

Структурный аспект межфазной адгезии в углепластике

Г.В. Козлов, А.И. Буря¹, В.З. Алоев², Ю.Г. Яновский³

¹ Днепропетровский государственный аграрный университет, Днепропетровск, 49027, Украина

² Кабардино-Балкарская государственная сельскохозяйственная академия, Нальчик, 360004, Россия

³ Институт прикладной механики РАН, Москва, 119991, Россия

Показано, что для композитов, наполненных короткими волокнами, прочность межфазного слоя определяется как уровнем физических и/или химических взаимодействий полимер–наполнитель, так и состоянием структуры межфазного слоя аналогично дисперсно-наполненным композитам. При определенных условиях адгезионные взаимодействия на межфазной границе могут превысить когезионные взаимодействия в объемном полимере. Максимальный уровень адгезии реализуется при одинаковых фрактальных размерностях межфазного слоя и объемной полимерной матрицы.

The structural aspect of interfacial adhesion in carbon plastics

G. V. Kozlov, A. I. Burya¹, V. Z. Alov², and Yu. G. Yanovskii³

¹ Dnepropetrovsk State Agrarian University, Dnepropetrovsk, 49027, Ukraine

² Kabardino-Balkarian State Agricultural Academy, Nalchik, 360004, Russia

³ Institute of Applied Mechanics RAS, Moscow, 119991, Russia

It is shown that for short fiber-reinforced composites the interfacial layer strength is determined by both the level of the physical and/or chemical polymer–filler interaction and the state of the interfacial layer structure analogously to particle-reinforced composites. In particular conditions, the adhesive interactions on the interface can be stronger than the cohesive interactions in the bulk polymer. The adhesion peaks if the fractal dimensions of the interfacial layer and bulk polymer matrix are equal.

Адгезия полимеров к твердым поверхностям является одним из основных факторов, определяющих свойства любых наполненных полимеров [1]. Многие свойства таких полимеров зависят (или определяются) уровнем адгезии на межфазных границах наполнитель–полимерная матрица [2].

Проблема адгезии очень сложна и включает разные аспекты: химические, физические и механические [1]. Существует множество теоретических подходов к описанию и объяснению явлений адгезии. Однако ни одна из существующих теорий не дает возможности рассчитать энергию адгезионного взаимодействия и прочность адгезионного соединения. Это обусловлено тем, что и на собственно адгезию, и на адгезионную прочность одновременно влияет большое число разнородных факторов, которые не могут быть учтены в рамках какой-либо одной теории [1]. Авторы [3, 4] на примере дисперсно-

наполненных композитов полигидроксиэфир – графит показали наличие структурного аспекта межфазной адгезии, на уровень которой влияют, как минимум, два фактора: уровень физических и/или химических взаимодействий полимер–наполнитель и структура межфазного слоя.

Современные исследования в области химии и физики поверхности позволяют описать процессы, связанные с ролью поверхности энергии в формировании структуры и свойств вещества нанометрического размера. Универсальным информатором структурного состояния вещества является фрактальная размерность. Топологическая размерность d объема равна 3, а поверхности — 2. Переход от объема к поверхности характеризуют размерностью $d_r^{мф}$ поверхностного (межфазного) слоя. В работе [5] развита концепция фундаментальных свойств поверхностных переходов от $d = 3$ к $d = 2$, в

соответствии с которой по мере понижения значения размерности заполнения веществом трехмерного пространства при переходе из объемной части материального объекта на его поверхность высвобождается энергия, которая экспериментально обнаруживается как поверхностная энергия конденсированной фазы. Величина поверхностной энергии определяется разностью $d - d_f^{M\Phi}$, где $d = 3$, а $d_f^{M\Phi}$ варьируется в пределах $2 \leq d_f^{M\Phi} \leq 3$ [5].

Цель настоящей работы — изучение структурного аспекта межфазной адгезии в полимерных композитах, наполненных короткими волокнами, с привлечением кратко рассмотренных выше современных физических концепций [3–5].

В качестве полимерного связующего использован ароматический полиамид — фенилон [6], а в качестве наполнителя — углеродное волокно диаметром 7–9 мкм и длиной 3 мм. Массовое содержание наполнителя составляло 15 %, что соответствует объемному наполнению $\varphi_n \approx 0.115$. Композит готовили «сухим» способом, включающим смешение компонентов во вращающемся электромагнитном поле. Для этого в реактор загружали порошкообразный полимер, углеродное волокно и неравноосные ферромагнитные частицы длиной 40 мм. Далее реактор помещали в расточку генератора электромагнитного аппарата. Под воздействием вращающегося электромагнитного поля ферромагнитные частицы начинают вращаться, сталкиваясь между собой, в результате чего углеродные волокна равномерно (хаотически) распределяются в полимерной матрице. В результате соударений частицы истираются и продукты износа попадают в композицию. Для удаления ферромагнитных частиц после смешения использовали два метода: магнитной и механической сепарации [7].

Термические свойства определены на дифференциальном сканирующем калориметре модели ИТ-С-400 при скорости нагрева 10 К/мин.

Рассмотрим методику определения необходимых параметров в рамках концепции [5]. Для расчета прочности межфазного слоя σ_a использована формула [8]:

$$\sigma_a = 1.4 \cdot 10^5 \left(\frac{\varphi_{M\Phi}}{2N_A S l_0 C_\infty} \right)^{5/6} \text{ Па}, \quad (1)$$

где $\varphi_{M\Phi}$ — относительная доля межфазных областей; N_A — число Авогадро; S — площадь поперечного сечения макромолекулы, равная для фенилона 17.6 E^2 [9]; l_0 — длина скелетной связи основной цепи (для фенилона $l_0 = 1.25 \text{ E}$ [10]); C_∞ — характеристическое отношение, которое для межфазных слоев углепластиков принимается равным 9 [11].

Величину $\varphi_{M\Phi}$ определяли согласно уравнению:

$$\varphi_{M\Phi} = 1 - \frac{\Delta C_p^k}{\Delta C_p^n}, \quad (2)$$

где ΔC_p^k и ΔC_p^n — величины скачка теплоемкости при постоянном давлении у температуры стеклования для композита и матричного полимера соответственно.

И, наконец, фрактальную размерность структуры межфазного слоя $d_f^{M\Phi}$ для углепластиков рассчитывали с помощью соотношения [12]:

$$d_f^{M\Phi} = 3 - 6 \left(\frac{\varphi_{M\Phi}}{S C_\infty} \right)^{1/2}. \quad (3)$$

На рис. 1 приведена зависимость $\sigma_a(d - d_f^{M\Phi})$ для исследуемых углепластиков. Можно видеть, что уменьшение величины $d_f^{M\Phi}$ или увеличение разности $d - d_f^{M\Phi}$ приводит к росту прочности межфазного слоя в интервале $\sim 10\text{--}69$ МПа. Энергетический аспект этого вопроса можно оценить использованием плотности энергии W_k , «заключаемой» в межфазный слой при механическом нагружении [13]. Величина W_k определяется согласно уравнению [13]:

$$W_k = \frac{\sigma_a^2}{2E_{M\Phi}}, \quad (4)$$

где $E_{M\Phi}$ — модуль упругости межфазного слоя, величину которого можно оценить следующим образом [8]:

$$E_{M\Phi} = 0.7 \left(\frac{S}{C_\infty} \right)^{1/2} \text{ ГПа}. \quad (5)$$

На рис. 2 показана зависимость W_k от разности размерностей $d - d_f^{M\Phi}$, из которой следует линейный рост W_k по мере увеличения $d - d_f^{M\Phi}$. Поскольку величина $E_{M\Phi} \approx \text{const}$, то из данных рис. 2 следует, что уменьшение размерности $d_f^{M\Phi}$ распределения вещества

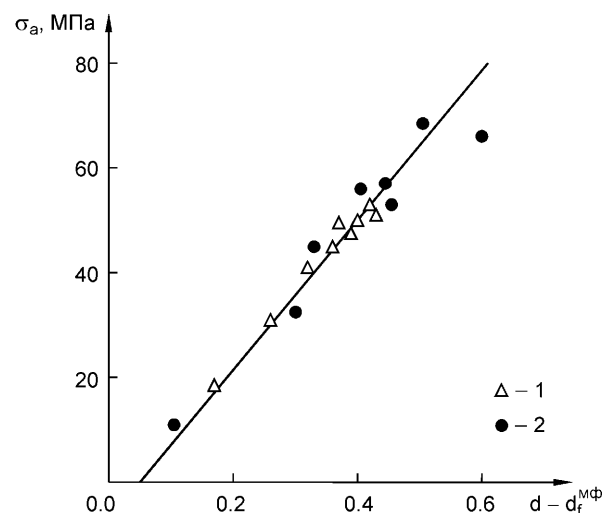


Рис. 1. Зависимость прочности межфазного слоя σ_a от разности размерностей $d - d_f^{M\Phi}$ для углепластиков на основе фенилона, полученных с применением магнитной (1) и механической (2) сепарации

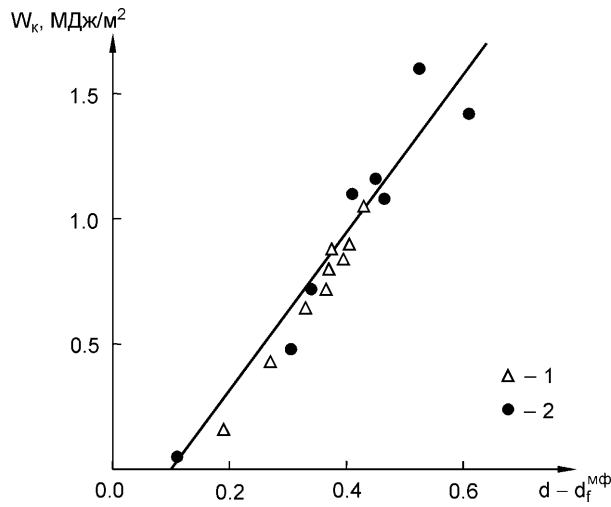


Рис. 2. Зависимость плотности энергии W_k от разности размерностей $d - d_f^{MФ}$ для углепластиков на основе фенилона, полученных с применением магнитной (1) и механической (2) сепарации

межфазного слоя в трехмерном пространстве приводит к высвобождению энергии, которую при механическом нагружении требуется компенсировать «закачкой» механической энергии W_k , после чего произойдет разрушение межфазного слоя.

В работе [14] предложено характеризовать степень взаимодействия полимер–наполнитель (уровень адгезии) с помощью параметра A , величина которого определяется из уравнения:

$$A = \frac{1}{1 - \varphi_n} \frac{\text{tg}\sigma^k}{\text{tg}\sigma^n} - 1, \quad (6)$$

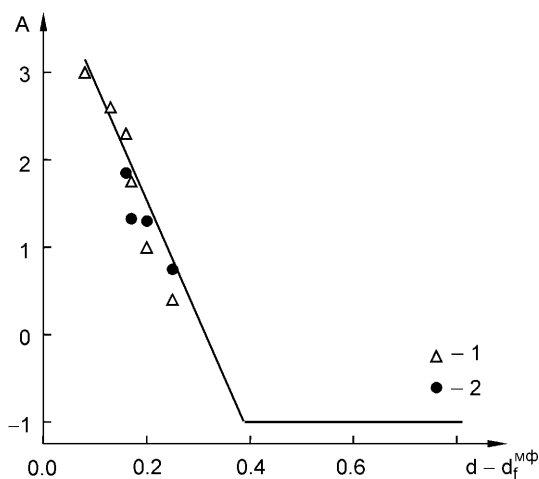


Рис. 3. Зависимость параметра A от разности размерностей $d - d_f^{MФ}$ для композитов полигидроксиэфир – графит с необработанной (1) и обработанной смесью азотной и серной кислот (2) поверхностью наполнителя

где $\text{tg}\sigma^k$ и $\text{tg}\sigma^n$ — тангенс угла механических (диэлектрических) потерь композита и матричного полимера соответственно.

Сильные взаимодействия между наполнителем и полимерной матрицей на межфазной границе стремятся снизить молекулярную подвижность в окрестности поверхности наполнителя по сравнению с объемной полимерной матрицей. Это приводит к уменьшению $\text{tg}\sigma^k$ и, следовательно, A . Таким образом, низкая величина A указывает на высокую степень взаимодействия или адгезии между фазами полимерного композита [14].

На рис. 3 приведена зависимость параметра A от разности размерностей $d - d_f^{MФ}$ для дисперсно-наполненных композитов полигидроксиэфир – графит, построенная согласно данным работы [4]. Как можно видеть, наблюдается быстрое снижение A или усиление межфазной адгезии по мере роста $d - d_f^{MФ}$ и при $d - d_f^{MФ} \approx 0.39$ величина A достигает своей минимальной величины $A = -1$, что согласно уравнению (6) отвечает условию $\text{tg}\sigma^k = 0$ или замораживанию молекулярной подвижности. В этом случае $d - d_f^{MФ} > 0.39$ было принято $A = \text{const} = -1$. Рисунок 3 можно использовать в качестве калибровочного для исследуемых углепластиков. На рис. 4 показана обобщенная зависимость $\sigma_a(A)$ для углепластиков и композитов полигидроксиэфир – графит, из которой следует рост σ_a по мере снижения A или усиления межфазной адгезии для обоих классов композитов. При $A = -1$ величина σ_a для углепластиков растет при постоянном значении A , что обусловлено увеличением плотности упаковки межфазного слоя в силу уменьшения $d_f^{MФ}$ или превышения разнос-

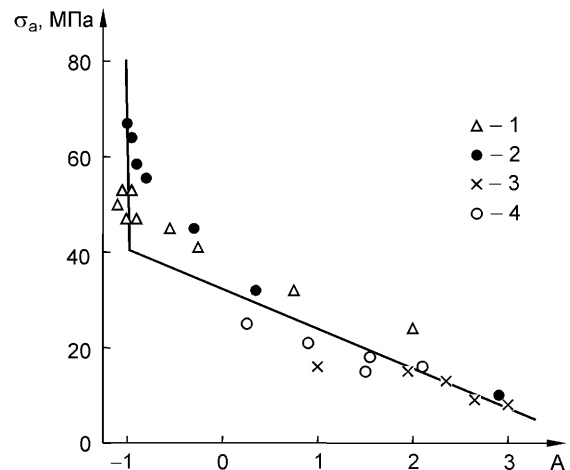


Рис. 4. Зависимость прочности межфазного слоя σ_a от параметра A для углепластиков на основе фенилона, полученных с применением магнитной (1) и механической (2) сепарации, и композитов полигидроксиэфир – графит с необработанной (3) и обработанной смесью азотной и серной кислот (4) поверхностью наполнителя

тью $d - d_f^{\text{мф}}$ величины 0.39, т.е. только структурными причинами. Отметим, что $A = -1$ достигается при фрактальной размерности d_f структуры объемной полимерной матрицы, примерно равной $d \approx d_f^{\text{мф}} \approx 2.5$. Как известно, указанная размерность соответствует структуре кластера Виттена–Саидера, набором которых моделируется структура аморфного состояния полимеров [8, 15]. Достижение этой размерности означает вытяжку участков цепей между кластерами и, как следствие, потерю ими молекулярной подвижности [15], т.е. достижение условия $\text{tg}\sigma^k = 0$. Характерно, что это условие реализуется при $d \approx d_f^{\text{мф}}$, т.е. тогда, когда структура межфазного слоя не отличается от структуры объемной полимерной матрицы. Этого следовало ожидать, поскольку $\text{tg}\sigma^k$ характеризует не собственно межфазный слой, а весь композит.

Из уравнения (6) следует, что $A = 0$ при небольших φ_n достигается при примерном равенстве $\text{tg}\sigma^k \approx \text{tg}\sigma^{\text{II}}$ или при близких значениях адгезионного и когезионного взаимодействий. Следовательно, отрицательные значения A соответствуют ситуации, когда адгезионные взаимодействия сильнее когезионных, что увеличивает прочность межфазного слоя σ_a и, следовательно, прочность композита в целом.

Таким образом, результаты настоящей работы показали, что для композитов, наполненных короткими волокнами, прочность межфазного слоя определяется уровнем физических и/или химических взаимодействий полимер–наполнитель аналогично дисперсно-наполненным композитам. При определенных условиях адгезионные взаимодействия на межфазной границе могут превысить когезионные взаимодействия в объемном полимере. Максимальный уровень адгезии реализуется при одинаковых фрактальных размерностях межфазного слоя и объемной полимерной матрицы.

Литература

1. *Lipatov Yu.S.* Polymer Reinforcement. – Toronto: Chem. Tech. Publishers, 1995. – 278 p.
2. *Ahmed S., Jones F.R.* The effect of particulate agglomeration and the residual stress on the modulus of filled resin // *Composites*. – 1988. – V. 19. – No. 2. – P. 277–282.
3. *Козлов Г.В., Липатов Ю.С.* Структурный аспект межфазной адгезии в дисперсно-наполненных полимерах // *Вопросы химии и химической технологии*. – 2002. – № 3. – С. 65–67.
4. *Kozlov G.V., Lipatov Yu.S.* Fractal and structural aspects of adhesion in particulate-filled polymer composites // *Composite Interfaces*. – 2002. – V. 9. – No. 6. – P. 509–527.
5. *Кузев И.Р., Самигуллин Г.Х., Куликов Д.В., Закирничная М.М.* Сложные системы в природе и технике. – Уфа: Изд-во УГНТУ, 1997. – 225 с.
6. *Соколов Л.Б., Кузнецов Г.А., Герасимов В.Д.* Фенилон — термостойкий ароматический полиамид // *Пласт. массы*. – 1967. – № 9. – С. 21–23.
7. *Буря А.И., Козлов Г.В.* Структурные аспекты трения и износа углепластиков на основе фенилона // *Трение и износ*. – 2003. – Т. 24. – № 3. – С. 279–283.
8. *Kozlov G.V., Zaikov G.E.* Structure of the Polymer Amorphous State. – Leiden: Brill Academic Publishers, 2004. – 465 p.
9. *Aharoni S.M.* Correlations between chain parameters and failure characteristics of polymers below their glass transition temperature // *Macromolecules*. – 1985. – V. 18. – No. 12. – P. 2624–2630.
10. *Aharoni S.M.* On entanglements of flexible and rod-like polymers // *Macromolecules*. – 1983. – V. 16. – No. 9. – P. 1722–1728.
11. *Буря А.И., Козлов Г.В.* Синергетика структуры полимерных композитов, формируемой во вращающемся электромагнитном поле // *Матер. научн.-практ. конф. «Наука, техника и высшее образование»*. – Ростов-на-Дону: РГУ, 2004. – С. 56–58.
12. *Козлов Г.В., Новиков В.У.* Синергетика и фрактальный анализ сеточных полимеров. – М.: Классика, 1998. – 112 с.
13. *Новиков В.У., Козлов Г.В.* Фрактальная параметризация структуры наполненных полимеров // *Механика композитных материалов*. – 1999. – Т. 35. – № 3. – С. 269–290.
14. *Kybat Y., Rigdahl M., Welander M.* Characterization of interfacial interactions in high density polyethylene filled with glass spheres using dynamic-mechanical analysis // *J. Appl. Polymer Sci.* – 1990. – V. 39. – No. 5. – P. 1527–1539.
15. *Шогенов В.Н., Козлов Г.В.* Фрактальные кластеры в физико-химии полимеров. – Нальчик: Полиграфсервис и Т, 2002. – 270 с.