

УДК 541.49, 541.64

Алтоиз Б.А., Савин С.Н., Скоржевский А.В., Ионов Р.С.

*Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова,
E-mail: ssage@mail.ru*

Упругость полимерного композиционного материала с ортотропной структурой

Описано получение ортотропного полимерного композита путем отверждения эпоксидиановой смолы с наночастицами карбонильного никеля (с его содержанием до 35 об.%) непосредственно в магнитном поле индукцией $B \approx 0.2$ Тл. Измерениями модуля Юнга образцов (в виде дисков и пластин) композита установлена заметная анизотропия их упругих свойств.

Введение. Создание полимерных композиционных материалов (ПКМ) с заданными механическими и теплофизическими свойствами и управление ими - важная и сложная физико-техническая задача.

Перспективная возможность ее решения – это получение ПКМ с необходимыми механическими, электро- и теплофизическими характеристиками путем придания таким материалам свойства анизотропии по соответствующим характеристикам. Впервые такой способ был апробирован при изготовлении модельных высокоимпульсных твердотопливных элементов ТРД с необходимой, для обеспечения устойчивости их горения, величиной коэффициента теплопроводности [1]. Для ПКМ это было реализовано описанным в [2] отверждением смеси полимера с наполнителем – порошком ферромагнитных частиц в однородном магнитном поле. Подобное получение анизотропных ПКМ описано и в [3,4]

Под действием однородного магнитного поля в смеси в направлении силовых линий поля из ферромагнитных частиц формируются протяженные высоконаполненные нитевидные области (\varnothing сечения $\approx 0.1 \div 0.5$ мм). Такая структура материала с пронизывающими его «нитеями» при полимеризации смеси в этом поле фиксируется. Наличие «нитей» с повышенной концентрацией частиц металла, с отличающимися от полимерной матрицы свойствами, обеспечивает анизотропию (ортотропию) тепло- и электрофизических свойств отвержденного композита. Кроме того, очевидно, что «армирование» композита протяженными «нитеями» обеспечивает ортотропию и механических свойств ПКМ, в частности, упругих и прочностных. Так замечено [5], что магнитное поле ($B = 0.2$ Тл), формируя структуру ПКМ, позволяет повысить прочность последнего.

Задача работы – изучить влияние «армирования» высоконаполненными металлом пронизывающими «нитеями» получаемого ортотропного композитного материала на его упругие свойства и экспериментально определить значения его модулей Юнга в направлениях механического воздействия вдоль и ортогонально оси ортотропии. Для решения задачи были

выбраны исходные материалы – компоненты ПКМ (олигомер, активный разбавитель, отвердитель, ферромагнитный высокодисперсный наполнитель), использованы ранее разработанные [2] авторами методики создания анизотропного (ортотропного) пространственного распределения ПКМ (но с иным связующим), выбран оптимальный температурный режим отверждения, сконструированы и собраны стенды для экспериментального определения их упругих и прочностных характеристик.

Для создания анизотропного ПКМ и его образцов в систему эпоксидный олигомер - отвердитель добавляли наполнитель – порошок карбонильного никеля (ПНК)¹ (с частицами размером 50 - 150 нм, сферической формой и луковичной структурой). Для обоснованного выбора полимера предварительно были проведены исследования возможности использования в его качестве различных типов терморезактивных полимерных систем, таких как эпоксидные смолы, акриловые мономеры и олигомеры. В данной работе при формировании ПКМ была выбрана система эпоксидиановая смола ЭД-20 - 16% полиэтиленполиамины (ПЭПА) с добавлением 25% по отношению к ЭД-20 активного разбавителя - изобутилглицерила. Выбор такой системы (в отличие от [2], где в качестве связующего был использован триэтиленгликольдиметакрилат) обусловлен удобством технологического контроля над процессами отверждения, высоким температурным диапазоном реакции отверждения и отсутствием химического взаимодействия системы с наполнителем, что позволяет получать ПКМ с максимально высоким содержанием ПНК.

Проблема высокой вязкости эпоксидной смолы, затрудняющей эффективное перемешивание и дегазацию смеси, была решена путём добавления активного разбавителя и центрифугирования при 5000 – 9000 об/мин. После перемешивания и дегазации смесь заливали в полиэтиленовый цилиндрический контейнер (диаметр $\varnothing = 22$ мм, длина $L = 80$ мм). Непосредственно в контейнере композицию перемешивали 5 мин на низкоскоростной мешалке редукторного типа (10 об/мин) без доступа воздуха. После дегазации и диспергирования смеси контейнер устанавливали в соленоид ($L = 65$ мм, $D = 30$ мм) и в процессе отверждения система подвергалась воздействию постоянного магнитного однородного² поля индукции $B \approx 15$ мТл.

Такая, сравнительно невысокая величина B оказалось достаточной для формирования лишь «нитевидной» структуры ПКМ, что позволило установить влияние именно последней на механические свойства композита. Дело в том, что отверждение в полях с индукцией большей, чем на порядок, сопровождается не только повышением плотности частиц в ассоциатах - «нитей», но существенно отражается и на свойствах полимера-матрицы. Так, согласно [6], в полях напряженностью $B \approx 200$ мТл сам отвержденный эпоксидный материал приобретает анизотропию упругих характеристик. В

¹ Получен термическим разложением тетракарбониланикеля, обеспечившее высокую химическую чистоту и дисперсность никеля.

² Ввиду проявления краевых эффектов ($L \approx D$), однородность сохранялась лишь вблизи середины соленоида, что подтверждалось формой наблюдаемых «нитей» в средней части (в области $d \approx 35$ мм) отвержденного цилиндра ПКМ.

работах [4, 5, 7], показано, что магнитное поле с такой величиной индукции, влияя на процессы структурообразования в гетерогенных полимерных системах, может повышать степень упорядочения молекул полимера, приводя к структурным изменениям в граничных слоях ПКМ.

Для устранения оседания частиц наполнителя в процессе полимеризации контейнер вращался до отверждения (1.5 – 2 часа, при 45 – 50 °С) с постоянной угловой скоростью (10 об/мин). Кроме того, вращение в сочетании с гравитационным и магнитным воздействием приводит к вибрации ассоциатов ПНК в процессе отверждения, что обеспечивает дополнительное перемешивание и снижение неоднородностей на микрофазовом уровне, улучшая качество полимерной матрицы (аналогичный эффект наблюдается при ультразвуковом воздействии на отверждающуюся эпоксидную систему). Для приготовления изотропного композита процесс полимеризации проводили при отключенном питании соленоида. Извлеченный из контейнера отвержденный цилиндр ПКМ выдерживали 5 часов при 90°С и 5 часов при 150°С для доотверждения и удаления остатков активного разбавителя.

Для определения величины модуля Юнга изготавливали образцы ПКМ (изотропного и анизотропного) двух видов. Из центральной части цилиндра вырезали вдоль его оси (и, соответственно, оси ортотропии) и перпендикулярно ей образцы в виде «дисков» (диаметром $d = 20$ мм, толщиной $h \sim 1.5 - 2.5$ мм). Ортотропная структура в образцах – характер ориентации «нитей» (их перпендикулярность или параллельность основаниям диска) контролировалась микроскопически и по рентгеновским фотографиям. В дисках из анизотропного ПКМ наблюдалась эквидистантность и параллельность «нитей».

Прямоугольные пластины (толщиной $h = 2 \div 6$ мм, шириной $b = 5 \div 25$ мм и длиной $L = 45 \div 80$ мм) получали разрезанием отвержденных ПКМ цилиндров по их длине L . Поэтому пластины из анизотропных образцов были армированы нитями продольно, но их параллельность в пластине нарушалась (за счет изгиба силовых линий поля²) при удалении от ее середины. Пластины с направлением в них нитей перпендикулярно основаниям по причине малого диаметра цилиндра ($\varnothing < L_{min}$) не изготавливали.

В основу методик экспериментального определения упругих свойств изготовленных образцов положено измерение их деформации ξ под действием известной силы f и расчет модуля Юнга по данным экспериментального массива (ξ, f). Для каждого из видов образцов были собраны соответствующие стэнды.

Схема измерения модуля Юнга и других механических свойств образцов ПКМ – дисков представлена на рис.1. Образец – диск размещался в обойме, жестко закрепленной на основании стэнда. Подведенным к центру диска микрометром (индикатором часового типа, точность $\Delta\xi \pm 5$ мкм) измерялась величина прогиба – смещение центра диска ξ (м), возникающего при статическом воздействии стержня динамометра на центр диска (с другой его стороны) заданной силой f (Н).

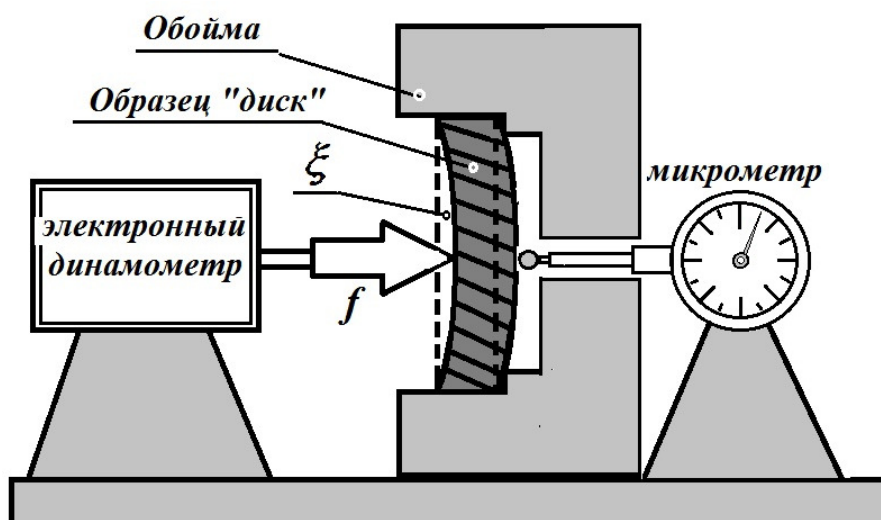


Рис. 1. Схема измерения модуля Юнга и других механических свойств образцов ПКМ в форме дисков.

Из известного [8, 9] решения задачи об упругости круглой пластины толщиной h (м) из материала с модулем Юнга E (Н/м²) и коэффициентом Пуассона σ , она обладает жесткостью

$$D = \frac{Eh^3}{12(1-\sigma^2)},$$

а величина деформации (на расстоянии r) от центра такой пластины - диска с опертыми краями под действием силы f , приложенной к центру диска радиуса R , составляет:

$$\xi = \frac{f}{16\pi D} \left[\frac{3+\sigma}{1+\sigma}(R^2 - r^2) - 2r^2 \ln \frac{R}{r} \right].$$

Поэтому измерение (в центре $r = 0$) прогиба ξ пластины с опертыми краями при действии на ее центр известной силы f (с характерным для полимеров [10, 11] значением коэффициента $\sigma = 0.3$) позволяет рассчитать модуль Юнга по соотношению:

$$E = \frac{0.543f}{\xi h^3} R^2.$$

Для учета систематической ошибки, связанной с конечной жесткостью крепления обоймы – ее смещением под действием силы вместе с образцом, использовались диски той же геометрии из материала с известным [12, 13] модулем Юнга. Погрешность измерений составляла $\delta E \approx 12 \div 16\%$.

Для определения упругости образцов ПКМ в форме пластин использовали методику и стенд, описанные в [14]. В пластине, жестко закрепленной с одного края, измерялись перемещения ξ ее консольной части под действием приложенных к ней сил f (5 – 40 Н). Модуль Юнга из массива (ξ, f) при этом рассчитывался (методом конечных элементов [15, 16]) по модели пластины, учитывающей как нормальные, так и касательные деформации при ее изгибе. Для учета поправки на изгиб самой конструкции, ее «жесткость» [13] определялась

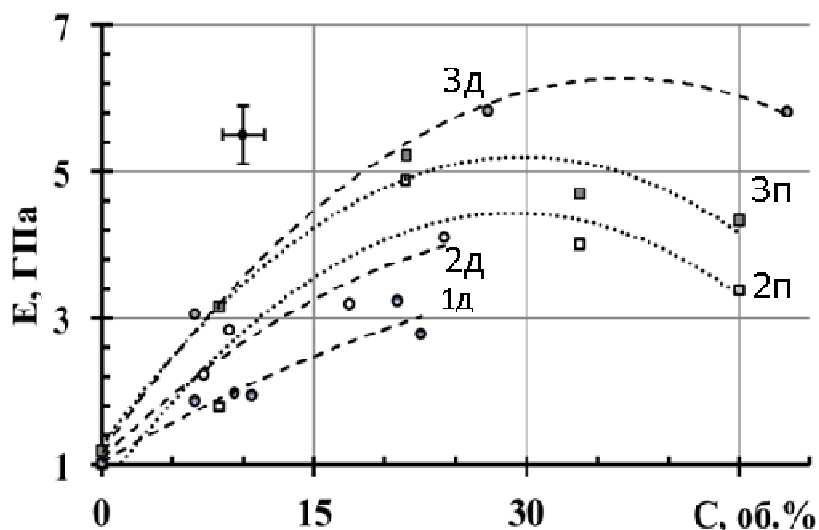


Рис. 2. Зависимости модуля Юнга ортотропного (и изотропного) ПКМ от концентрации (С, об.%) в нем порошка никеля. В образцах композита: дисках «д» и пластинах «п» «армирующие» их «нити» по отношению к приложенной силе: 1 - (||) параллельны, 3 - (⊥) перпендикулярны. Линии 2 – для дисков и пластин из изотропного ПКМ. Т=292-294 К.

из экспериментов с пластинами из металлов с известным [12, 13] модулем Юнга. Погрешность измерений составляла $\delta E \approx 10 \div 14\%$.

В результате измерений в области упругих деформаций установлено, что для образцов (как дисков, так и пластин) из «изотропного» ПКМ введение наполнителя заметно изменяет жесткость полимерного композита, что соответствует данным работы [17].

Модуль Юнга анизотропного ПКМ максимален (см. рис.2) для дисков и пластин из него, направление «нитей» в которых перпендикулярно приложенной силе (⊥-образцы). Для них с ростом содержания наполнителя (до $C \sim 30$ об.%) модуль Юнга E возрастает (от ~ 1.2 до ~ 6.3 ГПа). Такое влияние концентрации порошка никеля на упругие свойства образцов анизотропного ПКМ (с различной ориентацией «нитей» по отношению к направлению действия силы) показано на рис.2 с представлением линий полиномиальных трендов. Линии 1д и 3д описывают зависимость $E(C, \%)$, полученную из измерений деформации в образцах -дисках с «армирующими» их «нитями» параллельными (||) и перпендикулярными (⊥) приложенной силе соответственно. Линия 3п – при измерениях изгиба анизотропных пластин с (⊥) ориентацией «нитей». Линии 2 – для дисков (2д) и пластин (2п) «изотропных» - изготовленных из ПКМ, отвержденного вне магнитного поля.

Как видно из рис. 2, с повышением в композите содержания ПНК, модуль Юнга возрастает до достижения некоторого критического значения. При этом для «дисков» – «д» и «пластин» – «п» с перпендикулярным (⊥) направлением «нитей» (3д, 3п) по отношению к силе модуль E максимален, для изотропных (2д, 2п) – он несколько меньше, и минимален для образцов с (||) направлением

«нитей» вдоль действия силы (1д). В пределах погрешности зависимости $E(C)$ 2 изотропного композита для образцов в виде дисков и пластин совпадают.

Заметное отличие в зависимостях (3д и 3п) для образцов из анизотропного композита дисков и пластин связано с тем, что последние структурно не вполне однородны (за счет краевых эффектов магнитного поля). Поэтому, в среднем, при одинаковых (с дисками) концентрациях частиц наполнителя образцы - пластины менее «армированы» расходящимися «нитями», число которых в единице объема убывает по мере приближения к краям пластины.

Заметим, что зависимость жесткости ПКМ от концентрации не монотонна, в отличие от концентрационной зависимости коэффициента электропроводности таких композитов [2]. Так, несмотря на повышение концентрации, начиная с содержания наполнителя $C \sim 30$ об.% и более, величина модуля Юнга ПКМ несколько снижается. Это свидетельствует о проявлении конкурирующего фактора – повышении в композите доли граничного слоя (толщиной в десятки нанометров [4, 18]) на поверхности частиц наполнителя. В этом слое малая величина магнитного поля не оказывает заметного действия на упорядочение. Напротив, абсорбция частицами никеля менее вязких, чем ЭД-20 компонентов связующего (отвердителя и активного разбавителя) нарушает вблизи поверхности частиц стехиометрическое соотношение и потому наблюдаемое в [18] сильное координационное соединение эпоксид - Ni не реализуется. За счет снижения количества химических сшивок между молекулами в граничном слое существенно меньше глубина отверждения. При высокой концентрации частиц повышенная доля таких недоотверждённых слоев, особенно в «нитях», уже начинает сказываться на качестве «армирования» ими ПКМ. Отсутствие отмеченного понижения жесткости можно ожидать как при воздействии поля высокой интенсивности, так и использования дисперсного наполнителя с анизометричными частицами, например, нитевидных кристаллов никеля или углеродных нанотрубок, покрытых слоем ферромагнетика³.

Таким образом, придание анизотропных свойств полимерному композиту путем создания отротропного пространственного распределения частиц наполнителя в смеси при ее отверждении в магнитном поле позволяет существенно изменить жесткость композита в зависимости от направления приложенного усилия, что имеет значение при создании материалов специального назначения.

Литература:

1. Алтоиз Б.А., Федосеев В.А. Влияние формы частиц металла на скорость горения смесового состава // Доклады V всесоюзной конференции "Вопросы испарения, горения и газовой динамики". Одесса. – 1965. – С.3.
2. Алтоиз Б.А., Савин С.Н., Поляковская Н.А., Скоржевский А.В. Электропроводность композита с анизотропной структурой// Физика аеродисперсных систем. – 2012. – Вып. 49. – С.141-146.

³ Такие наполнители, однако, в отличие от ПНК менее доступны, дороги и требуют специальной обработки компонентами.

3. *J. Stabik, A. Chrobak, G. Haneczok, A. Dybowska.* Magnetic properties of polymer matrix composites filled with ferrite powders, Archives of Materials Science and Engineering. – 2011. – Vol. 48/2. – P. 97-102.
4. *Горшунов О.В., Січкач Т.Г., Шут М.І.* Граничні шари в металонаповнених епоксидних композиціях // Вісник Київського університету, Сер. фізико-математичні науки. – 2006. – № 1. – С. 345-354..
5. *Кочервинский В.В.* // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. – 1991. – Т. 33, № 10. – С. 2106-2114
6. *Малежик М.П., Січкач Т.Г.* // Фізика конденсованих, високомолекулярних систем. – 1997. – Вып. 3. – С. 68-71.
7. *Левчук В.В., Демчук В.Б.* // Фізика конденсованих високомолекулярних систем. – 2000. – №8. – С. 37-39
8. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Теоретическая физика. Том 7. Теория упругости. – М.: Наука. 1987. – 248 с.
9. *Тимошенко С.П.* Пластинки и оболочки. – М.: Гостехиздат. 1948. – 625 с.
10. *Шевченко В.Г.* Основы физики полимерных композиционных материалов – Москва, 2010.
11. *Беляев Н.М.* Соппротивление материалов. – М.: Наука. 1976. – 607 с.
12. *Анурьев В.И.* Справочник конструктора-машиностроителя в 3 т. Т. 1. – М.: "Машиностроение". 2001. – 340 с.
13. *Золоторевский В.С.* Механические свойства металлов. – М.: Металлургия. 1983. – 352 с.
14. *Савин С.Н.* Экспериментальное определение модуля Юнга полимерных материалов// Науковий журнал Вісник ОНУ. – Сер: Хімія. – Том 21. – В. 1(57). – 2016. – С.72.
15. *Сегерлинд Л.* Применение метода конечных элементов. – М.: Мир. 1979. – 392 с.
16. *Зенкевич О.С.* Метод конечных элементов в технике. – М.: Мир. 1975. – 542с.
17. *Бунаков, В.А., Головкин Г.С., Машинская Г.П.* и др. Армированные пластики. – М.: МАИ. 1997. – 402 с.
18. *Василенко С.Л., Січкач Т.Г., Шут М.І.* Вплив типу наповнювача на теплофізичні та релаксаційні характеристики композицій на основі епоксидної смоли // Фізика конденсованих високомолекулярних систем. 2004. – Вып.10. – С.93-95.

Алтоїз Б. А., Савін С. Н., Скоржевський А. В., Іонов Р. С.
**Пружність полімерного композиційного матеріалу з ортотропною
структурою**

АНОТАЦІЯ

Описано отримання ортотропного полімерного композиту шляхом затвердіння епоксидіанової смоли з наночастками карбонильного нікелю (змістом до 35 об.%) безпосередньо в магнітному полі індукцією $B \approx 0.2$ Тл. Вимірами модуля Юнга зразків (у вигляді дисків і пластин) композиту встановлено помітну анізотропію їх пружних властивостей.

Altoiz B. A., Savin S. N., Skorzhevsky A. V., Ionov R. S.
**The elasticity of the polymeric composite material with orthotropic
structure**

SUMMARY

The preparation of orthotropic polymeric composite is described. Method is based on curing the epoxy resin with nickel carbonyl nanoparticles (the content up to 35 vol.%) directly in the magnetic field $B \approx 0.2$ T. The noticeable anisotropy of composite elastic properties is proved by the measurements of Yung's modulus of the disk and plate-shaped samples.