ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

(Лысенко Е.А.)

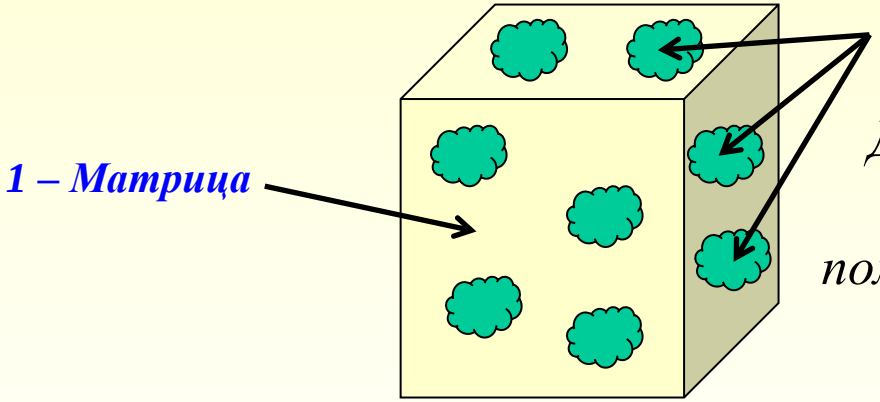
Лекция № 5.

Полимерные композиционные материалы (ПКМ).

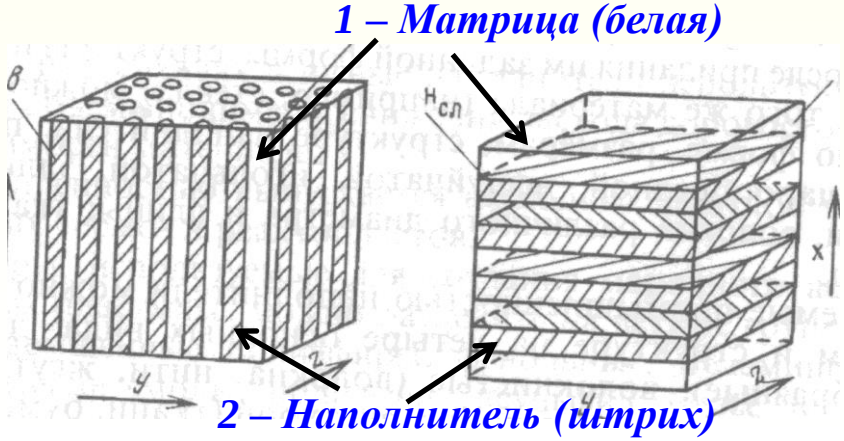
5.1. Понятие о полимерном композиционном материале (ПКМ).

Что такое полимерный композиционный материал?

Полимерный композиционный материал – это гетерофазная полимерная система из двух или более компонентов, где один компонент (полимер) образует непрерывную фазу (матрицу), в которой диспергирован второй компонент (наполнитель), отделённый от матрицы межфазной границей раздела.

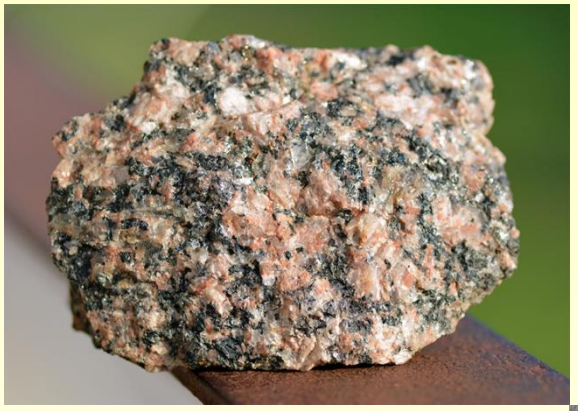


Дисперсно-наполненный ПКМ (частицы дисперсной фазы полностью окружены матрицей).



Армированный ПКМ (диспергированные частицы образуют собственную непрерывную фазу, выходящую на поверхность);

Кто придумал композиционные материалы и когда они появились?

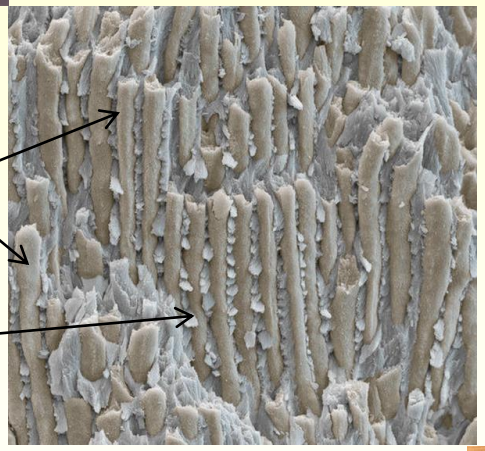


Автором идеи композита является природа.

Гранит *– магматическая горная порода из кварца, (25-35% по массе), полевых шпатов (60-65%) и слюд (5-10%).*

1 – Гидроксиапатит

2 – Амелогенин



Эмаль зуба *– гидроксиапатит (95-97%), вода (2-3%), органические вещества (1-2%).*

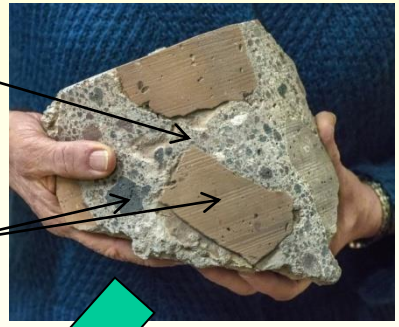
Древесина *– Целлюлоза (35-45%) лигнин (20-30 %), гемицеллюлоза (5-22%).*

Когда впервые появились искусственные композиционные материалы?

4000-2000 лет до н.э. *– битумная смола, армированная тростником – строительный материал вавиловян.*

1 – Матрица – цементный камень

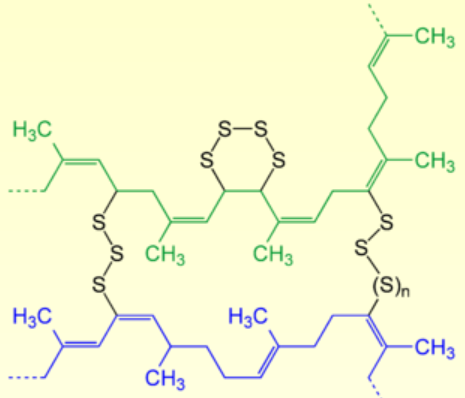
2 – Наполнитель – песок, мелкие и крупные камни



Около 300 лет до н.э. *– массовое использование бетона для строительства в Древнем Риме.*

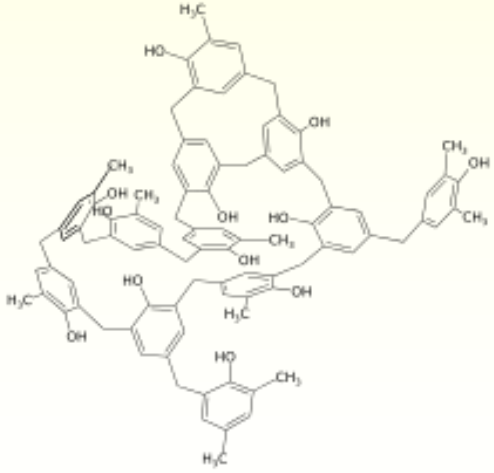
Композиционные материалы производятся человечеством с древнейших времен, с момента возникновения цивилизаций.

Когда началась история современных полимерных композиционных материалов?



+

С **1839 г.** – *после открытия вулканизации и изобретения резины каучуки стали наполнять сажей для повышения прочности, что положило начало массовому производству резинотехнических изделий (вулканизированных наполненных эластомеров).*



+

Древесная мука, асбест, стекловолокно, ткани, порошки металлов и др.

1909 г. – *Изобретение бакелита Л. Бакеландом (отвержденной феноформальдегидной смолы) положило начало массовому выпуску наполненных пластмасс.*

Какова роль наполнителей в современных полимерных материалах?

Огромна!

В настоящее выпускается ~ 30 000 марок наполненных пластмасс.

•Фенолформальдегидные, меламиновые и кремнийорганические смолы, ненасыщенные полиэфиры – более 90% марок на основе этих полимеров выпускаются с наполнителем;

• Поливинилхлорид, полиуретаны, эпоксидные и мочевиноформальдегидные смолы – от 50 до 90% марок на основе этих полимеров выпускаются с наполнителем;

•Полипропилен, полиамиды, фторопласты, полиацетали, поликарбонаты, полиэтилентерефталат – от 25 до 50% марок на основе этих полимеров выпускаются с наполнителем;

•Эфиры целлюлозы, полиакрилаты, полиэтилен, полистирол – до 10% марок на основе этих полимеров выпускаются с наполнителем;

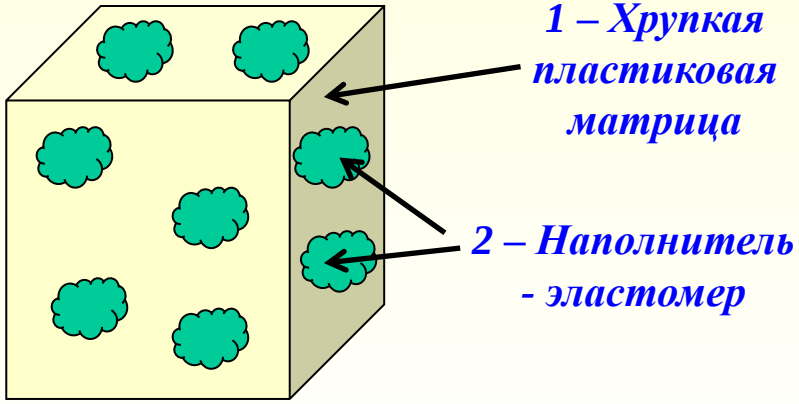
Зачем в полимер вводить наполнитель?

1. Идея усиления желательных и ослабления нежелательных свойств полимерной матрицы

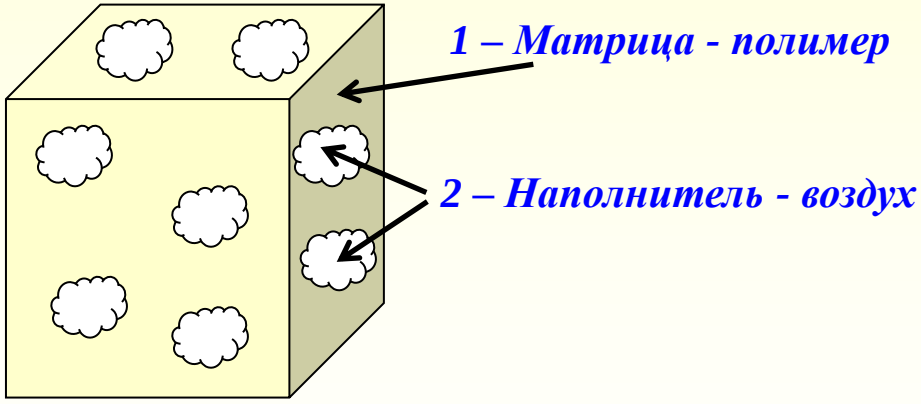
2. Идея гибридизации (совмещения) полезных свойств матрицы и наполнителя

3. Идея синергии и получения новых свойств, не характерных для компонентов

4. Идея удешевления материала

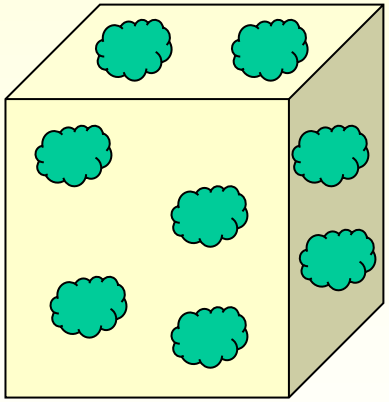


Уменьшение хрупкости матрицы, увеличение её деформируемости и ударной вязкости с сохранением достаточной жесткости и прочности ⇒ из хрупкой пластмассы получаем ударопрочную.



Совмещая жесткость матрицы с плохой теплопроводностью воздуха получаем теплоизоляционный материал (совмещение полезных свойств) и приобретаем звукоизоляционные свойства (синергия свойств).

5.2. Дисперсно-наполненные ПКМ.



Как можно классифицировать дисперсно-наполненные ПКМ?

По физическому состоянию матрицы

- **Наполненные эластомеры (полимеры в высокоэластичном состоянии)**
- **Наполненные пластмассы (полимеры в стеклообразном и кристаллическом состояниях)**

По агрегатному состоянию наполнителя

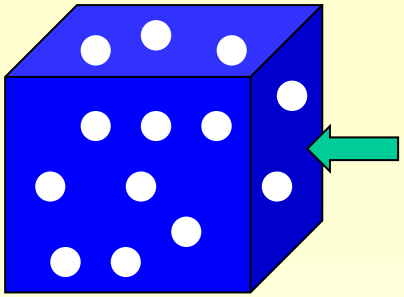
- **Газообразный наполнитель**
- **Жидкий наполнитель**
- **Твёрдый наполнитель**

Пенопласты и поропласты

Пример: маслонаполненные каучуки (удешевление, улучшение амортизационных свойств протекторов шин)

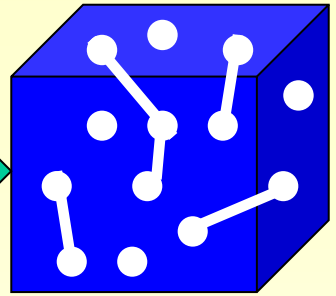
Подавляющее большинство бытовых пластмасс

Что из себя представляют газонаполненные ПКМ?

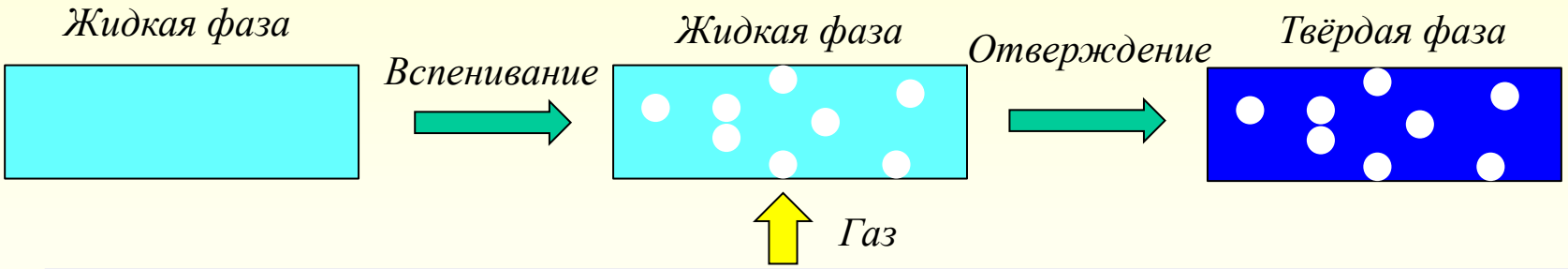


Закрытопористая структура (нет сообщения между газовыми пузырьками) – ***пенопласты***

Открыто пористая структура (газовыми пузырьки сообщаются) – ***поропласты***



Общая схема получения газонаполненных ПКМ



1. *Продувка газа (**N_2**, **CO_2** и др.) при нормальном давлении;*
2. *Растворение газа под давлением в жидкой фазе (**NH_3**, **CO_2** и др.) с последующим понижением давления;*
3. *Смешение полимера с низкокипящей жидкостью (например, бутан, $T_{кип.}$ = -0.5°C, пентан $T_{кип.}$ = +35°C, фреоны) с последующим нагреванием;*
4. *Термическое разложение специальных агентов – порофоров:*

$$(NH_4)_2CO_3 \rightarrow 2NH_3 + CO_2 \ (T = 30^oC).$$

Зачем нужны газонаполненные ПКМ?

Области использования газонаполенных ПКМ

- **Уменьшение веса конструкций;**
- **Тепло/хладо изоляция;**
- **Звукоизоляция;**
- **Электроизоляция;**
- **Плавсредства (буи, бакены, понтоны, спасательные жилеты и др.);**
- **Амортизация, если матрица – эластомер (набивка мягкой мебели, прокладки в касках и шлемах и др.);**
- **Фильтрация газов и жидкостей (поропласты с полностью открытыми порами).**

Мировое производство вспененных полимеров составляет порядка 10% от всех полимеров.

Наиболее распространенные газонаполненные полимеры получают на основе полиуретанов, фенопластов, полистирола, поливинилхлорида, натурального и бутадиен-стирольного каучуков (губчатые резины).

Как влияет газонаполнение на механические свойства полимерной матрицы?

Основная характеристика газонаполненных ПКМ – ***объемная доля газовой фазы*** $\varphi_г$

$$\varphi_г = \frac{V_г}{V_г + V_м} \qquad \varphi_м = \frac{V_м}{V_г + V_м}$$

$V_г$ и $V_м$ – объемы фазы газа и полимерной матрицы в ПКМ;

$\varphi_г$ и $\varphi_м$ – объемные доли газа и полимерной матрицы в ПКМ;

Плотность газонаполненных ПКМ: $\rho_{пкм} = \rho_г \varphi_г + \rho_м \varphi_м$

$\rho_{пкм}$, $\rho_г$ и $\rho_м$ – плотности композита, чистого газа и чистой полимерной матрицы соответственно;

$$0 < \varphi_г \leq 0.98 \Rightarrow 0.0013 \text{ г/см}^3 < \rho_{пкм} \leq 1\text{-}2 \text{ г/см}^3$$

Модуль Юнга газонаполненных ПКМ ($E_{пкм}$): $E_{пкм} = E_м \varphi_м^n$

$E_{ПКМ}$ – модуль Юнга чистого полимера, n = 2 (жесткая матрица) n = 1.4 (эластичная матрица);

Прочность на растяжение газонаполненных ПКМ $(\sigma_р)_{ПКМ}$:

$$(\sigma_р)_{пмк} \approx 0.24 (\sigma_р)_м \varphi_м$$

$(\sigma_р)_м$ *– прочность чистого полимера;*

Какие бывают твёрдые наполнители?

Какие угодно!

Классификация по используемому материалу наполнителя

Минеральные

Стекло, мел, асбест, коалин, слюда, тальк, гипс, оксид алюминия, кварц, силикаты металлов и др.

Металлические

Алюминий, бронза, титан

Углеродные

Графит, сажа, кокс

Древесно-целлюлозные

Целлюлоза, древесная мука, хлопок, бумага

Полимерные

Тефлон, полиамиды, полиэфиры и др.

Выбор материала наполнителя позволяет «наделять» полимерную матрицу улучшенными специальными свойствами, присущими наполнителю:

- *Электроизоляционными (слюда, тальк, асбест, карбонат кальция и др.);*
- *Антифрикционными (графит, тефлон, MoS_2, BN);*
- *Тепло и жаростойкостью (асбест, кокс, графит);*
- *Химической стойкостью (графит, тефлон, асбест, тальк);*
- *Теплопроводностью (графит, порошки металлов).*

5.3. Механические свойства твердофазных дисперсно-наполненных ПКМ.

От каких переменных зависят свойства твердофазных ПКМ?

1. От объёмной доли наполнителя $\varphi_н$

2. От формы частиц наполнителя

Зернистые (условно сферические) - порошки

$(\varphi_н)_{мах} \leq 0.64$

(*при статистически плотной упаковке и недеформируемости частиц наполнителя*)

Пластинчатые (чешуйчатые) – слюда, графит и др.

Коротковолокнистые – короткие резанные волокна

$(\varphi_н)_{мах} \leq 0.82$

(*при статистически плотной упаковке и недеформируемости частиц наполнителя*)

3. От размеров частиц наполнителя

Крупнодисперсные
d > 40 мкм

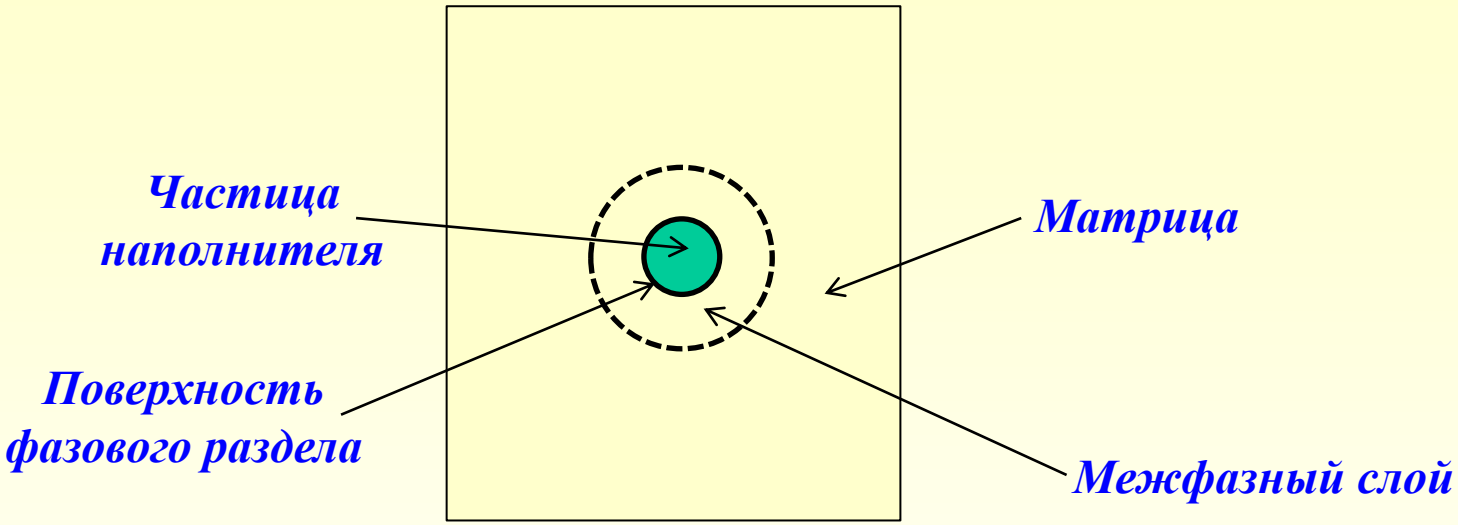
Среднедисперсные
40 > d > 10 мкм

Высокодисперсные
10 > d > 1 мкм

Ультрадисперные
d < 1 мкм

d – линейные размеры частиц наполнителя;

От каких переменных зависят свойства твердофазных ПКМ?



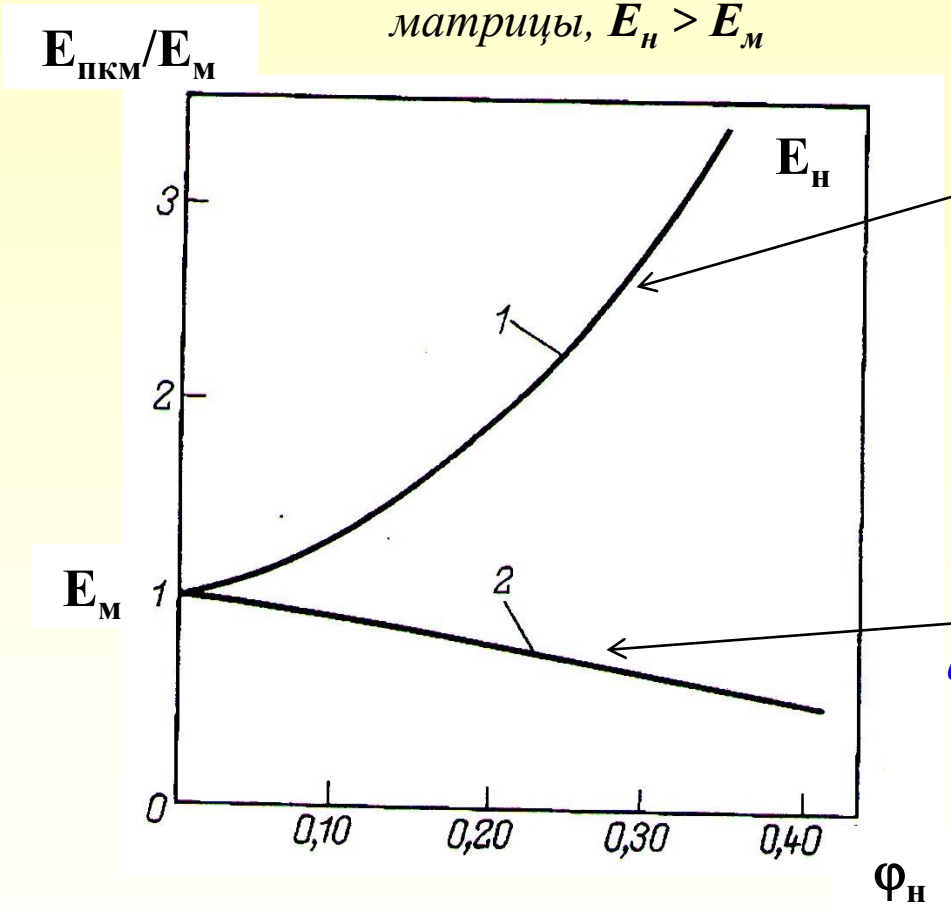
Межфазный слой *– слой полимерной матрицы, непосредственно прилегающей к частице наполнителя с измененной структурой из-за адсорбции звеньев макромолекул на поверхности*

4. От силы адсорбционных взаимодействий полимера и наполнителя на межфазной границе.

Аппреты (совмещающие добавки) *– химические соединения, усиливающие адсорбционное связывание матрицы и наполнителя на межфазной границе, например,* $RSiX_3$ *,алкосититанаты, блок-сополимеры и др.*

Как зависит модуль упругости ПКМ от состава?

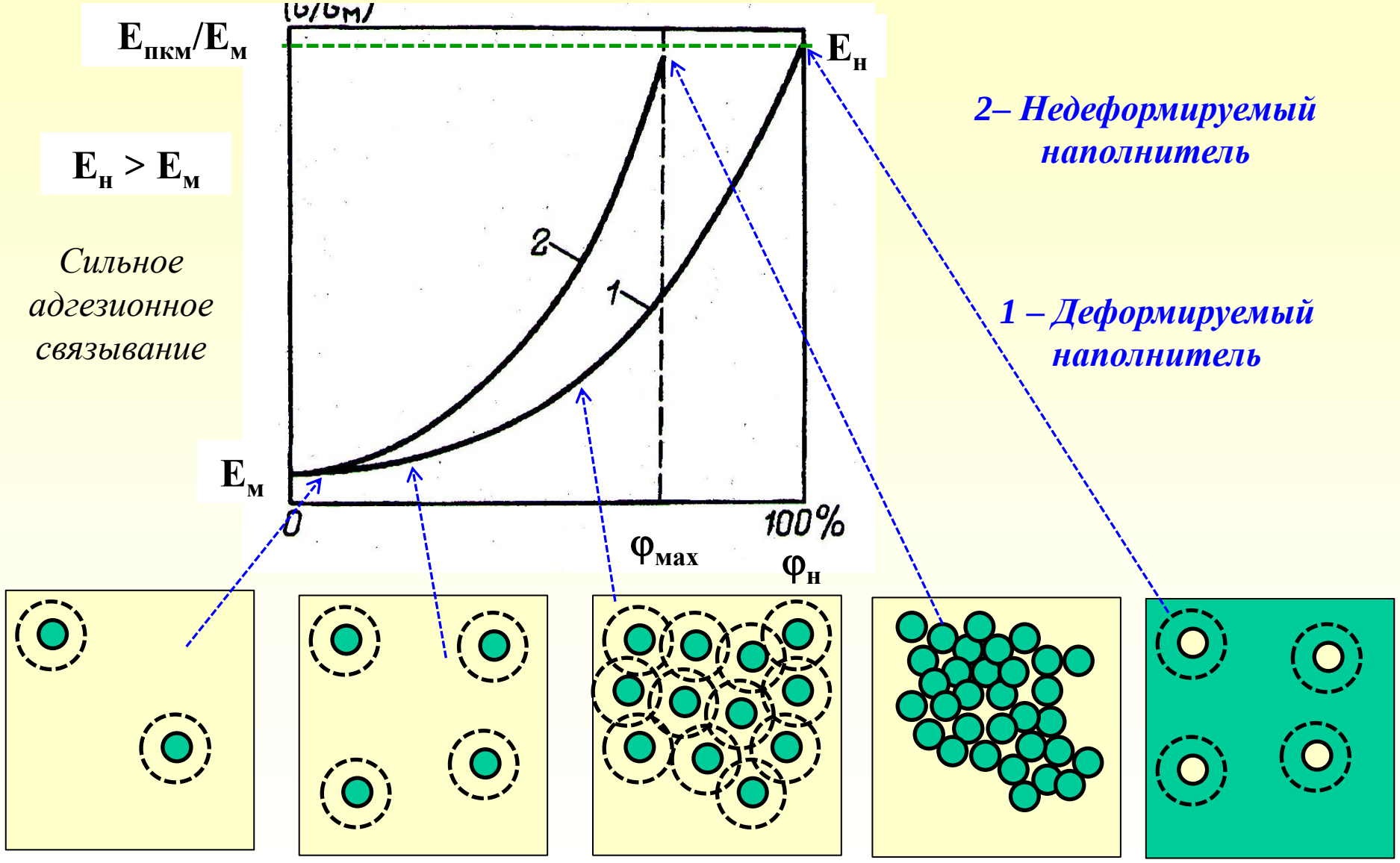
Пусть, для определенности, модуль упругости наполнителя больше модуля упругости матрицы, $E_н > E_м$



1 – Сильное адгезионное связывание полимер - наполнитель

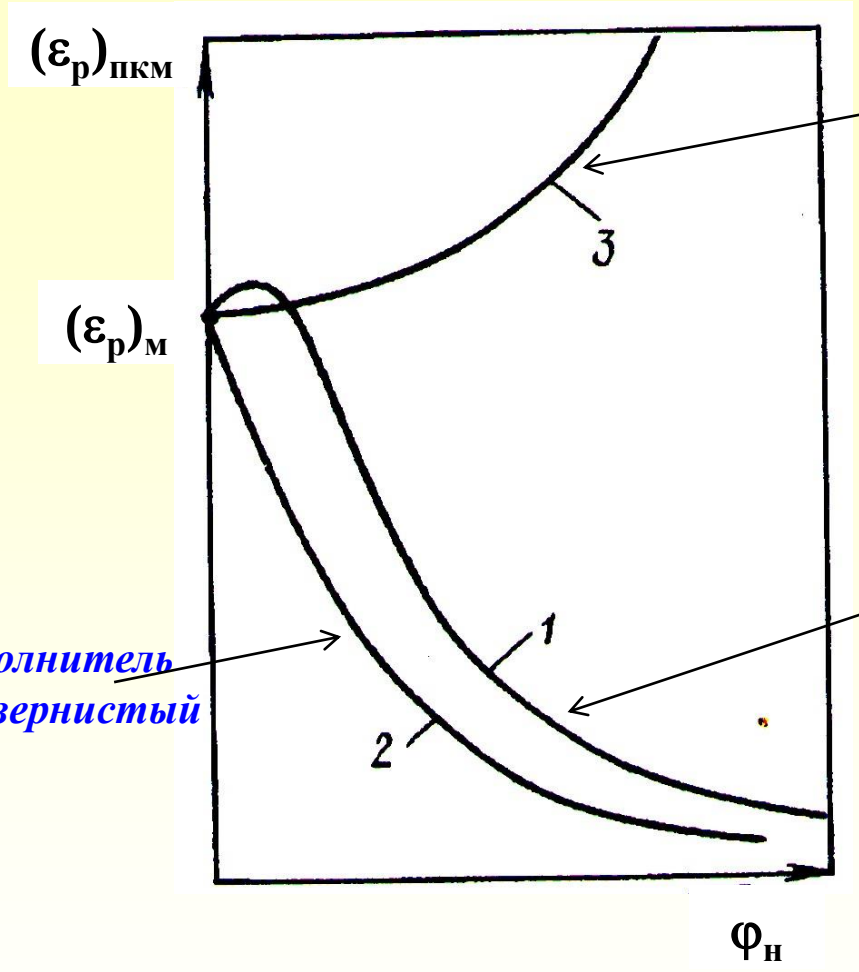
2 – Отсутствие адгезионного связывания полимер - наполнитель

Как зависит модуль упругости ПКМ от состава?



Причина нелинейной зависимости от $E_{пкм}$ от $\varphi_н$ – перекрывание межфазных слоёв

Как зависит деформируемость ПКМ от состава?



Сильное адгезионное связывание

3 – Эластичный наполнитель ($E_н < E_м$),

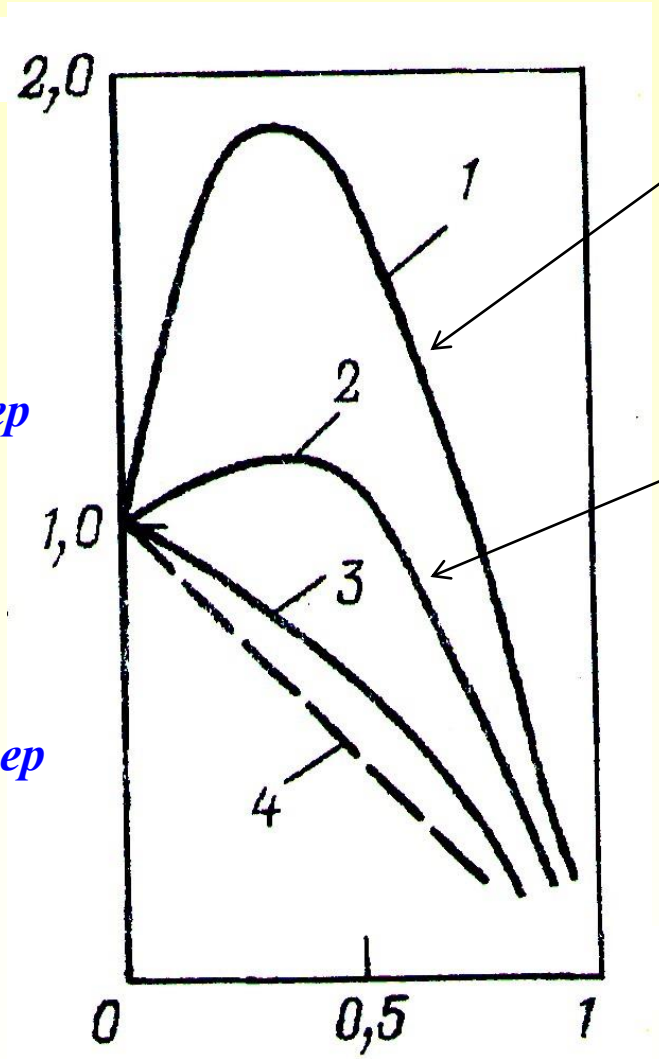
1 – Твердый наполнитель ($E_н > E_м$), высокодисперсный

2 – Твердый наполнитель ($E_н > E_м$), крупнозернистый

Аналогично (монотонно, но существенно нелинейно) изменяются и другие свойства материала при наполнении полимера: твердость, вязкость, теплостойкость и т.д.

Исключение – прочность и ударостойкость.

Как зависит прочность ПКМ от состава?



1 – Кристаллический полимер при $T > T_g$, высокодисперсный

2 – Кристаллический полимер при $T > T_g$, крупнозернистый

3 – Аморфный стеклообразный полимер при $T < T_g$, высокодисперсный

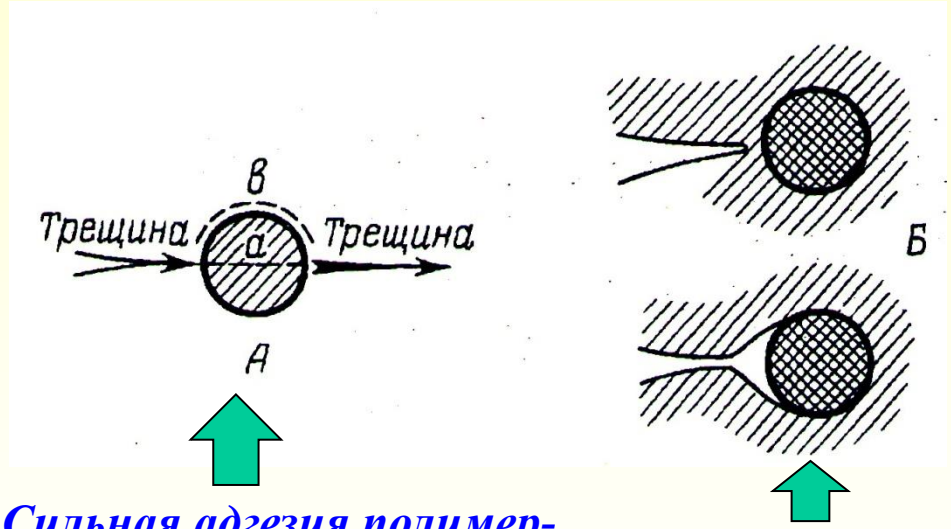
4 – Аморфный стеклообразный полимер при $T < T_g$, крупнозернистый

Почему ПКМ упрочняется при малых $\varphi_н$?

Теория хрупкого разрушения Гриффита:

$$\sigma_р = \left(\frac{2\gamma E}{\pi l_0}\right)^{\frac{1}{2}}$$

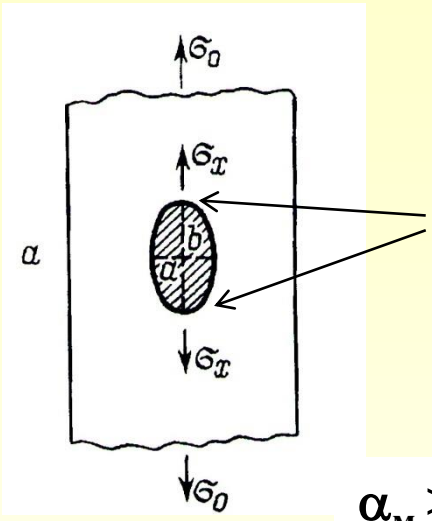
γ – удельная свободная энергия вновь образованной поверхности разрушения;
l_0 – начальная длина микродефета., от которого начала расти трещина;



А – Сильная адгезия полимер-наполнитель ⇒ трещина или разрушает частицу (а) или огибает её (в) . В любом случае работа по образованию новой поверхности увеличивается ⇒ прочность растёт

Б – Слабая адгезия полимер-наполнитель ⇒ трещина прекращает рост из-за отслаивания матрицы от частицы

23 Почему ПКМ теряет прочность при больших $\varphi_н$?

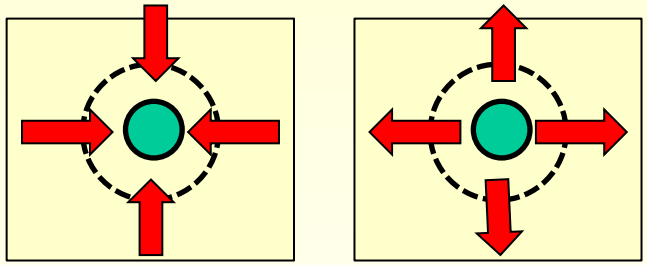


$$\sigma_x = \left(\frac{15}{16} + \frac{9}{16}\frac{a}{b}\right)\sigma_0$$

a и b – полуоси эллипса;
σ_0 – напряжение в образце;

Перенапряжение (σ_x) в вершинах частицы наполнителя в межфазном слое

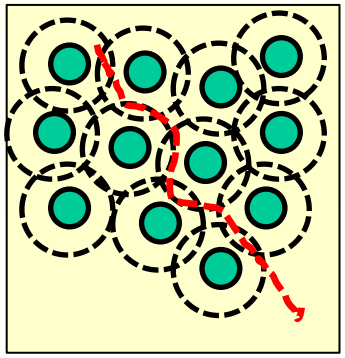
$\alpha_м > \alpha_н$



$\alpha_м < \alpha_н$

α – коэффициент линейного теплового расширения

Термоусадочное напряжение в межфазном слое



Таким образом, межфазный слой всегда перенапряжен. Поэтому, как только достигается значение $\varphi_н$, соответствующее перекрыванию межфазных слоёв, композиционный материал резко теряет прочность.

Что было главное в лекции?

1) **Механические, теплофизические и другие свойства полимеров можно существенно изменять, смешивая их с термодинамически несовместимыми газообразными, жидкими и твердыми компонентами, получивших названия наполнителей.**

2) **Дисперсно-наполненные полимерные композиционные материалы представляют собой двухфазные системы из непрерывной и прерывистой фаз. Свойства таких материалов определяются объемным соотношением фаз, размером и формой частиц наполнителя, силой адсорбционных взаимодействий на межфазной границе.**

3) **Использование наполнителей позволяет получать из ограниченного набора полимерных матриц огромное количество полимерных материалов с самими разнообразными свойствами.**