

УДК 669.017

ФИЗИЧЕСКИЙ СМЫСЛ УПРАВЛЯЮЩЕГО ПАРАМЕТРА ПРИ ФОРМИРОВАНИИ СТРУКТУРЫ УГЛЕПЛАСТИКОВ НА ОСНОВЕ ФЕНИЛОНА

д-р техн. наук, проф. А.И. БУРЯ

(Днепропетровский государственный аграрный университет),

Г.В. КОЗЛОВ, д-р техн. наук, проф. О.В. ХОЛОДИЛОВ

(Институт механики металлополимерных систем им. В.А. Белого, Гомель)

Показано, что фактор ориентации углеродных волокон в полимерной матрице является управляющим параметром для межфазных областей, формирование которых в силу принципа обратной связи контролирует образование кластеров.

Введение. Ранее нами предложена методика приготовления углепластиков на основе фенилона, включающая смешение компонентов во вращающемся электромагнитном поле [1]. Была обнаружена сильная зависимость структуры и свойств углепластиков от продолжительности t смешения компонентов, причем эта зависимость имеет синергетический характер: сначала наблюдается периодическое поведение, близкое к синусоидальному с удвоением периода, а затем реализуется переход к хаотическому поведению [2]. Отметим, что все указанные изменения получены для одного и того же связующего при одинаковой степени наполнения. Поэтому возникает вопрос относительно причин таких существенных изменений структуры и свойств углепластиков. Двумя очевидными кандидатами на роль контролирующего фактора являются распределение волокон в полимерной матрице и изменение (уменьшение) длины волокна по мере роста t . Однако в рамках синергетики существует строгое определение управляющего параметра, основанное на S-теореме Климонтовича [3].

Цель работы - определение управляющего параметра при формировании структуры и выяснение его физического смысла на примере углепластиков на основе фенилона.

Методика исследований. В качестве полимерного связующего использован ароматический полиамид- фенилон [4], а в качестве наполнителя - углеродное волокно (УВ) диаметром 7...9 мкм и длиной 3 мм. Композит готовили «сухим» способом, включающим смешение компонентов во вращающемся электромагнитном поле. Для этого в реактор загружали порошкообразный полимер, УВ и неравноосные ферромагнитные частицы длиной 40 мм. Затем реактор помещали в расточку генератора электромагнитного аппарата. Под воздействием вращающегося электромагнитного поля ферромагнитные частицы начинают вращаться, сталкиваясь между собой, в результате чего УВ 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: магнитную и механическую сепарацию [1].

Образцы для исследования механических свойств готовили методом компрессионного прессования при температуре 603 К и давлении 55 МПа. Испытания на сжатие выполняли на машине FP-100 при температуре 293 К. Удельную теплоемкость определяли на измерителе ИТ-С-400 согласно ГОСТ 23630.1-79.

Вращение ферромагнитных частиц во вращающемся электромагнитном поле должно привести к улучшению ориентации волокон, степень которой в первом приближении можно определить из следующих соображений. Как известно [5], величину напряжения разрушения композита σ_p^* можно рассчитать из уравнения:

$$\sigma_p^* = \eta \tau (\bar{l}/\bar{d}) \varphi_n + \sigma_p'' (1 - \varphi_n), \quad (1)$$

где η – фактор ориентации волокон; τ – предел текучести матрицы на сдвиг; $(\bar{l}/\bar{d})$ – отношение средних значений длины и диаметра УВ; φ_n – объемное содержание наполнителя; σ_p'' – напряжение разрушения полимерной матрицы.

При расчете η согласно уравнению (1) были приняты следующие значения входящих в него параметров: $\tau = \sigma_T/\sqrt{3} = 46$ МПа [6] (σ_T – предел текучести), $(\bar{l}/\bar{d}) \approx 300$, $\varphi_n \approx 0,056$ и σ_p'' рассчитано согласно формуле [7]:

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

где $\varphi_{кл}$ – относительная доля областей локального порядка (кластеров) для полимерной матрицы; N_A – число Авогадро; S – площадь поперечного сечения макромолекулы; l_0 – длина скелетной связи основной цепи; C_∞ – характеристическое отношение, которое является показателем статистической гибкости полимерной цепи [8].

Для фенилона $S = 17,6 \text{ \AA}^2$ [9], $l_o = 1,25 \text{ \AA}$ и $C_x = 3$ [10], а величина $\varphi_{кл}$ определяется с помощью уравнения [11]:

$$d_f = 3 - 6 \left(\frac{\varphi_{кл}}{SC_\infty} \right)^{1/2}, \quad (3)$$

где d_f – фрактальная (хаусдорфова) размерность структуры углепластиков, которая оценивалась согласно формуле [12]:

$$d_f = 2(1 + \nu). \quad (4)$$

В уравнении (4) ν – коэффициент Пуассона, величину которого можно рассчитать по результатам механических испытаний с помощью соотношения [13]:

$$\frac{\sigma_T}{E} = \frac{1 - 2\nu}{6(1 + \nu)}, \quad (5)$$

где σ_T – предел текучести; E – модуль упругости.

Также предполагается, что в первом приближении $(\bar{l}/\bar{d}) = \text{const}$. Естественно, в процессе переработки может происходить уменьшение $\bar{l}$ [14], но оно будет монотонной функцией t и на рассчитываемую величину η качественно не повлияет.

Результаты эксперимента и их обсуждение. На рис. 1 приведена зависимость основной структурной характеристики углепластиков d_f от фактора ориентации волокон η .

Из рисунка видно, что по мере увеличения η имеет место линейный рост d_f . На первый взгляд, такая зависимость предполагает, что η является управляющим параметром для структуры углепластиков. Однако увеличение d_f по мере роста η означает соответствующее увеличение относительного флуктуационного свободного объема f_c согласно уравнению [15]:

$$f_c \approx 8,5 \times 10^{-3} \left(\frac{d_f}{3 - d_f} \right) \quad (6)$$

и, следовательно, рост уменьшения энтропии ΔS [15]:

$$\Delta S \approx -3kf_c \ln f_c, \quad (7)$$

где k – постоянная Больцмана.

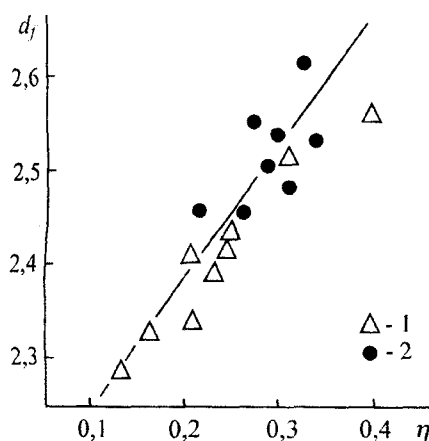


Рис. 1. Зависимость фрактальной размерности d_f структуры от фактора ориентации волокон η для углепластиков на основе фенилона, полученных с применением магнитной (1) и механической (2) сепарации

Наличие такой закономерности в синергетических системах подтверждает обязательное существование в них обратной связи [17]. Для углепластиков структурное выражение обратной связи находит свое отражение во взаимосвязи двух наиболее плотноупакованных компонент структуры: кластеров и межфазных областей с относительной долей $\varphi_{мф}$ [2], что аналитически описывается простым соотношением:

$$\varphi_{кл} = 0,74 - \varphi_{мф}. \quad (8)$$

Отметим, что константа 0,74 в соотношении (8) равна максимальной относительной доле плотно упакованных областей композита согласно концепции термического кластера [18].

Величину φ_{mf} можно рассчитать из следующего уравнения [19]:

$$\varphi_{mf} = 1 - \frac{\Delta C_p^k}{\Delta C_p^n}, \quad (9)$$

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

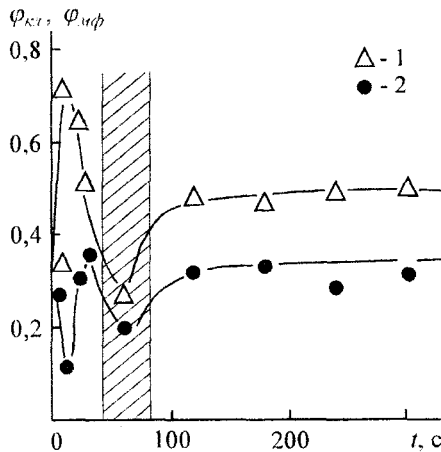


Рис. 2. Зависимости относительных долей кластеров φ_{kl} (1) и межфазных областей φ_{mf} (2) от продолжительности t смешения компонентов во вращающемся электромагнитном поле для углепластиков на основе фенилона, полученных с применением магнитной сепарации (заштрихованная область указывает переход к хаотическому поведению)

Для проверки этого предположения рассчитаем изменение энтропии для межфазных областей ΔS^{mf} по уравнению (7), где величина f_c определялась из формулы (6), а d_f – из уравнения (3) при замене φ_{kl} на φ_{mf} и при условии $C_x = 9$ [2].

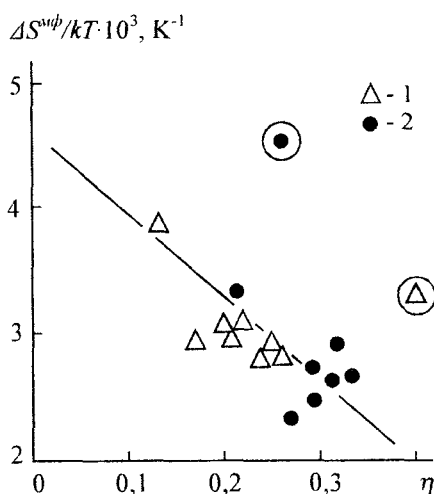


Рис. 3. Зависимость нормированного изменения энтропии межфазных областей $\Delta S^{mf}/kT$ от фактора ориентации волокон η для углепластиков на основе фенилона, полученных с применением магнитной (1) и механической (2) сепарации (кружками обведены данные, соответствующие переходу к хаотическому поведению)

На рис. 2 приведены зависимости φ_{kl} и φ_{mf} от продолжительности t смешения компонентов во вращающемся электромагнитном поле для углепластиков, полученных с использованием магнитной сепарации. При малых t наблюдается четко выраженная антибатность кривых $\varphi_{kl}(t)$ и $\varphi_{mf}(t)$, соответствующая соотношению (8) и, следовательно, действию принципа обратной связи, который нарушается в области при $t \approx 60$ с, т.е. при переходе системы к хаотическому поведению [16].

Очевидно, что первой структурной компонентой, которая будет реагировать на изменение характера распределения углеродных волокон в полимерной матрице, являются межфазные области, формирующиеся вытяжкой и укладкой макромолекул на относительно гладкой поверхности этих волокон [20].

Это означает, что для рассматриваемых углепластиков «ведущей» компонентой является межфазные области, а «ведомой» (согласно соотношению (8)) – кластерная сетка.

На рис. 3 приведена зависимость нормированного на kT изменения энтропии межфазных областей от η для обеих серий исследуемых углепластиков.

Очевидно, что в этом случае фактор ориентации волокон η является управляющим параметром для межфазных областей – в соответствии с S-теоремой рост η приводит к снижению нормированной энтропии этих областей.

Как и следовало ожидать, отклонение от общей корреляции наблюдается при $t \approx 60 \dots 120$ с, т.е. при отрицательной обратной связи и переходе к хаотическому поведению [16].

На рис. 4 показано соотношение между величинами φ_{kl} и φ_{mf} , которое соответствует уравнению (8) и выражает принцип обратной связи.

Из рисунка видно, что вновь наблюдается отклонение данных от общей корреляции при $t \approx 60 \dots 120$ с, обусловленное указанными выше причинами.

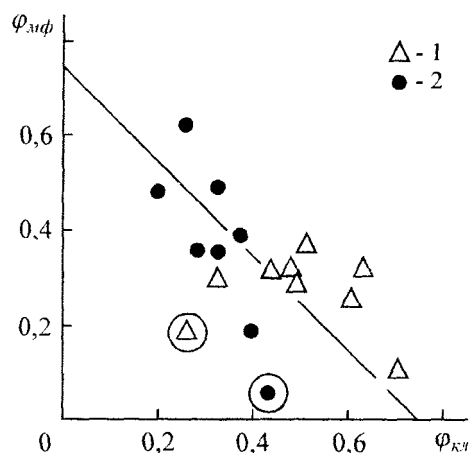


Рис. 4. Соотношение между относительными долями кластеров ср., и межфазных областей Φ_{kl} для углепластиков на основе фенилона (прямая проведена согласно соотношению (8); обозначения те же, что и на рис. 3)

Закключение. Таким образом, результаты работы показывают, что фактор ориентации волокон в полимерной матрице является управляющим параметром для межфазных областей, формирование которых контролирует образование кластеров в силу принципа обратной связи. Следовательно, формирование структуры рассматриваемых углепластиков подчиняется самым общим закономерностям синергетики.

ЛИТЕРАТУРА

1. Буря А.И., Козлов Г.В., Свердловская О.С. Синергетика формирования межфазных областей в углепластике на основе фенилона // Вопросы химии и химической технологии. - 2004. - № 4. - С. 109 - 112.
2. Буря А.И., Козлов Г.В. Синергетика структуры полимерных композитов, формируемой во вращающемся электромагнитном поле // Наука, техника и высшее образование: проблемы и тенденции развития: Материалы науч.-практ. конф., Ростов-на-Дону, 2004 г. - Ростов н/Д. - С. 56 - 58.
3. Климентович Ю.Л. Турбулентное движение и структура хаоса: новый подход к статистической теории открытых систем. - М.: Наука, 1990. - 320 с.
4. Фенилон - термостойкий ароматический полиамид / Л.Б. Соколов, Г.А. Кузнецов, В.Д. Герасимов и др. // Пластические массы. - 1967. - № 9. - С. 21 - 23.
5. Товмасын Ю.М., Тополкараев В.А., Берлин А.А. Структурная организация и механические свойства полиэтилена высокой плотности, наполненного короткими стекловолокнами // Высокомолекулярные соединения. - 1986. - Т. 28, № 6. - С. 1162 - 1167.
6. Калинин Э.Л., Саковцева М.Б. Свойства и переработка термопластов. Л.: Химия, 1983. 288 с.
7. Новиков В.У., Козлов Г.В., Липатов Ю.С. Исследование межфазного слоя в наполненных полимерах с использованием концепции фракталов // Пластические массы. - 2003. - № 10. - С. 4 - 8.
8. Будтов В.П. Физическая химия растворов полимеров. - СПб.: Химия, 1992. - 384 с.
9. Aharoni S.M. Correlations between chain parameters and failure characteristics of polymers below their glass transition temperature // Macromolecules. - 1985. - V. 18, № 12. - P. 2624 - 2630.
10. Aharoni S.M. On entanglements of flexible and rodlike polymers // Macromolecules. - 1983. - V. 16, № 9. - P. 1722- 1728.
11. Козлов Г.В., Новиков В.У. Синергетика и фрактальный анализ сетчатых полимеров. - М.: Классика, 1998. - 112 с.
12. Баланкин А.С. Синергетика деформируемого тела. М.: Изд-во Министерства обороны СССР, 1991. - 404 с.
13. Козлов Г.В., Сандитов Д.С. Анггармонические эффекты и физико-механические свойства полимеров. - Новосибирск: Наука, 1994. - 261 с.
14. Буря А.И., Чигвинцева О.П. Перспективные стеклопластики на основе полиарилата // Современное машиностроение. - 1999. - № 2. - С. 28 - 32.
15. Новиков В.У., Козлов Г.В. Структура и свойства полимеров в рамках фрактального подхода // Успехи химии. - 2000. - Т. 69, № 6. - С. 572 - 599.
16. Иванова В.С., Кузеев И.Р., Закирничная М.М. Синергетика и фракталы. Универсальность механического поведения материалов. - Уфа: Изд-во УГНТУ, 1998. - 366 с.
17. Петрушенко А.А. Принцип обратной связи. - М.: Мир, 1987. - 224 с.
18. Козлов Г.В., Липатов Ю.С. Описание структуры полимерной матрицы дисперсно-наполненных полимерных композитов как термического кластера: критические индексы // Механика композитных материалов. - 2003. - Т. 39, № 1. - С. 89 - 96.
19. Липатов Ю.С. Физическая химия наполненных полимеров. - М.: Химия, 1977. - 304 с.
20. Пфайфер П. Взаимодействие фракталов с фракталами: адсорбция полистирола на пористой поверхности Al_2O_3 // В кн.: Фракталы в физике / Ред. Л. Пьетронеро, Э.М. Тозатти. - М.: Мир, 1988. - С. 72 - 81.