

ФІЗІЧНАЯ ХІМІЯ

УДК 541.182

И. И. ЛИШТВАН, Б. А. БОГАТОВ, М. И. КУЛАК

ФРАКТАЛЬНЫЕ АСПЕКТЫ ФИЗИКОХИМИИ ДИСПЕРСНО-НАПОЛНЕННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ

Одним из традиционных объектов исследования методами физико-химической механики дисперсных систем являются полимерные композиты с дисперсными наполнителями [1], в которых полимерная матрица выполняет роль дисперсионной среды.

При построении теоретического описания свойств таких материалов исходят, как правило, из представлений о существовании определенного набора однотипных структур среды, самыми простыми из них являются регулярные периодические структуры. Существует ряд важных в практическом плане композиционных материалов, которые имеют именно такую структуру, разработаны методы описания их свойств [2].

Структуры с нерегулярным расположением включений являются объектом описания для более сложных самосогласованных методов [3, 4], а также методов статистической механики композитов [5]. При этом степень нерегулярности рассматриваемой структуры ограничивается возможностями теории в плане учета многочастичных взаимодействий и корреляций. Существующие в настоящее время методы позволяют надежно учитывать двухчастичные корреляции, учет трех-, четырехчастичных корреляций связан с привлечением существенных упрощающих предположений о структуре среды. Поскольку в реальных композиционных материалах неоднородности структуры обусловлены технологическими причинами, и главным образом степенью наполнения полимера, фактические возможности таких теорий позволяют надежно описывать материалы с объемной долей наполнителя порядка 0,1. При дальнейшем увеличении степени наполнения материала необходимо учитывать явления, обусловленные коллективным поведением частиц наполнителя.

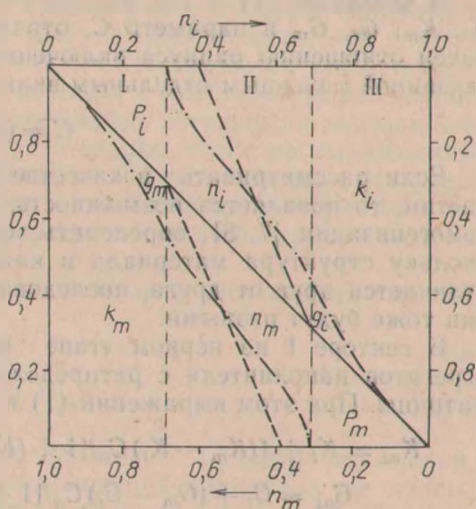
Проявлением коллективного поведения наполнителя в структуре материала является его агрегация в более сложные образования — кластеры, сетки, каркасы. Первые теоретические работы в данном направлении [6, 7] были посвящены прямому статистическому моделированию распределения наполнителя и матрицы в материале. В работе [8] проведены более тщательные исследования зависимости степени агрегирования наполнителя от его объемного содержания, а также изучалось влияние агрегации на упругие характеристики композита.

Характерной особенностью всех перечисленных работ являлось то, что в них использовались, как правило, простые модельные представления о структуре материала и ее конструкция фиксировалась для рассматривавшегося диапазона изменения объемной доли наполнителя. В данной работе на основе теории фракталов развивается подход, позволяющий систематическим образом рассмотреть процессы структурообразования во всем диапазоне изменения объемной доли наполнителя и изучить их взаимосвязи со свойствами композиционного материала.

Взаимное распределение матрицы и наполнителя в композите можно представить в виде фазовой диаграммы [9] (рис. 1). Верхняя часть диаграммы отражает структурные состояния наполнителя, а нижняя — матрицы. Для обозначения параметров, характеризующих матрицу, используется индекс m , наполнителя — i . На данном этапе вид дисперсного наполнителя можно не конкретизировать.

При изменении объемной доли наполнителя n_i от 0 до 1 соответствующую ему часть фазовой диаграммы можно разделить на две области, обозначенные на рис. 1 соответственно p_i и k_i . Область p_i соответствует докритическим состояниям наполнителя в материале. Как показали физические эксперименты и математическое моделирование, при малых n_i часть наполнителя находится в виде отдельных частиц, а часть его связана в малые агрегаты — кластеры. По мере увеличения n_i возрастают объем кластеров и доля агрегированных в них частиц.

Рис. 1. Диаграмма структурных состояний дисперсного наполнителя и матрицы в полимерных композитах



При достижении n_i некоторого критического — порогового значения n_{ic} в материале образуется перколяционный кластер, охватывающий весь его объем, т. е. происходит геометрический фазовый переход. На фазовой диаграмме эта область обозначена k_i .

В нижней части диаграммы, отражающей топологические состояния матрицы, также имеются две аналогичные области p_m и k_m . Наличие области p_m у матрицы обусловлено тем, что по мере увеличения концентрации n_i в закритической области плотность кластера наполнителя растет, он поглощает более мелкие агрегаты и при некоторой концентрации n_{mc} происходит нарушение непрерывности матрицы как кластера, занимающего весь объем системы. Матрица в свою очередь разбивается на ряд агрегатов, имеющих определенное распределение по размерам и числу частиц.

Таким образом, всю диаграмму можно разделить на три сектора. Сектор I соответствует материалу, в котором наполнитель находится в виде набора агрегатов и не образует непрерывную фазу; матрица представляет собой непрерывный кластер. Сектор II соответствует материалу, в котором наполнитель и матрица представлены проникающими друг в друга перколяционными кластерами. Сектор III является симметричным сектору I относительно перестановки индексов i и m , т. е. матрица представлена набором агрегатов, а наполнитель образует кластер.

После того как построена геометрическая модель структуры материала, возникает задача построения адекватного математического описания его механических свойств. Из всего многообразия методов расчета эффективных модулей упругости среды наиболее продуктивным является самосогласованный метод, предложенный Хашином [4]. Этот метод наиболее близок к рассматриваемым структурам, поскольку разработан для расчета упругих свойств среды с достаточно широким непрерывным распределением размеров включений. В рамках полидисперсной модели с помощью этого метода получены следующие выраже-

ния для эффективных объемного модуля K и модуля сдвига G матрицы в предположении, что объемная доля наполнителя является малой:

$$K = K_m + \{(K_i - K_m)C/[1 + (K_i - K_m)(1 - C)/(K_m + 4G_m/3)]\}, \quad (1)$$

$$G = G_m + (G_i - G_m)C/[1 + (1 - C)(G_i - G_m)6(K_m + 2G_m)/5G_m(3K_m + 4G_m)]. \quad (2)$$

В формулы (1) и (2) входят упругие характеристики компонентов K_i , K_m , G_i , G_m и параметр C , отражающий структуру материала. Он равен отношению радиуса включения a к радиусу области матрицы b , связанной с каждым отдельным включением:

$$C = (a/b)^3. \quad (3)$$

Если рассматривать в качестве включения агрегат из нескольких частиц, то появляется возможность, используя метод поэтапной квазигомогенизации [7, 8], определить эффективные модули композита. Поскольку структура материала в каждом секторе фазовой диаграммы отличается друг от друга, последовательности этапов квазигомогенизации тоже будут разными.

В секторе I на первом этапе определяются эффективные модули агрегатов наполнителя с распределенными в них включениями частиц матрицы. При этом выражении (1) и (2) преобразуются к виду

$$K_{ai} = K_i + \{(K_m - K_i)C_a/[1 + (K_m - K_i)(1 - C_a)/(K_i + 4G_i/3)]\}, \quad (4)$$

$$G_{ai} = G_i + (G_m - G_i)C_a/[1 + (1 - C_a)(G_m - G_i)6(K_i + 2G_i)/5G_i(3K_i + 4G_i)]. \quad (5)$$

Как видно на диаграмме рис. 1, отношение объемной доли таких включений n_{gm} к объемной доле частиц наполнителя n_i в пределах сектора I является малым, поэтому в (3) им можно заменить отношение радиусов

$$C_a = n_{gm}/n_i. \quad (6)$$

На втором этапе квазигомогенизации определяются эффективные модули кластера матрицы с включениями, имеющими распределение по размерам, характерное для агрегатов наполнителя, но с определенными на первом этапе по (4) и (5) эффективными модулями

$$K = K_m + \{(K_{ai} - K_m)C_{am}/[1 + (K_{ai} - K_m)(1 - C_{am})/(K_m + 4G_m/3)]\}, \quad (7)$$

$$G = G_m + (G_{ai} - G_m)C_{am}/[1 + (1 - C_{am})(G_{ai} - G_m)6(K_m + 2G_m)/5G_m(3K_m + 4G_m)]. \quad (8)$$

При определении структурного параметра C_{am} в (7) и (8) необходимо учитывать средний радиус агрегата $a_s = R_s$. Естественно также предположить, что объем области матрицы, связанной с каждым агрегатом, пропорционален его объему. Это предположение можно выразить следующим образом:

$$b_s^3 = eR_s^3, \quad (9)$$

где e — коэффициент пропорциональности.

Учитывая равенство

$$4/3\pi N \sum_s b_s^3 n_s = V_{km}, \quad (10)$$

получим

$$e = 3V_{km}/4\pi N \sum_s R_s^3 n_s = r^3 n_{km} / \sum_s R_s^3 n_s. \quad (11)$$

Окончательное выражение для C имеет вид

$$C_{am} = 1/n_{km} \sum_s s^{3\alpha} n_s \quad (12)$$

Объемной доле наполнителя, большей критической, при которой в материале происходит образование самостоятельной фазы наполнителя в виде перколяционного кластера, соответствует сектор II фазовой диаграммы на рис. 1. Для сектора II характерна структура материала, представленная проникающими друг в друга перколяционными кластерами. На первом этапе квазигомогенизации определяются эффективные модули агрегатов наполнителя, не связанных с кластером наполнителя, с включениями частиц матрицы, в свою очередь оставшихся свободными по формулам, аналогичным (4), (5). На втором этапе по выражениям типа (7), (8) определяются эффективные модули кластера матрицы с включениями агрегатов наполнителя с эффективными характеристиками. Далее аналогичным образом определяются эффективные модули кластера наполнителя.

Эффективные модули материала вычислялись по правилу смесей

$$K = K_{pm}n_{pm} + K_{pi}n_{pi}, \quad (13)$$

$$G = G_{pm}n_{pm} + G_{pi}n_{pi}, \quad (14)$$

где n_{pm} , n_{pi} — объемные доли частиц кластеров с учетом включений. Конечные выражения для эффективных модулей материала не приводятся ввиду их крайней громоздкости. Алгоритм вычислений реализован в виде программы для ПЭВМ.

Результаты вычисления статического модуля упругости $E(n)$ для композита, в котором в качестве матрицы использовался полиэтилен высокой плотности (ПЭВП), а наполнителя активированный кальцит, приведены на рис. 2. Штриховыми линиями обозначена верхняя и нижняя границы эффективных модулей — вилка Хашина—Штрикмана [4]. Для вычислений использовались характеристики компонентов [8]: $E_m =$

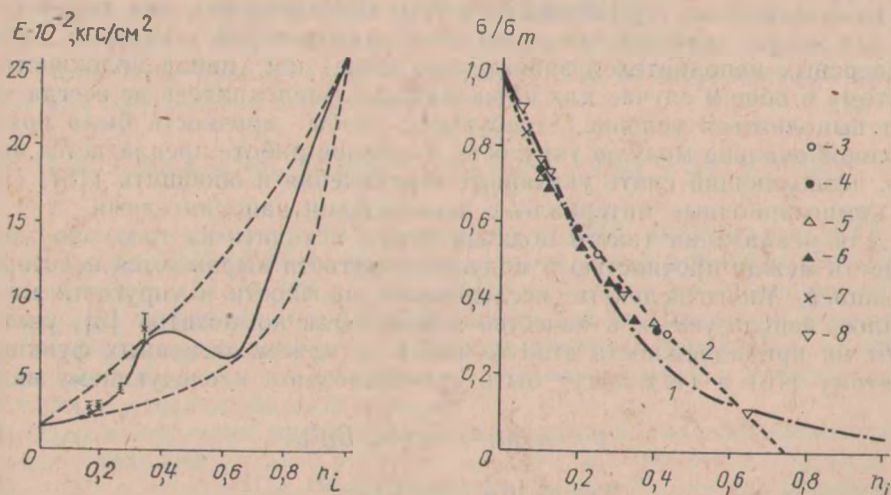


Рис. 2. Зависимость модуля упругости композита от объемной доли наполнителя

Рис. 3. Зависимость прочности композитов от объемной доли наполнителя: 1 — теоретическая зависимость; 2 — аппроксимирующая кривая из [10]; экспериментальные данные [10] для композитов: 3 — эпоксидная смола+стеклосферы, 4 — эпоксидная смола+стеклосферы, 5 — сополимер стирола и акрилонитрила+стеклосферы, 6 — акрилонитрилбутадиенстирол+стеклосферы, 7 — сополимер стирола и акрилонитрила+угольные шары, 8 — эпоксидная смола+полости

$= 1,53$ ГПа, $\nu_m = 0,45$, $E_i = 26,00$ ГПа, $\nu_i = 0,27$. Модули K , G , E определялись по формулам

$$\begin{aligned} K &= E/(3 - 6\nu), \\ G &= E/(2 + 2\nu), \\ E &= 9KG/(3K + G). \end{aligned} \quad (15)$$

Результаты вычислений модуля E в пределах доверительного интервала совпадают с полученными в [8] экспериментальными данными.

Наибольшие успехи при построении количественного описания прочностных свойств композиционных материалов достигнуты для композиционных материалов, армированных непрерывными волокнами [3]. Для композиционных материалов с дисперсными наполнителями и полимерной матрицей развитие математических моделей идет пока в направлении поиска приемлемых аппроксимирующих выражений для зависимости прочности σ от степени наполнения n [10]. Основной недостаток такого подхода заключается в том, что они являются чисто аппроксимирующими и за ними не стоят представления о физике или механике процессов разрушения. Более общими свойствами обладает математическая модель, построенная на основе правила смесей для композиционных материалов, армированных непрерывными волокнами [3]. Для тех случаев, когда прочность композита определяется прочностью волокон, основное выражение имеет вид

$$\sigma = \sigma_f (n_f + n_m E_m / E_f). \quad (16)$$

Когда прочность определяется матрицей:

$$\sigma = \sigma_m (n_m + n_f E_f / E_m). \quad (17)$$

При выводе (16) и (17) использованы простые и естественные физические предположения: компоненты несут нагрузку, пропорциональную их модулям упругости E ; слой материала в среднем деформируется однородно. Однако возможности использования (16) и (17) для определения прочности композиционных материалов, армированных дисперсными наполнителями, ограничиваются тем, что, во-первых, они справедливы для малых значений объемной доли наполнителей, во-вторых, набор дисперсных наполнителей значительно шире, чем набор волокнистых, поэтому в общем случае для пары матрица—наполнитель не всегда может выполняться условие, требующее, чтобы прочность была прямо пропорциональна модулю упругости. В данной работе предлагается подход, позволяющий снять указанные ограничения и обобщить (16), (17) на композиционные материалы с дисперсными наполнителями.

Для реализации такого подхода будем исходить из того, что зависимость между прочностью и модулем упругости выражается некоторой функцией. Многочисленные исследования прочности и упругости материалов, используемых в качестве компонентов композитов [3], указывают на принадлежность этой функции к классу степенных функций. Поэтому (16) и (17) могут быть преобразованы к следующему виду:

$$\sigma = \sigma_i [n_i + n_m (E_m / E_i)^r], \quad (18)$$

$$\sigma = \sigma_m [n_m + n_i (E_i / E_m)^r]. \quad (19)$$

С целью обобщения (18) и (19) на любые степени наполнения от 0 до 1 воспользуемся численной процедурой, развивающей подход, построенный для вычисления распределения модулей упругости в фрактальных кластерах.

Предположим, что объемная доля наполнителя изменяется с некоторым малым шагом Δn и всего на соответствующей оси имеется k

точек. Точка 0 соответствует 100% наполнителя, k — 100% матрицы. Состояния композита с объемными долями наполнителя и матрицы, равными 50%, будем обозначать индексом s . На первом шаге для прочности композиционного материала можно записать следующее выражение:

$$\sigma_1 = \sigma_i [(1 - \Delta n_1) + \Delta n_1 (E_m/E_1)^{\tau}]. \quad (20)$$

Для некоторого произвольного шага α выражение (20) будет выглядеть следующим образом:

$$\sigma_\alpha = \sigma_{\alpha-1} [(1 - \Delta n_\alpha) + \Delta n_\alpha (E_m/E_\alpha)^{\tau}]. \quad (21)$$

Воспользовавшись соотношениями (20) и (21), прочность композиционного материала в любой точке можно выразить через прочность наполнителя. Так, для точки s прочность запишется:

$$\sigma_s = \sigma_i \prod_{\alpha=1}^s [(1 - \Delta n_\alpha) + \Delta n_\alpha (E_m/E_\alpha)^{\tau}]. \quad (22)$$

На последнем шаге процедуры (21) получим выражение для прочности матрицы

$$\sigma_m = \sigma_{k-1} [(1 - \Delta n_{k-1}) + \Delta n_{k-1} (E_i/E_{k-1})^{\tau}]. \quad (23)$$

Поскольку прочность матрицы известна, из (23) можно найти прочность композиционного материала на предшествующем шаге

$$\sigma_{k-1} = \sigma_m / [(1 - \Delta n_{k-1}) + \Delta n_{k-1} (E_i/E_{k-1})^{\tau}]. \quad (24)$$

Аналогичным образом можно выразить прочность для шага s через прочность для шага $s+1$

$$\sigma_s = \sigma_{s+1} / [(1 - \Delta n_s) + \Delta n_s (E_i/E_s)^{\tau}]. \quad (25)$$

Рассматривая (24) и (25) совместно, получим выражение для прочности композиционного материала на шаге s через прочность матрицы

$$\sigma_s = \sigma_m \prod_{\alpha=s}^k [(1 - \Delta n_\alpha) + \Delta n_\alpha (E_i/E_\alpha)^{\tau}]^{-1}. \quad (26)$$

Приравняв правые части выражений (22) и (26), получим уравнение для определения показателя степени τ

$$\sigma_i \prod_{\alpha=1}^s [(1 - \Delta n_\alpha) + \Delta n_\alpha (E_m/E_\alpha)^{\tau}] = \sigma_m \prod_{\alpha=s}^k [(1 - \Delta n_\alpha) + \Delta n_\alpha (E_i/E_\alpha)^{\tau}]^{-1}. \quad (27)$$

Решение уравнения (27) возможно только численными методами. После того как определен показатель степени τ , с помощью выражений, аналогичных (22) и (26), вычисляется прочность композиционного материала с любой объемной долей дисперсного наполнителя. Конкретные вычисления производились для композиционного материала, в котором в качестве матрицы используется эпоксицидная смола, а в качестве наполнителя — стеклянные микросферы.

При вычислении прочности композиции свойства компонентов полагались равными: $E_m = 3,5$ ГПа, $\nu_m = 0,47$, $\sigma_m = 90$ МПа, $E_i = 72,4$ ГПа, $\nu_i = 0,21$, $\sigma_i = 3,45$ МПа. Шаг изменения объемной доли наполнителя был принят равным 0,1. При уменьшении шага до 0,05 различие в результатах расчета прочности составило порядка 0,1—0,01%, т. е. условие малости изменения объемной доли наполнителя выполняется.

Результаты вычисления зависимости прочности от растяжения от объемной доли сферического наполнителя приведены на рис. 3. Прочность вычислялась в единицах прочности матрицы. Значение показателя степени τ в уравнении (27) получилось равным 0,627. Это значение

близко по модулю к использовавшемуся в работе [10] показателю $\beta = 2/3$, однако смысл этих показателей различается.

Сопоставляя результаты расчета с экспериментальными данными, можно констатировать их хорошее совпадение практически во всем диапазоне изменения объемной доли наполнителя. Таким образом, решающее значение в процессе формирования прочности дисперсно-наполненных композиционных материалов играют упругие и прочностные свойства компонентов, упругие свойства и структура самого композита.

Summary

The paper describes a general fractal approach to the aggregation of the components of dispersion-hardened polymer composites, which use for calculation of the elasticity moduli and strength properties in such materials. The method taking into consideration influence of boundary layer matrix — filler microstructure on properties of composites. The results of calculations a compared with experimental data.

Литература

1. Ребиндер П. А. Поверхностные явления в дисперсных системах. Физико-химическая механика. М., 1972.
2. Бахвалов Н. С., Панасенко Г. П. Осреднение процессов в периодических средах. М., 1984.
3. Композиционные материалы / Под ред. Л. Браутмана, Р. Крока. М., 1978. Т. 5.
4. Кристенсен Р. Введение в механику композитов. М., 1982.
5. Волков С. Д., Ставров В. П. Статистическая механика композитных материалов. Минск, 1978.
6. Ошмян В. Г. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 289, № 1. С. 128—130.
7. Новиков В. В. // ИФЖ. 1984. Т. 47, № 4. С. 617—624.
8. Дзенис Ю. А. // Механика композитных материалов. 1986. № 1. С. 14—22.
9. Кулак М. И. // Докл. АН БССР. 1990. Т. 34, № 9. С. 819—822.
10. Nicolais L., Mashelkar R. A. // J. Appl. Polymer Sci. 1976. Vol. 20, N 2. P. 561—563.

*Институт проблем использования природных ресурсов
и экологии Академии наук Беларуси,
Белорусская государственная политехническая академия,
Белорусский технологический институт
им. С. М. Кирова*

*Поступила в редакцию
08.04.92*

УДК 541.183.5

А. И. РАТЬКО, Н. П. МАШЕРОВА, В. С. КОМАРОВ, Н. Е. ТРОФИМЕНКО

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ НА ПОРИСТУЮ СТРУКТУРУ СИЛИКАТА МАГНИЯ

Силикаты магния представляют собой пористые соединения, проявляющие активность в ряде каталитических процессов, таких, как крекинг углеводородов [1, 2], превращение спиртов [3]. Наряду с этим силикат магния применяется в качестве сорбента при обесцвечивании нефтяных смазочных масел, при тонкослойном хроматографическом разделении смесей веществ, извлекаемых из биологических растворов, при определении остаточных количеств пестицидов [4].

Получение магниисиликатов описано в ряде работ. Так, в работе [5] показано, что при взаимодействии крупнопористого силикагеля с аммиачным раствором соли магния образуются силикаты магния состава $MgO \cdot SiO_2 \cdot nH_2O$.

В работах [6—8] изучено влияние условий осаждения на конечную пористую структуру системы SiO_2-MgO . Синтез осуществляли из растворов азотнокислой соли магния и силиката натрия различной концен-