

TEXNOLOGİYALAR

УДК 669.017.53

ФРАКТАЛЬНОЕ ОПИСАНИЕ МЕЖФАЗНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В
ДИСПЕРСНО-НАПОЛНЕННЫХ МЕТАЛЛО-ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТАХ

О.А.Дышин, И.А.Габибов, А.Д.Сулейманова
Азербайджанский Государственный Университет
Нефти и Промышленности
E-mail: h.ibo@mail.ru

FRACTAL DESCRIPTION OF INTERPHASE INTERACTIONS IN DISPERSIVE
FILLED METAL-POLYMER COMPOSITES

О.А.Dyshin, İ.A.Qabibov, A.J.Suleymanova
Azerbaijan State University of Oil and Industry
METAL-POLİMER KOMPOZİTLƏRDƏ ƏLAQƏLƏRİN FRAKTAL TƏSVİRİ
O.A.Dışın, İ.Ə.Həbibov, A.C.Süleymanova
Azərbaycan Dövlət Neft və Sənaye Universiteti

Аннотация. На основе фрактального описания межфазных взаимодействий в дисперсно-наполненных металло-полимерных композитах показано, что в рассматриваемом композите «бутадиен стирольный каучук-медь», в отличие от систем «полимер-полимер», прочность межфазного слоя уменьшается с ростом его толщины и даже при самых благоприятных обстоятельствах не всегда достигает прочности полимерной матрицы, вследствие фрактальной природы поверхности наполнителя и низкого уровня контактов между ней и полимерной матрицей.

Получены оценки пороговых значений объемных долей нанокластеров полимерной матрицы и нанонаполнителя. Переход этих величин через найденные пороги приводит к ослаблению переноса механического напряжения от полимерной матрицы к наполнителю. Для исследования указанного эффекта переноса дано обобщение микромеханической модели процесса переноса механического напряжения от полимерной матрицы к наполнителю на случай, когда прочность межфазного слоя меньше прочности полимерной матрицы.

Ключевые слова: фрактальная размерность, межфазный слой, нанокластеры, рыхло-упакованная матрица, дисперсно-наполненный композит, агрегативная устойчивость.

Annotation. Based on the fractal description of interfacial interactions in dispersed-filled metal-polymer composites, it was shown that in the considered composite “styrene-butadiene rubber-copper”, in contrast to the “polymer-polymer” systems, the strength of the interfacial layer decreases with increasing thickness and even favorable circumstances do not always reach the strength of the polymer matrix, due to the fractal nature of the surface of the filler and the low level of contact between it and the polymer matrix.

The estimates of the threshold values of the volume fractions of the nanoclusters of the polymer matrix and nanofiller are obtained. The transition of these quantities through the thresholds found leads to a weakening of the transfer of mechanical stress from the polymer matrix to the filler. To study this transfer effect, a generalization of the micromechanical model of the transfer of mechanical stress from the polymer matrix to the filler is given in the case when the strength of the interfacial layer is less than the strength of the polymer matrix.

Keywords: fractal dimension, interfacial layer, nanoclusters, loose-packed matrix, dispersion-filled composite, aggregative stability.

Xülasə. Dağılan dolu metal-polimer kompozitlərdə qarışıq qarşılıqlı təsirin fraktal təsvirinə əsasən, "polimer-polimer" sistemlərindən fərqli olaraq hesab edilən kompozit "stiren-butadien kauçuk-mis" sistemində qarışıq qatın gücü artan qalınlığı ilə azalır əlverişli şərtlər həmişə polimer matrisinin gücünə çatmaz, çünki doldurucu səthinin fraktal təbiəti və polimer matrisi arasında təmasın aşağı səviyyədə olması.

Polimer matrisi və nanofillerin nanoklusterlərinin həcmi fraksiyalarının eşik dəyərlərinin qiymətləndirilməsi əldə edilir. Bu miqdarların tapılan hədlərdən keçməsi mexanik stressin polimer matrisindən doldurucuya ötürülməsinin zəifləməsinə səbəb olur. Bu transfer effektini öyrənmək üçün, polimer matrisindən polimer matrisindən polimer matrisinin gücünə nisbətən daha az olduqda, polimer matrisindən doldurucuya ötürülmə mexanizminin ötürülməsinin mikromekanik modelinin ümumiləşdirilməsi verilir.

Açar sözlər: fraktal ölçüsü, fazalararası qat, nanoklaster dispersiya dolu kompozit, aqreqat sabitlik.

Введение. Межфазные взаимодействия играют определенную роль в формировании свойств гетерогенных полимерных систем, включающих смеси полимеров, дисперсно-наполненные полимеры с органическими и неорганическими наполнителями и более сложные полимерные композиты (нанокомпозиты), получаемые с помощью расплава и твердых растворов [1-5]. Оценка механических характеристик межфазных слоев необходима для прогнозирования эффекта усиления прочностных свойств,

наблюдаемого при введении в гетерогенные композитные среды наноразмерных наполнителей [6-9]. Как показано в [7-8], фрактальные модели межфазного слоя корректно описывают его размеры и влияние на прочностные свойства композитов.

В ходе технологических процессов приготовления дисперсно-наполненных полимерных композитов всегда происходит агрегация частиц исходного наполнителя (нанонаполнителя) в более или менее крупные агрегаты. Агрегация играет важную роль в формировании микроскопических свойств композиции, влияет также и на макроскопические свойства композитов, наиболее важными из которых являются упругость и прочность, характеризуемые модулем упругости и напряжением разрушения.

Высокий уровень агрегации наночастиц, обусловленный их большой удельной поверхностью, оказывает определяющее влияние на свойства полимерных нанокомпозитов при достижении порога агрегативной устойчивости. Перенос приложенного механического напряжения от полимерной матрицы к нанонаполнителю приобретает критическую роль в формировании свойств полимерных композитов [4]. Отсутствие такого переноса исключает нанонаполнитель из реакции на механическое нагружение, и поскольку в этом случае нагрузку несет только полимерная матрица, композит перестает, по существу, быть таковым. С помощью микромеханической модели Пукански [2] в работе [10] было показано, что перенос напряжения от полимерной матрицы к нанонаполнителю в дисперсно-наполненных нанокомпозитах сильно ослабляется при достижении порога агрегации частиц нанонаполнителя, причиной чего является снижение удельной поверхности агрегатов наночастиц по мере роста диаметра агрегатов.

Целью работы является анализ критических значений напряжения межфазного слоя в металло-полимерном композиционном материале с полимерной матрицей из бутадиен-стирольного каучука (БСК) и в качестве наполнителя – наномедью. Полученные оценки порога объемного содержания наполнителя, φ_n^{tr} (от англ. threshold – порог) и порога объемной доли кластеров, $\varphi_{кл}^{tr}$, характеризуют уменьшение величины напряжения межфазного слоя (ослабление переноса приложенного напряжения от полимерной матрицы к наполнителю) в случае $\varphi_n > \varphi_n^{tr}$ (в связи с увеличением степени агрегации при росте φ_n) и $\varphi_{кл} < \varphi_{кл}^{tr}$ (при снижении уровня локального порядка в межфазном слое или в полимерной матрице композита). Эти оценки могут использоваться для конструирования высокопрочных полимерных композитов, используемых в уплотнительных узлах нефтепромыслового оборудования.

1. Влияние межфазных областей и агрегации частиц наполнителя на формирование свойств полимерных композитов.

Для полимерных нанокомпозитов слой полимера, адсорбированный частицами наполнителя можно рассматривать как межфазный слой с объемной долей $\theta'_{мф}$, определяемой формулой [15]

$$\theta'_{мф} = \rho_n^{-1} \cdot m_0^{1-3/D}, \quad (1)$$

где ρ_n – плотность исходного наполнителя, m_0 – масса частицы наполнителя; D – фрактальная размерность объема. В работе [15] подразумевается, что в качестве D следует принять фрактальную размерность агрегата частиц наполнителя. Однако, согласно [16,17], определяющее воздействие на формирование адсорбционного слоя оказывает не фрактальная размерность адсорбционного объекта, а фрактальная размерность его поверхности d_n . Поэтому в дальнейших расчетах, по рекомендации [4], будет принято $D = d_n$. Кроме того, величина $\theta'_{мф}$ представляет собой долю не всего объема композита, а только долю адсорбционной фазы, т.е. полимерной матрицы. Поэтому в дальнейшем используется величина $\theta_{мф}$, вычисляемая как

$$\theta_{мф} = \theta'_{мф} (1 - \varphi_n), \quad (2)$$

где φ_n – объемная доля наполнителя в композите.

Величину $\theta_{мф}$ можно также рассчитать в рамках континуальной модели [14]

$$\theta_{мф} = l_{мф} \varphi_n \cdot S_u \cdot \rho_n, \quad (3)$$

где S_u – удельная поверхность наполнителя; ρ_n – плотность исходного наполнителя; $l_{мф}$ – толщина межфазного слоя, определяемая по формуле

$$l_{мф} \approx a \left(\frac{R_r}{a} \right)^{2(d-d_n)}, \quad (4)$$

где a – минимальный линейный масштаб, на котором возможно проявление фрактального поведения (для полимеров он принимается [15] равным длине статистического сегмента макромолекулы полимерной матрицы; R_r – радиус частиц; d – размерность евклидова пространства, в котором рассматривается фрактал (в нашем случае $d = 3$); d_n – фрактальная размерность поверхности частиц наполнителя.

Одним из способов определения величины $D = d_n$ в (1) является использование следующего соотношения [14]:

$$\ln S_u = (d_n - 3) \ln D_r + C_2, \quad (5)$$

где S_u – удельная поверхность наполнителя; D_r – диаметр его частиц; C_2 – константа.

Величину S_u можно оценить согласно уравнению [16]

$$S_u = \frac{6}{\rho_n D_r}, \quad (6)$$

где ρ_n – плотность исходного наполнителя. Константу C_2 можно определить из уравнений (5) и (6), полагая $D_r = D_p$ и $d_n = d_n$. Здесь D_p – диаметр частиц исходного (неагрегированного) наполнителя и d_n (в обозначениях [4] d_0) – фрактальная размерность его поверхности.

Для величины d_n в случае неорганического наполнителя в работе [17] нами получена формула

$$d_n = d + \frac{1}{\lg\left(\frac{D_p}{2}\right)} \left[6 + \log\left(\frac{6}{\rho_{dens}}\right) \right] - (D_k - d)(\log D_p - 2a) \lg D_p - \lg 410. \quad (7)$$

где D_p – диаметр частицы (particle) наполнителя; $d = 3$ – евклидова размерность пространства, в котором рассматривается композит; ρ_{dens} – плотность вещества наполнителя; a – нижняя граница кластера частиц наполнителя; D_k – фрактальная размерность дисперсно-наполненного полимерного композита. В частности, для рассматриваемого здесь композита: $\rho_{dens} = 8930 \text{ кг/м}^3$, $a = 14 \text{ нм}$, $D_k = 2,443 \pm 0,03$ [17,18].

Из (5) и (6) при $D_r = D_p$ и $d_n = d_n$ получим

$$\lg\left(\frac{6}{\rho_n D_p}\right) = (d_n - 3) \lg D_p + C_2,$$

откуда находим

$$C_2 = \lg\left(\frac{6}{\rho_n}\right) + (2 - d_n) \lg D_p, \quad (8)$$

Полагая теперь в (5) и (6) $D_r = D_{ag}$ и подставляя в (5) выражение для S_u

$$S_u = \frac{6}{\rho_n D_{ag}} \quad (9)$$

и выражение C_2 из (8), получим формулу для фрактальной размерности d_n поверхности агрегированного наполнителя

$$d_n = 2 - (d_n - 2) \frac{\lg D_p}{\lg D_{ag}}. \quad (10)$$

Для диаметра агрегата частиц наполнителя D_{ag} в работе [17] нами получена следующая формула:

$$D_{ag} = \frac{\left[\left(\frac{0,25\pi \cdot D_p^{1/3}}{W_n} \right)^{1/3} - 2 \right] \cdot D_p}{\frac{45 \cdot 10^3}{\rho_{dens} \cdot D_p} \left(\frac{D_p}{2a} \right)^{d - D_k} \left[\left(\frac{4\pi}{3\varphi_n} \right)^{1/3} - 2 \right]}, \quad (11)$$

где W_n и φ_n – массовая и объемная доля наполнителя в композите; D_k – фрактальная размерность дисперсно-наполненного композита, который можно рассматривать как мультифрактал, поскольку он обладает статистическим самоподобием, наблюдаемым в ограниченном интервале линейных масштабов. Такой композит может быть представлен совокупностью «взвешенных с различными весами» следующих фрактальных структур [19] каркаса из частиц (или из агрегатов частиц наполнителя), по крайней мере, у порога перколяции [14], полимерной матрицы [20], поверхности частиц наполнителя [21] и т.п. Величина D_k равна фрактальной размерности каркаса («скелета») частиц (агрегатов частиц) наполнителя [22,23].

Из уравнения (9) следует, что агрегация частиц наполнителя, увеличивая диаметр агрегата D_{ag} , уменьшает его удельную поверхность, при этом, на основании уравнения (10), увеличивается фрактальная размерность d_n поверхности агрегированного наполнителя и, как следствие уравнений (1)-(2), снижается относительная доля межфазного слоя $\theta_{мф}$.

В рамках кластерной структуры полимерной матрицы [24,25] предполагается, что структура полимеров в аморфном состоянии представляет собой области локального порядка (кластеры), погруженные в рыхлоупакованную матрицу. Каждый кластер состоит из нескольких коллинеарных плотноупакованных сегментов разных макромолекул с длиной, равной длине статистического сегмента $l_{ст}$. Между плотностью кластера $\nu_{кл}$ и коэффициентом Пуассона дисперсно-наполненной полимерной матрицы ν существует простое соотношение [26]

$$\nu = 0,5 - 2,75 \cdot 10^{-15} (\nu_{кл})^{1/2}. \quad (12)$$

В рамках механики сплошной среды (континуальный подход) коэффициент Пуассона ν для дисперсно-наполненных полимеров оценивается как [27]

$$\frac{1}{\nu} = \frac{\varphi_H}{\nu_M} + \frac{1 - \varphi_H}{\nu_H}, \quad (13)$$

где ν , ν_M и ν_H – коэффициенты Пуассона композита, полимерной матрицы и наполнителя, соответственно.

Относительная доля кластеров $\varphi_{кл}$ в структуре полимеров в аморфном состоянии связана с фрактальной размерностью матрицы d_f следующим соотношением [28]:

$$d_f = 3 - 5,98 \cdot 10^{-10} \left(\frac{\varphi_{кл}}{C_{\infty} S} \right)^{1/2}, \quad (14)$$

где C_{∞} – характеристическое отношение, которое является показателем статистической гибкости полимерной цепи [29]; S – площадь поперечного сечения макромолекулы полимеры, задаваемая в m^2 .

В отличие от случая адгезии между двумя полимерами, когда наблюдается [38] линейная корреляция между толщиной $l_{мф}$ межфазного слоя и уровнем межфазной адгезии, характеризуемым критической скоростью освобождения энергии деформации $G_{мф}$ в межфазном слое, подобной корреляции не следует ожидать для случая межфазных слоев в полимерных композитах с неорганическими наполнителями. Величина $l_{мф}$ в таких композитах гораздо выше аналогичной величины для контактирующих полимеров, поскольку роль механизма диффузионного взаимопроникновения макромолекулярных клубков становится, как правило, невеликой в формировании межфазных слоев в данных композитах. К тому же, прочность на растяжение $\sigma_{мф}$ межфазного слоя даже при самых благоприятных обстоятельствах может не достигать соответствующего значения σ_M для матричного полимера [4].

В случае сферических частиц наполнителя прочность межфазного слоя при хорошей связи полимер-наполнитель обычно рассчитывается по уравнению Лейднера-Вудхэмса [31]:

$$\sigma_k = (\sigma_{мф} + 0,83\tau_M)\varphi_H + \sigma_{мф}K(1 - \varphi_H), \quad (15)$$

где σ_k и $\sigma_{мф}$ – предел прочности на растяжение или напряжение разрушения (tensile strength) композита и межфазного слоя, φ_H – объемная доля наполнителя, $\tau_M = \tau_M^T$ – сдвиговое напряжение текучести матрицы ($\tau_M^T = \sigma_M^T/\sqrt{3}$, σ_M^T – предел текучести матрицы); K – коэффициент концентрации напряжения. Величина K не зависит от размера частиц наполнителя [32], и поэтому ее можно приближенно считать постоянной, например $K = 2$, что может несколько повлиять на абсолютную величину $\sigma_{мф}$, но не изменит тенденцию ее вариации с φ_H .

Теоретическое значение σ_M^T прочности межфазного слоя на растяжение можно рассчитать, пользуясь выражением, полученным в рамках кластерной модели структуры полимеров в аморфном состоянии [33]:

$$\sigma_M^T = 1,4 \cdot 10^5 \left(\frac{\varphi_{кл}}{2N_A S l_0 \cdot C_{\infty}} \right)^{5/6}, \text{ Па} \quad (16)$$

где N_A – число Авогадро; S – площадь поперечного сечения молекулы (моделируя макромолекулу как цилиндр, для БСК получим $S = 0,355 \text{ nm}^2$); l_0 – длина скелетной связи цепи (для БСК $l_0 = 0,154 \text{ nm}$ [32]); C_{∞} – характеристическое отношение, которое является показателем статистической гибкости полимерной цепи [29] и определяется согласно [34] из соотношения

$$T_c = 120 \left(\frac{S}{C_{\infty}} \right)^{1/2}, K \quad (17)$$

где T_c – температура стеклования полимерной матрицы.

Так как напряжение передается через межфазный слой механизмом сдвига, то $\sigma_{мф}$ можно вычислить из известной формулы

$$\sigma_{мф} = \sigma_M^T/\sqrt{3} \quad (18)$$

Используя величину $\sigma_{\text{мф}}$, полученные согласно уравнениям (16), (18), можно рассчитать действительные значения коэффициента концентрации напряжения K согласно уравнению (16). Концентрация напряжений на поверхности агрегатов частиц наполнителя обуславливает разрыхление структуры полимерной матрицы на толщину $l_{\text{мф}}$ – чем выше K , тем больше $\sigma_{\text{мф}}$. При $K = 0$ межфазный слой не формируется, $l_{\text{мф}} = 0$. Условие $K = 0$ реализуется на гладкой поверхности наполнителя ($d_n = 2,0$) и в отсутствии агрегации частиц наполнителя ($\eta_{\text{агр}}^{-1} = 0$), $\eta_{\text{агр}}^{-1}$ – параметр агрегации, определяемый формулой

$$l_{\text{мф}} = \frac{d^2 + \eta_{\text{агр}}(d_W - 1)}{d + \eta_{\text{агр}}(d_W - 1)}, \quad (19)$$

где d_W – размерность случайного блуждания на фрактале с размерностью D_k . Для расчета величины d_W используется приближение Аарони-Штауффера [35]

$$d_W = D_k + 1 \quad (20)$$

Величина коэффициента концентрации напряжений K растет по мере усиления агрегации частиц наполнителя (роста параметра агрегации $\eta_{\text{агр}}^{-1}$) и увеличения фрактальной размерности d_n поверхности агрегатов этих частиц. Межфазный слой формируется на границе раздела наполнитель – полимерная матрица только при условии $K > 0$.

Экспериментальное исследование зависимости $\sigma_{\text{мф}}$ от толщины межфазного слоя $l_{\text{мф}}$ показало [4], что в отличие от систем «полимер-полимер», в которых прочность $\sigma_{\text{мф}}$ увеличивается с ростом $l_{\text{мф}}$, в системах «полимер-высокомодульный наполнитель» наблюдается снижение прочности межфазного слоя по мере роста его толщины.

2. Пороги устойчивости переноса сдвигового напряжения от полимерной матрицы к наполнителю.

Поведение зависимостей $\sigma_{\text{мф}}$ от $l_{\text{мф}}$ можно объяснить в рамках сеточных моделей структуры полимеров, полученных сшиванием эпоксидных полимеров [36,37].

Для таких моделей прочность межфазного слоя определяется эффективной плотностью цепей $N_{\text{эф}}$, пересекающих единичную площадь межфазного слоя нормально к поверхности частиц наполнителя, и рассчитываемой по формуле [38]:

$$N_{\text{эф}} = \frac{\sqrt{2/3} \cdot \pi \cdot \rho \cdot l_{\text{ст}} \cdot N_A}{M_{\text{ст}} \cdot n_{\text{ст}}^{1/2}}, \quad (21)$$

где ρ – плотность полимера; $l_{\text{ст}}$ – длина статистического сегмента; N_A – число Авогадро; $M_{\text{ст}}$ – молекулярная масса статистического сегмента; $n_{\text{ст}}$ – число статистических сегментов между узлами зацеплений. Величина $l_{\text{ст}}$ оценивается согласно уравнению

$$l_{\text{ст}} = l_0 \cdot C_{\infty} \quad (22)$$

l_0 указана в формуле (16), а C_{∞} определяется из соотношения (17).

$M_{\text{ст}}$ можно рассчитать по формуле [39]

$$M_{\text{ст}} = l_{\text{ст}} S \rho N_A, \quad (23)$$

а параметр $n_{\text{ст}}$ – число эквивалентных статистических звеньев между узлами зацеплений в расплаве полимера – определяется в виде

$$n_{\text{ст}} = \frac{2}{\varphi_{\text{кл}}}, \quad (24)$$

где $\varphi_{\text{кл}}$ – относительная доля областей локального порядка (кластеров).

На рис.1 приведена зависимость $\sigma_{\text{мф}}$ от $N_{\text{эф}}$, которая показывает рост $\sigma_{\text{мф}}$ при увеличении $N_{\text{эф}}$.

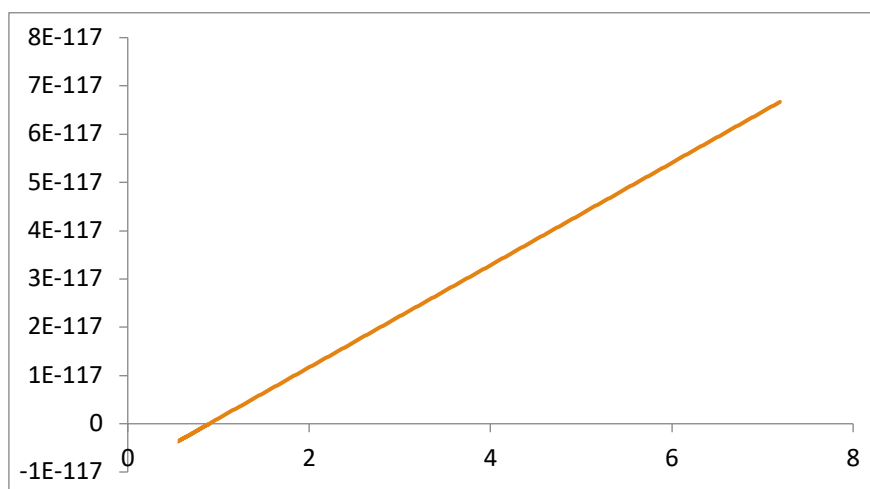


Рис.1. Зависимость прочности межфазного слоя $\sigma_{мф}$ от эффективной плотности $N_{эф}$

Прочность межфазного слоя экстраполируется к нулевой величине при $N_{эф} \approx 0,95 \cdot 10^{18} \text{ м}^{-2}$, что соответствует $\varphi_{кл} \approx 0,034$. Это означает, что при $\varphi_{кл} \leq \varphi_{кл}^{tr} = 0,034$ межфазный слой не в состоянии передавать сдвиговое напряжение от полимерной матрицы к нанонаполнителю.

Сейчас практически все исследователи признают существование локального (ближнего) порядка в аморфной фазе стеклообразных полимеров, послужившего физической основой кластерной модели структуры аморфного состояния полимеров. Авторы [40] предположили, что в стеклообразном состоянии полимеров, наряду с традиционным типом макромолекулярных зацеплений типа «захлестов», имеется другой тип зацеплений, узлы которых по своему строению аналогичны кристаллитам с вытянутыми цепями (КВЦ). Такой узел зацеплений имеет достаточно большую функциональность F (т.е. число выходящих из него цепей), и впоследствии он стал именоваться кластером. Кластер состоит из сегментов разных макромолекул и длина каждого такого сегмента постулируется равной длине статистического сегмента цепи $l_{ст}$ («участка жесткости» цепи) [15,36,40]. Одновременно кластеры играют роль многофункциональных узлов сетки физических зацеплений с плотностью $\nu_{кл}$. В первом приближении принимается, что число сегментов в кластерах на единицу объема полимера равно $\nu_{кл}$.

Оценку величины $\nu_{кл}$ можно выполнить следующим образом. Общая длина макромолекул L на единицу объема полимера в предположении их плотной упаковки равна [41].

$$L = S^{-1}, \quad (24)$$

где S – площадь поперечного сечения макромолекулы.

Общая длина сегментов, входящих в кластеры, $L_{кл}$, на единицу объема полимера оценивается как [42]

$$L_{кл} = L_{ст} \cdot \nu_{кл}, \quad (25)$$

а величина $\varphi_{кл}$ – как отношение

$$\varphi_{кл} = L_{кл}/L \quad (26)$$

Величина $\varphi_{кл}$ связана с температурой стеклования полимера T_c , определяемой формулой (17), соотношением [40]

$$\varphi_{кл} \approx 0,03(T_c - T)^{0,55}, \quad (27)$$

где T – температура испытания.

Из (24)-(26) находим

$$\nu_{кл} = \frac{\varphi_{кл}}{S \cdot l_{ст}} \quad (28)$$

Кластерная модель структуры аморфного состояния полимеров предполагает, что указанная структура состоит из кластеров, погруженных (частично) в рыхлоупакованную матрицу. Кластеры представляют собой набор нескольких плотноупакованных коллинеарных сегментов разных макромолекул с размерами до нескольких нанометров [15,24-25]. Эти сегменты могут быть смещены по длине друг относительно друга и имеют шероховатую поверхность. Степень этой шероховатости влияет на контакт нанокластеры-рыхлоупакованная матрица (являющийся аналогом контакта нанонаполнитель-

полимерная матрица) и, следовательно, существенно влияет на свойства полимерных композитов вообще.

Фрактальную размерность d_n поверхности нанокластеров можно определить с помощью следующей методики [43]. Используя для удельной поверхности частиц нанокластеров S_u соотношение [16]

$$S_u \sim \left(\frac{D_r}{2}\right)^{d_n - d}, \quad (29)$$

где d – размерность евклидова пространства, в котором рассматривается фрактал (в нашем случае $d = 3$), величина $D_r = D_{\text{кл}}$ дается в нм, а также формулу

$$S_u = \frac{6}{\rho D_{\text{кл}}}, \quad (30)$$

где ρ – плотность полимера, примерно равная 1250 кг/м^3 для рассматриваемого нами полимера, для выбора коэффициента пропорциональности в соотношении (29) используется следующий прием. Максимальное значение величины $d_n = d = 3$ достигается при наименьшем диаметре нанокластера $D_{\text{кл}}$ и в этом случае число статистических сегментов в одном кластере $n_{\text{кл}} = 2$ или $F = 4$ в силу известной формулы [44]

$$n_{\text{кл}} = F/2, \quad (31)$$

Далее при $F = 4$ вычислим величину $D_{\text{кл}} = 2r_{\text{кл}}$, где $r_{\text{кл}}$ определяется по формуле [45]

$$r_{\text{кл}} = \left(\frac{FS}{2\pi\eta}\right)^{1/2}, \quad (32)$$

где η – коэффициент упаковки, равный 0,868 в случае плотной упаковки [14].

Затем вычислим величину S_u для такого нанокластера (обозначим ее через S_u^*) согласно уравнению (30)

$$S_u^* = \frac{6}{\rho} \left(2 \left(\frac{4S}{2\pi\eta}\right)^{1/2}\right)^{-1} \quad (33)$$

Полученную величину S_u^* можно использовать в качестве коэффициента пропорциональности в (29), т.е. полагаем

$$S_u = S_u^* \cdot \left(\frac{D_{\text{кл}}}{2}\right)^{d_n - 3}, \quad (34)$$

при этом в общем случае при вычислении $r_{\text{кл}}$ по формуле (32) для величины F воспользуемся выражением, полученным нами в работе [18]

$$F = 43 \cdot \frac{V_{\text{кл}}}{l_0 \cdot S} \cdot C_{\infty}^2, \quad (35)$$

где S – площадь поперечного сечения макромолекулы полимера; l_0 и S измеряются в Å и Å^2 , соответственно.

Подставляя в (34) выражение S_u из (30) и разрешая полученное уравнение относительно d_n получим следующую формулу для фрактальной размерности поверхности нанокристаллов

$$d_n = 2 + \frac{\lg\left(\frac{3}{\rho S_u^*}\right)}{\lg\left(\frac{D_{\text{кл}}}{2}\right)} \quad (36)$$

Из (36) вытекает, что по мере повышения $D_{\text{кл}}$ или увеличения числа статистических сегментов $n_{\text{кл}}$ в одном кластере происходит сильный спад d_n , приводящий к более плотной упаковке нанокластеров и снижению степени шероховатости их поверхности. Поскольку нанокластеры, погруженные частично в полимерную матрицу, могут частично располагаться в межфазном слое в более плотной упаковке, чем частицы наполнителя, то они мало влияют на величину $l_{\text{мф}}$.

Как показано в [18], в естественном композите «нанокластер-полимер», где полимерный материал представляет собой БСК, нет межфазных областей, структурно отличающихся от рыхлоупакованной матрицы.

Для исследования эффекта переноса механического напряжения от полимерной матрицы к нанонаполнителю может быть использована микромеханическая модель [2], описывающая зависимость отношения $\sigma_R = \sigma_k / \sigma_m$ прочностей на растяжение композита σ_k и матрицы σ_m от состава для полимерных композитов:

$$\sigma_R = \frac{1 - \varphi_n}{1 + 2,5\varphi_n} \cdot \exp(B\varphi_n), \quad (37)$$

где φ_n – объемное содержание нанонаполнителя, а параметр B связан с напряжением, которое полимерная матрица передает на нанонаполнитель. В соответствии физическим смыслом, конструкция композита должна обеспечивать выполнение неравенства $B > 0$.

Уравнение (37) можно использовать для оценки параметра B , если зависимость выражения $\ln\left(\sigma_R \cdot \frac{1+2,5\varphi_n}{1-\varphi_n}\right)$ от φ_n достаточно хорошо описывается уравнением прямой линии с наклоном B .

Как следует из рис.2, для рассматриваемого нанокомпозита эта зависимость распадается на два линейных участка с пороговым значением $\varphi_n^{tr} = 0,032$ для величины φ_n . Эти участки соответствуют двум различающимся значениям параметра B : $B = 1,176$ при $\varphi_n < \varphi_n^{tr}$ и $B = 0,805$ при $\varphi_n > \varphi_n^{tr}$.

На втором участке условия переноса механического напряжения от полимерной матрицы к наполнителю в виде меди ухудшаются.

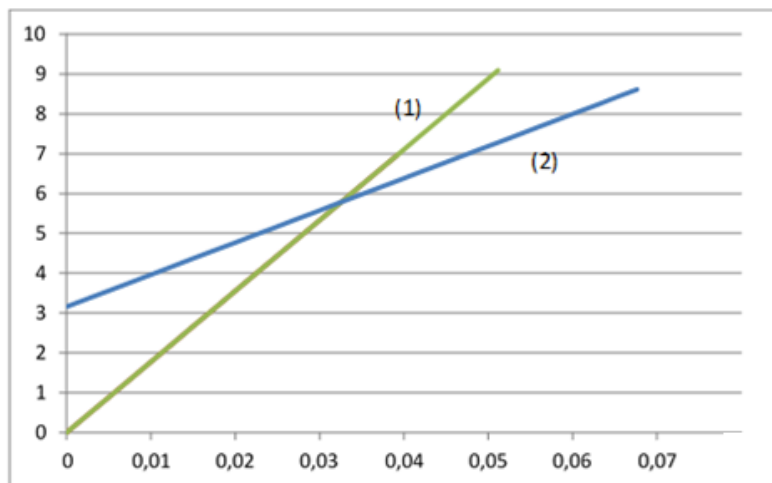


Рис.2. Зависимость выражения $\ln\left(\sigma_R \cdot \frac{1+2,5\varphi_n}{1-\varphi_n}\right)$ от объемной доли нанонаполнителя φ_n

Этот эффект обусловлен критическим переходом структуры дисперсного нанонаполнителя, а именно достижением им порога агрегативной устойчивости.

Заключение. На примере металлополимерного композита с полимерной матрицей в виде бутадиен-стирольного каучука (БСК) и наполнителя из частиц меди, полученных разбавлением порошка меди в электролитическом водном растворе, продемонстрировано принципиальное различие в оценке структурных характеристик дисперсно-наполненных композитов в рамках континуального и фрактального подходов.

На основе фрактального анализа структуры и свойств межфазного слоя между полимерной матрицей и наполнителем показано, что в отличие от систем «полимер-полимер», в которых прочность межфазного слоя увеличивается с ростом его толщины, в рассматриваемом композите, являющемся системой типа «полимер-высокомодульный наполнитель», наблюдается снижение прочности межфазного слоя с ростом его толщины.

В рамках кластерной структурной модели аморфных стеклообразных полимеров выявляется шероховатость поверхности нанокластеров, частично погруженных в рыхлоупакованную часть матрицы. Степень этой шероховатости измеряется фрактальной размерностью поверхности нанокластеров d_n и влияет на контакт нанокластеры-рыхлоупакованная матрица, являющийся аналогом контакта нанонаполнитель-полимерная матрица, и образуя так называемый естественный композит.

По мере повышения диаметра кластеров, связанным с увеличением числа статистических сегментов в одном кластере, происходит сильный спад d_n , приводящий к более плотной упаковке нанокластеров, вследствие чего те нанокластеры, которые могут частично входить в межфазный слой, мало влияют на изменение его толщины.

Прочность межфазного слоя в основном зависит от двух параметров: объемных долей кластеров, $\varphi_{кл}$, и наполнителя, φ_n . В работе даны оценки критических значений этих величин $\varphi_{кл}^{tr}$ и φ_n^{tr} , играющих роль порогов (thresholds) степени переноса механического напряжения от полимерной матрицы к наполнителю. При $\varphi_{кл} < \varphi_{кл}^{tr}$ или $\varphi_n > \varphi_n^{tr}$ происходит ослабление указанного переноса. В работе дано обобщение микромеханической модели процесса этого переноса на случай, когда прочность межфазного слоя не достигает прочности полимерной матрицы, имеющем место в системах «полимер-

высокомодульный наполнитель». Критическое значение φ_n^{tr} есть порог агрегативной устойчивости процесса переноса напряжения, связанный с увеличением диаметра агрегатов частиц нанонаполнителя.

Литература.

1. Ishida, H. and Kaning, J.L. Composite Interfaces (North-Holland, New-York, USA, 1986).
2. Pukanszky B. Influence of interface interaction on the ultimate tensile properties of polymer composites //Composites, vol.21, Number 3, Mag 1990, 255-262.
3. Микитаев А.К., Козлов Г.В., Заиков Г.Е. Полимерные нанокомпозиты: многообразие структурных форм и приложений. – М.: Наука, 2009, 276с.
4. Козлов Г.В., Яновский Ю.Г., Карнет Ю.Р. Структура и свойства дисперсно-наполненных полимерных композитов: фрактальный анализ. М.: Альянстрасатом. 2008. 363с.
5. Козлов Г.В., Яновский Ю.Г., Яхьяева Х.Ш. Слоевая структура межфазных областей в полимерных композитах и нанокомпозитах //нанотехнология в строительстве ;=№4, 2012, с.28-34.
6. Маломатов А.Х., Козлов Г.В., Микитаев А.К. Механизмы упрочнения полимерных нанокомпозитов. М.: Изд-во РХТУ им.Д.И.Менделеева, 2006. 240с.
7. Микитаев А.К., Козлов Г.В. Эффективность усиления полимерных нанокомпозитов дисперсными наночастицами. //Materials Physics and Mechanics 21 (2014), 51-57.
8. Kozlov G.V., Yanovski Yu.G., Zaikov G.E. The experimental estimation of interfacial layer thickness in elastometric nanocomposites //Book of Abstracts of 11-th Intern. Conf. of Frenities and Advanced Materials. Pretoria, South Africa: 2011. – P.162.
9. Kozlov G.V., Yanovski Yu.G., Kubeca S., Zaikov G.E. A nanofiller particles aggregation in elastometric nanocomposites: the inversible aggregation model //Przetworstwo Tworzyw. – 2011. N5. – P.413-416.
10. Бугаченко Н.Л. Нанохимия – прямой путь к высоким технологиям нового века //Успехи химии. – 2003. – Т.72. - №5. – с.419-437.
11. Балаева С.М., Козлов Г.В., Заиков Г.Е. и др. Перенос приложенного напряжения от полимерной матрицы к нанонаполнителю в дисперсно-наполненных нанокомпозитах //Вестник Казанского технологического университета, 2015, т.18, №2, с.154-156.
12. Zgre Yu., Rhee K.Y. Modeling approach for tensile strength of interphase layers in polymer nanocomposites //Journal of Colloid and Interface Science 471 (2016) 89-93.
13. Zare Yu., Rhee K.Y. Dependence of Z Parameter for Tensile Strength of Multi-Layered Interphase in Polymer Nanocomposites to Material and Interphase Properties //Nanoscale Research Letters (2017), 12:42.
14. Leidner J., Woodhams R.T. The strength of polymeric composites containing spherical fillers //J.Appl.Polym.Sci 18 (1974) 1639-1654.
15. Козлов Г.В., Овчаренко Е.Г., Микитаев А.К. Структура аморфного состояния полимеров. – М.: Изд-во РХТУ им.Д.И.Менделеева, 2009. – 392с.
16. Avnir D., Farin D., Pfeifer P. Colloid Interface Sci. 1985, v.103, N1, pp.112-123.
17. Дышин О.А., Габибов И.А., Рустамова К.Б. Свойства структуры дисперсно-наполненных металлополимерных композитов // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Механика. – 2018. - №2. С.24-31.
18. Дышин О.А., Габибов И.А., Шамилов В.М., Рустамова К.Б. Структура межфазных областей в полимерных нанокомпозитах //Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Механика....
19. Баланкин А.С., Изотов А.Д., Лазарев В.Б. Неорганические материалы, 1993, т.29, №4, с.451-457.
20. Земляков М.Г., Малиновский В.К., Новиков В.Н., Паршин П.П., Соколов А.П. //Журнал экспериментальной и теоретической физики, 1992, т.101, №1, с.284-293.
21. Avnir D., Farin D., Pfeifer P. //Nature, 1984, v.308, N5959, pp.261-263.
22. Козлов Г.В., Микитаев А.К. //Механика композиционных материалов и конструкций, 1996, т.2. №3-4, с.144-157.
23. Козлов Г.В., Яновский Ю.Г., Микитаев А.К. //Механика композитных материалов, 1998, т.34, №4, с.539-544.
24. Козлов Г.В., Новиков В.У. Кластерная модель аморфного состояния полимеров //Успехи физических наук, 2001, т.171, №7, с.717-764.

25. Kozlov G.V., Zaikov G.E. Structure of the Polymer Amorphous State. Utrecht-Boston, Brill Academic Publishers, 2004, 465p.
26. Козлов Г.В., Белоусов В.Н., Сандитов Д.С., Микитаев А.К. //Известия ВУЗов, Северо-Кавказский регион, Естественные науки, 1994, №1-2 (86), с.52-57.
27. Kubat J., Rigdahl M., Welander M.J. Appl. Polymer Sci, 1990, v.39, N5. Pp.1527-1539.
28. Козлов Г.В., Новиков В.У. Синергетика и фрактальный анализ сетчатых полимеров. М., Классика, 1998, 112с.
29. Будтов В.П. Физическая химия растворов полимеров. СПб, Химия, 1992, 384с.
30. Schnell R., Stamm M., Creton C. //Macromolecules, 1998, v.31, N7, pp.2284-2292.
31. Leidner J., Woodhams R.T. The strength of polymeric composites containing spherical fillers //J.Appl.Polym.Sci, 18 (1974) 1639-1654.
32. Ahmed S., Jones F.R. //J.Mater. Sci., 1990, v.25, N12, pp.4933-4942.
33. Aharoni S.V. On entanglements of flexible and rod like polymers //Macromolecules, 1983, v.16, N9, pp.1722-1728.
34. Микитаев А.К., Яновский Ю.Г., Козлов Г.В. Описание механических свойств дисперсно-наполненных наноструктурированных полимерных композитов в рамках фрактального анализа. //Физическая мезомеханика, 2014, т.17, №6, с.71-79
35. Sahimi M., McKernin M., Nordahl T., Tirrell M. //Phys.Rev., A, 1985, v.32, N1, pp.590-595.
36. Магомедов Г.М., Козлов Г.В. Синтез, структура и свойства сетчатых полимеров и нанокompозитов на их основе. – М.: Академия Естествознания, 2010. – 464с.
37. Козлов Г.В., Шогенов В.Н., Хараев А.М. Микитаев А.К. //Высокомолекулярные соединения, Б., 1987, т.29, №4, с.311-314.
38. Mikos A.G., Peppas N.A. //J.Chem.Phys., 1988, v.88. N2, pp.1337-1342.
39. Белоусов В.Н., Козлов Г.В., Микитаев А.К., Липатов Ю.С. //Докл. АН СССР, 1990, т.313, №3, с.630-633.
40. Бошаров М.Т., Козлов Г.В., Микитаев А.К. Наноструктуры и свойства аморфных стеклообразных полимеров. – М.: Изд-во РХТУ им.Д.И.Менделеева, 2009. – 269с.
41. Graessley W.W., Edwards S.F. //Polymer. – 1981. – V.22. – N10. – pp.1329-1334.
42. Машуков Н.И., Васнецова О.А., Маломатов А.Х., Козлов Г.В. //Лакокрасочные материалы и их применение. – 1992. – Т1. – С.16-17.
43. Бошаров М.Т., Козлов Г.В., Микитаев А.К. //Известия ВУЗов, Северо-Кавказ.регион, естественные науки, 2009, №6, с.44-46.
44. Kozlov G.V., Zaikov G.E. Structure of the Polymer Amorphous State, Leiden-Boston, Brill Academic Publishers, 2004, 465p.
45. Козлов Г.В., Новиков В.У., Газаев М.А., Микитаев А.К. //Инженерно-физический журнал, 1998, т.71, №2, с.241-247.