

УДК 678.7

**И.А. Ильиных, А.Г. Юдин, Н.В. Шатрова, А.А. Шевелев, Д.И. Литовченко, А.С. Мостовой,
О.С. Арзамасцев, А.В. Ермоленко, Д.В. Кузнецов, И.Н. Бурмистров**

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОСВЯЗИ СТРУКТУРНЫХ И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
ДИСПЕРСНОПОЛНЕННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ**

Исследовано влияние структурных параметров композиционного материала на основе полипропилена и гексагонального нитрида бора на механические свой-

ства. Обоснована максимальная степень наполнения, обеспечивающая наилучшую монолитность образцов в исследуемой системе, и установлена зависимость прочностных характеристик композита от изменения температуры испытания.

Полимерные композиционные материалы, степень наполнения, полипропилен, нитрид бора, физико-химические и механические свойства

I.A. Piyin, A.G. Yudin, N.V. Shatrova, A.A. Shevelev, D.I. Litovchenko, A.S. Mostovoy, O.S. Arzamastsev, A.V. Ermolenko, D.V. Kuznetsov, I.N. Burmistrov

RESEARCH OF THE RELATIONSHIP BETWEEN THE STRUCTURAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF POLYMER COMPOSITES FILLED WITH DISPERSED FILLERS

In this work we investigated the influence referring the structural parameters of the composite material on the mechanical properties based on polypropylene and hexagonal boron nitride. The maximum degree of filling providing the best solidity of samples in this system was substantiated, as well as the dependence of strength characteristics of the composite from the changes in the test temperature.

Polymer composite material, degree of filling, polypropylene, boron nitride, physical-chemical and mechanical properties

Введение

Интенсивный рост потребности в новых функциональных материалах привлекает внимание к различным наполнителям, обладающим специфическими свойствами: высокая тепло- или электропроводность, термоэлектрические, магнитные, прочностные характеристики и структура [1]. Наибольшее внимание современных исследователей приобретают наполнители, особые свойства которых определяются высокой степенью дисперсности и, в первую очередь, наноматериалы [2]. Среди данной группы материалов находится гексагональный нитрид бора, привлекающий внимание как наполнитель, имеющий высокую теплопроводность, пластинчатую структуру (применяется в качестве смазочного материала) и ряд других ценных свойств. Важной научно-технической проблемой, требующей решения для создания конкурентоспособных функциональных материалов на основе нитрида бора гексагонального, является исследование структурных особенностей полимерных композитов на его основе: критической степени наполнения, параметров переходного слоя и др. В связи с этим целью данной работы является исследование механических свойств и структурных особенностей полимерных композиционных материалов на основе крупнотоннажного полиолефина – полипропилена и нитрида бора гексагонального.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования были выбраны полипропилен марки 21030-16Н (гомополимер, универсальная экструзионно-литьевая марка производства Томскнефтехим, Россия) и гексагональный нитрид бора, средний размер частиц 137 нм. Физико-механические испытания экспериментальных образцов полимерных композитов проводили на динамическом механическом анализаторе (ДМА) Q800 фирмы TA INSTRUMENT (США). Эксперименты проводили по методу трехточечного изгиба в многочастотном режиме в диапазоне температур от 30 до 150 °С.

Расчет объемной доли нитрида бора производили по формуле

$$W_{об.НБ} = \frac{W_{массНБ} \cdot \rho_{НБ}}{\rho_{НБ} \cdot W_{массНБ} + \rho_{ПП} \cdot (1 - W_{массНБ})}, \quad (1)$$

где $W_{массНБ}$ – массовая доля нитрида бора, долей от единицы, $\rho_{НБ}$ – истинная плотность нитрида бора, г/см³, $\rho_{ПП}$ – истинная плотность полипропилена, г/см³.

Расчет теоретического модуля упругости производили по формуле

$$E = k(W_{об.НБ} \cdot E_{НБ} + (1 - W_{об.НБ}) \cdot E_{ПП}), \quad (2)$$

где $E_{НБ}$ – модуль упругости нитрида бора ($E_{НБ} = 706$ ГПа), $E_{ПП}$ – модуль упругости полипропилена ($E_{ПП} = 870$ МПа), k – коэффициент, учитывающий неоднородности, возникающие в материале в результате введения наполнителя и снижающие модуль упругости (с целью наглядного сопоставления данных на графике, представленном на рис. 1, коэффициент условно принят равным $k = 1/25$).

Расчет усредненной толщины переходного слоя:

$$\delta = \frac{\sqrt[3]{\frac{4}{3}\pi\left(\frac{d}{2}\right)^3 \varphi_{\max}} - d}{2}, \quad (3)$$

Объемная доля переходного слоя:

$$W_{\text{пер.сло}} = \frac{\frac{4}{3}\pi\left(\left(\frac{d+2\delta}{2}\right)^3 - \left(\frac{d}{2}\right)^3\right)}{(d+2\delta)^3} \quad (4)$$

Объемная доля недоступной полимерной части связующего, заключенного между частицами наполнителя:

$$W_{\text{нн.св}} = \frac{(d+2\delta)^3 - \frac{4}{3}\pi\left(\frac{d+2\delta}{2}\right)^3}{(d+2\delta)^3} \quad (5)$$

Результаты эксперимента и обсуждение

Зависимости физико-механических свойств полипропилена, наполненного гексагональным нитридом бора, представлены на рис. 1-3.

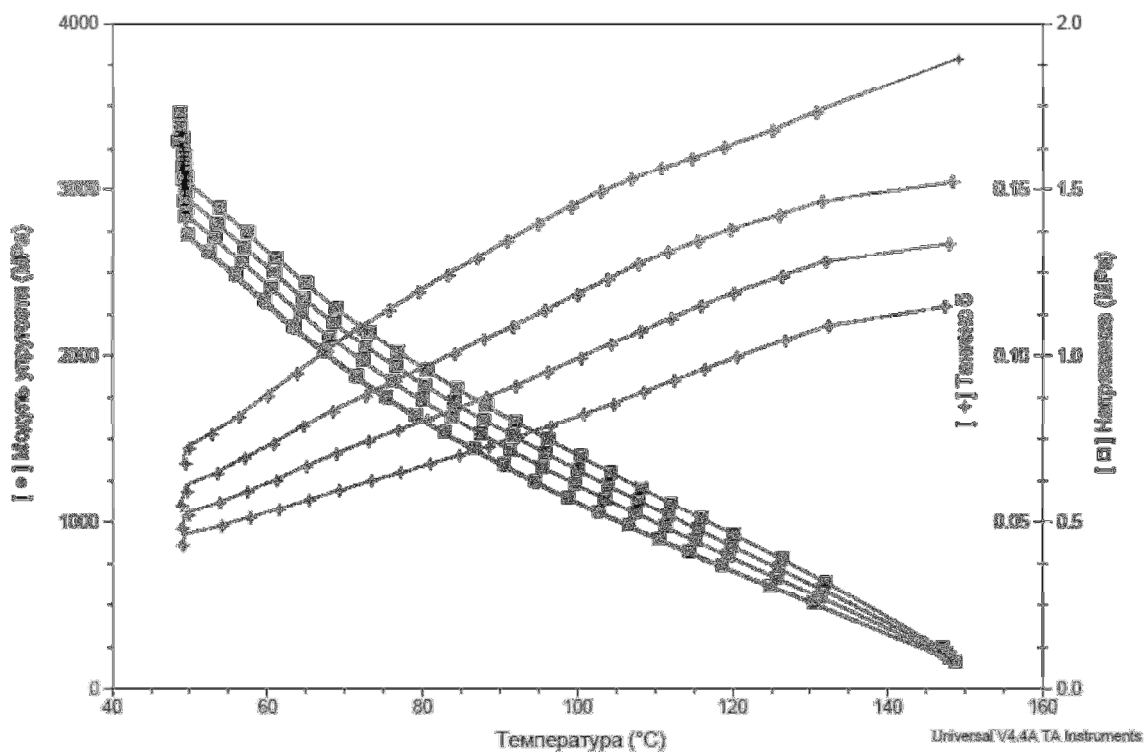


Рис. 1. Влияние температуры на физико-механические свойства полипропилена, наполненного гексагональным нитридом бора при степени наполнения 25 % масс.

Сравнительный анализ результатов измерения модуля упругости, представленных на рис. 1-3, показывает его закономерное возрастание при увеличении степени наполнения композита, которое объясняется, в первую очередь, аддитивным разбавлением сравнительно низко модульной полимерной матрицы ($E_{\text{ПП}} = 870$ МПа) высоко модульным наполнителем ($E_{\text{НБ}} = 706$ ГПа). Значения эмпирически определенного модуля упругости были сопоставлены с данными теоретического расчета приближительной величины модуля упругости композита, полученными на основании допущения об аддитивном влиянии компонентов и линейном изменении дефектов (пустот, флуктуаций плотности) и степени кристалличности матрицы от содержания наполнителя (рис. 5, таблица).

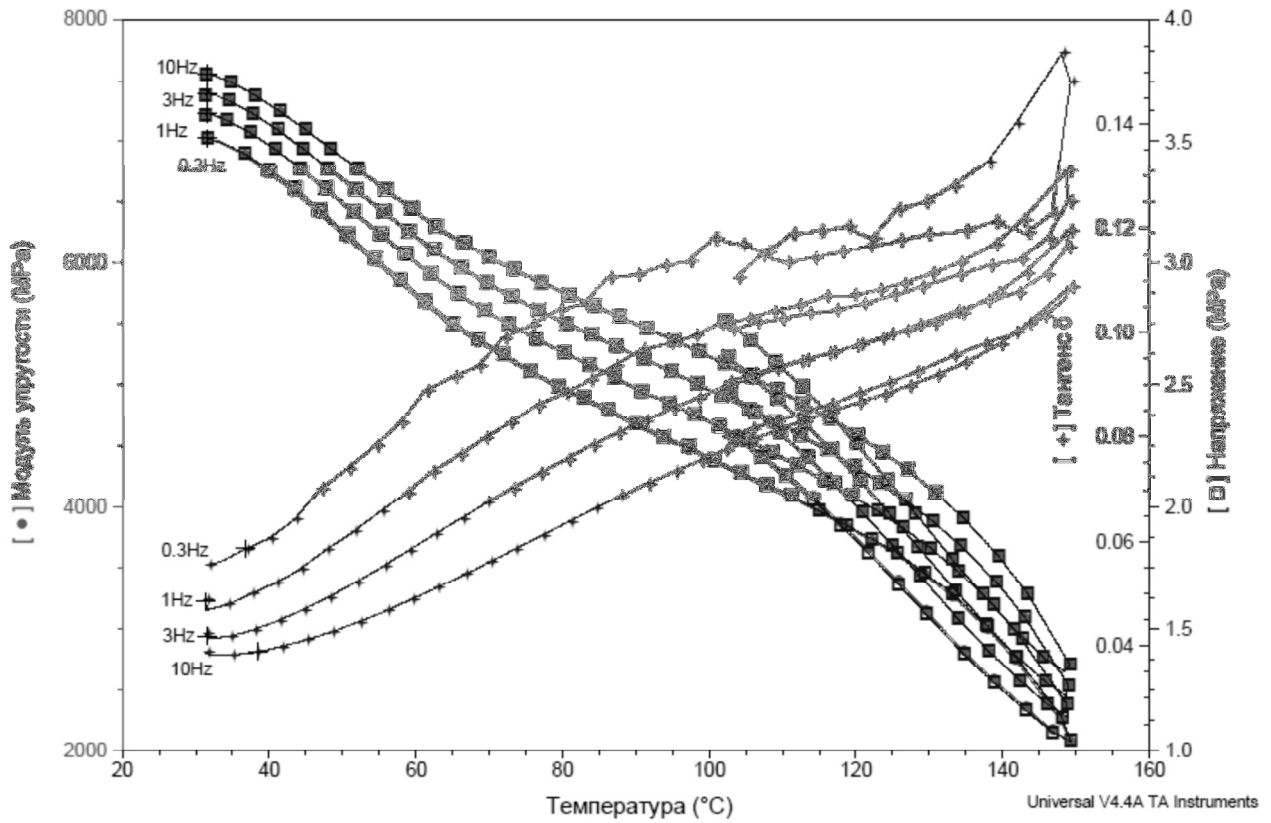


Рис. 2. Влияние температуры на физико-механические свойства полипропилена, наполненного гексагональным нитридом бора, при степени наполнения 40 % масс.

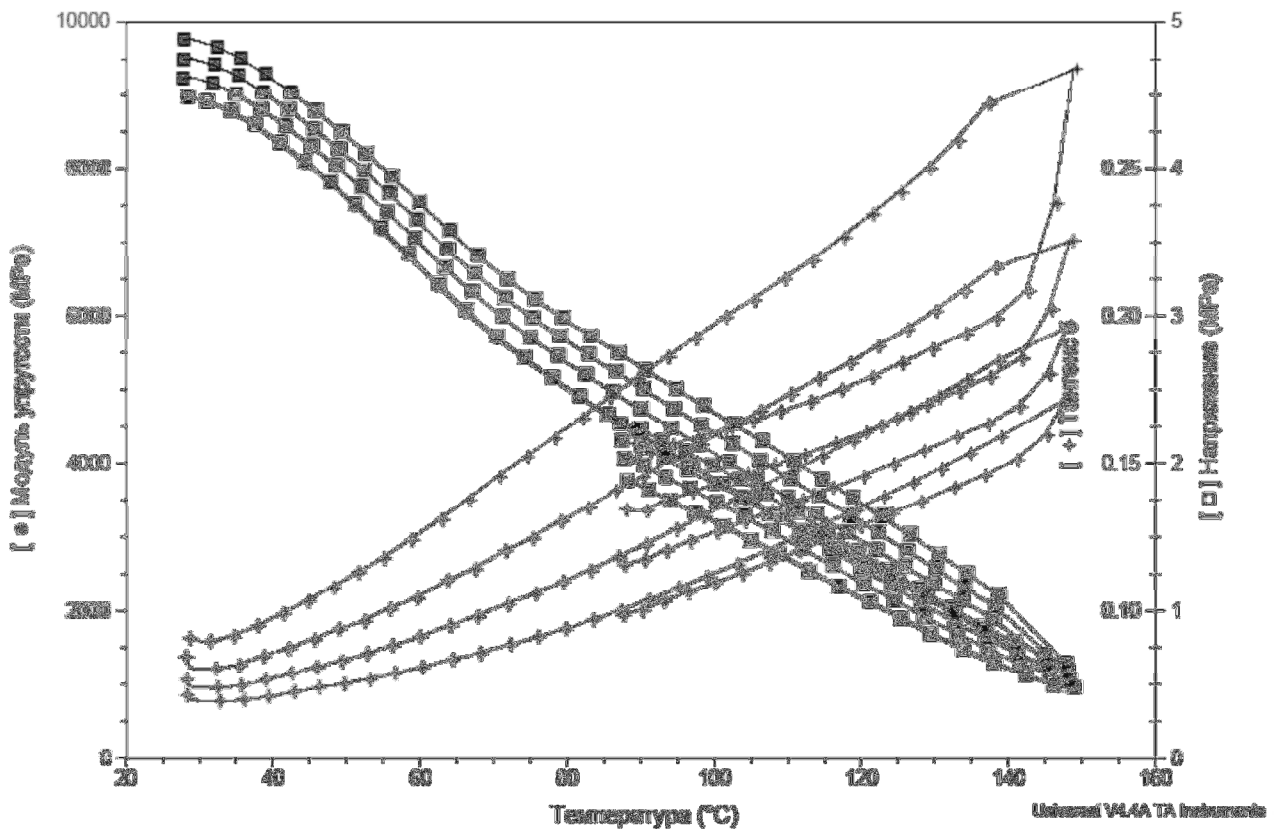


Рис. 3. Влияние температуры на физико-механические свойства полипропилена, наполненного гексагональным нитридом бора, при степени наполнения 70 % масс.

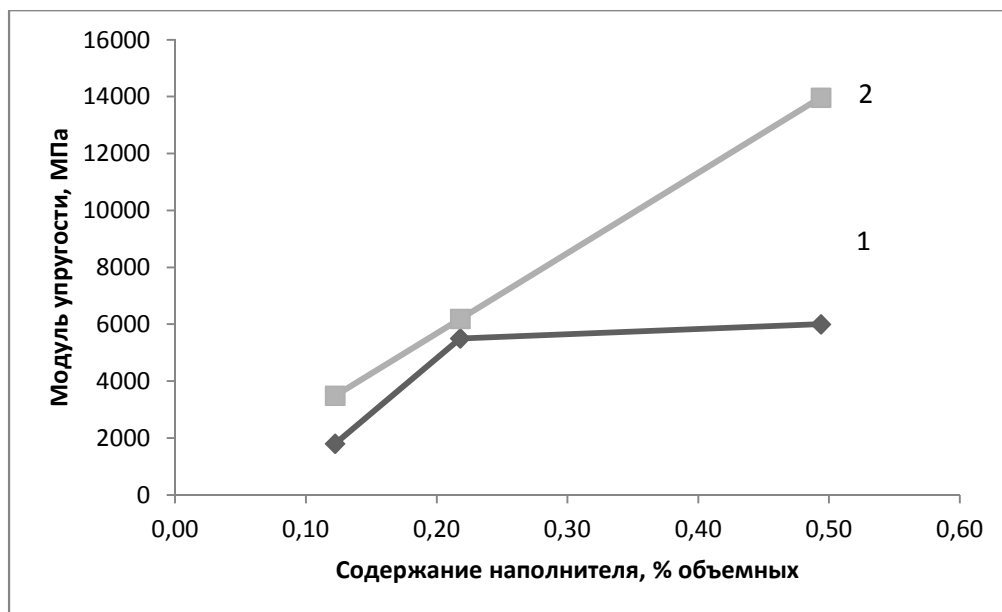


Рис. 4. Зависимость эмпирического (кривая 1) и теоретического (кривая 2) значений модуля от объемной доли наполнителя

Сравнительные результаты эмпирических и расчетных значений модуля упругости

Степень наполнения, %, масс.	Степень наполнения, %, об.	Модуль упругости, МПа, эмпирические данные	Модуль упругости, МПа, теоретический расчет на основе допущений об аддитивном влиянии компонентов
0,25	0,12	1800	3485
0,4	0,22	5500	6184
0,7	0,49	6000	13964

Следует отметить, что зависимость эмпирического значения модуля упругости $E = f(W)$, где W – объемная доля наполнения, носит нелинейный характер, причем при степени наполнения более 22% об. (40% масс.) модуль изменяется незначительно. Этот факт может быть объяснен тем, что предельная степень наполнения, определяемая долей связанной части полимера, находящейся в переходном слое, составляет не более 22% об. (40% масс.). Поэтому наполнение более 22% об. (40% масс.) приводит к нарушению монолитности образца, существенному росту дефектов и не вызывает роста прочностных показателей.

Предполагая, что 22% об. (40% масс.) является максимальной степенью наполнения можно рассчитать усредненные параметры переходного слоя.

Средний размер частиц нитрида бора 137 нм, форма частиц близка к сферической. Принимая следующие упрощения: форма частиц наполнителя – шар с размером $d = 137$ нм, степень наполнения 22% об. равна максимальной (φ_{max}), рассчитаем основные структурные параметры композита.

Усредненная толщина переходного слоя:

$$\delta = 23 \text{ нм};$$

Объемная доля переходного слоя:

$$W_{пер.слоя} = 0,30;$$

Объемная доля недоступной полимерной части связующего, заключенного между частицами наполнителя:

$$W_{несв.} = 0,48.$$

На основании полученных данных можно построить схематичное изображение композиционного материала с предельной степенью наполнения (рис. 5).

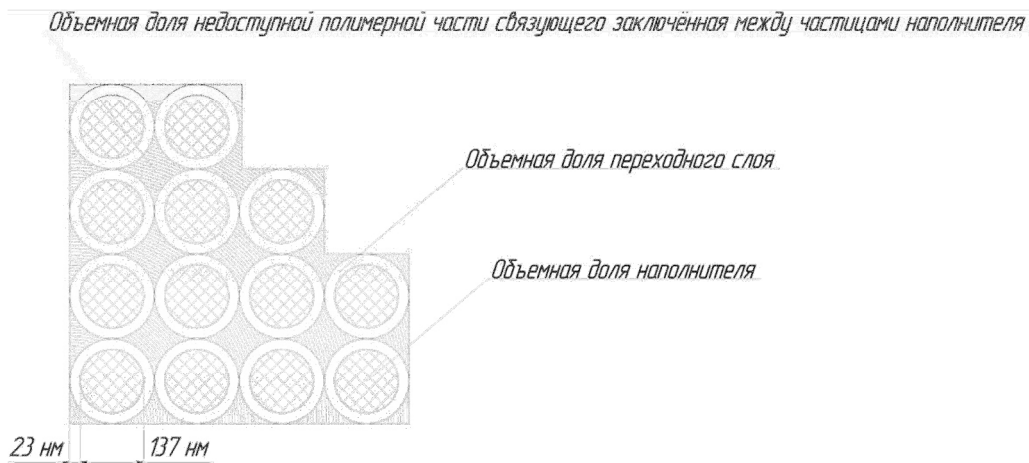


Рис. 5. Схематическое изображение композиционного материала со степенью наполнения, равной 0,22 % об.

При повышении температуры образца происходит снижение периода релаксации сегментов макромолекул, обуславливающее увеличение доли вязкой составляющей в деформационном спектре материала. В результате этого происходит возрастание способности материала к поглощению механических колебаний (увеличение показателя $\text{tg } \delta$, рис. 1-3).

Повышение температуры испытания образцов полимерных материалов неизбежно ведет к ускорению накопления дефектов матрицы и усталостному снижению модуля упругости и прочности материала (согласно молекулярно-кинетической теории разрушения период ожидания разрыва отдельной химической связи $\tau = \tau_0 e^{(U_0 - \gamma\sigma)/kT}$, где τ_0 – период колебания атомов в полимерной цепи, U_0 – энергия активации разрыва ненагруженной связи, γ – структурно-чувствительный коэффициент, σ – механическая нагрузка, k – постоянная Больцмана, T – температура). Эти процессы находят отражение на кривых зависимости модуля упругости от температуры при частичном возвращении температуры к исходной точке измерения (рис. 2, 3). На рис. 2 при уменьшении температуры ниже 120°C отмечено повышение модуля по сравнению с исходными значениями. Вероятно, в данном случае имеет место либо сшивка в небольшой степени макромолекул полипропилена при нагреве, либо повышение плотности материала вследствие релаксации внутренних напряжений (отжиг). Отсутствие данного эффекта на кривых рис. 3 может быть связано с большей степенью наполнения и, следовательно, более высокой дефектностью полимерной матрицы.

Выводы

Таким образом, исследование зависимости механических свойств от степени наполнения показало, что наиболее целесообразно использовать композиционные материалы со степенью наполнения порядка 22% объемных (40% масс.), при этом достигается максимальная монолитность образца и может быть спрогнозировано оптимальное сочетание показателей прочностных свойств.

Исследование температурных зависимостей модуля упругости и $\text{tg } \delta$ показало закономерное снижение прочностных характеристик композита при повышении температуры испытания, однако, при нормируемых рабочих температурах светодиодов (70°C) требуемые показатели жесткости материала сохраняются.

ЛИТЕРАТУРА

1. Производство субмикронаноразмерных полититанатов калия и композиционных материалов на их основе / А.В. Гороховский, А.И. Палагин, Л.Г. Панова, Т.П. Устинова, И.Н. Бурмистров, Д.В. Аристов // Нанотехника. 2009. № 19. С. 38-44.
2. A review of the possible applications of nanotechnology in refractory concrete / V. Antonovič, I. Pundienė, R. Stonys, J. Čėsniėnė, J. Kerienė // Journal of civil engineering and management. 2010. № 16(4). P. 595-602

Ильиных Игорь Алексеевич – аспирант кафедры «Функциональные наносистемы и высокотемпературные материалы Национального исследовательского технологического университета «Московский институт стали и сплавов»

Igor A. Pyinykh – Postgraduate Department of Functional Nanosystems and High Temperature Materials National University of Science and Technology «Moscow Institute of Steel and Alloys»

Юдин Андрей Григорьевич – аспирант кафедры «Функциональные наносистемы и высокотемпературные материалы» Национального исследовательского технологического университета «Московский институт стали и сплавов»

Шатрова Надежда Викторовна – аспирант кафедры «Функциональные наносистемы и высокотемпературные материалы» Национального исследовательского технологического университета «Московский институт стали и сплавов»

Шевелев Алексей Анатольевич – аспирант кафедры «Химическая технология» Энгельсского технологического института (филиала) Саратовского государственного технического университета имени Гагарина Ю.А.

Литовченко Дарья Игоревна – аспирантка дневной формы обучения кафедры «Химическая технология» Энгельсского технологического института (филиала) Саратовского государственного технического университета имени Гагарина Ю.А.

Мостовой Антон Станиславович – аспирант дневной формы обучения кафедры «Химическая технология» Энгельсского технологического института (филиала) Саратовского государственного технического университета имени Гагарина Ю.А.

Арзамасцев Олег Сергеевич – аспирант кафедры «Химическая технология» Энгельсского технологического института (филиала) Саратовского государственного технического университета имени Гагарина Ю.А.

Ермоленко Анна Валерьевна – инженер Центрального научно-исследовательского испытательного института Министерства обороны Российской Федерации

Кузнецов Денис Валерьевич – кандидат технических наук, заведующий кафедрой «Функциональные наносистемы и высокотемпературные материалы» Национального исследовательского технологического университета «Московский институт стали и сплавов»

Бурмистров Игорь Николаевич – кандидат технических наук, доцент кафедры «Химическая технология» Энгельсского технологического института (филиала) Саратовского государственного технического университета имени Гагарина Ю.А.

Andrew G. Yudin – Postgraduate
Department of Functional Nanosystems and High Temperature Materials
National University of Science and Technology
«Moscow Institute of Steel and Alloys»

Nadezhda V. Shatrova – Postgraduate
Department of Functional Nanosystems and High Temperature Materials
National University of Science and Technology
«Moscow Institute of Steel and Alloys»

Alexey A. Shevelev – Postgraduate
Department of Chemical Technology
Engels Institute of Technology
Part of Gagarin Saratov State Technical University

Daria I. Litovchenko – Postgraduate
Department Chemical Technology
Engels Institute of Technology
Part of Gagarin Saratov State Technical University

Anton S. Mostovoy – Postgraduate
Department of Chemical Technology
Engels Institute of Technology
Part of Gagarin Saratov State Technical University

Oleg S. Arzamastsev – Postgraduate
Department of Chemical Technology
Engels Institute of Technology
Part of Gagarin Saratov State Technical University

Anna V. Ermolenko – Engineer Central scientific-research test Institute
Ministry of defense of the Russian Federation

Denis V. Kuznetsov – Ph.D.
Head: Department of Functional Nanosystems and High Temperature Materials
National University of Science and Technology
«Moscow Institute of Steel and Alloys»

Igor N. Burmistrov – Ph.D., Associate Professor
Department of Chemical Technology
Engels Institute of Technology
Part of Gagarin Saratov State Technical University

Статья поступила в редакцию 12.09.12, принята к опубликованию 06.11.12