных микрообластей отражает степень перемешивания компонентов связующего. Хотя данная методика не позволяет выявить удельный вклад различных процессов (фильтрации или диффузии), она позволяет проводить количественную оценку влияния различных факторов на степень перемешивания компонентов связующего и тем самым на уровень эксплуатационных свойств композитов.

Таким образом, результаты исследований, выполненных с применением методов релаксационной спектроскопии, существенно различающихся по эффективной частоте и, следовательно, дающих более цельную картину молекулярной подвижности в полимерной матрице, однозначно указывают на существенную микронеоднородность ПМ в стеклопластиках на основе препрегов РНК и ее более высокие релаксационные свойства. Важным практическим следствием реализации такой структуры является заметное снижение уровня термических внутренних напряжений, отчетливо регистрируемое методом импульсного квадрупольного резонанса [34]. Микронеоднородная мозаичная структура полимерной матрицы в стеклопластиках на основе бинарных препрегов, обеспечивает в них сочетание высоких значений упругих и диссипативных свойств. Можно ожидать, что применение бинар

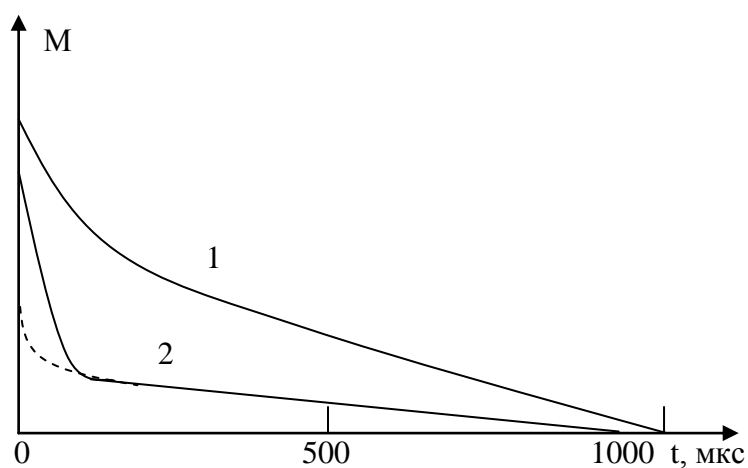


Рис. 3.18. Временная зависимость спин-спиновой релаксации композитов: образцы СП-1 – 1, образцы СП-2 – 2.

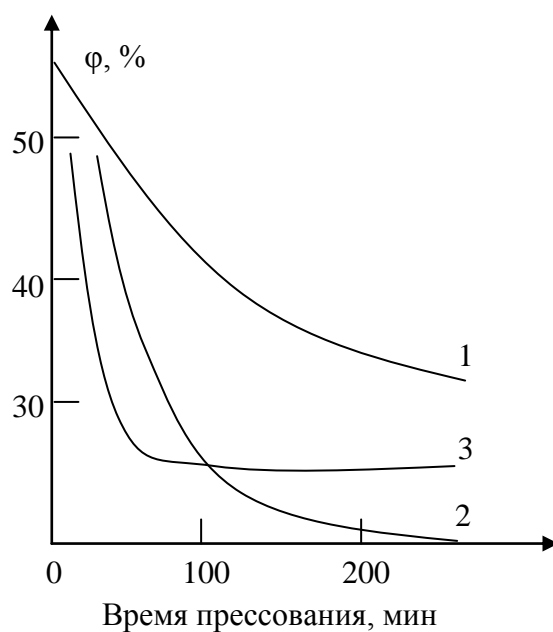


Рис. 3.19. Зависимость объемного содержания редкоземельных, топологически дефектных микрообластей полимерной матрицы от времени прессования. Температура прессования T , К: 473 и выше – 1, 413-453 – 2, 453-473 – 3.

ных препрегов в машиностроении позволит повысить вибро- и ударопрочность, динамическую и статическую усталость, трещиностойкость изделий из ПКМ при сохранении высоких значений удельных упругих характеристик этих изделий. Наряду с существенным выигрышем в технологическом аспекте, эти особенности новой препреговой технологии делают ее чрезвычайно перспективной для применения в машиностроении.

Литература

1. Бартенев Г.М., Зеленов Ю.В. Физика и механика полимеров. - М.: Высшая школа, 1983. - 391с.
2. Пластики конструкционного назначения (Реактопласты)/Под ред. Тростянской Е.Б. - М.: Химия, 1974. - 303с.
3. Трофимов Н.Н., Канович М.З. Основы создания полимерных композитов. - М.: Наука, 1999. - 539с.
4. Липатов Ю.С. Физическая химия наполненных полимеров. - М.: Химия, 1997. - 245с.
5. Куперман А.М., Баженов С.Л., Зеленский Э.С., Берлин А.А. Влияние основных факторов на реализацию прочности парараamidных волокон в однонаправленных органопластиках//Химические волокна. - 2003. - №1. - С. 56-61.
6. Натрусов В. И., Шацкая Т. Е., Лапицкий В. А., Смирнов Ю. Н., Розенберг Б. А. Технология формирования градиентных армированных материалов.//Механика композитных материалов. - 1987. - №2. - С.315-320.
7. Иржак В.И., Розенберг Б.А., Ениколопан Н.С. Сетчатые полимеры. Синтез, структура и свойства.- М.: Наука, 1979. - 248с.
8. Олейник Э.Ф. Структура и свойства густосшитых полимеров в стеклообразном состоянии. Дис. док. хим. наук.- М., 1980.
9. Тобольский А.В. Свойства и структура полимеров. - М.: Химия, 1964. - 332с.
10. Трелоар Л. Физика упругости каучука.- М.: ИЛ., 1953. - С.243.
11. Перепечко И.И. Акустические методы исследования полимеров. - М.: Химия, 1973. - 295с.
12. Бартенев Г.М., Бартенева А.Г. Релаксационные свойства полимеров. - М.: Химия, 1992. – 432с.
13. Руднев С.Н. Структура и молекулярная подвижность густосшитых эпоксиаминных полимеров. Дис. канд. хим. наук.- М., 1982.

14. Сагалаев Г.В., Симонов-Емельянов И.Д., Бабакова Л.Н. Характеристики межфазного слоя в наполненных полимерных системах//Пластические массы.- 1974. - №2. – С.51-53.
15. Асланова М.С. Стекланные волокна. - М.: Химия, 1979.
16. Постников В.С., Иванов Н.В., Балашов Ю.С.// Изв. АН СССР. Неорганические материалы. – 1970. – Т.7. - №5. – С.1327-1330.
17. Асланова М.С., Постников В.С., Балашов Ю.С. и др. // ДАН СССР. -1970. - Т.194. - №3. – С. 650-652.
18. Сагалаев Г.В., Симонов-Емельянов И.Д. Оценка свойств межфазного слоя в наполненных полимерных системах// Пластические массы. - 1973. -№2. – С. 48.
19. Магомедов Г.М. Практикум по физике полимеров и композитов.- Махачкала: ДГПУ, 1995. - 101 с.
20. Магомедов Г.М., Зеленев Ю.В. Механические релаксационные свойства армированных полимеров при низких температурах//Acta Polymerika.- 1979. - Т.30. - №12. - С. 750-753.
21. Магомедов Г.М., Задорина Е.Н. Анизотропия релаксационных свойств волокнистых полимерных композитов//ДАН СССР.- 1986. - Т.286. - №3. -С. 630-634.
22. Кристенсен Р. Введение в механику композитов. – М.: Мир, 1982. – 234с.
23. Магомедов Г.М. Анизотропия как метод исследования межфазных слоев в полимерных композитах. Тезисы докладов Всесоюзной конференции с международным участием «Релаксационные явления и свойства полимерных материалов». – Воронеж, 1990. - С. 135.
24. Берлин А.А., Басин В.А. Основы адгезии полимеров. М.: Химия, 1974.
25. Magomedov G.M., Dzhamaleva N.M., Abakarov S.A. and Smirnov Yu.N. Manifestations of the Anisotropic Properties of Carbon Fiber-Epoxy Composites in the Region of α – Relaxation // Polymer Science. –1998. - V.40(B). –№1-2. – P.49-52.
26. Андреевская Г.Д. Высокопрочные ориентированные стеклопластики. -М.: Химия, 1967.
27. Бартенев Г.М. Прочность и механизм разрушения полимеров. - М.: Химия, 1984. - С. 192.

28. Смирнов Ю.Н., Магомедов Г.М., Тарасов В.П. Комплексное исследование релаксационных свойств стеклопластиков на основе различных препреговых технологий//Пластические массы. - 2000. - №12. – С. 7-11.
29. Смирнов Ю.Н., Магомедов Г.М., Шацкая Т.Е., Натрусов В.Н. Неоднородность структуры полимерной матрицы в стеклопластиках на основе бинарных препрегов//Высокомолекулярные соединения. - 1996. - Т.38(А). - №10. - С. 1717-1721.
30. Ладыгина И.Р., Горбаткина Ю.А., Епифанов С.С//Высокомолекулярные соединения. – 1970. - Т.12(А). - №6. - С. 1349.
31. Ростиашвили В.Г., Иржак В.И., Розенберг Б.А. Стеклование полимеров. – Л.: Химия, 1987. – С. 98-127.
32. Кнунянц М.И., Прут Э.В., Жорина Л.А., Зеленский А.Н.// Механика композитных материалов. – 1984. - №1. - С . 156.
33. Тарасов В.П., Смирнов Ю.Н., Ерофеев Л.Н., Иржак В.Н., Розенберг Б.А. О природе сегментальной подвижности// Высокомолекулярные соединения. -1982. - Т.24(А).- № 11. - С. 2379.
34. Тарасов В.П., Смирнов Ю.Н., Шацкая Т.Е., Ерофеев Л.Н., Давтян СП. Исследование структуры полимерной матрицы в стеклопластиках на основе препрегов с отдельным нанесением компонентов методом импульсного ЯМР// Высокомолекулярные соединения. - 1990.- Т.31(Б). - № 6. - С. 428 – 433.
35. Магомедов Г.М. Особенности релаксационных свойств волокнистых, слоистых, гибридных и дисперсно-наполненных полимерных композитов. Дис. доктора физ.- мат. наук.- М., 2005.
36. Руднев С.Н., Олейник Э.Ф. Низкотемпературные молекулярные движения в сшитых эпоксидных полимерных системах//Высокомолекулярные соединения. - 1980. - Т.(А). - №11. - С. 2482- 2490.
37. Чистяков В.А., Фаррахов А.Г., Прокофьев В.П., Хозин В.Г.// Высокомолекулярные соединения. - 1976. – Т.18(Б). - № 6. - С . 601.
38. Чистяков В.А., Хозин В.Г., Прокофьев В.П., Косточко А.В., Апишев А.Ш.//Высокомолекулярные соединения. – 1972. - Т.14(Б). - №9. - С. 699.
39. Зеленев Ю.В.,Задорина Е.Н., Вишневский Г.Е. Процессы молекулярной подвижности в полимерах как основа прогнозиро-

- вания их физических свойств//ДАН. СССР. - 1984. - Т.278. - №4. - С.870-873.
40. Горбаткина Ю.А. Адгезионная прочность в системах полимер-волокно. - М.: Химия, 1987. –191с.
41. Дебердеев, Т.Р. Математическая модель α -релаксации эпоксисаминных густых сеток / Т.Р. Дебердеев, Н.В. Улитин, М.Б. Зуев // Сб. мат-в X Междунар. конф. по химии и физикохимии олигомеров «Олигомеры-2009». – Волгоград, 2009. – С. 202
42. Магомедов Г.М. Козлов Г. В. Синтез, структура и свойства сетчатых полимеров и нанокомпозитов на их основе/ Монография. Москва.: Академия естествознания. – 2010. – 459 с.
- 43.G.M Magomedov,G.V.Kozlov, G.E. Zaikov. Structure and Properties of Crosslinked Polymers// Монография. Shawbury: SMITHERS I SMITHERS. – 2011. – 492 p.

ГЛАВА 4. РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ЯВЛЕНИЯ В ОРГАНОПЛАСТИКАХ

4.1. Вязкоупругая релаксация в органопластиках

Органопластики являются гетерогенными системами с размытыми поверхностями раздела фаз в отличие от большинства современных полимерных композитов с высокоразвитыми поверхностями на границе контакта полимерной матрицы с неорганическим наполнителем. Их свойства зависят от химической природы связующего и наполнителя, формы, размеров и взаимного расположения частиц армирующего наполнителя, объемного соотношения компонентов, температурно-временных режимов отверждения связующего композита и его термообработки, взаимодействия между органоволокном и полимерной матрицей, обработки поверхности волокна и других факторов. Создание композитных полимерных материалов с заданными свойствами предполагает необходимость изучения влияния различных факторов на свойства материалов и прежде всего механические. Наиболее полно изучены, в основном, упруго-прочностные свойства органопластиков [40-44].

Исследование механических релаксационных свойств органопластиков проведено методами механической релаксационной спектроскопии: методом вынужденных изгибных резонансных и свободных крутильных колебаний [11] в диапазоне частот 10^{-1} - 10^3 Гц в интервале температур 300-600К. Объектами исследования являются однонаправленные и тканевые органоволокниты на основе эпоксидиановой (ЭДТ-10), эпоксисоволачной (6ЭН), полиэфирной (ПН-63), эпоксиданилинофенолоформальдегидной (5-211БН), эпоксиклорсодержащей (ЭХД) полимерных матриц и арамидных волокон СВМ и терлон.

Для изучения анизотропии релаксационных свойств образцы вырезались под различными углами φ к направлению армирования.

Исследование механических релаксационных свойств армированных однонаправленных композитов (стекло- и углепластиков) в различных направлениях по отношению к направлению армирования показало [4], что наибольшую информацию о полимерной матрице композита и граничных слоях можно получить, исследуя динамические свойства в направлении, перпендикулярном арми-

рованию [12]. Объясняется это тем, что при изменении угла между осями образца, армирования и деформирования меняются участие и вклад компонентов в формирование макроскопических вязкоупругих свойств. В последнем случае свойства материала обуславливаются, в основном, вязкоупругими свойствами полимерной матрицы. Изучение анизотропии релаксационных свойств органо-пластиков также является в методическом отношении интересным, так как в отличие от других армирующих волокон (стеклянных, борных, углеродных и др.) анизотропия в самих органических волокнах чрезвычайно высока. Разрушение органопластиков в трансверсальном направлении происходит, в основном, через разрушение волокна [13].

Исследование однонаправленных органопластиков показало, что динамический модуль упругости E' существенно анизотропен. В качестве меры анизотропии используется отношение показателей E' и $\operatorname{tg}\delta$ в продольном направлении ($\varphi=0^\circ$) к этим же показателям в различных направлениях при заданной температуре. Эту количественную меру можно назвать коэффициентом анизотропии вязкоупругих свойств. В стеклообразном состоянии значения E' и G' с увеличением угла между осями образца и армирования уменьшаются (рис.3.6).

Вблизи температуры стеклования связующего (350К) обнаружена инверсия зависимостей E' (Т) для образцов, вырезанных под углами 45 и 90° к направлению армирования, более явно проявляющаяся для органо-стеклопластиков (рис.4.1). В стеклообразном состоянии динамический модуль упругости уменьшается при изменении угла между осями образца и армирования в порядке $E'_{45} > E'_{90}$, а в высокоэластическом состоянии - наоборот. В ряду образцов органопластика $\varphi = 0, 45, 90^\circ$ меняются степень участия и вклад армирующих органических волокон, полимерной матрицы в экспериментально определяемые динамические характеристики композита, а также напряженное состояние материала. В случае, когда ось образца и ось волокна совпадают, свойства материала оказываются обусловленными больше упругими, чем вязкоупругими свойствами армирующих волокон. Их модули упругости значительно выше, чем у полимерной матрицы, и они более теплостойки в этом интервале температур. Поэтому E'_0 и $\operatorname{tg}\delta_0$ органо-пластика практически мало изменяются вплоть до температуры 520К, когда начинается размораживание молекулярной подвижно-

сти в самом волокне. В трансверсальном направлении ($\varphi=90^\circ$) свойства материала определяются прежде всего вязкоупругими свойствами полимерной матрицы и адгезионным сцеплением матрицы и волокна. Однако не следует забывать о низких показателях упруго-прочностных свойств органических волокон в направлении, перпендикулярном оси вытяжки [14-17].

В работе [4] было предложено использовать $E'_{\text{вэл}}$ композита, когда полимерная матрица находится в высокоэластическом состоянии, для оценки её пространственной сетки химических связей. Считая в первом приближении органопластик квазиизотропным, можно по величине $E'_{\text{вэл}}$ при 450К качественно оценить степень сшивания материала. Тогда образец в трансверсальном направлении ($\varphi = 90^\circ$) имеет более густую сетку химических связей, чем образец, для которого $\varphi = 45^\circ$. В этом случае, как установлено для полимеров [3], наблюдается «аномальная» зависимость динамического модуля упругости материала в стеклообразном состоянии от частоты узлов химических связей полимерной матрицы. Чем больше плотность узлов сетки, тем ниже E' в стеклообразном состоянии. В высокоэластическом состоянии они пропорциональны друг другу.

При переходе полимерной матрицы органоволокнита из стеклообразного в высокоэластическое состояние анизотропия E' возрастает. Так, в стеклообразном состоянии коэффициенты анизотропии равны (при 300К) $E'_0 / E'_{90} = 7,4$; $E'_0 / E'_{45} = 5,8$. В высокоэластическом состоянии эти же отношения соответственно равны 13.1 и 19.1. Это объясняется возрастанием разницы между модулем упругости органических волокон и полимерной матрицы при переходе из одного физического состояния в другое. При повышении температуры от комнатной до 450К динамический модуль упругости волокна изменяется незначительно, а E' связующего уменьшается почти на два порядка, и оно переходит в высокоэластическое состояние.

При создании органопластиков происходят структурные изменения как самого волокна, так и слоя связующего вблизи поверхности волокна и возникают межфазные слои [18,21]. Поэтому при описании свойств органопластиков необходимо учитывать вклад межфазных слоев. Расчетно-теоретическое исследование простейших моделей с учетом наличия межфазных слоев показало существенное влияние межфазных слоев на вязкоупругие свойства

композитов [22]. В некоторых случаях возможно создание органо-пластиков, механические показатели которых могут превзойти аналогичные показатели исходного армирующего волокна вследствие «залечивания» дефектов волокна полимерным связующим.

Органопластик является гетерогенной системой, которую можно представить в первом приближении как смесь двух полимеров. Поэтому на спектрах внутреннего трения должны проявляться процессы релаксации, характерные для каждого компонента и межфазных слоев.

Исследование анизотропии релаксационных свойств органо-пластиков показало (рис.4.2) наличие двух ярко выраженных областей релаксации. Молекулярным механизмом их являются размораживание сегментальной подвижности полимерной матрицы при переходе из стеклообразного в высокоэластическое состояние (α_1 - процесс) и реализация молекулярной подвижности в ориентированных полигетероариленовых волокнах (α_2). Как видно из рис.4.2 интенсивности α_1 - и α_2 - процессов значительно меняется при изменении угла φ между осью образца и направлением армирования. Оба α_1 - и α_2 - процесса релаксации являются мультиплетными, и она меняется при изменении угла φ . Причиной этого, по-видимому, является сложная макроструктура армирующего тканого наполнителя с взаимно перпендикулярным расположением волокон, наличие межфазных слоев и гетерогенность структуры самого волокна.

Анализ температурных зависимостей тангенса угла механических потерь $\tan\delta$ исходной полиэфирной смолы и органопластика на её основе показывает, что первый высокотемпературный максимум связан с размораживанием сегментальной подвижности в полимерной матрице органопластика (α_1 - процесс релаксации). И полимер, и полимерная матрица органопластика в области α_1 - релаксации переходят из стеклообразного в высокоэластическое состояние. Температуры α_1 - процессов полиэфирной смолы и матрицы органопластика на её основе одинаковы. Из этого следует, что армирующий наполнитель на основе волокон СВМ не влияет на величину межмолекулярного взаимодействия в матрице органопластика.

Для органопластиков на основе эпоксисоволачного БЭН и эпоксидианового ЭДТ-10 полимеров температура α_1 - процесса матрицы смещена в область более низких температур по сравне-

нию с исходным полимером более чем на 20К. Это свидетельствует о снижении межмолекулярного взаимодействия в матрице органопластика под действием органического волокна.

Можно отметить, что отверждение разных по химическому строению полимерных матриц органопластиков приводит к различиям в изменении структуры матрицы и межмолекулярного взаимодействия.

Это взаимодействие армирующих органических волокон с полимерным связующим может приводить также к модификации поверхностных слоев волокон вследствие избирательной сорбции компонентов эпоксидных связующих. При этом также изменяются степень ориентации макромолекул в поверхностных слоях волокон с последующим процессом частичного их набухания и разориентации [23,24]. Поэтому возникающие изменения как поверхности волокна, так и полимерной матрицы вблизи него приводят к формированию диффузного межфазного слоя [25]. Его характеристики, по-видимому, находятся между параметрами армирующего волокна и исходного полимера.

Тангенс угла механических потерь и динамический модуль упругости органопластиков наиболее существенно изменяются в температурных областях, где полимерная матрица переходит из стеклообразного в высокоэластическое состояние (α_1 - релаксация), и размораживается молекулярная подвижность в арамидном волокне (α_2 - релаксация) (рис.4.1, 4.2).

Армирующим волокном исследуемых органопластиков является арамидное волокно СВМ. Исследование релаксационных свойств арамидных волокон показало наличие интенсивных процессов релаксации, приходящиеся на температуры $T = 513\text{K}$ [26] и $T = 538\text{K}$ [27]. Поэтому второй высокотемпературный релаксационный α_2 - процесс в органопластике может быть связан с возникновением крупномасштабной молекулярной подвижности в армирующих арамидных волокнах. В силу полимерной природы арамидных волокон по аналогии с густосшитыми полимерами, возникновение α_2 - процесса релаксации обусловлено изменением межмолекулярного взаимодействия в волокнах.

С целью выявления тонкой структуры α - процессов релаксации в полимерной матрице и органическом волокне изучена анизотропия вязко-упругих свойств. Установлено, что оба перехода имеют мультиплетный характер (рис. 4.2). После температуры

стеклования полимера (α_1 -процесс) наблюдается α'_1 - процесс. По-видимому, его можно отнести к межфазному слою. В этом слое сегментальная подвижность ограничена вследствие наличия твердой поверхности волокна. Кроме того, взаимодействие полимера и волокна в органопластиках может привести к возникновению поверхностных слоев с более густой сеткой химических связей. Для аналогичных органопластиков на основе анилинофенолоформальдегидной смолы СФ-341А и волокна капрон установлено [28], что полиамидное волокно оказывает иницирующее влияние на кинетику отверждения. Поверхностный слой таких органопластиков имеет более густосетчатую структуру химических связей. В то же время создание вокруг волокна менее сшитого более эластичного слоя смолы позволяет получать пластики с высокими механическими свойствами [4,28,29]. Это обусловлено тем, что такой слой предохраняет волокно от повреждений при создании материала. Но важнее всего то, что этот слой замедляет рост трещин в композите за счет быстрой релаксации перенапряжений на ее вершине, уменьшает остаточные напряжения.

Причиной мультиплетности главного α_1 - релаксационного процесса полимерной матрицы органопластиков может быть также пластификация влагой [30]. Явление пластификации наблюдалось при изучении влияния сроков хранения препрега на вязкоупругие свойства органопластиков (табл.). Установлено, что динамический модуль упругости в стеклообразном состоянии практически не зависит от сроков хранения препрега. В то же время степень сшивания полимерной матрицы уменьшается, температура механического стеклования смещается к низким температурам при увеличении сроков хранения препрега, свидетельствуя ее пластификации. При этом возрастают интенсивность главного релаксационного процесса и дефект динамического модуля упругости, представляющий собой отношение E' в стеклообразном состоянии к E' в высокоэластическом состоянии. Последние два параметра предлагаются использовать как интегральные характеристики изменения межмолекулярного взаимодействия при переходе из стеклообразного состояния в высокоэластическое. Изменение эффективности межмолекулярного взаимодействия в области проявления α_1 - релаксации возрастает с увеличением степени пластификации.

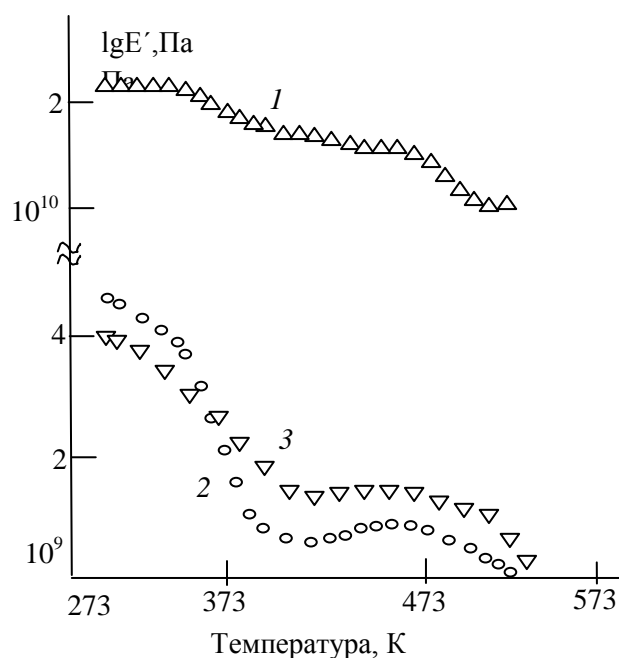


Рис. 4.1. Изменение динамического модуля упругости E' органо-стеклопластика с температурой при различных углах между осями образца и армирования: $\phi=0$ (1); 45° (2); 90° (3)

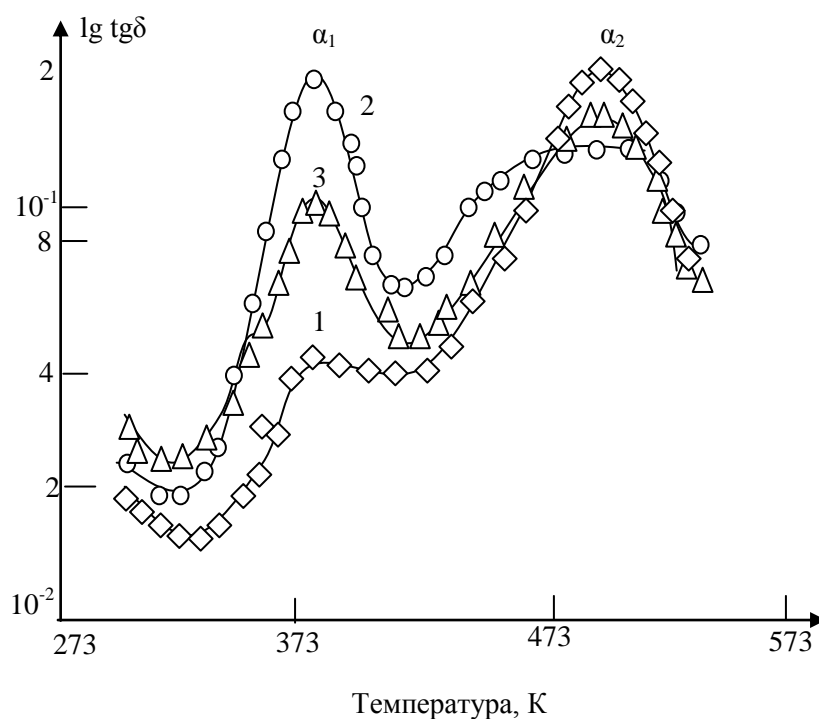


Рис.4.2. Зависимость от температуры $\text{tg} \delta$ органо-пластика на основе ЭДТ-10 при углах между осью образца и направлением армирования $\phi=0$ (1), 45° (2) и 90° (3).

4.2. Влияние межфазного взаимодействия на вязкоупругие свойства органопластика.

Четырехуровневая структурная модель органопластика

Применение в качестве армирующего элемента в органопластиках высокопрочных и высокомодульных синтетических волокон позволило создать полимерный композитный материал с уникальными физико-механическими свойствами. Сочетание низкой плотности с высокими значениями прочности и модуля упругости привело к высоким удельным характеристикам органопластика, что является определяющим при снижении массы конструкций [31].

Деформационные и упруго- прочностные свойства органопластиков являются важнейшими эксплуатационными характеристиками и исследуются как при нормальных условиях, так и в процессе воздействия на материал различных внешних факторов: температуры, влажности, знакопеременных нагрузок [32-35]. Однако к изучению упруго- прочностных свойств и несущей способности органопластиков, как правило, подходят с позиций традиционных конструкционных композитных материалов, рабочее состояние которых определяется главным образом упругой зоной. Вместе с тем для органопластиков характерны нелинейность поведения при длительном нагружении, образование значительной зоны предразрушенного состояния в условиях усталостного нагружения, высокая работа разрушения [36-38]. Существенный вклад в эти свойства вносят релаксационные процессы, протекающие в компонентах органопластика в результате воздействия силовых полей в различных температурно-временных условиях нагружения. Можно полагать, что значительный резерв надежности и высокие ресурсные характеристики органопластиков обусловлены работоспособностью этих материалов и в области высокоэластического состояния полимерной матрицы, где активную роль играют релаксационные процессы.

Характерной особенностью органопластиков как полимер-полимерной системы является наличие специфических форм взаимодействия компонентов. Наряду с энтропийным и адсорбционным факторами взаимодействия, определяющими, в основном, монолитность полимерного композита с неорганическим наполнителем [25], в органопластиках возможно химическое взаимодейст-

вие армирующих волокон со связующим [39] и диффузионное проникновение компонентов связующего в объем волокна [56]. Образующийся при этом межфазный слой перераспределяет напряжения, возникающие при деформации органопластика, между армирующим волокном и полимерной матрицей. Полимерная природа обоих компонентов органопластика и сильное взаимодействие между ними определяют характер релаксационных процессов в органопластиках [18].

В качестве объектов исследования использованы органопластики на основе высокопрочных органических волокон СВМ [68] и связующих — эпоксидианового (ЭДТ-10), эпоксианилинофенолоформальдегидного (5-211БН) и эпоксиноволачного (6ЭН). Исследование релаксационных свойств проведено методами свободнотухающих крутильных колебаний на частоте 1 Гц и вынужденных изгибных колебаний в диапазоне частот 20-500 Гц, а также методами токов термостимулированной деполяризации [11].

На температурной зависимости динамических модулей в области проявления релаксационных процессов наблюдается резкое их уменьшение (рис. 4.3). При переходе эпоксидного связующего в блоке из стеклообразного состояния в высокоэластическое падение модуля обусловлено разрывом физических связей ван-дерваальсовой природы и в высокоэластическом состоянии модуль определяется лишь величиной химического взаимодействия [2]. Исходя из этого по значениям $G'_{вэл}$ и $E'_{вэл}$, пользуясь известной формулой теории высокоэластичности, можно оценить степень сшивания полимера.

Температура стеклования термореактивных связующих возрастает с увеличением степени сшивания [5]. Для исходных сетчатых полимеров это положение соблюдается. Так, исходное эпоксиноволачное связующее имеет температуру перехода из стеклообразного состояния в высокоэластическое и динамический модуль упругости $E'_{вэл}$ в высокоэластическом состоянии значительно выше, чем у исходного эпоксидианового связующего. Однако для связующих в составе полимер - полимерных систем эта закономерность не соблюдается. Высокой температуре перехода эпоксиноволачной матрицы соответствует наименьшее значение динамического модуля сдвига в высокоэластическом состоянии (рис.4.3).

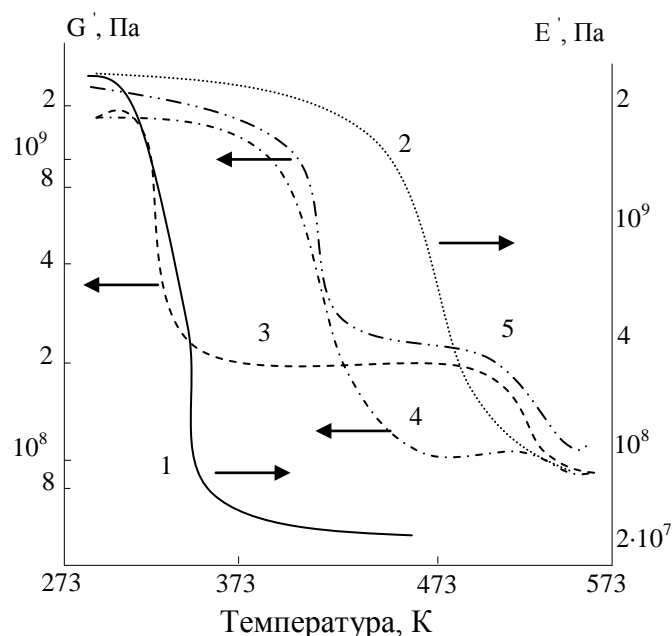


Рис.4.3. Температурная зависимость динамических модулей упругости исходных полимеров: эпоксидианового (1), эпоксиноволачного (2) и динамических модулей сдвига органопластиков на основе эпоксидианового (3), эпоксиноволачного (4), эпоксифенольного (5) связующих.

В то же время эпоксидиановое и эпоксиноволачное связующие обладают наивысшей адгезионной прочностью сцепления с органическим волокном в стеклообразном состоянии полимерной матрицы, которая с повышением температуры уменьшается для эпоксидианового связующего значительно быстрее, чем для эпоксифенольного [45]. Следовательно, изменение динамических модулей упругости органопластика при переходе полимерной матрицы из стеклообразного состояния в высокоэластическое обусловлено изменением не только межмолекулярного взаимодействия, но и прочности адгезионного взаимодействия связующего и органического волокна. Соответственно модуль сдвига органопластика в области высокоэластического состояния полимерной матрицы определяется не только степенью химического сшивания молекулярных цепей, но и адгезионным взаимодействием связующего и армирующего волокна. При этом преобладающим является второй механизм, обеспечивающий монолитность материала в высокоэластическом состоянии. Тогда в порядке убывания величины динамического модуля в области высокоэластического состояния полимерной матрицы органопластика, определяемой в основном прочностью адгезионного сцепления, исследуемые пластики можно расположить в следующий ряд: эпоксифенольный >

эпоксидиановый > эпоксиноволачный. Следовательно, $G'_{вэл}$, можно использовать для качественной оценки адгезионной связи, компонентов органопластика.

В стеклообразном состоянии высокую адгезионную прочность имеют эпоксидиановая и эпоксифенолоформальдегидная матрицы. При повышении температуры прочность адгезионного взаимодействия уменьшается (рис.4.4) для эпоксидианового связующего значительно быстрее, чем для эпоксифенольного [47]. Аналогичным образом изменяются динамические модули сдвига органопластика на их основе. Это можно объяснить тем, что электроактивные центры волокна СВМ активно взаимодействуют с полярной анилинофенолоформальдегидной смолой СФ-341А, входящую в матрицу 5-211БН. Об этом свидетельствует инверсный максимум на термограмме тока ТСД органопластика на основе 5-211БН (рис.4.5).

В области проявления α_2 - процесса релаксации, обусловленного размораживанием молекулярной подвижности, в волокнообразующем полимере также происходит падение модуля сдвига G' (рис.4.3). Поскольку армирующее волокно имеет полимерную природу, это является результатом изменения межмолекулярного взаимодействия в волокне при повышении температуры. Это изменение можно характеризовать отношением:

$$\Delta G'_{\alpha 2} = G'_{693} / G'_{573} \quad (4.1)$$

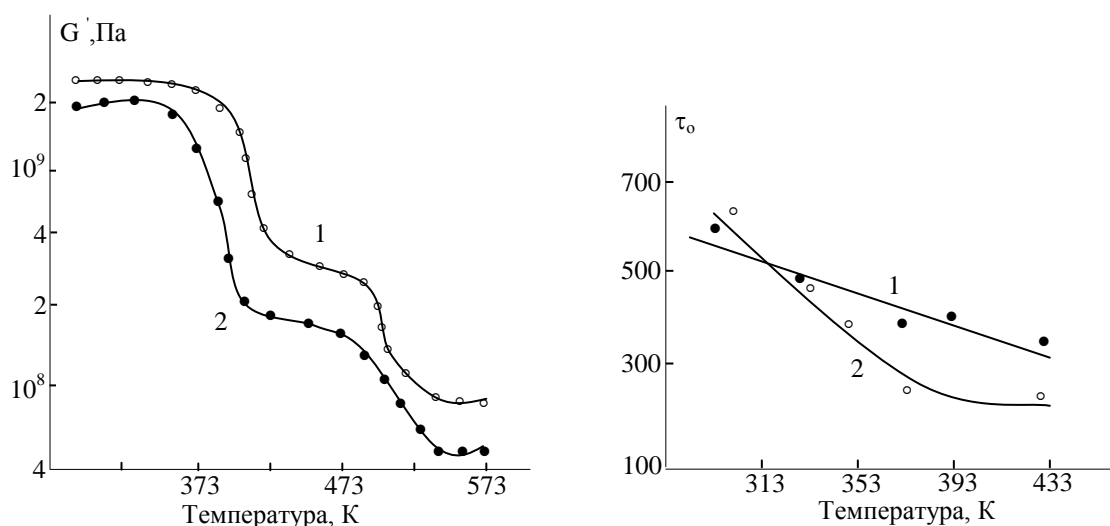


Рис.4.4. Температурные зависимости динамических модулей сдвига (а), прочности адгезионного сцепления (б) органопластиков на основе эпоксифенольного 5-211БН (1) и эпоксидианового ЭДТ-10 (2) связующих с волокном СВМ.

где $G'_{\text{вэл}}$ - значение динамического модуля сдвига при температуре, соответствующей высокоэластическому состоянию полимерной матрицы органопластика; G'_{573} - значение динамического модуля сдвига при температуре 573К (соответствует выходу $G'_{\text{вэл}}$ на плато). Уменьшение температуры α_2 -процесса релаксации и увеличение $\Delta G\alpha_2$ свидетельствуют о пластифицирующем влиянии связующего на органическое волокно в результате химического взаимодействия и диффузионного проникновения компонентов связующего в объем волокна (табл.4.1).

Установлено [46], что коэффициент диффузии, соответственно и глубина проникновения компонента связующего в объем армирующего наполнителя, определяется величиной термодинамического сродства ПМ к волокну $\Delta\mu$ [46,47]. При увеличении $\Delta\mu$ глубина проникновения уменьшается. В органопластике изменение межмолекулярного взаимодействия в армирующем волокне происходит под действием диффундирующих компонент связующего, поэтому по $\Delta G\alpha_2$ можно оценить относительное проникновение связующего в объем волокна.

Таблица 4.1.

Вязкоупругие характеристики органопластиков на основе различных полимерных матриц

Органопластик (СВМ)	$G_{20} \times 10^{-9}$ Па	$G_{\text{вэл}} \times 10^{-8}$ Па	$\Delta G\alpha_2$	$T\alpha_1$ К	$T\alpha_2$ К	$T\alpha'_1$ К	$T\alpha'_2$ К
5-211 - БН	2,15	2,4	2,61	409	523	461	493
ЭДТ - 10	1,75	1,7	3,15	318	521	396	483
ХЭФ - 17	1,5	1,95	4,24	411	518	458	-
УП - 2227	1,57	0,86	1,54	428	533	-	-

Высоким термодинамическим сродством к волокну СВМ обладают компоненты эпоксисовлачного связующего. Структура и величина межмолекулярного взаимодействия армирующего волокна в процессе формования органопластика не изменяются, что подтверждается высокими значениями температуры максимума α_2 - процесса релаксации и наименьшим значением $\Delta G\alpha_2$.

Наибольшим значением $\Delta G\alpha_2$ характеризуется органопластик на основе эпоксидного хлорсодержащего связующего. Это обусловлено высокой диффузионной активностью аминоэтокси-

фосфазена (одной из компонент связующего) по отношению волокну.

Для органопластика на основе эпоксидианового связующего достаточно высокое значение $\Delta G'_2$ определяется наличием компонентов, обладающих низким сродством - диэтиленгликолевая смола ДЭГ-1 и средним сродством- эпоксидиановая смола ЭД-20.

Компоненты эпоксиданилиноформальдегидного связующего УП-631 и СФ-341 обладают более высоким термодинамическим сродством, чем ЭД-20, в то же время их диффузионная подвижность низка. Соответственно величинам термодинамического сродства располагаются величины дефектов динамических модулей сдвига α_2 - процессов релаксации для различных полимерных матриц: $\Delta G'_2 = 4.2$ (ЭХД) $>$ $\Delta G'_2 = 2.61$ (ЭД-20) $>$ $\Delta G'_2 = 1.5$ (6ЭН).

Наличие в органопластиках специфических форм взаимодействия армирующего волокна и связующего приводит к формированию размытого переходного слоя, о чем свидетельствует расширение максимумов механических потерь, обусловленных молекулярной подвижностью в обоих компонентах пластика. Отсутствие четкого плато высокоэластичности на температурных зависимостях модулей G' и E' свидетельствует о плавном переходе от матрицы к армирующему наполнителю.

Оптимальное сочетание химического взаимодействия полимерной матрицы с армирующим волокном и диффузионного проникания компонентов связующего в поверхностный слой волокна характерно для полимерной матрицы органопластика на основе 5-211-БН. Активное химическое взаимодействие обуславливает довольно высокое значение G' композита в области плато высокоэластичности. Вместе с тем диффузионное проникание компонентов связующего несколько изменяет структуру волокна- увеличивает величина $\Delta G'_2$ и снижается температура проявления α_2 – процесса релаксации. Вследствие усиления межфазного взаимодействия в органопластике формируется развитый переходный слой на границе раздела фаз и возрастает гетерогенность пластика. О молекулярной подвижности в межфазном слое свидетельствует проявление α'_2 - процесса релаксации.

На границе раздела фаз накапливаются электроны инжектированные с поверхности электродов в процессе поляризации органопластика, а также свободные носители заряда, ответственный за

его электропроводность [1]. Сильно развитый межфазный слой в ОП на основе связующего 5-211-БН играет роль глубокой ловушки носителей зарядов. Освобождение носителей из глубоких ловушек обуславливает инверсный максимум на термограмме токов ТСД электрета из этого органопластика (рис. 4.5). На термограммах тока ТСД органопластиков на основе других связующих с менее развитым межфазным слоем инверсный максимум не появляется.

Сочетание химического взаимодействия компонентов и их взаимное диффузионное проникновение в большой степени свойственно органопластикам на основе эпоксифенольного связующего. Диффузионное проникновение компонентов связующего в объем волокна приводит к некоторой пластификации последнего, одновременно активное химическое взаимодействие определяет довольно высокий модуль сдвига при температуре, соответствующей высокоэластическому состоянию полимерной матрицы. При этом в объеме органопластика возникают новые уровни структурной организации. Молекулярная подвижность этих структур проявляется в виде α'_1 и α'_2 - процессов релаксации в области температур 433- 453 и 483- 503 К соответственно (рис.4.6).

Проявление множественности релаксационных процессов в органопластиках может быть обусловлено наличием четырех макроскопических уровней структурной организации. Первый уровень связан со связующим в объеме пластика вдали от поверхности волокна, и ему соответствует α_1 - процесс релаксации. Второму уровню соответствует структура слоя связующего у поверхности армирующего волокна, формирующегося в результате физического и химического взаимодействия компонентов; она проявляется в виде α'_1 - процесса релаксации. Третий уровень связан с поверхностным слоем армирующего органического волокна, модифицированного диффундирующим компонентом связующего; этот уровень проявляется в виде α'_2 - процесса релаксации. Четвертый уровень соответствует структуре ядра органического волокна и обусловленному им α_2 - процессу релаксации.

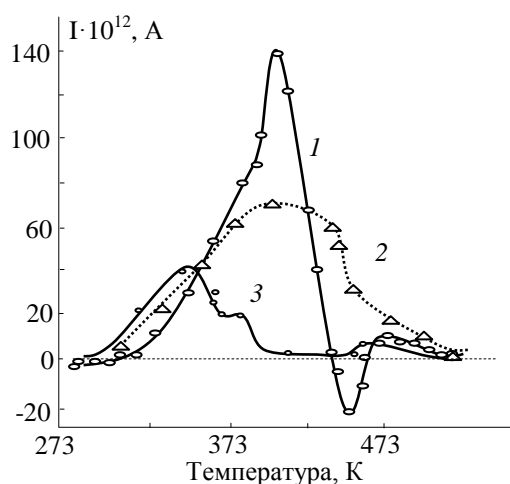


Рис.4.5. Термограмма токов ТСД органопластиков на основе полимерных матриц: 5-211-БН - 1; ХЭФ-17- 2; УП-2227 - 3.

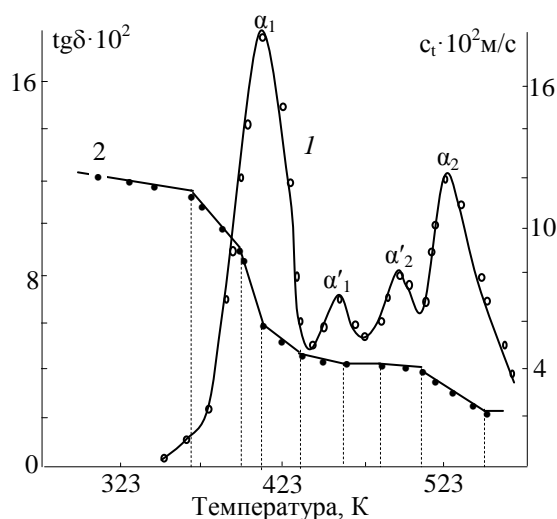


Рис. 4.6. Температурная зависимость механических потерь $\text{tg}\delta$ (1) и скорости сдвиговых волн C (2) эпоксифенольного органопластика.

Таким образом, на основе результатов эксперимента предложена четырехуровневая структурная модель органопластика, структура и характеристика которых определяются природой компонентов и специфическими формами взаимодействия между ними.

Взаимодействие связующего и органического волокна можно регулировать изменением режима отверждения пластика. В процессе формирования органопластика связующее переходит из

жидкого состояния в стеклообразное, причем свойства матрицы определяются условиями перехода жидкость-стекло. Процесс отверждения заканчивается при достижении определенного уровня конверсии, обусловленного температурой отверждения [6]. При этом повышение температуры реакции приводит к уменьшению времени достижения предельной конверсии.

Исследование органопластиков, отвержденных по двум режимам, основное различие которых заключается в скорости подъема температуры на первом этапе формования органопластика показало, что при малой скорости подъема температуры возможна реализация более плотной упаковки

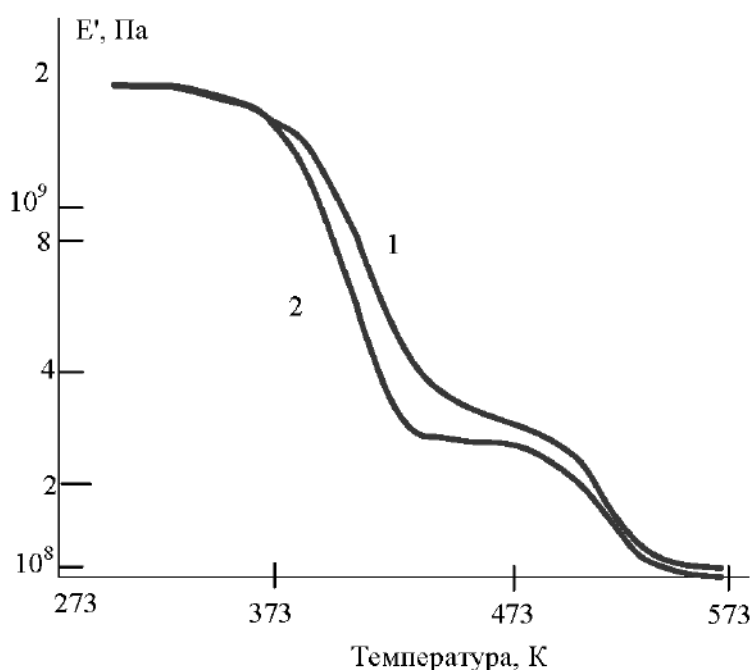


Рис. 4.7. Температурная зависимость динамического модуля сдвига G' органопластика на основе эпоксифенольного связующего, отвержденного по «мягкому» (1) и «жесткому» (2) режимам отверждения

макромолекул в полимерной матрице. При таком режиме отверждения возрастает вероятность диффузионного проникновения связующего в объем волокна, приводящего к пластификации последнего ($T_{\alpha 2} = 523\text{K}$; $\Delta G_{\alpha 2} = 2.7$) и, очевидно, к увеличению прочности адгезионной связи волокно - связующее. Наблюдается более плавный переход от матрицы к армирующему волокну (рис.4.7).

При высокой скорости отверждения, реализованной в жестком режиме, значительно быстрее фиксируется первоначальная

пространственная сетка химических связей полимерной матрицы, которая существенно ограничивает подвижность структурных единиц. В результате уменьшается пластифицирующее действие связующего на органическое волокно ($T_{\alpha 2} = 530\text{K}$; $\Delta G_{\alpha 2} = 2.3$). Возрастает гетерогенность пластика, более явно разрешаются α'_1 и α'_2 - процессы релаксации, обусловленные возникновением подвижности в двойном переходном слое.

4.3. Вязкоупругие свойства органопластиков с модифицированной поверхностью армирующего наполнителя

Для регулирования структуры и свойств пластиков используют различные способы их модифицирования. Наиболее эффективным является модифицирование армирующего наполнителя, позволяющее существенно изменять интенсивность взаимодействия компонентов [48,49]. При создании органопластиков на основе арамидных волокон актуальной задачей является снижение их кислотности, обуславливающей высокую коррозионную активность этих материалов при контакте с металлами.

Для снижения коррозионной активности органопластиков поверхность армирующего наполнителя модифицируют диффузионно-химическим методом.

Молекулярную подвижность в органопластиках на основе термореактивных полимеров с исходной и модифицированной поверхностью армирующего наполнителя изучали методами изгибных колебаний, свободных крутильных колебаний и термозлектретного анализа [177].

При 293K полимерная матрица органопластиков находится в стеклообразном состоянии. При этом модуль сдвига (G') органопластика определяется, в основном, интенсивностью внутри- и межмолекулярного взаимодействия в полимерной матрице [10]. Нейтрализация поверхности наполнителя сопровождается уменьшением G' пластика вследствие снижения межмолекулярного взаимодействия прежде всего на границе раздела фаз (табл.4.2).

Для определения динамического модуля упругости (E') образец органопластика подвергают деформации изгиба. В этом случае величина E' определяется жесткостью армирующего наполнителя. При модифицировании поверхности наполнителя E' органопластика повышается при температуре, соответствующей стеклообразному состоянию полимерной матрицы, причем у пластиков на

основе эпоксидиановой и эпоксисоволачной смол E' возрастает незначительно, а у пластика на основе эпоксифенольной смолы E' увеличивается примерно на 50 %.

Нейтрализация поверхности армирующего наполнителя органопластиков на основе эпоксидиановой и эпоксисоволачной смолы сопровождается снижением температуры стеклования полимерной матрицы. Вследствие возрастания интенсивности теплового движения при повышении температуры разрушаются межмолекулярные связи, обусловленные ван-дер-ваальсовскими силами. Этот процесс сопровождается снижением G' пластика. При температуре, соответствующей высокоэластическому состоянию полимерной матрицы, модуль высокоэластичности ($G_{вэл}$) органопластиков определяется, в основном, уровнем адгезионного взаимодействия компонентов [7]. При модифицировании (рис.4.9) поверхности наполнителя $G_{вэл}$ уменьшается, что свидетельствует о снижении уровня адгезионного взаимодействия компонентов (табл.4.2).

Таблица 4.2

Динамические вязкоупругие характеристики модифицированных органопластиков

Свойство→ Обработка волокна ↓	$G_{20} \times 10^9$ Па	$G_{вэл} \times 10^8$ Па	$\Delta G \alpha_2$	$T \alpha_1$ К	$T \alpha'_1$ К	$T \alpha'_2$ К	$T \alpha_2$ К
Исходный	2,15	2,7	2,61	409	461	493	523
Соль ПФПК	1,92	2,34	2,42	405	453	498	523
ПАИС	1,8	2,2	2,04	428	-	-	533
Нейтрал.	1,72	2,45	2,75	413	-	473	518
Нейтрал+ПФПК	2,0	3,2	2,58	398	453	488	523
Нейтрал+ПАИС	1,8	2,80	2,02	398	433	473	513

В процессе формирования молекулярной структуры органопластиков наряду с конформационными превращениями и адсорбционным мвзаимодействием, характерными для композиционных материалов с минеральными наполнителями, существенную роль играют образование химической связи матрицы с армирующим волокном и диффузия компонентов связующего в объем органического волокна [10,39].

Взаимодействие компонентов органопластика определяют структуру и свойства межфазных слоев, проявляющихся в виде дополнительных α'_1 - и α'_2 - процессов релаксации (рис.4.9). При

этом α'_1 - процесс может быть обусловлен молекулярной подвижностью в слое связующего у поверхности армирующего волокна, образующемся в результате адсорбционного и химического взаимодействия компонентов. Диффузия связующего в поверхностный слой армирующего волокна приводит к формированию новой структуры, молекулярная подвижность в которой проявляется в виде α'_2 - процесса.

Развитый переходный слой является ловушкой для электронов, инжектированных в процессе получения электреты материала, а также носителей заряда, ответственных за электропроводность пластика [50]. Выход электронов из ловушек межфазного слоя в процессе деполяризации обуславливает появление инверсного максимума на термограмме тока термдеполяризации (рис.4.9). В результате модифицирования поверхности армирующего наполнителя диффузионно-химическим методом в органо-пластике образуется более однородный переходный слой, молекулярная подвижность в котором проявляется в виде α' - процесса релаксации. При этом инверсный максимум на термограммах тока термдеполяризации не появляется (рис.4.8).

Полимерная матрица органопластиков на основе эпоксидиановой и эпоксисилок-содержащих смол характеризуется менее интенсивным межфазным взаимодействием, что обуславливает формирование размытого переходного слоя. Поэтому в пластике с не модифицированной и нейтральной поверхностью армирующего наполнителя молекулярная подвижность в межфазном слое не проявляется в виде отдельного релаксационного процесса. В интервале 510-550K в органопластике наблюдается α_2 - процесс релаксации, связанный с молекулярной подвижностью в армирующем арамидном волокне. При модифицировании поверхности наполнителя температура α_2 - процесса снижается (табл.4.2). По-видимому, под влиянием нейтрализующего агента в армирующем волокне снижается интенсивность межмолекулярного взаимодействия и возрастает количество дефектов на его поверхности, при этом увеличивается диффузия связующего в объем волокна и образуется размытый переходный слой.

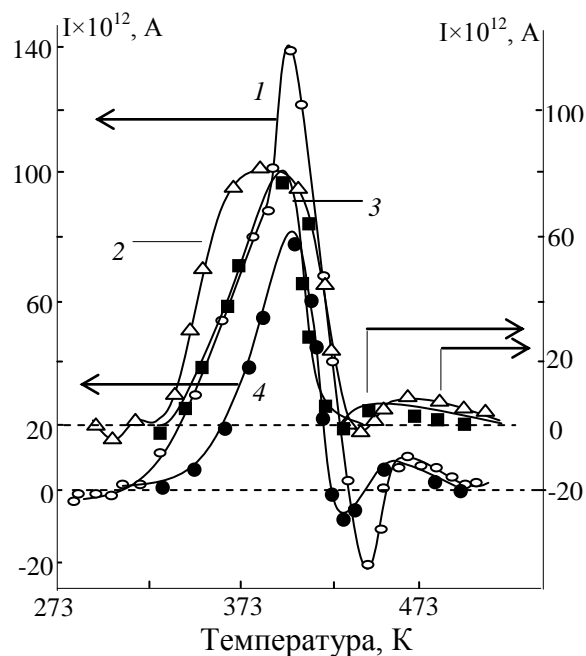


Рис.4.8 Термограмма токов ТСД эпоксифенольного органопластика с исходной (1) и модифицированной (2-4) поверхностью наполнителя: соль ПФПК (2), нейтрализация (3), нейтрализация+соль ПФПК (4).

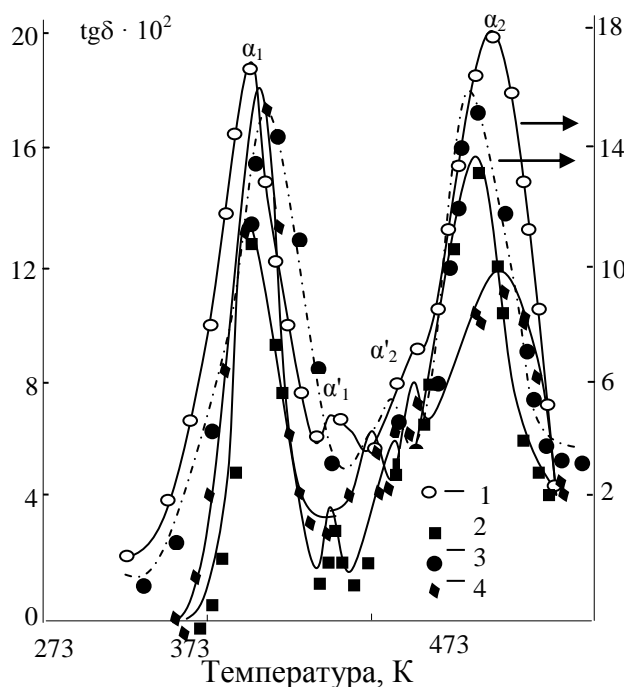


Рис.4.9. Температурная зависимость тангенса механических потерь эпоксифенольного органопластика с исходной (1) и модифицированной (2-4) поверхностью наполнителя: соль ПФПК (2), нейтрализация (3), нейтрализация+соль ПФПК (4).

Специфические формы химического взаимодействия армирующего наполнителя со связующим и диффузионное проникновение компонентов связующего в объем волокна обуславливает формирование межфазного слоя. Структура этого слоя в органо-пластиках на основе арамидных волокон обусловлена природой связующего и режимом формирования слоя [19].

Существенное влияние на целенаправленное регулирование структуры и свойств органопластика оказывает физико-химическое модифицирование поверхности армирующего наполнителя. Химическое модифицирование наполнителя на основе волокна Кевлар приводит к существенному изменению прочности адгезионного взаимодействия [19,20,45]. Для предотвращения деструкции волокна и повышения механических характеристик на поверхность волокна СВМ наносили барьерный слой на основе фурфурол-резорциновой композиции [19].

Модифицирование проводили обработкой органического волокна солью полифторорганической кислоты (соль ПФПК) и нейтрализацией раствором со щелочной реакцией. Изменение структуры оценивали методами релаксационной спектроскопии. Возникающие с повышением температуры при различных режимах нагружения процессы молекулярной подвижности связаны с существованием определенных уровней молекулярной организации композита.

В результате обработки поверхности армирующего наполнителя солью ПФПК возрастает температурный интервал проявления молекулярной подвижности в менее упорядоченной области эпоксифенольной матрицы органопластика (рис.4.9). Это свидетельствует об увеличении доли этих областей и приводит к снижению температуры механического стеклования ($T\alpha_1$) полимерной матрицы. В пластике с нейтрализованным наполнителем возрастает температурный интервал проявления молекулярной подвижности в более упорядоченных областях матрицы. Соответственно при этом виде модифицирования повышается $T\alpha_1$.

Вместе с тем межмолекулярное взаимодействие, которое определяет значение динамического модуля сдвига G'_{293} в стеклообразном состоянии полимерной матрицы, при обоих видах модифицирования снижается (табл.5.2).

Высокотемпературный максимум на температурной зависимости $\text{tg}\delta$ связан с возникновением молекулярной подвижности в армирующем наполнителе [18]. При обработке наполнителя солью ПФПК температура максимума ($T\alpha_2$) данного процесса не изменяется. Нейтрализация усиливает пластифицирующее воздействие полимерного связующего на армирующий наполнитель и сопровождается снижением $T\alpha_2$.

Наиболее интересные явления происходят на границе раздела полимерная матрица - армирующий наполнитель. В пластике с исходной поверхностью наполнителя наблюдается два дополнительных релаксационных процесса: α'_1 -процесс связан с молекулярной подвижностью в слое полимерной матрицы у поверхности армирующего волокна; α'_2 -процесс обусловлен молекулярной подвижностью в поверхностном слое органического волокна, модифицированного диффундирующими компонентами связующего [21].

Модифицирование армирующего наполнителя солью ПФПК смещает температурный интервал α'_1 и α'_2 -процессов в область более низких температур и снижает интенсивность этих процессов. В результате нейтрализации оба процесса сливаются в один (табл.4.2).

Прочность адгезионного взаимодействия компонентов органопластика может быть оценена по значению динамического модуля сдвига пластика при температуре, соответствующей высокоэластическому состоянию полимерной матрицы ($G'_{\text{вэл}}$) [20]. В результате модифицирования уменьшаются значения $G'_{\text{вэл}}$, соответственно снижается прочность адгезионного взаимодействия компонентов.

С изменением молекулярной структуры пластика связано и изменение токов термостимулированной деполяризации (ТСД). Наличие развитого межфазного слоя в органопластике с исходной поверхностью наполнителя определяет проявление инверсного и ρ -максимумов. Данные процессы наблюдаются в интервалах 413-443 и 453-483K (рис.4.8). В этих температурных интервалах тангенс угла диэлектрических потерь термореактивных связующих резко возрастает, что обусловлено улучшением проводимости материала. Наиболее вероятным для полимеров является ионный механизм проводимости, поэтому ρ -максимум обычно связывают с релаксацией смещенных в процессе поляризации ионов [51].

Эпоксифенольная матрица обладает наибольшей прочностью адгезионного взаимодействия с арамидным волокном СВМ. Прочная адгезионная связь обеспечивается наличием на границе раздела двойного электрического слоя [51]. Существование этого слоя определяет наличие инверсного максимума.

Модифицирование поверхности армирующего наполнителя солью ПФПК снижает интенсивность инверсного максимума, интенсивность ρ -максимума несколько возрастает. Температурное положение максимумов не изменяется. В результате нейтрализации интервал температур проявления ρ -максимума смещается в область низких значений, а инверсный максимум не проявляется (рис.4.8). Снижение интенсивности инверсного максимума свидетельствует об уменьшении прочности адгезионного сцепления компонентов пластика. Глубина энергетической ловушки для ионов на границе раздела полимерная матрица - модифицированный наполнитель уменьшается, и выход носителей рядов происходит при более низкой температуре.

Таким образом, данные динамического механического и термоэлектрического анализов свидетельствуют о снижении гетерогенности межфазного слоя и прочности адгезионного взаимодействия в результате модифицирования армирующего наполнителя.

Совместное проведение обоих видов модифицирования наполнителя почти восстанавливает гетерогенность межфазного слоя. На температурной зависимости тангенса угла механических потерь четко проявляются α'_1 - и α'_2 процессы релаксации (рис.4.9). На термограммах тока ТСД проявляются инверсный и ρ - максимумы (рис.4.8), температурные интервалы проявления и первой, и второй пары процессов смещены в сторону более низких температур по сравнению с исходным пластиком. Исходя из этих данных можно заключить, что ПФПК позволяет формировать более эластичный переходный слой. Одновременно повышается прочность адгезионного взаимодействия, о чем свидетельствует возрастание динамического модуля сдвига пластика при температуре, соответствующей высокоэластическому состоянию полимерной матрицы ($G'_{вэл}$) (табл. 4.2).

Однократная обработка солью ПФПК и нейтрализация сопровождаются снижением гетерогенности молекулярной структуры межфазного слоя и приводят к снижению прочности адгезион-

ного сцепления. Двойное модифицирование увеличивает гетерогенность почти до уровня исходного пластика и увеличивает прочность адгезионного сцепления.

Таким образом, диффузионно-химическое модифицирование армирующего наполнителя позволяет не только изменять эксплуатационные свойства, но и регулировать структуру органопластика на различных уровнях молекулярной организации.

4.4. Релаксационные свойства органокомпозитов на основе жидкокристаллических сополиэфиров

Линейные жидкокристаллические сополиэфиры, как правило, применяют для создания высокопрочных армирующих материалов [8,9]. В настоящей работе впервые проведена попытка использования этих материалов в качестве связующего при формовании композитов. Образцы композитов на основе жидкокристаллического сополиэфира (молярная доля полиэтилентерефталата (ПЭТФ) 35% и ОБК 65%) и полиамидобензимидазных волокон СВМ формовались горячим прессованием при температуре 563К в течение часа под давлением $12 \cdot 10^5$ Па. Отпрессованные образцы охлаждались в пресс-форме до комнатной температуры. Исследования проводили методами термостимулированной деполяризации (ТСД) и изгибных резонансных колебаний.

Измерение токов ТСД круглых образцов диаметром 28мм и толщиной 250 мкм проводили электрическим усилителем У5-9 с записью на двухкоординатном самописце Н 306. Линейное охлаждение и линейный нагрев со скоростью 2 град/мин осуществлялись термопрограмматором БТП-28. Постоянное напряжение задавалось источником Б5-50. В стандартной измерительной ячейке с нажимными электродами использовали притертые к образцу электроды из алюминиевой фольги. На предварительно нагретые до 453К образцы накладывали постоянное электрическое поле напряженностью $E=2\text{кВ/мм}$ и выдерживали в течение 30мин. Поляризованные таким образом образцы замораживали в парах жидкого азота. Токи деполяризации измеряли при линейном нагреве со скоростью 2 град/мин.

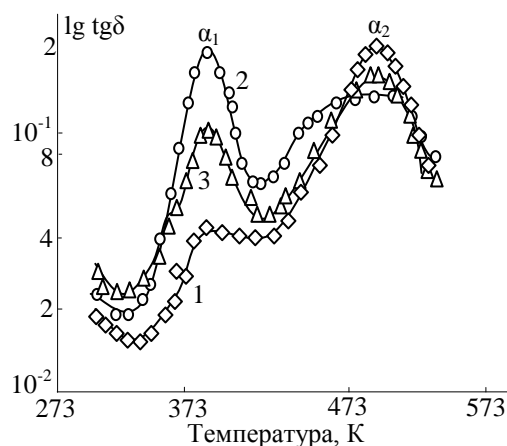


Рис.4.10.Зависимость от температуры $\lg \delta$ органоластика на основе ЭДТ-10 при углах между осью образца и направлением армирования $\varphi=0^\circ$ (1), 45° (2) и 90° (3).

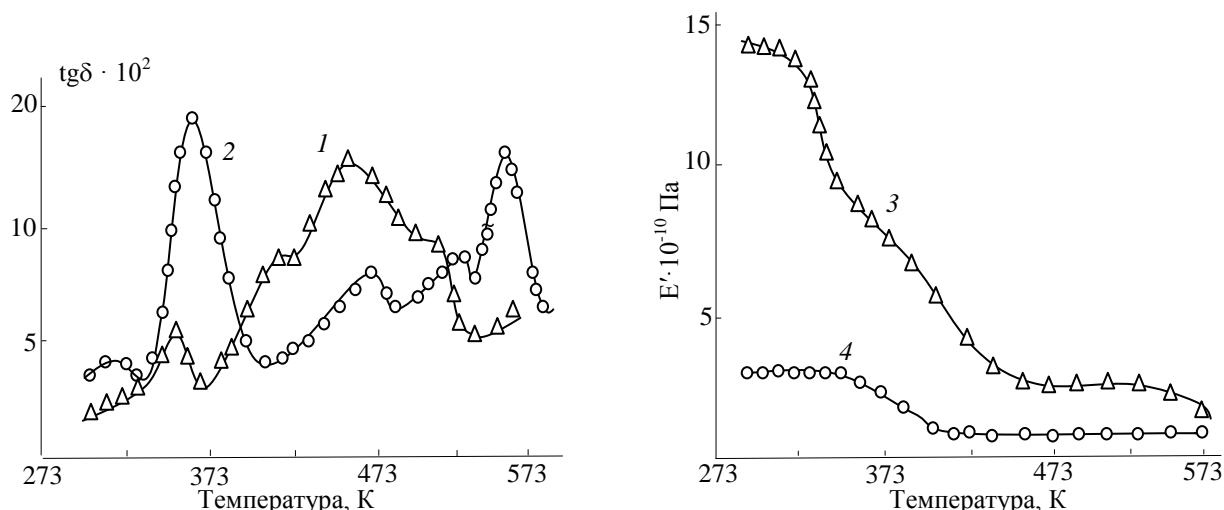


Рис.4.11.Температурные зависимости тангенса угла механических потерь $\lg \delta$ (1,2) и динамического модуля упругости E' (3,4) органоластиков на основе жидкокристаллического сополиэфира (1,3) и эпоксидного клея ВК-41 (2,4).

На рис. 4.10 представлены термограммы токов ТСД сополиэфира и композита на его основе. На термограмме сополиэфира отражены два релаксационных процесса в области температур 353К и 393К, а также плечо при 463К. Механизмы этих процессов описаны в работе [52,53]. Армирование жидкокристаллического сополиэфира волокнами СВМ существенно меняет характер релаксационных процессов (рис.4.10). При $T = 346\text{К}$ проявляется так

же, как и для сополиэфира, α_1 - максимум токов ТСД, обусловленный размораживанием сегментальной подвижности в сополиэфире. Температура максимума токов ТСД соответствует температуре стеклования сополиэфира.

Второй хорошо развитый α_2 -максимум проявляется при $T=448\text{K}$ (кривая 2). Интересным представляется то, что температура второго максимума не соответствует температуре стеклования ни матрицы (346K), ни волокна (543K). Сравнение кривых 1, 2 позволяет утверждать, что ответственным за данный релаксационный процесс в органопластике является размораживание сегментальной подвижности в новой структуре, которая формируется при взаимодействии матрицы жидкокристаллического сополиэфира и армирующего волокна СВМ.

Аналогичные результаты получены и при исследовании диссипативных характеристик композита на основе ЖКСПЭ и СВМ (кривые 1, 4 рис. 4.11).

На кривой тангенса угла механических потерь наблюдается слабо развитый α_1 - процесс релаксации при $T=353\text{K}$, который является следствием размораживания сегментальной подвижности жидкокристаллического сополиэфира. Наблюдается также хорошо развитый α_2 - релаксационный процесс при $T= 463\text{K}$.

Следует отметить, что изменения релаксационных характеристик органопластиков, созданных на основе волокон СВМ и эпоксидного клея ВК-41, имеют более сложный характер (кривая 3). Наличие двух ярко выраженных α_1 - и α_2 - переходов, ответственных за сегментальную подвижность в полимерной матрице ВК-41 и армирующем волокне СВМ, свидетельствует об автономности компонентов композита. А механизмом α'_1 и α'_2 - процессов релаксации, описанных в [12,45], является сегментальная подвижность в модифицированных вследствие взаимодействия матрицы и волокон межфазных слоях.

Полученные экспериментальные результаты для композита на основе жидкокристаллической матрицы легко объяснимы, если предложить следующий механизм структурообразования. Известно [53,54], что при $T=563\text{K}$ сополиэфир находится в жидкокристаллическом состоянии. В области высоких температур мезогенные звенья жидкокристаллического сополиэфира имеют хорошую подвижность и могут образовывать анизотропные упорядоченные смектические структуры. При отсутствии внешних факторов они

ориентируются вдоль директора. Наличие частично кристаллической структуры органического волокна СВМ может изменить ориентацию директора матрицы, т.е. кристаллическая структура волокна является как бы затравкой кристаллизации матрицы и задает направление ориентации матрицы жидкокристаллического сополиэфира. В этом случае должен наблюдаться плавный переход от структуры волокна к структуре матрицы [55].

Подтверждением изложенного являются следующие экспериментальные данные: наличие одного размытого максимума токов ТСД и $\text{tg}\delta$ для композита, значительное повышение модуля упругости композита вследствие одинаковой ориентации кристаллических областей матрицы и волокна, что видно из сравнения динамических модулей упругости органопластиков (рис.4.11), отсутствие резкого перехода от матрицы к волокну на кривой $\text{tg}\delta$ органопластика на основе жидкокристаллической матрицы и в то же время наличие α_1 и α_1' - процессов релаксации на кривой $\text{tg}\delta$ органопластика на основе эпоксидного клея ВК-41; и, наконец, отсутствие ρ - процесса релаксации как на термограмме токов ТСД, так и на кривой $\text{tg}\delta$ органопластика на основе жидкокристаллической матрицы, ответственного за переход органических волокон из стеклообразного в высокоэластическое состояние.

Следует отметить, что повышение упруго-прочностных характеристик органопластика на основе жидкокристаллической матрицы сочетается с хорошей эластичностью. Это видно из сравнения значений модулей в высокоэластическом состоянии органопластиков на основе обоих типов матриц.

Таким образом, впервые показана возможность использования жидкокристаллических сополиэфиров в качестве полимерных матриц для создания композитов. Ранее они находили применение в основном как волокнообразующие материалы. Методами ТСД и изгибных резонансных колебаний установлено, что армирование жидкокристаллического сополиэфира волокнами СВМ позволяет получить материал с более однородной структурой с одним размытым релаксационным переходом в области температур $\sim 463\text{K}$. В таком материале матрица и волокно теряют свою индивидуальность, поэтому на релаксационных кривых отсутствуют соответствующие им α_1 - и α_2 процессы релаксации. Органопластики на основе жидкокристаллической матрицы имеют более высокие упругие характеристики при сохранении достаточной эластичности.

Литература

1. Натрусов В. И., Шацкая Т. Е., Лапицкий В. А., Смирнов Ю. Н., Розенберг Б. А. Технология формирования градиентных армированных материалов.//Механика композитных материалов. - 1987. - №2. - С.315-320.
2. Иржак В.И., Розенберг Б.А., Ениколопян Н.С. Сетчатые полимеры. Синтез, структура и свойства.- М.: Наука, 1979. - 248с.
3. Перепечко И.И. Акустические методы исследования полимеров. - М.: Химия, 1973. - 295с.
4. Яхьяева Х.Ш, Особенности релаксационных свойств металлополимерных композитов. Дис. кандидата физ.- мат. наук.- Махачкала, 2008.
5. Соломатина О.Б., Акопян Е.М., Руднев С.Н., Владимиров Л.В., Ошмян В.Г., Олейник Э.Ф., Ениколопян Н.С. Температура стеклования и структура густосшитых эпоксиаминных сеток//Высокомолекулярные соединения. – 1983. - Т.25(А) - №1. - С.179-195.
6. Фиалков А.С. Углеродистые материалы. - М.: Энергия, 1979. – 320 с.
7. Вундерлих Б. Физика макромолекул. Пер. с англ.- М.: Мир, 1976.- Т.1. - 624с.
8. Morton W.E., Hearle J.W.S. Physical Properties of Textile Fibres. 2nd Ed. London. The Textile Inst., 1975. – 660 p.
9. Усманов Х.У., Никонович Г.В. Надмолекулярная структура гидратцеллюлозных волокон.- Ташкент, 1974.- 368 с.
10. Дудина Л.А., Алиев А.Д., Джавадян З.Н., Заспинок Г.С., Иванова Л.Л., Ильин М.И., Чалых А.Е., Розенберг Б.Н., Ениколопян Н.С. Влияние диффузии компонентов эпоксидных связующих в органические волокна на прочность органопластиков//Доклады АН СССР. – 1981. - Т.253. - №3. - С.670-673.
11. Магомедов Г.М. Практикум по физике полимеров и композитов.- Махачкала: ДГПУ, 1995. - 101 с.
12. Магомедов Г.М., Задорина Е.Н. Анизотропия релаксационных свойств волокнистых полимерных композитов//ДАН СССР.- 1986. - Т.286. - №3. -С. 630-634.
13. Перов Б.В., Скудра А.М., Машинская Г.П., Булавс Ф.Я. Особенности разрушения органопластикой и их влияние на прочность/ В кн. Разрушение композитных материалов. – Рига, 1979. - С. 182-186.

14. Кудрявцев Г.Н., Носов М.П., Волохина А.В. Полиамидные волокна. - М., 1976. - 254с.
15. Kolross P., Owen A.J. The influence of hydrogen bonding on mechanical anisotropy of oriented nylon-12//Polymer. - 1982. - V.23. - №6. - P. 829-833.
16. Слуцкер Л.И., Утевский Л.Е., Черейский З.Ю., Кузьмин В.Н., Калмыкова В.Д., Соколова Т.С., Волошина А.В., Кудрявцев Г.И. Об особенностях надмолекулярной структуры и упругих свойств из некоторых ароматических полиамидов//Высокомолекулярные соединения. - 1975. -Т.17(А). - № 7. - С. 1569-1573.
17. Gan I., Blais P., Carlsson D., Siiprunchuk T., Wiles D.M. Physicochemical characterization on some fully aromatic polyamides//J. Appl. Polymer Sci. - 1975. - V.19. - № 1. - P.69-82.
18. Магомедов Г.М., Ульяненко С.Н., Лебедев Л.Б., Машинская Г.П., Зеленев Ю.В. Механические релаксационные свойства органопластиков//Механика композитных материалов. - 1984. - № 5 - С. 832-837.
19. Ульяненко С.Н., Магомедов Г.М., Лебедев Л.Б., Машинская Г.П., Зеленев Ю.В. Роль межфазного слоя в формировании вязкоупругих свойств высокопрочного органопластика//Механика композитных материалов. - 1987. - №3. - С.414-419.
20. Langston P.R. Kevlar aramid as a fiber reinforcement with emphasis on aircraft Progr. Sci. and End. Compos. Proc, 4 Int. Conf ICCM-II. Tokio, 1982.- V.2. - P. 1639-1672.
21. Горбаткина Ю.А., Иванова – Мумжиева В.Г., Шуль Г.С., Горенберг А.Я. Адгезионные свойства арамидных и полибензотиазольных волокон и прочность органопластиков на их основе//Химические волокна. – 2003. - №1. – С. 61-66.
22. Липатов Ю.С., Бабич В.Ф. Некоторые закономерности термомеханического поведения простых моделей композитного материала при наличии межфазного слоя//Механика композитных материалов. - 1982. - № 2. - С. 225-232.
23. Перепелкин К.Е., Андреев А.С., Зарин А.В., Васильева О.В. Особенности взаимодействия фаз и компонентов в полимер- полимерных композиционно-волокнистых материалах/Поверхностные явления в полимерах. - Киев: Наукова думка, 1982. - С. 33-34.

24. Сапожников Е.М., Семенович Г.М., Жмаева И.В., Токарев А.В., Кудрявцев Г.И., Сергеева Л.М. О влиянии эпоксидного связующего на прочностные свойства композиционного материала на основе полиамидных волокон/ Поверхностные явления в полимерах. - Киев: Наукова думка, 1982. - С. 92.
25. Липатов Ю. С. Межфазные явления в полимерах. - Киев: Наукова думка, 1980. - 259с.
26. Puc A. Kevlar fibres press weight reductions//Design Eng. - 1980. - October. P. 99-102.
27. Norman J.C. Kevlar aramid a reinforcing fiber substitute for asbestos. AYChE. Sympos. Ser. - 1982. - V.78 (217). - P. 57-71.
28. Зеленов Ю.В. Исследование взаимосвязи состава, строения, структуры и физических свойств блок- сополимеров на основе гибко- и жесткоцепных компонентов//Пластические массы. - 2002. - №3. - С.11-14.
29. Новикова О.А. Регулирование свойств граничного слоя// Пластические массы. - 1982. - № 1. - С. 24-25.
30. Старцева Л.Т., Перепечко И.И., Машинская Г.П., Аверкина Н.К. Мультиплетные пики механических потерь в главной релаксационной области органопластика пластифицированного влагой//Механика композитных материалов. - 1981. - №6. - С. 1117-1120.
31. Машинская Г.П., Перов Б.В. Композиционные материалы на основе органических волокон/Композиционные материалы. - М., 1981. -С.29-35.
32. Максимов Р.Д., Плуме Э.З., Соколов Е.А. Упругость высокопрочного органического волокна и органопластика//Механика композитных материалов. - 1980. - №2. - С. 211-220.
33. Олдырев П.П. Влияние влаги на многоцикловую усталость армированных пластиков//Механика композитных материалов. -1983. - №3. - С. 446-456.
34. Гаранина С.Д., Шуль Г.С., Лебедев Л.Б., Шкиркова Л.М., Щукина Л.А., Ермолаева М.Н., Машинская Г.П. Влияние воды на свойства органопластиков//Механика композитных материалов. - 1984. - №4. - С. 652-656.
35. Анискевич К.К., Курземниекс А.Х., Юдин Ю.О. Исследование влияния температуры и влаги на упругие свойства и структуру органопластика//Механика композитных материалов. -

1985. - №4. - С.620-623.
36. Суворова Ю.В., Викторова И.В., Машинская Г.П. Длительная прочность и разрушение органопластиков//Механика композитных материалов. - 1980. - №6. - С. 1010-1013.
37. Суворова Ю.В., Викторова И.В., Лебедев Л.Б., Машинская Г.П. Накопление повреждений в органопластике при квазистатическом и циклическом нагружении//Механика композитных материалов. - 1983. - №4. - С. 614-618.
38. Суворова Ю.В., Думанский А.М., Добрынин В.С., Машинская Г.П., Гладышев В.В. Разрушение органопластика в зависимости от скорости нагружения и температуры//Механика композитных материалов.- 1984. - № 3. - С. 439-444.
39. Каменский М.Г., Голубев В.А., Корхов В.П., Кульков А.А., Молчанов Ю.М., Харченко Е.Ф. Исследование структуры органопластиков, армированных полигетероариленовыми волокнами// Механика композитных материалов. - 1983. - №1. - С. 61-65.
40. Машинская Г.П. Органоволокниты. В кн.: Пластики конструкционного назначения. - М.: Химия, 1974. - С. 96-144.
41. Кудрявцев Г.И., Жмаева И.В. Органические волокна — армирующие материалы//Журнал Всесоюзного химического общества. -1978. - Т. 34. - № 3. - С. 253-258.
42. Армирующие химические волокна и их применение.//Обзорная информация. - М.: Химия (НИИТЭХим), 1975. - 57 с.
43. Соколов Е.А., Крегер А.Ф., Максимов Р.Д. Сравнительный анализ анизотропии прочности стекло - и органотекстоли-тов//Механика полимеров. - 1978. - № 5. - С. 841-847.
44. Максимов Р. Д., Плуме Э. З., Соколов Е. А. Прогнозирование длительной прочности анизотропных материалов на основе полимеров// Механика композитных материалов. – 1981. - № 3. - С.420-436.
45. Ульяненко С.Н., Магомедов Г.М., Машинская Г.П., Зеленев Ю.В. Оценка межфазного взаимодействия в органопластиках динамическим механическим методом//Пластические массы. - 1987.-№1. - С. 39-40.
46. Жукова З.Н. Физико- химические характеристики взаимодействия компонентов органопластика на стадии пропитки напол-

- нителя как средство регулирования технологических и эксплуатационных свойств. Дис. канд. тех. наук. - М.: Наука, 1989.
47. Шуль Г.С. Адгезионное взаимодействие в армированных эпоксидных композитах конструкционного назначения. Дис. канд. тех. наук. – Обнинск, 1986.
48. Ульяненко С.Н., Магомедов Г.М., Машинская Г.П., Зеленев Ю.В. Вязкоупругие свойства органопластиков с модифицированной поверхностью армирующего наполнителя//Пластические массы. - 1988. - №1. - С. 24-25.
49. Ульяненко С.Н., Магомедов Г.М., Лебедев Л.Б., Машинская Г.П., Аристов В.М., Зеленев Ю.В. Влияние диффузионно-химического модифицирования на структуру высокопрочного органопластика// Химические волокна. - 2001. - №1. - С. 27-32.
50. Луцейкин Г.А. Методы исследования электрических свойств полимеров. М.: Химия, 1988.
51. Тюрнхаут И. Ван. Электреты/ Под ред. Г. Сеслера. - М.: Мир, 1983. - С.105-271.
52. Cheremisinoff N. P. Emirging technologies and applications for polymer// Polymer Plaste Eng. - 1991. - №1. - P. 1-26.
53. Древаль В. Е., Раджабов З. Р., Бубман С. З., Паласухина Л. П., Разумовская И. В., Куличихин В. Г. Влияние внешнего электрического поля на релаксационные свойства жидкокристаллических сополиэфиров //Высокомолекулярные соединения. - 1991. - Т.33(А). - №5. - С. 23-29.
54. Lenz R.W., Jin J.H. Liquid crystal polymers: A new stats of materials//Polymer News. - 1986. - V.11. - №7. - P. 200-204.
55. Раджабов З.Р., Бубман С.З., Магомедов Г.М., Разумовская И.В., Машинская Г.П. Релаксационные свойства композитов на основе жидкокристаллических сополиэфиров//Механика композитных материалов. - 1993. - №3. - С.425-427.
56. Кузьмин В.Н., Добровольский И.П., Перепелкин К.Е., Лелинков О.С. Изменение надмолекулярной структуры высокоориентированных волокон под действием эпоксидных связующих и их компонентов// Химические волокна. - 1984. - № 1. - С. 36-37.

ГЛАВА 5. РЕЛАКСАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА УГЛЕПЛАСТИКОВ НА ОСНОВЕ ГРАДИЕНТНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦ

5.1. Релаксационные свойства смесевых углепластиков

Исследование релаксационных свойств полимерных композитных материалов (ПКМ) представляет значительный интерес как с научно- фундаментальной, так и с практической точек зрения. Сравнительные исследования чистых полимерных матриц и ПКМ на их основе позволит получить информацию о влиянии состава, предыстории на структуру ПМ, взаимном влиянии АН и ПМ, формировании избыточного свободного объема и остаточных внутренних напряжений [14,23]. Имеющиеся в литературе данные носят противоречивый характер. С одной стороны, целый ряд работ [11,24-27], в том числе и с применением мелкодисперсных наполнителей [28-30,16] свидетельствует о том, что в присутствии АН происходит снижение молекулярной подвижности ПМ, сдвиг релаксационных спектров в сторону более высоких температур и рост температуры стеклования. Эти изменения трактуют, как следствие адсорбционного взаимодействия АН с ПМ с образованием промежуточного или межфазного слоя [3,20,21, 31]. Кроме того, предполагается [11,26,31], что поверхность АН в углепластиках (УП) и органопластиках (ОП) способствует образованию в ПМ упорядоченных (уплотненных) структур типа кластеров, ориентированных вдоль направления волокон и обладающих высокой степенью кооперативности сегментального движения [11,31].

С другой стороны, в ряде работ [32-34] обнаруживается сдвиг релаксационных спектров ПКМ в сторону более низких температур и понижение T_c по сравнению с исходным связующим. Этот результат связывают с действием на α -переход остаточных внутренних напряжений, понижающих в соответствии с уравнением Александрова-Лазуркина-Гуревича энергию активации α -перехода [32,33].

Выявлено [28,32], что характер и степень влияния АН зависит от их природы (стекло-, органо- и углеволокон) [197,39], а также от исходного состава ПМ [32,35]. Различие в характере влияния АН на релаксационные свойства ПМ может быть обусловлено действием нескольких факторов: Во-первых отсутствием в ряде

работ необходимого контроля за полнотой процесса отверждения, тогда как армирующий наполнитель может в зависимости от его природы [32], вида поверхностной обработки [8,35,37], а также количества, сорбированной им воды [22], играющей роль ускорителя в реакции отверждения эпоксидов, либо ускорять [23,32,36], либо ингибировать процесс отверждения ПКМ [35].

Во- вторых на процесс отверждения и на структуру конечной ПМ может оказывать влияние процесс селективной сорбции АН одного из исходных компонентов [15,35,54].

В третьих сорбированная в ПКМ вода (в том числе и при его хранении) может играть роль и пластификатора, существенно (от 233К до 223К) снижающего T_c ПМ в ПКМ [25,54]. При этом результаты испытаний существенно зависят от времени хранения образца [25].

Поэтому проведено сопоставительное исследование α -релаксационных процессов в исходном связующем и в однонаправленном УП на его основе по ходу процесса отверждения, с учетом степени отверждения, анизотропии релаксационных свойств и с учетом влияния остаточных напряжений.

Для анализа релаксационных свойств ПМ и УП_c по ходу процесса ее отверждения предварительно были проведены исследования предельно отвержденных однонаправленных образцов УП_c в трех направлениях: I- поперечном (трансверсальном), II - продольном, III - нормальном к плоскости армирования.

На рисунке 5.1 представлены температурные зависимости тангенса угла механических потерь ($\text{tg } \delta$) для конечно отвержденного однонаправленного УП_c в поперечном направлении I (кривая 1) и в продольном направлении II (кривая 2) по отношению к оси армирования, а на рисунке 5.6 аналогичные зависимости для ортотропно-армированного УП.

Как видно из рис.5.1, релаксационные спектры УП в зависимости от направления испытаний существенно различаются. В направлении I, спектральные характеристики α -процесса в УП такие как интенсивность α -пика (высота в точке максимума ($\text{tg } \delta_{\text{max}}$), ширина α -релаксационного пика на половине высоты α -пика ($\Delta_{1/2}$), интенсивность фона внутреннего трения или значения $\text{tg } \delta$ в межрелаксационной области ($\text{tg } \delta_{25}$) и температурное положение максимума (T_α) практически полностью совпадают с аналогичными

характеристиками чистой матрицы. Это дает возможность предположить, что в этом направлении релаксационные свойства КМ, как целого, в основном, определяются свойствами ПМ.

В тоже время, в направлении II наблюдается совершенно иная спектральная картина. Во-первых, наблюдается два отчетливых пика α -процесса, причем температурное положение обоих максимумов существенно сдвинуто в область высоких температур. Обнаружена анизотропия температуры механического стеклования углепластиков (проявление α - процесса релаксации). Во-вторых, обращает на себя внимание то, что фон внутреннего трения, т.е. значения тангенса механических потерь в межрелаксационной области ($\text{tg} \delta_{25}$) существенно выше, а интенсивность механических потерь в точке α -релаксационного максимума ($\text{tg} \delta_{\text{max}}$) существенно ниже, чем в направлении I. Очевидно, что в направлении II релаксационное поведение УП определяется доминирующим влиянием УВ. Тогда по-видимому, за интенсивную диссипацию энергии изгибных колебаний в стеклообразном состоянии ПМ (высокий фон внутреннего трения), по-видимому, ответственны микропоры в УВ и содержащиеся в них микрообъемы локализованных компонентов связующего, а также микрообъемы ПМ, непосредственно прилегающие к границе УВ. Низкая интенсивность механических потерь в области α -релаксации и сдвиг максимумов релаксационного процесса в сторону высоких температур в случае направления II, по-видимому, обусловлены низкой концентрацией микрообъемов ПМ, принимающих непосредственное участие в отклике на внешнее механическое воздействие, а также заторможенностью молекулярной подвижности сегментального типа в этих микрообъемах вследствие иммобилизирующего действия поверхности УВ, а также сильных внутренних остаточных напряжений термического характера ($\sigma_{\text{ост}}$), сконцентрированных в приграничных областях ПМ. Последние обусловлены существенной разницей в значениях КЛТР ПМ и УВ. Оценка величин $\sigma_{\text{ост}}^{\text{терм}}$ по формуле: $E \times \Delta T \times \Delta \alpha$ приводит к значениям 30 - 40 МПа, что может быть соизмеримо с прочностью связующего на ранней стадии отверждения.

Именно возникновением граничных слоев и контрастирующим действием внутренних напряжений на молекулярную подвижность в различных микрообъемах топологически микронеоднородной ПМ, можно объяснить появление двух α -релаксацион

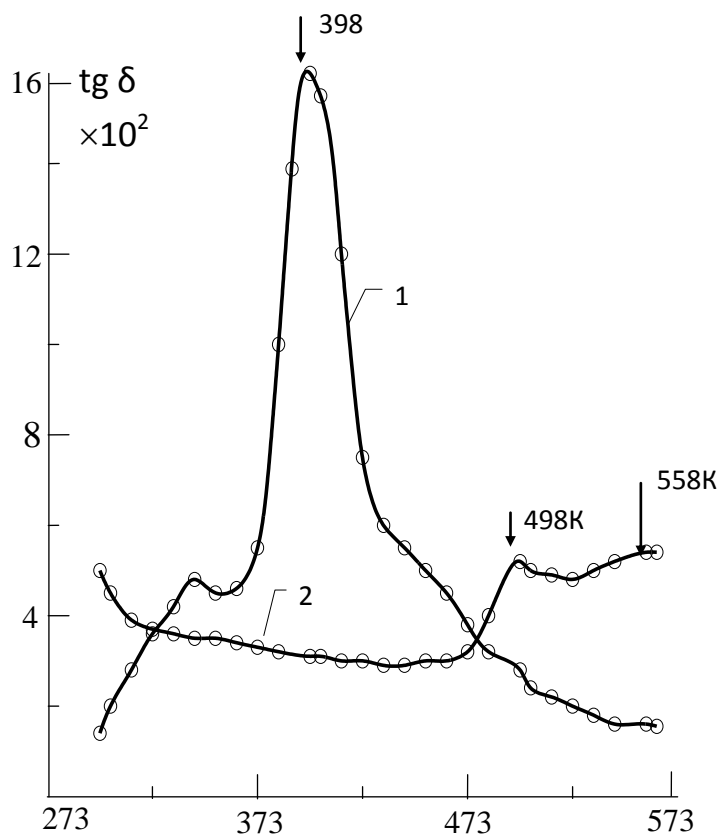


Рис.5.1. Температурная зависимость тангенса угла механических потерь однонаправленных углепластиков в направлениях: поперечном I(1), продольном II(2).

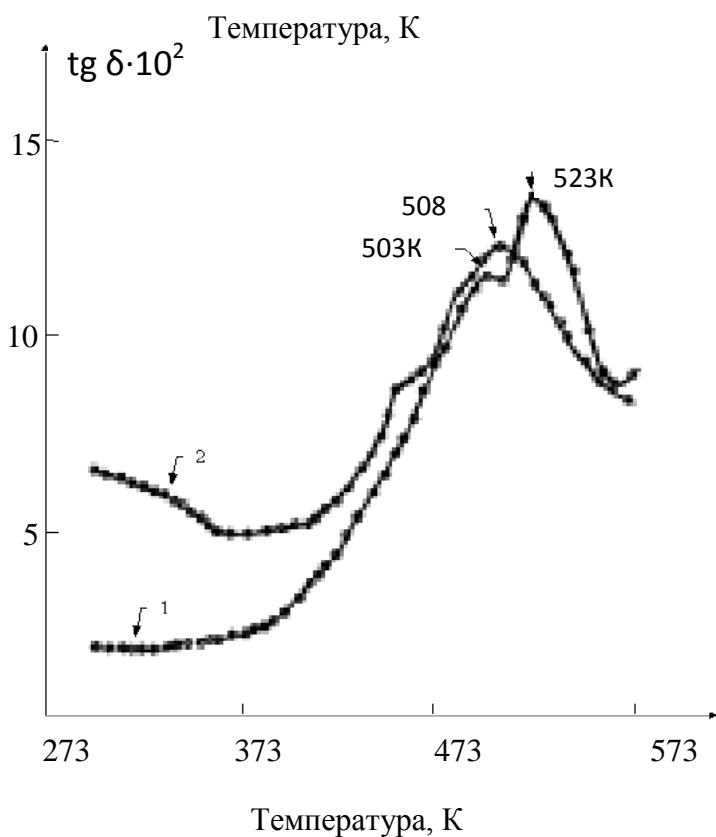


Рис 5.2 Температурная зависимость тангенса угла механических потерь ортогонально армированных углепластиков в направлениях: поперечном I(1) и продольном II(2)

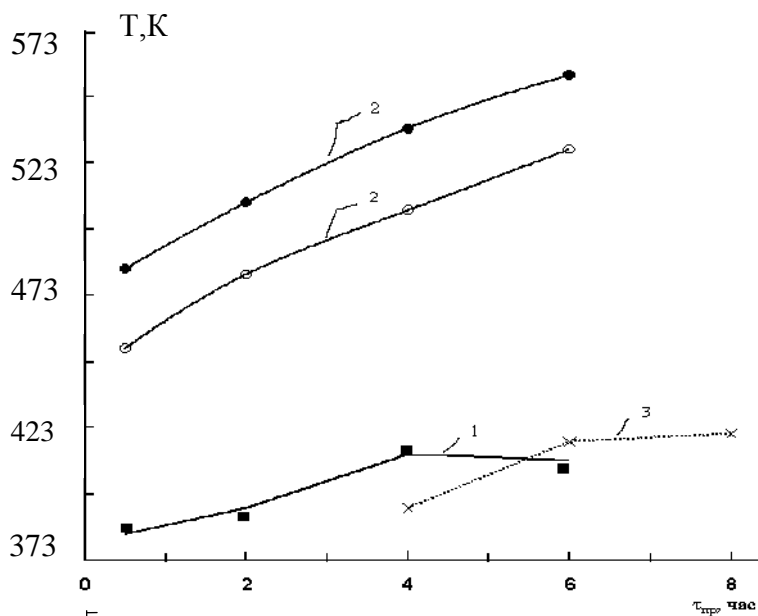


Рис.5.3. Зависимость температуры стеклования углепластиков от времени прессования в направлениях: I(1), II(2,2'); исходного полимера (3). Кривые: 2- T_{α_1} – процесса, 2' - T_{α_2} - процесса.

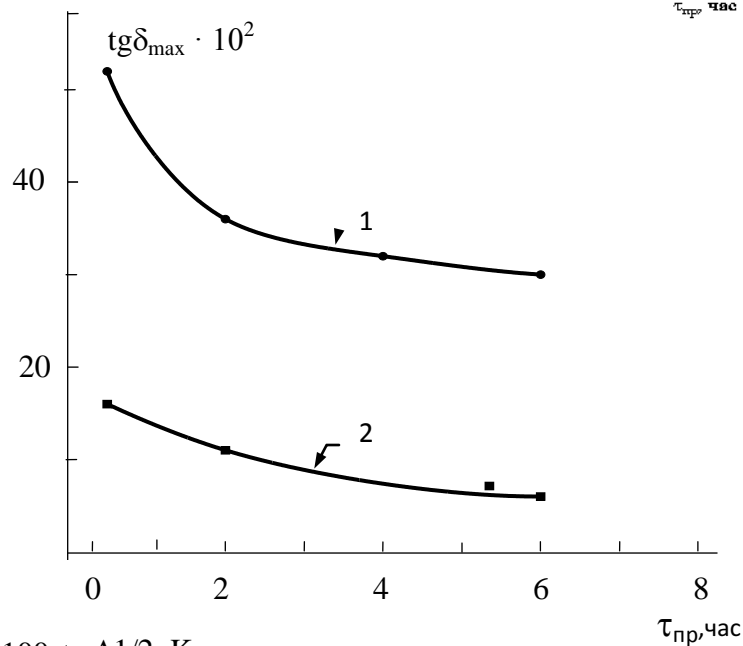


Рис.5.4. Зависимость величины максимума $\text{tg}\delta_{\text{max}}$ в области α – релаксации УПс от времени прессования в направлениях: I (1), II(2) и исходного полимера (3).

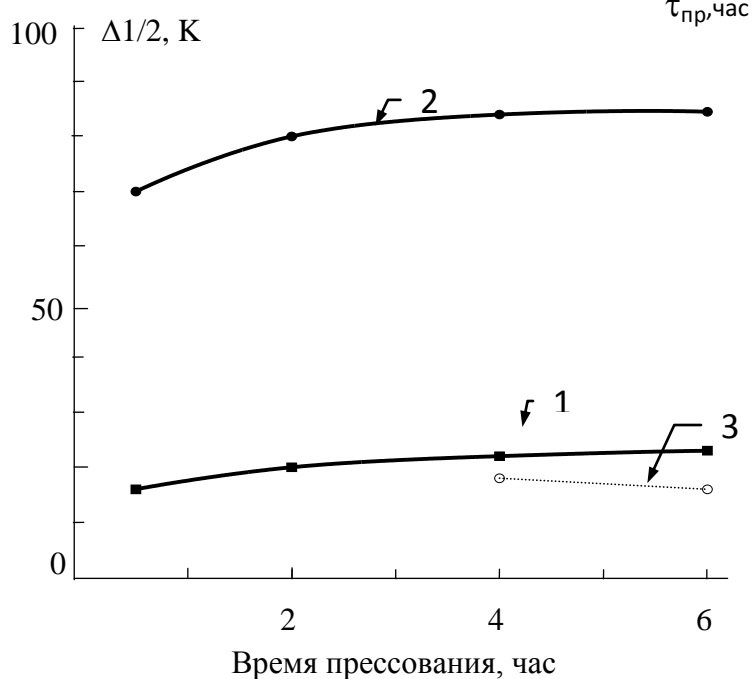


Рис.5.5. Зависимость полуширины максимума $\text{tg}\delta_{\text{max}}$ на половине высоты $\Delta 1/2$ углепластиков от времени прессования в направлениях: I(1); II(2), исходной полимерной матрицы (3).

ных максимумов (дуплетирование α -релаксационного перехода) известное из ряда работ [17,37].

Обращает на себя внимание, что в случае ортотропноармированного УП (рис.5.2) релаксационные спектры в направлении I и II становятся практически идентичными, причем величины фона внутреннего трения, максимума потерь и температурное положение максимума, занимают как бы промежуточное положение между этими характеристиками для обоих направлений (ближе к направлению II). Однако и в случае ортотропноармированных УП можно получить релаксационные спектры, идентичные релаксационным спектрам чистого связующего, если образцы для испытаний вырезать под углом 318К относительно расположения армирующих волокон.

Таким образом, метод изгибных резонансных колебаний дает еще более четкую картину анизотропии релаксационных свойств УП, в связи, с чем дальнейший анализ релаксационных спектров УП по ходу процесса отверждения ПМ был проведен в двух измерениях.

На рисунке 5.3 приведены релаксационные характеристики чистой ПМ по ходу процесса отверждения. Из рисунка видно, что с ростом глубины отверждения наблюдаются: сдвиг температуры α -максимума в сторону высоких температур (вплоть до 405К), снижение высоты и ширины α -пика (последнее свидетельствует о росте релаксационной однородности α -процесса самого связующего с глубиной отверждения). В то же время обращает на себя внимание появление на ранних стадиях отверждения высокотемпературных φ - пиков и последующее снижение их интенсивности вплоть до исчезновения на конечной стадии отверждения. Появление этих пиков можно приписать влиянию высокомолекулярных фракций в полифенольном отвердителе - СФ-0113.

Анализ релаксационных спектров УП в направлении I показывает, что с ростом глубины отверждения, как и в случае чистой ПМ, также происходит смещение α - максимума в сторону высоких температур (рис.5.3, кривая 1) вплоть до 403К и снижение интенсивности α -пика (рис.5.4, кривая 1). Однако ширина ($\Delta_{1/2}$) α - пика УП наоборот возрастает (рис.5.5). Это единственное существенное различие релаксационного поведения связующего и УП, по-видимому, является следствием роста усадочных напряжений,

поскольку методика импульсного ЯМР однозначно свидетельствует о снижении с ростом глубины отверждения доли дефектной сетки, и следовательно о снижении топологической структурной неоднородности ПМ в УП. Можно предположить, что близость значений T_c топологически однородного связующего (405K) и топологически дефектной (нестехометрической сетки) ПМ в УП (403K) обусловлена компенсационным эффектом растягивающих усадочных напряжений, повышающих, а не понижающих молекулярную подвижность сегментального типа.

Важно отметить, что в направлении I по ходу процесса отверждения ПМ никаких существенных различий в релаксационном поведении чистого связующего и ПМ в УП не наблюдается.

В направлении II по ходу процесса отверждения связующего происходят изменения релаксационных спектров, аналогичные вышеуказанным для направления I, т.е. температурное положение α_1 и α_2 -максимумов смещается в сторону высоких температур (рис.5.3, кривая 2, 2'), значения $\text{tg} \delta_{\text{max}}$ снижаются, а значения $\Delta_{1/2}$ растут. Однако обращает на себя внимание разница в интенсивности их изменений. Так если сдвиг максимума α - процесса в течение периода времени от 0,5 до 6 часов в направлении I составляет 15K (388K - 403K), то в направлении II сдвиг составляет для обоих максимумов 323K-343K (α_1 -максимум 458K-498K, α_2 -максимума 483K-553K). Анизотропия $T\alpha_i$ растет с увеличением степени отверждения. Кроме того, если изменение значения $\Delta_{1/2}$ в направлении I составляют 5K, то в направлении II значения $\Delta_{1/2}$ меняются от 75 до 86K (рис.5.5). Эти результаты: высокий начальный уровень значений температуры α - максимума и ширины α - пика, а также их существенное изменение по ходу процесса отверждения ПМ в случае направления II могут быть истолкованы как следствие существенного влияния на релаксационные характеристики УП, как целостной системы, термических напряжений растяжения, развивающихся по ходу процесса отверждения в этом направлении.

Рост степени анизотропии релаксационных свойств по ходу процесса отверждения практически по всем показателям (степень анизотропии определялась как отношение значений соответствующих показателей в направлении II к их значениям в направле

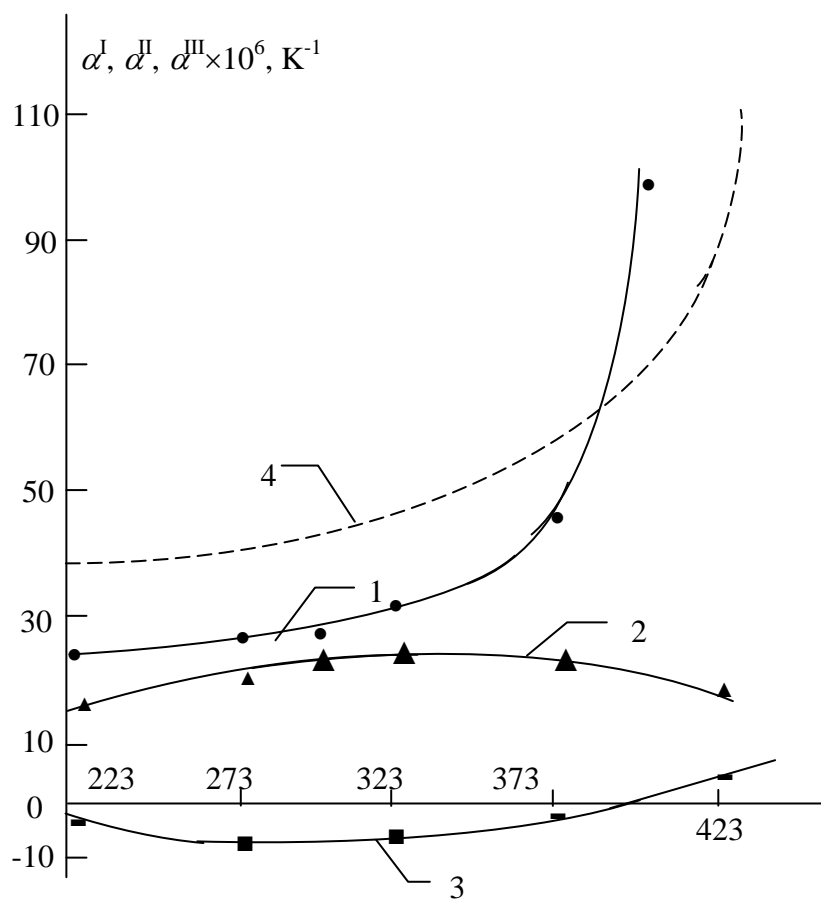


Рис.5.6. Температурная зависимость КТР в трех направлениях для однонаправленных углепластиков УПс; α^{III} - 1, α^I - 2, α^{II} - 3 и чистой полимерной матрицы - 4.

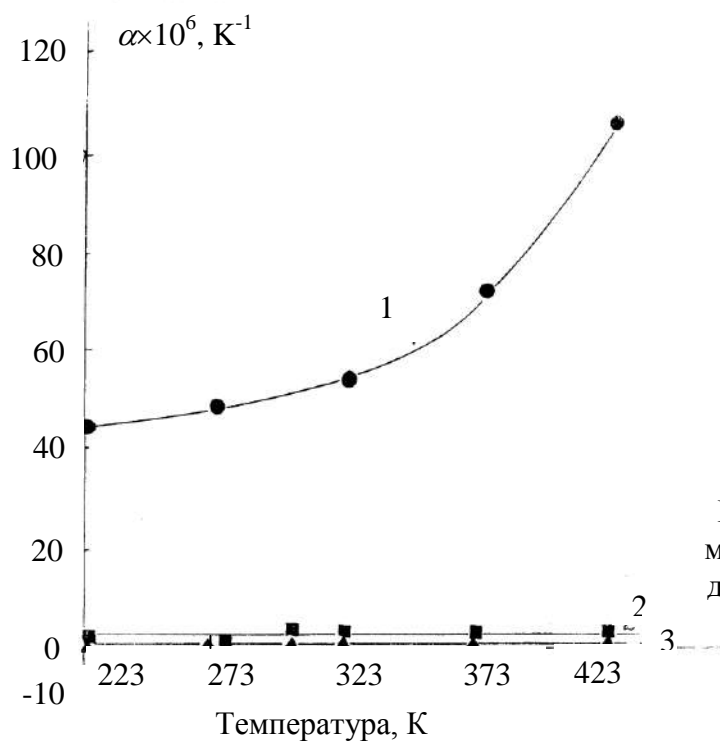


Рис.5.7. Температурная зависимость КТР в трех направлениях для ортогонально армированных углепластиков, α^{III} - 1; α^I - 2; α^{II} - 3.

нии I) по-видимому, обусловлен усилением влияния термических напряжений по сравнению с усадочными напряжениями.

Результаты исследований свидетельствуют о том, что релаксационное поведение полимерной матрицы в композите необходимо рассматривать, как поведение составной части целостной системы, зависящей от природы и структуры армирующего наполнителя. Релаксационное поведение композита, как целостной системы характеризуется существенной анизотропией свойств в зависимости от направления испытаний, а также вида и знака остаточных напряжений, действующих в этом направлении.

Значения температуры стеклования полимерной матрицы в композите по сравнению со значениями для чистой полимерной матрицы могут быть и выше, и ниже, в зависимости от направления испытаний, знака остаточных напряжений в этом направлении и методики испытаний.

Дилатометрические кривые термического расширения нативных образцов УП_с и чистой матрицы (рис.5.6) показывают, что термомеханическое поведение образцов УП_с во всех направлениях может быть истолковано, как искаженное различными по природе, знаку и величине внутренними остаточными напряжениями, замороженными в УП при их охлаждении после формования.

По характеру отклонения дилатометрических кривых УП от кривой для чистой ПМ можно предположить, что при разогревании образцов релаксируют внутренние напряжения: в направлении III (кривая 1) - остаточные напряжения сжатия, возникшие в образце вследствие упругого деформирования слоев армирующего материала при прессовании образцов; в поперечном направлении I (кривая 3) - напряжения растяжения, возникающие за счет усадки отверждаемого связующего в зазоре между волокнами, в продольном направлении II (кривая 2) - термические напряжения, возникающие за счет разности КЛТР ПМ ($60 - 100 \cdot 10^{-6}$) и УВ ($-1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) [12].

При этом температура структурного стеклования ПМ в УП в направлении III меньше, в направлении I - больше, а в направлении II - существенно больше, чем для чистой ПМ. Эти наблюдения указывают на то, что при анализе релаксационных свойств композита по ходу процесса отверждения необходимо учитывать характер развития соответствующих видов напряжений. Для сравнения

приведем результаты дилатометрического исследования УП, имеющего ортотропное армирование (чередование слоев со взаимоперпендикулярным расположением осей армирования (схема 0 - 90°) (рис.5.7)). Из рисунка видно, что различие между дилатометрическим поведением образцов УП в направлениях I и II практически исчезает, причем температура структурного стеклования существенно смещается в сторону более высоких температур. В направлении III дилатометрическое поведение однонаправленных и ортотропноармированных УП практически идентично.

Проведенное исследование конечно отвержденных однонаправленных образцов УП указывают на существенную анизотропию релаксационных свойств ПМ в композите, на что не обращалось должного внимания в предыдущих исследованиях.

Влияние армирующего наполнителя сводилось к трансформации релаксационного поведения ПМ, лишь в узких граничных областях, непосредственно прилегающих к поверхности АН. Приведенные данные показывают, что релаксационное поведение ПМ в композите необходимо рассматривать с точки зрения свойств композиционного материала, как целостной системы, а значит с учетом структуры и природы армирующего материала.

В связи с вышеуказанным, для исследования релаксационных свойств УП по ходу процесса отверждения ПМ было выбрано направление III, так как релаксация остаточных напряжений в этом направлении совпадает с ходом теплового расширения ПМ, а механические усилия прессования компенсируют усадочные напряжения в ПМ между слоями АН.

Обобщенные результаты дилатометрических исследований по ходу процесса отверждения для чистой ПМ и УП в виде временной и конверсионной зависимости температуры стеклования (T_c) и значений КЛТР, измеренных в интервале температур 303-313К приведены на рис.5.8. Видно, что T_c связующего (кривая 1) растет с запределиванием при 98% конверсии (8 часов при 453К), достигая предельного значения $T_c = 399\text{К}$. В тоже время значения T_c для ПМ в УП (кривая 1') проходят через максимум в области 80% конверсии связующего, достигая в максимуме значение $T_c = 375\text{К}$, а в предельно отвержденном состоянии значения $T_c = 349\text{К}$. При этом разница в значениях T_c связующего и ПМ в УП достигает в максимуме 24К, а в предельно отвержденном состоянии – 50К. Сни-

жение значений T_c ПМ в УП по сравнению со связующим может быть частично обусловлено её топологической дефектностью из-за селективной сорбции компонентов. Однако, характер изменения значений T_c УП по ходу процесса отверждения ПМ указывает на то, что причиной являются факторы, действие которых усиливается с глубиной отверждения. К таким факторам могут быть отнесены рост внутренних напряжений и рост избыточного свободного объема. На это также указывает [38,39] падение плотности при высоких степенях отверждения, падение значений прочности и модуля упругости при изгибе, а также рост значений удельной ударной вязкости.

Отметим, что на дилатометрических кривых расширения нативных УП возникают «ямы» или спады, аналогичные наблюдаемым для чистой ПМ [10] и для стеклопластиков [19]. Полагают [40], что эти аномалии на кривых расширения образцов ПМ могут быть обусловлены как релаксацией “замороженных” остаточных напряжений [40] и избыточного свободного объема

[10]. Различить действие этих факторов трудно, но важно подчеркнуть, что они оба характеризуют степень отклонения ПМ УП от равновесного состояния чистой ПМ в стеклообразном состоянии. Их влияние на релаксационное поведение ПМ при α -переходе из стеклообразного состояния в высокоэластическое затрудняет корректное определение температурного положения α -перехода. Однако, при прессовании образцов под давлением 5,5 МПа, по-видимому, фактор роста внутренних напряжений с глубиной отверждения ПМ является доминирующим. Именно, “замороженные” напряжения сжатия упруго деформированного АН в нашем случае могут искажать процесс структурного стеклования, приводя к заниженным, «кажущимся» значениям T_c ПМ в УП. Необходимо подчеркнуть, что эти результаты являются особенностью именно структурного стеклования, т.е. релаксационного процесса протекающего без приложения внешней механической нагрузки. В случае механического стеклования образцов результаты могут быть другими.

Различие между релаксационным поведением чистой ПМ и ПМ в УП в ходе процесса отверждения, наблюдаемое в отношении значений T_c , ρ проявляется и в характере изменения значений КЛТР. Для чистой ПМ наблюдается некоторое снижение значений

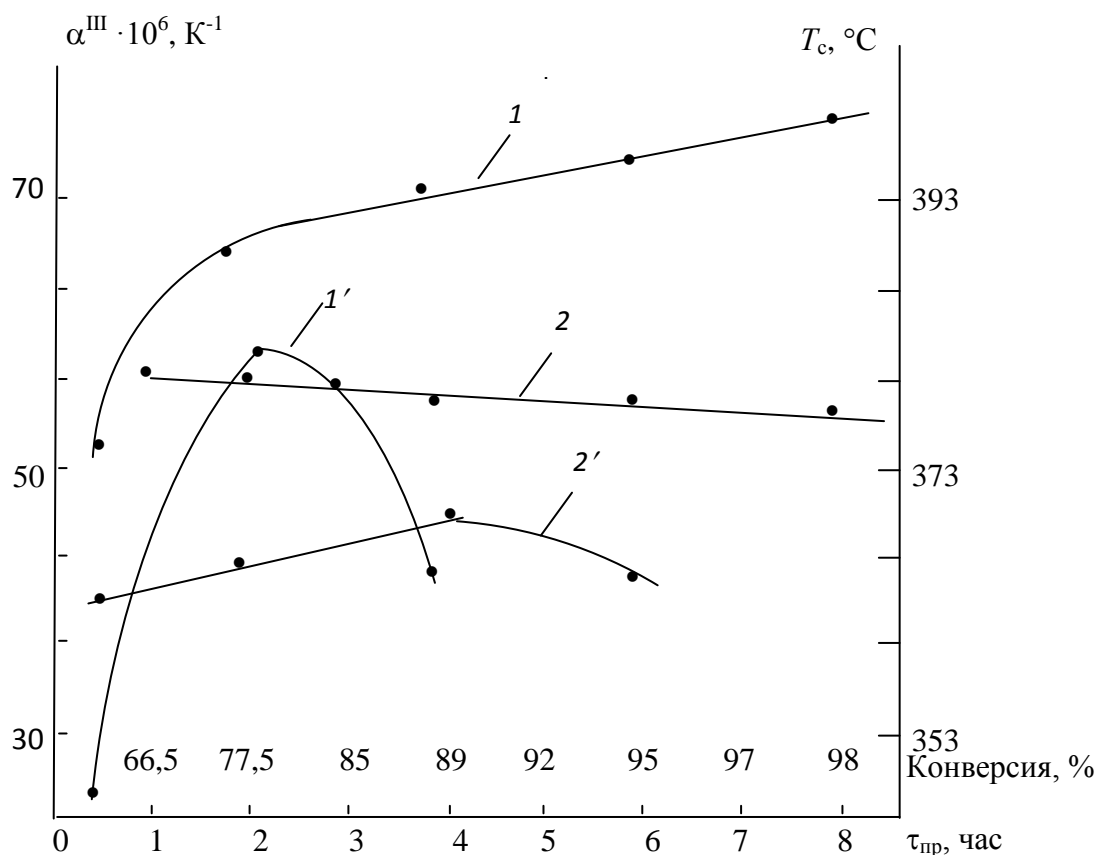


Рис. 5.8. Зависимость $T_c(1,1')$ и КЛТР (2, 2') исходного связующего (1, 2)

и углепластика УП_с (1', 2') от времени прессования и конверсии.

КЛТР (рис.5.8, кривая 2), тогда как для УП значения КЛТР наоборот растут, переходя через максимум в области 90% конверсии связующего. По-видимому, понижение значений КЛТР связано с ростом остаточных внутренних напряжений сжатия, искажающих ход термического расширения УП даже в стеклообразном состоянии. Дальнейшее падение значений КЛТР может быть обусловлено аномальным эффектом упругости [7,17] в стеклообразном состоянии, поскольку поперечные химические сшивки значительно ослабляют межмолекулярное взаимодействие в ПМ.

5.2. Особенности релаксационных свойств градиентных углепластиков

Одним из наиболее эффективных и новых технологических приемов повышения жизнеспособности предварительно пропитанных полуфабрикатов- бинарных препрегов является метод раздельного нанесения компонентов связующего (метод РНК) [5]. Характерной особенностью данного технологического приема яв-

ляется осуществление смешения компонентов связующего непосредственно в процессе создания изделий, при котором формируется градиентная полимерная матрица (ПМ). Возникающие при этом изменения в структуре полимерной матрицы (ПМ) и, соответственно, изменения прочностных и релаксационных свойств стеклопластиков уже рассмотрены в работах [2,9,18,19,55,56]. В отличие от стеклянных, УВ обладают существенной пористостью и вследствие этого, более высокой сорбционной емкостью [41,42]. Это приводит к изменению кинетики процесса отверждения [36] и, соответственно, структуры [43] и релаксационных свойств [44,45] однонаправленных углепластиков на основе традиционных смесевых углетканых препрегов.

Важной задачей является установление особенностей формирования в ходе процесса отверждения структуры и релаксационных свойств градиентных углепластиков на основе бинарных препрегов и их сопоставление с аналогичными свойствами композитов на основе смесевых препрегов.

Исследования УП методом изгибных колебаний дают более глубокое представление о характере изменения релаксационных свойств по ходу процесса отверждения, о степени и причинах их анизотропии. Характер различия свойств УП_с в направлениях I и II продемонстрирован в 5.1. Установлено, что спектр внутреннего трения УП_с в направлении I характеризуется единственным α - пиком, практически аналогичным α - пику исходного связующего. В направлении II этот спектр состоит из двух α_1 - и α_2 -пиков, имеющих существенно меньшую интенсивность и сильно сдвинутых в сторону высоких температур. Это явление объяснено действием интенсивных остаточных термических напряжений растяжения, локализованных на границе раздела ПМ-УВ. Раздвоение (дуплетирование) пика α - процесса трактуется, как проявление действия остаточных напряжений на различные по густоте сшивки микрообласти неоднородной ПМ. Проанализируем с этой позиции различия в релаксационных характеристиках УП_с и УП_г по ходу процесса отверждения. В качестве основных параметров для анализа релаксационных спектров выберем температурное положение максимума α - пика ($T_{\text{макс}}$) и ширину α -пика на половине его высоты ($\Delta_{1/2}$).

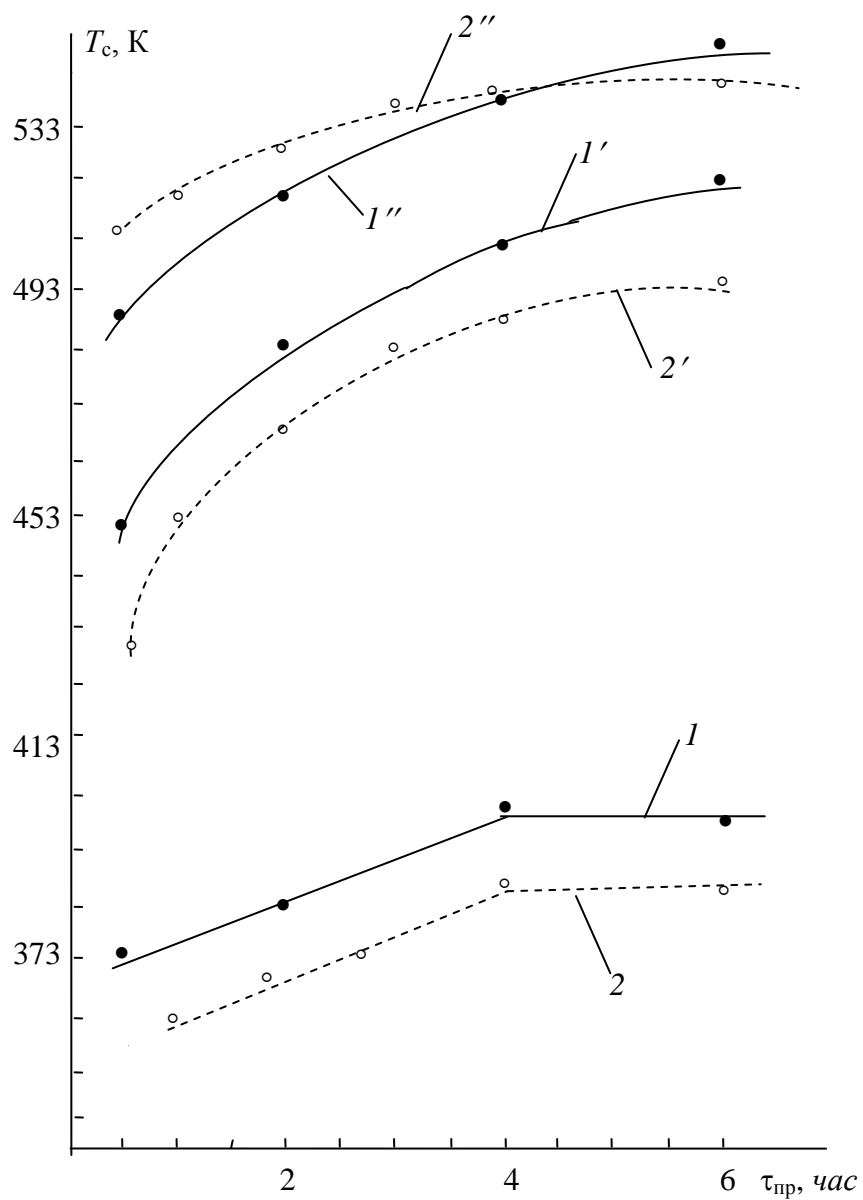


Рис.5.9. Зависимость температурного положения максимумов α -процессов от времени прессования для УП_с (1, 1', 1'') и УП_г (2, 2', 2'') в поперечном-I (1, 2) и продольном-II (1', 1'', 2', 2'') направлениях по отношению к оси армирования

На рисунке 5.9 приведены временные зависимости температурного положения максимумов соответствующих релаксационных пиков для УП_с (кривые 1, 1', 1'') и УП_г (кривые 2, 2', 2'') в направлении I (кривые 1, 2) и направлении II (кривые 1', 2', 1'', 2''). Из рисунка видно, значения температуры механического стеклования в обоих направлениях непрерывно растут вплоть до полного отверждения ПМ. В направлении I $T_{\text{макс}}$ УП_с (кривая 1) растет в интервале времени 0,5-4 часов от 388 до 403К, что практически совпадает со значениями $T_{\text{макс}}$ для исходного связующего. Учитывая дефектность ПМ в УП_с [41,42], этот результат может быть обусловлен компенсационным влиянием остаточных усадочных напряжений растяжения. Для УП_г значения $T_{\text{макс}}$ (кривая 2) заметно ниже, хотя характер изменения аналогичен кривой 1. Этот результат может быть обусловлен одновременно неполным смешением компонентов и более низким уровнем остаточных напряжений в УП_г.

В направлении II исходный уровень значений $T_{\text{макс}}$ и величина их прироста по ходу отверждения существенно выше, чем в направлении I. Это понятно, если допустить, что величина растягивающих остаточных термических напряжений в продольном направлении образцов выше величины усадочных напряжений в поперечном направлении и по ходу отверждения различие между ними должно возрастать.

На рисунке 5.10 приведены временные зависимости значений $\Delta_{1/2}$, характеризующих релаксационную и, следовательно, структурную однородность ПМ в УП. Кроме того, этот показатель можно использовать, как индикатор степени влияния остаточных напряжений. Как видно из рисунка, значения $\Delta_{1/2}$ для УП_с в поперечном направлении по ходу отверждения растут, тогда как для исходного связующего они падают. Это означает, что при росте структурной однородности ПМ, уширение α - пика может вызвано увеличением растягивающих остаточных напряжений. Интересно, что для УП_г уровень значений $\Delta_{1/2}$ существенно выше, но по ходу отверждения он практически не меняется. Это может означать, что структурная неоднородность в этом случае выше, но менее сшитые (с меньшими временами релаксации) микрообъемы микронегоднородной ПМ способствуют эффективной релаксации остаточных напряжений в УП_г.

В продольном направлении образцов, как и следовало ожидать для УП_с, начальная ширина α - пика намного больше, чем в поперечном направлении и её прирост в ходе отверждения заметно больше. Уширение α -пика в продольном направлении, по сравнению с поперечным, может служить подтверждением наших выводов о топологической микронеоднородности ПМ на основе смесевых препрегов за счет селективной сорбции компонентов связующего [41,42]. Действительно, согласно [44], в продольном направлении в отклике на внешнее механическое воздействие принимает участие небольшая доля приповерхностных микрообъемов ПМ. И именно, в приповерхностных слоях УВ могут накапливаться непрореагировавшие сорбированные компоненты связующего, усиливающие микронеоднородность ПМ. Принимая участие в механическом отклике, они должны отвечать за уширение релаксационного спектра механических потерь. В тоже время более сильный прирост значений $\Delta_{1/2}$ по ходу отверждения может быть обусловлен доминированием в этом направлении интенсивных термических остаточных напряжений.

Особый интерес вызывает поведение в продольном направлении показателя $\Delta_{1/2}$ для УП_г. В начале отверждения его значения очень высоки, очевидно, в связи с большой начальной структурной микронеоднородностью ПМ из-за неполного смешения компонентов. В случае бинарных препрегов наименьшее перемешивание отдельно нанесенных компонентов достигается в приповерхностных слоях ПМ, в силу их иммобилизации поверхностью УВ. Отсюда вытекает высокая степень начальной структурной и, соответственно, релаксационной неоднородности в продольном направлении. По ходу отверждения значения $\Delta_{1/2}$ заметно падают и в конце отверждения становятся меньше значений $\Delta_{1/2}$ для УП_с. С учетом взаимодиффузии компонентов связующего [18], падение этого показателя для УП_г можно было бы объяснить за счет более интенсивного протекания реакции на глубоких стадиях отверждения в менее сшитых, топологически дефектных микрообластях [18], что должно повышать однородность структуры ПМ и уменьшать ширину α - пика. Но тогда аналогичный эффект должен был наблюдаться и в поперечном направлении. Поэтому, учитывая высокий уровень остаточных напряжений в продольном направлении, по-видимому, можно объяснить за счет химической релакса-

ции (разрушения перенапряженных связей в разреженных, дефектных участках ПМ [27]).

На рисунке 5.11 приведены дилатометрические кривые термического расширения предельно отвержденных образцов однонаправленных УП на основе препрегов смесового (УП_с, кривые 1, 1' и 1'') и бинарного типов (УП_г, кривые 2, 2' и 2''). Для однонаправленных УП обоих типов проявляется сильная анизотропия в отношении КЛТР (α^{I-III}), по уровню значений и по характеру температурной зависимости. Согласно анализу, проведенному в работе [44], анизотропия значений КЛТР усиливается действием различных по природе и знаку остаточных напряжений. По характеру отклонения дилатометрических кривых УП от кривой для исходного связующего, предполагалось [44], что при разогревании образцов в направлении II (кривые 1, 2) начинают релаксировать (размораживаться) остаточные напряжения сжатия. При нагревании они ускоряют процесс расширения УП и следовательно, могут понижать температуру α -перехода в ПМ УП. В трансверсальном направлении I (кривые 1', 2') релаксируют напряжения растяжения, обусловленные усадкой отверждаемого связующего в зазоре между волокнами, а также расклинивающим эффектом волокон соседних слоев. Под их влиянием температура α -перехода может наоборот возрасть. В направлении II (кривые 1'', 2'') релаксируют термические напряжения, возникающие за счет разности КЛТР ПМ и УВ. При охлаждении УП они фиксируются, как напряжения растяжения и могут также повышать температуру α -перехода. Таким образом, определяемая из дилатометрических данных температура структурного стеклования (T_c) ПМ в УП становится зависимой от знака и величины остаточных напряжений, доминирующих в конкретном направлении испытаний. Так, T_c УП в направлениях I и II больше T_c связующего, однако T_c УП в направлении III- меньше ее. В то же время известно [18], что при формировании стеклопластиков на основе бинарных препрегов реализуется мозаичная структура ПМ, составленная чередованием микрообъемов с высокой степенью сшивания (высокой внутренней жесткостью и высокими временами релаксации) с менее сшитыми микрообъемами (в которых внутренняя жесткость и времена релаксации меньше). На основе этих данных можно было надеяться,

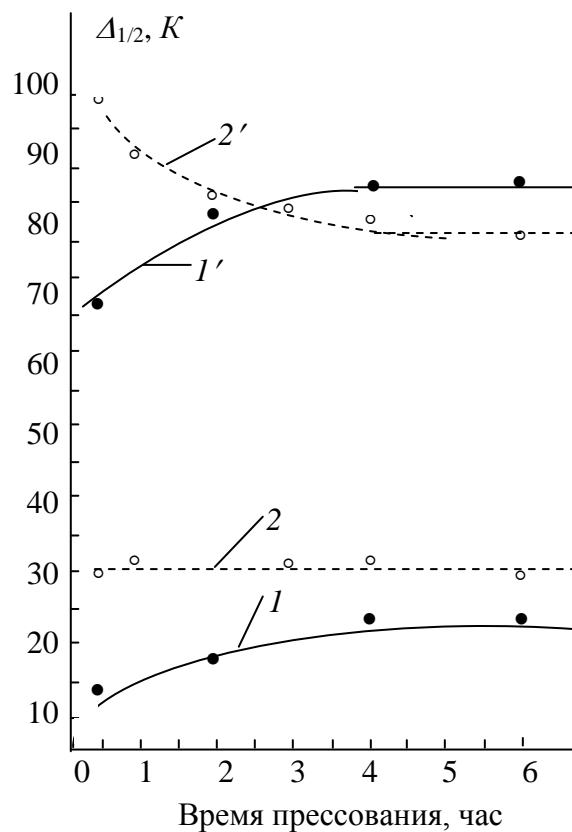


Рис.5.10. Зависимость значений $\Delta_{1/2}$ от времени прессования для УПс (1, 1') и УПг (2, 2') в направлениях I (1, 2) и II (1', 2')

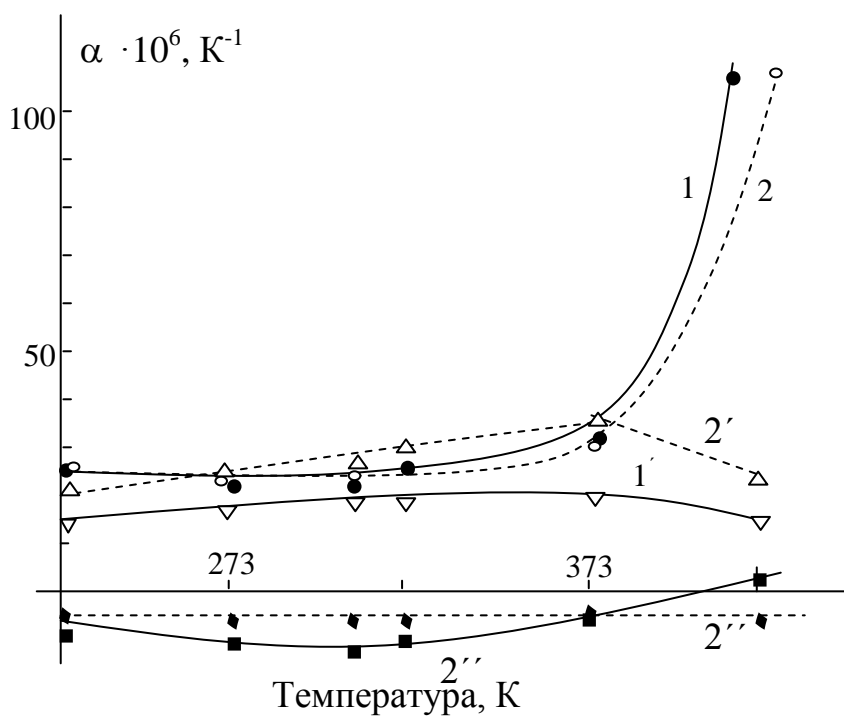


Рис.5.11. Температурная зависимость коэффициента линейного термического расширения углепластиков: УПс: $\alpha^{\text{III}}-1, \alpha^{\text{I}}-1', \alpha^{\text{II}}-1''$, УПг: $\alpha^{\text{III}}-2, \alpha^{\text{I}}-2', \alpha^{\text{II}}-2''$.

что применение бинарной препреговой технологии для УП позволит в силу специфики структуры ПМ понизить характерный для них высокий уровень остаточных напряжений. С позиции этих представлений проведем сопоставительный анализ дилатометрических кривых для УП_с и УП_г.

В направлении III значения T_c для УП обоих типов оказались неожиданно практически одинаковы (рис.5.11, кривые 1, 2) Необходимо отметить, что структура ПМ в обоих случаях является неоднородной, топологически дефектной. Предполагается [43], что причиной этого для УП_с является селективная сорбция компонентов связующего. Для УП_г должно дополнительно проявляться влияние неполного смешения компонентов, характерное для бинарных препрегов [13]. Оба фактора должны снижать величину температуры структурного стеклования. Поэтому близость значений T_c смесевых и градиентных УП, по-видимому, обусловлена более низким уровнем остаточных напряжений сжатия в случае УП_г, что могло сдвинуть значение этого параметра в сторону более высоких температур.

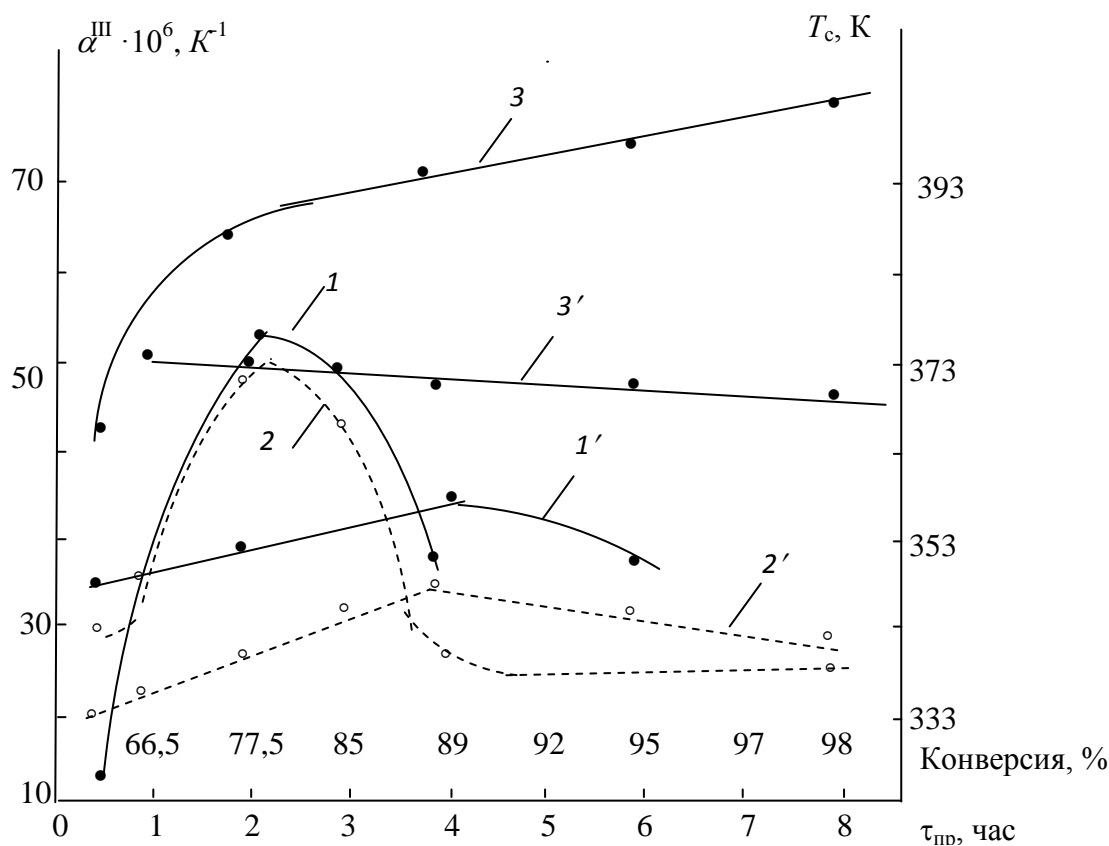


Рис.5.12. Временная и конверсионная зависимость температуры стеклования- T_c (1, 2, 3) и коэффициента линейного расширения $-\alpha^{III}$ (1', 2', 3') для УП_с (1, 1'), УП_г (2, 2') и чистого связующего (3, 3')

В направлении I характер температурной зависимости КЛТР существенно отличается от направления III. Кривые 1', 2' носят экстремальный характер с максимумом вблизи $\sim 373\text{K}$ для обоих УП. Однако по уровню значений КЛТР они заметно различаются. Для УП_Г наблюдаются более высокие значения α . Поэтому можно считать, что в направлении I композиты на основе бинарных препрегов обладают более низким уровнем остаточных напряжений.

В направлении II для образцов УП_Г (кривая 1'') значения α^{II} в области температур 273-373K оказываются ниже значений самого волокна ($-1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) и достигают значений $-(6-7) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Это указывает на отсутствие в этом направлении аддитивного влияния КЛТР связующего ($50 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), и может рассматриваться, как проявление влияния остаточных напряжений растяжения в угле-волокнах. При нагревании они релаксируют, вызывая более сильное сокращение продольных размеров УП по сравнению с термической усадкой самого УВ. В случае образцов УП_Г (кривая 2'') значения α^{II} определяются практически КЛТР самого УВ, что может указывать на более низкий уровень остаточных напряжений в этом УП.

Таким образом, анализ температурной зависимости КЛТР однонаправленных и полностью отвержденных двух типов УП в трех направлениях армирования позволяет предположить, что наблюдаемые между ними различия в термическом поведении можно трактовать, как следствие более низкого уровня остаточных напряжений в УП_Г. Этот вывод подтверждается и при дилатометрических исследованиях УП обоих типов в направлении III по ходу процесса отверждения.

На рисунке 5.12 приведены значения T_c (кривые 1, 2) и значения α^{I} , определенные при 403-413K (кривые 1', 2') в зависимости от времени и степени отверждения для УП_С (кривые 1, 1') и УП_Г (кривые 2, 2'). Как видно из рисунка обе зависимости имеют экстремальный характер. Для значений $T_{\text{ст}}$ максимум достигается в течении 2,5 часов при степени отверждения $\sim 80\%$, а для α^{III} к 4,5 часам (при 90%). Наблюдаемый экстремальный характер зависимостей может служить подтверждением роли остаточных напряжений, возрастающей по ходу процесса отверждения в связи с ростом времен релаксации ПМ. Практически полное совпадение значений T_c для обоих УП по ходу отверждения, несмотря на более

высокую степень дефектности ПМ в УП_г, а также более низкий уровень значений КЛТР для УП_г, по-видимому, обусловлены более низким уровнем остаточных напряжений сжатия в этом углепластике.

Таким образом, сопоставление результатов термомеханического анализа образцов углепластиков на основе препрегов различного типа свидетельствует о том, что наблюдаемые по ходу процесса отверждения изменения релаксационных свойств композитов подтверждают существенную роль в их формировании остаточных напряжений усадочного, термического и механического типов.

В случае препрегов РНК в углепластиках реализуется микро-неоднородная структура ПМ мозаичного типа, которая способствует более эффективной релаксации остаточных напряжений, усиливающихся с глубиной отверждения по всем направлениям измерений. Это приводит к уменьшению степени анизотропии релаксационных свойств углепластиков на основе бинарных препрегов.

5.3. Особенности проявления анизотропии свойств углепластиков в области α - релаксации

Известно, что в области проявления главного α - релаксационного процесса характеристики полимерных материалов существенно изменяются [1,4,6,55,56]. Модули упругости уменьшаются почти на два порядка, фактор механических потерь проходит через ярко выраженный максимум, прочность также резко уменьшается. Связано это с размораживанием сегментальной подвижности полимеров и переходом их из стеклообразного в высокоэластическое или вязкотекучее состояние.

Большинство волокнистых композитов являются анизотропными материалами, характеристики которых зависят, от формы размеров, расположения армирующих наполнителей, технологии изготовления, температуры и других факторов. Исследованию температурной зависимости анизотропии структурно-чувствительных релаксационных и электрических свойств композитов посвящено немного работ [8,46], и они носят разрозненный характер. Совместно такие исследования практически не проводились, а между тем они представляют значительный научный и практический интерес, тем более, что некоторые из композитов, в частности углепластики обладают анизотропией не только упругих, но и

электрических свойств. Поэтому проведено сравнительное исследование анизотропии релаксационных свойств углепластиков [47].

Измерения электропроводности σ проводили потенциометрическим методом в параллельном σ_{11} (направление II) и перпендикулярном σ_{\perp} (направление I) армирующим углеродным волокнам направлениях. Соответственно размерам образцов использовали методы закрепления к ним зондовых никелевых электродов. Продольные образцы вставляли в пазы латунных головок, электроды прижимались к образцу винтами, вкрученными в щеки этих головок. Чтобы избежать нарушения контактов, на винты надевались пружинящие стальные шайбы. Для измерения σ_{\perp} использовали фторопластиковую ячейку. Отшлифованный до графитовых волокон образец вместе с никелевыми электродами закрепляли винтом между латунными наконечниками. Кроме того нижний наконечник был под постоянным внешним давлением ($\sim 10^{10}$ Па). Электропроводность в этом направлении серии образцов измеряли на аналогичной латунной ячейке под еще большим внешним давлением. Во всех измерениях через образцы пропускали ток 500 мА. Постоянство тока в ходе измерения свидетельствовало о том, что контакты образца с электродами не нарушаются. Чтобы избежать наложения ТЭДС на среднее значение падения напряжения, направление тока менялось на противоположное. Ошибки измерения σ составляли 2%.

Динамический модуль упругости E' и тангенс угла механических потерь $\operatorname{tg} \delta$ определялись вдоль волокон E'_{11} и $\operatorname{tg} \delta_{11}$ (направление II) и перпендикулярно им E'_{\perp} , $\operatorname{tg} \delta_{\perp}$ (направление I).

Исследование σ , E' и $\operatorname{tg} \delta$ проведено на образцах однонаправленного углепластика на основе эпоксидианового полимера ЭДТ-10 и углеродных волокон марки ВМН-4. Объемное содержание углеродного волокна составляет $\sim 70\%$.

Отличительной особенностью углепластиков является высокая анизотропия свойств, обусловленная не только анизотропией самих углеродных волокон, но и различием свойств эпоксидной полимерной матрицы и армирующих углеродных волокон. По электрическим свойствам углеродные волокна являются проводниками [48,51], а эпоксидная матрица диэлектриком. В широком интервале температур углеродные волокна ведут себя как упругие тела, а эпоксидные полимеры - как вязкоупругие. По своей струк-

туре эпоксидные полимеры - аморфные системы, а углеродные волокна на основе химических волокон имеют фибриллярную структуру [12,13]. Эти особенности структурных, электрических и механических свойств компонентов должны приводить к значительному различию свойств углепластиков в зависимости от направления испытаний и температуры. Несмотря на обилие работ по анизотропии свойств композитов [13,48,53], встречается мало работ посвященных анизотропии армирующих волокон [13,49]. Нужно отметить, что упругие характеристики углеродных волокон у разных авторов различаются значительно, особенно, характеристики в поперечном направлении, что, по-видимому объясняется экспериментальными трудностями. Так продольные и поперечные модули упругости составляют: $E'_{11}=45000\text{ГПа}$, $E'_{\perp}=6000\text{ГПа}$; $E'_{11}=300\text{--}700\text{ГПа}$; $E'_{\perp}=35\text{--}40\text{ГПа}$; $E'_{11}=145\text{--}220\text{ГПа}$, $E'_{\perp}=6,9\text{--}10\text{ГПа}$ [50,51]. Аналогичный разброс наблюдается и для других деформационно-прочностных характеристик. Поэтому актуальной задачей является корректная оценка характеристик углеродных волокон, особенно в поперечном направлении и их анизотропия.

Исследования электрических свойств углепластиков показало, что в зависимости от направления изменения наблюдается значительная анизотропия электропроводности (рис.5.13). Так, например, при комнатной температуре $\sigma_{11}=8\cdot 10^3\text{Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$, а $\sigma_{\perp}=6,3\cdot 10^3\text{Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$. Такая разница в проводимости вдоль разных направлений одного и того же композиционного материала связано с различными механизмами проводимости в этих направлениях.

Эпоксидные полимеры, которые используются в качестве связующего в углепластиках, обладают очень низкой проводимостью ($10^6\text{--}10^8\text{Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$), в то время как углеродные волокна обладают проводимостью, превосходящей проводимость матрицы $10^8\text{--}10^{10}$ раз [291].

Сопоставление экспериментальных данных и данных проводимости графитированных волокон [48] показывают, что проводимость продольных образцов полностью обусловлено проводимостью самих волокон, а проводимость поперечных образцов, видимо, обусловлено наличием случайных контактов между волокнами соседних слоев или же наличием туннельных переходов [52].

Это подтверждается и исследованием анизотропии свойств в зависимости от температуры и направления измерения (рис.5.13).

Проводимость в направлении армирования во всем температурном интервале изменяется незначительно $\sigma_{11} = 8 \cdot 10^3 \text{ Ом}^{-1} \text{ м}^{-1}$ при комнатной температуре до $\sigma_{\perp} = 6,3 \cdot 10^3 \text{ Ом}^{-1} \text{ м}^{-1}$ при 600K.

Повторные измерения этих же образцов после их охлаждения до комнатной температуры показывают, что проводимость их незначительно уменьшается. Это может быть связано со структурными изменениями в композиционном материале, в частности, увеличением густоты сетки химических связей матрицы, релаксационными процессами и изменением условий на границе раздела фаз. Электропроводность в направлении, перпендикулярном к оси волокон σ_{\perp} образцов до температуры соответствующей, температуре α - релаксации ЭДТ-10 ($T_{\alpha} \approx 390\text{K}$) меняется мало, а выше этой температуры σ_{\perp} уменьшается около 30 раз, после 550K σ_{\perp} начинает увеличиваться с дальнейшим ростом температуры.

Уменьшение σ_{\perp} с ростом температуры существующие теории электропроводности [48] объясняют понижением подвижности носителей тока. Если бы это уменьшение было связано с рассеянием носителей тока в углеродных волокнах то оно наблюдалось бы и в продольных образцах. Раз это не происходит, то механизм изменения, по-видимому, связан с изменением деформационного состояния полимерной матрицы, т.е. переходом ее из стеклообразного в высокоэластическое состояние и более низкой проводимостью самого углеродного волокна в направлении перпендикулярном оси волокна.

Как было указано выше, армирующие волокна расположены слоями и электропроводность σ_{\perp} зависит от числа контактов, способствующих туннельным переходам носителей тока между волокнами в соседних слоях [52].

При нагревании углепластика выше T_{α} , эпоксидная смола расширяется больше чем углеродные волокна и контакты между слоями ухудшаются. Это приводит к уменьшению σ_{\perp} поперечных образцов. Электропроводность продолжает уменьшаться до температуры, соответствующей температуре деструкции полимерной матрицы, после чего σ_{\perp} начинает расти. Последнее может быть связано с несколькими механизмами: увеличением проводимости

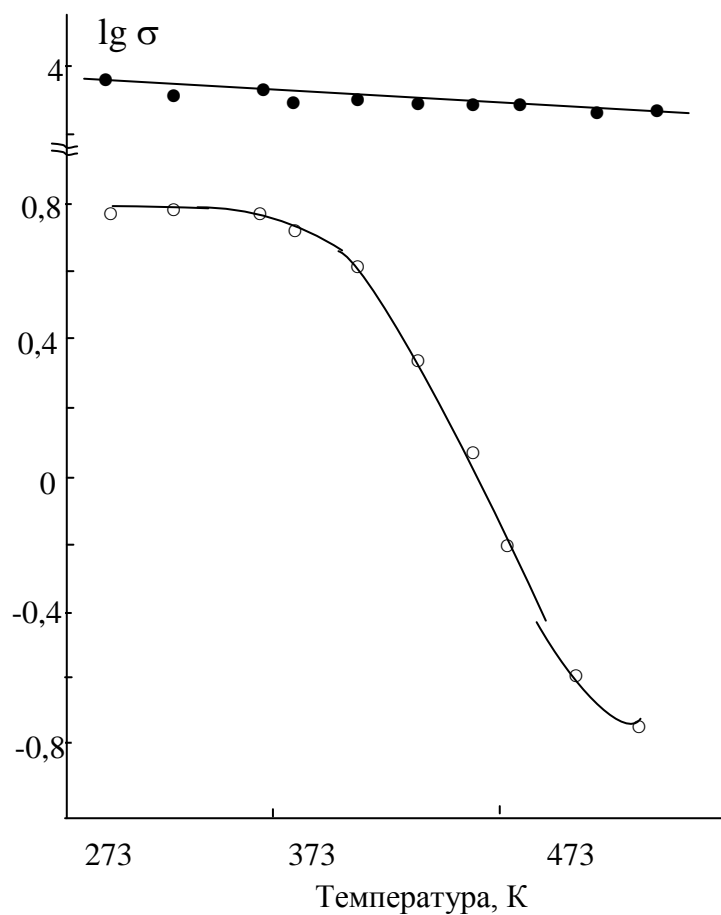


Рис.5.13 Температурная зависимость электропроводности углепластика в направлении: II - σ_{\parallel} (1) и I - σ_{\perp} (2).

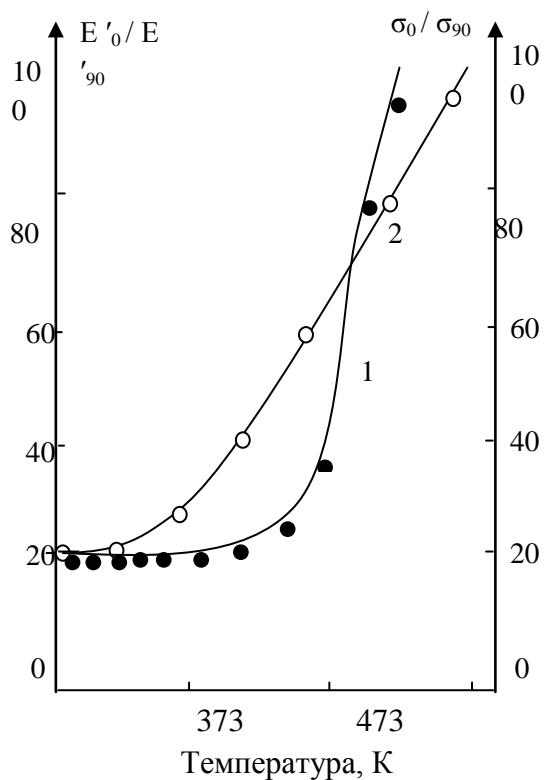


Рис.5.14. Температурная зависимость коэффициента анизотропии электропроводности σ_0/σ_{90} (1) и динамического модуля упругости E'_0/E'_{90} (2).

самого связующего за счет продуктов термодеструкции, ухудшением контакта между армирующими слоями, или же изменением граничных условий связующее - волокно. Для выявления какой из этих механизмов больше влияет на σ_{\perp} , необходимо провести самостоятельные исследования. Аналогичное поведение наблюдается для вязкоупругих свойств углепластиков при исследовании их зависимости от угла φ между осью образца и направлением армирования. Динамические модули упругости E'_{11} и тангенс угла механических потерь $\operatorname{tg} \delta_{11}$ параллельно армированию в интервале температур от 290К до 600К изменяется незначительно. В то же время эти же характеристики в направлении, перпендикулярном армированию существенно зависят от температуры. Для E_{\perp} и $\operatorname{tg} \delta_{\perp}$ наблюдается характерный для исходного полимера ЭДТ-10 α -релаксации, где E_{\perp} резко уменьшается, а $\operatorname{tg} \delta_{\perp}$ проходит через максимум. Объясняется это тем, что в первом случае свойства композита оказываются обусловленными высокими упругими свойствами углеродных волокон, которые вносят основной вклад в формирование свойств параллельно армированию. Причем в исследованном интервале температур эти свойства углеродных волокон слабо зависят от температуры. В формирование E_{\perp} и $\operatorname{tg} \delta_{\perp}$ основной вклад вносит полимерная матрица и граничные слои. Роль углеродного волокна, в основном, сводится к присутствию в качестве компонента, не несущего нагрузку, следовательно, являющегося инертным наполнителем. В области температур, где полимерная матрица углепластика переходит из стеклообразного в высокоэластическое состояние (область проявления α -релаксации $T \approx 390\text{К}$) ее модуль упругости уменьшается в $\sim 10^2$ раз. В этом случае в формирование свойств композита превалирующий вклад вносит матрица, свойства материала существенно меняются, хотя присутствие углеродного волокна несколько ослабляет действие температуры на характеристики.

Введя коэффициент анизотропии свойств композита, представляющий собой отношение характеристики материала в направлении перпендикулярном армированию, и сравнивая коэффициенты анизотропии динамического модуля упругости E'_{11}/E'_{\perp} и электропроводности $\sigma_{11}/\sigma_{\perp}$ эпоксиглепластиков, можно заключить, что в области проявления главного α -релаксационного про-

цесса матрицы наблюдается резкое возрастание коэффициента анизотропии вязкоупругих и электрических свойств (рис.5.14).

Обнаружено резкое возрастание анизотропии свойств углепластиков в области α - релаксации. Этот эффект и в случае электрических и в случае вязкоупругих свойств обусловлен размораживанием сегментальной подвижности матрицы композита и переходом ее из стеклообразного в высокоэластическое состояние. Обнаруженный эффект, наверное, характерен практически для всех однонаправленных композитов с непроводящей полимерной матрицей и проводящими армирующими волокнами.

В этой области температур происходит скачкообразное увеличение коэффициента линейного расширения полимерной матрицы композита, тогда как у углеродных волокон КТЛР отрицателен. В результате получается наложение двух конкурирующих процессов: расширение полимерной матрицы и сжатие углеродных волокон. Это приводит к ослаблению туннельного перехода носителей между проводящими углеродными волокнами и прямых контактов углеродных волокон между собой, что естественно обуславливает уменьшение σ_{\perp} углепластиков. Аналогичное уменьшение σ_{\perp} наблюдалось для эпоксидного полимера, наполненного дисперсным никелем и серебром [51].

Литература

1. Бартенев Г.М., Зеленев Ю.В. Физика и механика полимеров. - М.: Высшая школа, 1983. - 391с.
2. Трофимов Н.Н., Канович М.З. Основы создания полимерных композитов. - М.: Наука, 1999. - 539с.
3. Липатов Ю.С. Физическая химия наполненных полимеров. - М.: Химия, 1997. - 245с.
4. Розенберг Б.А., Олейник Э.Ф. Образование, структура и свойства эпоксидных матриц для высокопрочных композитов//Успехи химии. - 1984. -Т.53. - Вып. 2. - С. 279-289.
5. Натрусов В. И., Шацкая Т. Е., Лапицкий В. А., Смирнов Ю. Н., Розенберг Б. А. Технология формирования градиентных армированных материалов.//Механика композитных материалов. - 1987. - №2. - С.315-320.
6. Перепечко И.И. Введение в физику полимеров.- М.: Химия, 1978. - 312 с.

7. Перепечко И.И. Акустические методы исследования полимеров. - М.: Химия, 1973. - 295с.
8. Магомедов Г.М. Особенности релаксационных свойств волокнистых, слоистых, гибридных и дисперсно-наполненных полимерных композитов. Дис. доктора физ.- мат. наук.- М., 2005.
9. Иржак В.И. Роль физических узлов в процессах релаксации олигомерных и полимерных систем. (Препринт) Черногловка, 1997. – 36 с.
10. Смирнов Ю.Н., Пономарева Т.И., Иржак В.П., Розенберг Б.А. Влияние плотности сшивания эпоксидных полимеров на релаксацию свободного объема//Высокомолекулярные соединения. - 1982.- Т.24(Б). - №2. - С.128-130.
11. Старцев О.В., Перепечко И.И. Молекулярная подвижность и релаксационные процессы в эпоксидной матрице композита//Механика композитных материалов. - 1984. - №3.- С. 387.
12. Углеродные волокна и углекомполиты. Под ред. Э. Фитцер.- М.: Мир, 1988.- С.236. Carbon fibres and their composites., Edited by Erich Fitzer, N-Y.: Springer-Verlag.
13. Перепелкин К.Е. Структура и свойства волокон. - М.: Химия, 1985.- 208 с.
14. Горбаткина Ю.А., Куперман А.М., К оценке роли остаточных напряжений в процессе разрушения соединений полимеров с волокнами. Тез. докл. 2 Всесоюз. конф. по композитным полимерным материалам и их применению в народном хозяйстве. – Ташкент, 1983. - Т.2. - С.83-86.
15. Дудина Л.А., Алиев А.Д., Джавадян З.Н., Заспинок Г.С., Иванова Л.Л., Ильин М.И., Чалых А.Е., Розенберг Б.Н., Ениколопан Н.С. Влияние диффузии компонентов эпоксидных связующих в органические волокна на прочность органопластиков//Доклады АН СССР. – 1981. - Т.253. - №3. - С.670-673.
16. Султанаев Р.М., Хозин В.Г., Воскресенский В.А., Куренков М.С. Молекулярное движение в граничных слоях эпоксидных полимеров//Высокомолекулярные соединения. - 1975. Т.17(Б). - С. 856 –860.
17. Магомедов Г.М., Зеленев Ю.В. Механические релаксационные свойства армированных полимеров при низких температурах//Acta Polymerica.- 1979. - Т.30. - №12. - С. 750-753.

18. Смирнов Ю.Н., Магомедов Г.М., Тарасов В.П. Комплексное исследование релаксационных свойств стеклопластиков на основе различных препреговых технологий//Пластические массы. - 2000. - №12. – С. 7-11.

19. Смирнов Ю.Н., Магомедов Г.М., Шацкая Т.Е., Натрусов В.Н. Неоднородность структуры полимерной матрицы в стеклопластиках на основе бинарных препрегов//Высокомолекулярные соединения. - 1996. - Т.38(А). - №10. - С. 1717-1721.

20. Магомедов Г.М., Ульяненко С.Н., Лебедев Л.Б., Машинская Г.П., Зеленев Ю.В. Механические релаксационные свойства органопластиков//Механика композитных материалов. - 1984. - № 5 - С. 832-837.

21. Ульяненко С.Н., Магомедов Г.М., Лебедев Л.Б., Машинская Г.П., Зеленев Ю.В. Роль межфазного слоя в формировании вязкоупругих свойств высокопрочного органопластика//Механика композитных материалов. - 1987. - №3. - С.414-419.

22. Суворова Ю.В., Викторова И.В., Машинская Г.П. Длительная прочность и разрушение органопластиков//Механика композитных материалов. - 1980. - №6. - С. 1010-1013.

23. Пономарева Т.И., Джавадян Э.А., Альянова Е.Е., Иржак В.И., Розенберг Б.А. Низкотемпературное отверждение эпоксидных связующих и композитов//Механика композитных материалов. -1989. - №1. - С. 92 -95.

24. Раджабов З.Р., Бубман С.З., Магомедов Г.М., Разумовская И.В., Машинская Г.П. Релаксационные свойства композитов на основе жидкокристаллических сополиэфиров//Механика композитных материалов. - 1993. - №3. - С.425-427.

25. Юдин В.Е., Лексовский А.Н., Суханова Н.А., Володин В.П., Кенунен И.В. Изучение вязкоупругих свойств матрицы в углепластике с помощью метода свободных крутильных колебаний//Механика композитных материалов. - 1989.- №1.- С. 166.

26. Деев И.С., Кобец Л.П. Микроструктура эпоксидных матриц//Механика композитных материалов. - 1986. - №1.- С. 3.

27. Беляков В.П., Данилов В.А., Макушкин А.П., Перепечко И.И. Структурная гетерогенность и мультиплетные температурные переходы в эпоксидном связующем//Механика композитных материалов. - 1986.- №6.- С.969.

28. Липатов Ю.С., Фабуляк Ф.Г., Попова Н.Г., Носалевич Н.М. Исследование молекулярной подвижности в эпоксидных полимерах на различных стадиях отверждения в объеме и на границе раздела//Высокомолекулярные соединения. - 1971. - Т.13 (А). - №11. - С.2601-2606.

29. Тростянская Е.Б., Пойманов А.М., Носик Е.Ф. Исследование процессов, сопровождающих отверждение диглицидиловых эфиров в присутствии порошкообразных наполнителей и их влияние на физико-механические свойства отвержденных связующих//Высокомолекулярные соединения. - 1973. - Т.15(А). - №3. - С.612 - 617.

30. Тростянская Е.Б., Пойманов Л.М., Носик Е.Ф. Исследование структуры и свойств эпоксидных смол, отвержденных аминными отвердителями в присутствии наполнителя// Высокомолекулярные соединения. - 1973. - Т.15(А). - №5.- С. 1080 - 1088.

31. Липатов Ю.С. Вязкоупругие свойства композитов, содержащих дисперсные и волокнистые наполнители//Механика композитных материалов. - 1980. - №5. - С.808.

32. Дудина Л.А.Ш, Анискина Т.А., Ефремова А.И., Золотухин С.П., Иржак В.И., Иванова Л.Л., Пономарева Т.И, Штейнберг В.Г., Розенберг Б.А. О теплостойкости полимерных композиционных материалов с волокнистыми наполнителями// Высокомолекулярные соединения. - 1983. - Т.25(Б). - №8. - С.594-598.

33. Анискина Т.А., Ефремова А.И., Золотухин С.П., Иванова Л.Л., Пономарева П.И., Штейнберг В.Г., Дудина Л.А., Иржак В.И., Розенберг Б.А. Релаксационные свойства матрицы в органокомпозитах//Механика композитных материалов. - 1984. - №6. - С. 1115-1118.

34. Перепечко И.И., Нижегородов В.В., Панин В.И., Ващенко А.Н. Динамические механические свойства гибридных композитов//Механика композитных материалов. - 1986. - №5. - С. 776.

35. Grenier -Lonstalot M.-F., Grenier P. Механизм отверждения эпоксисмол в присутствии стеклянных и угольных волокон//Polymer. - 1992. -V.33. - №6. - Р. 1187 -1174.

36. Джавадян Э.А., Иванова Л.Л., Куш П.П., Иржак В.И., Розенберг Б.А. . Особенности процесса отверждения органопластиков на основе эпоксидных смол//Механика композитных материалов. - 1986. - № 6. - С.1120-1125.

37. Шуль Г.С., Шкиркова Л.М., Щукина Л.А., Горбаткина Ю.А., Селищева Н.П. Влияние модификации поверхности углеродного волокна на взаимодействие с эпоксидными матрицами//Механика композитных материалов. - 1987. - №4. - С. 600-603.
38. Jang F., Gilbert R.D., Fornes R.T., J.D. Memori. Factors affecting H₂O absorption of the epoxi tetraglycidyl- 4,4 diaminodiphenil methan cured with diaminodiphenil sulfone//J. Polym. Sci. P.A. Polym. Chem. - 1986. - V.24.- P.2609.
39. Noordam A., Wintraecken J., Walton G. Grosslinked Epoxies B.Sedlacek and Kahovee, bds. W. de Gruyter E Co. Berlin, 1987. - P. 230.
40. Шардаков И.Н., Труфанов Н.А., Бенишев В.П. Описание наследственных эффектов при стекловании и размягчении эпоксидных связующих//Пластические массы. - 1991. - №9.- С. 55-57.
41. Конкин А.А. Углеродные и другие жаростойкие волокнистые материалы. - М.: Химия, 1974. - 375с.
42. Гоми С., Ямаки К. Углеродные волокна//Когл то сэйхен. - 1969. - №47. - С. 452-458.
43. Магомедов Г.М. Релаксационная спектроскопия многокомпонентных систем. Химия многокомпонентных систем на рубеже 21 века. Тезисы докладов Всероссийской научной конференции. Махачкала. - 2002. - С.19-20.
44. Смирнов Ю.Н., Магомедов Г.М., Джамаева Н.М. Структурно-кинетические особенности формирования упругих, релаксационных, диссипативных и прочностных свойств эпоксифенольных углепластиков на основе бинарных препрегов//Журнал прикладной химии. - 2002. - Т.75.- Вып.1. - С. 113-119.
45. Смирнов Ю.Н., Магомедов Г. М., Джамаева Н.М. Исследование релаксационных свойств эпоксифенольного связующего и углепластика на его основе по ходу процесса отверждения//Пластические массы. - 1999. -№7. - С. 28-34.
46. Сажин Б.И. Электрические свойства полимеров.- М.: Химия, 1965. – 160с.
47. Магомедов Г.М., Джамаева Н.М., Абакаров С.А.. Смирнов Ю.Н. Особенности проявления анизотропии свойств углепластиков в области α -релаксации //Высокомолекулярные соединения.-1998.-Т.40 (А). -№2.-С.1-4.

48. Левит Р.М. Электропроводящие химические волокна. - М.: Химия, 1986. - С. 42-48.

49. Рысюк Б.Д., Носов Н.П. Механическая анизотропия полимеров.- Киев: Наукова думка, 1978. – 154с.

50. Перепелкин К.Е. Структурные особенности высокоориентированных армирующих волокон и их влияние на предельные механические свойства//Механика композитных материалов. - 1987. -№3. -С.387-392.

51. Гуль В.Е., Царский А.Н. и др. Электропроводящие полимерные материалы. - М., 1988. - С. 248.

52. Магомедов Г.М., Джамаева Н.М., Абакаров С.А., Смирнов Ю.Н. Особенности проявления анизотропии свойств углепластиков в области α -релаксации //Высокомолекулярные соединения. - 1998. - Т.40(А). - №2.-С.1-4.

53. Кристенсен Р. Введение в механику композитов. – М.: Мир, 1982. – 234с.

54. Добровольская И.П., Кузьмин В.Н., Черейский З.Ю., Мельников О.С., Перепелкин К.Е., Колонистов В.П., Москалев В.В. Влияние компонентов в эпоксидных связующих на надмолекулярную структуру и свойства армирующих волокон на основе жесткоцепных полимеров//Высокомолекулярные соединения. - 1985. - Т.27. - №9. - С. 1900-1906.

55. Магомедов Г.М. Козлов Г. В. Синтез, структура и свойства сетчатых полимеров и нанокомпозитов на их основе/ Монография. Москва.: Академия естествознания. – 2010. – 459 с.

56. G.V.Kozlov, G.E. Zaikov. Structure and Propertiens of Crosslinked Polymers// Монография. Shawbury: SMITHERS I SMITHERS. – 2011. – 492 p.

ГЛАВА 6. РЕЛАКСАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ГИБРИДНЫХ КОМПОЗИТОВ

6.1. Релаксационные свойства слоистых металлоорганопластиков

Важной проблемой физического материаловедения для авиационной, космической и электронной техники наряду с достижением высоких прочностных свойств является повышение вязкости разрушения, стойкости к усталостным трещинам, дефектам и другим концентраторам напряжений. Этим требованиям удовлетворяют созданные в последние годы слоистые металлополимерные композиты (алоры) на основе слоев алюминиевых сплавов и высокопрочных органопластиков [21,25]. Основной функцией органопластика в алоре является адгезионное соединение слоев алюминия, перераспределение и релаксационное выравнивание напряжений при действии статических, динамических и усталостных нагрузок. Другой важной функцией органопластика в алоре является выполнение роли внутреннего стопора усталостных трещин, уменьшение скорости их роста, снижение напряжений у вершины трещины.

Не менее важным качеством алоров также являются их диссипативные и релаксационные свойства. Эти материалы, работающие в зонах повышенных виброакустических нагрузок должны гасить колебания, уменьшать динамическую напряженность конструкции.

Металлоорганопластик является новым композитным материалом, в котором сочетается много фаз: полимерная матрица, волокнистый и слоистый наполнители. В формирование свойств композита вносит вклад каждый компонент, кроме того, оказывает влияние и их взаимодействие. Наличие в металлополимерном композите слоев органопластика, обладающих многоуровневой структурой и сложным релаксационным спектром [12,13] предполагает изменение его структуры и релаксационных свойств вследствие взаимодействия в системе полимер- волокно- металл.

Поэтому проведено исследование динамических вязкоупругих свойств металлоорганопластиков и их компонентов [14] методом вынужденных изгибных резонансных колебаний. Для изучения анизотропии свойств образцы вырезали под углами: $\varphi = 0, 45,$

90° по отношению к направлению оси армирования, т.е. оси армирующих волокон в слое однонаправленного органопластика.

Трехслойные композиты составлены из слоев алюминия и однонаправленного органопластика на основе ткани СВМ и эпоксидного клея. Органопластик, обладая хорошей податливостью, большим ресурсом усталостной прочности и высокой ударной вязкостью [9-11], обеспечивает значительное улучшение этих характеристик в металлокомпозите, формирующемся на основе слоев алюминия и органопластика.

Из представленной на рис.6.1 температурной зависимости E' и $\text{tg}\delta$ однонаправленного органопластика ($\varphi = 0^\circ$), являющегося одним из составных слоев металлоорганопластика, видно наличие двух областей резкого изменения величин E' и $\text{tg}\delta$, за которые ответственны размораживание сегментальной подвижности в полимерной матрице ($T=365\text{K}$) и в органическом волокне ($T=543\text{K}$). В интервале температур 343-403K наблюдается переход полимерной матрицы из стеклообразного в высокоэластическое состояние (рис.6.1).

Аналогичное физическое превращение происходит и в армирующем органическом волокне СВМ в области температур 503-563K. При температурах 473K и 488K проявляются α'_1 и α'_2 процессы релаксации, ответственные за размораживание сегментальной подвижности в межфазных слоях органопластика. Их возникновение связано с взаимодействием полимерной, матрицы с органическим волокном СВМ. В этих же областях податливость материала возрастает и модуль упругости уменьшается.

Для другого компонента металлоорганопластика - алюминиевой пластины до температуры 453K механические потери остаются практически неизменными и далее монотонно возрастают (рис.6.1). Релаксационные пики внутреннего трения не наблюдаются. В интервале температур 293-593K динамический модуль упругости алюминиевой пластины незначительно изменяется, уменьшаясь от $6.0 \cdot 10^{10}$ Па до $5.2 \cdot 10^{10}$ Па.

Металлоорганопластик формируется из слоев алюминия и органопластика. Рассмотрим вязкоупругие свойства трехслойных металлоорганопластиков двух типов: тип 1: два наружных слоя - пластины алюминия, срединный - органопластик; тип 2: два наружных слоя - органопластики, срединный - пластина алюминия.

Динамический модуль трехслойного металлоорганопластика ($\varphi = 0^\circ$) с наружными алюминиевыми слоями превосходит модуль упругости E' металлоорганопластика типа 2 в стеклообразном состоянии матрицы в 1,8 раза, а в высокоэластическом - в 3.2 раза (табл.6.1). Это можно объяснить большим объемным содержанием алюминиевого слоистого наполнителя в образцах типа 1. Значения E' обоих типов образцов практически не изменяются до достижения температуры 393К, а затем монотонно уменьшаются с увеличением температуры.

Характерные для исходного органопластика хорошо разрешенные главные релаксационные α_1 - и α_2 - процессы полимерной матрицы и органического волокна в области температур 343-403К и 503-563К в металлоорганопластиках проявляются слабо или вообще не проявляются. В температурном интервале 373-553К наблюдается множественный размытый максимум механических потерь (рис.6.2). При этом температуры пиков внутреннего трения системы А1 + органопластик + А1 смещены в область высоких температур на 10-15К по отношению к системе органопластик + А1 +органопластик. Возможной причиной таких изменений характеристик внутреннего трения, по-видимому, является то, что в первом случае органопластик находится в нейтральной зоне деформируемого при изгибе образца, когда основные нагрузки деформаций растяжения и сжатия воспринимают на себя наружные алюминиевые пластины, а осевая плоскость (слой органопластика) деформируется незначительно. Во втором случае основную нагрузку несут поверхностные слои органопластика, а срединный слой алюминия практически не деформируется.

С другой стороны, наличие с обеих сторон органопластика металлических пластин с твердыми поверхностями, с которыми взаимодействует полимерная матрица органопластика, приводит к ограничению конформационного набора полимерных цепей, поэтому матрица размораживается при более высоких температурах. Интенсивность релаксационных процессов существенно выше у системы органопластик + А1 + органопластик. Это подтверждает тот факт, что основной вклад в формирование динамических вязкоупругих свойств трехслойных металлоорганопластиков вносят поверхностные слои.

Таблица 6.1.

Динамические вязкоупругие свойства трехслойных
металлоорганопластиков

№ п/п	Свойст- ва	Угол между на- правлением арми- рования и осью образца	$\varphi = 0^\circ$ ОП + А1 + ОП	$\varphi = 0^\circ$ А1 + ОП + А1
1	Плотность $\rho \cdot 10^{-3}$, кг/м ³		1,70	2,39
2	Динамический модуль упру- гости $E' \cdot 10^{-10}$ Па а) при 293К б) при 493К		1,97 0,806	3,6 2,54
3	Дефект модуля E'_{293}/E'_{493}		2,44	1,42
4	Температура механического стеклования матрицы $T\alpha_1$,		140	150
5	Тангенс угла механических потерь при $T\alpha_1$		0,14	0,08
6	Температура механического стеклования волокна $T\alpha_2$,		260	-
7	Тангенс угла механических потерь при $T\alpha_2$		0,1	-
8	Коэффициент анизотропии E'_0/E'_{90} а) при 293К б) при 493К		5,7 7,6	1 3,4

В данном случае более отчетливо выражаются свойства поверхностных слоев органопластика с высокими диссипативными характеристиками.

Смещение в область высоких температур α_1 -процесса системы органопластик + А1 + органопластик на 50К и системы А1 + органопластик + А1 на 60К по отношению к α_1 - процессу исходного органопластика можно объяснить размораживанием сегментальной подвижности в полимерной матрице, ужесточенной поверхностями листового металла и волокнистого наполнителя, а также их взаимодействием. Существенное различие коэффициентов термического расширения компонентов металлоорганопластика и наличие адгезионного сцепления между ними предполагает возникновение внутренних напряжений на границах металл-

полимер, что также приводит к ужесточению структуры матрицы, а следовательно, к повышению температуры стеклования. Наличие в металлокомпозите слоев органопластика предполагает анизотропию их вязкоупругих свойств вследствие анизотропии самого органопластика.

Напряженное состояние материала при изгибных колебаниях можно представить как совокупность растягивающих и сжимающих напряжений на поверхностных слоях образца, которые уменьшаются по мере приближения к осевой его плоскости. В зависимости от чередования слоев металла и органопластика в материале будет существенно меняться вклад слоев в формирование макроскопических свойств. Для оценки поведения органопластика в металлокомпозите целесообразно проведение исследования динамических вязкоупругих свойств трехслойных композитов, в которых поверхностные слои сформированы из органопластика, а срединный - из металла (алюминия).

Коэффициент анизотропии, представляющий собой отношение E' при $\varphi = 0^\circ$ к E' при произвольном φ в стеклообразном состоянии полимерной матрицы возрастает, принимая значения 4.9 для $\varphi = 45^\circ$ и 5,7 для $\varphi = 90^\circ$. При высокоэластическом состоянии матрицы коэффициент анизотропии композита выше, чем для стеклообразного, и составляет 6.6 и 7.6 соответственно. Такое возрастание анизотропии, по-видимому, объясняется существенным уменьшением динамического модуля упругости матрицы при переходе из стеклообразного состояния в высокоэластическое состояние (почти на два порядка) и ослаблением вследствие этого роли связующего в формировании свойств металлоорганопластика.

Дефект модуля, представляющий собой интегральную характеристику уменьшения эффективности межмолекулярного взаимодействия в системе и оцениваемый отношением E' в стеклообразном состоянии к E' в высокоэластическом состоянии матрицы, для направлений $\varphi=45^\circ$ и 90° выше, чем для $\varphi = 0^\circ$ (табл.6.1). Сравнение этой характеристики металлоорганопластиков и органопластиков показывает, что центральный слой алюминия значительно уменьшает анизотропию свойств композита (в 5-7 раз).

Температура проявления главного релаксационного α_1 - процесса, обусловленного переходом полимерной матрицы композита

из стеклообразного в высокоэластическое состояние, существенно различна для разных φ , уменьшаясь на 44К при переходе φ от 0° к 90° (рис.6.2).

Таким образом, обнаружена анизотропия температуры механического стеклования полимерной матрицы металлоорганопластика. Механизмом этого явления, по-видимому, является то, что изменяется вклад компонентов в формирование свойств металлоорганопластика в зависимости от φ .

Известно [1], что температура механического стеклования пропорциональна частоте внешнего силового поля. Резонансная частота образца, а следовательно, E' и $\operatorname{tg}\delta$ определяются жесткостью материала. Так как в направлении $\varphi = 0^\circ$ материал обладает наибольшей жесткостью, то резонансная частота образца, вырезанного в этом направлении, будет выше, чем в других направлениях. Поэтому и температура механического стеклования образцов для $\varphi = 0^\circ$ будет смещена к высоким температурам по сравнению с другими φ .

Существенный вклад в анизотропию температуры стеклования может вносить анизотропия структуры межфазных слоев полимерной матрицы на границе с волокнистым наполнителем. В случае, когда $\varphi = 90^\circ$, а армирующие волокна практически не деформируются, их роль в формировании вязкоупругих свойств значительно ослабляется и жесткость материала уменьшается. Естественно, по указанным выше причинам уменьшается модуль упругости E' и возрастает тангенс угла механических потерь $\operatorname{tg}\delta$ в направлении $\varphi = 90^\circ$ по сравнению с $\varphi = 0^\circ$. В области температур 513-543К для металлоорганопластиков вдоль направления армирования наблюдается пик механических потерь, обусловленный размораживанием сегментальной подвижности в армирующем волокне СВМ. Для других направлений ($\varphi = 90^\circ, 45^\circ$) максимум не проявляется или проявляется слабо. Возможным механизмом проявления максимума механических потерь, вызванного размораживанием молекулярной подвижности в армирующем волокне СВМ, может быть активная роль волокон при $\varphi = 0^\circ$ в формировании вязкоупругих свойств композита. В случае, когда полимерная матрица находится в высокоэластическом состоянии, ее роль в перераспределении напряжений между компонентами и в обеспечении их совместной работы значительно ослабляется.

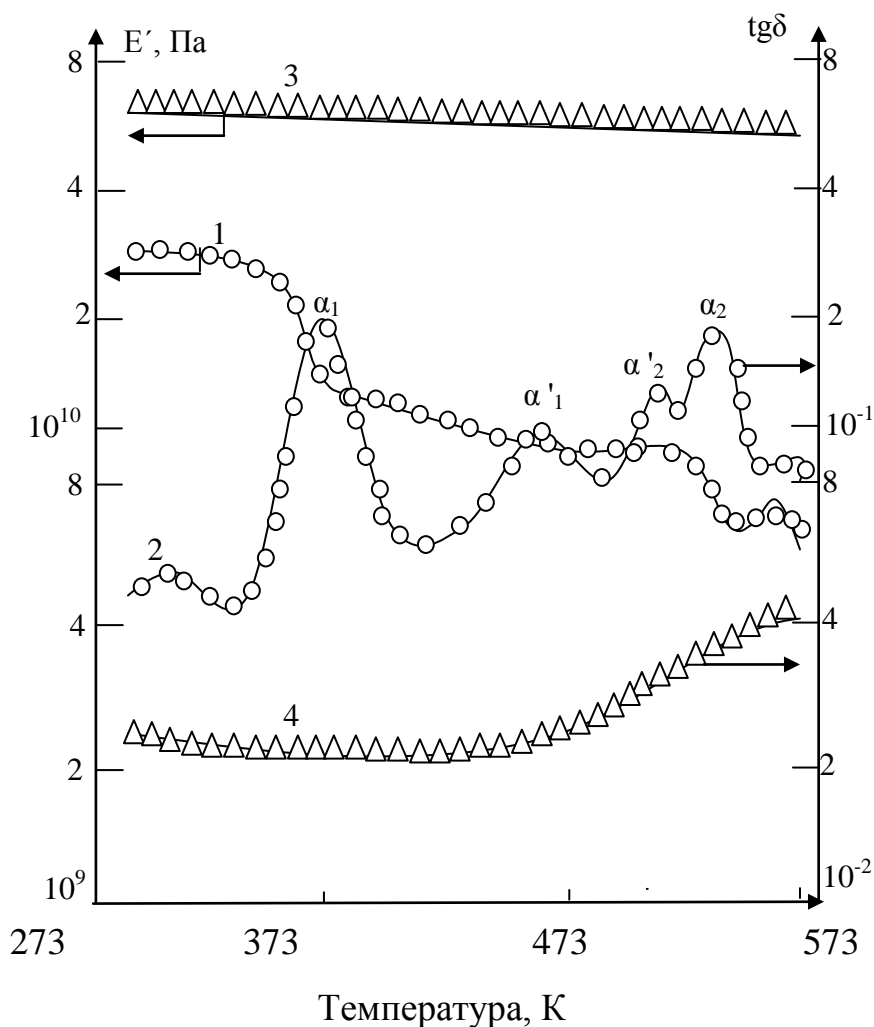


Рис.6.1 . Температурные зависимости E' (1,3) и $\text{tg}\delta$ (2,4) компонентов металлоорганопластика: слоя однонаправленного органопластика (1,2) и слоя алюминия (3,4).

На температурной оси (рис.6.2) между областями проявления главных α_1 - процесса релаксации полимерной матрицы и α_2 - процесса релаксации волокна СВМ наблюдается широкий размытый максимум механических потерь и, следовательно, связанные с ним релаксационные процессы. О наличии этих процессов свидетельствует также плавное уменьшение E' в указанном интервале температур. Возможным механизмом этого размытого релаксационного процесса является размораживание сегментальной подвижности в граничных и межфазных слоях, сформированных при взаимодействии полимерной матрицы с волокнистым и слоистым наполнителями. Аналогичное изменение свойств наблюдается для композита типа 1. Однако интенсивность проявления релаксационных процессов и анизотропия свойств выражены слабее.

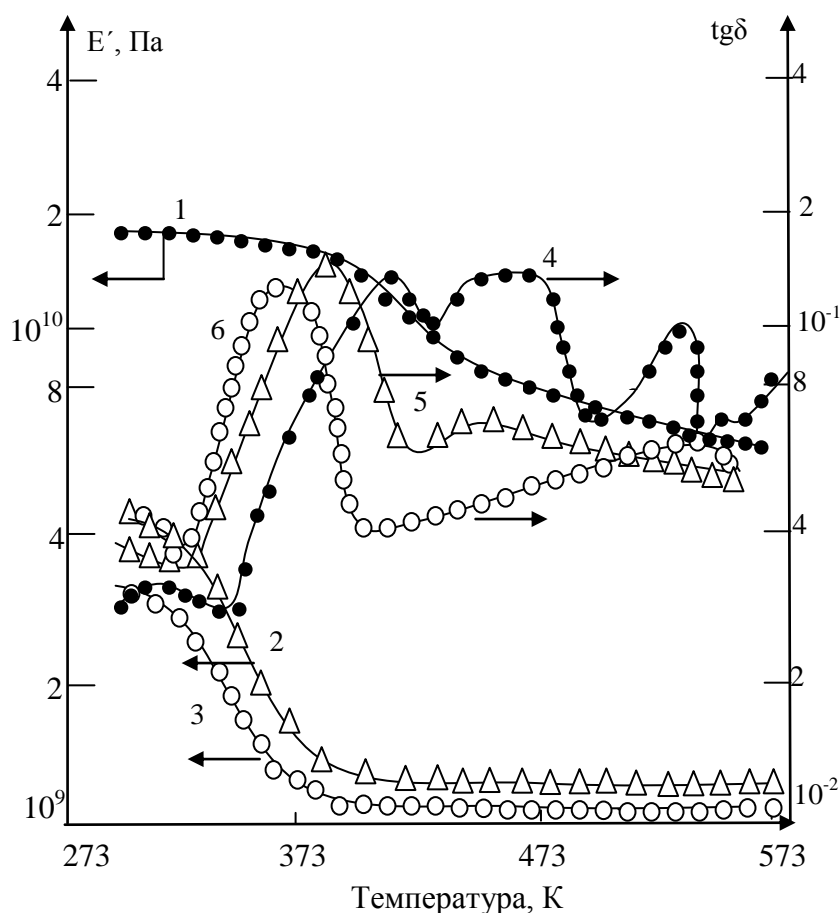


Рис.6.2. Температурные зависимости E' (1,2,3) и $\text{tg}\delta$ (4,5,6) трехслойного металлоорганического пластика (органический пластик + алюминий + органический пластик) при $\phi=0$ (1,4); 45° (2,5); 90° (3,6).

6.2. Влияние природы компонентов и их модификации на вязкоупругие свойства алорев

Алор - это металлоорганический пластик, в которых металлические слои являются алюминиевыми, а в качестве другой компоненты выступает органический пластик на основе различных армирующих волокон, в частности, СВМ и Армос.

В алорах пленочный эпоксидный клей ВК-4И выступает в качестве связующего в органическом пластике и одновременно обеспечивает сцепление между органическим пластиком и пластиной из алюминиевого сплава [300]. Следовательно, в алорах полимерная матрица взаимодействует и с волокнистым, и со слоистым наполнителем, что определяет структуру и свойства алорев.

Взаимодействие клея ВК-4И с алюминиевым сплавом приводит к изменению его молекулярной структуры по сравнению со структурой полимерной матрицы в органических пластиках. Это сопро-

возрастается значительным возрастанием температурного интервала проявления α_1 -процесса релаксации. Максимум α_1 - релаксационного процесса для алора с СВМ - пластиком приходится на 397К, а в органопластике на 335К. В алоре с Армос-пластиком $T_{\alpha_1} = 413\text{К}$ по сравнению с $T_{\alpha_1} = 357\text{К}$ в исходном органопластике (табл.6.2).

Переходный межфазный слой металл-пластик вносит вклад в формирование вязкоупругих свойств алора, который проявляется в виде α_1' , процесса релаксации (рис.6.3). Причем в алорах с Армос-пластиком формируется более жесткий переходный, что приводит к увеличению температуры проявления α_1' - процесса релаксации и возрастанию её интенсивности.

Таблица 6.2

Вязкоупругие характеристики Алоров

№	Характеристика (изгиб. колеб.) Образец	$E \cdot 10^{-9}$ Па (293К)	$E \cdot 10^{-9}$ Па (473К)	$\Delta E'$	T_{α_1} К	T_{α_2} К	$\tau_{\alpha_1} \cdot 10^4$ с	$\tau_{\alpha_2} \cdot 10^4$ с
1	В-95+жгут СВМ+ВК-41	9	5,6	1,61	397	409	5,1	5,59
2	В-95+жгут Ар- мос+ВК-41	8,7	3,6	2,42	413	439	5,0	5,4
3	Д16чАТ+жгут Армос +ВК-41	13,8	6,0	2,3	393	-	5,55	-
	Характеристика (крут. колеб.) Образец	$G' \cdot 10^{-9}$ Па (293К)	$G' \cdot 10^{-9}$ Па (473К)	$\Delta G'$	T_{α_1} К	T_{α_2} К	$\tau_{\alpha_1} \cdot 10^4$ с	$\tau_{\alpha_2} \cdot 10^4$ с
1	В-95+жгут СВМ+ВК-41	5,13	1,5	3,42	353	-	6,7	-
2	В-95+жгут Ар- мос+ВК-41	10,3	1,2	8,58	353	398	6	9
3	Д16чАТ+жгут Армос +ВК-41	14,5	3	4,8	333	-	5	-

В области перехода клея ВК-41 из стеклообразного состояния в высокоэластическое наблюдается резкое падение динамических модулей упругости E' и сдвига G' . Это можно связать с уменьшением межмолекулярного взаимодействия в системе. Причем изменение модулей, которое можно характеризовать величи-

нами $\Delta E = \frac{E'_{293}}{E'_{473}}$; $\Delta G = \frac{G'_{293}}{G'_{473}}$, для Армос-алоров выше, чем для СВМ

алоров. При температурах около $T=423\text{K}$ для крутильных колебаний и $T=493\text{K}$ при деформации изгиба значения E' и G' выходят на плато, либо слабо монотонно убывают. Проведение испытаний до более высоких температур не приводит к изменению E' и G' , несмотря на то, что наблюдается увеличение $\text{tg}\delta$. Этот процесс можно было бы связать с возникновением крупномасштабной молекулярной подвижности в армирующем органическом наполнителе. Однако визуальный осмотр испытанных при этих температурных условиях образцов показывает расслоение алора, т.е. деформируется не алор, как единое целое, а лишь его компоненты.

По-видимому, при переходе клея ВК-4I из стеклообразного состояния в высокоэластическое он теряет способность скреплять

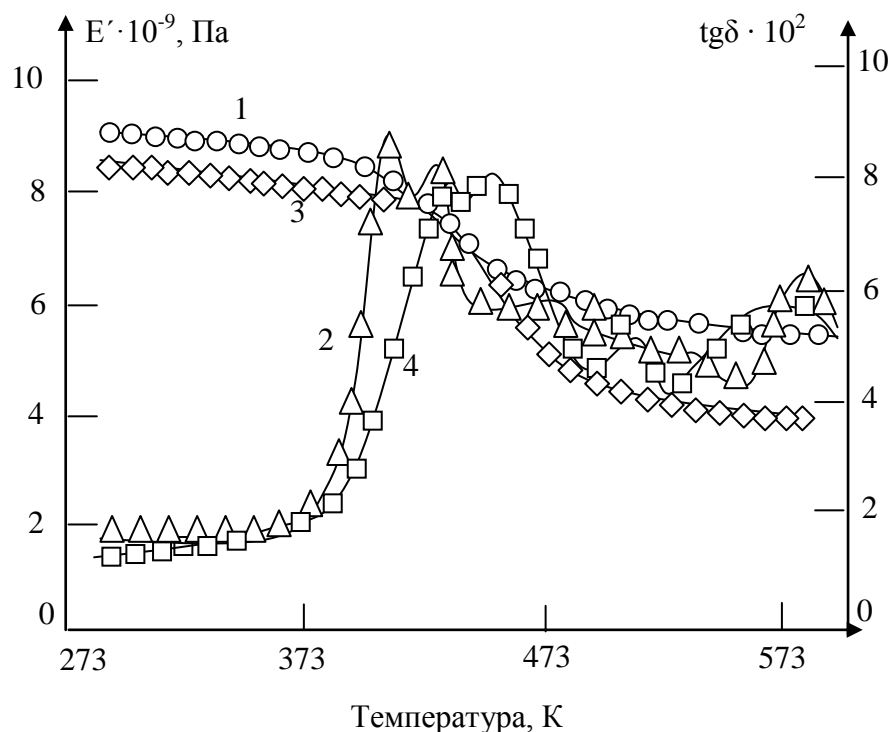


Рис.6.3. Температурная зависимость динамического модуля упругости E' (1,3) и тангенса угла механических потерь $\text{tg}\delta$ (2,4) алора: поверхностный слой – сплав В-95, срединный слой – органопластик на основе волокон СВМ и клея ВК-41 (1,2), волокон Армос и клея ВК-41 (3,4).

компоненты алора в единое целое. Большие величины динамических модулей упругости и сдвига при $T \approx 473$ СВМ - алора, по

сравнению с Армос - алором могут быть обусловлены более высоким уровнем прочности адгезионного взаимодействия между армирующим волокном, связующим клеем ВК-4I и алюминиевой пластиной в первом композите.

Значительное увеличение ширины максимума $\text{tg}\delta$, соответствующего α_1 -процессу релаксации, в алоре на основе В95 свидетельствует о широком распределении по размерам кинетических элементов, ответственных за этот процесс по сравнению с алором на основе Д16чАТ. Это свидетельствует о существенном влиянии пластины В95 на структурно-кинетические характеристики полимерной матрицы. Поскольку на температурной зависимости $\text{tg}\delta$ алора Д16 не наблюдается α_1 -процесса релаксации, связанный с возникновением молекулярной подвижности в межфазном слое, то в данном алоре формируется переходный слой с плавным изменением структуры и свойств.

В алорах адгезионная связь между алюминиевыми пластинами и органопластиком устанавливается высокопрочным пленочным клеем ВК-41.

Данный клей, обеспечивающий высокие показатели длительной и усталостной прочности, является одновременно и связующим для органопластика. Однако известно, что наилучшими эксплуатационными характеристиками обладают органопластики на основе эпоксидных смол.

В связи с этим представляется интересным рассмотреть влияние обработки жгута Армос эпоксидиановым связующим ЭДТ-69 на вязкоупругие свойства алора на основе этого органопластика.

Поэтому проведено сравнительное исследование однонаправленных органопластиков на основе органических волокон Армос, связующих ВК-4I и ЭДТ-69 и алоров двух видов: 1- жгут из органических волокон Армос приклеен к пластинам из алюминиевого сплава В95 пленочным клеем ВК-41; 2- жгут из волокон Армос пропитан эпоксидиановым связующим ЭДТ- 69 и приклеен к пластинам В95 клеем ВК-4I. Структура рассматриваемых алоров одинакова. Al+ВК-41- органопластик- ВК-41+Al.

В интервале температур 373- 433К наблюдается ярко выраженный максимум $\text{tg}\delta$ (рис. 6.3), который относится к возникновению сегментальной подвижности в матрице пластика. В соответ-

ствии с принятой ранее терминологией - это есть α_1 - процесс релаксации с эффективной энергией активации $72 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$. Высокотемпературный максимум $\text{tg}\delta$ связывается с возникновением подвижности в армирующем наполнителе. Температурный интервал проявления этого процесса совпадает с α_2 -процессом релаксации в органопластике жгут Армос+клей ВК-4I.

В области протекания α_1 - процесса релаксации происходит резкое падение динамического модуля, обусловленное изменением межмолекулярного взаимодействия и определяющее переход полимерной матрицы из стеклообразного состояния в высокоэластическое. Причём в матрице на основе клея ВК-4I разрыв физических связей, характеризующих межмолекулярное взаимодействие, происходит с повышением температуры значительно быстрее, чем в пластике со связующим ЭДТ-69.

Поскольку в температурном интервале, соответствующем высокоэластическому состоянию полимерной матрицы, величина динамического модуля в значительной степени определяется прочностью адгезионного взаимодействия матрицы и армирующего волокна [13], то прочность адгезионного взаимодействия связующего ЭДТ-69 с армирующим наполнителем из волокон Армос значительно выше, чем клеем ВК-4I.

Смещение температуры проявления α_2 - процесса релаксации в органопластике на основе ЭДТ-69 в сторону более низких температур на 10К, увеличение полуширины максимума $\text{tg}\delta_m$, а также заметное уменьшение величины динамического модуля в этом температурном интервале свидетельствует о более значительном пластифицирующем воздействии связующего ЭДТ-69 на армирующей наполнитель из волокон Армос, чем клея ВК-4I.

Динамические модули упругости E' и сдвига G' в алорах на основе органопластика с обработанным ЭДТ-69 жгутом Армос увеличиваются на 20% по сравнению с алорами на основе органопластика с клеем ВК-4I в качестве связующего. Эти экспериментально установленные факты свидетельствуют о формировании более жесткой полимерной структуры алора в результате взаимодействия клея ВК-4I и связующего ЭДТ-69.

При изгибных деформациях алора на основе Армос- пластика и клея ВК-4I перевод клея в высокоэластическое состояние и

уменьшение прочности его адгезионного сцепления с алюминиевой пластинкой происходит в довольно широком температурном интервале $\Delta T \approx 60\text{K}$. В алорах с обработанным ЭДТ-69 Армоспластиком процесс разрушения адгезионного сцепления происходит в значительно более узком температурном интервале $\Delta T \approx 30\text{K}$. Температура максимума $\text{tg}\delta$, связанного с расстекловыванием клея ВК-4I, в алорах на основе органопластика с ЭДТ-69 матрицей на 15K выше чем для алора с ВК-4I матрицей.

Физико-механические свойства алоров определяются прочностью сцепления отдельных компонентов, прежде всего металлических пластин и органопластиков.

Возможны несколько механизмов адгезионного взаимодействия полимеров с металлами. Первые два обусловлены установлением физических и химических связей за счет адгезионно активных групп в поверхностном слое полимера. Третий механизм связан с образованием на границе раздела металл-полимер механического замка, который возникает за счет затекания полимера в микроуглубления существующих шероховатостей на поверхности металла. В целом прочность сцепления зависит от состояния и физико-химических свойств контактирующих поверхностей.

Свойства поверхности алюминиевого сплава могут быть изменены в результате щелочного травления и анодирования в различных электролитах.

Динамический модуль E' хромированного образца несколько уменьшается, по сравнению с исходным образцом и составляет при $T=293\text{K}$ $5.7 \times 10^{11}\text{Па}$ и $6.0 \times 10^{11}\text{Па}$ соответственно. Релаксационных процессов в температурном интервале 293-573K не наблюдается. Для образцов с исходной поверхностью при $T>473\text{K}$ наблюдается монотонный рост $\text{tg}\delta$ от 2×10^{-2} до 4×10^{-2} . Анодирование поверхности приводит к выравниванию $\text{tg}\delta$, который в исследуемом интервале температур остается практически постоянным ($\text{tg}\delta \approx 4 \times 10^{-2}$). При анодировании на поверхности алюминиевой пластины появляется анодная окисная пленка, которая приводит к увеличению полярной составляющей свободной поверхностной энергии, что свидетельствует о наличии на поверхности субстрата большого количества реакционноспособных гидроксильных групп [25]. Влияние анодирования на вязкоупругие свойства алоров можно выяснить при сравнении данных экспериментального ис-

следования образцов, первая из которых представляет собой алор на основе пластины сплавов В95 с исходной поверхностью и органопластика из жгута Армос, обработанного связующим ЭДТ-69, склеенных высокопрочным клеем ВК-4I. А вторая изготовлена на основе пластины сплава В95 с анодированной поверхностью. Структура образцов одинакова. В95+ВК-4I+жгут Армос с ЭДТ-69+ВК-4I+В95.

Релаксационный процесс, связанный с размягчением связующего ЭДТ-69, в образцах с анодированной поверхностью смещается в сторону низких температур. Максимум $\text{tg}\delta$ приходится на $T_{\alpha_{\text{MAX}}} = 373\text{K}$. Для алора с исходной поверхностью $T_{\alpha_1} = 378\text{K}$. В результате взаимодействия между компонентами алора с анодированной поверхностью интенсивность процесса снижается, а температурный интервал несколько увеличивается.

Второй интенсивный релаксационный процесс обусловлен с проявлением крупномасштабной молекулярной подвижности в слое клея ВК-4I. В результате этого процесса клеевое соединение теряет несущую способность и алор расслаивается.

Анодирование поверхности металлического субстрата приводит к увеличению температуры максимума $\text{tg}\delta$, соответствующего α_2 - релаксационному процессу. Температурный интервал проявления этого процесса в алоре с анодированной поверхностью составляет 60K, а для алора с исходной поверхностью - 40K. Это свидетельствует о том, что анодирование приводит к существенному усилению межмолекулярного взаимодействия между компонентами алора.

При проведении исследований методом свободных крутильных колебаний на частотах 1+5Гц температуры максимума 403K для алора с исходным субстратом и 413K при анодировании, температурный интервал для первого составляет 50K, для анодированного 80K. Такое изменение температуры максимума $\text{tg}\delta$ и температурного интервала проявления релаксационного процесса при различных видах циклического нагружения свидетельствует об увеличении в результате анодирования прочности адгезионного сцепления между металлической пластиной и клеем ВК-4I.

В данной серии образцов связь между компонентами обеспечивается клеем ПКС-171. В качестве металлического субстрата применяется пластина сплава В95, органопластик на основе воло-

кон СВМ и Армос, пропитанных эпоксидиановым связующим ЭДТ-69. Органопластик получен методом мокрой намотки при натяжении жгута 250-300Н (рис.6.4).

Сравнение экспериментальных результатов полученных методами изгибных и крутильных колебаний позволяет отнести первый α_1 - релаксационный процесс к размораживанию молекулярной подвижности в связующем органопластика (рис.6.5). Температурный интервал проявления этого процесса 323-363К. В алорах с Армос пластиком максимум процесса приходится на 338К, с СВМ- пластиком температура первого максимума возрастает на 15К. При циклической деформации изгиба данный процесс проявляется очень слабо, динамический модуль упругости температурном интервале процесса практически не изменяется. Динамический модуль G' при протекании релаксационного процесса в полимерной матрице органопластика изменяется значительно ($\Delta G\alpha_1 \approx 2$). Для алора с Армос-пластиком наблюдается плато высокоэластичности ($G'=5.5 \times 10^8 \text{Па}$; $\Delta T \sim 333 \div 363 \text{К}$)

Для образцов с СВМ- пластиком это плато очень мало и динамический модуль G' почти монотонно продолжает снижаться. Второй α_2 - релаксационный процесс связан с возникновением сегментальной подвижности в клеевом слое. При деформации изгиба в области проявления этого процесса динамический модуль упругости резко падает, уменьшаясь в 2 раза.

При исследовании образцов алора с Армос- пластиком α_1 - процесс релаксации проявляется наиболее интенсивно, существование плато высокоэластичности при переходе от α_1 - процесса к α_2 - процессу свидетельствует о высоком уровне гетерогенности переходного слоя полимерная матрица- клей ПКС-171.

В образцах с СВМ- пластиком интенсивность α_2 - процесса релаксации уменьшается почти в 2,5 раза. Изменение динамического модуля сдвига в области перехода от α_1 - процесса к α_2 - процессу релаксации происходит почти монотонно, образуя лишь некоторый перегиб на графике температурной зависимости G' . Максимум тангенса угла механических потерь $\text{tg}\delta$, соответствующий α_2 - процессу релаксации для образцов с СВМ- пластиком смещается в область более высоких температур.

Поскольку в рассматриваемых алорах в качестве металлической компоненты применяется один и тот же алюминиевый сплав,

то приведенные выше результаты изменения динамического модуля сдвига G' и температуры максимума α_2 - процесса релаксации могут быть обусловлены изменением взаимодействия клея ПКС-171 с полимерным связующим и армирующим наполнителем органопластика. Тогда мы вправе утверждать, что прочность адгезионного взаимодействия клея ПКС-171 с СВМ - пластиком выше, чем с Армос- пластиком.

На температурной зависимости $\text{tg}\delta$ алора с Армос - пластиком при циклических деформациях кручения наблюдаются α_1' - и α_2' - процессы релаксации, связанные с межфазными слоями.

Проведенные исследования органопластиков на основе различных связующих показали снижение температуры максимума α_2 - процесса вследствие пластифицирующего воздействия компонентов связующего на волокно. Для органопластика на основе свя

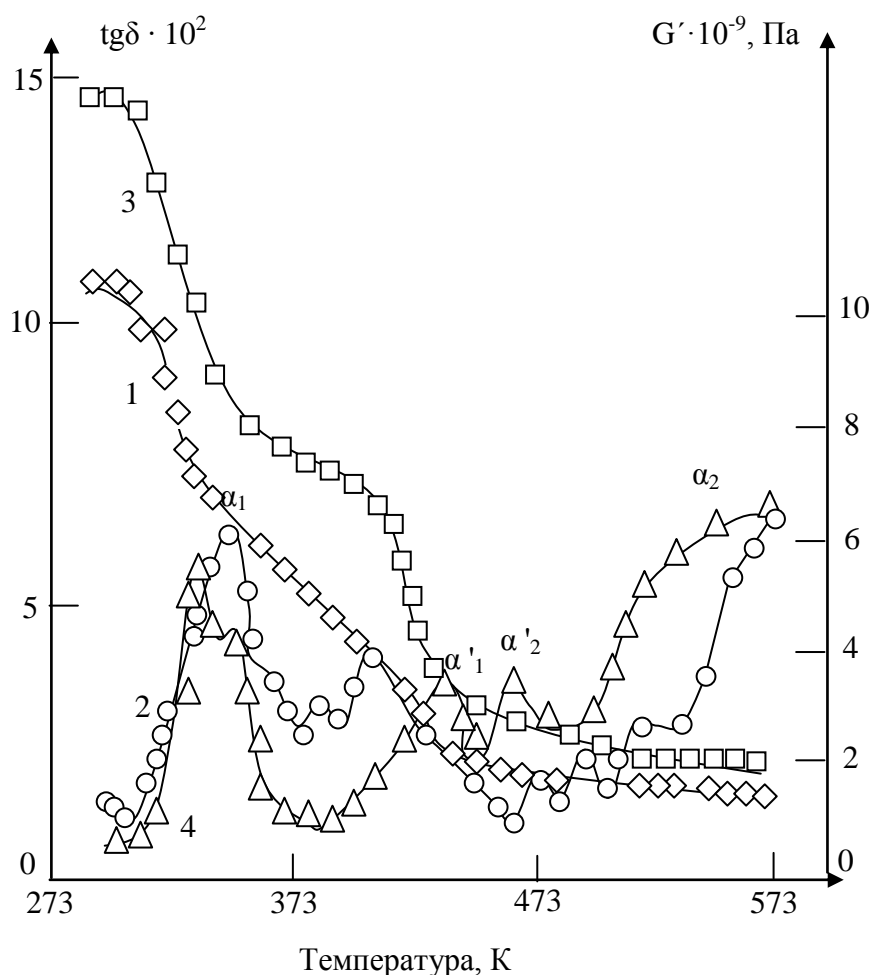


Рис.6.4. Динамический модуль сдвига G' (1,2) и тангенс угла механических потерь $\text{tg}\delta$ (3,4) алоров: структура: В-95 - ПКС-171 – жгут СВМ с ЭДТ-69 - ПКС-171 - В-95 (1,2), по технологии с мокрой намоткой (3,4).

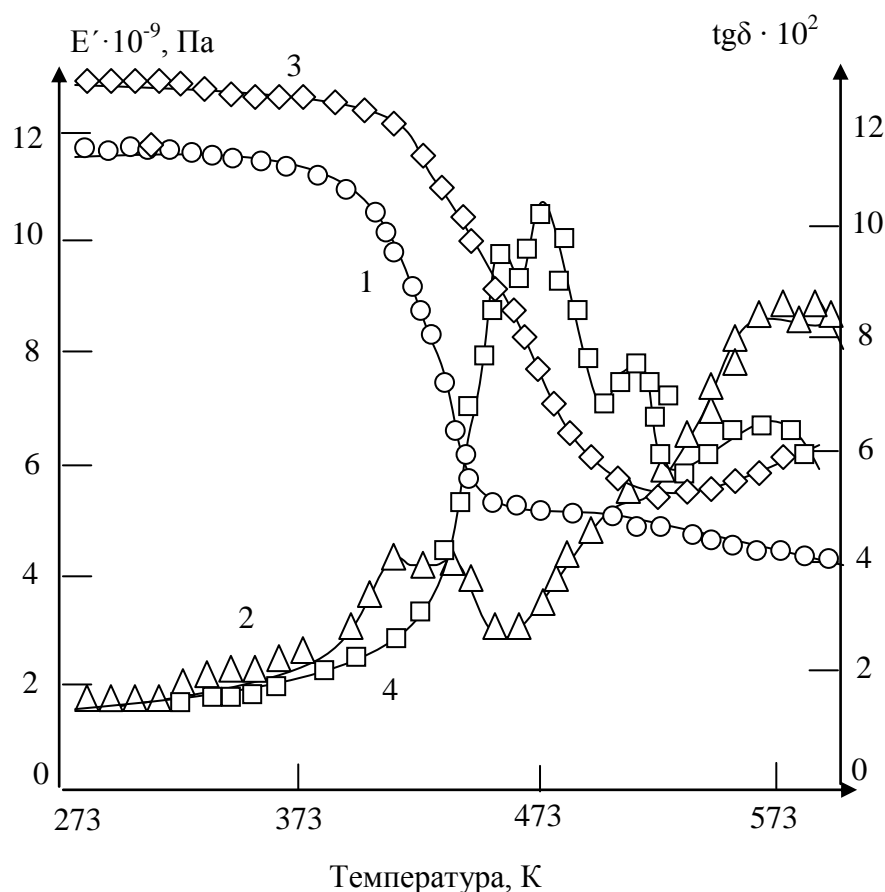


Рис.6.5. Температурная зависимость динамического модуля упругости E' (1,2) и тангенса угла механических потерь $\text{tg}\delta$ (3,4) алоров: Армос пластика на основе В-95 и ВК-41 (1,2) и СВМ пластика на основе В-95, ЭДТ-10 и ПКС-171 (3,4).

зующего ЭДТ-10 и ткани волокна СВМ температура максимума рассматриваемого процесса релаксации снижается на 10К по сравнению с моноволокном.

6.3. Релаксационные свойства гибридных композитов

Развитие современной техники требует от конструкционных материалов сочетание самых разнообразных свойств. Для авиастроения большую роль играет увеличение прочности и жесткости материала, вибрационная устойчивость и стабильность свойств в широком интервале температур.

Гибридизация (сочетание в одном композиционном материале армированных волокон различных типов) представляется сейчас одним из реальных путей создания материалов, свободных от специфических недостатков традиционных композиционных материалов - стеклопластиков, углепластиков, органопластиков [26].

Указанные выше характеристики хорошо сочетается в себе сравнительно «молодой» полимерный композит – органопластик. Данный композит представляет собой гетерогенную полимерную систему, состоящую из полимерной матрицы и волокнистого наполнителя, в качестве которого используются органические полимерные волокна [9,29,30]. Ориентация макромолекул в органических волокнах обеспечивает им высокую прочность. За счет диффузии компонентов связующего в аморфные области волокон структура поверхностного слоя существенно изменяется в процессе формирования композита. Вследствие этого граница раздела фаз является сильно размытой.

Для улучшения эксплуатационных свойств создаются комбинированные композиционные материалы, полимерная матрица которых армируется несколькими видами волокон, каждое из которых вносит свой вклад в формирование свойств пластика.

Изучению механических свойств подобных систем посвящено достаточное количество исследований, однако релаксационные свойства комбинированных пластиков недостаточно изучены. Поэтому проведено исследование вязкоупругих свойств гибридных композитов.

Для исследования использован метод вынужденных изгибных резонансных колебаний [6]. В качестве объектов исследования использованы исходный и комбинированный органопластики на основе эпоксифенолоформальдегидного полимера марки 5-211-БН. Комбинированные органопластики получены введением в органоткань марки СВМ высокомодульных стеклянных и борных волокон.

Высокая степень армирования материала вдоль нитей основы обеспечивает более высокую жесткость и теплостойкость композиции по сравнению со свойствами этого же материала в направлении нитей утка. Об этом свидетельствует температурная зависимость динамического модуля упругости для образцов, вырезанных в различных направлениях.

На температурной зависимости $\text{tg } \delta$ органопластика наблюдаются две области, где $\text{tg } \delta$ проходит через максимум (рис.6.6).

Главный релаксационный α_1 - процесс, которому соответствует первый максимум $\text{tg } \delta$ обусловлен размораживанием сегментальной подвижности в полимерной матрице. Полимерное свя-

зующее переходит из стеклообразного в высокоэластическое состояние в области температур 393-413К.

Вторая область релаксации α_2 ($T \sim 493-513\text{K}$) обусловлена размораживанием молекулярной подвижности в волокнообразующем полимере.

Введение в органопластик жестких борных волокон увеличивает модуль упругости в стеклообразном состоянии. Органоборопластик значительно более стабилен к изменению температуры, чем органопластик. В интервале температур 293-573К дефект модуля E'_{293}/E'_{573} , характеризующий суммарное изменение межмолекулярного взаимодействия при переходе полимерной матрицы и органического наполнителя из одного деформационного состояния в другое для органоборопластика вдоль уточных нитей равен 4, тогда как для исходного органопластика дефект модуля составляет величину порядка 20 (рис.6.6). Это объясняется присутствием в пластике высокомодульных и термостойких борных волокон, которые уменьшают деформируемость композиционного материала.

Резкое уменьшение динамического модуля и вследствие ослабления межмолекулярного взаимодействия при повышении температуры наблюдается в области проявления сегментальной подвижности полимерной матрицы и молекулярной подвижности наполнителя [12].

Динамический модуль упругости при переходе полимерной матрицы органоволокнита из стеклообразного состояния в высокоэластическое (373-413К) уменьшается в 4 раза, во второй области в 5 раз. Соответствующие изменения динамического модуля для органоборопластика равен 2 и 2,2. Так же как и для исходного органопластика для органоборо- и органостеклопластиков четко проявляются максимумы $\text{tg } \delta$ во второй области релаксации. Для всех рассмотренных систем значение температуры, соответствующее проявлению α_1 - процесса релаксации полимерной матрицы, увеличивается. Введение жестких борных и стеклянных волокон увеличивает ширину релаксационного максимума механических потерь, что свидетельствует о возрастании различия эффективных размеров кинетических сегментов, участвующих в релаксационном процессе. Это обусловлено изменением структуры по

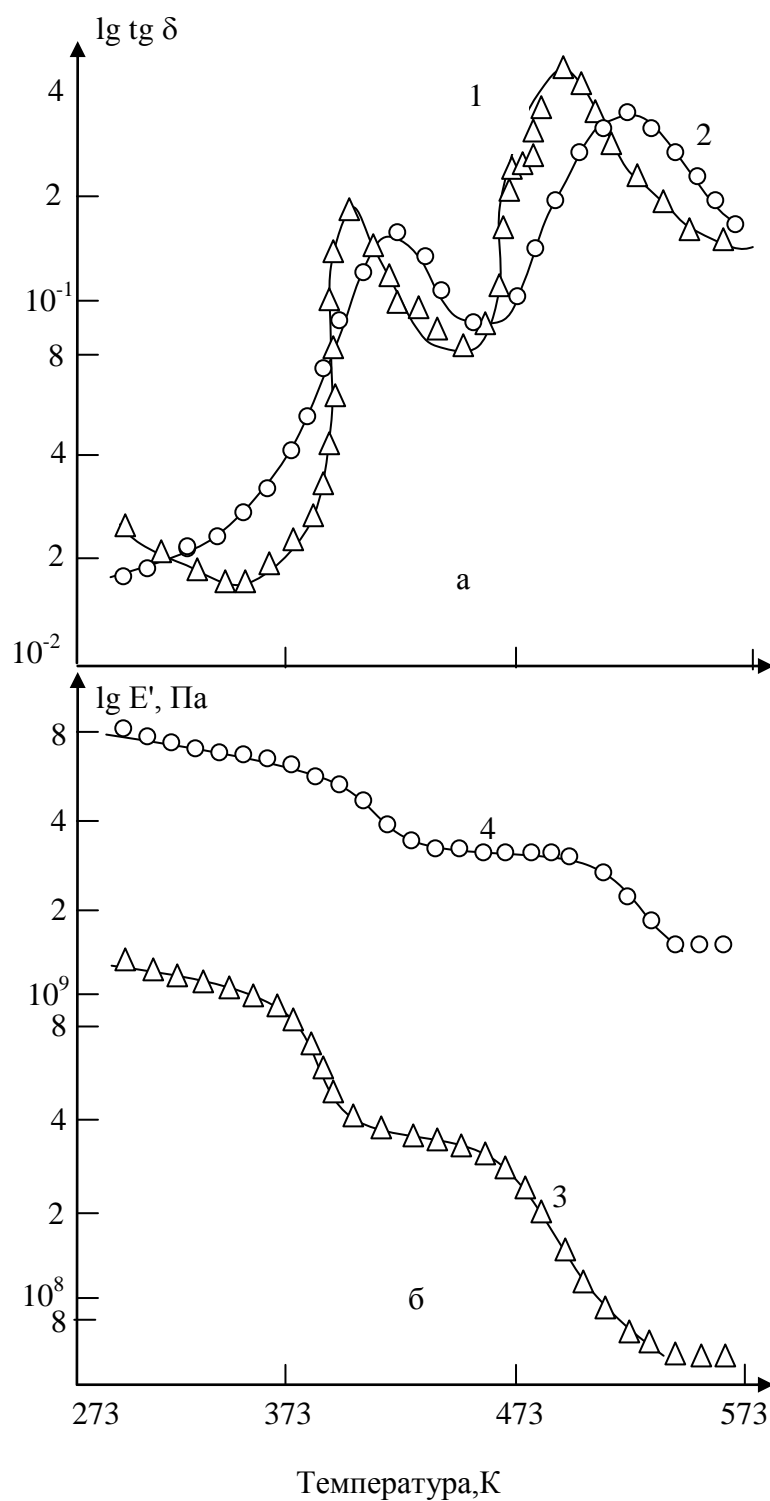


Рис.6.6. Температурная зависимость тангенса угла механических потерь $\operatorname{tg} \delta$ (а) и динамического модуля упругости E' (б) органоластика (1,3) и органобороластика (2,4) вдоль утка.

лимерной матрицы у поверхности армирующих волокон, что приводит к расширению спектра времен релаксации композитов.

Причиной смещения α_1 - процесса в гибридных композитах может быть конформационное ограничение сегментальной подвижности твердыми поверхностями борного и стеклянного волокон и возникновение жестких граничных слоев и формирование остаточных внутренних напряжений на границах матрица - волокно.

Интенсивность проявления релаксационного α_2 - процесса, обусловленного размораживанием молекулярной подвижности в волокнообразующем полимере при введение борного и стеклянного волокон уменьшается. Это можно объяснить уменьшением объемного содержания органических волокон и изменением деформируемости композита в присутствии жестких, термостойких армирующих волокон.

Эффективные времена релаксации сегментов полимерной матрицы τ_1 и кинетических единиц органоволокон τ_2 , рассчитанных из условия

$\omega_i \tau_i = 1$ для органопластика при введении стеклянных и борных волокон убывают по величине (табл. 6.3).

Таблица 6.3

Релаксационные свойства гибридных композитов

Свойство материал	Температура главного релаксационного про- цесса, К		Эффективные времена релаксации, $\tau \times 10^3$, с	
	$T\alpha_1$	$T\alpha_2$	τ_1	τ_2
Органопластик	133	225	1,95	3,67
Органостеклопластик	140	230	1,77	2,56
Органоборопластик	145	235	0,72	1

6.4. Вязкоупругие свойства эпоксидных полимеров, наполненных высокодисперсными металлическими сферами

В последнее время повысился интерес к связующим, содержащим высокодисперсный наполнитель, и, в частности, высокодисперсный металл [27]. Как известно, между наполнителем и связующим возникают адгезионное, хемосорбционное и другие взаимодействия, которые ведут к изменению молекулярной подвижности и уплотнению связующего вокруг

частиц наполнителя, что, естественно, изменяет условия протекания релаксационных процессов и влечет за собой дополнительную структурную неоднородность [2,8].

Поэтому проведено исследование влияния высокодисперсного металла на вязкоупругие свойства и молекулярную подвижность эпоксидных полимеров. Для определения динамических механических характеристик (тангенса угла механических потерь $\text{tg}\delta$ и динамического модуля упругости E') использована установка, описанная в [6].

Образцы готовили из эпоксидного связующего, на основе олигомера-тетраглицидного эфира 3,3'-дихлор,4,4'-диаминодифенилметана марки ЭХД; отвердителя — 3,3'-дихлор,4,4'-диаминодифенилметана марки диамет-«Х». В качестве наполнителя использован высокодисперсный сплав FeCo, полученный методом двухслойной электролитической ванны и стабилизированный олеиновой кислотой.

По величине динамического модуля упругости в высокоэластическом состоянии $E'_{\text{вэл}}$ рассчитывалась плотность пространственной сетки химических связей согласно представлениям кинетической теории высокоэластичности [3,4].

Плотность исследуемых образцов при различных температурах определялась методом гидростатического взвешивания. Для выяснения характера взаимодействия наполнителя и полимерной матрицы было произведено измерение удельного объема исследуемых систем. Удельный объем композита рассчитан по правилу аддитивности для системы эпоксидная матрица - наполнитель

$$V_{\text{расч}} = \varphi_n V_n + \varphi_m V_m, \quad (6.1)$$

где φ - массовая доля, V - удельный объем, индексы k , n и m относятся соответственно наполнителю и полимерной матрице.

Истинный удельный объем $V_{\text{ист}}$ полимера рассчитан по формуле (6.2) в предположении, что наблюдаемое изменение удельного объема при введении в полимер высокодисперсного металла обусловлено изменением удельного объема матрицы.

$$V_{\text{ист}} = \frac{V_{\text{экс}} - V_n(1 - \varphi_m)}{\varphi_m} \quad (6.2)$$

На кривых зависимости тангенса угла механических потерь от температуры отвержденного эпоксидного связующего, модифицированного FeCo (рис. 6.7), наблюдаются β - и α - релаксационные переходы. Появление α - пика связано с сегментальной подвижностью [1], а β - пик - с подвижностью гидроксиэфирных участков в структуре эпоксидного полимера [5].

При введении в эпоксидное связующее FeCo происходит изменение условий молекулярного движения как в главной, так и во вторичных областях механической релаксации. Оба перехода имеют тенденцию к смещению в область высоких температур. Смещение α - пика исследуемой системы в область больших температур можно объяснить двумя факторами. Наличием поверхности раздела между связующим и ВДМ, ограничивающей подвижность участков цепей макромолекулы за счет адгезионного, адсорбционного взаимодействия между частицами ВДМ и эпоксидным связующим, ограничением конформационного набора полимерных цепей вблизи твердой поверхности металлического наполнителя и увеличением степени сшивания эпоксидной матрицы, обусловленной FeCo (рис.6.8).

Интенсивность низкотемпературного β -перехода при введении в эпоксидное связующее ВДМ немного уменьшается и имеет тенденцию к смещению в сторону больших температур с увеличением концентрации ВДМ в композите. Изменение проявления низкотемпературного перехода в отвержденных системах связано с взаимодействием между наполнителем и сетчатой структурой полимерной матрицы [2]. Качественной характеристикой взаимодействия наполнителя с полимерной матрицей можно считать величину свободного удельного объема полимерной матрицы ($V_{ист}$), которую необходимо сравнить с рассчитанным удельным объемом ($V_{расч}$) и экспериментально определенным удельным объемом ($V_{экс}$) исследуемых образцов.

На рисунке 6.9 представлены зависимости $V_{расч}$, $V_{экс}$ и $V_{ист}$ от концентрации ВДМ. Видно, что $V_{ист}$ уменьшается с увеличением содержания ВДМ.

Из кривых зависимости динамического модуля упругости E' от температуры (рис. 6.10) видно, что при введении в эпоксидное связующее ВДМ значения динамического модуля упругости в высокоэластическом состоянии возрастают. Согласно [4] модуль упругости в высокоэластической области можно связать со степе

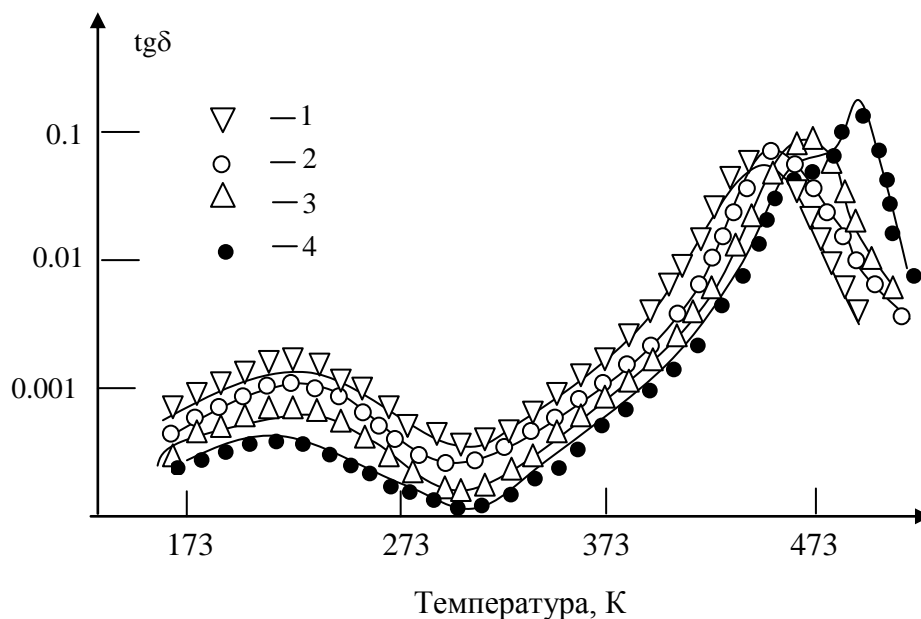


Рис.6.7 .Кривые зависимости тангенса угла механических потерь от температуры образцов отвержденного эпоксидного связующего, содержащего следующее количество ВД Fe-Co, %: 1 - 0; 2 - 2,2; 3 - 3,7; 4 - 11,3.

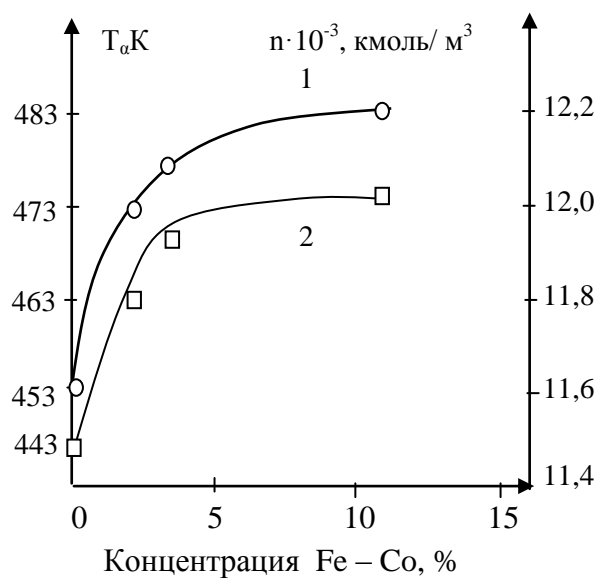


Рис.6.8. Зависимость температуры механического стеклования T_g (1) и концентрации молей n (2) эпоксидного композита от концентрации высокодисперсного металла Fe – Co .

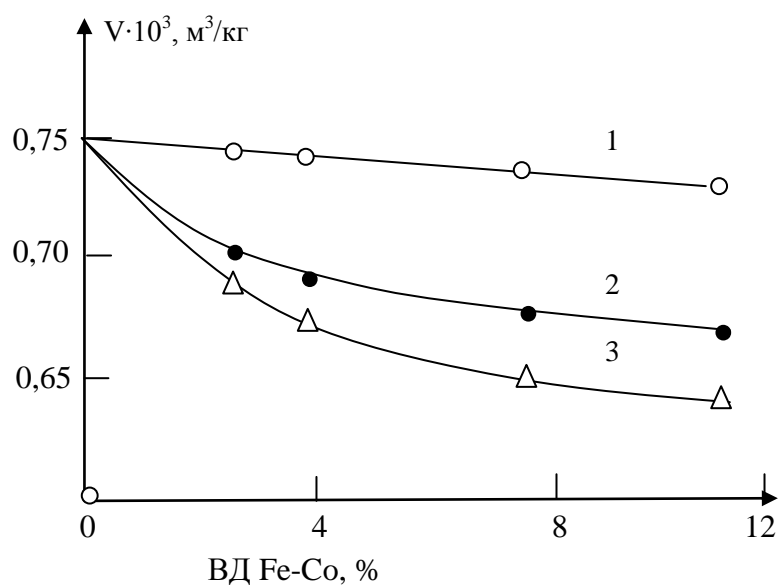


Рис.6.9. Зависимость удельного объема отвержденного эпоксидного связующего от содержания ВД Fe-Co: 1 - $V_{рас}$; 2 - $V_{ист}$; 3 - $V_{экс}$.

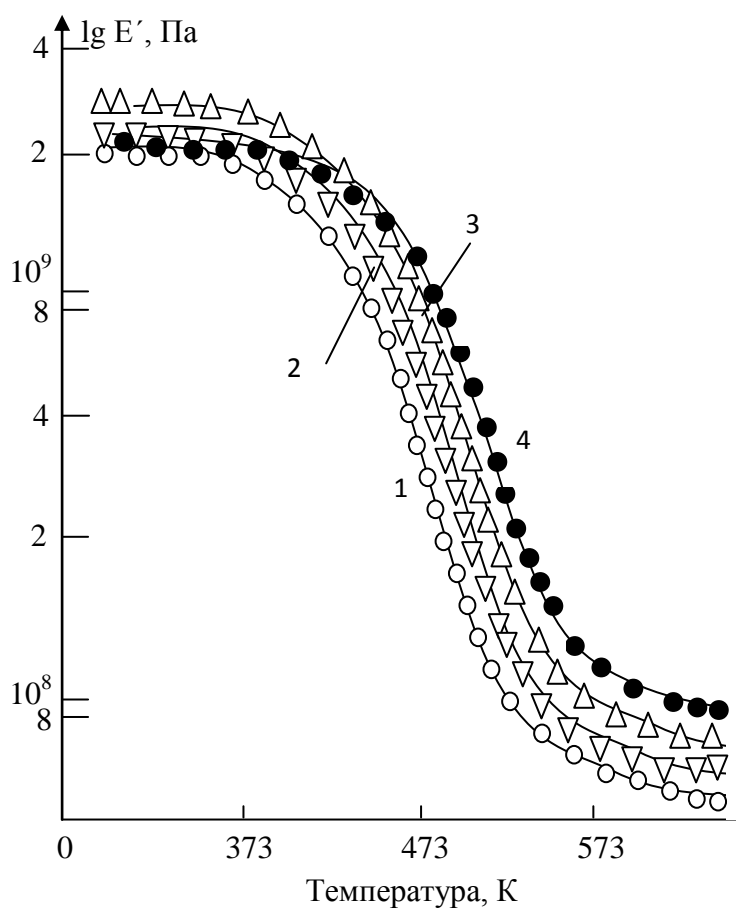


Рис.6.10. Зависимость динамического модуля упругости от температуры образцов отвержденного эпоксидного связующего, содержащего следующее количество ВД Fe-Co, %: 1 - 0; 2 - 2,2; 3 - 3,7;

4 - 11,3

нью сшивания. Поэтому увеличение E' в высокоэластическом состоянии наполненного эпоксидного связующего объясняется увеличением густоты сетки химических связей, обусловленной введением ВДМ. И, действительно, расчет плотности сшивок в исследуемых % E' повышается, а затем имеет тенденцию к снижению (рис.6.10). Повышение E' при введении малых количеств наполнителя можно объяснить легирующим эффектом [28]. Понижение E' при дальнейшем увеличении концентрации наполнителя (а в данных исследованиях - при увеличении степени сшивки) объясняется "аномальной" зависимостью E' от степени сшивания полимера [5,7]. Уменьшение E' с увеличением степени сшивания объясняется тем, что в этом состоянии поперечные химические сшивки препятствуют уменьшению расстояния между кинетическими элементами соседних цепей при понижении температуры, снижая тем самым эффективность межмолекулярного взаимодействия. Увеличение значения температуры α - перехода T_α для наполненных эпоксидных систем можно объяснить увеличением густоты сшивок, что действительно имеет место (рис.6.8, кривая 2). Нелинейная зависимость T_α от содержания ВДМ (рис.6.8, кривая 1) подчеркивает, что присутствие их в эпоксидном связующем оказывает влияние на процесс отверждения. Причем наиболее существенное повышение T_α и степени сшивания наблюдаются при малых концентрациях.

Образцах показал, что плотность сшивок возрастает с увеличением концентрации наполнителя (рис.6.8).

Зависимость E' в стеклообразном состоянии от содержания ВДМ носит сложный характер. При введении модификатора до 5

При небольших концентрациях ВДМ в эпоксидных связующих могут выступить в роли сшивающего агента. При увеличении их содержания в системе они перестают быть активными наполнителями и выступают в качестве обычных инертных высокодисперсных наполнителей.

Полуширина максимума α - процесса релаксации является мерой разброса кинетических сегментов, участвующих в размораживании молекулярной подвижности при переходе матрицы из стеклообразного в высокоэластическое состояние. Большая полуширина α - процесса исследуемых систем объясняется расширением спектра времен релаксации вследствие наличия свободных и свя-

занных сегментов. Последние возникают при взаимодействии сетчатой полимерной матрицы с высокодисперсным металлом.

Литература

1. Бартенев Г.М., Зеленов Ю.В. Физика и механика полимеров. - М.: Высшая школа, 1983. - 391с.
2. Липатов Ю.С. Физическая химия наполненных полимеров. - М.: Химия, 1997. - 245с.
3. Тобольский А.В. Свойства и структура полимеров. - М.: Химия, 1964. - 332с.
4. Трелоар Л. Физика упругости каучука.- М.: ИЛ., 1953. - С.243.
5. Перепечко И.И. Акустические методы исследования полимеров. - М.: Химия, 1973. - 295с.
6. Магомедов Г.М. Практикум по физике полимеров и композитов.- Махачкала: ДГПУ, 1995. - 101 с.
7. Магомедов Г.М., Зеленов Ю.В. Механические релаксационные свойства армированных полимеров при низких температурах//Acta Polymerika.- 1979. - Т.30. - №12. - С. 750-753.
8. Смирнов Ю.Н., Магомедов Г.М., Тарасов В.П. Комплексное исследование релаксационных свойств стеклопластиков на основе различных препреговых технологий//Пластические массы. - 2000. - №12. – С. 7-11.
9. Машинская Г.П. Органоволокниты. В кн.: Пластики конструкционного назначения. - М.: Химия, 1974. - С. 96-144.
10. Кудрявцев Г.И., Жмаева И.В. Органические волокна — армирующие материалы//Журнал Всесоюзного химического общества. -1978. - Т. 34. - № 3. - С. 253-258.
11. Армирующие химические волокна и их применение.//Обзорная информация. - М.: Химия (НИИТЭХим), 1975. - 57 с.
12. Магомедов Г.М., Ульяненко С.Н., Лебедев Л.Б., Машинская Г.П., Зеленов Ю.В. Механические релаксационные свойства органопластиков//Механика композитных материалов. - 1984. - № 5 - С. 832-837.
13. Ульяненко С.Н., Магомедов Г.М., Лебедев Л.Б., Машинская Г.П., Зеленов Ю.В. Роль межфазного слоя в формировании вязкоупругих свойств высокопрочного органопластика//Механика композитных материалов. - 1987. - №3. - С.414-419.
14. Магомедов Г. М., Раджабов З. Р., Машинская Г. П., Айвазов

- А.Б. Анизотропия вязкоупругих свойств слоистых металло-органопластиков// Механика композитных материалов. - 1989. - №5. - С. 771-775.
15. Перепелкин К.Е. Структурные особенности высоко-ориентированных армирующих волокон и их влияние на предельные механические свойства//Механика композитных материалов. - 1987. -№3. -С.387-392.
 16. Гуль В.Е., Царский А.Н. и др. Электропроводящие полимерные материалы. - М., 1988. - С. 248.
 17. Магомедов Г.М., Джамаева Н.М., Абакаров С.А., Смирнов Ю.Н. Особенности проявления анизотропии свойств углепластиков в области α -релаксации //Высокомолекулярные соединения. - 1998. - Т.40(А). - №2.-С.1-4.
 18. Берри Дж. П. В кн. Разрушение. - М.: Мир, 1976. - Т.7.-Ч.П.-С.24.
 19. Смирнов Ю.Н., Шацкая Т.Е., Натрусов В.И. Лапицкий В.А., Розенберг Б.А., Ениколопан Н.С. Формование изделий из композиционных материалов//Пластические массы. - 1985. - №11. - С. 41-44.
 20. Юдин В.Е., Володин В.П., Кенунен И.В. Оценка вязкоупругих свойств матрицы в волокнистом композитном материале методом свободно затухающих крутильных колебаний//Механика композитных материалов. - 1991.- №3.- С. 542-544.
 21. Машинская Г.П., Железина Г.Ф., Сенаторова О.Г. Laminated fibrous metal- polymer composites. Metal Matrix Compozites, Soviet Advanced Compozites Technology Series. Edited by Frydyander J.N. - London.: Chapman and Hall, 1995. - P. 487-570.
 22. Железина Г.Ф, Машинская Г.П. и др. Способ получения слоистого комбинированного материала. Авторское свидетельство №1609028. - 1990.
 23. Железина Г.Ф, Шалин Р.Е., Перов Б.В., Фридляндер И.Н., Кишкина С.И., Волошинова Р.З., Машинская Г.П. Слоистый металлополимерный композит-алор/Авиационные материалы (органопластики). ОНТИ ВИАМ, 1984. - С. 56-63.
 24. Грибальников А.С., Машинская Г.П., Железина Г.Ф., Зиневич О.М., Деев И.С. Межслойная трещиностойкость гибридного композиционного материала алор//Механика композитных материалов. - 1994. - Т.30.- №2. - С. 196-208.

25. Фридляндер И.Н., Добаткина В.И., Шалина Р.Е. и др. Алюминиевые сплавы. - М.: Металлургия, 1985.
26. Заболоцкий А.А., Варшавский В.Я. Полиармированные (гибридные) композиционные материалы / Обзорная информация. - М.: Химия, 1985. - 104с.
27. Натансон Э.М., Ульберг З.Р. Коллоидные металлы и металлополимеры. Киев: Наукова думка, 1974. - 348с.
28. Улуханова О.Л., Магомедов Г.М., Акутин М.С., Улуханов А.Г. Исследование молекулярной подвижности в отвержденном связующем, модифицированном высокодисперсными металлами//Известия ВУЗов. Химия и химические технологии. - 1983. - Т.26. - С. 67-72.
29. Магомедов Г.М. Козлов Г. В. Синтез, структура и свойства сетчатых полимеров и нанокompозитов на их основе/ Монография. Москва.: Академия естествознания. – 2010. – 459 с.
30. G.V.Kozlov, G.E. Zaikov. Structure and Propertiens of Crosslinked Polymers// Монография. Shawbury: SMITHERS I SMITHERS. – 2011. – 492 p.

ГЛАВА 7. ВЗАИМОСВЯЗЬ РЕЛАКСАЦИОННЫХ, ПРОЧНОСТНЫХ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МАКРОКОМПОЗИТОВ

7.1. Взаимосвязь релаксационных, прочностных и упругих свойств стеклопластиков

В гетерогенных полимерных системах наполнители и армирующие волокна изменяют характер протекания релаксационных процессов в полимерной матрице вследствие наличия граничных слоев, имеющих структуру и молекулярную подвижность, отличные от объемной и возникновения остаточных внутренних напряжений на границе раздела фаз. Кроме того, процесс развития трещин в таких системах значительно усложняется, так как армирующие волокна могут быть барьером на пути развития трещины в ПМ или наоборот [3]. В совокупности это обуславливает сложную зависимость прочностных свойств СП от природы, соотношения и механических характеристик компонентов и их взаимодействия. Согласно [3,5] между прочностью СП и прочностью стеклянных волокон при учете лишь упругих деформаций существует зависимость:

$$\sigma_p = \sigma_B \left(\varphi_B + \frac{E_n}{E_B} \varphi_n \right) \quad (7.1)$$

где E_B и E_n - модули упругости стеклянных волокон и ПМ, а φ_B и φ_n - их объемные доли.

Согласно соотношению (7.1) прочность стеклопластика практически не зависит от природы и прочности полимерной матрицы, что недостаточно хорошо согласуется с экспериментальными данными. Анализ представленных в 3.3 и на рис.3.8 и 3.9. данных показывают, что в стеклообразном состоянии для эпоксиноволачных полимеров и систем ЭДТ-10+аппреты прочность $\sigma_{изг}$ тем больше, чем больше величина $tg\delta$, характеризующая молекулярную подвижность и чем ниже динамический модуль упругости E .

Сравнение разрушающего напряжения и модуля упругости при растяжении в направлении армирования с вязкоупругими свойствами СП (E' , $tg\delta_m$ и T_m), определенными в трансверсальном направлении, обнаруживает пропорциональность σ и E' при 298 и 523К (табл.7.1). Чем выше E' при 523К, характеризующий густоту пространственной сетки химических связей ПМ СП, тем выше

значения σ и E' . Образцы с высокими прочностными характеристиками имеет малые механические потери в области α -перехода ПМ СП. Увеличение содержания ПМ и пор в СП ухудшает его механические свойства.

Таблица 7.1

Влияние содержания компонентов на физические свойства стеклопластиков на основе полимера ЭДТ-10, стекловолокна ВМ-1, аппрета АГМ-3

№	Объемное содержание компонентов		Плотность $\rho \cdot 10^{-3}$, $\frac{\text{кг}}{\text{м}^3}$	Динамический модуль упругости $E \cdot 10^{-9}$, Па		Максимальное значение механических потерь $\text{tg} \delta_m$	Прочность при растяжении $\sigma_p \cdot 10^{-7}$, Па	Модуль упругости при растяжении $E_p \cdot 10^{-7}$, Па
	стекловолокна	матрицы		При 298К	При 523К			
1	69,8	20,7	2,128	11,20	1,65	0,16	209,0	7130
2	68,9	28,8	2,124	10,12	1,20	0,16	208,8	7100
3	67,8	34,6	2,046	9,03	1,03	0,22	205	7070
4	67,8	26,0	2,033	10,37	1,44	0,16	206	7090
5	66,8	30,1	2,063	9,18	0,74	0,21	205	7050
6	65,2	31,6	2,034	9,91	0,89	0,20	200	6850

Из изложенного следует, что упруго-прочностные свойства однонаправленных СП при растяжении, в основном, определяется свойствами стекловолокон и плотностью сшивки ПМ. Влияние полимерной матрицы на механические свойства СП при растяжении выражено значительно слабее. Сравнительное исследование прочности СП на основе ЭДТ-10, СВ марки ВМ-1, обработанных разными аппретом подтвердила наличие линейной зависимости σ вдоль направления армирования от степени сшивания ПМ (о ее величине судили по значению E' при 523К).

Аппрет, наносимый на поверхность СВ, в большей мере влияет на структуру и свойства окружающей его ПМ. Поэтому об

эффективности аппрета судили по величинам E' при 553K и σ_p . Более высокую степень сшивания ПМ и высокие значения σ_p имеют СП на основе аппретов АГМ-3, γ -аминопропилтрибутоксисилан, что связано с высокой реакционной способностью, обеспечивающей лучшую адгезионную связь поверхности стекловолокна с полимером. В общем, природа активного аппрета незначительно влияет на механические свойства СП при растяжении. В то же время СП на основе СВ, обработанных парафиноэмульсионным (П/Э) замасливателем имеют низкие прочностные характеристики (на $\sim 15\%$).

Область α -перехода ПМ СП на основе парафиновой эмульсии смещена в сторону высоких температур (ближе к T_m исходного полимера) по сравнению с пластиком на основе аппрета АГМ-3. Это свидетельствует о том, что парафиновая эмульсия практически не влияет на структуру ПМ, но препятствует адсорбционному взаимодействию стекловолокна и полимера. Вследствие этого ПМ не может обеспечить совместную деформацию армирующих волокон в композиции из-за отсутствия адгезионной связи между компонентами. Действительно, в настоящее время установлено, что с возрастанием адгезионной прочности разрушающее напряжение при растяжении СП возрастает [3]. Наиболее высокие прочностные характеристики имеют СП на основе высокопрочных стекловолокон ВМП ($\sigma = 4.1 \cdot 10^9 \text{ Па}$, $E = 95 \cdot 10^9 \text{ Па}$) и ПМ УП-2157А ($\sigma = 0.12 \cdot 10^9 \text{ Па}$, $E = 7 \cdot 10^9 \text{ Па}$); УП-2124А ($\sigma = 0.13 \cdot 10^9 \text{ Па}$, $E = 6.3 \cdot 10^9 \text{ Па}$). Причем упруго-прочностные свойства СП, в основном, обусловлены характеристиками армирующих волокон.

Сравнение расчетных и экспериментальных значений σ_p (табл.7.2) показывает расхождение между ними: расчетные значения σ_p превосходят экспериментальные, особенно для СП на основе высокопрочных стекловолокон ВМП. Такое расхождение можно объяснить наличием поверхностных дефектов в армирующем волокне и ПМ, а также взаимодействием между компонентами, приводящем к возникновению граничных слоев и остаточных внутренних напряжений на границе волокно-ПМ.

Таблица 7.2

Механические свойства стеклопластиков на основе различных ПМ

Природа и объемное содержание компонентов%		Плотность	Динамический модуль упругости	Модуль упругости при растяжении	Прочность при растяжении	Расчетное согласно $\sigma_k = \sigma_B(\Phi_B + (E_B/E_P)\Phi_P)$	Расчетное согласно $\sigma_k = \sigma_B\Phi_B + \sigma_P\Phi_P$
матрицы	стекловолокна	$\rho \cdot 10^{-3}$ кг/м ³	$E' \cdot 10^{-9}$ Па	$E_p \cdot 10^{-9}$ Па	$\sigma_p \cdot 10^{-9}$ Па	$\sigma_p \cdot 10^{-9}$ Па	$\sigma_p \cdot 10^{-9}$ Па
ЭДТ-10 (27,7)	ВМ-1 (59)	2,11	4880	...	2,00	2,35	2,47
ЭТФ (31,2)	ВМ-1 (67,2)	2,12	4150	60,0	2,00	2,28	2,32
УП-2157 А (25,6)	ВМП (70,7)	2,17	5450	63,1	2,34	2,93	2,94
УП-2124 А (27,7)	ВМП (67,8)	2,12	5230	63,5	2,35	2,80	2,63

Одним из методов изменения структуры и свойств граничных слоев ПМ СП, предложенных в данной работе, является варьирование содержания аппретов в составах, наносимых на волокно. При малых концентрациях аппрет выступает как сшивающий агент, а при больших - пластифицирует полимер.

Упруго - прочностные характеристики стеклопластиков при растяжении, в основном, определяются свойствами армирующих волокон и слабо зависят от молекулярной подвижности в полимерной матрице. Для СП наблюдается значительное расхождение экспериментальных значений разрушающего напряжения при растяжении и рассчитанных согласно правилу аддитивности σ_p без учета прочностных характеристик ПМ.

7.2. Взаимосвязь упругих, диссипативных и прочностных свойств углекомпозитов

Углеродные волокна в качестве армирующего наполнителя обладают повышенной пористостью [5] и влияют на кинетику отверждения эпоксифенольного связующего за счет селективной сорбции компонентов связующего. Это приводит к топологической дефектности сетчатой структуры полимерной матрицы в углепластиках и к заметному изменению их релаксационных характеристик. Исследования релаксационных свойств УП на основе смесевых препрегов по сравнению с аналогичными свойствами исходного связующего по ходу процесса отверждения выявили существенное влияние различных по природе, знаку, величине и направлению доминирования остаточных внутренних напряжений (ОВН) на релаксационные свойства однонаправленных УП и степень их анизотропии. Однако взаимосвязь релаксационных и упруго прочностных свойств углепластиков $УП_c$ и $УП_r$ не исследована и не изучена их зависимость от ОВН. Поэтому проведено сравнительное исследование для установления связи статических прочностных свойств этих углепластиков с их динамическими, упругими и диссипативными характеристиками в различных направлениях армирования.

Состав эпоксифенольного связующего, способ приготовления препрегов, режим формирования углепластиков и методика исследования их динамических свойств описаны в 2.2. Содержание связующего в $УП_c$ находится в пределах $23 \div 25$ мас.%, а значения плотности в пределах $1410 \div 1430$ кг/м³, для $УП_r$ соответственно $20 \div 22$ мас. % и $1390 \div 1540$ кг/м³. Отметим, что более высокое содержание связующего в $УП_c$ достигается за счет его меньшей текучести при прессовании, вследствие более быстрой реакции отверждения и более интенсивного роста вязкости связующего при использовании препрегов смесового типа.

На рисунке 7.1 приведены значения прочности при изгибе ($\sigma_{изг}$) в зависимости от времени прессования для $УП_c$ (кривая 1) и $УП_r$ (кривая 2). Измерения прочности проводились в продольном направлении по отношению к направлению армирования. Как видно из рисунка, значения σ_{11} для $УП_c$ падают, начиная с 0,5 часа (степень конверсии связующего к этому моменту ~55 %) в течение

всего времени отверждения. В то же время значения $\sigma_{изг}$ для УП_Г в течение этого времени практически не меняются. Попытаемся разобраться в причинах такого поведения прочностных свойств сопоставляемых УП. Для этого воспользуемся моделью Гриффитса для критической прочности ($\sigma_{кр}$) [296]:

$$\sigma_{кр} = \sqrt{\frac{2E\gamma}{\pi l_{кр}}} \quad (7.2)$$

Эта формула дает представление об основных составляющих факторах прочности материала, если параметры уравнения представить в общем виде как: E - фактор упругости, $l_{кр}$ - фактор дефектности, γ - диссипативный фактор. Под фактором дефектности будем подразумевать не геометрические размеры дефектов-концентраторов напряжений, а саму величину ОВН в композитах.

Попытаемся проанализировать изменение вышеуказанных прочностных факторов по ходу процесса отверждения на основании данных динамических исследований, выполненных методом изгибных резонансных колебаний в поперечном и продольном направлениях по отношению к направлению армирования. Предварительно уточним, что на основании данных 3.2 и 3.3, изменения релаксационных свойств УП по ходу отверждения следует рассматривать в двух аспектах: как следствие соответствующих изменений в сетчатой структуре ПМ (действие структурного фактора) и изменений величин различных по знаку и характеру ОВН (действие деформационного фактора). Проанализируем изменение динамических механических, а затем вышеуказанных статических прочностных составляющих УП по ходу процесса отверждения с позиции влияния на них изменений сетчатой структуры ПМ и изменения соответствующих ОВН.

На рисунке 7.2 приведены зависимости действительной части динамического модуля упругости при комнатной температуре (E'_{298}) от времени прессования углепластиков на основе смесевых-УП_с (кривые 1, 1') и бинарных препрегов-УП_Г (кривые 2, 2') в продольном II (1, 2) и поперечном I (1', 2') направлениях по отношению к направлению вытяжки волокон. Из рисунка видно, что в поперечном направлении, где как известно [16,17], свойства УП определяются доминирующим вкладом связующего, значения E'_{298} для УП_с после 0,5 часов прессования заметно падают, а для УП_Г

остаются практически без изменения в течение всего периода прессования. При этом значения E'_{298} для УП_с, в начале существенно более высокие, в конце формования становятся заметно меньше, чем для УП_г. Эти результаты представляются неожиданными для направления, где влияние связующего доминирует. Казалось бы при дальнейшем отверждении связующего после всего лишь 55% конверсии функциональных групп (0,5 часа) модуль упругости должен неизбежно возрастать. Поэтому однозначная трактовка этих результатов затруднительна.

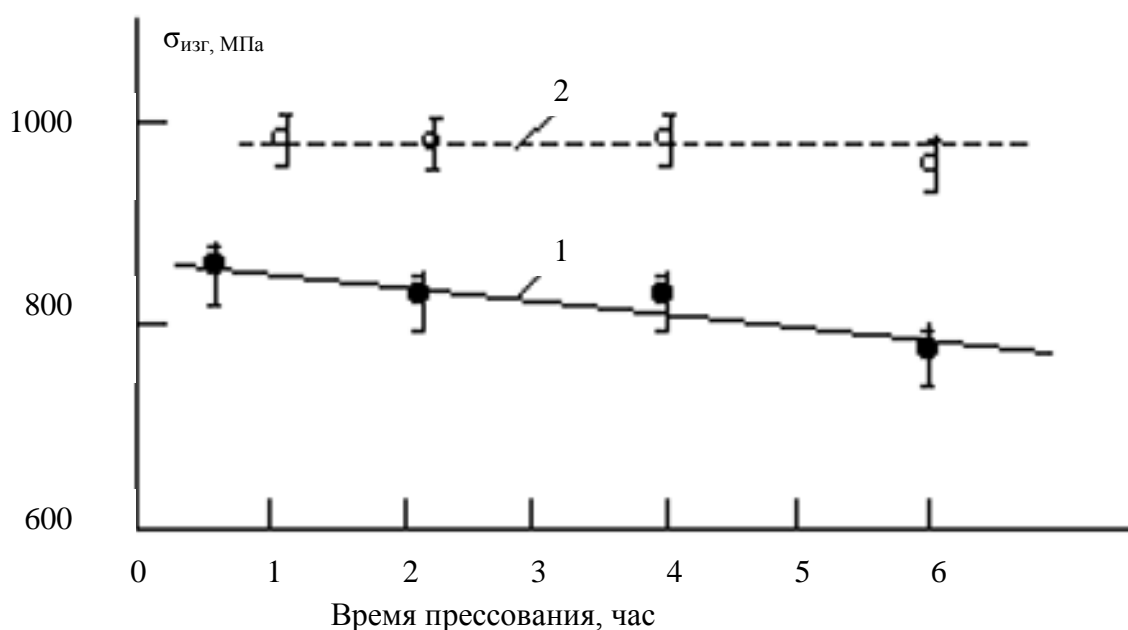


Рис. 7.1. Зависимость прочности при изгибе от времени прессования УП: 1 – УП_с; 2 – УП_г

Одно из объяснений наблюдаемого падения значений динамического модуля упругости УП_с в стеклообразном состоянии может быть связано с аномальным эффектом [3,4], при котором с ростом числа химических сшивок в связующем происходит уменьшение числа физических контактов (связей), вносящих основной вклад в величину динамического модуля упругости в стеклообразном состоянии. В то же время неизменный характер значений E'_{298} для УП_г может быть обусловлен микронеоднородной структурой ПМ, реализующейся при использовании бинарных препрегов [10,11]. В этом случае по ходу процесса отверждения доминирует не рост общего числа химических сшивок ПМ, а локальное доотверждение топологически дефектных микрообъемов ПМ и диффузионно

контролируемая реакция еще не прореагировавших исходных компонентов связующего [9]. Эти процессы, по-видимому, должны приводить к выравниванию упругих свойств по всему объему ПМ, при неизменном усредненном значении для всей ПМ.

Отметим, что характер изменения упругих свойств УП по ходу процесса отверждения в трансверсальном направлении аналогичен характеру изменения их прочностных свойств при изгибе. В продольном направлении свойства УП определяются доминирующим влиянием волокон. Поэтому значения E'_{298} для обоих типов УП заметно выше, чем в поперечном направлении. Более

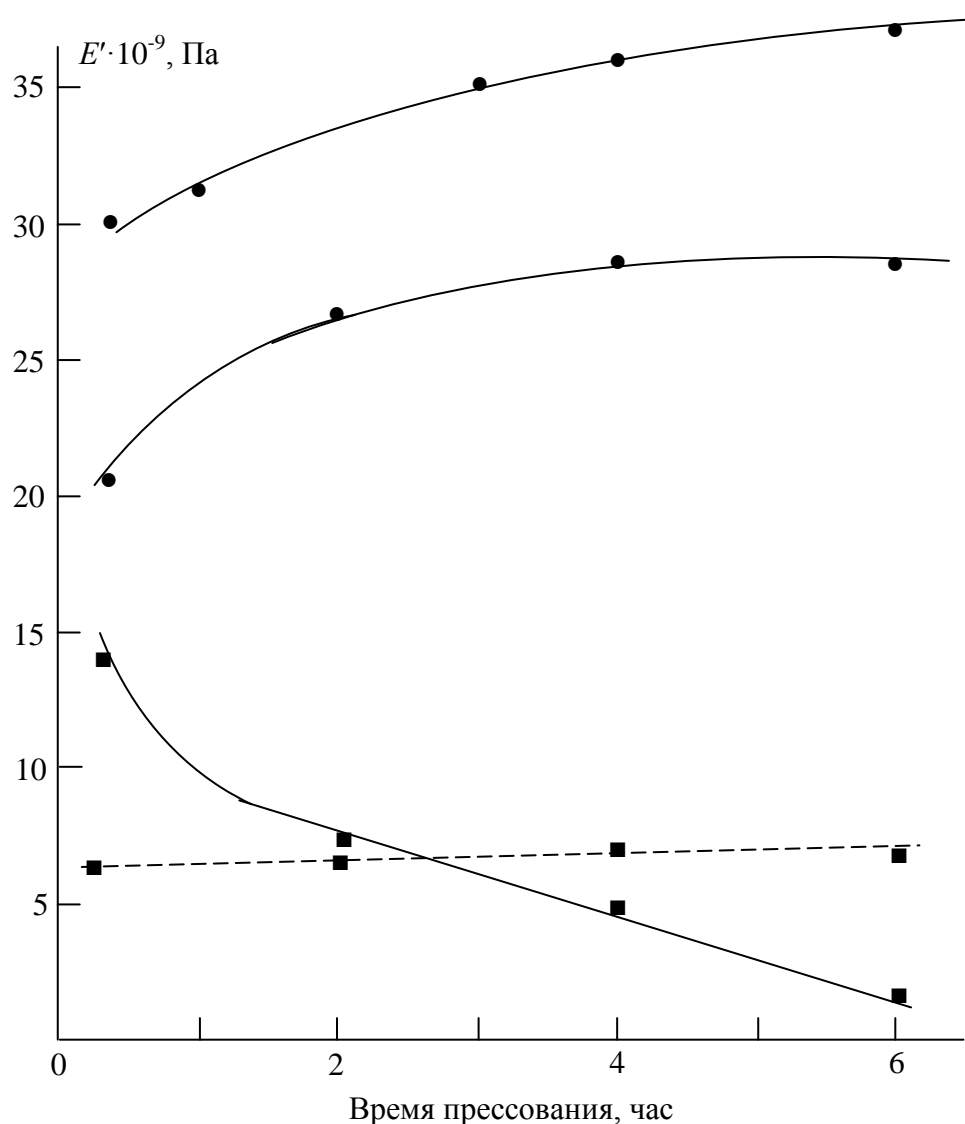


Рис. 7.2. Зависимость значений динамического модуля упругости от времени прессования для УП_с (1,3) и УП_г (2,4); в направлениях: II (1,2) и I (3,4).

высокий уровень значений модуля упругости для УП_г, очевидно, обусловлен более высоким содержанием в них армирующих УВ, вследствие более высокой текучести связующего при прессовании бинарных препрегов. Рост значений E'_{298} по ходу процесса отверждения в продольном, в сравнении с их падением в поперечном направлении, также вызывает трудности в интерпретации. Возможно это связано с тем, что при динамических механических исследованиях в продольном направлении в механическом отклике принимает участие лишь небольшая приповерхностная доля объема ПМ [11,14]. В ней, как можно предположить, сосредоточены наиболее дефектные участки ПМ, селективно сорбированные и иммобилизованные в порах УВ компоненты в случае УП_с и механически не перемешанные компоненты связующего в случае УП_г [11]. Их медленное, диффузионно-контролируемое взаимодействие между собой по ходу процесса отверждения должно приводить к образованию редкосшитых микрообластей, где аномальный эффект, по-видимому, ещё не проявляется. Поэтому значения динамического модуля упругости продолжают в этом направлении расти. Кроме того, нельзя исключить, что рост значений E'_{298} в этом направлении может быть обусловлен действием деформационного фактора, т.е. растягивающим действием ОВН термического характера. Они, как указывалось ранее, могут существенно повышать значения температуры механического стеклования. Поэтому можно предположить, что действие этих напряжений, растущих по ходу отверждения и снижающих сегментальную подвижность ПМ, должно распространяться и на упругие свойства УП. В пользу этого предположения свидетельствуют данные работ [10,12,15], в которых указывается, что поверхность армирующего наполнителя в УП и органопластиках способствует образованию в ПМ упорядоченных (уплотненных) структур типа кластеров. Можно предположить, что эти структуры реализуются под влиянием значительных растягивающих ОВН, действующих вдоль волокна и видоизменяющих в приповерхностном слое ПМ структуру и соответственно, упругие свойства УП.

Таким образом, в продольном направлении УП, по-видимому, возможна ситуация, когда термические ОВН могут одновременно повышать фактор дефектности $l_{кр}$ и фактор упругости E , проявляя некий компенсационный эффект.

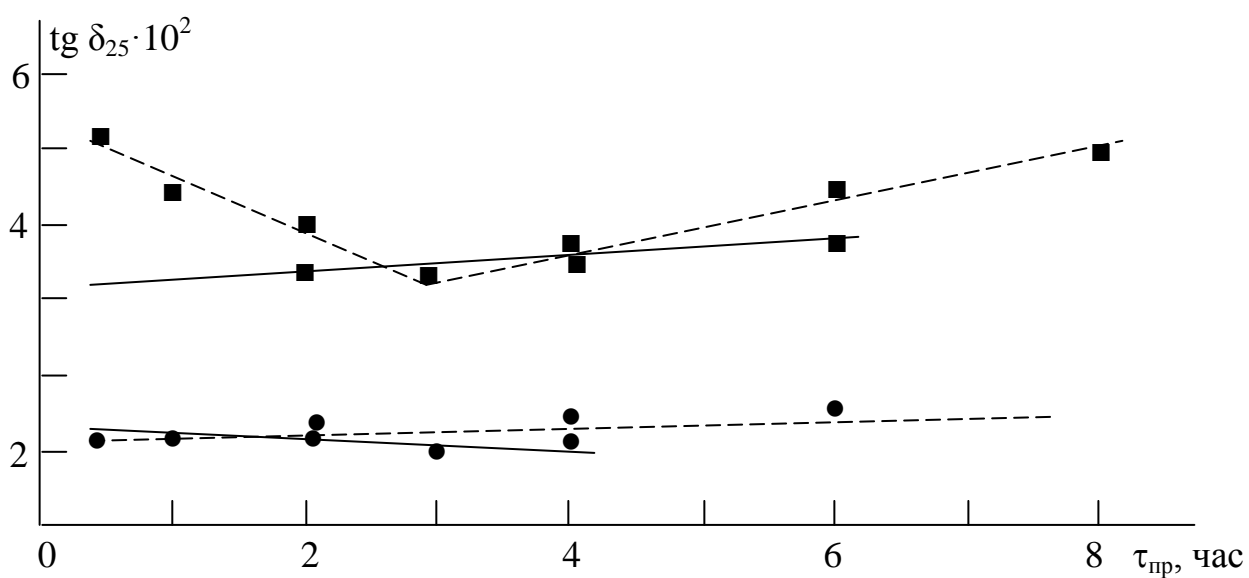


Рис. 7.2. Зависимость фона внутреннего трения от времени прессования для УП - I (1,1') и УП - II (2,2') в поперечном (1,2) и продольном (1',2') направлениях

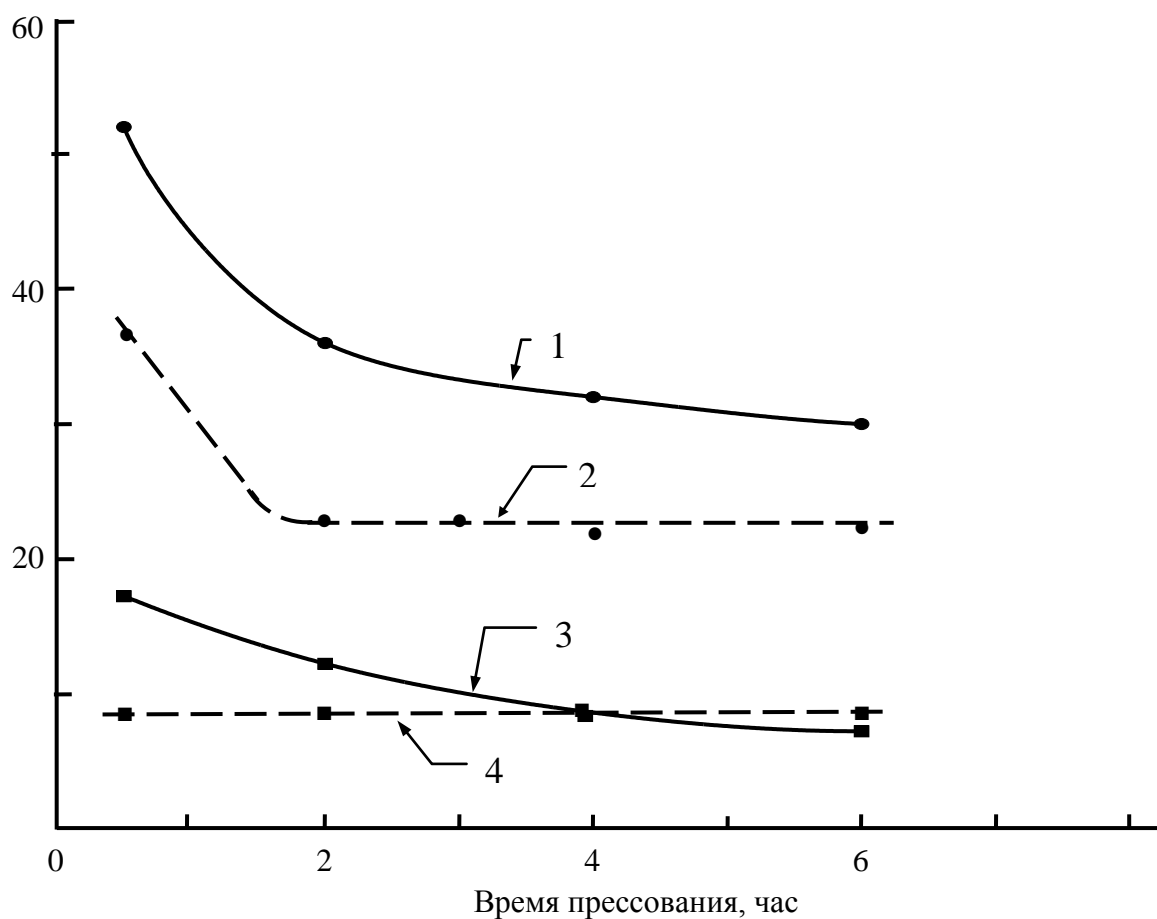


Рис. 7.3. Зависимость интенсивности α процесса релаксации от времени прессования для УП-I (1,3) и УП-II (2,4); в продольном (1,2) и поперечном (3,4) направлениях и исходного полимера (3).

Диссипативные свойства УП на основе спектров механических потерь могут оцениваться двояко: в межрелаксационной области и в ходе α -процесса. В первом случае оценивается фон внутреннего трения, как величина тангенса угла механических потерь при комнатной температуре ($\text{tg}\delta_{298}$), т.е. при температуре прочностных испытаний УП. Величина диссипируемой энергии в ходе α -процесса оценивается по величине площади α -пика, или приближенно, как произведение двух показателей: интенсивности (или высоты) α -пика в точке максимума ($\text{tg}\delta_{\text{max}}$) и полуширины α -пика ($\Delta_{1/2}$). Отметим, что величина диссипируемой энергии в ходе α -процесса, как известно [6], может влиять на величину прочности связующего при комнатной температуре. Проанализируем изменение вышеуказанных показателей для обоих УП по ходу процесса отверждения с позиции влияния на них структурного и деформационного факторов.

На рисунке 7.3 приведены зависимости значений $\text{tg}\delta_{25}$ от времени прессования для УП_с (кривые 1, 1') и УП_г (кривые 2, 2') в поперечном (кривые 1, 2) и в продольном направлении (кривые 1', 2'). В продольном направлении значения фона внутреннего трения существенно выше, чем в поперечном направлении. Это дает возможность предположить, что фон внутреннего трения существенно зависит от молекулярной подвижности в приповерхностном слое ПМ и адезионного взаимодействия между ПМ и поверхностью УВ. При этом надо учитывать дефектность приповерхностных слоев ПМ в УП. Для УП_с (кривая 1') значения $\text{tg}\delta_{298}$ по ходу отверждения незначительно возрастают, что может обусловлено снижением молекулярной подвижности в приповерхностном слое ПМ и ростом величины адгезии. Для УП_г значения $\text{tg}\delta_{298}$ (кривая 2') проходят через минимум вблизи 3 часов, в основном превышая уровень этого показателя для УП_с. Это может быть обусловлено большей приповерхностной дефектностью ПМ в случае УП_г. Причем уменьшение фона внутреннего трения на начальном участке в пределах 3 часов может быть связано с разрушением наиболее дефектных, ослабленных участков под действием термических ОВН [11,12]. Отметим, что корреляции фона внутреннего трения с прочностными свойствами в этом направлении не просматривается.

В поперечном направлении значения $\operatorname{tg} \delta_{298}$ для УП_с (кривая 1) в процессе отверждения слегка падают, а для УП_г они несколько выше и практически не меняются. Этот результат может связан с растягивающим действием усадочных ОВН, ослабляющих в случае УП_с адгезионное взаимодействие на границе раздела. Отметим, что характер изменения фона внутреннего трения в этом направлении аналогичен характеру изменения прочностных свойств.

На рисунке 7.4 приведены зависимости $\operatorname{tg} \delta_{\max}$ от времени прессования для УП_с (кривые 1, 1') и УП_г (кривые 2, 2') в поперечном (1, 2) и продольном (1', 2') направлениях. Как видно из рисунка, в поперечном направлении, где доминирует вклад ПМ, значения $\operatorname{tg} \delta_{\max}$ для УП_с (кривая 1), очень высокие в начале, существенно понижаются к концу отверждения. Для УП_г (кривая 2) значения $\operatorname{tg} \delta_{\max}$ падают к 2 часам, а затем остаются неизменными до конца отверждения. В продольном направлении значения этого показателя непрерывно падают для УП_с и остаются постоянными для УП_г, причем в конце отверждения значения $\operatorname{tg} \delta_{\max}$ для последнего выше. Наблюдаемый характер изменений этого показателя для обоих УП позволяет предположить, что начальные (до 3 часов) участки его падения, особенно в поперечном направлении, связаны с доминирующим влиянием структурного фактора. Дальнейшее падение показателя в случае УП_с, по-видимому, вызвано доминирующим влиянием деформационного фактора. В случае УП_г влияние последнего минимально.

Отметим, что в продольном направлении изменение этого показателя диссипативных свойств α - процесса для обоих УП совпадает с ходом изменения их прочностных свойств.

Временные зависимости значений $\Delta_{1/2}$, характеризующих релаксационную однородность ПМ в УП, приведены на рис.5.10. Этот показатель позволяет наиболее эффективно различать по ходу процесса отверждения влияние на ПМ структурного и деформационного факторов. В настоящем случае его условно можно рассматривать, как индикатор характера изменения по ходу процесса отверждения фактора дефектности $l_{\text{кр}}$ в формуле (5.1). Значения $\Delta_{1/2}$ для УП_с в поперечном направлении по ходу отверждения растут, тогда, как для исходного связующего они падают. Это может означать (при росте структурной однородности ПМ), что

уширение α - пика вызвано, в основном, влиянием деформационного фактора, т.е. увеличением растягивающих усадочных ОВН. Интересно, что для УП_Г уровень значений $\Delta_{1/2}$ существенно выше, но по ходу отверждения он практически не меняется. Это может означать, что структурная неоднородность ПМ в этом случае выше, но менее сшитые (с меньшими временами релаксации) микрообъемы микронеоднородной ПМ способствуют более эффективной релаксации ОВН в УП_Г по ходу процесса отверждения.

Анализ показателя $\Delta_{1/2}$ по ходу процесса отверждения особенно четко выявляет действие деформационного фактора, в виде растягивающих ОВН (усадочных и, особенно, термических), способных понижать молекулярную подвижность сегментального типа в ПМ УП, особенно в приповерхностных слоях.

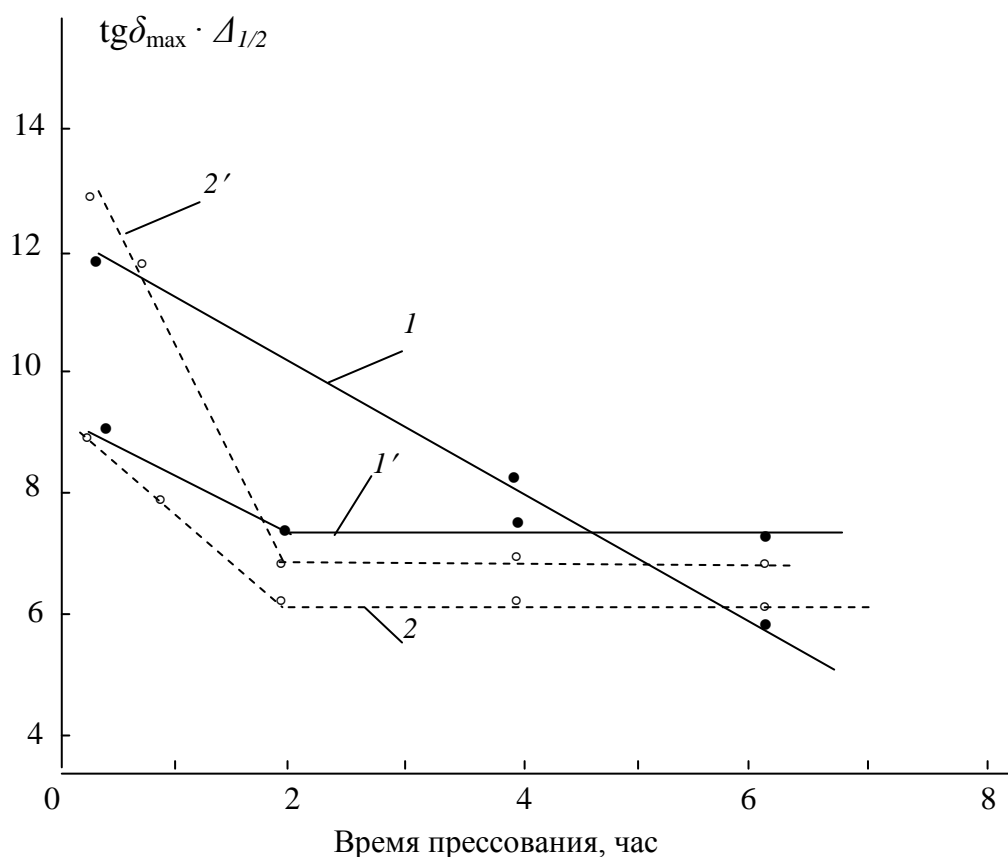


Рис. 7.4.. Зависимость диссипативного показателя $\text{tg}\delta_{\text{max}} \cdot \Delta_{1/2}$ от времени прессования для УП_Г (1,1') и УП₂ (2,2'); в продольном (1,2) и поперечном (1',2') направлениях

В качестве обобщенного показателя диссипативных свойств α -процесса релаксации можно использовать величину: $\text{tg}\delta_{\text{max}} \times \Delta_{1/2}$. Как видно из рисунка 7.4, значения этого показателя уменьшаются по ходу процесса отверждения для обоих УП, что должно отра-

жать общий характер понижения сегментальной подвижности (рост усредненных времен релаксации) ПМ. Наибольший спад значений $\text{tg} \delta_{\text{max}} \times \Delta_{1/2}$ наблюдается для УП_с в продольном (кривая 1) и для УП_г в поперечном (кривая 2') направлениях. В первом случае спад носит линейный характер вплоть до конца отверждения. Во втором случае участок резкого спада после 2 часов выходит на предельный уровень значений. Аналогичный характер изменения значений $\text{tg} \delta_{\text{max}} \times \Delta_{1/2}$ наблюдается для УП_г в продольном (кривая 2) и для УП_с в поперечном (кривая 1') направлениях. По-видимому, начальные участки падения обусловлены действием структурного фактора, увеличением степени сшивания и структурной однородности. По данным ЯМР- исследований в течение этого периода объемная доля дефектных микрообластей в ПМ УП_с выходит на предельный минимальный уровень. Последующее постоянство диссипативного комплексного показателя α - процесса, по-видимому, означает, что уширение α - пика под действием фактора напряженности компенсируется одновременным падением его интенсивности. Кроме того, постоянство количества диссипируемой в ходе α - процесса энергии по ходу отверждения может быть связано со смещением α - процесса в область более высоких температур. Это должно уменьшать вероятность его участия в рассеивании механической энергии в ходе прочностных испытаний при комнатной температуре.

Таким образом, характер изменения прочности при изгибе для обоих УП в продольном направлении может быть сопоставлен с изменением упругих и диссипативных свойств, а также со степенью напряженности ПМ в продольном и поперечном направлениях. Постоянство значений $\sigma_{\text{изг}}$ для УП_г и их падение в случае УП_с по ходу процесса отверждения полностью аналогично характеру изменения динамического модуля упругости УП, значений $\Delta_{1/2}$ и $\text{tg} \delta_{298}$ в поперечном направлении, значений $\text{tg} \delta_{\text{max}}$ в продольном направлении и частично, изменению $\text{tg} \delta_{\text{max}} \times \Delta_{1/2}$ в продольном направлении. Эти результаты, в связи с вышесказанным, могут означать, что прочность при изгибе однонаправленных УП в продольном направлении определяется: релаксационными характеристиками ПМ, особенно, приповерхностных слоев, ответственных за релаксацию наиболее опасных растягивающих ОВН, действующ-

щих вдоль границы раздела волокно-ПМ; упругими свойствами ПМ в поперечном направлении, обеспечивающими эффективную передачу напряжений между УВ-волокнами и следовательно, степень кооперативности их разрушения и величиной адгезии, препятствующей отслоению ПМ от УВ-волокон из-за растягивающих усилий усадочных ОВН. Приведенные данные показывают, что УП на основе бинарной препреговой технологии по всем трем прочностным факторам (упругости, диссипации и дефектности-напряженности) в соответствующих направлениях превосходят УП на основе традиционных, смесевых препрегов. Основной причиной этого является специфическая мозаичная и, отчасти градиентная, структура ПМ, реализующаяся при использовании бинарных препрегов. Эта структура характеризуется повышенным содержанием в ПМ топологически дефектных микрообъемов, особенно, в её приповерхностных слоях. Эти дефектные микроучастки ПМ, вызванные неполным смешением компонентов связующего, способствуют эффективной релаксации различных остаточных внутренних напряжений, особенно, в продольном направлении волокон.

Литература

1. Трофимов Н.Н., Канович М.З. Основы создания полимерных композитов. - М.: Наука, 1999. - 539с.
2. Нильсен Л. Механические свойства полимеров и полимерных композиций. - М.: Химия, 1978. - 312 с.
3. Перепечко И.И. Акустические методы исследования полимеров. - М.: Химия, 1973. - 295с.
4. Магомедов Г.М. Особенности релаксационных свойств волокнистых, слоистых, гибридных и дисперсно-наполненных полимерных композитов. Дис. доктора физ.- мат. наук.- М., 2005.
5. Перепелкин К.Е. Структура и свойства волокон. - М.: Химия, 1985.- 208 с.
6. Stratton W.K. Evaluation of Dupont s High Modulus Organic Fiber PRD-49. Type I Mater 16th. Mat. Symp. and Exhib, Asusa. - Calif. - 1971. - V.16. - P.325-343.
7. Magomedov G.M., Dzhamalova N.M., Abakarov S.A. and Smirnov Yu.N. Manifestations of the Anisotropic Properties of Carbon Fiber-Epoxy Composites in the Region of α – Relaxation // Polymer Science. –1998. - V.40(B). –№.1-2. – P.49-52.

8. Андреевская Г.Д. Высокопрочные ориентированные стеклопластики. -М.: Химия, 1967.
9. Смирнов Ю.Н., Магомедов Г.М., Тарасов В.П. Комплексное исследование релаксационных свойств стеклопластиков на основе различных препреговых технологий//Пластические массы. - 2000. - №12. – С. 7-11
10. Смирнов Ю.Н., Магомедов Г.М., Шацкая Т.Е., Натрусов В.Н. Неоднородность структуры полимерной матрицы в стеклопластиках на основе бинарных препрегов//Высокомолекулярные соединения. - 1996. - Т.38(А). - №10. - С. 1717-1721.
11. Смирнов Ю.Н., Магомедов Г.М., Джамаева Н.М. Структурно-кинетические особенности формирования упругих, релаксационных, диссипативных и прочностных свойств эпоксифенольных углепластиков на основе бинарных препрегов//Журнал прикладной химии. - 2002. - Т.75.- Вып.1. - С. 113-119.
12. Смирнов Ю.Н., Магомедов Г. М., Джамаева Н.М. Исследование релаксационных свойств эпоксифенольного связующего и углепластика на его основе по ходу процесса отверждения//Пластические массы. - 1999. -№7. - С. 28-34.
13. Липатов Ю.С. Вязкоупругие свойства композитов, содержащих дисперсные и волокнистые наполнители//Механика композитных материалов. - 1980. - №5. - С.808.
14. Смирнов Ю.Н., Шацкая Т.Е., Натрусов В.И. Лапицкий В.А., Розенберг Б.А., Ениколопан Н.С. Формование изделий из композиционных материалов//Пластические массы. - 1985. - №11. - С. 41-44.
15. Юдин В.Е., Володин В.П., Кенунен И.В. Оценка вязкоупругих свойств матрицы в волокнистом композитном материале методом свободно затухающих крутильных колебаний//Механика композитных материалов. - 1991.- №3.- С. 542-544.
16. O.P. Bahl, L.M. Manocha, G.C. Jain. Recent advances in carbon fibres technologi//J. Sci. and Intl.Res. –1979. – V38. - №10. - P. 537-544.
17. Марихин В.А., Мясникова Л.П. Надмолекулярная структура полимеров.- Л.: Химия, 1977. – 240 с.

ГЛАВА 8. МОДЕЛЬНОЕ ОПИСАНИЕ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ

8.1. Модельное описание упругих свойств композитов

Поставлена задача теоретического расчета модулей упругости однонаправленных композитов, исходя из свойств компонентов и их объемного содержания, и сравнения их с результатами эксперимента.

В качестве связующего для углепластиков использован эпоксидный полимер на основе эпоксидианового олигомера ЭД-20, отвержденного ТЭАТ. Относительное объемное содержание армирующих углеродных волокон марки ВМН-4 в композите составляет $\Phi_A \approx 0,7$. Их модуль упругости равен $E_A = 2,5 \cdot 10^{11}$ Па. Модуль упругости полимерной матрицы равен $E_{\Pi} = 3 \cdot 10^9$ Па; а коэффициент Пуассона ПМ $\nu_{\Pi} \approx 0,5$.

Модули упругости однонаправленных углепластиков значительно различаются в зависимости от направления приложения нагрузки. В стеклообразном состоянии (при 293К) модули упругости вдоль направления армирования E_{Π} и перпендикулярно армированию E_{\perp} различаются у углепластиков в 5 раз и составляют соответственно $E_{\Pi} = 12,1 \cdot 10^{10}$ Па и $E_{\perp} = 8,5 \cdot 10^9$ Па. В высокоэластическом состоянии полимерной матрицы (при 493К) отношение $E_{\Pi}/E_{\perp} = 83,4$. Модуль упругости исходного полимера при повышении температуры изменяется от $3 \cdot 10^9$ Па в стеклообразном состоянии до $3 \cdot 10^7$ Па в высокоэластическом состоянии.

Большая величина E_{Π} по сравнению с E_{\perp} объясняется тем, что основную нагрузку при деформации принимают на себя армирующие волокна и преобладающий вклад в формирование упругих свойств композитов вносят высокомодульные волокна. В направлении, перпендикулярном армированию, армирующие волокна выступают как недеформирующиеся твердые включения. В этом случае система представляет собой наполненный полимер. Для подобной системы возможно применение теоретических и эмпирических соотношений для расчета упругих свойств полимеров наполненных дисперсными, сферическими, эллипсоидальными и цилиндрическими частицами.

Температурная зависимость продольного E_{\parallel} и поперечного E_{\perp} модулей упругости существенно различаются. Более стабильными являются продольные модули упругости E_{\parallel} .

Дефект модуля, представляющий собой отношение модуля упругости в стеклообразном состоянии к модулю упругости углепластика при переходе полимерной матрицы в высокоэластическое состояние, $E_{ст}/E_{в.эл} \approx 1,2$ при исследовании упругих свойств параллельно армирующим волокнам. Аналогичное отношение для образца при исследовании свойств перпендикулярно направлению армирования составляет величину, равную 7,1. Для исходного полимера дефект модуля равен ~ 100 . Введение армирующих наполнителей в ПМ, улучшает стабильность динамических механических свойств по отношению к температуре.

Вязкоупругие свойства композитов перпендикулярно направлению армирования, обусловленные полимерной матрицей, с повышением температуры существенно изменяются. Поэтому наиболее информативным для оценки структурных и физических свойств ПМ является изучение упругих и вязкоупругих характеристик именно в этом направлении. Об этом же свидетельствует изменение коэффициента механических потерь от температуры. Вдоль направления армирования механические потери с увеличением температуры изменяются незначительно. Сравнение механических потерь исходного полимера и пластика перпендикулярно оси армирующих волокон показывает, что интенсивность главного релаксационного процесса, обусловленного размораживанием сегментальной подвижности полимерной матрицы, уменьшается при введении в полимер армирующих волокон.

Для сравнения экспериментальных значений модулей упругости композитов с расчетными использованы известные в литературе теоретические и эмпирические соотношения [1,2,5,6]. Теоретические расчеты модулей упругости гетерогенных композиций основаны на двух теоретических подходах: вариационном анализе, определяющем граничные (предельные) значения упругих констант; нахождении упругих констант по данным о конкретном напряженном или деформационном состоянии одной из фаз [3,5].

В дальнейшем будут рассмотрены те уравнения, в которые входят характеристики непрерывной полимерной матрицы и дискретного наполнителя.

Упругие и вязкоупругие свойства полимерного связующего и композитов экспериментально определены при воздействии на систему низкочастотного переменного механического поля. Действительная часть комплексного модуля упругости E' принято за упругую характеристику материала. Такое допущение обосновано тем, что динамический модуль упругости E' при низких частотах и статический модуль упругости E различаются незначительно. Так, например E' исходного полимера равен $3,0 \cdot 10^9$ Па, а $E_{ст} = 2,9 \cdot 10^9$ Па. Поэтому в дальнейшем данные расчетов композитов сравниваются с результатами экспериментально определенных значений действительной части комплексного модуля упругости материалов.

Основное теоретическое уравнение для расчета модуля упругости с учетом гетерогенности структуры ПМ выведена Кернером. Согласно его модели частица наполнителя окружена оболочкой из матрицы, переходящей в среду с упругими константами композиции через промежуточную зону [2]

Уравнение имеет вид:

$$\frac{E_k}{E_n} = \frac{\{E_A \Phi_A / [(7 - 5\nu)E_n + (8 - 10\nu)E_A]\} + \{(1 - \Phi_A) / [15(1 - \nu)]\}}{\{E_n \Phi_A / [(7 - 5\nu)E_n + (8 - 10\nu)E_A]\} + \{(1 - \Phi_A) / [15(1 - \nu)]\}} \quad (8.1)$$

где E_k , E_n , E_A - модули упругости композиции, полимерной матрицы и армирующего волокна, ν - коэффициент Пуассона полимерной матрицы, $\nu \approx 0,5$, Φ_A - объемная доля армирующих волокон.

В работах [5,6] уравнение Кернера модифицировано и представлено в виде:

$$E_k = E_n \left(1 + \frac{AB\Phi_A}{1 - B\Phi_A} \right) \quad (8.2)$$

Параметр A учитывает форму и размеры частиц наполнителя, а также коэффициент Пуассона матрицы и определяется по формуле:

$$A = \frac{7 - 5\nu}{8 - 10\nu} \quad B = \frac{E_A / E_n - 1}{E_A / E_n + A}$$

Расчет динамического модуля упругости углепластика с одноосно ориентированными волокнами, исходя из значений модулей наполнителей и полимерной матрицы, по уравнению (8.2) дает ве-

личину $E_{\text{расч.}}=10 \cdot 10^9 \text{ Па}$, что составляет 0,812 от экспериментально определенного значения $E_{\text{экс}}=8.5 \cdot 10^9 \text{ Па}$. (табл. 8.1).

Модуль упругости композита в направлении перпендикулярном оси армирующих волокон может быть рассчитан по обратному правилу смещения:

$$\frac{1}{E_k} = \frac{\Phi_n}{E_n} + \frac{\Phi_A}{E_A} \quad (8.3)$$

где $\Phi_n = 1 - \Phi_A$ - объемная доля полимера в композите.

Для углепластиков расчет модуля по обратному правилу смещения дает хорошее согласие с экспериментом (табл. 8.2).

При введении в полимерную матрицу твердого наполнителя у его поверхности возникает граничный слой, упругие характеристики которого отличаются от характеристик полимерной матрицы. Исходя из этих соображений уравнение (8.2) модифицировано в работе [307] введением параметра ψ , учитывающего эффективную объемную долю наполнителя:

$$E_k = E_n \left(\frac{1 + AB\Phi_A}{1 - B\psi\Phi_A} \right) \quad (8.4)$$

где $\psi = 1 + \frac{1 - \Phi_m}{\Phi_m^2} \cdot \Phi_A$, Φ_m - максимальная объемная доля частиц наполнителя при их наиболее плотной упаковке $\Phi_m=0,82$.

Определив параметр A , учитывающий форму и размеры армирующего наполнителя, обобщенное уравнение (8.4) можно применить для расчета модулей упругости полимерных композиций, армированных волокнами.

В пластиках с одноосно ориентированными волокнами для определения E в направлении перпендикулярном оси армирования в работе [6] константа A принято равной 0,5. Расчет E_k по обобщенному уравнению в (9.4) с учетом $A=0,5$, дает несколько завышенное значение по сравнению с экспериментальными (табл. 8.2).

Авторы [5,6] при выводе уравнения расчета модуля упругости наполненных полимерных композиций использовали вариационный анализ для нахождения изменения энергии деформированных при замене однородного упругого тела на неоднородное. Полученное ими уравнение для трансверсального модуля упругости имеет вид:

$$E_k = \frac{\frac{E_n \Phi_n}{E_n + \alpha_1 E_n} + \frac{E_A \Phi_A}{E_n + \alpha_1 E_A}}{\frac{\Phi_n}{E_n + \alpha_1 E_n} + \frac{\Phi_A}{E_n + \alpha_1 E_A}} \quad (8.5)$$

где $\alpha_1 = \frac{8-10\nu}{7-5\nu}$ - функция коэффициента Пуассона полимерной матрицы.

Расчетное значение модуля упругости композита E_k по уравнению (8.5) составляет $15,5 \cdot 10^9$ Па.

Экспериментально определенное значение модуля упругости лежит между величинами модуля, определенными по уравнению (8.2) и модифицированному обобщенному уравнению (8.4) для полимеров армированных однонаправленным волокном с учетом эффективной объемной доли наполнителя $9,79 \cdot 10^9 < 12,6 \cdot 10^9 < 14,75 \cdot 10^9$.

По-видимому, это обусловлено образованием рыхлого граничного слоя на границе твердый волокнистый наполнитель - полимерная матрица.

В стеклообразном состоянии полимерной матрицы пластика наблюдается достаточно близкое совпадение экспериментальных и расчетных значений трансверсального модуля упругости. Величина E_A/E_{Π} для углепластиков равно 83 и расхождение между $E_{\text{экс}}$ и $E_{\text{расч.}}$ возрастает.

При переходе полимерной матрицы из стеклообразного состояния в высокоэластическое картина существенно меняется. Расчетные значения модуля упругости в высокоэластическом состоянии почти на порядок ниже экспериментально определенных. Наличие твердого армирующего наполнителя изменяет условия перехода полимерного связующего из одного физического состояния в другое, уменьшает подвижность сегментов полимерных цепей и приводит к увеличению модуля упругости композиции в высокоэластическом состоянии по сравнению с теоретически предсказуемым. Дефект модуля упругости полимерной матрицы $E_{\text{ст}}/E_{\text{в.эл.}}=100$, в то время как модуль упругости углеродного волокна в исследованном интервале температур практически не изменяются. Вследствие такого изменения модуля упругости полимерной матрицы отношение E_A/E_{Π} в высокоэластическом состоянии сильно возрастает и составляет для углепластиков ~ 8000 . При та-

ких больших расхождениях характеристик E_A и E_n применение приведенных выше уравнений для расчета модулей упругости необоснованно.

Пластики, армированные одноосно ориентированными волокнами, обладают существенной анизотропией упругости. При приложении нагрузки вдоль направления армирования модуль упругости композиции можно рассчитать по прямому правилу смещения, которая является предельным случаем уравнения (8.2).

$$E_k = E_A \Phi_A + E_n \Phi_n \quad (8.6)$$

Зная объемное содержание наполнителя Φ_A , полимерной матрицы Φ_n и модули упругости E_A , E_n расчет дает $E_k = 7,44 \cdot 10^{10}$ Па.

Продольные модуль упругости можно рассчитать по модифицированному обобщенному уравнению (8.4), приняв параметр A для волокнистых наполнителей равным отношению длины волокна к диаметру [2]. Значения экспериментального и расчетного модулей упругости приведены в таблице 8.2.

Несколько завышенное значение расчетного модуля $E_{расч.}$, по видимому, обусловлено дефектностью волокон, которые принимают на себя основную нагрузку.

Таблица 8.1

Трансверсальные модули упругости углепластиков ($\Phi_A=0,7$)

Уравнение расчета	$E \times 10^{-9}$ Па в стеклообразном состоянии	$E \times 10^{-7}$ Па высокоэластическом состоянии
$E_k = E_n \left(1 + \frac{AB\Phi_A}{1-B\Phi_A} \right)$	10,5	11,1
$\frac{1}{E_k} = \frac{\Phi_n}{E_n} + \frac{\Phi_A}{E_A}$	9,7	9,99
$E_k = E_n \left(\frac{1+AB\Phi_A}{1-B\psi\Phi_A} \right)$	15,8	16,8
$E_k = \frac{\frac{E_n\Phi_n}{E_n + \alpha_1 E_n} + \frac{E_A\Phi_A}{E_n + \alpha_1 E_A}}{\frac{\Phi_n}{E_n + \alpha_1 E_n} + \frac{\Phi_A}{E_n + \alpha_1 E_A}}$	16,9	18,1
Эксперимент	$8,5 \pm 0,4$	120

Таблица 8.2

Продольные модули упругости углепластиков ($\Phi_A=0,7$)

Уравнение	$E \times 10^{-10}$ Па в стеклообразном состоянии	$E \times 10^{-10}$ Па высокоэластическом состоянии
$E_{\kappa} = E_n \left(\frac{1 + AB\Phi_A}{1 - B\psi\Phi_A} \right)$	17,2	5,8
$E_{\kappa} = E_A \Phi_A + E_n \Phi_n$	17,6	17,5
$E_{\kappa} = \frac{\frac{E_n \Phi_n}{E_A + \alpha_1 E_n} + \frac{E_A \Phi_A}{E_A + \alpha_1 E_A}}{\frac{\Phi_n}{E_n + \alpha_1 E_n} + \frac{\Phi_A}{E_A + \alpha_1 E_A}}$	14,14	8,85
Эксперимент	$12,1 \pm 0,4$	$10 \pm 0,3$

При таком условии нагружения реальная величина продольного модуля хорошо согласуется со значением модуля, рассчитанным по уравнению, приведенному в работах [2,5,6]:

$$E_{\kappa} = \frac{\frac{E_n \Phi_n}{E_A + \alpha_1 E_n} + \frac{E_A \Phi_A}{E_A + \alpha_1 E_A}}{\frac{\Phi_n}{E_n + \alpha_1 E_n} + \frac{\Phi_A}{E_A + \alpha_1 E_A}} \quad (8.7)$$

В высокоэластическом состоянии полимерной матрицы расчетный модуль упругости пластика вдоль направления армирования лучше согласуется с экспериментальным, чем перпендикулярно оси армирующих волокон. Для углепластиков эта величина не превосходит 50% (табл.8.2).

Несмотря на существенное ослабление связей между армирующими волокнами через полимерную матрицу, модуль которой уменьшается в 100 раз при переходе из одного физического состояния в другое, упругие свойства композитов вдоль направления армирования определяются свойствами армирующих волокон.

8.2. Сравнительный анализ моделей трехслойного металлокомпозита типа «сэндвич»

В настоящее время в технике все шире используются слоистые металло-полимерные композиционные материалы, применение которых дает возможность получить большой технико-экономический эффект за счет достижения новых специфических свойств, увеличение сроков службы и технологичности изготовления деталей из этих материалов, а также экономии металла.

Металлоорганопластики составлены из слоев алюминия и однонаправленного органопластика на основе однонаправленной ткани из арамидных волокон СВМ и эпоксидного клея ВК-4I. Органопластик, обладая хорошей податливостью, большим ресурсом усталостной прочности и высокой ударной вязкостью [4] обеспечивает значительное улучшение этих характеристик в металлокомпозите.

Трехслойные металлоорганопластики имеют следующую структуру:

1. Два наружных слоя- пластины алюминия, срединный слой- органопластик.
2. Два наружных слоя- органопластики, срединный слой- пластина алюминия.

Динамический модуль трехслойного металлоорганопластика в продольном направлении с наружными алюминиевыми слоями превосходит E' металлоорганопластика второго типа в стеклообразном состоянии матрицы в 1,8 раза, а в высокоэластическом – 3,2 раза (рис.8.1). Это можно объяснить большим объемным содержанием алюминиевого слоистого наполнителя в образцах первого типа. Возможной причиной таких изменений характеристик внутреннего трения, по-видимому, является то, что в первом случае органопластик находится в нейтральной зоне деформируемого при изгибе образца, когда основные нагрузки деформаций растяжения и сжатия воспринимают на себя наружные алюминиевые пластины, а осевая плоскость-слой органопластика, деформируется незначительно.

Во втором случае основную нагрузку на себе несут поверхностные слои органопластика, а средний слой Al практически не деформируется. E' обоих типов образцов практически не изменяются до температуры 120°C, а затем монотонно уменьшаются с увеличением температуры.

Для расчета динамических модулей трехслойных композитов использованы простейшие модели, где необходимо знать характеристики компонентов и их объемное содержание. Объемное содержание металла ($\phi_{мет}$) и органопластика ($\phi_{орг}$) определялись на основе формулы связывающей объемное содержание срединного слоя и плотностей композита и компонентов [2]

$$\varphi_{\text{внутр}} = \frac{\rho_{\kappa} - \rho_{\text{внешн}}}{\rho_{\text{внутр}} - \rho_{\text{внешн}}} \quad (8.8)$$

где $\rho_{\kappa}, \rho_{\text{внешн}}, \rho_{\text{внутр}}$ - плотности композита, внешнего и внутреннего слоев сэндвича соответственно.

Тогда объемное содержание внешних слоев можно определить по формуле

$$\varphi_{\text{внешн}} = 1 - \varphi_{\text{внутр}} \quad (8.9)$$

Аналогичные величины можно рассчитать, исходя из толщин слоев сэндвича, определяемые микроскопическим методом:

$$\varphi_{\text{мет}} = \frac{\sum_i h_{\text{мет}}}{\sum_i h_{\text{орг}} + \sum_i h_{\text{мет}}} \quad (8.10)$$

$$\varphi_{\text{орг}} = \frac{\sum_j h_{\text{орг}}}{\sum_j h_{\text{орг}} + \sum_j h_{\text{мет}}} \quad (8.11)$$

Эти данные представлены в таблицах 1 и 2. Значительное расхождение между $\varphi_{\text{мет}}$ и $\varphi_{\text{орг}}$, определенные обоими методами для системы органопластик + металл + органопластик, по-видимому, связано с неточностью определения толщины.

Для расчетов трехслойных композитов использовано правило аддитивности свойств композита [2].

1. Прямое правило смесей:

$$E_{\kappa} = E_{\text{мет}} \cdot \varphi_{\text{мет}} + E_{\text{орг}} \cdot \varphi_{\text{орг}} \quad (8.12)$$

2. Обратное правило смесей:

$$\frac{1}{E_{\kappa}} = \frac{\varphi_{\text{мет}}}{E_{\text{мет}}} + \frac{\varphi_{\text{орг}}}{E_{\text{орг}}} \quad (8.13)$$

3. Формула, учитывающая наличие вкладов компонентов сэндвича в формирование свойств композита вследствие неоднородности напряжений и деформаций по сечению образца при изгибе [1,2]:

$$E_{\kappa} = E_{\text{внутр}} \cdot \varphi_{\text{внутр}}^3 + E_{\text{внешн}} (1 - \varphi_{\text{внутр}}^3) \quad (8.14)$$

К недостаткам такого рода расчетов нужно отнести то, что эти расчеты являются, в основном, качественными. Этим, по-

видимому, объясняются значительные расхождения расчетов по этим моделям и экспериментам (табл.8.3).

Ввиду качества таких расчетов вместо статических модулей упругости нами использованы динамические модули упругости, определяемые методом вынужденных изгибных резонансных колебаний.

Особенно большие расхождения расчетов и эксперимента наблюдаются для металлоорганопластика, в котором поверхностные слои являются органопластиком (табл. 8.3). Близким к экспериментальным для этой системы являются расчеты по формулам (8.14) и (8.13).

В этом расхождение составляют величину 50÷70%.

Обобщая, можно отметить, что для МОП с поверхностными слоями органопластика приемлемой для расчетов является формула:

$$E'_k = E'_{мет} \cdot \varphi_{мет}^3 + E'_{орг} \cdot (1 - \varphi_{мет}^3) \quad (8.15)$$

Расчеты динамического модуля упругости по формулам (8.12-8.14) показывают, что наименьшее расхождение с экспериментом дает расчет характеристики на основе обратного правила смесей (ф. 8.13). В этом случае расхождение не превышает 34%.

Самую большую ошибку при расчетах для системы металл +органопластик +металл дает формула (8.14), в то время как расчеты по этой формуле дают наименьшие ошибки для системы органопластик +металл +органопластик.

По-видимому, это связано с различием вклада в формирование упругих свойств композита поверхностных слоев с различными модулями, в частности, металлических пластин и слоев органопластика, подвергающихся максимальным деформациям растяжения и сжатия при изгибе.

Можно заключить, что для расчета композитов типа металл + +органопластик + металл оптимально использование обратного правила смесей (ф.8.13).

Основными причинами больших расхождений расчетов и эксперимента могут быть следующие факторы: а) возникновение граничных (межфазных) слоев на границах: металл-полимер, органическое волокно-полимер, со свойствами, отличающимся от таковых для исходных компонентов вследствие их адгезионного взаимодействия; б) увеличение дефектности компонентов в усло-

виях высоких температур и давлений формования композита, приводящее к ослаблению упругости материала; в) наличие внутренних напряжений, возникающих в этих системах вследствие различия температурных коэффициентов линейного и объемного расширения полимера, металла и органического волокна, приводящее при определенных условиях к расслоению материала, что экспериментально наблюдалось для некоторых исследованных систем в области перехода полимерной матрицы из стеклообразного в высокоэластическое состояние; г) отсутствие в расчетах учета вклада сдвиговых напряжений и деформаций, возникающих при изгибе материала, особенно в том случае, когда срединным слоем является органопластик с низким значением модуля сдвига; д) различие толщин исходных компонентов металла и органопластика ($h \approx 0,2 \div 0,3 \text{ мм}$) и ($h \approx 1 \div 1,5 \text{ мм}$) композита, приводящее к завышению экспериментально определяемых величин динамических модулей упругости для тонких компонентов металла и органопластика и занижению E' для более толстых трехслойных металлоорганопластиков.

В дальнейшем расчеты можно было бы провести, используя представления термовязкоупругости и более совершенные модели, учитывающие наличие граничных слоев.

Таблица 8.3

Расчет упругих свойств слоистых композитов

$$E'_k = 6,0 \cdot 10^{10} \text{ Па}; E'_{\text{орг}} = 3,0 \cdot 10^{10} \text{ Па}; \rho_{\text{мет}} = 2,74 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3; \\ \rho_{\text{орг}} = 1,41 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$$

№	Формула расчета	Объемное содержание компонентов		Расчетная величина $E' \cdot 10^{-10} \text{Па}$	
		По плотности ρ	По толщине h	по ρ	по h
МОП: Al+ОП+ Al ($\rho_{\text{к}} = 2,39 \cdot 10^3 \text{кг/м}^3$)					
1	$E'_{\text{к}} = E'_{\text{мет}} \cdot \varphi_{\text{мет}} + E'_{\text{орг}} \cdot \varphi_{\text{орг}}$	$\varphi_{\text{мет}} = 0,74$ $\varphi_{\text{орг}} = 0,26$	$\varphi_{\text{мет}} = 0,76$ $\varphi_{\text{орг}} = 0,24$	5,2	5,3
2	$1/E'_{\text{к}} = \varphi_{\text{мет}}/E'_{\text{мет}} + \varphi_{\text{орг}}/E'_{\text{орг}}$			4,8	4,8
3	$E'_{\text{к}} = E'_{\text{орг}} \cdot \varphi_{\text{орг}}^3 + E'_{\text{мет}} \cdot (1 - \varphi_{\text{орг}}^3)$			6,0	6,0
4	Эксперимент			3,6	3,6

МОП: ОП+АІ+ОП ($\rho_k = 1.70 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$)					
1	$E'_k = E'_{\text{мет}} \cdot \varphi_{\text{мет}} + E'_{\text{орг}} \cdot \varphi_{\text{орг}}$	$\varphi_{\text{мет}} = 0,22$ $\varphi_{\text{орг}} = 0,88$	$\varphi_{\text{мет}} = 0,45$ $\varphi_{\text{орг}} = 0,55$	3,7	4,3
2	$1/E'_k = \varphi_{\text{мет}}/E'_{\text{мет}} + \varphi_{\text{орг}}/E'_{\text{орг}}$			3,4	3,9
3	$E'_k = E'_{\text{мет}} \cdot \varphi_{\text{мет}}^3 + E'_{\text{орг}} \cdot (1 - \varphi_{\text{мет}}^3)$			3,0	3,3
4	эксперимент			2,0	2,0

Для МОП с поверхностными слоями ОП приемлемой для расчетов является формула (8.15). Расчеты динамического модуля упругости "сэндвича" типа АІ+ОП+АІ показывают, что наименьшее расхождение с экспериментом дает расче

Литература

1. Липатов Ю.С. Физическая химия наполненных полимеров. - М.: Химия, 1997. - 245с.
2. Нильсен Л. Механические свойства полимеров и полимерных композиций. - М.: Химия, 1978. - 312 с.
3. Олейник Э.Ф., Соломатина О.Б., Акопян Е.Л., Руднев С.Н., Назаренко С.И., Ениколопан Н.С. Влияние условий образования полимера на температуру его стеклования//Химическая физика. - 1984. - Т.3. - № . С.885-893.
4. Грибальников А.С., Машинская Г.П., Железина Г.Ф., Зиневич О.М., Деев И.С. Межслойная трещиностойкость гибридного композиционного материала алор//Механика композитных материалов. - 1994. - Т.30.- №2. - С. 196-208.
5. Сандецки Дж. Механика композиционных материалов. - М.: Мир, 1978. - 563с.
6. Промышленные полимерные композиционные материалы/Под ред. Ричардсона. - М.: Химия, 1988. - С. 180-314.

ГЛАВА 9. РЕЛАКСАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА И СТРУКТУРА ПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ

9.1. Релаксационные свойства и структура полимерных нанокomпозитов на основе модифицированных органоглин

Расширение ассортимента полимерных материалов за счет модификации их свойств является проблемой материаловедения и новых областей техники широко известно, что влияние различных наноразмерных наполнителей в полимерной матрице композиционных материалов позволяет получить комплекс новых физико-механических свойств. поэтому актуальность создания и исследования новых нанокomпозиционных материалов не вызывает сомнений [1, 2, 3].

Добавление слоистосиликатного наполнителя (органоглины), уже при небольших содержаниях (до 5 масс.%) в полимерной матрице приводит к улучшению физико-механических свойств [4].

Разработка новых слоистосиликатных нанокomпозитов на основе полиолефинов позволит расширить область их применения в качестве конструкционных материалов с повышенными физико-механическими свойствами (жесткость, прочность, деформационная теплостойкость, термоустойчивость), а использование же отечественной органоглины, значительно понизит их стоимость.

Выбор в качестве модификаторов нанонаполнителя гуанидин содержащих соединений продиктован следующими соображениями. Во-первых, наличие в них четвертичных аммониевых катионов гуанидина открывает возможность ионного обмена с межслоевыми неорганическими катионами монтмориillonита (органоглины). Во-вторых, активные функциональные группы гуанидинсодержащих солей винилового ряда будут способствовать повышению их адгезии к монтмориillonиту, что необходимо для формирования органофильных слоев, обеспечивающих термодинамическую совместимость глины с неполярными молекулами полиолефинов. Кроме того, как известно гуанидин $(H_2N)_2C=NH$ и его производные экологически безопасны и широко используются для получения биологически активных, термоустойчивых, огнестойких материалов. В таблице 9.1 представлены некоторые характеристики рассматриваемых органоимодификаторов.

Наноккомпозиты получали путем смешения в расплаве полиэтилена низкого давления марки 2НТ 22-12 и органоглин различного состава (таблица 9.1) в количестве 3-7 % от массы ПЭ на двухшнековом экструдере при температуре 190°C.

В качестве наполнителей использовали природную Ca^{2+} -форму монтмориллонита (месторождения Герпегеж, Россия, Кабардино-Балкарская Республика) с толщиной частиц от 1 до 5 нм, длиной от 100 до 200 нм, катионнообменной емкостью 95 мг-экв/100 г глины и активированную Na^{+} -форму монтмориллонита (Na^{+} -ММТ), приготовленную из Ca^{2+} -формы монтмориллонита; наличие катионов Ca^{2+} контролировали по полосам поглощения в ИК-спектрах, характерным для кальцита. В качестве органоимодификаторов монтмориллонита использовали акрилат и метакрилат гуанидина, которые предварительно синтезировали по методике, приведенной в работе [5].

Органоимодифицированный монтмориллонит получали следующим образом: в водную суспензию природного монтмориллонита добавляли гуанидинсодержащую соль в концентрации 10 % от массы монтмориллонита и перемешивали 2 часа. Полученную органоглину отфильтровывали, промывали дистиллированной водой многократной декантацией и высушивали при комнатной температуре.

Эффективность обработки монтмориллонита акрилатом и метакрилатом гуанидина контролировали по данным рентгеновской дифрактометрии на автоматизированном дифрактометре ДРОН-6 (36кВ, 20мА, $\lambda\text{SiK}_{\alpha}$, графитовый монохроматор на вторичном пучке, съемка по Бреггу-Брентано в интервале углов 2θ от 2 до 30°, шаг 0,05°, скорость сканирования 1град/мин). Увеличение базального пространства между алюмосиликатными слоями монтмориллонита после их обработки гуанидинсодержащими солями определяли по смещению рефлекса (001) в сторону малых углов Θ . Так на дифрактограмме монтмориллонита (органоглины) это смещение происходит от $2\Theta = 7,5^{\circ}$ для исходного ММТ до $2\Theta = 4,9^{\circ}$ при внедрении гуанидинсодержащей соли в ММТ, что свидетельствует об его органоимодификации.

Релаксационные свойства наноккомпозитов исследованы методом динамического механического анализа в режиме изгибных резонансных колебаний [6]. Структуру и свойства наноккомпозитов

изучали с использованием методов дифференциально-сканирующей калориметрии на дифференциально-сканирующем калориметре DSC4000 с автоматической сменой образцов Perkin Elmer (США), растровой электронной микроскопии на сканирующем электронном микроскопе высокого разрешения с автоэмиссионным катодом JSM-7500 F фирмы JEOL (Япония) в режиме низкоэнергетических вторичных электронов, поскольку этот режим обеспечивал наиболее высокое разрешение (при энергии первичного пучка 1 кэВ разрешение составляло 1.5 нм, при 5 кэВ – 1 нм), трансмиссионной электронной микроскопии на просвечивающем электронном микроскопе Hitachi H-800 (Япония).

На рис. 9.1 и 9.2 представлен динамический модуль упругости нанокомпозитов ПЭНД - органоглина в зависимости от содержания органоглины различного состава. Как видно из рис. 9.2 модуль упругости полученных нанокомпозитов превосходит модуль ненаполненного матричного полиэтилена почти во всех случаях. Наибольшие значения динамического модуля упругости наблюдаются в случае использования в качестве органо модификатора акрилата гуанидина. Внедрение совместителя Compoline (компа- лайна – полиэтилена, модифицированного малеиновым ангидридом) марки CO/LL 05 производства Auserpolimeru s.r.l., плотностью 0,920г/см³ и показателем текучести расплава 0,8 г/10мин (190 °С.16кг) в образец с пороговым значением содержания модификатора (7%) интересен для дальнейших исследований. «Пороговое содержание модификатора» означает содержание модифицированной глины, при котором происходит заметное снижение физико- механических показателей композитов. В данном случае этот эффект наблюдается при наполнении более 7 % приводит, что связано с переходом эксфолиированной структуры к интеркалированной. Кроме того при более высоком наполнении формируются агломераты, образование которых было доказано методом растровой электронной микроскопии (рис. 9.9г). Существование зависимости «скачка» от процентного содержания количества компа- лайна, зависимость изменения динамического модуля упругости от добавления в образцы с отличным от порогового содержания модификаторов, а также качественная оценка этого эффекта, остаются открытыми. Наше же предположение связано с интеркалированными и эксфолиированными структурами, т.е силикатными

пластинами. Если компалайн вступает в связь с эксфолиированной “пластиной” (при пороговой концентрации), то происходит повышение значений динамического модуля упругости, а если с интеркалированной областью, то спад. В нашем случае явно выраженного скачка динамического модуля упругости не наблюдается.

При этом прочность при растяжении и относительное удлинение при разрыве снижаются незначительно.

Различие в характере влияния на свойства полиэтилена монтмориллонита, модифицированного акрилатными и метакрилатными производными гуанидина можно объяснить большим сродством этиленовых фрагментов акрилата гуанидина с макромолекулой полиэтилена и формированием более высокого уровня адгезионного взаимодействия между ними. Данное предположение подтверждается также тем, что в случае использования для органоимодификации ММТ гуанидинсодержащих солей с неорганическим анионом (карбоната гуанидина и аминогуанидина) не происходит существенного изменения модуля упругости нанокомпозитов.

Из данных рис. 9.1, 9.2 следует, что зависимость упругих показателей от состава и содержания органоглины в ПЭНД носит экстремальный характер. Например при введении 3% масс органоглины с АГ в полиэтилен наблюдается значительное возрастание динамического модуля упругости, а при дальнейшем увеличении содержания наполнителя с увеличением в ПЭНД процентного состава органоглины (об.гл+10%АГ) модуль упругости образцов уменьшается (рис. 9.2) относительно образца с 3% составом органоимодификатора.

При том же содержании (3%) монтмориллонита, модифицированного МАГ значительного увеличения модуля упругости не наблюдается. Улучшение показателей для органоглины с МАГ наблюдается при содержании 7%.

Очевидно, что пороговая концентрация, при которой органоимодифицированный слоистый силикат способен распределиться на наномерном уровне в полимере данной природы зависит от природы органоимодификатора.

Как известно, разделение кристаллитов монтмориллонита на элементарные пакеты, а затем и на монослой сопровождается

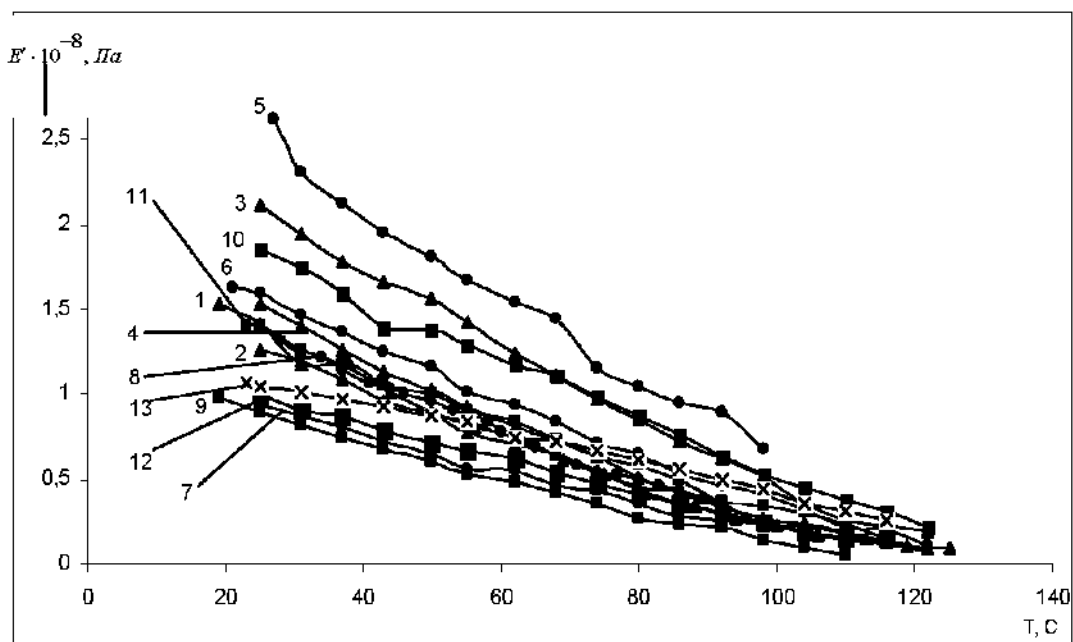


Рис. 9.1. Температурная зависимость динамического модуля упругости нанокompозитов ПЭНД от наполнителя и его содержания ММТ-МАГ - 3% (1), 5% (2), 7% (3), 7%+компалайн (4); ММТ-АГ - 3% (5), 5% (6), 7% (7), 7%+компалайн (8); ММТ- М(АМГ) - 3% (9), 5% (10), 7% (11), 7%+компалайн (12) и ПЭНД (13).

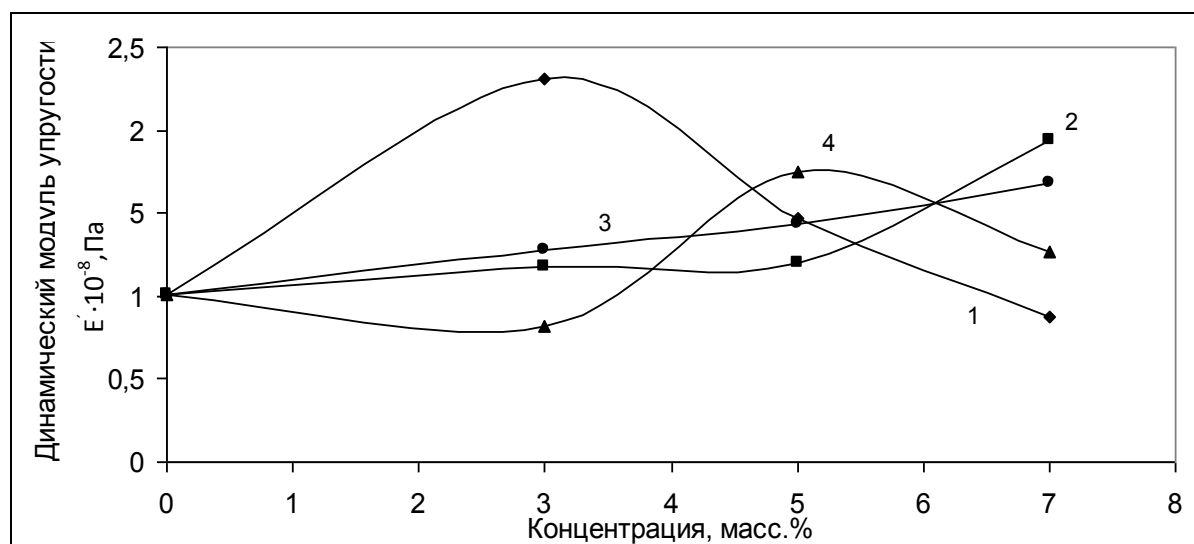


Рис. 9.2. Зависимость динамического модуля упругости НК при 20⁰С от состава и содержания органоглин: ПЭНД+ММТ-АГ (1), ПЭНД+ММТ-МАГ (2), ПЭНД+ММТ-меланин (3), ПЭНД+ММТ-М(АМГ) (4).

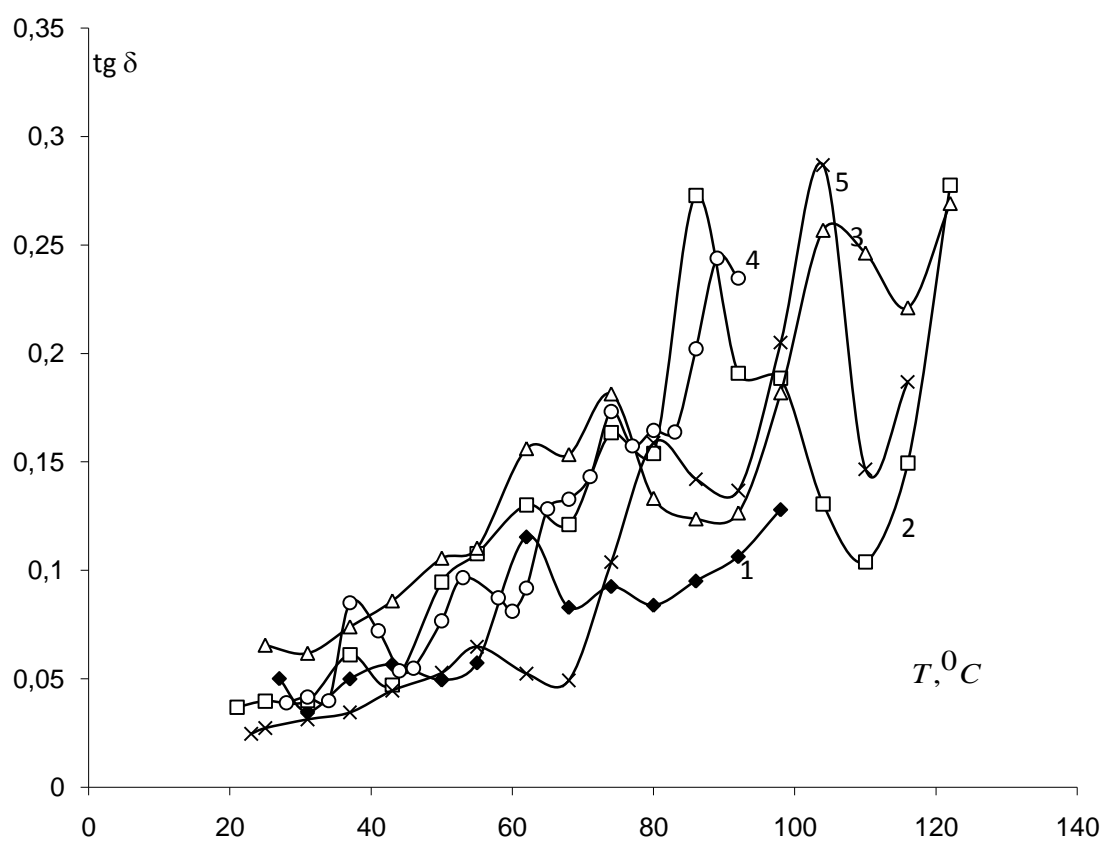


Рис. 9.3а. Температурная зависимость $\text{tg } \delta$ ПЭНД (5) и нанокомпозитов на основе органоглин (об.гл+10%АГ): ПЭНД+3% АГ (1), ПЭНД+5% АГ (2), ПЭНД+7% АГ (3), ПЭНД+7% АГ + 10% компалайн (4).

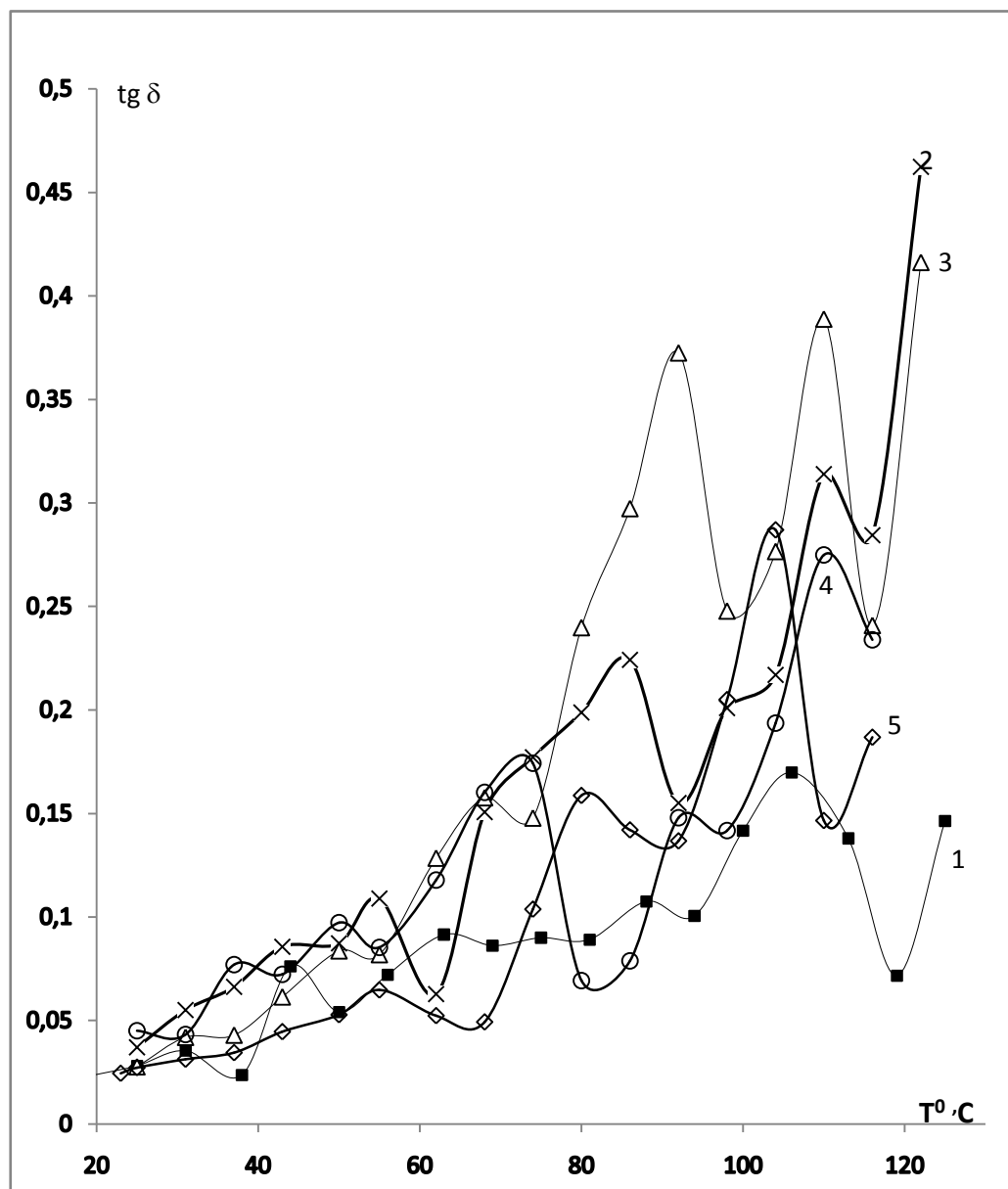


Рис. 9.36. Температурная зависимость $\text{tg } \delta$ ПЭНД (5) и нанокомпозитов на основе органоглин (об.гл+10%МАГ): ПЭНД+3% МАГ (1), ПЭНД+5% МАГ (2), ПЭНД+7% МАГ (3), ПЭНД+7% МАГ + 10% компалайн (4)

увеличением степени анизодиаметрии, что обеспечивает более высокие механические характеристики по сравнению с материалом, в полимерной матрице которого содержатся кристаллиты глины. Падение показателей с ростом количества органоглины может быть связано с неравномерным распределением нанонаполнителя в полимерной матрице. Это подтверждается возрастанием фона механических потерь и интенсивности максимумов релаксационных переходов (рис. 9.3а, 9.3б, 9.4) нанокомпозитов по сравнению с исходным полимером

Исследование релаксационных спектров трех серий образцов НК в состав которых входит: 1 АГ, 2 МАГ, 3 М(АМГ) показало:

Для серии образцов ПЭНД с внедрением нанонаполнителя - (органомодифицированной глины - акрилат гуанидина) характеристики релаксационного спектра изменяются. Для образцов ПЭНД+ММТ-АГ наблюдается следующее поведение (рис. 9.3а, кривые 1,2,3,4.): внедрение 3% органоглины (в данном случае об. гл.+10%АГ) уменьшает потери во всей области температур. Интенсивность релаксационного процесса резко уменьшается.

Наблюдается только один «крупный» максимум (62°C); внедрение 5% органоглины приводит к резкому увеличению интенсивности максимумов механических потерь в области до 86°C , далее интенсивность резко падает; 7% органоглины интенсивность потерь также увеличилась; внедрение в 7% органоглины и 10 % компалайна в композите, вносит свою коррективу. Необходимо отметить, что при температуре выше 96°C образец с компалайном размягчается и теряет форму. Во всех измерениях максимальная температура, при которой еще возможно было производить исследования, едва достигала 96°C , в то время как с другими образцами можно было работать и при 125°C .

Что касается образца с добавлением компалайна, то наблюдается дополнительный максимум, как мы предполагаем связанный с образованием межфазного слоя на основе компалайна [7,8]

Для образцов нанокомпозита ПЭНД, полученного введением нанонаполнителя (органомодифицированной глины-метакрилат гуанидина) характерно следующее поведение (рис. 9.3б., кривые 1,2,3,4): введение 3% органоглины, уменьшает механические потери на всем интервале температур, интенсивность релаксационных переходов также уменьшается; введение 5% органоглины

приводит к увеличению интенсивности релаксационных переходов и смещению их в область высоких температур; при добавлении 7% органической глины также наблюдается увеличение интенсивности релаксационных α , α' , λ переходов и их существенное смещение в область высоких температур; добавление 10 % компалайна в нанокомпозит приводит к смещению по температурной шкале, но интенсивность по сравнению с предыдущим образцом существенно ниже. Согласно классификации релаксационных переходов [7, 9] можно предположить, что α процесс может быть обусловлен размораживанием сегментальной подвижности в аморфных областях ПЭНД. Релаксационный α' переход нами связывается с возникновением молекулярной подвижности в граничных областях полимерной матрицы на границе с нанонаполнителем, который возникает вследствие взаимодействия поверхности нанонаполнителя с полимерной матрицей и ограничением конформационного набора полимерных цепей вблизи твердой поверхности. Высокотемпературный λ – переход, по-видимому, можно отнести к релаксационным переходам в упорядоченных микрообластях на границе аморфной и кристаллических фаз ПЭНД и началом плавления кристаллических областей (табл. 9.3).

Для серии образцов ПЭНД с внедрением нанонаполнителя - (органомодифицированной глины-метакрилат амингуанидина) зависимость тангенса угла механических потерь от температуры изменяется следующим образом.

В образцах с 3%(об.гл+10% М(АМГ)) в отличие от ПЭНД+3%(об.гл.+10% МАГ) и ПЭНД+3%(об.гл+10%АГ) при внесении в матрицу полиэтилена 3%(об.гл+10% М(АМГ)) не наблюдается уменьшения потерь во всей области температур, т.е не наблюдается уменьшения интенсивности релаксационного процесса как это было в случаях с образцами МАГ и АГ при той же малой концентрации, более того даже величина максимумов превышает значения образцов с 5%, 7% и 7% с компалайном (10% в композите), также максимум смещается в сторону низких температур.

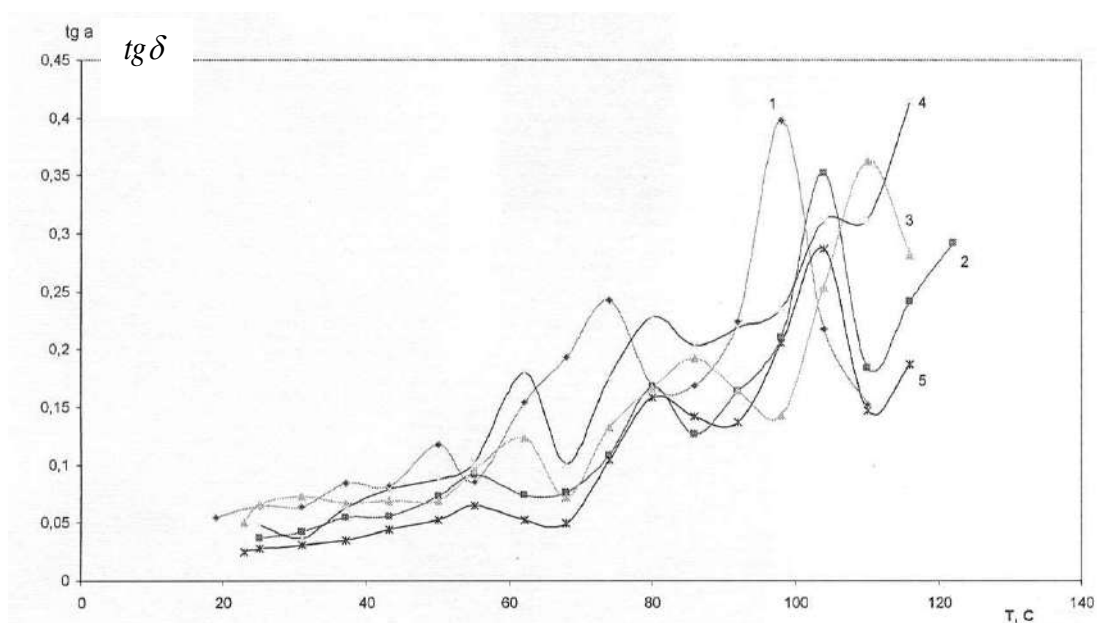


Рис. 9.4. Температурная зависимость $\text{tg } \delta$ ПЭНД (5) и нанокompозитов на основе органоглины (об.г.л+10%М(АМГ)); ПЭНД+3% органоглины (1), ПЭНД+5% органоглины (2), ПЭНД+7% органоглины (3), ПЭНД+7% органоглины + 10% компалайн (4)

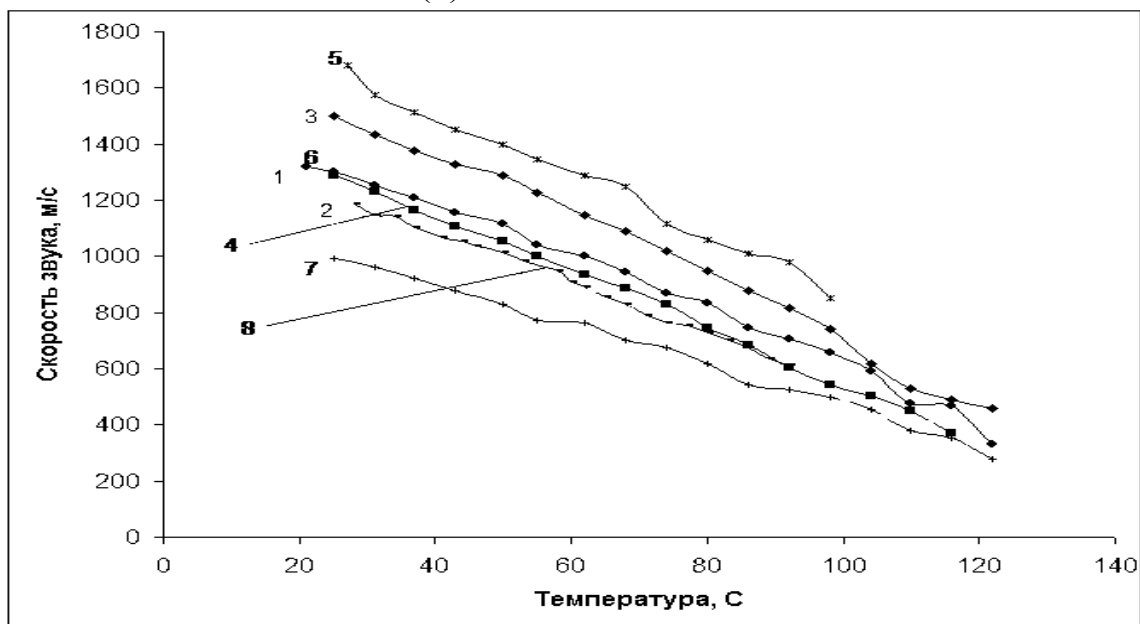


Рис. 9.5. Температурная зависимость скорости звука нанокompозитов от содержания и состава нанонаполнителя: ММТ-МАГ - 3% (1), 5% (2), 7% (3), 7%+компалайн (4); ММТ-АГ - 3% (5), 5% (6), 7% (7), 7%+компалайн (8)

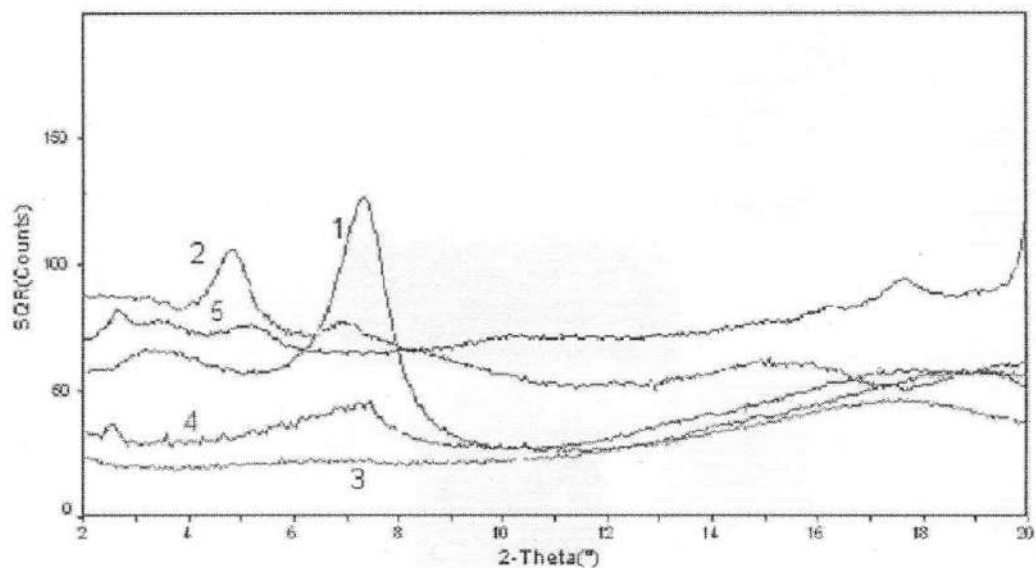


Рис. 9.6. Дифрактограммы: 1 – ММТ; 2 – ММТ модифицированный акрилатом гуанидина; 3- исходный ПЭНД; 4 - ПЭНД+3% органоглины; 5 - ПЭНД+7% органоглины.

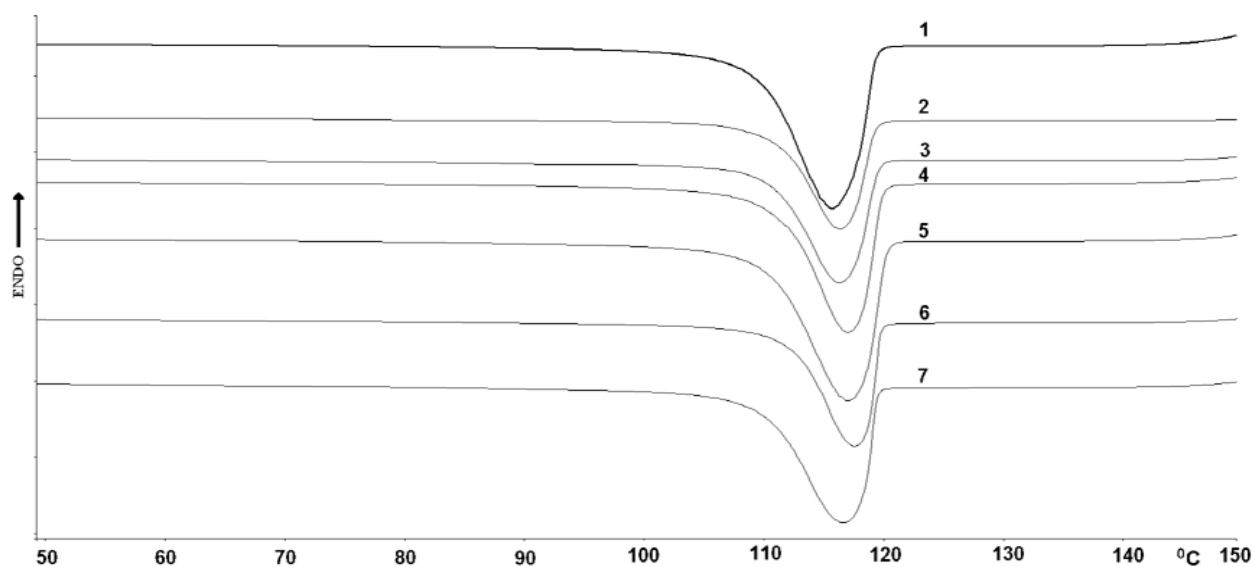


Рис. 9.7. ДСК образцов: 1 – исходный ПЭ; 2- ПЭ+3%ММТ+10%АГ; 3-ПЭ+3%ММТ+10%МАГ;4-ПЭ+5%ММТ+10%АГ;5ПЭ+5%ММТ+10%МАГ; 6- ПЭ+7%ММТ+10%АГ+10% К; 7- ПЭ+7%ММТ+10%МАГ+10%К

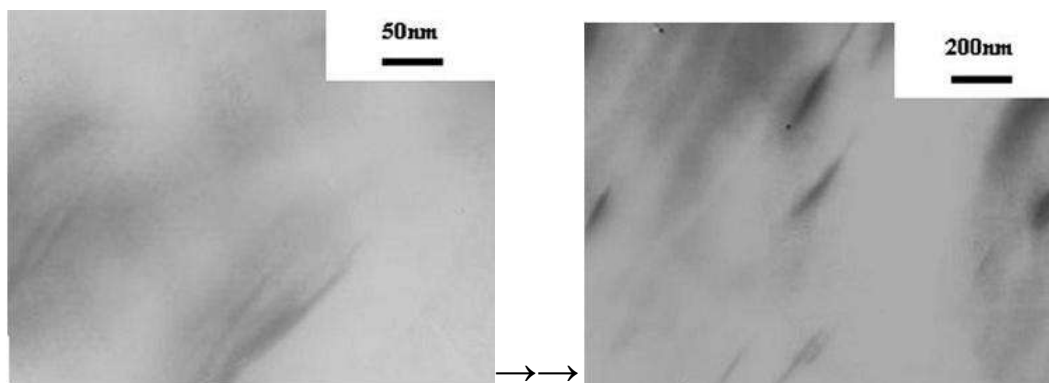


Рис. 9.8. Микрофотографии нанокompозита ПЭНД+5% органоглины, полученные трансмиссионной электронной микроскопией

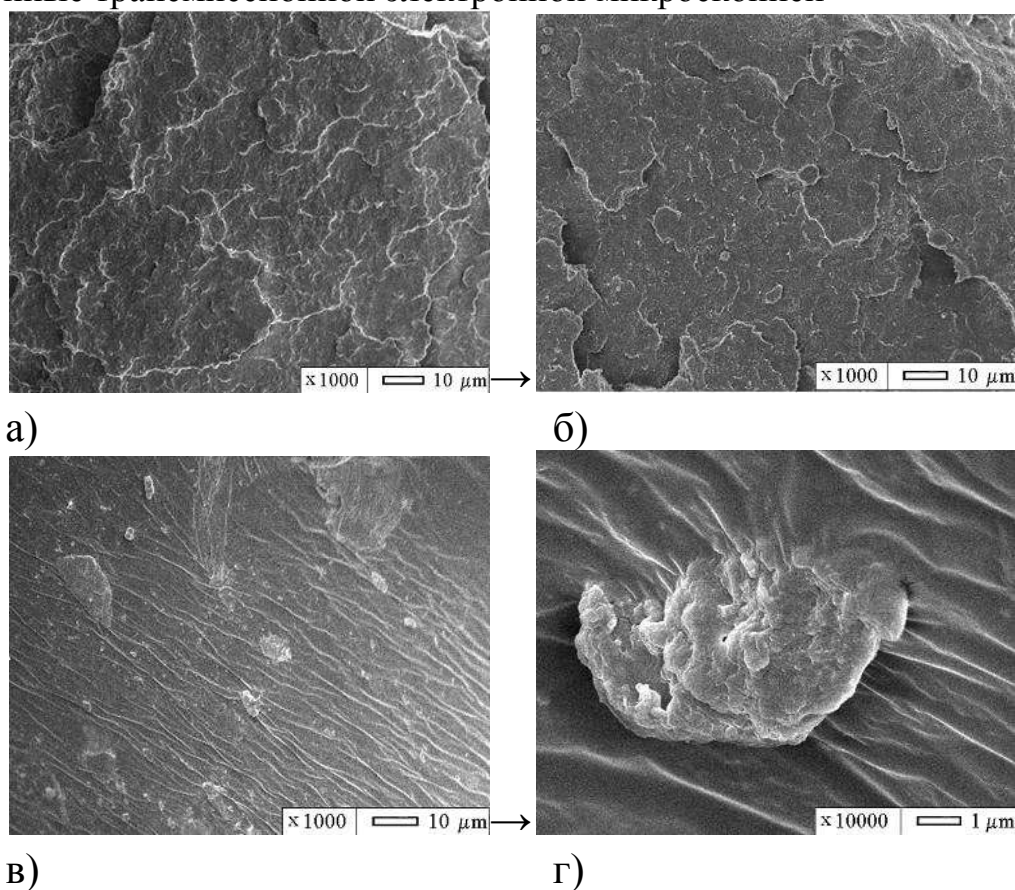


Рис. 9.9. Микрофотографии нанокompозитов, полученные растровой электронной микроскопией: а) ПЭНД; б) ПЭНД+ 3% органоглины; в) ПЭНД+ 7% органоглины; г) агломерат наноразмерной частицы органоглины

В образцах с 5%(об.гл+10%М(АМГ)) по сравнению с ПЭНД возрастание и убывание максимумов происходит практически при тех же температурах, что и ПЭНД.

В образцах же с содержанием 7%(об.гл+10%М(АМГ)) амплитуда максимумов механических потерь по сравнению с 5% содержанием смещена в сторону высоких температур, а интенсивность потерь выше.

Внедрение компалайна в 7% образец 7%(об.гл+10%М(АМГ))+К смещает максимум $tg\delta$ к более высоким температурам, интенсивность также возрастает, появляется дополнительный максимум, но ввиду температурной неустойчивости образца не удалось зафиксировать основной максимум который предполагалось обнаружить в пределах 125-140 С.

В таблице 9.2 приведены некоторые физико-механические характеристики исследованных образцов.

Можно отметить уменьшение интенсивности $tg\delta(T)$ нанокompозита при малых концентрациях нанонаполнителя (3%) по сравнению с исходным ПЭНД, что свидетельствует о более плотной упаковке полимерных цепей в нанокompозите и о возможности более равномерного распределения нанонаполнителя в полимерной матрице. Образцы с 5% и 7% органоглины отличаются меньшей однородностью, о чем говорят два и более пика механических потерь при 80 – 120⁰С и увеличение интенсивности релаксационных переходов. Сравнение вязкоупругих свойств нанокompозитов серии с метакрилат гуанидином (ПЭНД+ММТ-МАГ) показало, что наибольшей упругостью обладают композиции с 5% и 7% органоглины (рис. 9.1 кривые 6 и 7) [2].

У образца с комполайном (рис. 9.3б, кривая 4) также как и в серии с АГ наблюдается дополнительный релаксационный процесс при (92⁰С), по-видимому, связанный именно с внедрением компалайна, следовательно, возникновением дополнительного межфазного слоя. Множественные переломы на кривых тангенса потерь нанокompозитов и исходного полимера в области температур от комнатных до 50⁰С возможно связаны с наличием влаги в образцах. Для обоснования этого тезиса необходимо провести дополнительные исследования.

Сравнение величин скоростей звука исходного полимера и нанокompозитов на его основе (рис. 9.5) свидетельствуют о том,

что с увеличением процентного содержания нанонаполнителя скорость звука проходит через максимум.

Интересным при рассмотрении модуля упругости и скорости звука является тот факт, что для данных образцов не наблюдается резких спадов, характеризующих переход из одного физического состояния в другое (из высокоэластического в вязкотекучее состояние), которые наблюдаются у макрокомпозиционных материалов (из стеклообразного в высокоэластическое и далее в вязкотекучее состояние) [7,9,10].

Наличие нескольких релаксационных переходов в нанокompозите свидетельствует о существовании областей, в которых проявляется эффективная подвижность сегментов, находящихся в данном слое. Разная масса и структура этих фрагментов является причиной мультиплетности главного релаксационного перехода. Это же в свою очередь указывает на квазимногоструктурную модель аморфной фазы особенно в образцах с большим содержанием монтмориллонита.

Смещение максимумов $tg\delta$ нанокompозита в сторону высоких температур и некоторое возрастание величины тангенса угла механических потерь при изменении концентрации объясняются изменением межкомпонентного взаимодействия. Какое именно изменение оказывает на глубину взаимодиффузии компонентов до конца не ясно. Также открытым остается вопрос о качественной и количественной оценке величины фона механических потерь и его физической интерпретации.

Исследование релаксационных свойств показало, что органоимодификатор вносит значительный вклад в изменение релаксационных и структурных свойств полимерного нанокompозиционного материала.

Проведенный рентгеноструктурный анализ (рис. 9.6), на основе которого можно сказать, что внедрение в межслоевые галереи монтмориллонита гуанидосодержащей соли АГ приводит к смещению пика на дифрактограмме в малоугловую область.

На дифрактограмме (рис. 6) для исходного ММТ наблюдается характерный пик в области $2\Theta = 7,5^\circ$ (кривая 1). Внедрение в межслоевые галереи ММТ гуанидинсодержащей соли АГ приводит к смещению пика в малоугловую область $2\theta = 4,5^\circ$ (кривая 2). При введении этой же органоглины в ПЭ в количестве 3 % (масс.),

пик характерный для органоглины отсутствует, что говорит о получении эксфолиированного нанокompозита. При более высоких степенях наполнения ПЭНД 7 % (масс.) появляется небольшой пик в области $2\Theta = 2,5^\circ$, что свидетельствует о формировании смешанной структуры, содержащей как интеркалированные, так и эксфолиированные силикатные пластинки (кривая 5). Это подтверждается и электронно-микроскопическими исследованиями, что может свидетельствовать о наличии пороговой концентрации наполнителей (рис. 9.9г), приводящих к формированию сложных агрегированных структур [11].

Исследование поверхности нанокompозитов на основе ММТ и его модифицированных форм методом рентгеновских дифрактограмм при сканировании в контактном режиме показало изменение морфологии после органоимодификации.

Характер влияния на свойства полиэтилена монтмориллонита, модифицированного акрилатными и метакрилатными производными гуанидина изучен методом ДСК. По ДСК-термограммам определены температуры и энтальпии плавления композитов на основе ПЭНД, модифицированного органоглинами различного состава, и пересчитанные на чистый ПЭНД (рис. 9.7, табл. 9.3).

Результаты исследований, приведенные на рис. 9.7 показали, что как чистый ПЭ, так и все наполненные образцы даже при высоких концентрациях наполнителя имеют практически одинаковую температуру плавления ($125-126^\circ\text{C}$) и температуру кристаллизации ($115-117^\circ\text{C}$).

Снижение энтальпии плавления нанокompозитов свидетельствует об увеличении в объеме материала внутренних механических напряжений и уменьшении степени кристалличности.

Как известно [12], чем больше цепей ПЭ интеркалируют в органоглину (чем больше увеличивается межпакетное расстояние), тем заметнее уменьшается теплота плавления полимера. А в нашем случае наибольшее снижение энтальпии плавления наблюдается в нанокompозитах с монтмориллонитом, модифицированным акрилатом гуанидина, что косвенно подтверждает наше предположение о большем сродстве этиленовых фрагментов акрилата гуанидина с макромолекулой полиэтилена (табл. 9.3). Деформационно-прочностные свойства образцов нанокompозитов с монтмориллонитом, модифицированным акрилатом гуанидина тоже вы-

ше, что также подтверждает формирование более высокого уровня адгезионного взаимодействия между полиэтиленом и органоглинами данного состава.

Можно предположить, что уменьшение энтальпии плавления в нанокompозитах происходит в результате того, что именно такая часть полиэтиленовой матрицы, интеркалированная в межслоевые пространства глины, потеряла способность к кристаллизации.

Как видно из таблицы 9.3, наименьшую энтальпию плавления имеют образцы с комполайном, что свидетельствует о положительном влиянии комполайна на совместимость полиэтилена и органоглины.

Результаты рентгеноструктурного анализа также подтверждены исследованиями полученных нанокompозитов методами трансмиссионной и растровой электронной микроскопии. На рис. 9.8 и 9.9 представлены микрофотографии нанокompозита на основе ПЭНД и ММТ, модифицированного АГ.

Темные линии на трансмиссионных электронных фотографиях соответствуют нанослоям силикатного наполнителя, распределенного в ПЭНД (рис. 9.8).

Результаты исследований просвечивающей электронной микроскопией подтверждают наше предположение о существовании пороговой концентрации, при которой органоимодифицированный слоистый силикат способен распределиться на наномерном уровне в полимерной матрице, образуя нанокompозит эксфолированной структуры. Дальнейшее же превышение порога содержания может приводить к формированию сложной структуры с интеркалированными слоями и агломератами наночастиц органоглины (рис. 9.9).

На основе монтмориллонита российского месторождения и гуанидинсодержащих модификаторов разработаны новые органоглины. Исследованы нанокompозиты на основе ПЭНД и новых органоимодифицированных глин.

Установлено существование множественных (3х и более) релаксационных переходов в нанокompозитах, связанных с гетерогенностью матрицы и возникновением межфазных слоев. Показано, что разработанные гуанидинсодержащие органоглины являются функциональными наполнителями для полиэтилена, способными оказывать эффекты, приводящие к повышению физико-

Таблица 9.1

Структура и некоторые характеристики органо модификаторов ММТ

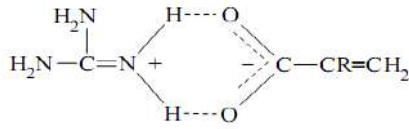
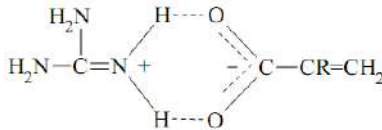
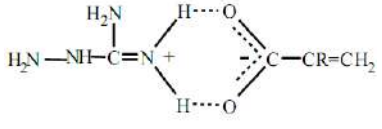
Органо Модификатор	ММ	Т. пл., °С	Структура
Акрилат гуанидина (АГ)	130	175-176	 <p>где R=H</p>
Метакрилат гуанидина (МАГ)	145	161-163	 <p>где R=CH₃</p>
Метакрилат аминогуанидина (М(АМГ))	160	171-173	 <p>где R=CH₃</p>

Таблица 9.2

Некоторые физико-механические характеристики нанокомпози-
зита ПЭНД/ММТ+М(АМГ)

Образцы ПЭНД с разным со- держанием М(АМГ)	Плот- ность, кг/м^ 3	Температура $T_{\alpha},^{\circ}C$			Динамический мо- дуль упругости E' , ГПА		Скорость звука c , м/с	
		T_{α_1}	T_{α_1}	T_{α_2}	При 25 С	При 116 С	При 25 С	При 116 С
3%(об.гл.+ 10% М(АМГ))	919,7	50	74	98	0,89	0,04	987	243
5%(об.гл.+ 10% М(АМГ))	933,4	55	80	10 4	1,86	0,32	141 1	583
7%(об.гл.+ 10% М(АМГ))	915,4	62	86	11 0	1,40	0,14	123 6	410
7%(об.гл.+ 10% М(АМГ))+ 10%К	953,5	62	80		1,09	0,15	102 6	394

Таблица 9.3

**Результаты исследования нанокompозитов
полиэтилен/органоглина методом ДСК**

Образец	$T_{нач.}, ^\circ C$	$T_{пика}, ^\circ C$ плав- лен.	$T_{кон.}, ^\circ C$	$\Delta H,$ Дж/г	$T_{пика}, ^\circ C$ кри- стал.	Сте- пень кри- стал. %
ПЭ экструд.	126	133,4	137,6	161,1	115,7	54,5
ПЭ+7%ггл.+10%МАГ+10%К	125,3	132,8	137,4	112,4	117,6	38,13
ПЭ+7%ггл.+10%АГ+10%К	125,7	131,8	135,0	102,5	116,6	30,8
ПЭ+5%ггл.+10%МАГ	125,6	133,2	137,5	154,4	116,9	52,3
ПЭ+5%ггл.+10%АГ	125,3	132,6	136,6	133,2	117,1	51,9
ПЭ+3%ггл.+10%МАГ	125,4	132,3	136,2	125,0	116,3	43,3
ПЭ+3%ггл.+10%АГ	126,1	133,0	136,8	118,1	116,3	38,03

механических и технологических свойств. Полученные результаты открывают перспективу для создания производства полимерных нанокompозитных материалов на основе отечественных органоглин, способных конкурировать по качеству и цене с зарубежными аналогами.

9.2. Электрические и релаксационные свойства эпоксинанокompозитов на основе двуокиси кремния

Изучение нанокompозитов [16,22,25] становится актуальной научно - фундаментальной и практической задачей, которая важна для выбора технологий и создания нанокompозитов с заданными свойствами. Идет совершенствование известных способов получения нанопорошков, разрабатываются новые электронно-лучевые, механохимические, плазмохимические, золь-гель методы, метод электрического взрыва проводников [15,18,26].

Одними из востребованных наноматериалов являются нанопорошки из диоксида кремния. Лазерная технология получения нанопорошков SiO_2 при атмосферном давлении становится актуальной. В работе [26] предлагаются основы получения SiO_2 испарением кварцевого стекла под действием излучения CO_2 - лазера.

Наночастица SiO_2 занимает большую площадь межфазной поверхности на границе с эпоксидиановой смолой ЭД-20 и свойствами композита с наночастицами SiO_2 будут отличаться от свойств композита с обычными частицами SiO_2 . В работе [13] введением 20 мас.% модифицированных наночастиц SiO_2 в эпоксидную смолу получен нанокомпозит с высокой температурой стеклования ($160 - 170^\circ\text{C}$), чем у полученной при тех же условиях ненаполненной эпоксидной смолы (100°C). Температура стеклования, видимо, увеличивается в результате затруднения сегментальной подвижности полимера.

Полимеры, в основном, являются диэлектриками и в различных физических состояниях могут иметь разные механизмы электропроводности (σ). На температурных зависимостях электропроводности [14,21,24,27] высокоомных полимеров до температуры стеклования наблюдается один наклон, а после этой температуры - другой, то есть имеет место излом, свидетельствующий о смене ионного механизма проводимости на другой.

Электропроводность SiO_2 существенно зависит от температуры [17]. При изменении температуры в интервале $127-395^\circ\text{C}$ σ меняется от 10^{-15} до $10^{-8}\text{Ом}^{-1}\cdot\text{м}^{-1}$. Эпоксидиановые смолы разных марок имеют удельное объемное сопротивление $\rho=(10^{12}-10^{14})\text{Ом}\cdot\text{м}$ [14] при комнатной температуре.

На электропроводность могут влиять также примесные атомы, структурные дефекты, наличие адсорбированной воды. При адсорбции 0.01-0,1% воды [11] электропроводность полистирола, политетрафторэтилена увеличивается почти на три порядка. Электромеханические свойства существенно меняются при введении в полимеры дисперсных и волокнистых наполнителей. Обнаружено резкое возрастание коэффициента анизотропии электропроводности и вязкоупругих свойств эпоксиуглепластиков в области α – релаксации [9].

Электрические и релаксационные свойства эпоксидиановых полимеров и влияние на них нанонаполнителя SiO_2 практически не исследованы. Поэтому в работе проведено исследование электропроводности и релаксационных свойств нанокомпозитов на основе эпоксидианового полимера ЭД-20 и его композиции с содержанием наночастиц: 1.5, 3, 5% SiO_2 в температурном интервале 293-450 К.

Измерение сопротивления образцов проводились тераомметром Е - 6 - I3A [11]. Прибор позволяет измерять сопротивление до $6 \cdot 10^{14}$ Ом. На этом пределе измерения σ проводятся с точностью до 10 %.

Зависимость электропроводности от температуры имеет сложный вид (рис. 9.1). При комнатной температуре проводимость всех образцов составляет 10^{-11} - 10^{-10} Ом $^{-1}$ ·м $^{-1}$. При увеличении температуры проводимость всех образцов увеличивается, достигает максимума (10^{-6} - 10^{-5}) Ом $^{-1}$ ·м $^{-1}$, после чего начинает уменьшаться при дальнейшем увеличении температуры и достигает минимума, а перед началом высокоэластического состояния, уменьшение σ всех образцов происходит примерно на три порядка и становится близким, но не достигает начальной проводимости (рис. 9.10). Температурный интервал максимума для образцов с содержанием SiO $_2$ (3-5%) заключен интервале 28 $^{\circ}$ С, а для исходного ЭД-20 и ЭД-20 + 1.5% SiO $_2$ – 40 $^{\circ}$ С. Наличие этого пика мы связываем с адсорбированными молекулами воды. К такому предположению приходим в связи с тем, что этот пик наблюдается при повышении температуры (рис. 9.10а) и не наблюдается при обратном ходе проводимости, т.е. при понижении температуры. Он восстанавливается через трое суток. Водопоглощение ЭД-20 полимеров, по данным [17] за 24 часа составляет 0,01-0.1 %.

Исследования показали, что на σ чистого ЭД-20 и σ наноккомпозитов ЭД-20 + SiO $_2$ связана с разными механизмами проводимости в стеклообразном и высокоэластичном. При комнатных температурах механизм объемной проводимости во всех образцах, возможно, подавляется поляризационным механизмом проводимости адсорбированных молекул воды. С увеличением температуры происходит десорбция молекул воды, поэтому проводимость уменьшается до проводимости, обусловленной основными носителями тока (ионами разного происхождения). В высокоэластическом состоянии предположительно действует, в основном, ионная проводимость, о чем свидетельствует излом на графиках обратного хода $\lg \sigma(10^3/T)$ (рис. 9.10). При этом число собственных ионов ЭД-20 увеличивается за счет нагревания и за счет носителей тока, поставляемых наночастицами SiO $_2$. Об этом свидетельствует то, что электропроводность образцов для больших концентраций SiO $_2$ возрастает, чем с меньшими концентрациями (рис. 9.10).

В высокоэластическом состоянии при высоких температурах увеличивается подвижность сегментов макромолекул полимерной матрицы, что должно приводить к рассеиванию носителей тока и понижению их подвижности. В этом состоянии число носителей тока разного происхождения нанокомпозитов увеличивается. Чем больше концентрация наночастиц SiO_2 , тем больше носителей тока они поставляют. Поэтому σ образцов с большим содержанием SiO_2 в этой области и во всем интервале температура выше. Электропроводность σ полимеров обычно описывается [27] формулой

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\Delta E / 2KT}$$

(1)

где σ_0 – начальная электропроводность, ΔE – энергия активации, K – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура.

Однако в [14, 27] отмечается, что формула (1) для полимеров с ионной проводимостью при температуре выше температуры стеклования можно рассматривать лишь как опытный параметр, а не как энергию активации.

Нужно отметить, что малые концентрации нанонаполнителя SiO_2 , в частности 1.5%, уменьшают электропроводность композита по сравнению с исходным полимером (рис. 1 кривые 1 - 1', 2 - 2'), в то время как для 3% и 5% SiO_2 наблюдаются большие значения σ .

По расчетам этот параметр для образцов в высокоэластическом состоянии получается одинаковым и равным $\Delta E = 0,41 \text{ эВ}$. Он увеличивается для всех образцов в области ниже температуры излома в стеклообразном состоянии. Для образцов с большими концентрациями SiO_2 $\Delta E' = 1,14 \text{ эВ}$, что значительно больше, чем для исходного полимера и композита с содержанием 1,5% SiO_2 , где $\Delta E = 0,43 \text{ эВ}$.

Измерения проводились методом изгибных резонансных колебаний [6]. Метод позволяет определять скорость звука, динамический модуль упругости E' и тангенс угла механических потерь $\text{tg}\delta$. Температуру стеклования определяли по максимуму тангенса угла механических потерь при нагревании образца.

Установлено, что скорость звука при комнатной температуре уменьшается по мере увеличения концентрации наполнителя SiO_2 . А в высокоэластическом состоянии скорость звука по мере увеличения концентрации возрастает. Обнаружена аномальная зависи-

мость скорости звуковых волн от концентрации наполнителя. Поскольку динамический модуль упругости пропорционален

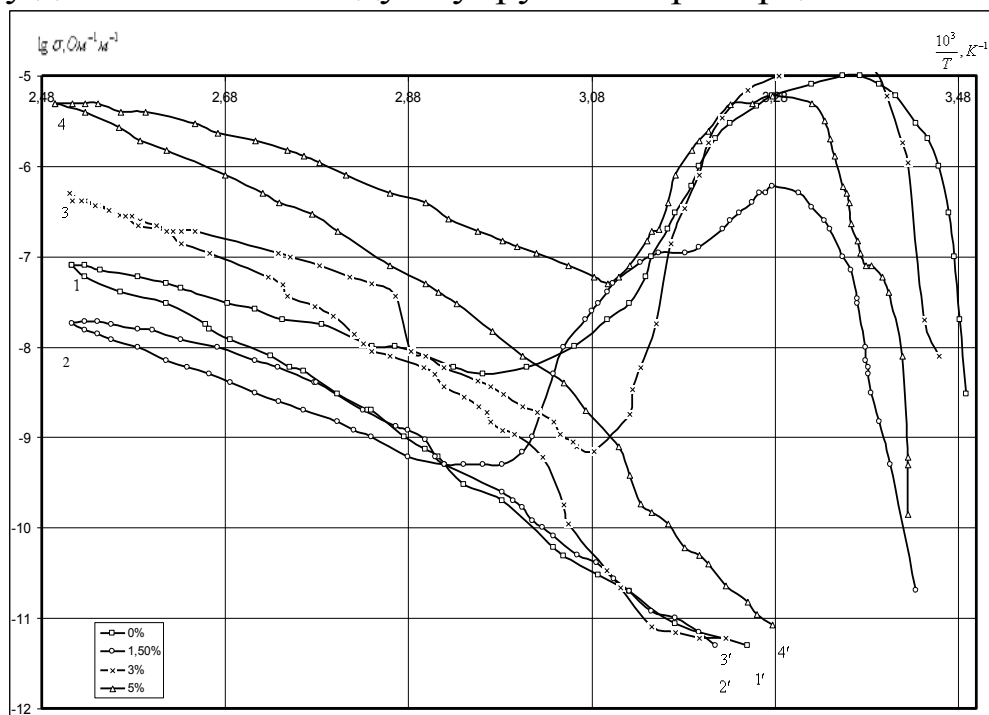


Рис. 9.10. Температурная зависимость электропроводности композитов на основе эпоксидного полимера ЭД-20, наполненного наночастицами SiO_2 : исходного полимера - 1; 1,5 % SiO_2 - 2; 3% SiO_2 - 3 5% SiO_2 - 4 (при прямом измерении с повышением температуры и 1', 2', 3', 4' - при обратном ходе с понижением температуры)

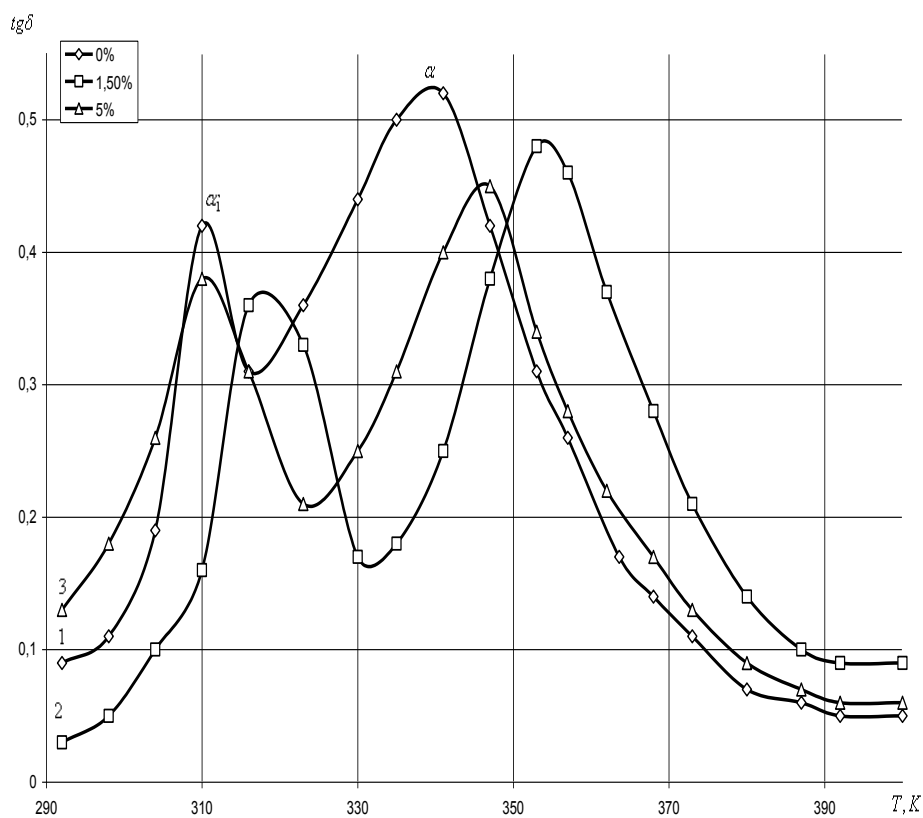


Рис. 9.11. Температурная зависимость тангенса угла механических потерь $\text{tg}\delta$ композитов на основе ЭД-20, содержащего нанонаполнитель SiO_2 : исходного полимера - 1; 1,5% SiO_2 - 2; 5% SiO_2 - 3

квадрату скорости звука, что свидетельствует о том, что упругие свойства в высокоэластическом состоянии композита улучшаются по мере увеличения концентрации наполнителя SiO_2 . По величине $E'_{\text{в.э.л.}}$ можно определить эффективную степень сшивания матрицы композита. Влияние нанонаполнителя SiO_2 на структуру эпоксидного полимера можно рассматривать как появление дополнительных узлов и пространственной сетке химических связей полимерной матрицы. В стеклообразном же состоянии наночастицы способствуют уменьшению степени межмолекулярного взаимодействия полимерных цепей вследствие удаления их друг от друга, приводя к уменьшению скорости звуковых волн при увеличении их концентрации.

На температурной зависимости $\text{tg}\delta$ наблюдаются два максимума для каждого образца, α_1 и α_1' (рис. 9.11). Наличие α_1 и α_1' - процессов релаксации свидетельствует о наличии двухфазной системы нанокомпозита. Процесс α_1 - можно отнести к размораживанию сегментальной подвижности слобосшитой дефектной части полимерной матрицы, а α_1' - к более сшитой структурной части полимерной матрицы. Введение нанонаполнителя SiO_2 приводит к изменению интенсивности α_1 и α_1' процессов релаксации, их температурного положения и объемного содержания редкосшитых и густосшитых областей полимерной матрицы. С увеличением количества наполнителя SiO_2 температуры стеклования для малых концентраций (1,5%) несколько возрастают, в то время как большие концентрации смешают α_1 и α_1' в область низких температур.

На основе исследований можно заключить, что малые концентрации наночастиц SiO_2 в эпоксидном полимере выступают как дополнительные узлы химических связей, теряющих способность поставлять носители заряда и смещающих α_1 и α_1' процессы релаксации в область высоких температур.

Литература

1. Андриевский Р.А., Рагуля А.В. Наноструктурные материалы. Учеб. пособие / М.: Изд. центр “Академия”, 2005.
2. Микитаев М.А., Леднев О.Б., Каладжян А.А., Бештоев Б.З., Беданов А.Ю., Микитаев А.К. Полимерные нонакомпози́ты на основе органо́модифицированных слоистых силикатов – новый тип конструкционных материалов. Новые полимерные композиционные материалы. Материалы IV Международной научно-практической конференции. Нальчик. 2005.
3. Микитаев А.К., Леднев О.Б., Каладжян А.А. Нонакомпози́тные полимерные материалы на основе органо́глин // Пластические массы. 2004. №12. С. 45-50.
4. Хаширова С.Ю., Бесланеева З.Л. Разработка новых слоистосиликатных нанокомпози́тов на основе полиэтилена. Материалы VII Международной научно-практической конференции “Новые полимерные композиционные материалы”. Нальчик, 2011. С.168-172.
5. Сивов Н.А., Мартыненко А.И., Кабанова Е.Ю., Попова Н.И., Хаширова С.Ю., Эсмурзиев А.М. // Нефтехимия. 2004. № 1. с. 47.
6. Магомедов Г.М. Практикум по физике полимеров и компози́тов. Махачкала, 1995. – 101с.
7. Бартенев Г.М., Зеленев Ю.В. Особенности процессов релаксации в полимерах разного строения. – В.кн.: Механизмы релаксационных явлений в твердых телах. Каунас, 1974.
8. Магомедов Г.М., Хаширова С.Ю., Магомедов М.Р., Магомедов Р.М. Релаксационные и механические свойства нанокомпози́тов на основе метакрилата гуанидина и монтмориллонита. Новые полимерные композиционные материалы. Материалы IV Международной научно-практической конференции. Нальчик, 2010. С.299- 304.
9. Магомедов Г.М., Хаширова С.Ю., Рамазанов Ф.К., Бесланеева З.Л., Микитаев А.К. Релаксационные свойства и структура полимерных нанокомпози́тов на основе модифицированных орга-

- ноглин. // Высокомолекулярные соединения. Серия А. 2014. Т56, №5: С. 542-552.
10. Магомедов Г.М., Козлов Г.В. Синтез, структура и свойства сетчатых полимеров и нанокompозитов на их основе. М.: Академия естествознания, 2010. 463 с.
 11. Хаширова С.Ю., Бесланеева З.Л., Мусов И.В., Мусаев Ю.И., Микитаев А.К. Спектральное исследование взаимодействия акрилата и метакрилата гуанидина с монтмориillonитом // Фундаментальные исследования. 2011. №8. С. 202-206.
 12. В.А. Герасин, Т.А. Зубова, Ф.Н. Бахов, А.А. Баранников, Н.Д. Мерекалова, Ю.М. Королев, Е.М. Антипов. Структура нанокompозитов полимер/Na+монтмориillonит, полученных смешением в расплаве//Российские нанотехнологии. 2007. Т.2, №1-2, С.90-105.
 13. Барабанова А.И., Шевкин П.Л., Пряхина Т.А., Бычко К.А., Казанцева В.В., Завин Б.Г., Вычедский Я.С., Аскадский А.А., Филлипова О.Е., Хохлов А.Р. Нанокompозиты на основе эпоксидной смолы и частиц двуокиси кремния. // Высокомолекулярные соединения. Серия А, Том 50. №7. 2008. С. 1242-1254.
 14. Гуль В.Е., Царский Л.Н. и др. Электропроводящие полимерные материалы: - М.: Химия, 1968, - 247 с.
 15. Гусев А.И., Ремпель А.А. Нанокристаллические материалы. - М.: Физматлит, 2001. - С 224.
 16. Елецкий А.В., Успехи физических наук. - 2007. - Т. 177. - №3. - С. 234-274.
 17. Композиционные материалы, справочник / Под ред. Д.М. Карпиноса. Киев: Наукова думка. 1985. – 592 с. 6. Леко В.К., Мазурин О.В. Свойства кварцевого стекла. - Л.: — Наука. - 1985.- С.165.
 18. Ломакин СМ., Заиков Г.Е. // Высокомолекулярные соединения. Б. - 2005. -Т. 47.-№1. - С. 104-120.
 19. Magomedov G.M., Dzhamayeva N.M., Abakarov S.A., Smirnov Y.N, Polymer Science. Series B. - Vol. 40. - N. 1-2. - 1998. - P. 49 - 52.
 20. Маламатов А.Х., Козлов Г.В., Микитаев А.К. Механизмы упрочнения полимерных нанокompозитов. - Нальчик, 2006. -296 с.
 21. Сажин Б.И., Электропроводность полимеров. - М. - Л.: Химия, 1965.- 158 с.

22. Сканапи Г.И. 'Физика диэлектриков. - М. - Л.: Гос. изд. физ.-мат. лит, 1949.-500 с.
23. Струк В.А., Рогачев А.В., Сказкевич А.А., Холодилов О.В., Люты М. Наноматериалы и нанотехнологии для машиностроения (обзор) Материалы. Технологии. Инструменты. - 2002. — Т. 7. — № 3.
24. Сысоев В.К., Масычев В.И., Папченко Б.П., Русанов С.Я., Яковлев А.А., Глухоедов Н.П. Высокоинтенсивное, испарение кварцевого стекла с использованием инфракрасного излучения // Неорганические материалы. - 2003. - Т. 39 - №5. - С. 1-7.
25. Сысоев В.К., Русанов С.Я. Лазерный синтез нанопорошков диоксида кремния. // Нанотехника. — № 3(11). - 2007. - С. 71-76.
26. Электрические свойства полимеров / Под ред. В.И. Сажина. - Ленинград: Химия, 1977. — 192 с.

ГЛАВА 10. СТРУКТУРА И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ. НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ СЕТЧАТЫХ ПОЛИМЕРОВ

В настоящей главе будут рассмотрены структура и свойства наиболее популярных в настоящее время нанокompозитов полимер/органоглина. В силу специфики настоящей монографии будут рассматриваться в основном нанокompозиты, в которых матрицей служат сетчатые полимеры, а нано-композиты на основе линейных полимеров будут использованы для целей сравнения.

10.1. Формирование структуры нанокompозитов полимер/органоглина

В отличие от многих минеральных наполнителей, используемых при производстве пластмасс (тальк, слюда и т.п.), органоглины, в частности монтмориллонит, способны расслаиваться и диспергироваться на отдельные пластины толщиной ~ 1 нм [1]. Пачки пластин монтмориллонита, не разделяющиеся после введения в полимер, часто называют тактоидами (рис. 10.1). Термин «интеркаляция» описывает случай, когда небольшие количества полимера проникают в галереи между пластинами силиката, что вызывает разделение этих пластин на величину 2-3 нм. Эсфолиация (расслоение) происходит при расстоянии между пластинами (в рентгеноструктурном анализе это расстояние принято называть интервалом d_{001}) порядка 8-10 нм. Хорошо расслоенный и диспергированный нанокompозит включает отдельные пластины органоглины, однородно распределенные в полимерной матрице. Указанные случаи схематически показаны на рис. 10.1, а электронные микрофотографии интеркалированного и эсфолиированного Na^+ -монтмориллонита приведены на рис. 10.2.

Рассмотрим фундаментальные аспекты упрочнения нанокompозитов полимер/органоглина. Как и для всех многофазных систем, решающим фактором для степени их упрочнения является уровень межфазной адгезии между полимерной матрицей и нанонаполнителем [2, 3]. В работе [4] было пока



Рис. 10.1. Схематическая иллюстрация терминологии, применяемой при описании структуры нанокомпозитов полимер/органоглина [1]

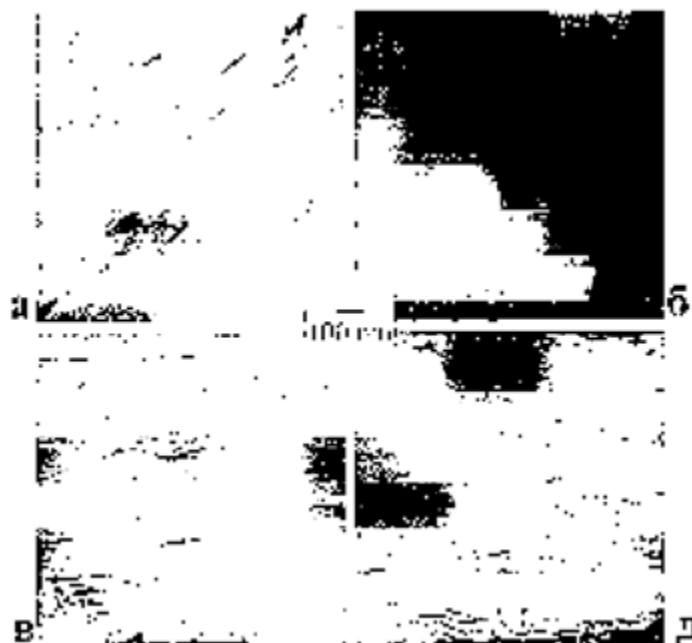


Рис. 10.2. Электронные микрофотографии нанокомпозита полибутилентерефталат/монтмориллонит, иллюстрирующие эсфолированную (а) и интеркалированную (б, в, д) структуры. Увеличение 30000х [8]

зано, что хорошая адгезия приводит к упрочнению композитов, плохая - к отсутствию упрочнения, а отсутствие межфазной адгезии разупрочняет полимерный композит, т.е. модуль упругости для композита ниже соответствующего показателя для матричного полимера. В общем случае такое поведение связано с условиями передачи напряжения на межфазной границе полимер-

наполнитель. С учетом этого фактора для нанокомпозитов появляется дополнительный аспект: формирование межфазного слоя на границе полимер-нанонаполнитель.

Межфазным слоем называют область полимера, примыкающую к поверхности наполнителя и имеющую структуру, отличную от структуры объемной полимерной матрицы. Изменение структуры полимера в межфазном слое предполагает изменение конформации формирующих его молекулярных цепей, которое для плоских частиц силикатов выражается в «вытяжке» полимерной цепи на их поверхности, что приводит к более плотной упаковке межфазных областей по сравнению с упаковкой в объемной полимерной матрице [5]. Это предположение подтверждается результатами компьютерного моделирования (рис. 10.3) [6]. Однако очевидно, что подобная «вытяжка» цепей может быть реализована только за счет сильных взаимодействий поверхность нанонаполнителя-полимер, т.е. за счет достаточно высокого уровня адгезии на межфазной границе [7]. Отсутствие адгезии приведет к тому, что структура полимерной цепи в объемной полимерной матрице и на межфазной границе будет одинакова, т.е. говорить в этом случае о формировании межфазного слоя нет смысла. Поэтому сложность структуры полимерных композитов (и нанокомпозитов в том числе) определяется большим числом факторов, влияющих на степень их упрочнения, которые можно условно разделить на три группы: совместные параметры; уровень адгезии; структурные характеристики каждой фазы. К последним в случае нанонаполнителя следует отнести форму (степень анизотропии или отношение сторон) его частиц, структуру поверхности частиц и степень их агрегации, а для полимерной матрицы - основной параметр любого полимера, а именно, жесткость его цепи [9].

В настоящее время опубликовано довольно много данных, позволяющих сделать выводы о влиянии указанных факторов на степень упрочнения нанокомпозитов полимер/органоглина. Предполагается, что одной из наиболее важных структурных характеристик нанокомпозитов является расстояние между пластинами силиката или интервал d_{001} определяемый рентгеноструктурным методом [10]. При этом считается, что увеличение d_{001} - положительный фактор, а в идеальном варианте предполагается полностью эсфолиированный нанокомпозит [11]. Другие авторы (см.,

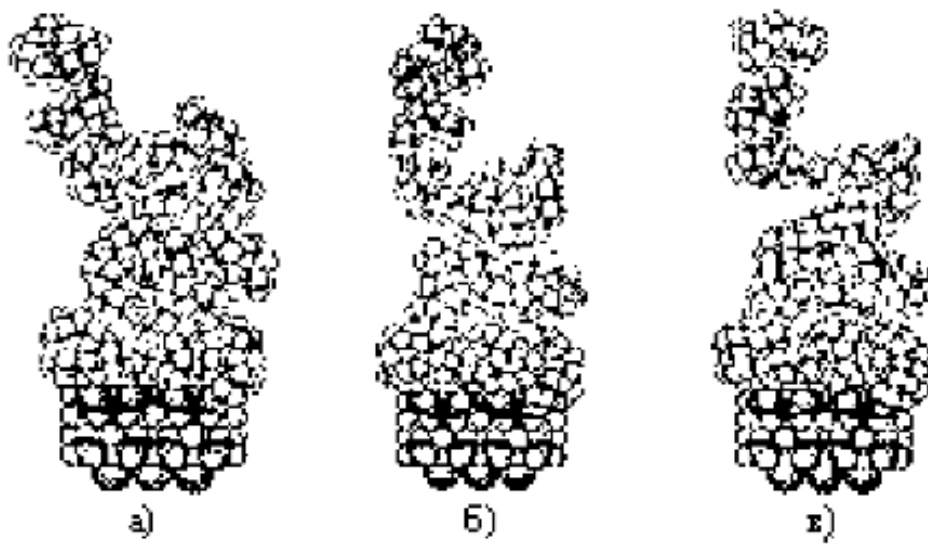


Рис. 10.3. Последовательность формирования межфазного слоя на границе полимер-монтмори́ллонит, полученная компьютерным моделированием при временах 0 (а), 100 (б) и 250 пс (в). Видна более плотная упаковка полимера на расстоянии, примерно равном толщине пластины монтмори́ллонита, т.е. ~ 1 нм [6]

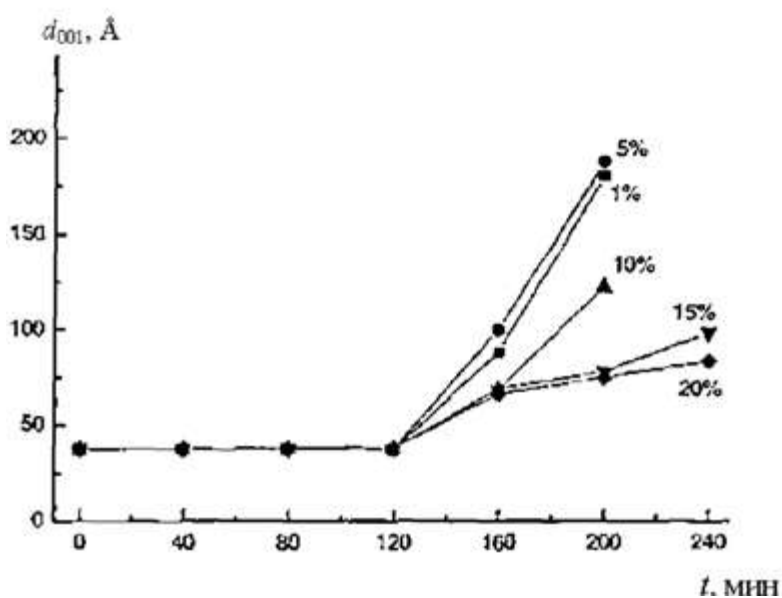


Рис. 10.4. Зависимости межслоевого интервала d_{001} монтмори́ллонита в эпоксидной матрице от продолжительности реакции сшивания t .

Содержание монтмори́ллонита масс. %: 1-1; 2-5; 3-10; 4-15; 5-20 [11]

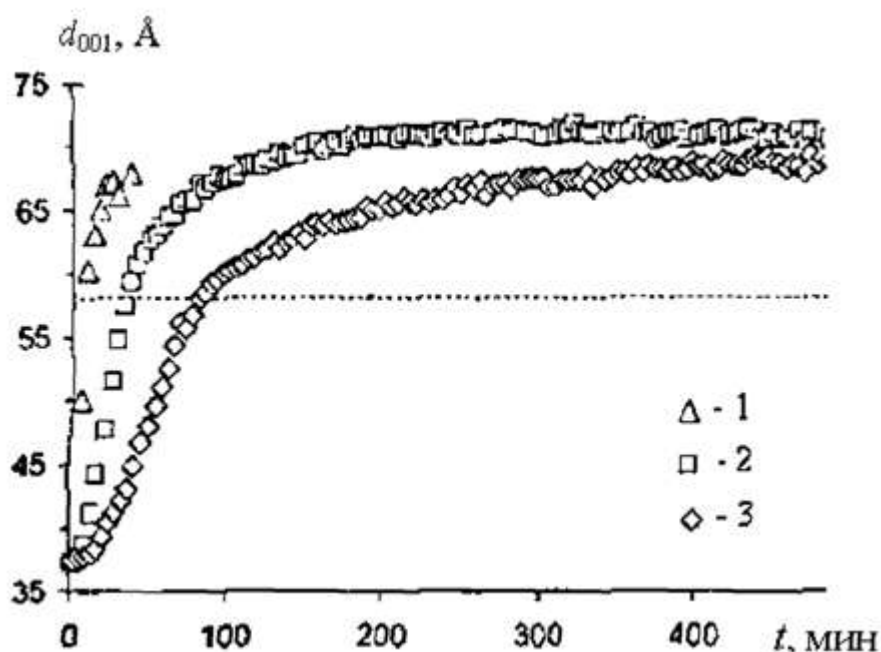


Рис. 10.5. Зависимости межслоевого интервала d_{001} монтмориллонита в эпоксидной матрице от продолжительности реакции сшивания t при температурах сшивания 343 (1), 353 (2) и 373 К (3) и содержании монтмориллонита 10 масс.% [13]

например, [12]), наоборот, считают, что оптимальной структурой нанокомпозитов полимер/органоглина является интеркалированная. Сама по себе реализация высоких значений d_{001} затруднительна, особенно при больших содержаниях органоглины.

Зависимость d_{001} для нанокомпозитов на основе эпоксиполимера как функция продолжительности реакции сшивания представлена на рис. 10.4.

Видно, что наблюдается очень быстрый рост d_{001} для малых содержаний монтмориллонита и гораздо более медленный - для больших. Кроме того, для содержания монтмориллонита 15 и 20 масс.% отчетливо прослеживается тенденция выхода этого параметра на плато с величиной d_{001} составляющей $\sim 250\%$ от исходного значения. Кинетика формирования внутри-галерейного материала для нанокомпозитов эпоксиполимер/монтмориллонит исследована в работе [13]. Зависимости d_{001} от продолжительности сшивания для трех разных температур сшивания $T_{сш}$ приведены на рис. 8.5. Здесь также наблюдается выход d_{001} на плато, который реализуется тем быстрее, чем выше $T_{сш}$. Отметим, что в этом случае монтмориллонит играет роль катализатора, существенно (в несколько раз)

ускоряющего процесс сшивания эпоксиполимера. Аналогичные наблюдения были сделаны в случае синтеза линейных полимеров [14, 15]. Общий вывод работ [11, 13] относительно условий реализации той или иной структуры для нанокомпозитов на основе сшитых эпоксиполимеров следующий: если быстрее протекает процесс сшивания внутри галереи монтмориллонита, то результатом является эсфолиированный нанокомпозит, а если реакция протекает быстрее вне наполнителя, то интеркалированный.

Для линейных полимеров в соответствии с результатами компьютерного моделирования предполагается [16], что d_{001} увеличивается по мере роста молекулярной массы и полярности совмещающего агента. Одновременно было показано [17], что избыток этого агента может привести к уменьшению d_{001} или к коллапсу силикатных пластин вследствие термической деструкции внутригалерейного материала.

Были предприняты попытки получить прямую корреляцию d_{001} и степени усиления E_n/E_M (где E_n и E_M - модули упругости нанокомпозита и матричного полимера, соответственно) нанокомпозитов. Так, авторы работы [17] получили примерно линейное увеличение модуля упругости с увеличением d_{001} для интеркалированных нанокомпозитов поликарбонат/монтмориллонит.

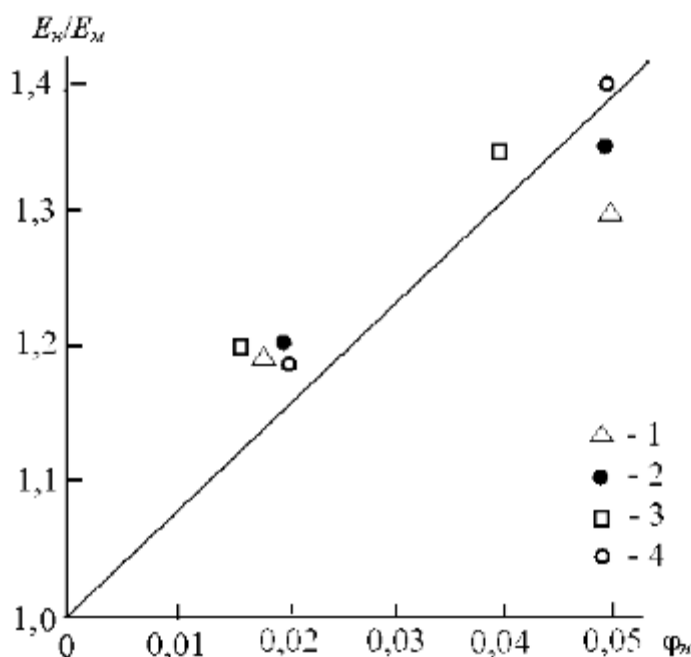


Рис. 10.6. Зависимость степени усиления E_n/E_M от содержания монтмориллонита ϕ_n для нанокомпозитов на основе эпоксиполимера (1), полиэтилентерефталата (2), полилактонной кислоты (3) и полиамида-6 (4) [9]

Однако с таким же успехом для других нанокомпозитов можно получить и противоположную по смыслу корреляцию [13, 17]. В связи с этим авторы [9] построили графики степени усиления E_n/E_M от φ_H для четырех нанокомпозитов полимер/монтмориллонит на основе эпоксидного полимера [13], полиэтилентерефталата [20], полилактонной кислоты [18] и полиамида-6 [19], из которых первый нанокомпозит имеет эсфолиированную структуру, а три остальных - интеркалированную, для концентраций нанонаполнителя 2 и 5 масс.%. Как можно видеть, все эти данные (рис. 10.6) аппроксимируются одной прямой, из чего следует отсутствие корреляции между величиной межслоевого интервала d_{001} и степенью усиления для нанокомпозитов. Поэтому вопрос относительно оптимального типа структуры нанокомпозита или, более узко, оптимальной величины d_{001} остается открытым.

10.2. Механизмы усиления нанокомпозитов полимер/органоглина

Как отмечалось в предыдущем разделе, одной из наиболее важных характеристик структуры интеркалированных нанокомпозитов считается расстояние (интервал) между пластинами слоевого силиката d_{001} , характеризующее степень его расслоения [21]. Поскольку нанокомпозиты отличаются от полимерных микрокомпозитов, имеющих частицы наполнителя размером порядка нескольких десятков микрон, уровнем межфазного взаимодействия полимер-наполнитель, то в структурном аспекте основное внимание должно уделяться степени адгезии полимерная матрица-нанонаполнитель и формированию межфазных слоев. Поэтому авторы работы [22] исследовали механизм усиления полимерных нанокомпозитов, наполненных слоевым силикатом, именно с этих позиций.

Исходя из приведенного в разделе 8.1 описания интеркалированных нанокомпозитов, можно предположить, что межфазными областями является полимерный материал между пластинами Na^+ -монтмориллонита. В этом случае толщина межфазного слоя $l_{\text{мф}}$ определяется следующим образом [23]:

$$l_{\text{мф}} = 0,5(d_{001} - d_{\text{нл}}) \quad (10.1)$$

где $d_{\text{нл}}$ - толщина пластины силиката.

В свою очередь, величина $l_{мф}$ и относительная доля межфазных областей $\varphi_{мф}$ связаны между собой следующим соотношением [24]:

$$\varphi_{мф} = \frac{2\varphi_H}{LBd_{нл}} l_{мф} LB = \frac{2l_{мф}}{d_{нл}} \varphi_H, \quad (10.2)$$

где φ_H - объемное содержание нанонаполнителя, L и B - длина и ширина пластины силиката, соответственно.

Сочетание уравнений (10.1) и (10.2) позволяет получить следующую формулу [22]:

$$\varphi_{мф} = \left(\frac{d_{001} - d_{нл}}{d_{нл}} \right) \varphi_H \quad (10.3)$$

Как правило, для нанокомпозитов, наполненных Na^+ -монтморилло-нитом, содержание последнего дается в масс.% (W_H), поэтому возникают определенные трудности с оценкой объемной доли нанонаполнителя φ_H . Эти трудности связаны с представлением «эффективной частицы» слоевого силиката [19]. В общем случае взаимосвязь φ_H и массовой доли силиката W_H в рамках модели [19] дается отношением (φ_H / W_H), которое может варьироваться в широких пределах - от 0,25 до 1,80. Исходя из уровня интеркаляции рассмотренных в работе [22] нанокомпозитов, характеризуемого величиной d_{001} ($d_{001} = 1,1-3,2$ нм для нанокомпозитов поликарбонат/ Na^+ -монтмориллонит и 6,3-13,0 нм для эпоксиполимер/ Na^+ -монтмориллонит), было выбрано $\varphi_H / W_H = 1,0$ для первого и 0,5 - для второго из указанных нанокомпозитов. Кроме того, согласно данным работы [19] было принято $d_{нл} = 1$ нм.

Теоретически степень усиления нанокомпозитов E_H/E_M можно определить согласно следующему перколяционному соотношению [25]:

$$\frac{E_H}{E_M} = 1 + 11(\varphi_H + \varphi_{мф})^{1,7} \quad (10.4)$$

Сравнение результатов расчета $\varphi_{мф}$ согласно уравнению (10.3) при указанных выше условиях, а также теоретической степени усиления $(E_H/E_M)^T$ (уравнение (10.4)) с экспериментальными значениями этого параметра $(E_H/E_M)^э$ (рис. 10.7) показало, что для нанокомпозитов поликарбонат/ Na^+ -монтмориллонит получено хорошее соответствие теории и эксперимента, тогда как для нанокомпозита эпоксиполимер/ Na^+ -монтмориллонит расчет дает завышенные значения степени усиления. Сравнение результатов

расчета $\varphi_{мф}$ согласно уравнению (10.3) при указанных выше условиях, а также теоретической степени усиления $(E_H/E_M)^T$ (уравнение (10.4)) с экспериментальными значениями этого пара метра $(E_H/E_M)^9$ (рис. 10.7) показало, что для нанокompозитов поликарбонат/ Na^+ -монтмориллонит получено хорошее соответствие теории и эксперимента, тогда как для нанокompозита эпоксиполимер/ Na^+ -монтмориллонит расчет дает завышенные значения степени усиления.

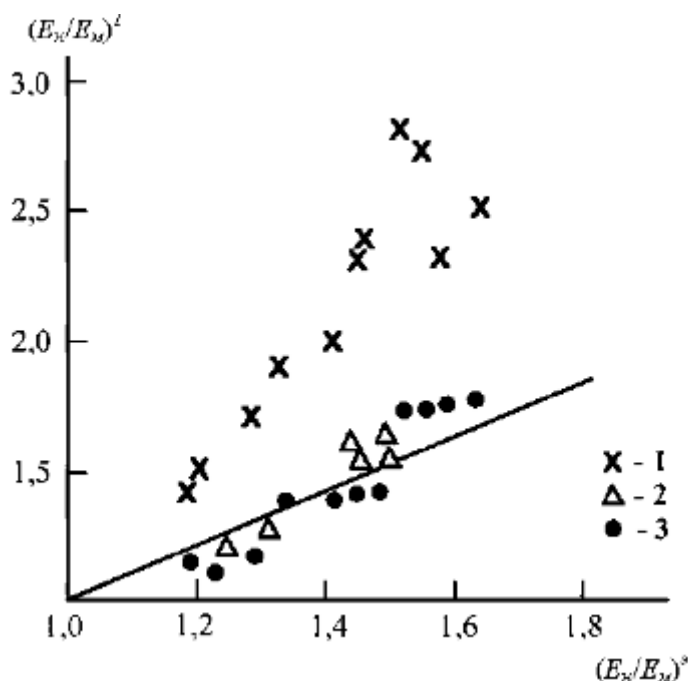


Рис. 10.7. Сравнение экспериментальной $(E_H/E_M)^9$ и теоретической $(E_H/E_M)^T$ степени усиления нанокompозитов эпоксиполимер/ Na^+ -монтмориллонит (1, 2) и поликарбонат/ Na^+ -монтмориллонит (3) со стеклообразной матрицей. 1,3- расчет согласно уравнениям (10.3) и (10.4); 2 - расчет согласно уравнениям (10.3), (10.4) и (10.6) [22]

Это позволяет предположить, что нанокompозиты поликарбонат/ Na^+ -монтмориллонит относятся к интеркалированным, а эпоксиполимер/ Na^+ -монтмориллонит - к эсфолированным. Из сказанного выше следует, что критерием для интеркалированного нанокompозита будет следующее неравенство [22]:

$$2l_{мф} = 0,5(d_{001} - d_{нл}) \quad (10.5)$$

В настоящее время предполагается необходимость увеличения d_{001} при любых обстоятельствах. Однако, неравенство (10.5) дает верхний предел необходимого уровня интеркаляции слоевых силикатов. Так, d_{001} для нанокompозитов эпоксиполимер/ Na^+ -

монтмориллонит в среднем в 4 раза больше, чем для поликарбонат/ Na^+ -монтмориллонит, но, тем не менее, степень усиления для этих нанокомпозитов сравнима при содержании Na^+ -монтмориллонита в первом в три раза больше, чем во втором. Это указывает на верхний предел как d_{001} , так и φ_H , необходимых для получения оптимальной степени усиления. Изложенная трактовка также объясняет отсутствие скачка в степени усиления при переходе от интеркалированных нанокомпозитов к эсфолиированным, показанное в работе [19].

Учитывая несоответствие теоретических и экспериментальных данных для нанокомпозитов эпоксиполимер/ Na^+ -монтмориллонит, можно предположить, что толщина межфазного слоя для них меньше $0,5(d_{001} - d_{nl})$, т.е. межфазный слой не занимает все пространство между пластинами силиката. Оценить величину $l_{мф}$ можно согласно следующему фрактальному соотношению [26]:

$$l_{мф} = a(D_4/a)^{2(d-d_n)/d} \quad (10.6)$$

где a - нижний линейный масштаб фрактального поведения, который для полимеров принимается равным длине статистического сегмента l_{cm} [27], D_4 - размер частицы нанонаполнителя, для органоглины принимаемый равным среднеарифметическому сумм длины, ширины и толщины пластины силиката [28], d - размерность евклидова пространства, в котором рассматривается фрактал (очевидно, в нашем случае $d = 3$), d_n - размерность поверхности органоглины, равная 2,78 [29].

Как показали расчеты согласно уравнению (10.6), для нанокомпозита эпоксиполимер/ Na^+ -монтмориллонит получена толщина межфазного слоя, соответствующая условию $2l_{мф} < (d_{001} - d_{nl})$ [22]. Далее, используя уравнения (10.3) и (10.4), можно вновь рассчитать значения $(E_H/E_M)^T$ и сравнить их с соответствующими экспериментальными параметрами (рис. 10.7). В этом случае получено хорошее соответствие теории и эксперимента. Таким образом, относительно невысокая степень усиления нанокомпозитов эпоксиполимер/ Na^+ -монтмориллонит при относительно высоких значениях W_H и d_{001} , существенно превышающих эти параметры для нанокомпозита поли-карбонат/ Na^+ -монтмориллонит, обусловлена тем, что межфазные области (со структурой, отличающейся от структу-

ры объемной полимерной матрицы) занимают только часть внутригалагереиного пространства [22].

Известно [13], что степень усиления нанокомполитов с эластомерной матрицей при прочих равных условиях существенно превышает указанный параметр для нанокомполитов со стеклообразной матрицей. Сравнение результатов теоретического и экспериментального определения отношения E_n/E_m для нанокомполитов эпоксиполимер/ Na^+ -монтмориллонит с эластомерной матрицей представлено на рис. 10.8. Испытания для определения E_n и E_m выполнены при $T_c + 40$ К [13], а расчет $(E_n/E_m)^T$ сделан согласно уравнениям (10.3) и (10.4) в предположении $2l_{\text{мф}} = 0,5(d_{001} - d_{\text{нл}})$. Как следует из данных рис. 10.8, в этом случае получено достаточно хорошее соответствие теории и эксперимента, по крайней мере, по порядку величины. Большая доля межфазных областей в каучукоподобном состоянии согласно уравнению (9.6) определяется большей гибкостью цепи по сравнению со стеклообразным состоянием или более высокими значениями C_∞ [27]. Учитывая указанное соответствие, нанокомполиты эпоксиполимер Na^+ -монтморил-лонит с эластомерной матрицей можно отнести к ряду интеркалированных (поэтому в них более высока степень усиления). Таким образом, отнесение нанокомполитов к одному из указанных выше классов определяется не только состоянием слоевого нанонаполнителя (в частности, величиной d_{001}), но и характеристиками (в том числе и молекулярными) полимерной матрицы [22].

Для подтверждения предложенной трактовки микроскопическое строение и свойства межфазного слоя в системе Na^+ -монтмориллонит-полимер и микроскопические механизмы взаимодействия в этой системе были исследованы в прямом вычислительном эксперименте. Полу эмпирический (Хартри-Фока) квантово-механический (КМ) метод с РМЗ параметризацией, реализованный в оригинальном пакете CLUSTER-1, применялся в рамках кластерного подхода. Этот метод является наиболее подходящим для моделирования достаточно больших неорганогорганических молекулярных систем [22].

Результаты компьютерного моделирования - система, состоящая из двух пластин Na^+ -монтмориллонита и сшитого эпоксиполимера между ними - представлена на рис. 10.9. Обращает на

себя внимание тот факт, что макромолекула у поверхности пластины нанонаполнителя имеет более плотную и плоскую упаковку по сравнению с ее начальной свободной конформацией.

Это означает, что такие макромолекулы у поверхности пластины силиката формируют межфазные области, структурно отличающиеся от объемной полимерной матрицы. Зная толщину моделируемой пластины Na^+ -монтмориллонита (9,7 Å), можно оценить значение l_{mf} (см. рис. 10.9) как $\sim 6,7$ Å.

Второй метод состоит в использовании уравнений (10.2) и (10.4). Для нанокомпозита эпоксиполимер/ Na^+ -монтмориллонит с $W_H = 5$ масс.% при $\varphi_{mf} = 0,064$, $d_{nl} = 9,7$ Å и в предположении равенства объемной и массовой долей наполнителя получим $l_{mf} = 6,21$ Å [30].

В третьем случае используется уравнение (8.6), а величина C_∞ определяется согласно формуле

$$T_c \approx 129 \left(\frac{S}{C_\infty} \right)$$

При $T_c = 430$ К [13] и $S = 40$ Å² [31] согласно формуле получим $C_\infty = 3,60$, затем при $l_0 = 1,54$ Å получим $l_{ct} = 5,55$ Å. Далее согласно уравнению (10.6) находим $l_{mf} = 6,02$ Å. Следовательно, все три рассмотренных способа дают близкие (расхождение в пределах 11%) величины l_{mf} , т.е. оценка l_{mf} согласно любому из описанных методов равнозначна [22, 30].

Вернемся к различию степени усиления для нанокомпозитов со стеклообразной и эластомерной матрицами. Более точную трактовку этого эффекта можно получить, используя уравнение (9.6). Приняв $T_c = 430$ К [13] для стеклообразной матрицы и $T_c = 273$ К - для эластомерной, получим для нанокомпозитов эпоксиполимер/ Na^+ - монтмориллонит $C_\infty = 3,60$ и 8,92, соответственно. Далее, используя третий из рассмотренных выше методов расчета l_{mf} и уравнения (10.2) и (10.4), можно получить теоретическую оценку степени усиления $(E_H/E_M)^T$, которая сравнивается с экспериментальной $(E_H/E_M)^9$ на рис. 10.10. Как видно, получено хорошее соответствие теории и эксперимента для обоих типов полимерной матрицы [32].

В работе [13] указано, что в случае нанокомпозитов с эластомерной матрицей, наполненных монтмориллонитом, степень усиления может превышать 10. Такая же величина E_H/E_M получается в рамках предложенной модели, если в уравнении (5.2) использовать

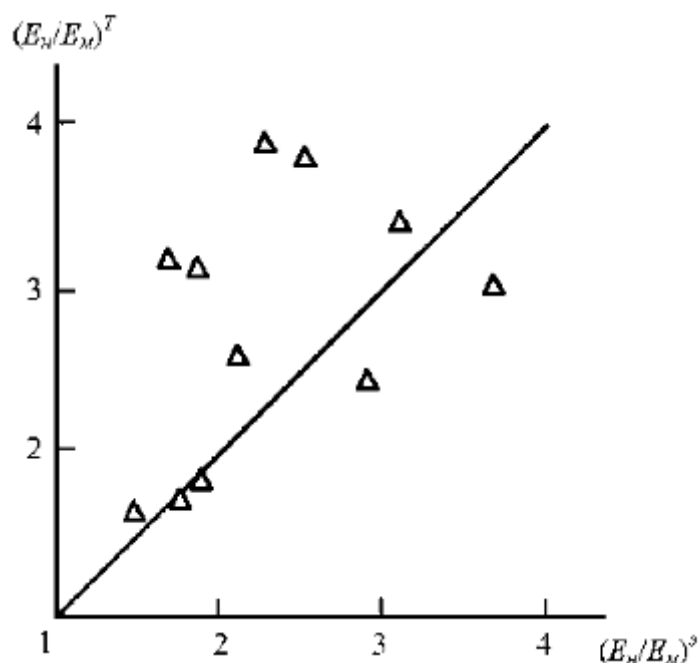


Рис. 10.8. Сравнение экспериментальной $(E_H/E_M)^3$ и теоретической $(E_H/E_M)^T$ степени усиления нанокомпозитов эпоксиполимер/ Na^+ -монтмориллонит с эластомерной матрицей. Расчет $(E_H/E_M)^T$ выполнен согласно уравнениям (10.3) и (10.4) [22]

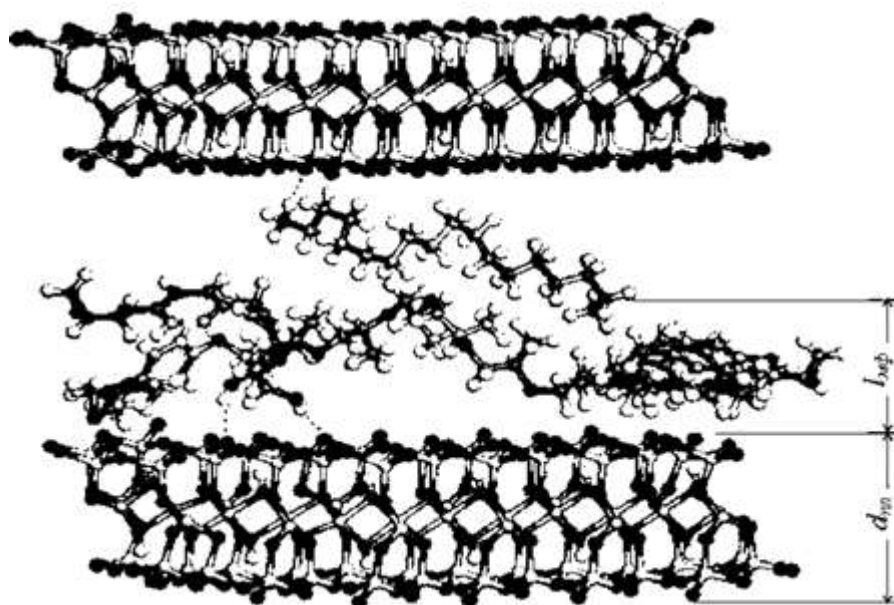


Рис. 10.9. Структура КМ-оптимизированного кластера, состоящего из двух взаимодействующих пластин Na^+ -монтмориллонита, привитого $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17})\text{NH}_3^+$ и модельной макромолекулы сшитого эпоксиполимера. Атомы и связи представлены в виде шариков и стержней. Вид сбоку [22]

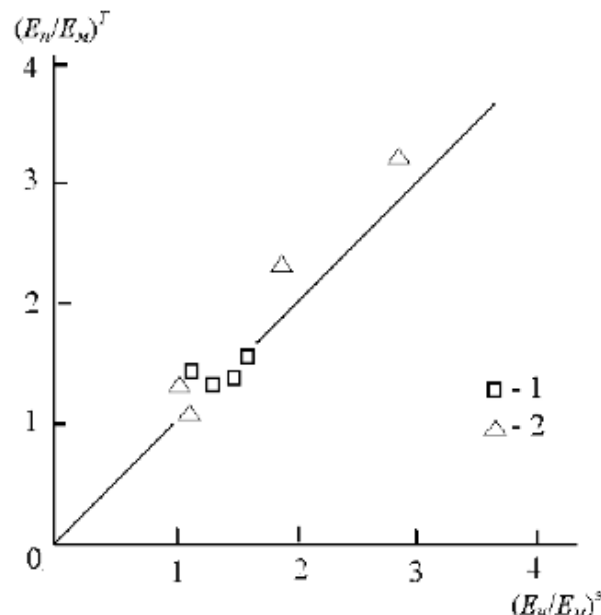


Рис. 10.10. Сравнение экспериментальной $(E_H/E_M)^3$ и теоретической $(E_H/E_M)^m$ степени усиления нанокомпозитов эпоксиполимер/ Na^+ -монтмориллонит с эпоксидной матрицей в стеклообразном (1) и каучукоподобном (2) состояниях [32]

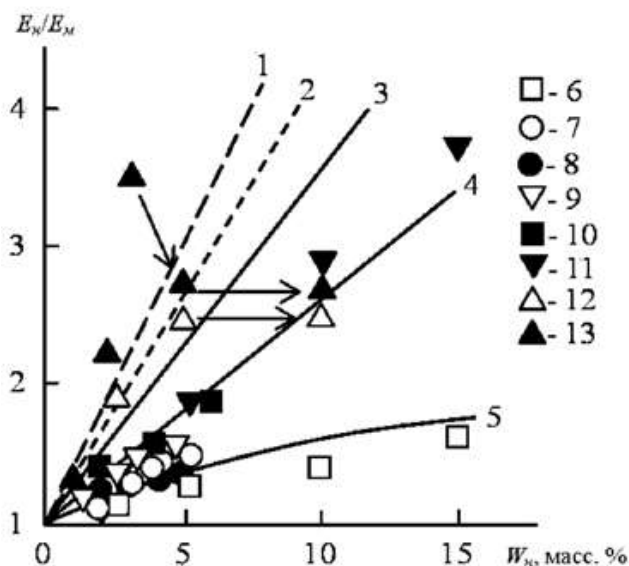


Рис. 10.11. Зависимости степени усиления E_H/E_M от степени наполнения W_H для нанокомпозитов, наполненных Na^+ -монтмориллонитом. 1-5 - теоретические зависимости, соответствующие уравнениям Хальпина-Цая (1, 2) и Мори-Танаки (3, 4) при $L/d_{nl} = 100$ (1, 3) и 50 (2, 4) и уравнению (10.7) (5); 6-13 - экспериментальные данные для нанокомпозитов на основе эпоксиполимера при $T < T_c$ (6), полиамида-6 (7), полибутилентерефталата (8), поликарбоната (9), термотропного жидкокристаллического полиэфира (10), эпоксиполимера при $T > T_c$ (11), полипропилена (12) и полиимида (13) [34]

типичную для каучуков величину $T_c \approx 190-200$ К [33]. Тогда из этого уравнения находим $C_\infty = 18,4$ и оценка рассмотренным выше способом дает $(E_H/E_M) > 10$ при $\varphi_H = 0,15$. Важным фундаментальным аспектом предложенной трактовки является учет молекулярных характеристик полимерной матрицы (подробнее об этом см. работу [34]).

В силу отмеченной выше сильной анизотропии формы частиц Na^+ -монтмориллонита для теоретической оценки степени усиления наполненных им нанокомпозитов используют модели Хальпина-Цая и Мори-Танаки [19]. Для случая изотропных (сферических) частиц наполнителя оценка E_H/E_M может быть выполнена согласно уравнению [35]:

$$\frac{E_H}{E_M} = 1 + 11,6\varphi_H - 44,4\varphi_H^2 + 96,3\varphi_H^3 \quad 10.7$$

Теоретические зависимости (линии), соответствующие уравнениям Хальпина-Цая и Мори-Танаки при $L/d_{nl} = 50$ и 100 , а также уравнению (10.7), приведены на рис. 10.11. В качестве оси абсцисс выбрано содержание Na^+ -монтмориллонита W_H в масс.% как наиболее часто используемое на практике. Кроме того, на этом же рисунке нанесены экспериментальные значения E_H/E_M (точки) для семи нанокомпозитов. Прежде всего отметим, что наблюдается переход от теоретических зависимостей с большими значениями L/d_{nl} к меньшим по мере роста W_H (на рисунке указан стрелками). Такой переход ожидался в силу агрегации пластин слоевого силиката, которым является Na -монтмориллонит, с увеличением W_H . Агрегация означает повышение числа пластин в «пачке» (тактоиде), рост d_{nn} при $L = \text{const}$ и, как следствие, уменьшение отношения L/d_{nl} . Но наиболее интересно, что разные полимерные матрицы соответствуют разным теоретическим кривым, представленным на рис. 10.11, при этом наблюдается широкая вариация значений E_H/E_M .

Характерно, что степень усиления соответствует классу полимера, составляющего матрицу нанокомпозита. Наибольшие значения E_H/E_M получены для полимеров, цепи которых способны вытягиваться на поверхности пластины силиката (жесткоцепного полиимида, кристаллизующегося полипропилена и термотропного жидкокристаллического полиэфира); промежуточные - для полимеров, цепи которых способны к вытяжке только частично (поликарбоната, полибутилентерефталата и аморфного полиамида);

наименьшие - для нанокомпозитов на основе эпоксиполимера, способность к вытяжке цепей которого резко снижается из-за наличия каркаса поперечных ковалентных связей [30].

Таким образом, данные рис. 10.11 указывают, что способность нано-композита к усилению определяется не собственно анизотропией формы частиц нанонаполнителя, а способностью полимерной матрицы отразить (воспроизвести) эту анизотропию. Иначе говоря, роль наполнителя сводится к видоизменению структуры полимерной матрицы по сравнению со структурой исходного матричного полимера. Подобная концепция использована ранее для описания усиления полимерных микрокомпозитов [36, 37]. Однако различие этой общей трактовки состоит в том, что в случае микрокомпозитов изменяется структура объемной полимерной матрицы (увеличивается ее фрактальная размерность d_f) [37], а в случае нанокомпозитов - только структура межфазных областей при общем условии $d_f = \text{const}$ [38].

Указанную способность полимерной матрицы (точнее, межфазных областей) отразить анизотропию формы частиц нанонаполнителя количественно можно выразить длиной статистического сегмента $l_{ст}$ полимерной цепи: чем больше $l_{ст}$, тем выше E_H/E_M . Напомним, что C_∞ и, следовательно, $l_{ст}$ являются показателями статистической гибкости полимерной цепи [39]. Зависимости E_H/E_M от $l_{ст}$ для семи указанных на рис. 10.11 нанокомпозитов при двух содержаниях На-монтмориллонита ($W_H = 2$ и 5 масс.%) приведены на рис. 10.12. Как видно, эти зависимости линейны и при $l_{ст} = 0$ экстраполируются к $E_H/E_M = 1$, что означает отсутствие усиления для низкомолекулярных матриц (по крайней мере, механизмом формирования межфазных областей). Аналитически эти зависимости можно описать следующим образом [34]:

$$\frac{E_H}{E_M} = 1 + A l_{ст} \quad 10.8$$

где A - константа, равная 1,08 и 1,36 для нанокомпозитов с $W_H = 2$ и 5 масс.%, соответственно, если $l_{ст}$ дается в нм.

Общая зависимость E_H/E_M от W_H и $l_{ст}$ (с учетом увеличения A по мере роста W_H) для эсфолиированных (неагрегированных) нанокомпозитов имеет вид [34]:

$$\frac{E_H}{E_M} = 1 + 0,32 W_H^2 l_{ст} \quad 10.9$$

где W_H дается в масс.%, $l_{ст}$ - в нм.

Сравнение рассчитанных по уравнению (10.9) и полученных экспериментально степени усиления для рассматриваемых наноккомпозитов при $W_H < 5$ масс.% приведено на рис. 10.13, из данных которого следует, что оценка согласно уравнению (10.9) дает хорошее соответствие с экспериментом.

Для наноккомпозитов с $W_H > 5$ масс.% требуется учет агрегации пластин слоевого наполнителя. Авторы работы [40] предложили одну из возможных теоретических трактовок этого эффекта. Сначала была оценена толщина межфазного слоя $l_{мф}$ двумя способами. Первый способ использует расчет $l_{мф}$ ($l_{мф1}$) согласно уравнению (10.6), которое не предполагает зависимости $l_{мф1}$ от W_H (φ_H) или L/d_{nl} . При втором методе расчета $l_{мф}$ ($l_{мф2}$) используется уравнение (10.2), для которого величина $\varphi_{мф}$ определяется из уравнения (10.4). Эти оценки показали уменьшение $l_{мф2}$ с ростом W_H . Так, для наноккомпозитов на основе эпоксиполимера при $T < T_C$ величина $l_{мф2}$ уменьшается от 0,58 нм при $W_H = 2$ масс.% до 0,043 нм при $W_H = 15$ масс.%. Авторы работы [40] предположили, что это кажущееся уменьшение обусловлено агрегацией пластин Na^+ -монтмориллонита и $l_{мф2}$ является эффективной толщиной межфазного слоя на одну пластину агрегата («эффективную частицу» нанона-полнителя [19]), состоящего из N пластин. Отметим, что с учетом уравнения (9.6) величина $l_{мф2} = 0,43 \text{ \AA}$ не имеет физического смысла, поскольку при этом $l_{ст} = 0,3 \text{ \AA}$ или $C_\infty = 0,19$, тогда как минимальное значение $C_\infty = 2$ [39]. Поэтому величина $l_{мф}$ определена как эффективная. Далее, значение N может быть рассчитано из уравнения [40]:

$$N = l_{мф1} / l_{мф2} \quad 10.10$$

Оценки согласно уравнению (8.10) показали, что для наноккомпозитов на основе эпоксиполимера наблюдается увеличение N от 1 до 12,6 в интервале $W_H = 2—15$ масс.%. Степень агрегации можно также выразить

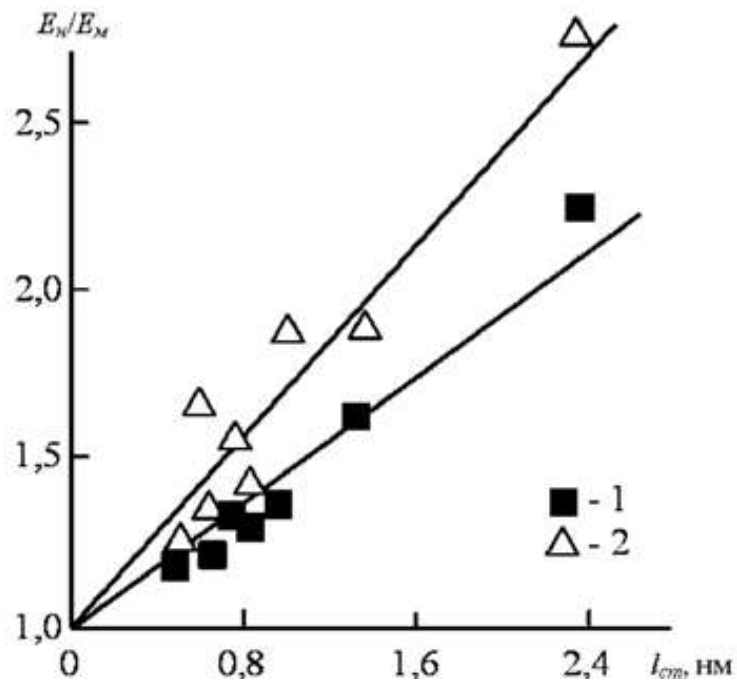


Рис. 10.12. Зависимости степени усиления E_H/E_M от длины статистического сегмента l_{ct} для нанокомпозитов с содержанием Na^+ -монтмориллонита 2 (1) и 5 масс.% (2) [34]

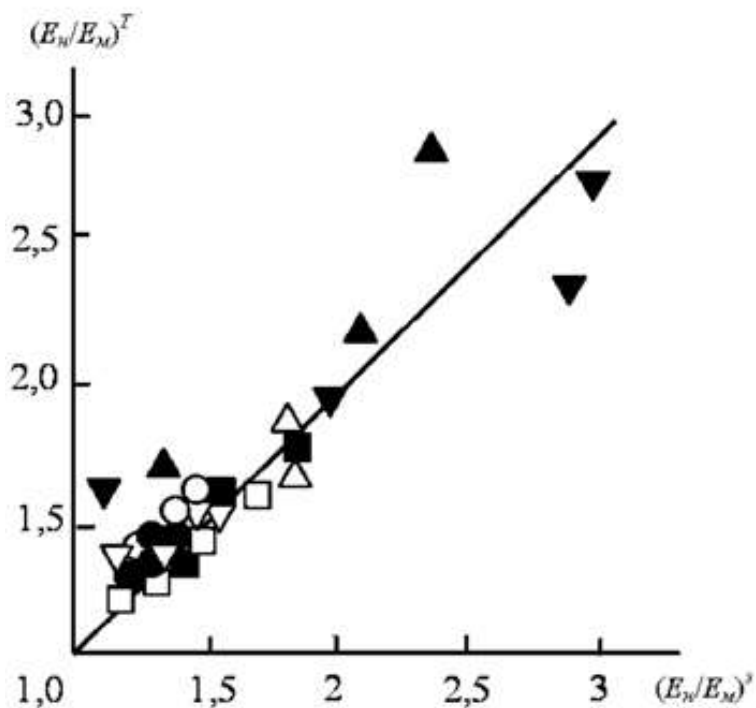


Рис. 10.13. Сравнение экспериментальной $(E_H/E_M)^3$ и рассчитанной согласно уравнению (10.9) $(E_H/E_M)^T$ степени усиления для нанокомпозитов с $W_H < 5$ масс.%.

Обозначения те же, что и на рис. 10.11 [34] относительным объемным содержанием Na^+ -монтмориллонита χ в агрегате («эффективной частице» [19]), определяемым следующим образом [19]:

$$\chi = \frac{Nd_{nl}}{(N-1)d_{001} + d_{nl}}$$

Если предложенная в работе [40] модель корректна, то можно рассчитать φ_{mf} по уравнению (8.2), полагая $l_{mf} = l_{mf1}$ и $\varphi_H = \chi$, затем теоретическую степень усиления $(E_H/E_M)^T$ согласно уравнению (8.4) и сравнить ее с соответствующей экспериментальной величиной $(E_H/E_M)^3$. Результаты такого сравнения для нанокомпозитов на основе полиамида-6 и эпоксиполимера при $T < T_C$ приведены на рис. 10.14. Видно, что получено хорошее соответствие теории и эксперимента. Агрегация пластин слоевого нанонаполнителя снижает степень усиления нанокомпозитов. Так, при $W_H = 15$ масс.% это снижение для нанокомпозитов на основе эпоксиполимера составляет $\sim 30\%$ [40].

Следовательно, изложенные выше результаты показали, что определяющую роль в процессе усиления полимерных нанокомпозитов играют относительная доля межфазных областей и степень объемного наполнения. При этом сильный эффект дает геометрия (анизотропия формы) частиц нанонаполнителя, а точнее, площадь контакта полимер-нанонаполнитель, где реализуются межфазные явления и формируются межфазные области. Существенный вклад в механизм усиления полимерных нанокомпозитов вносят агрегация частиц нанонаполнителя и молекулярная структура (гибкость цепи) полимерной матрицы. Предложенная фрактальная модель позволяет количественно оценить относительную долю межфазных областей и прогнозировать степень усиления полимерных нанокомпозитов [28, 30].

Полиуретаны (ПУ), широко используемые в промышленности, представляют собой двухфазные полимерные материалы, состоящие из жестких и гибких блоков. При комнатной температуре первые находятся в стеклообразном состоянии, вторые - в каучукообразном. Введение небольших количеств органоглины (в пределах 1-5 масс.%) существенно улучшает свойства ПУ [41, 42]. Так, модуль этих каучукообразных полимеров при деформации

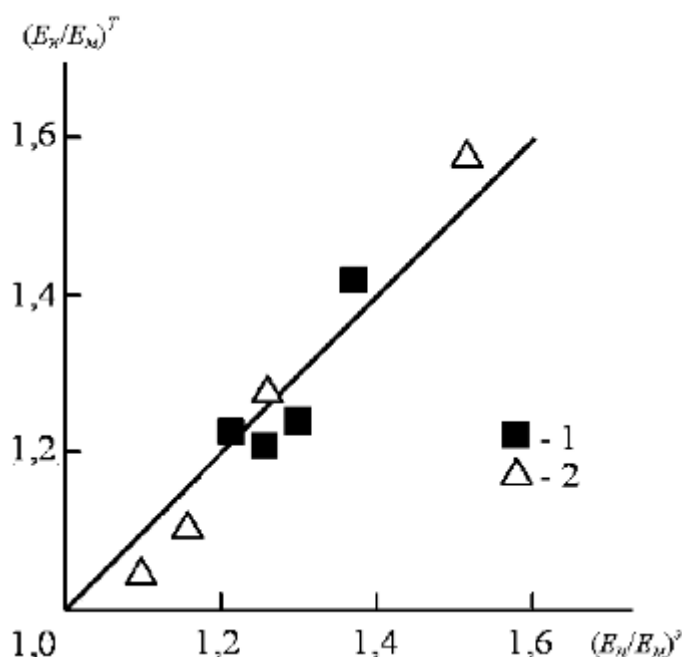


Рис. 10.14. Сравнение экспериментальной $(E_n/E_m)^T$ и рассчитанной согласно уравнению (8.4) $(E_n/E_m)^T$ степени усиления нанокомпозитов на основе полиамида-6 (1) и эпоксиполимера при $T < T_c$ (2) [40]

100% и содержании органоглины 5 масс.% увеличивается примерно в 3,6 раза, прочность - примерно в 1,5 раза [42]. В связи с двухфазной структурой ПУ возникает ряд вопросов относительно структуры получаемых из них нанокомпозитов. Первый из них относится к причинам высокой степени усиления. Вторым вопросом связан с концентрацией нанонаполнителя (органоглины) в той или иной фазе ПУ. И, наконец, третий вопрос касается резкого увеличения степени усиления при температурах испытаний выше температуры стеклования жестких блоков [42]. Авторы работы [43] дали ответ на поставленные вопросы в рамках предложенной в настоящем разделе количественно модели усиления нанокомпозитов полимер/органоглина [9, 28, 30].

Температура стеклования ПУ и нанокомпозитов на его основе была определена методом динамической механической спектроскопии. Было обнаружено [42], что ПУ имеет две температуры стеклования, равные 233 и 324 К, т.е. рассматриваемый ПУ является двухфазным материалом, где $T_c = 233$ К относится к гибким блокам, а $T_c = 324$ К - к жестким. Ранее сообщалось, что для ПУ на основе политетраметилэтиленгликоля (ПТМГ) величина T_c равна 185 К. Более высокие значения T_c для рассматриваемого ПУ и широкие пики затухания, полученные в динамических механических испы-

таниях, предполагают частичное смешивание фаз гибких и жестких сегментов. Температуры стеклования нанокомпозитов на основе ПУ приблизительно равны этим температурам для исходного матричного полимера [42].

Используя изложенные выше данные, можно рассчитать величину C_∞ и, соответственно, $l_{ст}$ для каждой фазы ПУ в отдельности. Для жестких блоков $C_\infty = 9,64$, $l_{ст} = 1,47$ нм и для гибких $C_\infty = 18$, $l_{ст} = 2,83$ нм. Далее расчет степени усиления $(E_H/E_M)^T$ согласно уравнению (10.9) дает значения этого параметра при использовании $l_{ст} = 1,47$ нм, если органоглина концентрируется в фазе жестких блоков, и при использовании $l_{ст} = 2,83$ нм, если концентрация органоглины реализуется в фазе гибких блоков. На рис. 10.15 приведено сравнение экспериментальных $(E_H/E_M)^3$ и рассчитанных указанным образом $(E_H/E_M)^T$ величин степени усиления для нанокомпозитов ПУ/монтмориллонит. Как следует из данных этого рисунка, хорошее соответствие теории и эксперимента получено в том случае, если в уравнении (10.9) использована величина $l_{ст} = 2,83$ нм для гибких блоков. В случае использования величины $l_{ст} = 1,47$ нм для жестких блоков уравнение (8.9) дает заниженные значения степени усиления. Это сравнение демонстрирует, что в случае рассматриваемого ПУ органоглина концентрируется в расстеклованной при температуре испытаний 293 К фазе гибких блоков ($T_c = 233$ К), а высокая степень усиления E_H/E_M при малых содержаниях органоглины ($W_H = 1-5$ масс.%) определяется высокими значениями $l_{ст}$ или C_∞ (высокой гибкостью полимерной цепи) типичными для каучукообразного полимера [43].

Рассмотрим эффект резкого увеличения степени усиления E_H/E_M при температурах испытаний выше температуры стеклования жестких блоков ($T_c = 324$ К). Выше было показано, что подобный эффект наблюдался для нанокомпозитов эпоксиполимер/органоглина [13]. Авторы [42] объяснили увеличение T_c фазы гибких блоков по сравнению с полученной ранее величиной (от 185 до 233 К) определенной степенью смешивания гибких и жестких блоков и, соответственно, влиянием последних на первые. Расстекловывание фазы жестких блоков снимает указанные ограничения и поэтому для расчета в этом случае величины C_∞ (при температурах выше 324 К) принято $T_c = 185$ К. Тогда оценки с использованием указанного уравнения дают $C_\infty = 29,7$, $l_{ст} = 4,51$ нм. Далее можно рассчи-

тать величину $(E_H/E_M)^T$ согласно уравнению (10.9). Сравнение экспериментальных $(E_H/E_M)^3$ и рассчитанных указанным образом $(E_H/E_M)^T$ величин степени усиления для нанокомпозитов ПУ/органоглина при температурах выше температуры стеклования жесткого блока ($T_c = 324$ К) также приведено на рис. 10.15, откуда следует хорошее соответствие теории и эксперимента.

Таким образом, полученные результаты позволяют дать ответ на три поставленных выше вопроса. Во-первых, частицы органоглины концентрируются в фазе расстеклованных гибких блоков. Во-вторых, высокая гибкость полимерных цепей в указанной фазе определяет достаточно большую степень усиления нанокомпозитов ПУ/органоглина. И, в третьих, еще большее увеличение гибкости полимерной цепи, реализуемое после расстекловывания жестких блоков, приводит к соответствующему повышению степени усиления для этого состояния рассматриваемых нанокомпозитов [43].

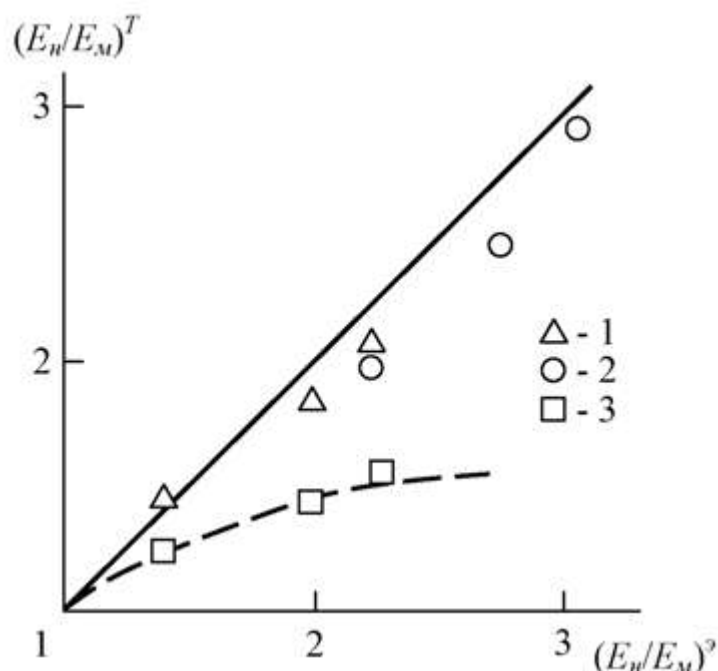


Рис. 10.15. Сравнение экспериментальных $(E_H/E_M)^3$ и рассчитанных согласно уравнению (10.9) $(E_H/E_M)^T$ при $l_{ст} = 2,83$ (1), 4,51 (2) и 1,47 нм (3) значений степени усиления для нанокомпозитов ПУ/органоглина [43]

Литература

1. Dennis H.R., Hunter D.L., Chang D., Kim S., White J.L., Cho J.W., Paul D.R. *Polymer*, 2001, v. 42, № 24, p. 9513-9522.
2. Липатов Ю.С. Межфазные явления в полимерах. Киев, Наукова думка, 1980, 260 с.
3. Липатов Ю.С. Физико-химические основы наполнения полимеров. М., Химия, 1991, 259 с.
4. Кнунянц Н.Н., Ляпунова М.А., Маневич Л.И., Ошмян В.Г., Шаулов А.Ю. *Механика композитных материалов*, 1986, т. 22, № 2, с. 231-234.
5. Маламатов А.Х., Козлов Г.В., Антипов Е.М., Микитаев А.К. *Перспективные материалы*, 2006, № 5, с. 54-57.
6. Fermiglia M., Ferrone M., Pricl S. *Fluid Phase Equilibria*, 2002, v. 212, №2, p. 315-329.
7. Пфейфер П. В кн.: *Фракталы в физике*. Ред. Пьетронеро Л., Тозатти Э. М., Мир, 1988, с. 72-81.
8. Chang J.-H., Park K.D., Cho D., Yang H.S., Ihn R.Y. *Polymer Engng. Sci.*, 2001, v. 41, № 9, p. 1514-1519.
9. Маламатов А.Х., Козлов Г.В., Микитаев А.К. *Механизмы упрочнения полимерных нанокомпозитов*. М., Изд-во РХТУ им. Менделеева, 2006, 240 с.
10. Blumstain A. *Bull. Chem. Soc*, 1961, № 6, p. 899-905.
11. Chin I.J., Albrecht T., Kim H.C., Russell T.P., Wang J. *Polymer*, 2001, v. 42, №15, p. 5947-5952.
12. Антипов Е.М., Гусева М.А., Герасин В.А., Королев Ю.М., Ребров А.В., Fisher H.R., Разумовская И.В. *Высокомолек. соедин.*, 2003, т. 45, №11, с. 1874-1884.
13. Chtn J.S., Poliks M.D., Ober C.K., Zhang Y., Wiesner U., Gianelis E.P. *Polymer*, 2002, v. 43, № 13, p. 4895-4904.
14. Kozlov G.V., Zaikov G.E. *Fractal Analysis and Synergetics of Catalysis in Nanosystems*. New York, Nova Science Publishers, Inc., 2008, 163 p.
15. Нафадзокова Л.Х., Козлов Г.В. *Фрактальный анализ и синергетика катализа в наносистемах*. М., Изд-во «Академия естествознания», 2009, 230 с.
16. Raghino G., Gianotta G., Marra G., Po R. *Rev. Adv. Mater. Sci.*, 2003, v. 5, №2, p. 413-419.
17. Yonn P.J., Hunter D.L., Paul D.R. *Polymer*, 2003, v. 44, № 14, p.

5323-5339.

18.Chang J.-H., An Y.U., Cho D., Giannelis E.P. Polymer, 2003, v. 44, № 10, p. 3715-3720.

19.Sheng N., Boyce M.C., Parks D.M., Rutledge G.C., Abes J.I., Cohen R.E. Polymer, 2004, v. 45, № 2, p. 487-506.

20.Chang J.-H., Kim S.J., Yoo Y.L., Im S. Polymer, 2004, v. 45, № 3, p. 919-926.

21.Chang J.-H., An Y.U., Kim S.J., Im S. Polymer, 2003, v. 44, № 15, p. 5655-5661.

22.Козлов Г.В., Маламатов А.Х., Яновский Ю.Г., Никитина Е.А. Механика композиционных материалов и конструкций, 2006, т. 12, № 2, с. 181-188.

23.Козлов Г.В., Яновский Ю.Г., Карнет Ю.Н. Механика композиционных материалов и конструкций, 2005, т. 11, № 3, с. 446-450.

24.Шогенов В.Н., Антипов Е.М., Микитаев А.К., Козлов Г.В. Матер II Всероссийск. научн.-практ. конф. «Новые полимерные композиционные материалы». Нальчик, КБГУ, 2005, с. 113-117.

25. Козлов Г.В., Буря А.И., Липатов Ю.С. Механика композитных материалов, 2006, т. 42, № 6, с. 797-802.

26.Hentschel H.G.E., Deutch J.M. Phys. Rev. A, 1984, v. 29, № 12, p. 1609-1611.

27.Kozlov G.V., Zaikov G.E. Structure of the Polymer Amorphous State. Utrecht-Boston, Brill Academic Publishers, 2004, 465 p.

28.Mikitaev A.K., Kozlov G.V., Zaikov G.E. Polymer Nanocomposites: Variety of Structural Forms and Applications. New York, Nova Science Publishers, Inc., 2008, 319 p.

29.Pernyeszi T., Dekany I. Colloid Polymer Sci., 2003, v. 281, № 1, p. 73-78.

30.Микитаев А.К., Козлов Г.В., Заиков Г.Е. Полимерные нанкомпозиты. Многообразие структурных форм и приложений. М., Наука, 2009, 278 с.

31.Козлов Г.В., Белошенко В.А., Кузнецов Э.Н., Липатов Ю.С. Доклады НАН Украины, 1994, № 12, с. 126-128.

32.Козлов Г.В., Маламатов А.Х., Яновский Ю.Г. В сборн. трудов 9-го Международн. симпозиума «Порядок, беспорядок и свойства оксидов». Сочи, 19-22 сент. 2006, с. 232-235.

33.Калинчев Э.Л., Саковцева М.Б. Свойства и переработка термопластов. Л., Химия, 1983, 288 с.

34. Маламатов А.Х. В сборн. статей Междунар. научн.-техн. конф. «Композиционные строительные материалы. Теория и практика». Пенза, ПГУ, 2006, с. 28-31.

35. Тугов И.И., Шаулов А.Ю. Высокомолек. соедин. Б, 1990, т. 32, № 7, с. 527-529.

36. Буря А.И., Козлов Г.В. Синергетика и фрактальный анализ полимерных композитов, наполненных короткими волокнами. Днепропетровск, Пороги, 2008, 258 с.

37. Козлов Г.В., Яновский Ю.Г., Карнет Ю.Н. Структура и свойства дисперсно-наполненных полимерных композитов: фрактальный анализ. М., Альянстрансатом, 2008, 363 с.

38. Маламатов А.Х., Буря А.И., Козлов Г.В. Современные наукоемкие технологии, 2005, № 11, с. 16-18.

39. Будтов В.П. Физическая химия растворов полимеров. СПб., Химия, 1992, 384 с.

40. Маламатов А.Х., Козлов Г.В. В сборн. статей Междунар. научн.-техн. конф. «Композиционные строительные материалы. Теория и практика». Пенза, ПГУ, 2006, с. 32-35.

41. Chen T.K., Tien Y.I., Wei K.H. Polymer, 2000, v. 41, № 3, p. 1345-1353.

42. Kim B.K., Seo Y.W., Jeong H.M. Eur. Polymer J., 2003, v. 39, № 1, p. 85-91.

43. Джангуразов Б.Ж., Козлов Г.В., Микитаев А.К. Матер. 29-й Между нар. конф. «Композиционные материалы в промышленности». Киев, 2009, с. 325-327.

ГЛАВА 11. СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПОЛИМЕР-ПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ

Наноккомпозиты, у которых и матрица, и нанонаполнитель являются полимерами (полимер-полимерные наноккомпозиты) представляют собой новый, наименее исследованный и наиболее интересный класс полимерных наноккомпозитов, возможности которых только начинают проявляться, но уже сейчас ясно, что они велики. Так, при малых содержаниях нанонаполнителя (~ 2 объёмн.%) степень усиления этих наноккомпозитов составляет -1,3, что сравнимо с результатами для считающихся сейчас наиболее перспективными наноккомпозитов полимер/органоглина. Но наиболее интересным свойством этих наноккомпозитов является одновременное увеличение модуля упругости и снижение вязкости расплава - сочетание, которое можно считать уникальным для всех полимерных композитов вообще. В настоящей главе будут вкратце рассмотрены основные свойства указанных материалов на примере наноккомпозита полиэтилен/эпоксидный полимер.

11.1. Фрактальная модель кристаллизации наноккомпозитов

Введение в полиэтилен высокой плотности (ПЭВП) небольших количеств (до 5 масс. %) сшитого эпоксиполимера ЭД-20 существенно изменяет свойства исходного полимера [1]. Такую композицию можно рассматривать как наноккомпозит по двум причинам: во-первых, размер частиц эпоксиполимера порядка нанометра и, во-вторых, модуль упругости сшитого стеклообразного эпоксиполимера существенно выше аналогичного показателя для расстеклованной аморфной фазы полиэтилена, в которой концентрируется эпоксиполимер [1]. Было обнаружено линейное снижение степени кристалличности рассматриваемых наноккомпозитов от 0,68 до 0,46 по мере увеличения содержания эпоксиполимера в интервале 0-5 масс. %. Авторы [2] исследовали причины указанного снижения степени кристалличности и изменение параметров механизма кристаллизации для наноккомпозитов полиэтилен/эпоксиполимер (ПЭВП/ЭП) с привлечением методов фрактального анализа.

Рассмотрим структурные изменения наноккомпозитов ПЭВП/ЭП по мере увеличения содержания эпоксиполимера $C_{эп}$ при $T = 293$

К. В качестве структурной характеристики использована фрактальная (хаусдорфова) размерность d_f как наиболее общий информатор состояния структуры [3]. Определить величину d_f можно согласно уравнению[52]

$$d_f = (d - 1)(1 + \nu), \quad 11.1$$

где коэффициент Пуассона ν определяется по результатам механических испытаний с помощью уравнения

$$\frac{\sigma_T}{E} = \frac{(1 - 2\nu)}{6(1 + \nu)} \quad 11.2$$

На рис. 11.1 приведена зависимость $d_f(C_{\text{эп}})$, из которой следует снижение d_f по мере увеличения $C_{\text{эп}}$. В общем такая зависимость $d_f(C_{\text{эп}})$ согласуется с известными данными, согласно которым величина d_f снижается со степенью кристалличности K согласно простому соотношению [5]:

$$d_f = 2 + K \quad 11.3$$

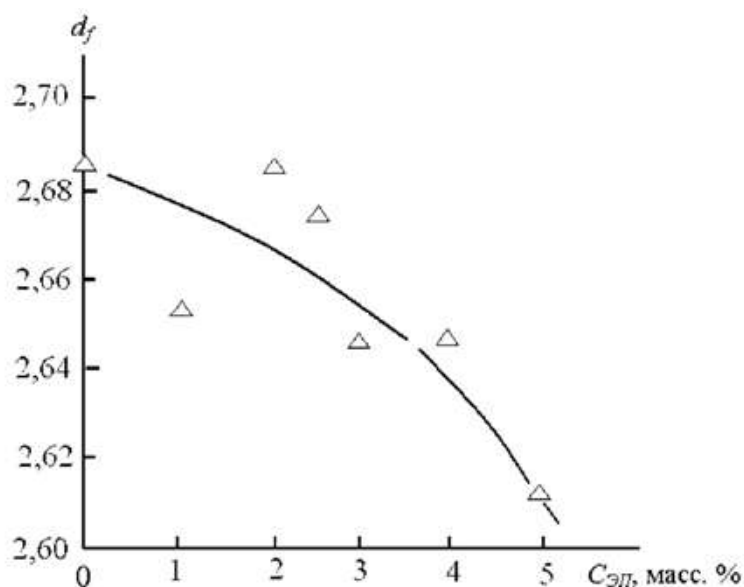


Рис. 11.1. Зависимость фрактальной размерности d_f структуры нанокомпозигов ПЭВП/ЭП от содержания эпоксиполимера $C_{\text{эп}}$ [2]

На рис. 11.2 приведено соотношение параметров d_f и $(2 + K)$ для исследуемых нанокомпозигов, из которого следует, что величина d_f снижается гораздо медленнее $(2 + K)$, а точно соотношение (11.3) выполняется только для исходного ПЭВП. Как известно [6], между d_f и относительной долей областей локального

порядка (кластеров) $\varphi_{кл}$ в аморфной фазе аморфно-кристаллических полимеров существует взаимосвязь, аналитически описываемая уравнением

$$d_f = 3 - 6 \left(\frac{\varphi_{кл}}{SC_{\infty}} \right)^{1/2} \quad 11.4$$

Из уравнения (11.4) и данных рис. 11.2 следует, что величина $\varphi_{кл}$ для нанокомпозитов повышается медленнее, чем ожидается для немодифицированного ПЭВП. Этот эффект обусловлен отторжением частиц эпоксиполимера в процессе кристаллизации из кристаллитов в межфазные области [7]. Поскольку формирование кластеров в аморфной фазе аморфно-кристаллических полимеров контролируется натяжением аморфных цепей [6], то указанное отторжение частиц эпоксиполимера нарушает структуру межфазных областей, ослабляя натяжение аморфных цепей и, как следствие, снижает величину $\varphi_{кл}$ [2].

Рассмотрим изменения механизма кристаллизации для нанокомпозитов ПЭВП/ЭП по сравнению с исходным ПЭВП, которые определяют снижение степени кристалличности по мере увеличения $C_{эп}$. Как известно [8], кинетика кристаллизации полимеров часто описывается с помощью уравнения Колмогорова-Аврами, полученным для низкомолекулярных веществ [52], в котором величина показателя n может изменяться в интервале 1-4 [9].

Авторы [10] продемонстрировали, что показатель Колмогорова-Аврами n линейно увеличивается по мере роста фрактальной размерности $D_{ц}$ участка цепи между кластерами, характеризующей уровень молекулярной подвижности для полимера. Расчет согласно [56] показал, что величина $D_{ц}$ уменьшается от 1,56 до 1,19 по мере увеличения $C_{эп}$ в интервале 0-5 масс. %. Согласно калибровочному графику [52] это соответствует снижению n от 2 до 1. Таким образом, введение эпоксиполимера в ПЭВП приводит к изменению механизма кристаллизации, поскольку $n = 2$ означает либо двухмерный рост кристаллов, либо трехмерный рост фибрилл, а $n = 1$ предполагает одномерный рост кристаллов при атермическом зародышеобразовании (одновременном начале роста всех кристаллов) [9]. Далее, полагая $z = 2,08 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ и $t = 180 \text{ с}$, можно рассчитать величину K теоретически и сравнить ее с экс-

периментальными данными, что сделано на рис. 11.3. Как можно видеть, предложенная модель достаточно точно описывает снижение K по мере роста $C_{\text{эп}}$ как обусловленное уменьшением $D_{\text{ц}}$ и, следовательно, показателя Колмогорова-Аврами n . Еще одним методом расчета величины K является следующая формула [10]:

$$K \approx 0,3C_{\infty}^{1/3} \quad 11.5$$

Зависимость $K(C_{\text{эп}})$, рассчитанная согласно уравнению (10.5), также показана на рис. 11.3 штриховой линией. Как можно видеть, эта зависимость демонстрирует снижение K по мере роста $C_{\text{эп}}$ гораздо более медленное, чем наблюдаемое экспериментально. Это означает, что для рассматриваемых нанокомпозитов величину K определяет не столько гибкость полимерной цепи, характеризуемая параметром C , сколько вариация характеристик механизмов зародышеобразования и кристаллизации, из которых наиболее важным является показатель n .

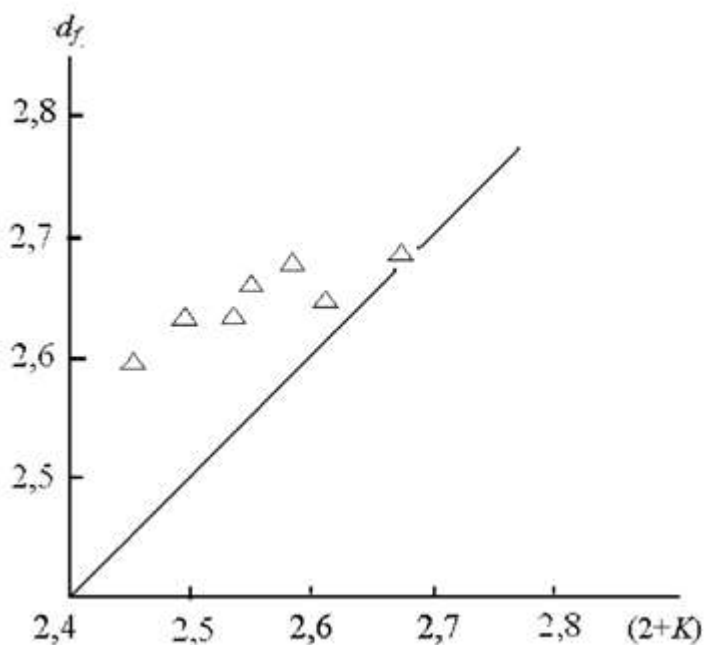


Рис. 11.2. Сравнение фрактальной размерности d_f и параметра $(2+K)$ для нанокомпозитов ПЭВП/ЭП [2]

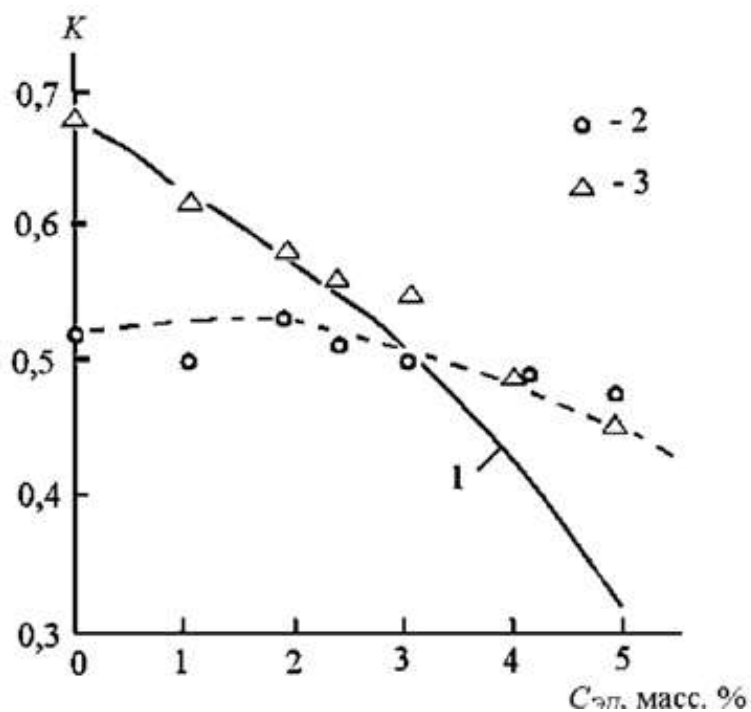


Рис. 11.3. Зависимость степени кристалличности K от содержания эпоксиполимера $C_{\text{эп}}$ для нанокомпозитов ПЭВП/ЭП.

Расчет: 1 - согласно уравнению [56]:

$$K_t = 1 - e^{-zt^n} \quad (11.6)$$

2 - уравнению (11.5); 3 - экспериментальные данные [2]

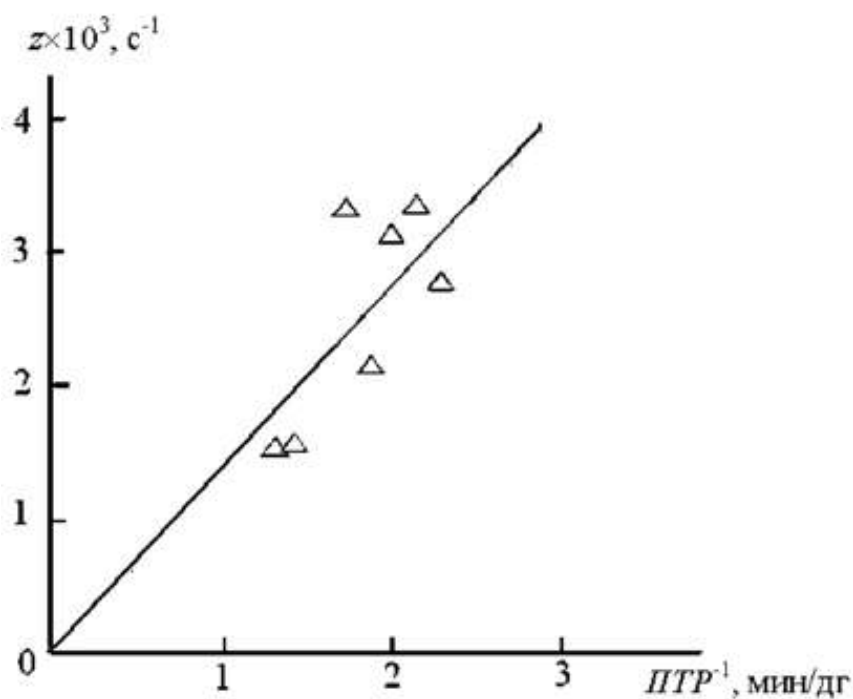


Рис. 11.4. Зависимость константы скорости кристаллизации z от показателя текучести расплава ПТР для нанокомпозитов ПЭВП/ЭП [2]

Уточнить соответствие теоретических и экспериментальных данных, приведенных на рис. 11.3, можно использованием переменной z в уравнении (11.6). При этом было обнаружено увеличение z по мере роста вязкости расплава, характеризуемого уменьшением показателя текучести расплава ПТР (рис. 11.4). Характерно, что при нулевой вязкости расплава $z = 0$ и кристаллизация прекращается. Следовательно, кристаллизация протекает при пограничном состоянии структуры полимера - ее переходе от расплава к твердофазному состоянию. Поэтому на величину K влияют как характеристики формирующейся твердой фазы (размерность D_c), так и расплава (ПТР).

Следовательно, изложенные выше результаты показали, что снижение степени кристалличности нанокомпозитов ПЭВП/ЭП обусловлено вариацией характеристик механизмов зародышеобразования и кристаллизации. Меньшее влияние на степень кристалличности оказывает изменение молекулярных характеристик полимера. Эти эффекты можно корректно описать в рамках фрактальной модели.

11.2. Механические свойства нанокомпозитов ПЭВП/ЭП

Как отмечалось выше, в случае твердофазных нанокомпозитов ПЭВП/ЭП наблюдается экстремальный рост модуля упругости E в интервале содержания ЭП 0-5 масс. %. Кроме того, одновременно происходит линейное снижение степени кристалличности K по мере увеличения $C_{эп}$ от 0,68 для исходного ПЭВП до 0,46 для нанокомпозитов ПЭВП/ЭП при $C_{эп} = 5$ масс.%. В настоящее время принято считать, что уменьшение K должно сопровождаться снижением E [11], поэтому указанное экстремальное увеличение E нельзя объяснить в рамках существующих концепций. Исходя из этого, авторы работы [12] предприняли попытку получить количественную теоретическую модель, описывающую зависимость $E(C_{эп})$ для рассматриваемых нанокомпозитов в рамках фрактального анализа.

Приведенная на рис. 11.6 зависимость $E(C_{эп})$ при сравнении ее с графиком рис. 11.5 демонстрирует, что минимуму вязкости расплава соответствует максимальная величина модуля упругости. Таким образом, эпоксиполимер является пластификатором в расплаве и антипластификатором в твердофазном состоянии нанокомпозитов ПЭВП/ЭП [12].

Авторы [13] показали, что величина G для фрактальных объектов, которыми являются нанокомпозиты ПЭВП/ЭП (см. рис.11.1), дается перколяционным соотношением [52]:

$$K_T, G \sim (p - p_c)^\eta, \quad (11.6)$$

где p — объемная доля твердотельной компоненты, p_c — порог перколяции, η - показатель. В то же время кластерная структура аморфного состояния полимеров представляет собой перколяционную систему [6, 14, 15], для которой в качестве p следует принять сумму $(K + \varphi_{кл})$, где $\varphi_{кл}$ - относительная доля кластеров. В свою очередь, для такой системы можно записать [16]:

$$\frac{R_{кл}}{l_{см}} \sim [(K + \varphi_{кл}) - 0,34]^{-\nu_k} \quad (11.7)$$

где $R_{кл}$ - расстояние между кластерами, $l_{см}$ - длина статистического сегмента, принимаемая в качестве характеристического размера кластера.

Оценка теоретических значений модуля упругости E согласно уравнениям (11.6) и

$$\left(\frac{\eta}{\nu}\right) = d - 1, \quad 11.8$$

где ν - показатель корреляционной длины в теории перколяции, d - размерность евклидова пространства, в котором рассматривается фрактал, показала их хорошее соответствие с экспериментально полученными величинами E при использовании коэффициента пропорциональности 4,17 ГПа. Таким образом, соотношение (10.6) принимает окончательную форму для рассматриваемых нанокомпозитов [12]:

$$E^T = 4,17[(K + \varphi_{кл}) - 0,34]^{(d-1)\nu_k} \quad (11.9)$$

На рис. 11.5 приведено сравнение полученных экспериментально (точки) и рассчитанных согласно уравнению (11.8) (сплошная кривая) зависимостей модуля упругости E от Сэп для рассматриваемых полимер-полимерных нанокомпозитов. Как можно видеть, это сравнение демонстрирует хорошее соответствие теории и эксперимента (среднее расхождение 5,2%), подтверждающее корректность предложенной трактовки.

Следовательно, изложенные выше результаты показали, что влияние на величину модуля упругости аморфно-кристаллических полимеров оказывают не только интегральные структурные параметры K и $\varphi_{кл}$, но и их возможное распределение в структуре по-

лимера. Уменьшение характеристического размера кластера l_{cm} и снижение числа сегментов в нем, равного $F/2$ [52], приводят к увеличению модуля упругости указанных полимеров. Отметим, что предложенный механизм усиления принципиально отличается от механизма [52] для полимерных нанокомпозитов с неорганическим наполнителем, где упрочнение реализуется за счет формирования межфазных областей [20].

Предел текучести является параметром, определяющим верхнюю границу области возможного применения конструкционных пластичных полимерных материалов и это обстоятельство определило то внимание, которое уделяется исследованию процесса текучести в последние 50 лет. Для аморфно-кристаллических полимеров Каргин и Соголова в начале 50-х годов предложили концепцию [21], в которой процесс текучести рассматривался как процесс частичного плавления (механического разупорядочения) – рекристаллизации кристаллической фазы. Хотя за прошедшее время и появился ряд других концепций, но трактовка Каргина и Соголовой и поныне остается основной. Так, Поли и Манделькern [22] подтвердили вышеприведенную концепцию, используя в качестве экспериментального обоснования линейные зависимости

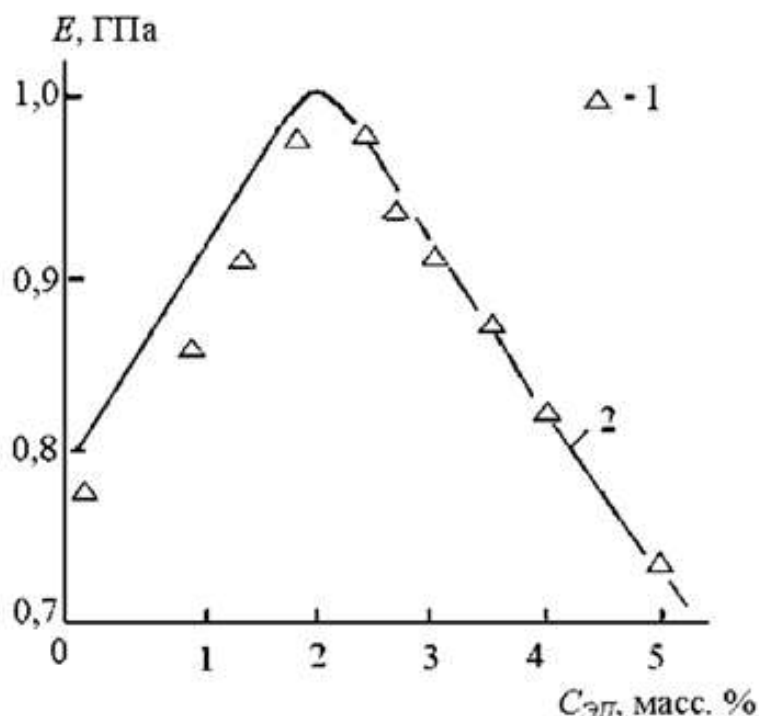


Рис. 11.5. Зависимости модуля упругости E , определенного экспериментально (1) и рассчитанного согласно уравнению (11.14) (2), от содержания эпоксиполимера $C_{эп}$ для нанокомпозитов ПЭВП/ЭП [16]

предел текучести-степень кристалличности (или размер кристаллитов) для серии полиэтиленов с широко варьируемыми кристалличностью и морфологией.

Не оспаривая общую тенденцию работ [21, 22], в которых предполагается, что предел текучести определяется термостабильностью кристаллитов, следует отметить определенную ограниченность этого подхода. Аморфно-кристаллический полимер представляет собой сложную диссипативную систему, состоящую из двух взаимосвязанных фаз (аморфной и кристаллической) и межфазных областей между ними [23]. Поэтому, даже интуитивно ясно, что структурные изменения в аморфных и межфазных областях не могут не оказывать влияния на поведение и состояние кристаллической фазы. Экспериментальное подтверждение такого влияния дано в работах [24, 25]. И хотя возможность влияния структуры некристаллических областей на процесс текучести предполагалась и ранее [21, 22], но какая-либо конкретизация такого влияния отсутствует. Авторы работ [26, 27] рассмотрели один из вариантов увеличения предела текучести промышленного ПЭВП с помощью изменения состояния его некристаллических областей (без увеличения степени кристалличности).

На рис. 11.6 приведены зависимости степени кристалличности K и предела текучести σ_T , полученные в квазистатических и ударных испытаниях, от содержания эпоксиполимера $C_{эп}$ для рассматриваемых нанокомпозитов. Несмотря на резкое различие условий механических испытаний, обе зависимости $\sigma_T(C_{эп})$ показали аналогичное экстремальное увеличение σ_T по мере роста $C_{эп}$. Особенно важно, что такое изменение σ_T сопровождается монотонным линейным снижением степени кристалличности, что исключает возможность линейной корреляции $\sigma_T(K)$.

Поскольку всякого рода примеси в процессе кристаллизации отторгаются из кристаллических областей и группируются на их границах [7], то было исследовано изменение структуры некристаллических областей нанокомпозитов измерением их газопроницаемости по кислороду и азоту. При этом предполагалось, что диффузия газов реализуется исключительно через некристаллические области [28].

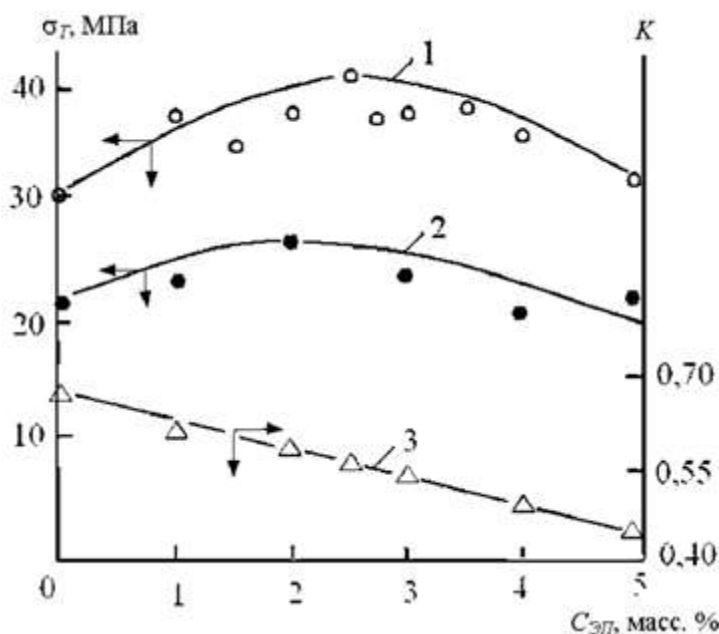


Рис. 11.6. Зависимости предела текучести σ_T в ударных (1) и квазистатических (2) испытаниях и степени кристалличности K (3) от содержания эпоксиполимера $C_{\text{эп}}$. Для нанокомпозитов ПЭВП/ЭП [27]

На рис. 11.7 приведены зависимости нормированной газопроницаемости $P/\alpha_{\text{ам}}$ (P - коэффициент газопроницаемости, $\alpha_{\text{ам}}$ - объемное содержание некристаллических областей) от $C_{\text{эп}}$. Из сравнения данных рис. 11.6 и 11.7 можно видеть, что рост σ_T соответствует уменьшению $P/\alpha_{\text{ам}}$, т.е. уменьшению относительного свободного объема f_c в недеформированных пленочных образцах рассматриваемых нанокомпозитов [29, 30]. Такое соотношение σ_T и $P/\alpha_{\text{ам}}$ предполагает, что термостабильность кристаллитов зависит не только от их размеров, но и от состояния окружающих кристаллиты некристаллических областей. В частности, можно предположить, что процесс частичного плавления-рекристаллизации реализуется только тогда, когда для некристаллических областей достигается определенный уровень f_c .

Величина f_c деформированного полимера состоит из двух частей: свободного объема недеформированного полимера и дилатационного свободного объема, который является следствием изменения плотности полимера в процессе деформирования [31]. Уменьшение первой компоненты f_c вследствие введения эпоксиполимера в ПЭВП (что иллюстрируется снижением газопроницаемости) потребует компенсации за счет увеличения второй компоненты, что должно привести к росту деформации текучести ε_T

[31]. Это предположение подтверждается экспериментально (см. рис. 11.8). В рамках фононной концепции текучести [4, 15] это означает, что необходимо учитывать не только параметры, характеризующие структуру исходного недеформированного полимера, но и степень ее видоизменения в процессе деформирования, что можно реализовать с помощью параметра Грюнайзена γ_L . В первом приближении первый фактор можно охарактеризовать с помощью модуля упругости E , а величину γ_L оценить из уравнения [4]:

$$\gamma_L = \frac{1}{2\varepsilon_T} \quad 11.10$$

На рис. 11.9 показана зависимость $\sigma_T(E/\gamma_L)$ из данных которого следует, что результаты обоих типов испытаний, использованных в работах [26, 27], ложатся на одну общую прямую, проходящую через начало координат. Отметим, что при использовании графиков $\sigma_T(E)$ будет получено две разные зависимости, т.е. если не учитывать видоизменения структуры в процессе деформирования, то подразумеваемой из данных рис. 11.10 общности механизмов текучести уже не наблюдается [32].

На рис. 11.10 показаны зависимости предела текучести σ_T от температуры испытаний T для исходного ПЭВП и нанокompозита ПЭВП/ЭП с содержанием эпоксиполимера 2,5 масс.%. Из приведенных данных следует, что во всем интервале температур 293–373 К величина σ_T для нанокompозита превышает соответствующее значение для исходного ПЭВП. Практически это означает увеличение теплостойкости полиэтилена за счет модификации его эпоксиполимером, что очень важно для ряда технических отраслей, в частности, для кабельной промышленности. Поскольку зависимости $\sigma_T(T)$ для исходного ПЭВП и рассматриваемого нанокompозита параллельны (рис. 11.10), то увеличение теплостойкости ΔT можно определить как смещение зависимости $\sigma_T(T)$ для исходного ПЭВП по оси абсцисс до совмещения с аналогичной зависимостью для нанокompозита. Это смещение указано на рис. 11.10. Величина ΔT в рассматриваемом случае примерно равна 18 К, что является существенным увеличением теплостойкости для полиэтиленов, особенно в области высоких температур.

Следовательно, изложенные выше результаты предполагают, что для корректного описания процесса текучести аморфно-кристаллических нанокомпозитов дополнительно к термостабильности кристаллитов нужно учитывать, по крайней мере, два фактора: а) сложность структуры этих нанокомпозитов и наличие взаимовлияния разных ее областей и б) видоизменение указанной структуры в процессе ее деформирования. Отметим также практическую важность увеличения σ_T в 1,3-1,4 раза для рассматриваемых нанокомпозитов по сравнению с исходным ПЭВП [27].

Инструментированные ударные испытания по методу Шарпи также продемонстрировали изменение свойств нанокомпозитов ПЭВП/ЭП по сравнению с исходным ПЭВП. Поскольку образцы ПЭВП и нанокомпозитов ПЭВП/ЭП не раз

рушаются в ударных испытаниях при комнатной температуре, то были выполнены испытания образцов с острым надрезом длиной $a = 0,5$ мм этих же материалов. Диаграммы нагрузка-время ($P-t$) для образцов ПЭВП и нанокомпозита ПЭВП/ЭП с содержанием эпоксиполимера 2,5 масс.% приведены на рис. 11.12.

Температура испытаний 293 К, скорость деформации 77 с^{-1} [1]

Обращают на себя внимание как качественные, так и количественные изменения диаграммы $P-t$ для нанокомпозита ПЭВП/ЭП. Во-первых, если образцы исходного ПЭВП разрушаются вязко с достижением макроскопической текучести, то образцы нанокомпозита показали хрупкое разрушение. Это различие объясняется в рамках линейной механики упругого разрушения. Как известно [33], вязкость образцов с надрезом контролируется локальной пластичностью, которая реализуется у вершины надреза. Размер зоны локальной пластичности сильно зависит от величины σ_T и обратно пропорционален ее квадрату.

Увеличение σ_T для нанокомпозита ПЭВП/ЭП (см. рис. 11.6) приводит к уменьшению объема пластически деформированного материала и, следовательно, к снижению уровня диссипируемой в зоне локальной пластичности энергии удара и в конечном счете - к уменьшению ударной вязкости A_p . Последний эффект очевиден из данных рис. 11.11, поскольку величина A_p пропорциональна площади под диаграммой $P-t$. Во-вторых, уменьшение A_p определяется резким снижением времени до разрушения t_p , т.е. снижением деформируемости образца нанокомпозита ПЭВП/ЭП.

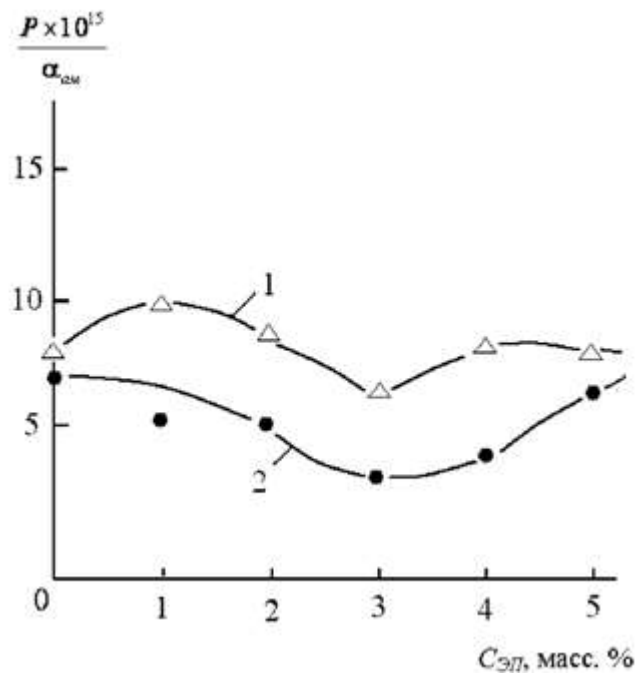


Рис. 11.7. Зависимости коэффициента газопроницаемости P , нормированного по объемному содержанию аморфной фазы $\alpha_{\text{ам}}$, для кислорода (1) и азота (2) от содержания эпоксиполимера $C_{\text{эп}}$ для нанокомпозитов ПЭВП/ЭП [27]

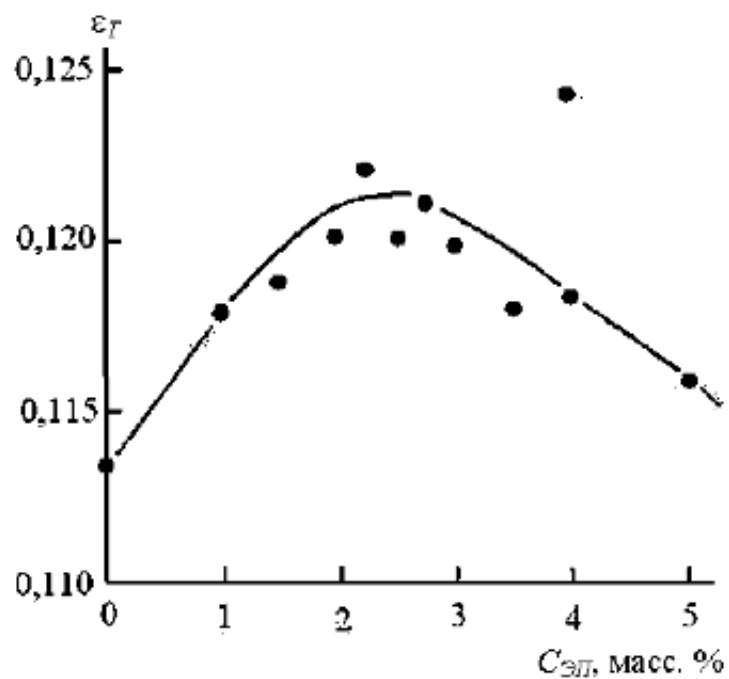


Рис. 11.8. Зависимость деформации текучести ϵ_T от содержания эпоксиполимера $C_{\text{эп}}$ для нанокомпозитов ПЭВП/ЭП [1]

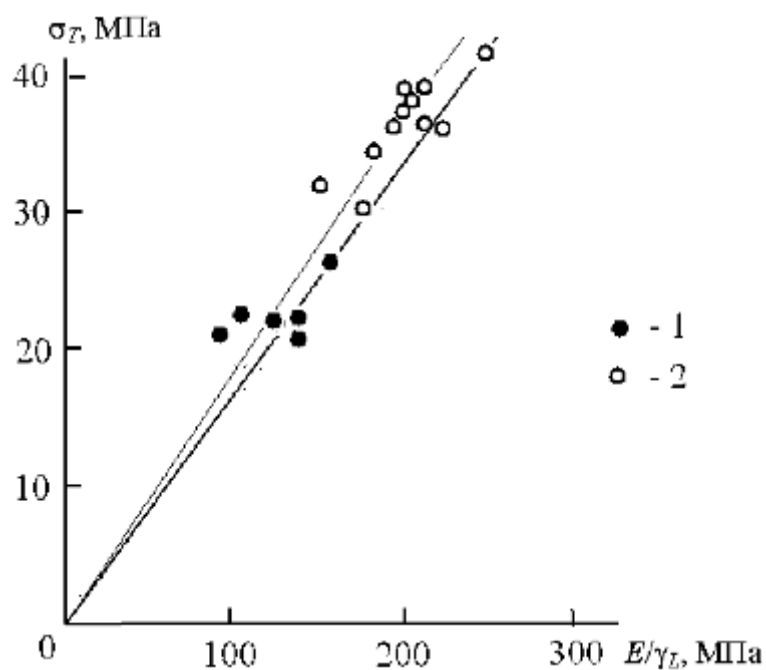


Рис. 11.9. Соотношение между пределом текучести σ_T и отношением модуля упругости к параметру Грюнайзена E/γ_L в квазистатических (1) и ударных (2) испытаниях для нанокompозитов ПЭВП/ЭП [27]

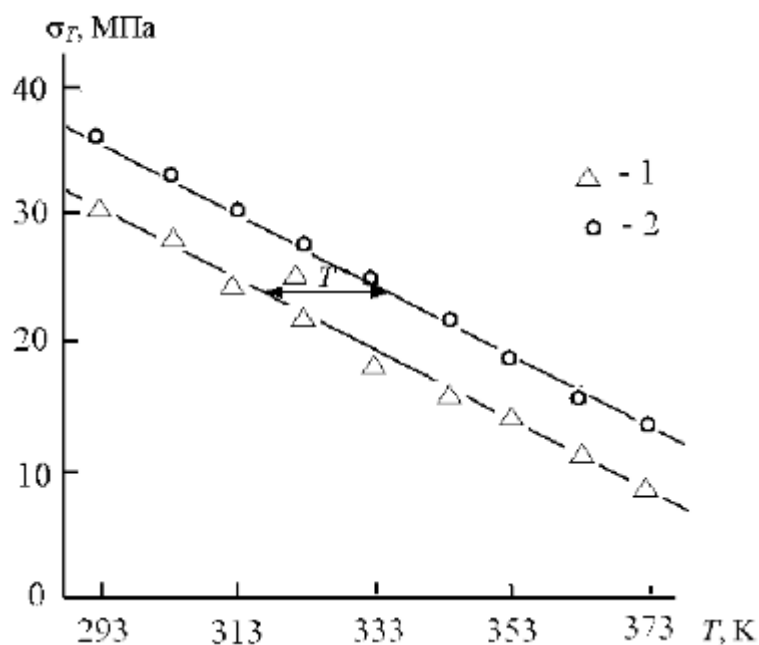


Рис. 11.10. Зависимости предела текучести σ_T от температуры испытаний T для исходного ПЭВП (1) и нанокompозита ПЭВП/ЭП с содержанием ЭП 2,5 масс.% [1]

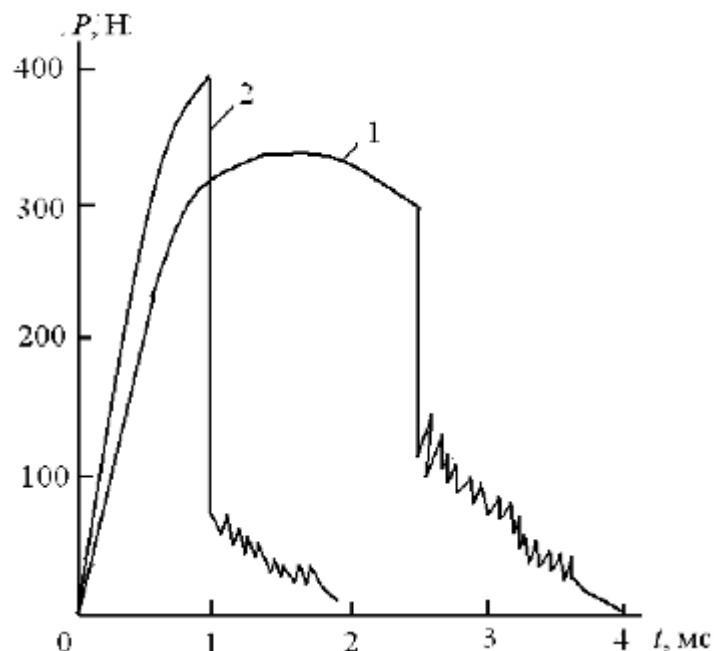


Рис. 11.11. Диаграммы нагрузка-время ($P-t$) для образцов с острым надрезом длиной 0,5 мм исходного ПЭВП (1) и нанокompозита ПЭВП/ЭП с содержанием эпоксиполимера 2,5 масс.% (2).

Так, ударная вязкость нанокompозита ПЭВП/ЭП, содержащего 2,5 масс.% эпоксиполимера, снижается по сравнению с исходным ПЭВП примерно в 3,3 раза (7,30 и 24,7 кДж/м, соответственно) при снижении t_p примерно в 2,5 раза (0,96 и 2,38 мс, соответственно). В третьих, наблюдается увеличение напряжения разрушения σ_p нанокompозита ПЭВП/ЭП по сравнению с исходным ПЭВП. Это наблюдение объясняется двумя причинами: более высокими значениями модуля упругости E и более сильным локальным стеснением пластической деформации для рассматриваемого нанокompозита [34]. Отметим, что с практической точки зрения уменьшение A_p вследствие введения эпоксиполимера не имеет особого значения, поскольку образцы нанокompозитов ПЭВП/ЭП, как и исходного ПЭВП, не разрушаются в ударных испытаниях образцов без надреза [1]. ПЭВП, не разрушаются в ударных испытаниях образцов без надреза [1].

11.3. Диффузионные характеристики нанокомпозитов ПЭВП/ЭП

Выше было показано (рис. 11.7), что для нанокомпозитов ПЭВП/ЭП при содержании эпоксиполимера $C_{\text{эп}} = 0-5$ масс. % наблюдается экстремальное снижение коэффициентов газопроницаемости P по кислороду и азоту с минимумом при $C_{\text{эп}} \approx 3$ масс. %. Предполагается [26], что этот эффект обусловлен заполнением микрополостей свободного объема, через которые реализуются процессы газопереноса в полимерах [35], частицами эпоксиполимера, что исключает указанные микрополости из процесса газопереноса и снижает тем самым величину P . Авторы работы [36] дали количественное описание указанного эффекта в рамках фрактальной концепции процессов газопереноса в полимерах [37, 38].

На рис. 11.13 приведены зависимости коэффициентов газопроницаемости по кислороду P_{O_2} и азоту P_{N_2} от содержания эпоксиполимера $C_{\text{эп}}$ для нанокомпозитов ПЭВП/ЭП. Как отмечалось выше, наблюдается минимум коэффициента газопроницаемости по обоим газам при $C_{\text{эп}} \approx 3$ масс. %. Рассмотрим количественный анализ этого эффекта. В рамках фрактальной модели процессов газопереноса коэффициент газопроницаемости P определяется следующим уравнением [37, 38]:

$$P = P_0 f_0 (d_h/d_M)^{2(D_f-d_s)/d_s} \quad (11.11)$$

где P_0 - универсальная константа, равная $1,35 \times 10^{-14}$ (моль·м)/(м²·с·Па), f_0 - относительный флуктуационный свободный объем, d_h - диаметр микрополости свободного объема, d_M - диаметр молекулы газа-пенетранта, D_f - размерность областей локализации избыточной энергии, d_s - спектральная размерность структуры.

Поскольку значения f_c и D_f относятся к структурным характеристикам, то они были определены через величину фрактальной (хаусдорфовой) размерности структуры d_f , рассчитанной согласно уравнению (5.4). В свою очередь, для оценки f_c использовано соотношение [15]:

$$f_c = 8,5 \cdot 10^{-3} \left(\frac{d_f}{d - d_f} \right) \quad 11.12$$

а для расчета размерности D_f - уравнение [52]

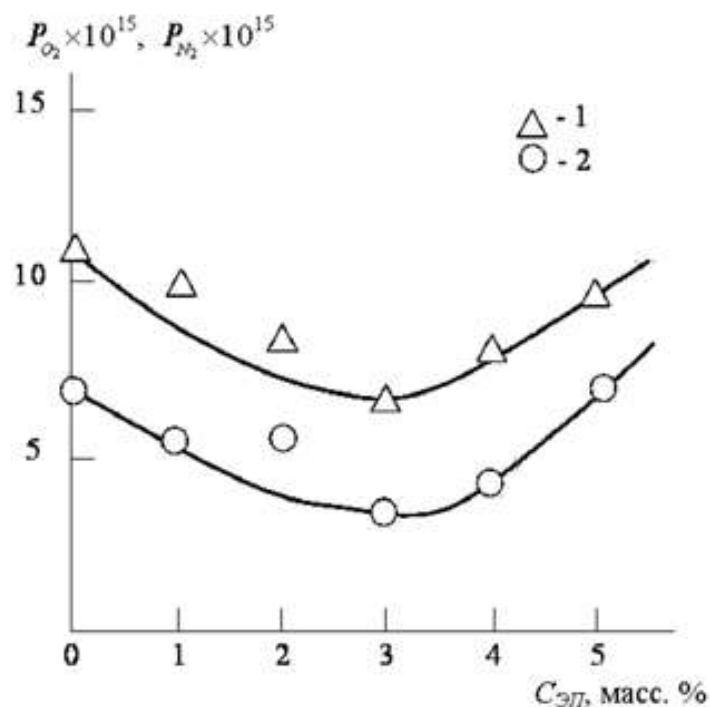


Рис. 11.12. Зависимости коэффициентов газопроницаемости по кислороду P_{O_2} (1) и азоту P_{N_2} (2) от содержания эпоксиполимера $C_{ЭП}$ для нанокompозитов ПЭВП/ЭП [36]

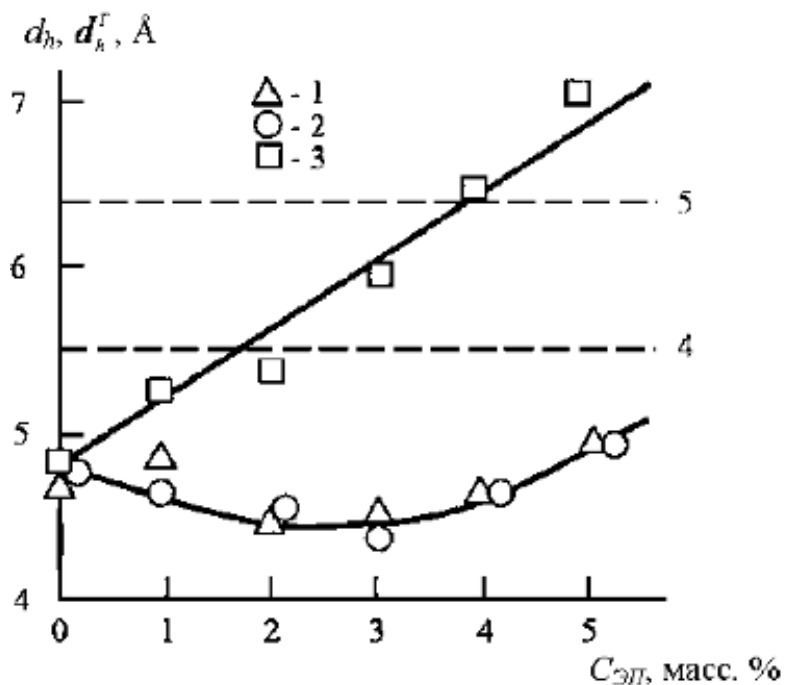


Рис. 11.13. Зависимости диаметра микрополости свободного объема d_h от содержания эпоксиполимера $C_{ЭП}$ для нанокompозитов ПЭВП/ЭП. Расчет d_h согласно уравнению (11.11) для кислорода (1) и азота (2) и d_h^T согласно уравнению (11.14) (3). Горизонтальные штриховые линии показывают экспериментальные значения d_h для полиэтиленов высокой (4) и низкой (5) плотности [36]

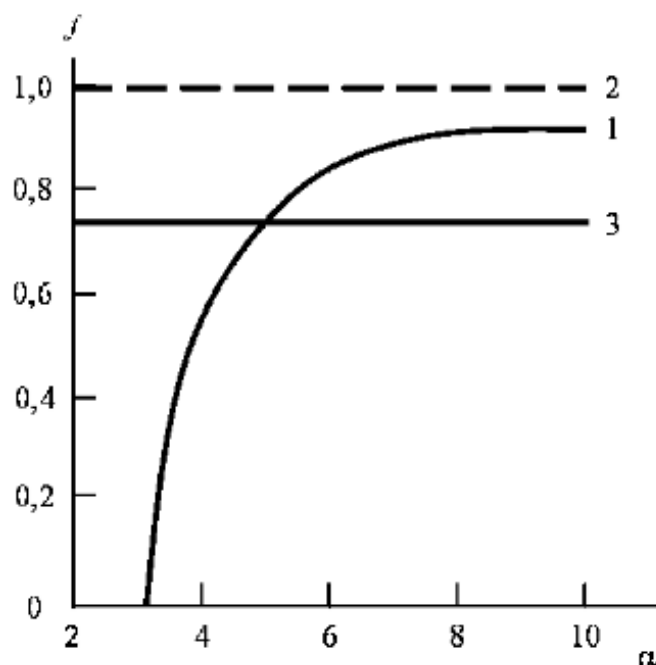


Рис. 11.14. Мультифрактальные диаграммы $f - \alpha$ для твердофазного ПЭВП (1), его расплава (2) и нанокompозита ПЭВП/ЭП с содержанием эпоксиполимера 3 масс.% при $d_h > 4,4 \text{ \AA}$ (3) [36]

$$D_f = 1 + \frac{1}{d - d_f} \quad 11.13$$

Величины d_M для O_2 и N_2 равны 2,92 и 3,22 \AA , соответственно [39]. Поскольку процессы газопереноса реализуются на молекулярном уровне [35], то в качестве d_s принята спектральная размерность макромолекулы полимера, которая для линейного ПЭВП равна 1,0 [40].

Используя указанные оценки и экспериментальные значения P_{O_2} и P_{N_2} , можно рассчитать величины d_h , зависимость которых от $C_{\text{эп}}$ приведена на рис. 11.13.

Как и ожидалось, при $C_{\text{эп}} \sim 3$ масс. % наблюдается минимум d_h . Отметим, что небольшое (примерно на 8%) уменьшение d_h вызывает двукратное снижение P_{O_2} и P_{N_2} . Такое поведение объясняется степенным характером функции в уравнении (8.13), где показатель $2(D_f - d_s)/d_s$ изменяется в пределах 5,08-6,36.

Введение ЭП в ПЭВП приводит к линейному снижению степени кристалличности K от 0,68 для исходного ПЭВП до 0,46 для нанокompозита ПЭВП/ЭП с содержанием эпоксиполимера 5 масс.%. Авторы [35] предложили следующую форму зависимости объема микрополости свободного объема V_h от величины K :

$$V_h = K^{-3} \left(\frac{T_{nl}}{T} \right)^{-6/d_f}, \quad 11.14$$

где T_{nl} и T - температуры плавления полимера и испытаний, соответственно. На рис. 11.13 также приведена зависимость d_h^T (где d_h^T рассчитана теоретически согласно полученным из уравнения (11.14) величинам V_h) от $C_{эп}$. Кроме того, на рис. 11.13 горизонтальными штриховыми линиями указаны экспериментальные значения d_h по данным позитронной спектроскопии [41] для полиэтиленов высокой ($K=0,71$) и низкой ($K=0,45$) плотности, которые достаточно хорошо согласуются с оценкой согласно уравнению (11.14). Как следует из данных рис. 11.13, наблюдается большое снижение d_h для нанокомпозитов ПЭВП/ЭП по сравнению с гипотетическим полиэтиленом, имеющим $K=0,46$. Как показали оценки согласно уравнению (11.11), отсутствие этого эффекта привело бы к увеличению P_{O_2} и P_{N_2} примерно на порядок по сравнению с исходным ПЭВП.

В работах [42, 43] была показана мультифрактальность микрополостей свободного объема для твердофазных полимеров и тривиальная монофрактальность (с $d_f=d$) для расплава этих полимеров. На рис. 11.15 приведены соответствующие диаграммы $f - \alpha$, где α - скейлинговый показатель, характеризующий концентрацию сингулярностей, f - размерность сингулярностей α , равная [44]:

$$f = d_f - (d - 1). \quad 11.15$$

В работе [42] также получена зависимость $df\{d^\wedge\}$, из которой следует рост d_f по мере увеличения d_M или повышения масштаба измерения. Это является типичным признаком мультифрактальности структуры твердофазного ПЭВП [44]. Из графика $d_f(d_M)$ можно определить величину d_f , соответствующую минимальному значению d_h для нанокомпозитов ПЭВП/ЭП ($d_h = 4,4 \text{ \AA}$), которая равна 2,75. Тогда согласно (11.15) величина $f=0,75$, которая показана на рис. 11.14 горизонтальной сплошной линией. Это означает, что в случае нанокомпозитов ПЭВП/ЭП все микрополости с $d_h > 4,4\text{-}4,9 \text{ \AA}$ в зависимости от содержания эпоксиполимера или $d_f > 2,75$ «вырезаются» из мультифрактального спектра. Полученная из спектров 1 и 3 рис. 11.14 мультифрактальная диаграмма для нанокомпозита ПЭВП/ЭП с содержанием эпоксиполимера 3 масс.%

приведена на рис. 11.15. Как можно видеть, эта диаграмма мультифрактальна для $d_h < 4,4 \text{ \AA}$ и монофрактальна для $d_h > 4,4 \text{ \AA}$. По данным работы [35] можно оценить вероятность нахождения в ПЭВП микрополостей с $d_h > 4,4 \text{ \AA}$ как равную 0,18. Это означает, что исключение из процессов газопереноса 18% (по объему) наиболее крупных микрополостей свободного объема приводит к снижению коэффициента газопроницаемости примерно в 2 раза. Выше было указано, что нанокомпозит ПЭВП/ЭП с Сэп~3 масс. % имеет вязкость расплава примерно в три раза меньше вязкости расплава исходного ПЭВП, т.е. гораздо лучшую перерабатываемость. Это позволяет рекомендовать указанный нанокомпозит в качестве промышленного материала для получения изделий с пониженной газопроницаемостью.

Таким образом, выполненный выше количественный анализ подтвердил, что снижение коэффициента газопроницаемости нанокомпозитов ПЭВП/ЭП обусловлено заполнением эпоксиполимером наиболее крупных микрополостей свободного объема, что исключает их из процесса газопереноса. Предложена мультифрактальная трактовка этого эффекта и построена комбинированная диаграмма в координатах $f - \alpha$, мультифрактальная для $d_h \leq 4,4 \text{ \AA}$ и монофрактальная - для $d_h > 4,4 \text{ \AA}$.

Как показано в разделе 2.6 монографии [20], температура интенсивной термодеструкции на воздухе, под которой понимается температура 5%-й потери массы образца $T_{5\%}$, тесно связана с диффузией оксиданта на структуре нанокомпозитов. Авторы [42] проанализировали изменение $T_{5\%}$ для нанокомпозитов на основе ПЭВП, содержащих два вида наночастиц: ЭП и высокодисперсной смеси Fe/FeO(Z), причем содержание последних было постоянным и равным 0,1 масс.%. В качестве теоретической базы была использована модель странной (аномальной) диффузии [46].

Можно выделить два основных типа странной (аномальной) диффузии на фрактальных объектах [47]: медленная и быстрая диффузия. В основу такого деления положена зависимость смещения подвижного реагента s от времени t [47]:

$$s \sim t^\beta, \quad (11.16)$$

где для классического случая (гауссовой диффузии) $\beta = 1/2$, для медленной диффузии $\beta < 1/2$ и для быстрой - $\beta > 1/2$.

Как показано в работе [48], наиболее точно структуру полимерного расплава в области высоких температур, соответствующих 75%, можно охарактеризовать размерностью макромолекулярного клубка Δ_f , которая принята равной соответствующей размерности структуры d_f твердофазного полимера [49]. Ранее в рамках теории дробных производных была показана взаимосвязь Δ_f и β , которая аналитически выражается следующим образом [49]:

$$\beta = \frac{\Delta_f - 1}{4} \quad 11.17$$

для медленной диффузии и

$$\beta = \frac{\Delta_f - 1}{\Delta_f} \quad 11.18$$

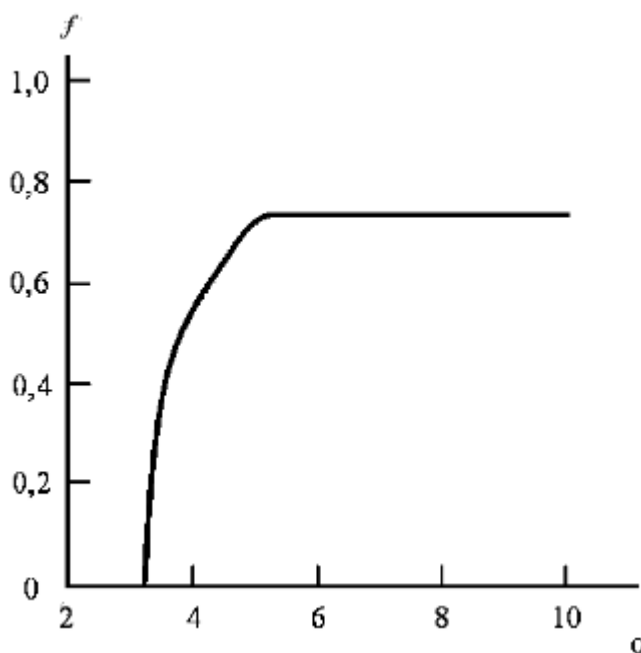


Рис. 11.15. Комбинированная мультифрактальная диаграмма $f - \alpha$ для нанокompозита ПЭВП/ЭП с содержанием эпоксиполимера 3 масс.% [36] для быстрой диффузии.

Структурной границей между указанными типами диффузии следует считать величину $\Delta_f=2,5$ при общей вариации $2,0<\Delta_f<3$. При $\Delta_f<2,5$ (менее компактные макромолекулярные клубки) реализуется быстрая диффузия оксиданта (кислорода), а при $\Delta_f > 2,5$ - медленная [50].

Для оценки величины $T_{5\%}$ использовано следующее уравнение [51]:

$$\Delta_f = c(T_{5\%} - T_{nl})^\beta, \quad 11.19$$

где c - константа, равная 0,093 для быстрой диффузии и 0,305 - для медленной [51].

Уравнение (11.14) определяет три фактора, влияющих на термостойкость полимерных материалов: химическое строение полимера, характеризуемое температурой плавления, структуру полимерного расплава, характеризуемую размерностью Δ_f , и тип (интенсивность) диффузии оксиданта, связанный со структурой и характеризуемый показателем β [50, 51].

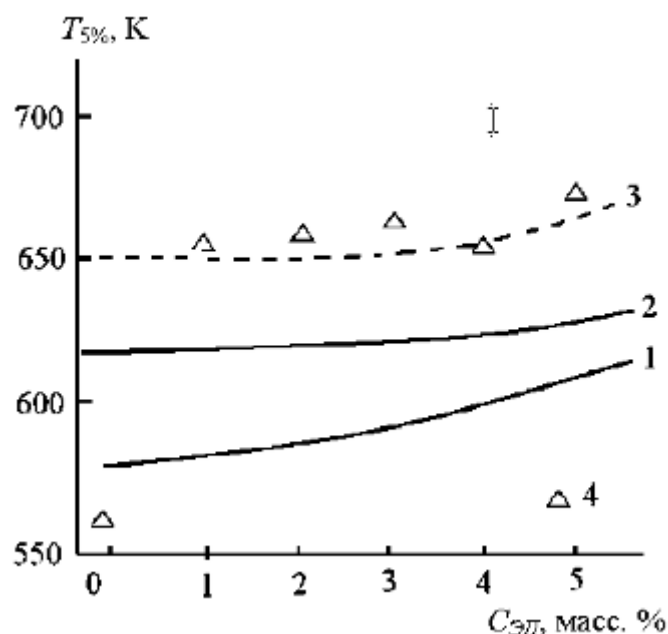


Рис. 11.16. Зависимости температуры $T_{5\%}$ от содержания эпоксиполимера $C_{ЭП}$ для нанокмпозитов ПЭВП/ЭП. Расчет: 1 - медленная и 2 - быстрая диффузия; 3 - согласно уравнениям (11.25) и (11.26); 4 - экспериментальные данные [45]

На рис. 11.16 приведены теоретические зависимости $T_{5\%}(C_{ЭП})$ для случаев медленной и быстрой диффузии оксиданта, а также экспериментальные значения $T_{5\%}$. Как видно, $T_{5\%}$ для исходного ПЭВП соответствует случаю медленной диффузии, а для нанокмпозитов ПЭВП/ЭП - быстрой диффузии. Этот переход обусловлен наличием в структуре ПЭВП частиц Z, которые являются ловушками для молекул оксиданта и прерывают их траекторию блуждания, вследствие чего нарушается связность структуры полимера и она разбивается на ряд «подструктур» [20]. Блуждание оксиданта допускается только в пределах такой «подструктуры» [46].

Сравнение данных работы [20] и рис. 11.16 показывает ряд интересных особенностей поведения нанокompозитов ПЭВП/ЭП при термической деструкции на воздухе. Во-первых, величины $T_{5\%}$ для нанокompозитов ПЭВП/ЭП примерно на 20-40 К выше соответствующих значений для композиций ПЭВП/Z, не содержащих ЭП, при одинаковом содержании Z. Очевидно, что это различие обусловлено структурными изменениями, определяемыми введением ЭП. Во-вторых, теоретические кривые 1 и 2 для нанокompозитов ПЭВП/ЭП показали увеличение $T_{5\%}$ по мере роста $C_{\text{ЭП}}$, тогда как для нанокompозитов ПЭВП/Z увеличение содержания Z приводит к снижению теоретической (чисто структурной) величины $T_{5\%}$ (см. рис. 2.42 в монографии [14]). В третьих, обращает на себя внимание тот факт, что экспериментальные значения $T_{5\%}$ превышают теоретические на величину $\Delta T_{5\%} \approx \text{const}$. Этот эффект также обусловлен наличием частиц Z и величина $\Delta T_{5\%}$, как и в работе [20], может быть определена согласно уравнению:

$$\Delta T_{5\%} = 90C_Z^{1/2}, \quad (11.20)$$

где $\Delta T_{5\%}$ дается в К, а содержание Z C_Z - в масс. %.

В этом случае теоретическая оценка $T_{5\%}$ дает хорошее соответствие с экспериментом (штриховая линия на рис. 11.16).

Литература

1. Mikitaev A.K., Kozlov G.V., Zaikov G.E. Polymer Nanocomposites: Variety of Structural Forms and Applications. New York, Nova Science Publishers, Inc., 2008, 319 p.
2. Маламатов А.Х., Козлов Г.В., Буря А.И., Микитаев А.К. Новости науки Приднепровья, 2005, № 5, с. 35-38.
3. Кузеев И.Р., Самигуллин Г.Х., Куликов Д.В., Закирничная М.М. Сложные системы в природе и технике. Уфа, Изд-во ИГНТУ, 1997, 225 с.
4. Козлов Г.В., Сандитов Д.С. Анггармонические эффекты и физико-механические свойства полимеров. Новосибирск, Наука, 1994, 261 с.
5. Козлов Г.В., Белошенко В.А., Варюхин В.Н., Новиков В.У. Журнал физических исследований, 1997, т. 1, № 2, с. 204-207.
6. Kozlov G.V., Zaikov G.E. Structure of the Polymer Amorphous State. Utrecht-Boston, Brill Academic Publishers, 2004, 465 p.
7. Seguela R., Rietsch F. Polymer, 1986, v. 27, № 5, p. 703-708.

8. Манделькern Л. Кристаллизация полимеров. Л., Химия, 1966, 336 с.
9. Вундерлих Б. Физика макромолекул. Т. 2. М., Мир, 1979, 573 с.
10. Ю.Алоев В.З., Козлов Г.В. Физика ориентационных явлений в полимерных материалах. Нальчик, Полиграфсервис и Т, 2002, 288 с.
11. Нарисава И. Прочность полимерных материалов. М., Химия, 1987, 400 с.
12. Маламатов А.Х., Козлов Г.В. Сб. трудов четвертого Международного междисциплинарного симпозиума «Фракталы и прикладная синергетика-ФиПС-2005». М., Интерконтакт Наука, 2005, с. 119-122.
13. Bergman D.J., Kantor Ya. Phys. Rev. Lett., 1984, v. 53, № 6, p. 511-514.
14. Козлов Г.В., Газаев М.А., Новиков В.У., Микитаев А.К. Письма в ЖТФ, 1996, т. 22, № 16, с. 31-38.
15. Козлов Г.В., Новиков В.У. Успехи физических наук, 2001, т. 171, №7, с. 717-764.
16. Бобрышев А.Н., Козомазов В.Н., Бабин Л.О., Соломатов В.И. Синергетика композитных материалов. Липецк, НПО ОРИУС, 1994, 153 с.
17. Wu S. J. Polymer Sci.: Part B: Polymer Phys., 1989, v. 24, № 4, p. 723-741.
18. Graessley W.W., Edwards S.F. Polymer, 1981, v. 22, № 10, p. 1329-1334.
19. Aharoni S.M. Macromolecules, 1985, v. 18, № 12, p. 2624-2630.
20. Микитаев А.К., Козлов Г.В., Заиков Г.Е. Полимерные нанокompозиты: многообразие структурных форм и приложений. М., Наука, 2009, 278 с.
21. Каргин В.Д., Соголова Т.П. Журнал физической химии, 1953, т. 27, №3, с. 1039-1049.
22. Popli R., Mandelkern L. J. Polymer Sci.: Part B: Polymer Phys., 1987, v. 25, №3, p. 441-483.27.
23. Mandelkern L. Polymer J., 1985, v. 17, № 2, p. 337-350.
24. Glenz W., Peterlin A. J. Macromol. Sci.-Phys., 1970, v. B4, № 3, p. 473-490.
25. Wedgewood A.R., Seferis J.C. Pure and Appl. Chem., 1983, v. 55, № 5, p. 873-892.

26. Козлов Г.В., Шустов Г.Б., Машуков Н.И. В сб. статей Междуна- р. научн.-техн. конф. «Современные материалы и технологии- 2002». Пенза, ПГУ, 2002, с. 20-22.
27. Маламатов А.Х., Козлов Г.В., Микитаев А.К. Известия КБНЦ РАН, 2006, №1, с. 142-146.
28. Халиков Р.М., Козлов Г.В. Высокомолек. соедин. Б, 2006, т. 48, № 4, с. 699-703.
29. Козлов Г.В., Заиков Г.Е. Высокомолек. соедин. Б, 2003, т. 45, №7, с. 1197-1201.
30. Kozlov G.V., Zaikov G.E. J. Appl. Polymer Sci., 2004, v. 92, №6, p. 3761-3763.
31. Matsuoka S., Bair H.E., Bearder S.S., Aloisio C.J. Polymer Engng. Sci., 1978, v. 18, № 14, p. 1073-1080.
32. Козлов Г.В., Микитаев А.К. Пластические массы, 1987, № 12, с. 49.
33. Новиков В.У., Козлов Г.В. Анализ разрушения полимеров в рамках концепции фракталов. М., Изд-во МГОУ, 2001, 136 с.
34. Козлов Г.В., Сердюк В.Д., Белошенко В.А. Механика композит- ных материалов, 1994, т. 30, № 5, с. 691-695.
35. Козлов Г.В., Сандитов Д.С., Липатов Ю.С. В кн.: Успехи в об- ласти физико-химии полимеров. Ред. Заиков Г.Е. и др. М., Хи- мия, 2004, с. 412-474.
36. Маламатов А.Х., Козлов Г.В., Лигидов М.Х., Пахомов СИ. Из- вестия ВУЗов. Химия и химическая технология, 2006, т. 49, № 4, с. 59-62.
37. Kozlov G.V., Zaikov G.E., Mikitaev A.K. The Fractal Analysis of Gas Transport in Polymers: The Theory and Practical Applications. New York, Nova Science Publishers, Inc., 2009, 238 p.
38. Козлов Г.В., Заиков Г.Е., Микитаев А.К. Фрактальный анализ процесса газопереноса в полимерах: теория и практические применения. М., Наука, 2009, 199 с.
39. Тепляков В.В., Дургарьян С.Г. Высокомолек. соедин. А, 1984, т. 26, №7, с. 1498-1505.
40. Alexander S., Orbach R. J. Phys. Lett. (Paris), 1982, v. 43, № 17, p. L625-L631.
41. Bin D., Wang S.J. J. Phys.: Condensed Matter, 1992, v. 4, № 16, p. 3331-3336.
42. Kozlov G.V. J. Balkan Tribologic. Assoc, 2003, v. 9, № 2, p. 232-239.

43. Kozlov G.V., Afaunova Z.I., Zaikov G.E. Oxidation Commun., 2005, v. 28, №4, p. 856-862.
44. Федер Е. Фракталы. М., Мир, 1991, 256 с.
45. Маламатов А.Х., Козлов Г.В. В сб. статей Междунар. научн.-техн. конф. «Проблемы исследования и проектирования машин». Пенза, ПГУ, 2005, с. 163-165.
46. Зеленый Л.М., Милованов А.В. Успехи физических наук, 2004, т. 174, №8, с. 809-852.
47. Шогенов В.Х., Ахкубеков А.А., Ахкубеков Р.А. Известия ВУЗов. Северо-Кавказск. регион, естеств. науки, 2004, № 1, с. 46-50.
48. Kozlov G.V., Dolbin I.V., Zaikov G.E. J. Appl. Polymer Sci., 2004, v. 94, №4, p. 1353-1356.
49. Kozlov G.V., Temiraev K.B., Shustov G.B., Mashukov N.I. J. Appl. Polymer Sci., 2002, v. 85, № 6, p. 1137-1140.
50. Халиков Р.М., Козлов Г.В. Инженерная физика, 2005, № 3, с. 20-22.
51. Долбин И.В., Буря А.И., Козлов Г.В. Теплофизика высоких температур, 2007, т. 45, № 3, с. 355-358.
52. Магомедов Г.М., Козлов Г.В. Синтез, структура и свойства сетчатых полимеров и нанокомпозитов на их основе. М.: Академия Естествознания, 2010.



Г.М. Магомедов, Х.Ш. Яхьяева

РЕЛАКСАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТНЫХ И НАНОКОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Издательство «Перо»
109052, Москва, Нижегородская ул., д. 29-33, стр. 15, ком. 536
Тел.: (495) 973-72-28, 665-34-36

Подписано в печать 03.09.2015. Формат 60х90 /16. Бумага офсетная.

Гарнитура "Times New Roman". Усл. печ. л.-12,5

Печать ризографная. Тираж 500 экз.

Тиражировано в типографии ИП Гаджиева С.С.

г. Махачкала, ул. Юсупова, 47

RIZO-PRESS