

Лекция №7

КОМПОЗИТЫ С ДИСПЕРСНЫМИ НАПОЛНИТЕЛЯМИ

7.1 Основные цели наполнения полимеров

Сочетание полимеров с наполнителями позволяет получать материалы с совершенно новыми эксплуатационными свойствами. Введение наполнителей в полимеры преследует, как правило, одну из следующих трех целей:

- 1) повышение механической прочности и твердости полимеров;
- 2) снижение себестоимости полимерных материалов;
- 3) придание полимерам специальных свойств (понижение горючести, улучшение фрикционных, электрических, теплофизических, адгезионных и других характеристик).

Повышение твердости и модуля упругости полимеров является универсальным свойством всех твердых дисперсных наполнителей. Поэтому наполнители нашли широкое применение для улучшения этих свойств как у термопластов, так и у реактопластов.

Повышение прочности при введении наполнителя наблюдается далеко не для всех полимеров, да и не любой наполнитель повышает прочность полимерного композита. Наиболее ярким примером такого воздействия являются резины, которые имеют высокую прочность благодаря их наполнению техническим углеродом (сажей). Прочность является крайне важной характеристикой любого материала, поэтому способность наполнителей повышать прочность некоторых полимеров широко используется.

подавляющее большинство наполнителей является в несколько раз более дешевым материалом, чем полимер. Поэтому замена части объема полимерной матрицы частицами наполнителя может привести к существенному удешевлению полимерных материалов. Однако при подсчете экономической выгоды использования наполнителя следует учитывать затраты на смешение компонентов композита и изменение затрат энергии и времени на переработку полученных КМ.

Так себестоимость композиционного материала может определяться по формуле:

$$C = C_1 \cdot \varphi_1 + C_2 \cdot \varphi_2 + Z_{\text{см}} ,$$

где C_1 , C_2 – стоимость полимера и наполнителя соответственно, φ_1 , φ_2 – объемные доли полимера и наполнителя, $Z_{см}$ – затраты на смешение компонентов композита.

В дальнейшем везде при описании двухфазных композиций подстрочный индекс 1 будет использоваться для обозначения матрицы или непрерывной фазы, индекс 2 – для наполнителя или дисперсной фазы. Обозначение без подстрочного индекса относится к композиционному материалу.

Это направление использования наполнителей с каждым годом приобретает все большее значение, что связано с удорожанием нефти и газа – основного сырья для получения полимерных материалов. Однако экономическая выгода от использования наполнителя будет лишь при условии:

$$C_1 \cdot \varphi_1 - C_2 \cdot \varphi_2 > Z_{см},$$

что выполняется далеко не всегда, особенно если учесть высокую плотность наполнителей по сравнению с полимерами, и то, что при подсчете экономической выгоды важна объемная доля наполнителя, а не массовая. Следует также учитывать, что цена изделия из ПКМ может быть ниже цены этого же изделия из чистого полимера из-за изменения его эксплуатационных свойств.

Благодаря разнообразию наполнителей и их различному влиянию на свойства полимеров наполнение используется также для придания полимерам всевозможных *специальных свойств*. Например, для придания огнестойкости в полимеры вводят специальные наполнители – антипирены. Для защиты подводных частей морских судов от обрастания раковинами в полимеры вводят соединения мышьяка, закиси меди или окиси ртути. Для предохранения изделий от поражения грибами и плесенью в полимерные материалы вводят наполнители – фунгициды (пентахлорфенол, этилмеркурфосфат или соединения меди). Для создания термочувствительных изделий применяют пигменты, способные менять цвет в зависимости от температуры (соли меди, серебра, кобальта, никеля, хрома или молибдена, переходящие при достижении определенной температуры из одной модификации в другую с изменением первоначальной окраски или с образованием новых химических соединений иного цвета). Наполнители вводят для изменения адгезионной способности полимеров, их фрикционных свойств, электрофизических характеристик, теплопроводности и многих других.

Влияние дисперсного наполнителя на механические и прочие свойства полимера зависит в значительной степени от свойств самого наполнителя.

Поэтому для целенаправленного и научно-обоснованного создания ПКМ с заданными свойствами путем наполнения необходимо знать характеристики наполнителей.

7.2. Основные характеристики дисперсных наполнителей

7.2.1. Размер и форма частиц.

Когда говорят о дисперсном наполнителе или порошкообразном состоянии вещества, то имеют в виду, что речь идет о большом количестве мелких частиц. Точный размер частиц, начиная с которого его называют порошком, не определен. Обычно под высокодисперсными частицами понимают частицы размером не более 100 мкм.

Форма частиц порошка может быть самой разнообразной. В связи с таким разнообразием форм частиц, очень трудно определять размеры частиц. Поэтому введена стандартная характеристика размера частицы – *диаметр эквивалентной сферы* (ДЭС), т.е. диаметр такой сферы, объем которой равен объему частицы. Средний размер частиц наиболее часто применяемых наполнителей может меняться от нескольких нанометров (ДЭС = 7 нм у аэросила А300, ДЭС = 28 нм у технического углерода П267) до нескольких десятков микрометров (ДЭС = 45 мкм у силикагеля ИКТ-9-7, ДЭС = 120 мкм у мела L1).

Размеры частиц могут быть измерены при помощи ситового анализа – сухого для крупных частиц и мокрого – для частиц, размеры которых меньше 150 мкм. Ситовой анализ дает не ДЭС, а минимальный геометрический размер частиц, проходящих через сито. Например, значения ДЭС для призматических частиц обычно в 1,2÷1,4 раза больше, чем размер, полученный методом ситового анализа. Почти все промышленные минеральные наполнители являются фракционированными, т.е. после прохождения частиц наполнителя через набор сит. Качественный анализ наполнителей обычно заключается в оценке зернистости и характера распределения частиц по размерам.

Форма частиц большинства наполнителей различается чрезвычайно сильно (таблица 7.1). Наполнители могут иметь сферическую (стеклосферы), кубическую (кальцит), призматическую (полевой шпат, оксид бария), пластинчатую, чешуйчатую (каолин, слюда, тальк, графит) или игольчатую (силикат кальция, древесная мука) форму. Кроме того, многие наполнители имеют настолько сложную форму частиц, что ее невозможно описать никакой простой моделью.

Таблица 7.1. Формы частиц различных наполнителей

| Класс частиц | Идеализированная форма частиц | Пример наполнителя |
|---------------------------------|--|---|
| Сфера или близкая к сферической |  | искусственные стеклянные шарики |
| Кубическая, призматическая |  | кальцит, полевой шпат |
| Нерегулярная |  | оксид кремния, оксид бария, технический углерод |
| Чешуйка, пластинчатая |  | слюда, тальк, каолин, графит |
| Игольчатая, волокнистая |  | волластонит, древесная мука |

7.2.2. Удельная поверхность частиц

Одним из важнейших параметров дисперсных наполнителей является удельная поверхность ($S_{уд}$). Она определяется как площадь поверхности наполнителя, приходящаяся на единицу массы (измеряется в $\text{м}^2/\text{г}$ или $\text{м}^2/\text{м}^3$). Эффективность введения наполнителей в полимеры во многих случаях зависит от этого параметра.

В зависимости от метода измерения различают геометрическую и адсорбционную удельные поверхности. *Геометрическую удельную поверхность* ($S_{геом}$) частиц с простой формой (шар, куб, призма) можно рассчитать арифметически. Величина $S_{геом}$ наполнителей со сложной формой частиц также определяют расчетным путем, предварительно измерив размеры отдельных участков ее поверхности при помощи микроскопа. Например:

$$S_{геом} = K/\rho \cdot dW/X_m,$$

где K – коэффициент пропорциональности, учитывающий форму частиц (для сфер $K = 6$, для призматических частиц $K = 12$, для пластин $K = 18$, для тонких частиц $K = 18 \div 30$), dW – массовая доля данной фракции, X_m – среднее значение размера частиц (ДЭС) соответствующей фракции.

Из этого следует, что уменьшение размера частиц повышает удельную поверхность наполнителя. Например, для стеклянных сфер с плотностью 2,5

г/см³ и с размером 10 мкм $S_{\text{геом}} = 0,24 \text{ м}^2/\text{г}$, для сфер с размером 10 нм $S_{\text{геом}} = 240 \text{ м}^2/\text{г}$.

Однако такой метод определения поверхности частиц сложной геометрической формы не дает точного определения ее размера. Это происходит из-за того, что некоторые наполнители имеют большое количество пор и микропор или других видов несовершенства структуры, которые невозможно измерить при помощи микроскопа. Поэтому для определения удельной поверхности, близкой к истинному значению, определяют адсорбционную удельную поверхность.

Определение *удельной адсорбционной поверхности* ($S_{\text{адс}}$) основано на адсорбции поверхностью твердой частицы низкомолекулярных веществ. Принимают, что количество адсорбируемого вещества (адсорбата), необходимое для образования мономолекулярного слоя на частице наполнителя, пропорционально площади ее поверхности:

$$S_{\text{адс}} = w \cdot a_{\text{м}} \cdot N_{\text{А}},$$

где w – площадь, занимаемая одной молекулой низкомолекулярного вещества, $a_{\text{м}}$ – количество адсорбата, необходимое для образования мономолекулярного слоя, $N_{\text{А}}$ – число Авогадро.

Для определения количества адсорбата, образующего мономолекулярный слой на поверхности частиц наполнителя, используют теорию полимолекулярной адсорбции БЭТ (Брунауэра - Эммета - Теллера). Для этого экспериментально определяют зависимость количества адсорбированного вещества на исследуемой поверхности от его концентрации (от парциального давления его паров). Экстраполяцией этой кривой к бесконечно малой концентрации адсорбата и с использованием теории БЭТ находят емкость адсорбционного монослоя на поверхности наполнителя, и рассчитывают $S_{\text{адс}}$.

Стандартным является метод низкотемпературной адсорбции азота. Это метод довольно трудоемок. Для его упрощения строят градуировочный график зависимости количества адсорбированного вещества от удельной поверхности порошка при каких-то одинаковых условиях. Для построения такого графика используют порошки с известной $S_{\text{адс}}$, определенной по вышеописанному методу. Затем, измерив при этих условиях адсорбцию вещества исследуемым порошком, определяют его адсорбционную поверхность по полученному графику. В качестве адсорбата используют различные низкомолекулярные жидкости, в том числе растворы красителей. Последние удобны тем, что позволяют легко определять адсорбцию по изменению интенсивности их окраски после внесения в раствор наполнителя.

Значения удельной поверхности для различных наполнителей могут лежать в интервале от 0,3 м²/г (у мела L1) до 1100 м²/г (у канальных саж S_{адс} = 100÷1100 м²/г, у аэросила А380 S_{адс} = 380 м²/г)

7.2.3. Максимальна объемная доля наполнителя (φ_m)

Величина φ_m характеризует максимальное количество наполнителя, которое можно ввести в полимер. Оно определяется как отношение истинного объема частиц наполнителя ($V_{\text{нп}}$) к общему объему, фактически занимаемому ими ($V_{\text{общ}}$) при максимально плотной упаковке частиц:

$$\varphi_m = V_{\text{нп}} / V_{\text{общ}} \cdot$$

Максимальное количество наполнителя, которое можно ввести в полимерный материал зависит от формы его частиц и характера их упаковки. Для каждого вида упаковки характерно свое значение φ_m при их наиболее плотной упаковке (табл. 7.2).

Таблица 7.2. Значения φ_m при различных способах упаковки сфер одинакового размера

| Характер упаковки сфер | φ_m |
|-----------------------------------|-------------|
| Гексагональная плотная | 0,7405 |
| Гранецентрированная кубическая | 0,7405 |
| Объемно-центрированная кубическая | 0,6000 |
| Простая кубическая | 0,5236 |
| Статистическая плотная | 0,6370 |
| Статистическая рыхлая | 0,6010 |

В реальных ПКМ-частицы всегда упакованы статистически, поэтому величина φ_m определяется в основном формой частиц. В этих условиях наибольшей величиной φ_m обладают сферы – 0,64. Любое отклонение формы частиц от сферической снижает φ_m . Чем более сложная форма частиц, тем меньше φ_m . Расширение распределения частиц по размерам увеличивает плотность их упаковки и φ_m благодаря тому, что мелкие частицы распределяются в пространстве между плотно упакованными крупными частицами (бимодальная упаковка). Кроме того, частицы низкотвердых наполнителей могут иметь повышенное значение φ_m за счет деформирования и разрушения частиц под действием внешних сил при смешении и занятии ими более выгодного пространственного расположения.

Для промышленно применяемых наполнителей φ_m обычно составляет 0,15÷0,7 (у каолина К5 $\varphi_m = 0,35$, у мела L1 $\varphi_m = 0,83$). Следует отметить, что величина φ_m обычно определяется экспериментально. Теоретически φ_m трудно рассчитать из-за агломерации частиц и отклонения их формы от сферической.

Проще всего величину максимальной объемной доли наполнителей можно определить по масляному числу. Масляное число (М.ч.) – это минимальное количество масла, обычно дибутилфталата (ДБФ), необходимое для полного смачивания 100 граммов наполнителя (измеряется в мл/100 г). Измерение масляного числа происходит следующим образом. В смеситель помещают 100 г. наполнителя и, измеряя крутящий момент на приводящем валу мешалки, постепенно добавляют масло. В тот момент, когда весь наполнитель будет смочен маслом и все пустоты между частицами наполнителя будут заняты маслом, вязкость системы резко возрастает. Количество масла при этом в миллилитрах и называют масляным числом, а максимальную долю наполнителя рассчитывают по формуле:

$$\varphi_m = (100/d_{\text{нп}})/(100/d_{\text{нп}} + \text{М.ч.}),$$

где $d_{\text{нп}}$ – плотность частиц наполнителя (г/см^3).

7.2.4. Коэффициент Эйнштейна (k_E).

Константа k_E характеризует форму частиц наполнителя. Достаточно точным методом определения коэффициента Эйнштейна является реологический метод. Он заключается в построении зависимости эффективной вязкости жидкой среды от объемной доли частиц наполнителя, содержащихся в ней (рис. 7.1). Тангенс угла наклона начального участка кривой численно равен k_E ($k_E = \text{tg}\alpha$). Коэффициент Эйнштейна минимален для сфер и равен 2,5. Чем сложнее форма частиц и чем она больше отличается от сферической, тем больше величина k_E .

Оба рассмотренных выше параметра – коэффициент Эйнштейна и максимальная объемная доля наполнителя (φ_m) характеризуют форму частиц наполнителя. Чем сложнее форма частиц наполнителя, тем больше величина k_E и меньше значение φ_m .

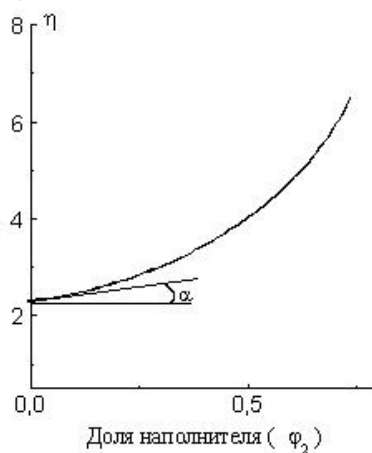


Рис. 7.1. Зависимость вязкости жидкости от содержания в ней наполнителя

7.2.5. Твердость частиц

Прочность частиц наполнителя очень важна при создании ПКМ. Однако определить это свойство для очень мелких частиц невозможно. Поэтому физико-механические свойства наполнителей оценивают по твердости.

Существуют различные методы оценки твердости материалов, в частности, шкала Мооса, широко используемая для сравнения твердости минералов (табл. 7.3), которая служит также показателем абразивной способности материалов.

Таблица 7.3. Показатели твердости материалов по Моосу

| | Балл по шкале Мооса | Материал |
|------------------|---------------------|-----------------------------------|
| Наиболее мягкий | 1 | тальк |
| | 2 | каолин, гипс, олово, ноготь |
| | 3 | медь, золото |
| | 5 - 5,5 | сталь, оконное стекло |
| | 6 - 6,5 | полевой шпат, диоксид титана |
| | 7 | диоксид кремния, диоксид циркония |
| | 9 | корунд, оксид алюминия |
| Наиболее твердый | 10 | алмаз |

По этому методу дисперсные частицы сравниваются по их способности оставлять царапины на гладкой твердой поверхности эталонных материалов. Шкала Мооса является относительной и нелинейной.

7.3. Классификация дисперсных наполнителей

Единой и четкой классификации порошкообразных наполнителей не существует. Наиболее часто наполнители разделяют по происхождению (природные, или минеральные, и искусственные) и по химическому составу (чаще всего именно он определяет возможность использования наполнителя). По химическому составу выделяют:

- оксиды (например, оксид алюминия Al_2O_3 или корунд, глинозем; гидроксид алюминия $Al(OH)_3$ или гиббсит);
- соли (например, карбонат кальция $CaCO_3$ или кальцит, известняк, мел, мрамор, арагонит; $CaMg(CO_3)_2$ или доломит; сульфат кальция $CaSO_4$ или ангидрид; дигидрат сульфата кальция $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ или гипс, белая земля);
- силикаты (например, волластонит, каолин);

- отдельные элементы (например, металлы, графит);
- органические наполнители (например, каменный уголь или антрацит; древесная мука; лигнин).

Следует отметить, что химический состав поверхности многих наполнителей отличается от состава в их объеме. Так химический состав диоксида кремния выражается формулой $\equiv \text{Si} - \text{O} - \text{Si} \equiv$. Однако, в среднем на каждые 10 nm^2 поверхности приходятся 3 Si–OH группы.

Технический углерод (сажа) состоит на 95÷99 % из углерода. Но его поверхность далеко не чистый углерод. На поверхности технического углерода находится очень много гидроксильных, карбоксильных, и других кислородсодержащих групп, кроме того, там имеется связанный водород. Наличие полярных групп на поверхности неполярных наполнителей существенно повышает адгезию частиц наполнителя к полярным полимерам.

Состав поверхности частиц наполнителя можно определить различными прямыми (ИК- и УФ-спектроскопия, рентгеновский анализ, пиролиз, титрование водной дисперсии) и косвенными (рН-метрия) методами.

7.4 Общая характеристика процесса смешения

Из определения следует, что композиционный материал представляет собой дисперсионную среду, в которой распределена дисперсная фаза. Для достижения равномерного распределения частиц дисперсной фазы в полимерной матрице, как правило, прибегают к процессу смешения. Поэтому понимание закономерностей этого процесса очень важно при создании КМ.

Смешение – это механический процесс распределения исходных компонентов по всему объему системы. Со статистической точки зрения смешение – это механический процесс, целью которого является превращение исходной системы, характеризующейся определенным упорядочением в расположении компонентов, в систему с неупорядоченным, статистически случайным распределением.

При смешении на смесь действует напряжение сдвига, которое вызывает в системе сдвиговые деформации и перемещение частиц относительно друг друга. Направление сдвиговой деформации в процессе смешения изменяется, в результате происходит распределение частиц дисперсной фазы по объему.

Идеальной называется смесь, в любой точке которой вероятность присутствия каждого компонента остается постоянной. Однако из-за

большого числа факторов, действующих при смешении, идеального смешения в гетерогенной системе достигнуть нельзя.

Различают простое и диспергирующее смешение. В процессе *простого смешения* размер частиц дисперсной фазы не изменяется, а происходит только распределение этих частиц по объему материала. При *диспергирующем смешении* дополнительно идет уменьшение размера частиц дисперсной фазы (диспергирование).

Исходя из требования однородности и воспроизводимости свойств композиционного материала желательно, чтобы все частицы дисперсной фазы были одного размера. Однако из-за большого числа факторов, определяющих процесс диспергирования, одинакового размера частиц достичь не удастся. Как правило, наблюдается некоторое распределение частиц по размерам, иногда весьма широкое. Наиболее полной характеристикой диспергирования наполнителя является *дифференциальная кривая распределения* частиц наполнителя в полимере по размерам.

В подавляющем большинстве случаев механические свойства композиционных материалов тем выше, чем меньше размер частиц дисперсной фазы. Это относится и к дисперсно-наполненным композициям, и к смесям полимеров (причины такого влияния размера частиц дисперсной фазы будут рассмотрены ниже). Поэтому качество диспергирования оценивается по доле частиц, имеющих размер больше некоторого заданного. Чем больше доля крупных частиц, тем хуже качество диспергирования. Другими словами, допускается лишь определенное количество крупных частиц. Допустимая доля крупных частиц и их размер задаются в настоящее время опытным путем и зависят от вида полимера и наполнителя. Так для резин, упрочненных техническим углеродом или белой сажей, этот размер лежит в пределах $50 \div 300$ нм, а для пресс-порошков на основе реактопластов, наполненных мелом или каолином, максимально допустимый размер находится в районе нескольких микрометров. Размер частиц наполнителя в ПКМ определяют при помощи оптической, электронной или зондовой микроскопии.

7.5. Механизм диспергирования агломератов

Коснемся подробнее процесса смешения полимера, находящегося в вязкотекучем (жидком) состоянии, с дисперсным наполнителем. При этом идет процесс диспергирующего смешения. Диспергирование заключается в разрушении агломератов наполнителя.

Агломерат – это образование, состоящее из нескольких первичных частиц наполнителя, соединенных физическими связями. Количество частиц в агломерате может колебаться от нескольких десятков до десятков тысяч.

В порошкообразном состоянии наполнитель состоит из агломератов. При их смешении с полимером происходит разделение крупных агломератов на более мелкие. Одновременно происходит смачивание вновь образующейся поверхности наполнителя полимером. При всей тщательности смешения разрушение агломератов до первичных частиц во многих случаях не происходит. До первичных частиц можно разделить только сравнительно грубодисперсные наполнители с размером частиц 1 мкм и более.

Рассмотрим процесс диспергирования агломератов подробнее.

Диспергирование агломератов происходит в жидкой среде (в полимере, находящемся в вязкотекучем состоянии) в результате воздействия на них напряжения сдвига.

Пусть агломерат, состоящий из двух одинаковых сферических частиц с радиусом R , находится в вязкой среде, испытывающей сдвиговую деформацию $\gamma = v/\eta$, как показано на рисунке 7.2.

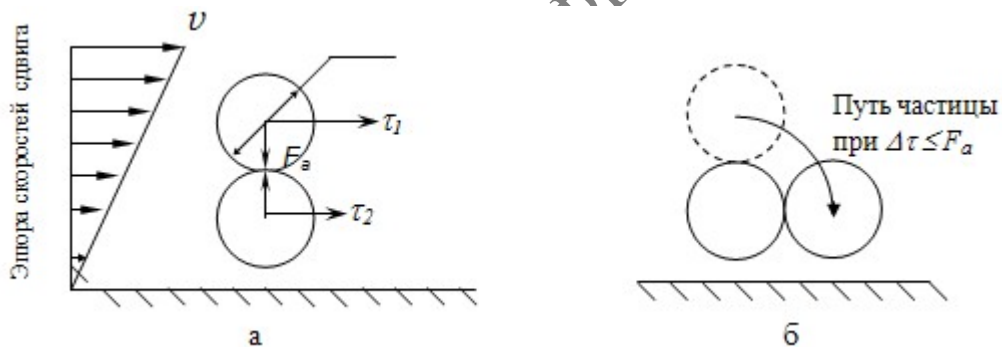


Рис. 7.2. Силы, действующие на агломерат, находящийся в вязкой среде, подверженной деформации сдвига (а), и траектория движения частицы при $\Delta\tau \leq F_a$ (б)

Со стороны вязкой среды на частицу действует сила τ , равная, согласно закону Стокса: $\tau = 6\pi R\eta v$, где η – вязкость среды; v – скорость среды вокруг частицы.

Поскольку отдельные частицы агломерата попадают в поле действия различных по величине скоростей, то на его частицы действуют разные по величине силы τ_1 и τ_2 . В результате между частицами возникает напряжение сдвига, равное:

$$\Delta\tau = \tau_1 - \tau_2 = 6\pi R\eta(v_2 - v_1) = 12\pi R^2\eta\gamma$$

где v_1, v_2 – средняя скорость среды около первой и второй частиц агломерата.

Условие разрушения агломерата заключается в том, чтобы силы вязкого трения преодолели силы адгезии (F_a) между частицами и разорвали их. Если величина Δt невелика по сравнению с силой адгезии F_a , связывающей частицы, то агломерат просто развернется вдоль направления движения среды, и его разрушение не произойдет. Теоретический анализ траектории движения частиц агломерата при различных соотношениях силы сдвига и адгезии между частицами приводит к выводу, что разделение агломерата на частицы произойдет только в том случае, если сила сдвига будет в несколько раз превышать силу адгезии.

Из полученной зависимости следует, что величина напряжения сдвига, разделяющего агрегат, сильно зависит от его размера (табл. 7.4). Силы адгезии, связывающие дисперсные частицы, колеблются в широких пределах ($10^{-3} \div 10^{-8}$ Н), но наиболее типичные значения лежат в пределах $10^{-5} \div 10^{-7}$ Н.

Сопоставим силы адгезии между частицами с силами сдвига, действующими на частицы агломерата в различных условиях (табл. 7.4). В полимерной среде с весьма высокой вязкостью (10^4 Па·с) и при типичной для смесительного оборудования скорости сдвига 100 с^{-1} диспергирование агломератов может происходить до размера порядка $0,05 \div 0,1$ мкм; при этом возможно наличие агломератов размером порядка 1 мкм. Именно до таких размеров диспергируются агломераты технического углерода и белой сажи в каучуках. Агломераты высокодисперсных наполнителей с размером первичных частиц порядка $0,005 \div 0,1$ мкм, такие как технический углерод, белая сажа, аэросил, некоторые пигменты, можно диспергировать лишь до некоторого размера, определяемого скоростью сдвига и вязкостью среды. Грубодисперсные наполнители ($1 \div 10$ мкм), такие как каолин, стеклосферы, диатомит и др., можно без особых проблем диспергировать до размеров первичных частиц в среде полимеров при смешении на стандартном смесительном оборудовании для пластмасс. В среде низкомолекулярной жидкости с вязкостью $0,001$ Па·с даже при скорости сдвига среды 10^4 с^{-1} диспергировать агломераты наполнителя удастся только до размеров порядка 10 мкм.

Таблица 7.4. Напряжение сдвига между частицами агрегата при различных условиях смешения

| R, мкм | $\Delta t, \text{H}$ (в среде полимера при $\eta = 1 \cdot 10^4 \text{ Па} \cdot \text{с}; \gamma = 100 \text{ с}^{-1}$) | $\Delta t, \text{H}$ (в низкомолекулярной жидкости при $\eta = 0,001 \text{ Па} \cdot \text{с}; \gamma = 1 \cdot 10^4 \text{ с}^{-1}$) |
|--------|---|---|
| 0,01 | $4 \cdot 10^{-9}$ | $4 \cdot 10^{-14}$ |
| 0,1 | $4 \cdot 10^{-7}$ | $4 \cdot 10^{-12}$ |
| 1 | $4 \cdot 10^{-5}$ | $4 \cdot 10^{-9}$ |
| 10 | $4 \cdot 10^{-3}$ | $4 \cdot 10^{-7}$ |

Проведенный анализ позволяет сделать следующие выводы.

1. Увеличение вязкости среды способствует более качественному диспергированию в ней агломератов наполнителя.

2. Чем меньше размер первичных частиц или агломератов наполнителя, тем сложнее их диспергировать. Диспергирование наполнителей с малым размером первичных агрегатов в низкомолекулярных средах за счет интенсивного перемешивания невозможно, для этих случаев необходимо применять другие способы диспергирования.

3. Если конструкция смесителя не обеспечивает периодическое изменение направления приложения напряжения сдвига к перемешиваемой среде, и в системе реализуется только одномерная деформация сдвига, то в процессе смешения будут диспергированы только те агломераты, первоначальная ориентация которых была оптимальна. Следовательно, при перемешивании необходимо периодическое изменение направления потока среды. В последнем случае увеличение времени сдвига повышает вероятность диспергирования большего числа агломератов.

Основное требование, которое предъявляется к любой полимерной композиции, – это высокая однородность всех ее физических и химических характеристик. Такая однородность свойств может быть достигнута только при равномерном распределении всех компонентов по объему. Концентрация веществ в различных точках материала величина статистически случайная. Поэтому для оценки качества распределения компонентов в материале прибегают к статистическим методам анализа.

7.6 Способы повышения качества диспергирования наполнителя

Для достижения высоких деформационно-прочностных свойств у ПКМ в большинстве случаев необходимо диспергировать агломераты наполнителя до размеров менее 0,1 мкм. В связи с этим важно знать приемы и методы интенсификации процесса диспергирования наполнителя. Эти приемы вытекают из проведенного выше анализа процесса смешения.

Наиболее простой способ интенсификации диспергирования наполнителя – это повышение напряжения сдвига, действующего на материал в смесителе. Этого можно достичь увеличением скорости сдвига. Но повышение скорости сдвига во-первых, ограничено конструкцией смесителя и, во-вторых, вызывает быструю деструкцию полимера.

Другой прием улучшения качества диспергирования наполнителя в полимерной матрице – введение поверхностно-активных веществ (ПАВ). ПАВ значительно легче проникает в зазоры между частицами агломерата и способствует их разрушению. Кроме того, ПАВ облегчает смачивание поверхности наполнителя полимером и тем самым облегчает процесс смешения. Однако, как показывает опыт, ПАВ эффективно способствует диспергированию агломератов наполнителя только в низкомолекулярных средах, а в полимерной среде эффективность ПАВ невелика.

Третий прием улучшения качества диспергирования агломератов наполнителя – это предварительное получение концентрата наполнителя в полимере (так называемый *мастербатч*) с последующим разбавлением концентрата полимером до необходимого содержания наполнителя.

Этот прием основан на следующих принципах. Введение наполнителя вызывает существенное возрастание вязкости полимера. Если в полимер ввести довольно много наполнителя, то из-за высокой вязкости полученного концентрата в нем при смешении будут действовать высокие напряжения сдвига. Это обеспечивает быстрое и качественное диспергирование наполнителя в концентрате. После этого путем разбавления концентрата новыми порциями полимера можно получить необходимую концентрацию уже диспергированного наполнителя в полимере. Концентрация высокодисперсных наполнителей, таких как технический углерод, пигменты, белая сажа, в концентрате составляет обычно 15÷30 об. % (30÷70 масс. %). Концентрат с очень высоким содержанием наполнителя (25÷30 об. %) называют суперконцентратом. Однако этот метод применим только к полимерам со сравнительно невысокой вязкостью (некоторые термопласты) и если требуемая в полимере концентрация наполнителя не очень высока. В ПКМ с высокой степенью наполнения и на основе полимеров с очень высокой вязкостью (например, в резиновых смесях) такой прием не применим из-за существенного ухудшения свойств полимеров вследствие интенсивного протекания в них процесса механохимической деструкции.

7.7 Механохимические процессы при смешении

Высокие напряжения сдвига, необходимые для эффективного смешения, неизбежно приводят к протеканию механохимических процессов в полимере. Под действием высоких напряжений сдвига некоторые молекулярные цепи оказываются под нагрузкой, превышающей прочность химической связи. При этом макромолекула разрывается с образованием радикалов. Радикалы вызывают цепной радикальный процесс, продолжающий процесс разрыва макроцепей. Все это ведет к уменьшению молекулярной массы (ММ) полимеров и называется *механохимической деструкцией*. В результате при длительном перемешивании полимера его ММ может очень сильно уменьшиться, что ведет к значительному ухудшению механических и других эксплуатационных свойств полимера и композиционного материала.

Интенсивность процесса механохимической деструкции характеризуется скоростью уменьшения молекулярной массы. Эта скорость определяется в основном величиной напряжения сдвига, действующего на полимер. При очень высоких напряжениях сдвига, порядка 10^8 Па, даже непродолжительное смешение в течение одной-двух минут может привести к существенному уменьшению молекулярной массы полимера и потере его свойств. При напряжении сдвига менее 10^4 Па деструктивные процессы в полимере практически не развиваются. Поскольку с уменьшением молекулярной массы полимера его вязкость снижается, то механодеструкция идет до некоторого предельного значения ММ.

Наличие механохимических процессов и их закономерности необходимо учитывать при смешении полимеров. Чтобы контролировать процессы деструкции, надо знать и управлять напряжением сдвига в смесителе. Для уменьшения степени деструкции полимера необходимо уменьшать напряжение сдвига. Этого можно добиться снижением скорости сдвига или повышением температуры. Однако снижение скорости сдвига менее эффективно, чем повышение температуры, поскольку снижение скорости сдвига сопровождается увеличением вязкости полимера.

Введение большого количества наполнителя сильно повышает вязкость смеси и вызывает очень интенсивное протекание механохимических процессов. Поэтому при получении концентратов и суперконцентратов наполнителей в полимерах необходимо учитывать снижение молекулярной массы полимерного связующего.

Таким образом, увеличение напряжения сдвига с одной стороны улучшает степень диспергирования наполнителя, но в то же время вызывает нежелательный процесс механодеструкции полимера. Поэтому для получения ПКМ с хорошими свойствами необходимо вести процесс

смешения при оптимальных технологических режимах (температуре, скорости сдвига, концентрации наполнителя, времени).

7.8 Способы смешения полимеров с дисперсными наполнителями

Для получения композиционного материала на основе полимера и дисперсного наполнителя надо не только равномерно распределить и хорошо диспергировать наполнитель в полимерной матрице, но и обеспечить условия образования прочной адгезионной связи между полимером и наполнителем. Образование такой связи возможно только в условиях хорошего смачивания поверхности наполнителя полимером. Для этого полимер на одной из стадий процесса приготовления КМ должен находиться либо в вязкотекучем, либо в растворенном состоянии.

Известны следующие наиболее распространенные способы получения ПКМ с дисперсным наполнителем:

- 1) смешение порошков полимера и наполнителя с последующим переводом полимера в вязкотекучее состояние нагреванием;
- 2) смешение раствора полимера с наполнителем с последующим удалением растворителя;
- 3) введение наполнителя в латекс полимера с последующей коагуляцией смеси и удалением воды;
- 4) введение наполнителя в мономер с последующей полимеризацией мономера (полимеризация мономера в присутствии наполнителя);
- 5) смешение наполнителя с полимером, находящимся в вязкотекучем состоянии.

Проанализируем эти способы. Первый способ является наиболее распространенным при получении наполненных ПКМ на основе термопластов, реактопластов и резиновых смесей. Этот способ достаточно подробно рассмотрен выше. Недостатками способа является сильное пыление наполнителя, ухудшающие санитарно-гигиенические условия труда и экологическую чистоту. Кроме того, этот способ требует высоких энергозатрат и сложного оборудования. К достоинствам способа относится высокое качество диспергирования наполнителя и отсутствие вспомогательных веществ (растворителей, коагулянтов и т.д.).

По второму способу композиции нельзя получить простым перемешиванием раствора с наполнителем, поскольку из-за низкой вязкости раствора невозможно достичь высокой степени диспергирования наполнителя. Поэтому диспергирование наполнителя в растворе полимера ведут в специальных мельницах (шаровых, бисерных), краскотерках или

применяют ультразвуковые диспергаторы. Сущность работы таких мельниц заключается в перетирании агрегатов наполнителя между твердыми поверхностями, например, между поверхностями шаров или между двумя твердыми поверхностями, движущимися в противоположных направлениях. Поскольку растворы полимеров имеют низкую концентрацию, а растворители являются достаточно дорогостоящими, то этим способом получают только те композиции, в которых растворитель является компонентом, обеспечивающим определенные свойства композиции. Таким способом получают всевозможные эмалевые краски, в которых растворитель снижает вязкость системы и позволяет нанести эмаль на поверхность кистью или распылителем. После испарения растворителя образуется прочное эмалевое покрытие.

По третьему способу качество диспергирования наполнителя оказывается неудовлетворительным из-за низкой вязкости латекса, и даже применение ПАВ не решает полностью эту проблему. Но благодаря тому, что этот способ существенно снижает пыление наполнителя и затраты энергии, он нашел применение для получения резиновых смесей, наполненных техническим углеродом. Полученная таким способом смесь имеет промышленное название «маточная смесь». Однако после приготовления смеси таким способом приходится прибегать к ее дополнительному диспергированию путем перемешивания в вязкотекучем состоянии по первому способу.

Четвертый и пятый способы смешения пока не нашли широкого практического применения из-за того, что не позволяют получить высокую степень диспергирования наполнителя.

7.9. Деформационные свойства наполненных полимеров

Для создания полимерных материалов с заданными свойствами путем наполнения дисперсными частицами необходимо знать закономерности влияния наполнителей на свойства полимеров. Только в этом случае возможно целенаправленное и научно-обоснованное управление свойствами полимера. Как уже отмечалось ранее, это влияние является весьма сложным, зависящим от большого числа характеристик полимера и наполнителя. Более того, это влияние в полной мере еще не изучено, имеется много необъясненных экспериментальных фактов, влияние многих параметров еще до конца не установлено. Поэтому здесь будут рассмотрены наиболее общие закономерности.

Наполненный дисперсными частицами полимер представляет собой двухфазную коллоидную систему, состоящую из полимерной дисперсионной среды и частиц жесткой дисперсной фазы. Для таких систем действует общее правило – механические свойства любых двухфазных систем в основном определяются свойствами дисперсионной среды, а влияние дисперсной фазы менее значительно и проявляется через дисперсионную среду. Поэтому свойства многокомпонентных многофазных систем зависят от состава не линейно, а изменяются весьма сложным образом.

Все деформационные свойства полимеров можно разделить на две группы. Первая группа деформационных свойств характеризует сопротивляемость тел деформации – это вязкость расплава η , модуль упругости (E – при продольной деформации, G – при сдвиге, M – общий), твердость H , предел текучести σ_t .

Другая группа свойств характеризует предельную способность тел деформироваться – это предельная деформация при разрушении ϵ или относительное удлинение при разрыве ϵ_p (рис. 7.3).

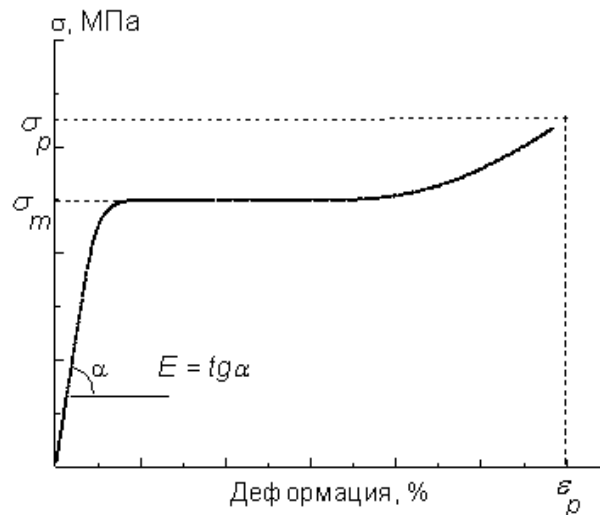


Рис. 7.3. Деформационно-прочностная кривая полимера при $T_{xp} < T < T_{ст(пл)}$

Деформация тела под действием внешних механических сил обусловлена тремя составляющими: изменениям межатомных расстояний, изменением конформаций макромолекул и перемещением макромолекул относительно друг друга (течением).

Введение твердых частиц в полимеры снижает способность полимеров к изменению конформации макромолекул и к перемещению относительно друг друга. В результате этого повышается их сопротивляемость деформированию и снижается величина предельной деформации. Такое влияние обусловлено рядом причин.

Первая причина – это наличие на поверхности частиц наполнителя адсорбированных макромолекул полимера. Часть макромолекулы адсорбируется на твердой поверхности и оказывается неподвижной. Эта неподвижность передается на некоторое расстояние по длине макромолекулы, уменьшая ее подвижность. Чем ближе сегмент адсорбированной макромолекулы к твердой поверхности, тем меньшим количеством степеней свобод он обладает. В результате этого у твердой поверхности наполнителя образуется слой полимера с пониженной подвижностью. С удалением от поверхности наполнителя подвижность участков адсорбированных макромолекул повышается. Поскольку удельная поверхность ($S_{уд}$) некоторых наполнителей очень высока (несколько сотен квадратных метров на 1 г), то доля полимера с пониженной подвижностью может быть довольно значительной. Наличие части «заторможенных» макромолекул затрудняет деформацию композиции и ведет к повышению упругости, твердости и вязкости полимера. Вследствие этого с повышением $S_{уд}$ наполнителя сопротивляемость ПКМ деформированию возрастает. Кроме того, вследствие адсорбции на твердой поверхности макромолекулы оказываются физически связанными через частицы наполнителя, что снижает их способность к деформации течения.

Вторая причина – это образование дисперсными частицами пространственной коагуляционной сетки, напоминающей собой каркас, который оказывает дополнительное сопротивление деформированию. Образование такой непрерывной сетки возможно лишь при достижении определенной концентрации наполнителя в полимере, называемой *перколяционной*. Степень влияния последнего фактора увеличивается с ростом концентрации наполнителя.

Еще одна причина повышения сопротивляемости полимеров деформированию и снижения величины предельной деформации полимеров связана с тем, что модуль упругости твердых частицы наполнителя гораздо выше модуля упругости полимеров, и наполнители не способны к столь большим деформациям как полимеры. Естественно, что замещение части объема полимера твердыми частицами снижает способность композиции к деформации и повышает ее сопротивление деформированию.

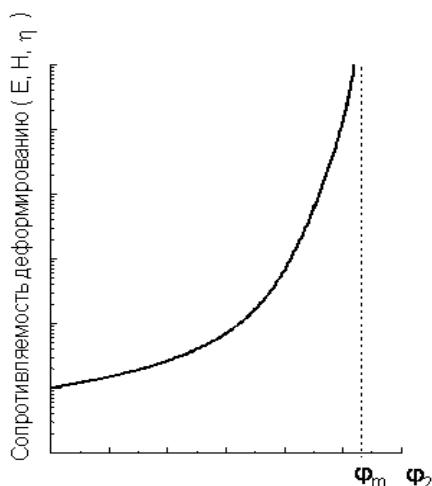


Рис. 7.4. Общий характер зависимости сопротивляемости деформированию полимеров от объемного содержания наполнителя.

Все эти факторы вызывают повышение любого модуля упругости (E , G , M), а также η , H , σ_T , и ведут к снижению ε . Эти параметры с увеличением содержания наполнителя изменяются нелинейно, и с приближением концентрации к φ_m резко возрастают (рис. 7.4). Пониженная подвижность некоторой части адсорбированных на наполнителе макромолекул вызывает небольшое повышение температуры стеклования $T_{ст}$ полимера.

Причины повышения сопротивляемости полимеров деформированию при наполнении достаточно очевидны. Однако их математическая интерпретация оказалась довольно сложной. Наиболее полно на количественном уровне описаны реологические свойства полимеров.

7.10. Прочность наполненных полимеров

Прочность характеризует способность тел противостоять какому-либо виду разрушения. В данном случае речь идет о механической прочности, а значит о противостоянии материалов механическому разрушению. Разрушение может происходить при различных видах механического воздействия, поэтому существует большое количество характеристик прочности материалов.

Наиболее часто используемыми характеристиками прочности являются: разрушающее напряжение при растяжении σ_p , разрушающее напряжение при сжатии $\sigma_{сж}$, ударная вязкость a и a_n (индекс «н» означает, что образец с надрезом), работа разрушения w и ряд других характеристик.

Влияние дисперсных наполнителей на прочностные свойства полимеров весьма сложно и разнообразно – возможно как улучшение этих свойств, так и их ухудшение или незначительное изменение при наполнении.

7.10.1 Прочность и разрушение

Для понимания сложных процессов, происходящих при деформировании и разрушении наполненного полимера, необходимо обратиться к теории прочности, основоположником которой является Гриффит, а ее продолжателями Журков и Эндриус. Теория основана на сопоставлении упругой энергии, высвобождающейся при распространении трещин, с энергией, затрачиваемой на создание новой поверхности при образовании этих трещин.

Согласно этой теории разрушение твердых тел происходит постепенно через три стадии: зарождения трещин, их стабильный рост и катастрофический рост трещин, означающий разрушение материала.

Под действием нагрузки в полимере возникают микротрещины. Источником этих трещин являются дефекты материала, а также места перенапряжений. Перенапряжения образуются при формировании образца, например, как результат не успевших пройти релаксационных процессов или вследствие термической усадки материала. Кроме того, образованию первичных трещин в полимере способствуют флуктуации тепловой энергии, т.е. локальные резкие возрастания внутренней энергии, вызывающие разрыв химических связей.

Из механики следует, что нагрузка, приходящаяся на всю площадь трещины, концентрируется в ее вершине. Пока трещина мала и энергия в вершине трещины не превышает термодинамическую поверхностную энергию тела γ_t разрушения не происходит. С ростом трещины нагрузка в ее вершине возрастает. И как только трещина достигнет некоторого критического размера, при котором сконцентрированная в ее вершине энергия превысит γ_t , начинается катастрофический рост трещины, и тело разрушается.

Эта теория хорошо объясняет, почему экспериментальные значения прочности твердых тел во много раз ниже теоретических. Возникновение и рост трещин происходит во времени. Этим объясняется то, что при длительном воздействии нагрузки на материал его прочность снижается.

С другой стороны, на образование и рост трещины затрачивается энергия, равная произведению площади образующейся поверхности на поверхностную энергию материала. Эта энергия рассеивается (диссипирует) в материале. Чем больше возникает микротрещин, тем больше внешней энергии необходимо затратить на разрушение образца, и тем выше будет его прочность. Из этого следует, что образование большого числа микротрещин с размером меньше критического повышает прочность материала. Это положение подтверждено большим числом экспериментальных данных.

Кроме того, все факторы, тормозящие рост трещины, повышают прочность материала. Но если размер образующихся трещин больше критического, то их возникновение ведет к разрушению материала при пониженной нагрузке.

7.10.2. Механизм упрочнения полимеров высокодисперсными частицами

В композите частицы наполнителя практически не деформируются вместе с полимерной матрицей из-за большой разницы в модулях упругости компонентов. Следовательно, в процессе деформирования на границе полимер–наполнитель возникают перенапряжения, способствующие появлению трещин в матрице. Кроме того, в случае невысокой адгезии между компонентами может происходить отслаивание полимера от наполнителя при деформировании ПКМ. Таким образом, при деформировании материала частицы наполнителя являются источником дефектов и трещин в полимере. Наличие таких трещин и отслоений полимера от наполнителя хорошо видно под микроскопом в растянутых композитах. Размер этих трещин и отслоений пропорционален размеру дисперсных частиц. Если размер частиц наполнителя меньше критического, то образующиеся трещины или отслоения также меньше критического и не вызывают разрушения материала. Вместе с тем, на отслоение полимера от наполнителя и образование микротрещин тратится приложенная к образцу энергия. В результате диссипации энергии в объеме композиции её прочность повышается. Поэтому введение высокодисперсного наполнителя повышает прочность полимера (рис. 7.5).

Совсем другая ситуация возникает, если размер частиц наполнителя больше критического. Введение такого наполнителя в полимер вызывает возникновение крупных трещин и ведет к разрушению материала при меньших нагрузках, чем без наполнителя. Чем больше размер частиц наполнителя, тем больше напряжения в матрице около этих частиц, и тем при меньшей нагрузке в полимере возникают крупные трещины, и происходит разрушение материала (рис. 7.5). Таким образом, упрочнение полимеров наполнителем имеет место при размере дисперсных частиц меньше некоторого критического размера. Увеличение размера частиц вызывает снижение прочностных свойств композита. Как показывают экспериментальные данные, критический размер наполнителя лежит в пределах нескольких сотен нанометров и, как следует из теории прочности, он зависит от таких характеристик полимерной матрицы, как γ_T и E .

Кроме того, исследования показывают, что растущие трещины при встрече с частицами наполнителя ветвятся, что предотвращает разрастание трещины до критических размеров и требует дополнительных затрат энергии

на образование новой поверхности. Это вторая причина упрочнения полимеров дисперсными частицами.

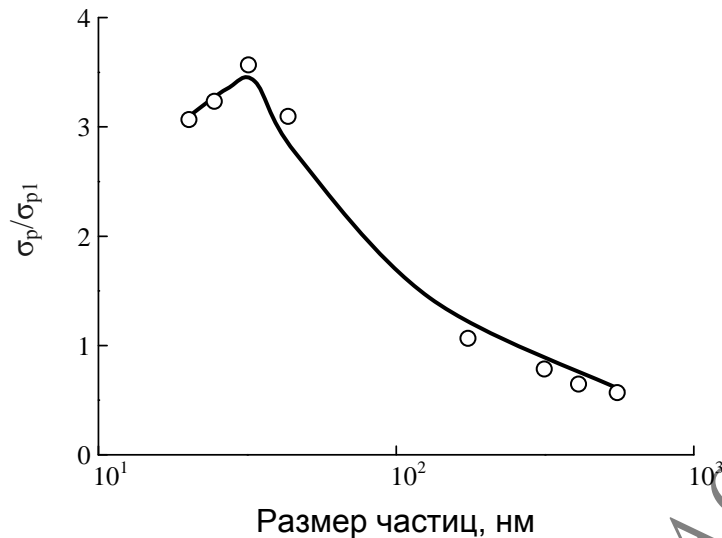


Рис. 7.5. Зависимость относительной прочности (σ_p/σ_{p1}) резины на основе бутадиенового каучука от размера частиц наполнителя. Наполнитель – частицы сополимера стирол-дивинилбензол-акрилонитрил (75:20:5)

Немаловажное влияние на прочностные свойства композита оказывает и наличие на поверхности наполнителя слоя полимера с пониженной подвижностью. Этот слой увеличивает модуль упругости полимера, что повышает прочность материала. Поэтому увеличение $S_{уд}$ наполнителя ведет к повышению прочностных свойств композита. Это третья причина упрочнения полимеров высокодисперсными частицами.

Приведенные выше закономерности упрочнения полимеров справедливы до определенной степени наполнения. При приближении концентрации наполнителя в полимере к φ_m наблюдается снижение прочностных свойств композита независимо от размера диспергированных частиц. Такое поведение называют «обратимостью» упрочняющего действия наполнителей (рис. 7.6). Дело в том, что деформирование композита сопряжено с перемещением частиц наполнителя. Плотная упаковка частиц наполнителя препятствует их перемещению. В результате при деформировании высоконаполненного композита в его матрице возникают большие внутренние перенапряжения, что и вызывает снижение прочности композита. Исключением из этого правила является только прочность при сжатии.

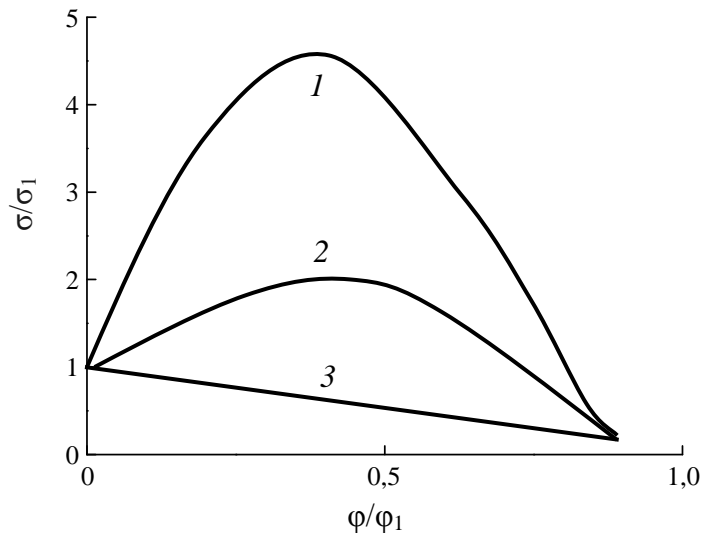


Рис. 7.6. Зависимость относительной прочности (σ/σ_1) при растяжении полимеров от содержания наполнителя. 1 – для сшитых эластомеров при $T > T_{ст}$, наполненных высокодисперсным наполнителем; 2 – для аморфных полимеров при $T < T_{ст}$ и для кристаллических полимеров при $T < T_{пл}$, наполненных высокодисперсным наполнителем; 3 – для полимеров, наполненных грубодисперсным наполнителем.

Степень упрочнения высокодисперсными наполнителями зависит от физического состояния полимерной матрицы (рис. 7.6). Наибольшее упрочнение наблюдается для сшитых полимеров, находящихся в высокоэластическом состоянии (в $5 \div 10$ раз). В значительно меньшей степени усиливаются стеклообразные и кристаллические полимеры (в $1,2 \div 2$ раза). Например, для резины при температуре выше температуры стеклования величина σ/σ_1 составляет $4 \div 7$, а при охлаждении этой резины ниже температуры стеклования величина σ/σ_1 становится менее 2.

Такое влияние температуры (а точнее физического состояния полимера) объясняют различной степенью воздействия наполнителя на подвижность адсорбированных макромолекул. Снижение подвижности макромолекул при их адсорбции на поверхности частиц наполнителя ведет к повышению прочности полимера. В полимерах, находящихся в высокоэластическом состоянии, адсорбция макромолекул на поверхности наполнителя вызывает более существенное снижение их подвижности, чем в стеклообразных или кристаллических полимерах.

Таким образом, основными причинами упрочнения полимеров частицами высокодисперсного наполнителя являются:

- затраты внешней энергии на образование большого числа микротрещин около частиц наполнителя;

- ограничение роста микротрещин и их ветвление при встрече с частицами наполнителя;
- повышение модуля упругости матрицы из-за ограничения подвижности части адсорбированных на наполнителе макромолекул.

Из вышеприведенных рассуждений вытекает и *влияние адгезии* между полимером и наполнителем на прочность композитов. Это влияние существенно отличается для мелких и крупных наполнителей. Понижение адгезии ведет к снижению нагрузки, при которой происходит отслаивание полимера от наполнителя и образование дефекта. Понятно, что при размере частиц наполнителя больше критического это вызывает резкое падение прочности композита.

Если размер частиц наполнителя ниже критического, то адгезия полимер-наполнитель по-другому влияет на прочность композита. Полностью влияние адгезии на усиливающее действие высокодисперсных наполнителей еще не установлено. По-видимому, максимальное усиление достигается при оптимальном уровне адгезии между полимером и частицами наполнителя.

При слишком низкой адгезии полимера к наполнителю, работа, затрачиваемая на образование новой поверхности между полимером и наполнителем, невелика. Это ведет к образованию большого количества отслаиваний и трещин уже при небольшой нагрузке на материал. Поэтому наполнитель с низкой адгезией к матрице снижает ее прочность. Такое наблюдается, например, при наполнении диеновых резин высокодисперсными частицами политетрафторэтилена. При слишком высокой адгезии наполнителя к полимеру образование трещин в матрице, по-видимому, происходит раньше, чем отслаивание матрицы от поверхности частиц наполнителя. В этом случае нет затрат энергии на отслаивание полимера от наполнителя. Таким образом, при слишком высокой адгезии полимера к наполнителю наполнитель в меньшей степени упрочняет полимер, чем при оптимальной величине этой адгезии.

7.10.3. Работа разрушения и ударная вязкость

Работа разрушения w – это энергия, затрачиваемая на разрушение полимера. Она может быть оценена по площади под кривой зависимости нагрузки от деформации $\sigma = f(\epsilon)$ при соответствующем виде деформации:

$$w = \int_0^{\epsilon_p} \sigma d\epsilon$$

Ударная вязкость a и a_n также представляет собой работу разрушения при высокой скорости деформирования, соответствующей удару. Поэтому закономерности влияния дисперсного наполнителя на a и w аналогичны. Рассмотрим их.

Грубодисперсные наполнители с размером частиц больше критического снижают как прочность, так и предельную деформацию полимера (ϵ_p), поэтому введение таких наполнителей вызывает резкое снижение a и w композита. Чем больше содержание наполнителя и крупнее размер его частиц, тем меньше работа разрушения композита.

Если размер частиц наполнителя меньше критического, то рассматриваемое влияние может быть различно, что зависит от физического состояния полимера. Для высокоэластических сетчатых полимеров (резин) высокодисперсные наполнители незначительно снижают предельную деформацию, но значительно повышают прочность. Поэтому в большинстве случаев работа разрушения таких полимеров при наполнении возрастает. Повышение работы разрушения материалов при наполнении называют *усилением*.

Температура хрупкости (T_{xp}) – температура, при которой полимер утрачивает возможность к вынужденно-эластической деформации и разрушается хрупко. Этой температуре соответствует равенство предела текучести пределу прочности композита ($\sigma_t = \sigma_p$). Уменьшение разницы между пределом текучести и прочностью полимера означает повышение T_{xp} . Введение грубодисперсных наполнителей повышает предел текучести полимеров и снижает предел прочности, в результате температура хрупкости полимера при наполнении существенно повышается. Высокодисперсные наполнители несколько повышают предел прочности полимеров, но очень сильно (из-за высокой удельной поверхности) повышают предел текучести, в результате температура хрупкости полимера и в этом случае повышается.

При температуре выше T_{xp} и ниже $T_{ст}$ ($T_{пл}$) наполнение несколько повышает прочность полимеров, но при достижении определенной концентрации резко снижает предельную величину вынужденно-эластической деформации. В результате работа разрушения и ударная вязкость таких полимеров при наполнении сначала меняется мало, а затем резко снижается пропорционально предельной деформации. При температуре ниже T_{xp} также наблюдается снижение a и w композита при наполнении, но сравнительно менее значительное, чем при температуре выше T_{xp} .

7.10.4. Влияние различных факторов на прочностные свойства ПКМ

Влияние размера частиц наполнителя, адгезии между полимером и наполнителем и удельной поверхности наполнителя на прочность композиций уже было рассмотрено.

Качество диспергирования и распределения наполнителя. Агломераты являются довольно крупными образованиями наполнителя и поэтому при деформировании композита вызывают образование в его матрице крупных трещин, снижающих прочность материала. Кроме того, агломераты являются непрочными образованиями, и сами являются источником роста трещин. Поэтому ухудшение качества диспергирования наполнителя снижает прочность композита.

Неравномерное распределение наполнителя вызывает разброс прочности по объему композита и наличие в нем менее прочных мест. Разрушение материала начинается с менее прочных участков, поэтому неравномерное распределение наполнителя приводит к понижению прочностных свойств.

Влияние формы частиц наполнителя (параметры k_E и φ_m) до конца не установлено, что связано с изменением вместе с формой частицы и таких параметров, как удельная поверхность и склонность к агломерации. Считается, что в большинстве случаев увеличение k_E и уменьшение φ_m вызывает некоторое снижение прочности наполненных полимеров при оптимальной степени наполнения. Вместе с тем, не вызывает сомнения, что увеличение k_E и уменьшение φ_m делает более крутой зависимость прочностных свойств композита от содержания наполнителя и ведет к смещению оптимальной концентрации наполнителя в область меньших значений.