

УДК 539.3

О.К. Гаришин^{*}, С.Н. Лебедев^{*}, А.С. Корляков^{}**

Институт механики сплошных сред УрО РАН (Пермь)^{*},
Пермский государственный технический университет (Пермь)^{**}

**ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОНАПРЯЖЕННОГО
СОСТОЯНИЯ В ПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТАХ
НА ОСНОВЕ ГЛИНИСТОГО НАПОЛНИТЕЛЯ
И ПОЛИОЛЕФИНОВОЙ МАТРИЦЫ**

Abstract

Polymeric nanocomposites on the basis of clay filler and polyolefine matrix are rather new perspective materials which now are object intensive fundamental and applied researches. In this work the mechanical behavior of such systems at a scale level of separate structural heterogeneity is examined. Filler particles can form separate crystallites (tactoids) from several (about tens) parallel thin lamellae or to be placed in volume of a material chaotically.

Our calculations have shown, as the form of a pack silicate чешуек, strongly fastened with surrounding incompressible matrix will change, depending on its orientation in space. It has been established, that change of tactoid geometry (as well as separate silicate nanoplate) during deformation essentially depends on its initial arrangement concerning a direction of external loading that should affect mechanical properties of a material. This circumstance gives one more mechanism of management of operational characteristics of a composite (due to preliminary orientation of filler particles).

Полимерные нанокomпозиты на основе глинистого наполнителя и полиолефиновой матрицы – это относительно новые перспективные материалы, сочетающие такие ценные качества, как улучшенные эксплуатационные свойства, экологическая чистота и относительная дешевизна производства. В настоящее время они являются объектом интенсивных фундаментальных и прикладных исследований [1–5]. По своей структуре эти системы представляет собой смесь множества тонких силикатных пластинок толщиной около 1 нм и поперечным размером от 30 нм до нескольких микрон, размещенных в полиолефиновой матрице. Частицы наполнителя могут образовывать

отдельные кристаллиты (тактоиды) из нескольких (порядка десятков) параллельных пластинок или располагаться по объему материала хаотично. В первом случае наноккомпозиты называются интеркалированными, во втором – эксфолированными.

При низкой термодинамической совместимости наполнителя и матрицы молекулы полимера не могут проникнуть в промежутки между слоями силиката. Получающийся в данном случае материал представляет собой просто механическую смесь полимера и минерала – это обычный дисперсно наполненный микрокомпозит. Несовместимость органических и неорганических компонентов представляет большую проблему. Эта проблема решается с помощью модификации глины органическим веществом. Модифицированная глина приобретает свойства хорошо диспергироваться в полимерную матрицу и взаимодействовать с цепочками полимера. При формировании интеркалированного наноккомпозита молекулы полимера диффундируют в пространство между близкорасположенными параллельными силикатными пластинками. В результате чего происходит разбухание кристаллита, но без потери порядка в расположении его слоев. При образовании эксфолированного наноккомпозита молекулы полимера не только проникают в зазоры между слоями тактоида, но и раздвигают их до такой степени, что происходит его разрушение, и ранее параллельные силикатные пластинки приобретают хаотичную ориентацию.

Исследования, проведенные в Институте нефтехимического синтеза РАН, показали, что свойства наноккомпозитов существенно зависят от того, из каких частиц состоит наполнитель (интеркалированные тактоиды или отдельные чешуйки) [6, 7]. Таким образом, исследование напряженно-деформированного состояния вокруг частиц наполнителя является важной и актуальной задачей, позволяющей пролить свет на связь между явлениями, происходящими на наноструктурном уровне, с макросвойствами материала.

На основе полученных в ИНХС РАН опытных данных были рассчитаны поля напряжений и деформаций вокруг интеркалированного силикатного тактоида, помещенного в полиэтиленовую матрицу. Задачу решали для плоско-деформированного состояния методом конечных элементов. Тактоид состоял из пяти упругих параллельных пластинок толщиной 1 нм и длиной 80 нм. Расстояние между пластинками в ненагруженном состоянии составляло 2 нм.

Считали, что материал матрицы в зазорах тактоида и вокруг него не-сжимаемый и может быть описан с помощью упругого потенциала Трелоара:

$$W = C_m (\text{tr } \mathbf{B} - 3),$$

где \mathbf{B} – левый тензор Коши–Грина в полярном разложении деформационного градиента среды, C_m – константа, равная половине начального модуля сдвига. Для полиэтилена она соответствует 80 МПа (или 0,08 нН/нм²). Известно, что модуль отдельных силикатных чешуек (Na⁺-монтмориллонит) близок к модулю стекла (49000–78000 МПа), то есть примерно на два порядка превышает модуль полиэтилена. Поэтому было принято, что жесткость частиц наполнителя в 150 раз больше, чем у матрицы. Материал пластинок тактоида описывался этим же потенциалом, но со своей константой C_m .

Расчетная схема состояла в следующем. В упругую прямоугольную область (полиэтиленовая матрица) с размерами 320 на 320 нм помещали интеркалированный тактоид (80 на 13 нм) из пяти силикатных пластин. Нижнюю и верхнюю границы области раздвигали по вертикали, моделируя тем самым одноосное макрорастяжение системы.

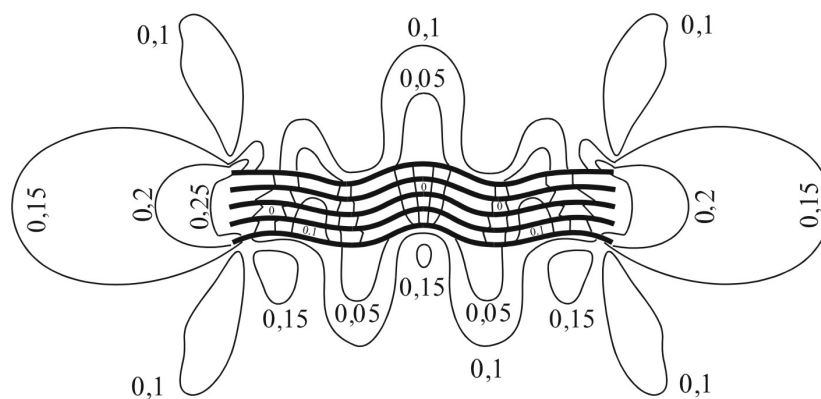


Рис. 1. Изолинии напряжений Мизеса (интенсивность напряжений) для случая, когда тактоид расположен перпендикулярно направлению растягивающей внешней нагрузки. Макродеформация – 25 %

Целью данных расчетов было изучение изменения формы пачки силикатных чешуек, прочно скрепленной с окружающей несжимаемой матрицей, в зависимости от ее ориентации в пространстве. Рассматриваемые включения, по сути своей, являются весьма тонки-

ми пластинками (даже в пачке) и при различии в жесткости на два порядка должны вести себя, как достаточно гибкие системы.

Поэтому было решено несколько вариантов задачи, различающихся углом наклона главной плоскости тактоида (т.е. плоской поверхности силикатных пластинок) к направлению приложения внешней нагрузки.

На рис. 1 показаны поля интенсивности напряжений для случая, когда тактоид расположен перпендикулярно оси вытяжки. На рис. 2 показаны искажения формы тактоида в зависимости от его ориентации относительно оси растяжения.

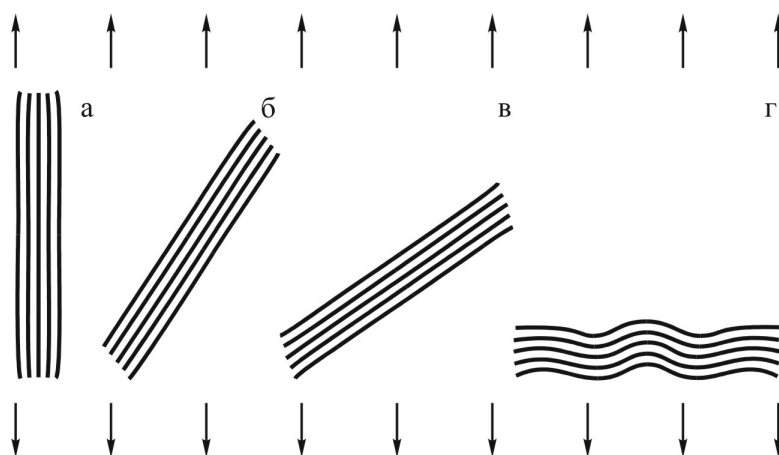


Рис. 2. Изменение формы тактоида в зависимости от его ориентации по отношению к оси растяжения. Начальный угол α между плоскостью тактоида и направлением нагрузки равен 0° (а), 45° (б), $67,5^\circ$ (в), 90° (г). Макродеформация – 25 %

Расчеты показали, что для тактоида данной формы и размеров может наблюдаться потеря поперечной устойчивости при внешней деформации, превышающей примерно 20 % (рис. 2, г). Для этого необходимо, чтобы начальный (в ненагруженном состоянии) угол α между плоскостью тактоида и направлением нагрузки был достаточно велик. Было установлено, что чем больше значение угла α , тем быстрее при меньшей внешней деформации наступает потеря устойчивости. Во всяком случае, чтобы этот эффект наблюдался, угол должен быть более чем 80° . Следует заметить, что в случае линейно упругого материала тактоида потери устойчивости не происходит даже при более высоких уровнях деформации, т.е. этот эффект характерен только для нелинейного материала.

В случае, когда угол α был близок к 45° , происходил относительный сдвиг соседних пластинок вдоль их плоскостей – тактоид из прямоугольного становился косоугольным (рис. 2, б).

Для включений с ориентацией, близкой к оси вытяжки ($\alpha \rightarrow 0^\circ$), этого не наблюдали, но искажение формы происходило и там. Было обнаружено, что края внешних пластинок загибаются внутрь (рис. 2, а). Тем самым усиливается «защемление» концов полимерных молекул, попавших в межплоскостные слои тактоида, соответственно, повышается адгезия между матрицей и частицами наполнителя, что должно положительно сказываться на прочностных свойствах нанокompозита.

На рис. 3 приведены аналогичные картины изменения формы отдельной нанопластины того же размера, что и в тактоиде. Такие частицы характерны для композитных материалов с эксфолированным наполнителем. Видно, что изменение формы у одиночных частиц отличается от того, которое наблюдалось для тактоида. Так, при значениях угла ориентации $\alpha = 90^\circ$ также происходит потеря упругой устойчивости пластинки, но поскольку такая система обладает меньшей жесткостью (по сравнению с пачкой), то число изгибов получилось больше. Для других ориентаций изгиба пластинки не происходило – она просто вытягивалась вместе с матрицей.

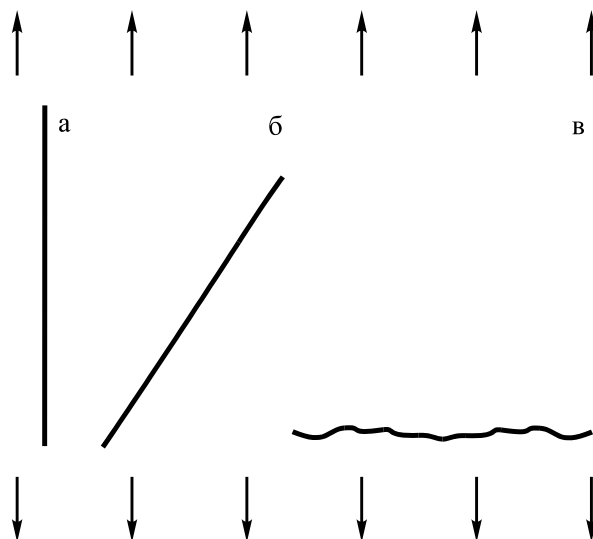


Рис. 3. Изменение формы отдельной силикатной нанопластины (эксфолированный наполнитель) в зависимости от ее ориентации по отношению к оси растяжения. Начальный угол α между пластинкой и направлением нагрузки равен 0° (а), 45° (б), 90° (в). Макродеформация – 25 %

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (Гранты № 05-08-33361, № 06-03-32461), а также Гранта НОЦ № 009 в рамках федеральной программы ФИБО.

Библиографический список

1. Fengge G. Clay/polymer composites: the story / G. Fengge // *Materials Today*. – 2004. – № 11. – P. 50–55.
2. Multiscale micromechanical modeling of polymer/clay nanocomposites and the effective clay particle / N. Sheng [at al.] // *Polymer*. – 2004. – Vol. 45. – P. 487–506.
3. Tsika P.A. Micromechanics of deformation in particle-toughened polyamids / P.A. Tsika, M.C. Boyce, D.M. Parks // *J. Mech. and Phys. Solids*. – 2000. – Vol. 48. – № 9. – P 1893–1929.
4. Toughening of isostatic polypropylene with CaCO₃ particles / Y.S. Thio [at al.] // *Polymer*. – 2002. – Vol. 43. – № 13. – P. 3361–3674.
5. Нанокompозитные полимерные материалы на основе органических полимеров / А.К. Микитаев [и др.] // *Исследовано в России*. – 2004. (Электронный журнал)
6. Гусева М.А. Структура и физико-механические свойства нанокompозитов на основе неполярного полимера и слоевого силиката: дис. канд. физ.-мат. наук. – М., 2005. – 155 с.
7. Гаришин О.К. Моделирование упруго-пластического поведения нанокompозита на основе силикатного наполнителя и полиолефиновой матрицы / О.К. Гаришин, А.Л. Свистков // *Математическое моделирование систем и процессов: сб. науч. тр.* – Пермь: Изд-во Перм. гос. техн. ун-та, 2006. – № 14. – С. 56–61.

Получено 14.05.2007