

УДК 678.5.046

Влияние размеров, формы и содержания наполнителей на структуру дисперсно-наполненных фторопластовых композиционных материалов

К. Ю. ЗЕРЩИКОВ, канд. техн. наук; Ю. В. СЕМЕНОВ, канд. техн. наук
ООО "Константа-2", г. Волгоград, Россия

Рассмотрены характеристики наполнителей (размер, форма, содержание частиц и волокон), влияющие на параметры структуры композиционного материала (КМ): расстояние между частицами (волокнами) и площадь контакта наполнителя с матрицей при наличии в КМ слабого взаимодействия полимера с наполнителем.

Ключевые слова: композиционный материал, фторопластовая матрица, взаимодействие матрицы и наполнителя, толщина прослойки, политетрафторэтилен.

Композиционные материалы широко применяются в промышленности в силу комплекса уникальных свойств, присущих им. Разработано и используется большое число КМ с дисперсными наполнителями, в которых варьируются их количество и сочетание. В качестве антифрикционных и уплотнительных элементов широко применяются КМ на основе фторопласта, характеризующиеся слабым взаимодействием фторопластовой матрицы с наполнителями.

В качестве критериев, по которым оценивается влияние наполнителей, обычно используются разрушающее напряжение и относительное удлинение при разрыве. В работах [1—3] показано, что выбранные свойства КМ на основе фторопластовой матрицы слабо зависят от природы и формы наполнителей, но существенно снижаются при увеличении их содержания.

Цель работы — выявление влияния содержания, размеров и формы вводимых наполнителей на структуру КМ, которая определяет специфику поведения КМ с фторопластовой матрицей.

По данным работы [4], адсорбционное взаимодействие полимерных молекул с твердыми телами на границе раздела наполнитель—матрица уменьшает подвижность цепей, что приводит к изменению структуры граничного слоя и изменению температур, при которых в граничных слоях происходят термодинамические и структурные переходы. Снижение числа конформаций цепей в граничном слое также приводит к изменению его

структуры, что проявляется в изменении физико-химических и механических свойств слоя. Граничный слой характеризуется эффективной толщиной, с увеличением толщины слоя свойства его относительно быстро падают. Толщина слоя относительно небольшая, так как радиус действия межмолекулярных сил невелик. Согласно оценкам, проведенным в [4, 5], величина расстояния между частицами, при которой происходит ограничение подвижности макромолекул, а следовательно, увеличение жесткости системы, составляет не более 100 мкм.

Очевидно, что структура КМ определяется содержанием частиц наполнителя, их размером и взаимным расположением. Частицы наполнителя и полимера связаны силами межмолекулярного взаимодействия, определяющими площадь контакта и величину сближения частиц матрицы и наполнителя. Таким образом, основными структурными характеристиками, определяющими в значительной степени свойства КМ, являются площадь контакта наполнителя с матрицей и расстояние между частицами наполнителя.

Рассчитаем номинальную площадь контакта и расстояние между частицами наполнителя при изменении размеров частиц и содержания наполнителя в предположении сферичности частиц и их равномерного распределения в объеме. Важно, что частицы сферической формы имеют минимальное отношение площади к объему, т. е. частицы другой формы при той же площади контакта наполнителя с матрицей будут иметь больший объем и соответственно меньшее расстояние между частицами, что позволяет обеспечить лучшие условия для реализации максимальной прочности КМ. Поэтому, с точки зрения прочностных характеристик КМ, наполнение сферами теоретически является худшим вариантом, что подтверждается на практике.

Зерщиков Константин Юрьевич, генеральный директор.

E-mail: om@constanta-2.ru

Семенов Юрий Владимирович, заместитель генерального директора по производству, главный технолог.

E-mail: secret@constanta-2.ru

Статья поступила в редакцию 16 января 2014 г.

© Зерщиков К. Ю., Семенов Ю. В., 2014

По аналогии с [4], рассмотрим наполненные полимеры как систему, состоящую из частиц твердого тела с тонкими полимерными прослойками. Определим толщину прослоек, предполагая, что весь полимер находится в прослойке между сферами наполнителя, т. е. представляет собой оболочки вокруг частиц наполнителя, и не учитывая остающийся между сферами объем, который не превышает 1/6 объема прослоек. В реальности из-за различной формы частиц, неравномерности их распределения по размерам, различной степени деформации частиц матрицы технологический процесс получения КМ может меняться, но средние размеры прослоек при этом существенно не изменяются. Эти результаты можно использовать для качественного описания процессов наполнения и их влияния на свойства КМ. Заметим, что для свойств, характеризующих материалы, более важна величина отклонения прослоек от критического значения, при котором наблюдается резкое изменение свойств, а также факторы, приводящие к отклонению от критического значения.

Допустим, что полимер наполнен сферическими частицами диаметром 40 мкм в количестве 20 % по объему. Таким образом, в 1 см³ КМ содержится 0,2 см³ наполнителя и 0,8 см³ полимера.

Объем частицы в случае, если $2R = 40$ мкм: $V = 4\pi/3 \cdot R^3 = 4\pi/3 (2 \cdot 10^{-3})^3 = 3,35 \cdot 10^{-8}$ см³.

Количество частиц наполнителя в 0,2 см³: $n = 0,2 / (3,3 \cdot 10^{-8}) = 6 \cdot 10^6$ шт/см³.

Площадь поверхности частиц наполнителя в 1 см³: $S = 4\pi \cdot R^2 \cdot n = 4\pi(2 \cdot 10^{-3})^2 \cdot 6 \cdot 10^6 = 300$ см².

Если объем, занимаемый полимером, равен 0,8 см³, то толщина оболочки δ вычисляется из соотношения: $V = 0,8 = (4\pi/3 (R + \delta)^3 - 4\pi/3 \cdot R^3) n = \delta^3 + 3R\delta^2 + 3R^2\delta$, откуда $\delta = 14$ мкм, а значит, расстояние между частицами $a = 28$ мкм.

Предположим также, что при смешении не удастся разделить частицы наполнителя и образуются агломераты. Диаметр агломерата примерно из 50 частиц составляет около 120 мкм. При $2R = 120$ мкм, при наполнении 20 об. % $a = 80$ мкм и $S = 90$ см². Для агломератов еще большего размера при $2R = 400$ мкм, при наполнении 20 об. % $a = 320$ мкм и $S = 30$ см².

Если наполнение составляет 40 об. % и размер частиц 40 мкм, количество частиц в 0,4 см³: $n = 0,4 / (3,3 \cdot 10^{-8}) = 1,2 \cdot 10^7$, то $a = 14$ мкм и площадь поверхности частиц наполнителя в 1 см³: $S = 4\pi R^2 n = 4\pi(2 \cdot 10^{-3})^2 \cdot 1,2 \cdot 10^7 = 600$ см².

При $2R = 120$ мкм $a = 40$ мкм и $S = 200$ см².

При размере агломерата $2R = 400$ мкм $a = 140$ мкм и $S = 60$ см².

Проведенные расчеты (рис. 1) показывают, что в пределах размеров частиц или их агломератов до 150 мкм при 20 об. % наполнении и до 300 мкм

при 40 об. % наполнении размер прослойки составляет менее 100 мкм. Учитывая исходный средний размер частиц наполнителя, их полидисперсность и присутствие агломератов из-за возможного их объединения или неравномерного распределения, приведенные оценки размеров прослоек являются предельно возможными. Таким образом, можно с большой степенью достоверности принять, что и при 20, и при 40 об. % наполнении размер прослойки составляет менее 100 мкм. На размер прослойки могут влиять снижение подвижности макромолекул и упрочнение матрицы, т. е. интенсивность взаимодействия частиц наполнителя с матрицей зависит от степени наполнения (содержания наполнителя в КМ).

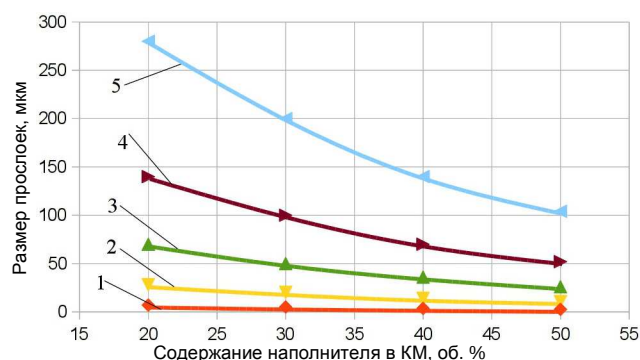


Рис. 1. Зависимость расстояния между частицами (размера прослоек) от содержания наполнителя при различном размере его частиц:
1 — 10 мкм; 2 — 40 мкм; 3 — 100 мкм;
4 — 200 мкм; 5 — 400 мкм

Увеличение степени наполнения практически не сказывается на расстоянии между частицами наполнителя небольшого размера. При небольшом (менее 10 %) наполнении рост модуля упругости КМ наблюдается только в случае, если частицы наполнителя имеют наноразмеры или близкие к ним размеры. Расстояния между частицами в этом случае будут меньше критического размера, что обеспечивает упрочнение матрицы.

Необходимо отметить резкое снижение площади контакта с ростом размеров частиц наполнителя (рис. 2), что не может не сказаться на интенсивности межмолекулярного взаимодействия наполнителя с матрицей, очень чувствительной к изменению площади контакта. Так, при увеличении размера частиц или агломератов с 40 до 400 мкм площадь контакта снижается на порядок вне зависимости от степени наполнения. В свою очередь, увеличение степени наполнения с 20 до 50 об. % закономерно приводит к росту площади контакта также в 2,5 раза. Следовательно, при оценке влияния параметров наполнения на свойства КМ следует учитывать степень наполнения.

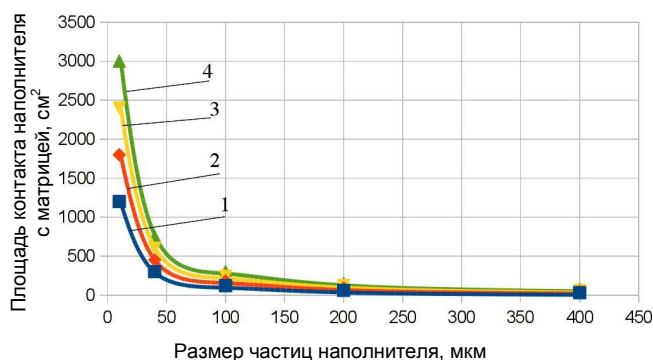


Рис. 2. Зависимость площади контакта наполнителя с матрицей от размера частиц наполнителя при различном содержании наполнителя (об. %): 1 — 20; 2 — 30; 3 — 40; 4 — 50

Полученные результаты объясняют хорошо известные факты снижения прочности и относительного удлинения при растяжении или сжатии с увеличением размера наполнителя, при которых снижается площадь контакта наполнителя с матрицей и растет расстояние между частицами, но не коррелируют с данными по влиянию содержания наполнителя в матрице на прочностные характеристики КМ.

В [6] показано, что в дисперсно-упрочненных КМ нагрузку воспринимает матрица. Поэтому снижение деформационно-прочностных показателей с ростом содержания наполнителя можно, по аналогии с [7], объяснить уменьшением площади матрицы, воспринимающей нагрузку.

Для проверки справедливости этого вывода надо оценить изменение площади матрицы при увеличении содержания и размеров частиц наполнителя. Если рассматривать элементарный куб объемом 1 см^3 , то в его сечении площадью 1 см^2 будет находиться $n(d + \delta)$ частиц наполнителя, усредненная площадь которых $n(d + \delta) \cdot \pi d^2 / 4$. Тогда площадь матрицы в данном сечении $S = 1 - n(d + \delta) \cdot \pi d^2 / 4$.

Расчеты показывают, что площадь матрицы не зависит от размера частиц наполнителя и снижается в 3 раза с увеличением содержания наполнителя с 20 до 50 об. %. Таким образом, на прочность и пластичность КМ более сильное влияние оказывает уменьшение площади матрицы, воспринимающей нагрузку с ростом содержания наполнителя, чем увеличение площади контакта наполнителя с матрицей и снижение расстояния между частицами наполнителя.

Приведенные расчеты показывают, что полидисперсность частиц наполнителя в определенных пределах не является дефектом или негативным фактором, важно, чтобы размеры частиц или агломератов не превышали величин, за которыми следует резкое снижение площади контакта наполнителя с матрицей и увеличение величины прослойки выше критических значений.

По аналогии с предыдущим, рассчитаем толщину прослоек при наполнении полимера волокнами диаметром $d = 10 \text{ мкм}$ и максимальной длиной $l = 5 \text{ мм}$.

Примем наполнение волокном 20 об. %, тогда объем элементарного волокна: $V = \pi d^2 / 4 \cdot l = \pi (1 \cdot 10^{-3})^2 / 4 \cdot 0,5 = 4 \cdot 10^{-7} \text{ см}^3$.

Количество волокон в 1 см^3 смеси $n = 0,2 / (4 \cdot 10^{-7}) = 5 \cdot 10^5 \text{ шт/см}^3$.

Объем прослоек без учета торцов волокон при их равномерном распределении рассчитывается из соотношения $V = 0,8 = \pi \cdot l / 4 ((d + \delta)^2 - d^2)$ или $\delta^2 + 2d\delta = 4 \cdot 10^{-6}$. Это верно при толщине оболочки $\delta = 12 \text{ мкм}$, соответственно расстояние между волокнами составит $a = 24 \text{ мкм}$. Номинальная площадь контакта частиц наполнителя с матрицей в 1 см^3 : $S = \pi d n l = \pi (1 \cdot 10^{-3}) \cdot 5 \cdot 10^5 \cdot 0,5 = 800 \text{ см}^2$.

Хаотическое расположение волокон, имеющееся в КМ, не изменит ситуацию с точки зрения характера и интенсивности взаимодействия волокон с матрицей, так как расстояния не могут быть принципиально иными. Размеры прослоек могут измениться лишь при образовании агломератов волокон (пачек) или частиц матрицы в процессе изготовления. Неравномерность распределения волокон или частиц матрицы в конечном итоге также сводится к образованию агломератов большего размера и увеличению полидисперсности с соответствующим увеличением расстояния между агрегатами.

Допустим, что из волокон образуются агломераты. Агломерат, имеющий диаметр в сечении примерно $d = 100 \text{ мкм}$, включает примерно 100 элементарных волокон.

Толщина прослоек рассчитывается по аналогии с предыдущим: $a = 240 \text{ мкм}$ и $S = 80 \text{ см}^2$.

При наполнении 40 % по объему и размере волокна $10 \times 5000 \text{ мкм}$ имеем $a = 12 \text{ мкм}$ и $S = 1500 \text{ см}^2$, а для агломератов волокон размером примерно $100 \times 5000 \text{ мкм}$ — $a = 220 \text{ мкм}$ и $S = 150 \text{ см}^2$.

Зависимость усредненного расстояния между волокнами от их содержания и размера (рис. 3) аналогична рассмотренной ранее зависимости для частиц сферической формы. То же можно сказать и о влиянии вышеперечисленных факторов на изменение площади контакта волокон с матрицей.

Приведенные расчеты показывают, что не рекомендуется применять наполнители с размером частиц более 200 мкм , а волокон диаметром более 100 мкм и/или препятствовать образованию агломератов частиц соответствующего размера — размер прослойки становится выше либо близким к критическому размеру (100 мкм), т. е. отсутствует эффект упрочнения матрицы. Кроме того, площадь контакта наполнителя с матрицей резко

уменьшается, что приводит к снижению прочности связи частиц с матрицей.

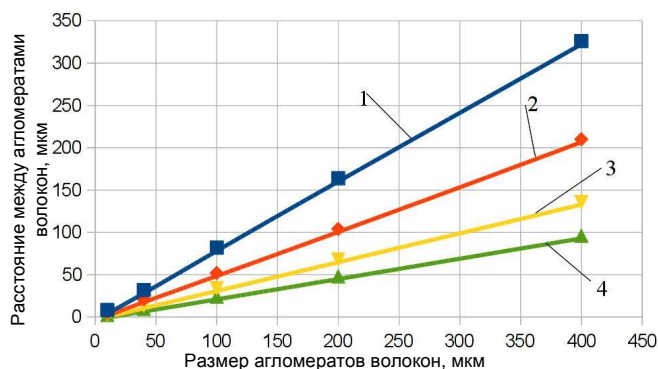
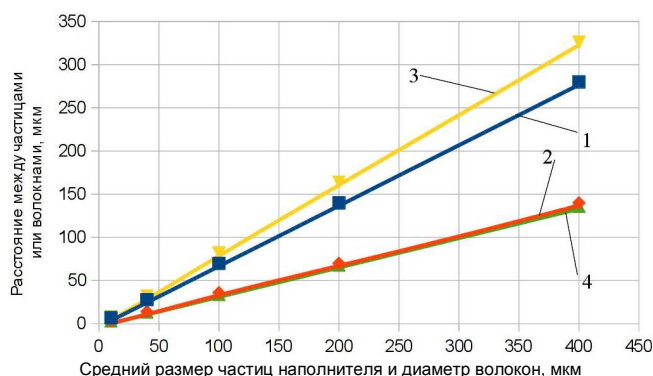


Рис. 3. Зависимость расстояния между агрегатами волокон от их размера при различном содержании волокон (об. %):
1 — 20; 2 — 30; 3 — 40; 4 — 50

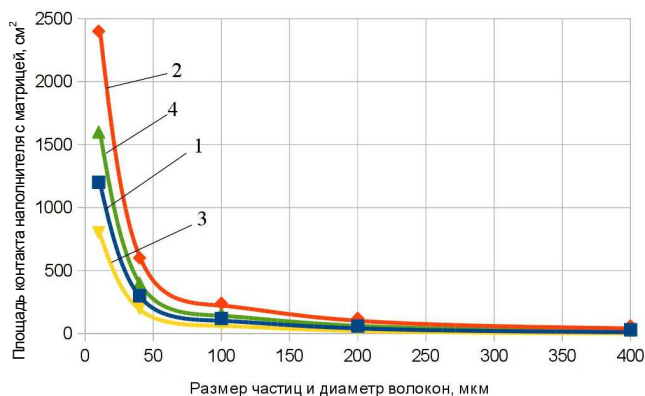
Величина 100 мкм является ориентировочной, и ее более точное значение можно определить, оценивая интенсивность взаимодействия наполнителя с матрицей. Так, по данным [4], толщина граничных слоев, в которых наблюдается изменение плотности упаковки, например ПС и ПММА, составляет 2 и 3 мкм на подложке с низкой поверхностной энергией (фторопласт) и 30 и 60 мкм соответственно на подложке с высокой поверхностной энергией (кварц). Возможно поэтому эффект упрочнения дисперсными наполнителями в КМ на основе фторопласта проявляется в меньшей степени, чем в КМ с матрицами, имеющими более высокую поверхностную энергию.

Оценим влияние формы частиц наполнителя на вышеуказанные показатели, определяющие деформационно-прочностные свойства КМ. Сравнение расчетных величин показывает (рис. 4, а) практически одинаковые значения величин прослоек в КМ, содержащих частицы или волокна. Из сравнения площадей контакта видно, что при одинаковом наполнении частицами или волокнами площадь контакта волокон несколько меньше (рис. 4, б). Следовательно, не должно наблюдаться значительное расхождение физико-механических свойств КМ с наполнителями различной формы. Тем не менее отмечается [6, 7], что поведение дисперсно-наполненных КМ при введении частиц или волокон отличается. Наблюдаемое на практике большее упрочнение КМ, содержащих волокна, по сравнению с КМ, содержащими частицы, несмотря на то, что эффект армирования при хаотическом расположении волокон отсутствует и длина волокон меньше критической, можно объяснить либо влиянием формы частиц на распределение напряжений внутри КМ под нагрузкой, либо различным распределением по размерам агрегатов в КМ, содержащих частицы квазисферической и

волокнистой форм, т. е. отсутствие крупных агрегатов волокон резко увеличивает площадь контакта и снижает расстояния между волокнами, что увеличивает их взаимодействие с матрицей и обеспечивает упрочнение КМ.



а



б

Рис. 4. Зависимость расстояния между частицами или волокнами (а) и площади контакта наполнителя с матрицей (б) от размера частиц или диаметра волокон при различном содержании наполнителя:

1 — квазисферические частицы, содержание 20 об. %; 2 — квазисферические частицы, содержание 40 об. %; 3 — волокна, содержание 20 об. %; 4 — волокна, содержание 40 об. %

Полученные расчетные зависимости позволяют связать характеристики наполнения (размер, форма и содержание частиц наполнителя) с параметрами структуры КМ: расстоянием между частицами и площадью контакта наполнителя с матрицей, которые, по мнению авторов, в значительной степени определяют физико-механические свойства материала. Подтверждением этого вывода являются результаты термомеханических исследований КМ на основе фторопласта. Исследования проводились путем пенетрации индентора диаметром 2 мм в спеченную таблетку КМ под нагрузкой 10 Н при скорости нагрева 4 град/мин. На рис. 5 приведена зависимость температуры размягчения КМ от расстояния между частицами. Из рис. 5 видно, что уменьшение расстояния между частицами приводит к повышению температуры размягчения, что

подтверждает факт снижения подвижности макромолекул вблизи частиц наполнителя. На рис. 6 приведена зависимость температуры размягчения КМ, содержащего квазисферические частицы с размером частиц порядка 250 мкм, от содержания наполнителя. Наблюдается равенство температур размягчения КМ с различным содержанием наполнителя. Толщина прослоек в КМ, наполненных квазисферическими частицами размером 250 мкм, при содержании наполнителя 20, 30 и 40 об. % составляет, соответственно, 176, 136 и 110 мкм (см. рис. 6). Таким образом, увеличение размеров прослоек при изменении содержания наполнителя не изменяет температуру размягчения в том случае, если расстояние между частицами превышает величину, при которой сказывается ограничение сегментальной подвижности.

Выводы

1. Установлено влияние размеров частиц наполнителя, их количества и формы на параметры структуры КМ, определяющие его физико-механические свойства.
2. Подтверждены экспериментально наблюдаемые факты снижения прочности и пластичности фторопластовых КМ с ростом содержания наполнителя и размеров частиц, а также снижения ползучести под нагрузкой и влияния формы частиц на прочностные характеристики КМ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Горяинова А. В., Божков Г. К., Тихонова М. С. Фторопласты в машиностроении. — М.: Машиностроение, 1971. — 233 с.

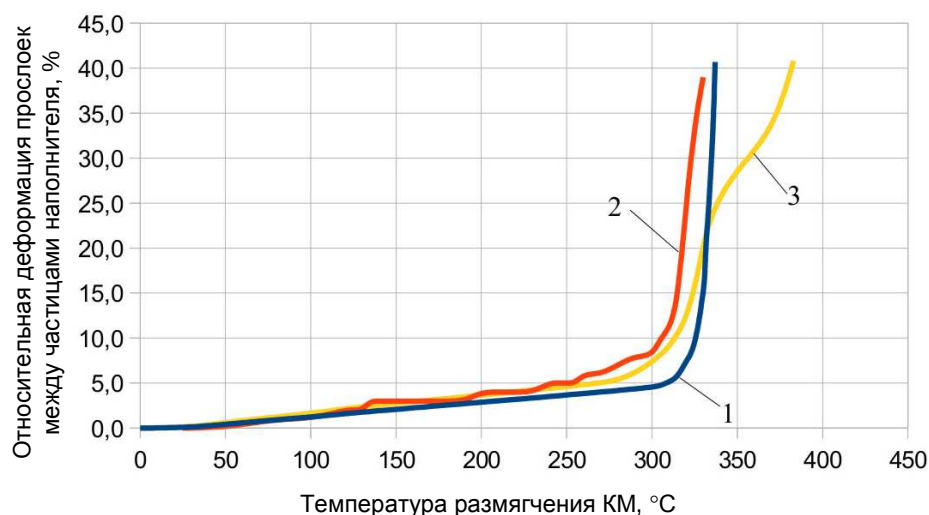


Рис. 5. Зависимость температуры размягчения КМ, содержащих частицы квазисферической формы, от относительной деформации прослоек между частицами при наполнении 20 об. %:

1 — максимальный размер прослоек 25 мкм; 2, 3 — максимальный размер прослоек 200 мкм;
2 — частицы квазисферической формы, 3 — волокна длиной 5 мм

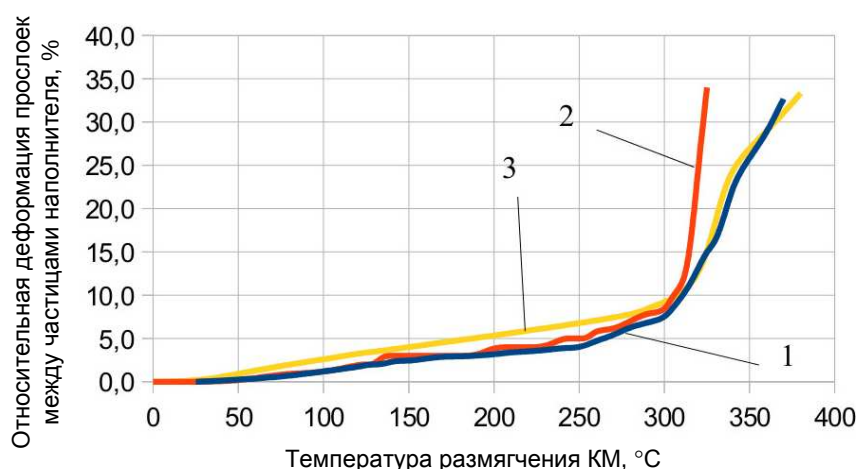


Рис. 6. Зависимость температуры размягчения КМ, содержащих частицы квазисферической формы размером не более 250 мкм, от относительной деформации прослоек между частицами при различном содержании наполнителя (об. %):

1 — 20; 2 — 30; 3 — 40

2. Истомин Н. П., Семенов А. П. Антифрикционные свойства композиционных материалов на основе фторполимеров. — М.: Наука, 1981. — 146 с.
3. Пугачев А. К., Росляков О. А. Переработка фторопластов в изделия. — Л.: Химия, 1987. — 168 с.
4. Липатов Ю. С. Физическая химия наполненных полимеров. — М.: Химия, 1977. — 304 с.

5. Плюдеман Э. Поверхности раздела в полимерных композитах. / Под ред. Э. Плюдемана. — М.: Мир, 1978. — 294 с.
6. Композиционные материалы. Справочник. Под ред. В. В. Васильева, Ю. М. Тарнопольского. — М.: Машиностроение, 1990. — 512 с.
7. Баженов С. П., Берлин А. А., Кульков А. А., Ошмян В. Г. Полимерные композиционные материалы. Интеллект. — г. Долгопрудный, 2010. — 352 с.

Influence of dimensions, form and content of fillers on structure of dispersion filled polytetrafluorethylene composites

K. Yu. ZERSHCHIKOV, Yu. V. SEMENOV
Constanta-2 Ltd, Volgograd, Russia

There are considered characteristics of fillers (dimensions, form and content of particles and fibers) that influence on composite structure parameters: distance between parts (fibers) and contact area of filler with matrix at the presence in composite weak interaction between filler and matrix.

Keywords: composite materials, fluoroplastic matrix, interaction between filler and matrix, thickness of layer, polytetrafluorethylene.