

УДК 541.64:539.3

© 1990 г. А. Ю. Шаулов

О ТРИБОМЕХАНИЧЕСКИХ ЭФФЕКТАХ В ДИСПЕРСНО-НАПОЛНЕННЫХ ПОЛИМЕРАХ

Рассмотрена взаимосвязь упругодеформационных свойств дисперсно-наполненных полимеров с граничными взаимодействиями между наполнителем и связующим. Обсужден вклад адгезионной и механической составляющей коэффициента трения между ними в изменение модуля Юнга материала при наполнении. Трибомеханические эффекты могут наблюдаться в немодифицированных дисперсно-наполненных полимерах, в композитах с межфазной модификацией вязкой жидкостью, а также в композитах с антиадгезивом. Экспериментально реализована модель дисперсно-наполненных полимеров с нулевой адгезией или идеальным проскальзыванием между компонентами.

Изменение упругодеформационных свойств материала при введении в полимер дисперсного наполнителя с модулем упругости, существенно большим модуля упругости полимера, в значительной мере определяется силой взаимодействий между ними [1, 2]. Эти взаимодействия проявляются в процессе нагружения, когда частицы наполнителя испытывают нормальное напряжение на отрыв на полюсах и сдвиговые нагрузки на экваториальных участках, являющихся поверхностью скольжения между полимером и наполнителем. Основываясь на этом, внутреннее трение в композите можно скоррелировать с его механическими свойствами.

В качестве параметров, отражающих граничные взаимодействия между наполнителем и связующим, могут служить коэффициент усиления E_p^u/E_p^n (E_p^u и E_p^n — модули Юнга композита и полимера соответственно) и величина разрывного удлинения композита, которая зависит не только от свойств связующего, но и условий деформирования его в материале. В свою очередь эти параметры могут быть связаны с коэффициентом трения между компонентами смеси [2, с. 205; 3].

Сдвиговая прочность контактирующих пар определяется нормальным напряжением на поверхности раздела и коэффициентом трения между ними $\sum f$ [4]. В случае дисперсно-наполненного полимера нормальное напряжение зависит от физической и химической усадки связующего в процессе формования материала [4] и усилия пуассоновского сжатия в экваториальных участках частиц наполнителя при растяжении композита [5].

В соответствии с молекулярно-механической теорией $\sum f$ является суммой, состоящей из коэффициента трения, определяемого адгезионными взаимодействиями f_a , и коэффициента трения, отражающего механические зацепления между контактирующими парами f_m [5].

$$\sum f = f_a + f_m \quad (1)$$

Следовательно, сдвиговая прочность межфазной границы в композите и упругие свойства материала связаны не только с химической, но и физической структурой поверхности наполнителя.

Принято считать, что величина модуля упругости композита зависит только от силы адгезии между наполнителем и связующим и может меняться в пределах от значений при идеальной [6] до значений при нулево-

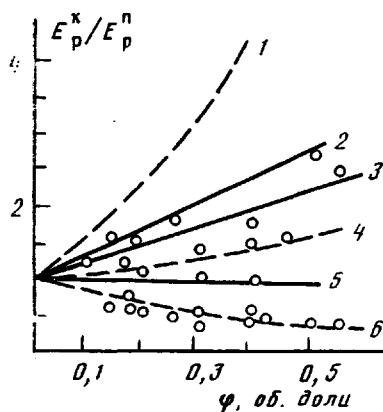


Рис. 1. Зависимость коэффициента усиления композитов от степени наполнения: 1 – теоретическая зависимость для смеси с идеальной граничной связью [6]; 2 – смеси ПЭВП + каолин; 3 – смеси ПЭВП+мел; 4 – штриховая линия – теоретическая зависимость для случая нулевой адгезионной прочности и конечного значения коэффициента трения [3]: точки – смеси ПЭВП + стеклосфера; 5 – смеси ПЭВП + фторопласт; 6 – штриховая линия – теоретическая зависимость для случая нулевой адгезии [7] и идеального проскальзывания [3]: точки отражают композиты ПЭВП+каолин, ПЭВП+мел, ПЭВП+стеклосфера, ПЭВП+фторопласт, в которые был введен жидкий модификатор КЭП-2 (2 вес. %)

вой адгезии [7], когда упругие свойства композита определяются лишь сечением полимера.

Однако в работе [3] методом математического моделирования удалось рассчитать зависимость коэффициента усиления от степени наполнения φ при идеальной связи между компонентами смеси, идеальном взаимном проскальзывании, а также для промежуточного случая – нулевой адгезионной прочности при конечном значении коэффициента трения, тем самым по сути разделить вклады f_a и f_m в модуль упругости композита.

Экспериментальный анализ этих выводов и изучение влияния физической природы поверхности наполнителя на упругие свойства и деформационные характеристики композитов проведен на смесях с наполнителями, отличающимися в одном случае силой адгезии (каолин, мел) [8], а в другом – величиной коэффициента трения по отношению к связующему (стеклосфера, фторопласт) [9]. Методика приготовления и испытания образцов описаны ранее [3, 10–13].

Сравнение полученных экспериментальных данных с теоретическими зависимостями коэффициентов усиления от степени наполнения для случаев идеальной связи (рис. 1, кривая 1) [6], нулевой адгезионной прочности при сохранении граничного трения ($\sum f \approx f_m$) (рис. 1, кривая 4) [3] и нулевой адгезии [7] или близкой к ней зависимости, полученной на основе модели идеального проскальзывания (рис. 1, кривая 6) [3] дает возможность оценить влияние свойств наполнителя на модуль упругости композита и вклад адгезионной и механической составляющей коэффициента трения в упругие свойства материала.

На примере смесей ПЭ со стеклосферами и дисперсным фторопластом, для которых $f_a \approx 0$, а f_m имеет различные по отношению к связующему значения ($f_m^{ct} > f_m^{ft}$) [9], видно влияние этого параметра на коэффициенты усиления и характер зависимости $(E_p^x/E_p^n) - \varphi$ (дисперсный фторопласт, обладающий большим модулем упругости, чем ПЭВП, в этом случае играет роль жесткого наполнителя, что проявляется в низких значениях ε_p^x (рис. 1, кривые 4, 5).

Вместе с тем, однако, вариация физической и химической природы наполнителя не позволяет получить композит, в котором в соответствии с моделью идеального проскальзывания, полностью отсутствовали бы гравитационные взаимодействия со связующим.

Экспериментальное решение этой задачи было осуществлено с помощью метода межфазной модификации, согласно которому введение на границу раздела между наполнителем и связующим промежуточного слоя третьей компоненты позволяет устранить контактные взаимодействия между ними [10, 11].

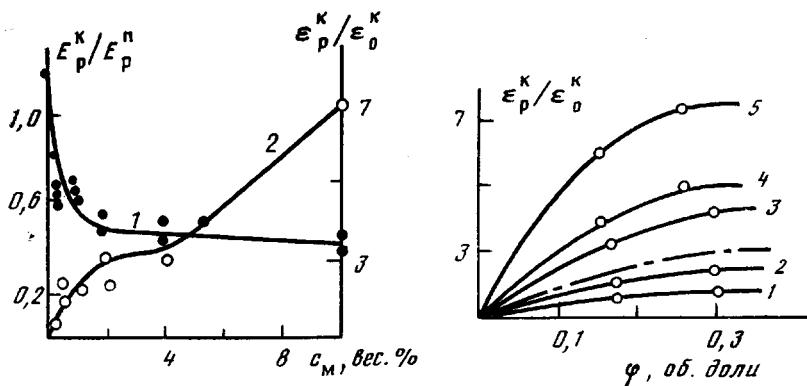


Рис. 2

Рис. 3

Рис. 2. Зависимость коэффициента усиления (1) и отношения разрывного удлинения модифицированных и исходных композитов (2) от концентрации модификатора (смеси ПЭВП+стеклосфера, $\varphi=0,4$)

Рис. 3. Зависимость отношения разрывного удлинения модифицированных и исходных композитов от степени наполнения и концентрации модификатора: ПЭВП+стеклосфера+КЭП-2 (1-3) при содержании последнего 1 (1); 2 (2); 5% (3); сверхвысокомолекулярный ПЭ+мел+КЭП-2 (4, 5) при содержании последнего 10 (4) и 20% (5). Штрихпунктирная линия – теоретическая зависимость для случая нулевой адгезии [7]

В качестве промежуточного слоя в данном случае была использована химически инертная по отношению к компонентам смеси вязкая жидкость, введение которой резко уменьшает значение модуля Юнга композита (рис. 2). Зависимость коэффициента усиления от степени наполнения при этом не зависит от свойств наполнителя и описывается уравнением Нильсона, полученным для случая нулевой адгезии [7] (рис. 1, кривая 6).

$$E_p^K/E_p^N = 1 - \varphi^2 \quad (2)$$

Этот результат свидетельствует о том, что внесение на границу раздела жидкой прослойки приводит не только к устраниению адгезионных взаимодействий между наполнителем и связующим, но и к уменьшению механического коэффициента трения.

Другим проявлением нарушения граничных взаимодействий является увеличение разрывного удлинения модифицированных композитов из-за уменьшения сдвиговых напряжений на межфазной поверхности и облегчения процессов пластического течения полимера при нагружении (рис. 3).

Эффект «смазки» особенно отчетливо виден из сравнения относительного удлинения композитов при использовании модификаторов, находящихся в различном фазовом состоянии и обладающих различной вязкостью при комнатной температуре (таблица). Межфазная модификация вязкой жидкостью введением малых ее количеств позволяет тонко регулировать граничное трение в композите даже при отсутствии между наполнителем и связующим адгезионных взаимодействий, что может наблю-

Разрывное удлинение композитов с различными межфазными модификаторами (ПЭВП+40 об.% мела, $c_m = 2$ вес.% от наполнителя)

Модификатор	Состояние модификатора при 20°	$\epsilon_p^K/\epsilon_0^K$
ПС ($T_c=120^\circ$)	Стеклообразное	1
Дивинилстирольный блок-сополимер ДСТ-30 ($T_c=-60^\circ$)	Высокоэластичное	1
Полиэтиленгликоль ($M=3000$, $T_{пл}=56-59^\circ$)	Твердое	1
Полиэтиленгликоль ($M=600$, $T_{пл}=17-23^\circ$)	Пастообразное	3,6
Блок-соилигомер КЭП-2 оксикарбоногранолексана и оксиэтилена	Жидкое	3,5

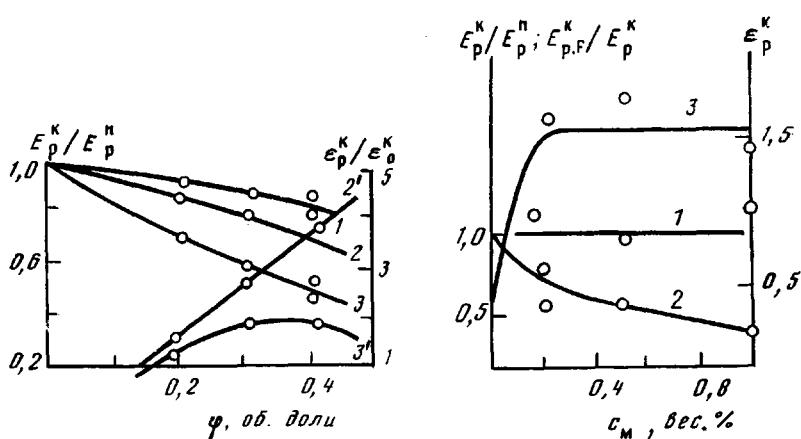


Рис. 4

Рис. 5

Рис. 4. Зависимость коэффициента усиления (1-3) и отношения разрывного удлинения модифицированных и исходных композитов ($2'$, $3'$) от степени наполнения при различных концентрациях модификатора (смеси ПЭВП+фторопласт). Содержание КЭП-2 0 (1, 1'), 1 (2, 2') и 2 вес.% (3, 3')

Рис. 5. Зависимость коэффициента усиления исходных смесей (1) модуля упругости композитов при нагрузке, составляющей 70% от предельной (2), и их разрывного удлинения (3) от концентрации модификатора КЭП-2 (смеси ПС+мел, $\varphi=0,4$)

даться по уменьшению E_p^K и увеличению ϵ_p^K при использовании в качестве наполнителя фторопласта, обладающего очень низким коэффициентом трения в паре с ПЭ (рис. 4).

Следствием нарушения контактных взаимодействий в композите является также и другая особенность — дальнейшее увеличение ϵ_p^K при концентрациях модификатора, существенно превышающих ту, при которой реализуется модель идеального проскальзывания (рис. 2). Наблюданное увеличение ϵ_p^K связано, видимо, с тем, что при больших толщинах межфазной прослойки заметно облегчается деформация связующего вблизи поверхности наполнителя. Подчеркнем, что увеличение ϵ_p^K не связано с пластификацией полимера, что следует из отсутствия влияния модификатора при этих концентрациях на модуль упругости и степень кристалличности связующего, а также из измерений тепловых эффектов при проверке взаимной растворимости модификатора и полимера.

Трибомеханические эффекты в хрупких дисперсно-наполненных полимерах могут наблюдаться и при нанесении на поверхность наполнителя молекулярных слоев антиадгезива. В этом случае модуль Юнга остается неизменным, а при нагрузке, составляющей 60–70% от разрывной, когда происходит отслоение связующего от поверхности наполнителя, наблюдается падение модуля упругости и увеличение ϵ_p^K , сопровождающееся нехрупким разрушением материала [12]. Этот эффект рассмотрен на примере смесей ПС с мелом, обработанным жидким модификатором (рис. 5).

Влияние граничного слоя на упругие свойства композитов являются одним из наиболее вероятных механизмов, объясняющих наблюдаемые эффекты. Однако реальная картина сложней, так как могут иметь значение одновременно и другие факторы, влияющие на свойства материала, например изменение напряженно-деформационного состояния связующего в окрестности частиц жидкого модификатора, распределенного по поверхности наполнителя.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Промышленные полимерные композиционные материалы/Под ред. Ричардсона М. М., 1980. С. 472.
2. Липатов Ю. С. Физическая химия наполненных полимеров. Киев, 1977. С. 276.
3. Кинчинац Н. А., Ляпунова М. А., Маневич Л. И., Ошмян В. Г., Шаулов А. Ю. // Механика композитных материалов. 1986. № 2. С. 231.

4. Крагельский И. В., Добычин М. Н., Комбалов В. С. Основы расчетов на трение и износ. М., 1977. С. 526.
5. Nielsen L. E., Lewis T. // J. Polymer Sci. A-2. 1969. V. 7. № 10. P. 1705.
6. Kerner E. H. // Proc. Phys. Soc. 1956. V. 69. № 440. P. 808.
7. Nielsen L. E. // J. Appl. Polymer Sci. 1966. V. 10. № 1. P. 97.
8. Dolarova-Svekhlova V. // J. Macromolec. Sci. Phys. 1982. V. 21. № 2. P. 234.
9. Крагельский И. В., Виноградов И. Э. Коэффициенты трения. М., 1962. С. 220.
10. Шаулов А. Ю., Ляпунова М. А. // Докл. АН СССР. 1988. Т. 303. № 6. С. 1424.
11. Шаулов А. Ю., Ляпунова М. А., Иванов Л. С. // Пласт. массы. 1988. № 7. С. 18.
12. Sahu S., Broutman L. J. Разрушение и усталость/Под ред. Браутмана Л. М., 1978. С. 50.

Институт химической физики
им. Н. Н. Семенова АН СССР

Поступила в редакцию
23.10.89

A. Yu. Shaulov

ON TRIBOMECHANICAL EFFECTS IN DISPERSIVE-FILLED POLYMERS

Summary

The correlation between the strain-elastic properties of dispersive-filled polymers and filler-binder boundary interactions is described. The contribution of the adhesional and mechanical components of the coefficient of friction between them into the Young modulus of a material under filling is discussed. Tribomechanical effects can be observed in nonmodified dispersive-filled polymers, in compositions characterizing by the interphase modification with a viscous liquid and in compositions with antiadhesive. The model of dispersive-filled polymers with zero adhesion or ideal slipping between components has been experimentally realized.