

УДК 541.64:539.3

ВОССТАНОВЛЕНИЕ ФОРМЫ В ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТАХ С УПЛОТНЯЮЩИМСЯ НАПОЛНИТЕЛЕМ

© 2003 г. В. А. Белошенко, Я. Е. Бейгельзимер, А. П. Борзенко,
В. Н. Варюхин, Ю. В. Возняк

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина Национальной академии наук Украины
83114 Донецк, ул. Р. Люксембург, 72

Поступила в редакцию 17.05.2002 г.
Принята в печать 07.10.2002 г.

Исследовано восстановление формы при нагревании деформированных пористых полимеров и композитов. В качестве полимерной матрицы использованы эпоксидный полимер, сверхвысокомолекулярный ПЭ, ПП. Наполнитель – углеродный материал с различной насыпной плотностью. Обнаружен нетрадиционный эффект памяти формы, сопровождающийся увеличением объема. Разработана физическая модель, объясняющая указанный эффект и определяющая границы области его реализации. Предложены технологические схемы формирования рассматриваемого эффекта, позволяющие получать изделия различной конфигурации.

ВВЕДЕНИЕ

Восстановление формы (термоусадка) ориентированных полимеров изучали во многих работах применительно к изготовлению изоляционных, конструкционных и упаковочных материалов и изделий. В подавляющем большинстве случаев для этого используют аморфно-кристаллические [1, 2], реже – аморфные [3] или сетчатые [4] полимеры. Выбор исходной композиции, температуры деформирования и степени вытяжки позволяют в определенной мере изменять их усадочные характеристики. Дополнительные возможности регулирования этих свойств дают методы химической или физической модификации указанных полимеров [2, 5], а также создание смесевых композитов на их основе [6].

Общим для рассмотренных объектов является то, что восстановление первоначальной формы происходит без существенного изменения объема. В то же время при решении ряда технических задач возникает необходимость в изделиях, необратимо увеличивающих свой объем при нагревании, особенно, если этот процесс осуществляется в заданном направлении. Материалом для получения таких изделий может быть полимер или полимерный композит с высокой исходной пористостью, позволяющий реализовать значи-

тельную деформацию, приводящую к его уплотнению. В этом случае при нагревании следует ожидать восстановления (увеличения) объема при раскрытии залеченных при деформировании микропустот. Величина эффекта и характер его проявления определяются различными факторами: упруго-деформационными свойствами материала, схемой напряженного состояния, температурно-силовым режимом деформирования и т.д.

В настоящей работе в качестве объектов исследования с предполагаемым эффектом памяти формы взяты композиции на основе сетчатого и аморфно-кристаллических полимеров и уплотняющегося наполнителя.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследовали композиты на основе эпоксидного полимера, сверхвысокомолекулярного ПЭ, ПП 21060, наполненные порошкообразным углеродным материалом. Эпоксидные полимеры получали отверждением изометилтетрагидрофталевым ангидридом композиций из сложного диглицидилового эфира фталевой или гидрофталевой кислоты и блок-олигомера из алифатической эпоксидной смолы и кислого олигоэфира [4]. Такой эпоксидный полимер обладает высокой деформативной способностью и удобным для практического применения интервалом температур стеклования $T_c = 50\text{--}80^\circ\text{C}$. В качестве углеродного материала

E-mail: bel@hpress.dipt.donetsk.ua (Белошенко Виктор Александрович).

использовали терморасширенный графит (ТРГ) с объемной плотностью $\rho = 0.02 \text{ г}/\text{см}^3$. Для сравнения брали также литейный графит (ЛГ), $\rho = 2 \text{ г}/\text{см}^3$ и углерод со структурой, близкой к структуре фуллерена С₈₀ (СФ), $\rho = 0.3 \text{ г}/\text{см}^3$. ТРГ [7] получали при взаимодействии ЛГ с серной кислотой в присутствии хромовой кислоты с последующей отмычкой до pH водной вытяжки, равной 6.5–7, и сушкой при 105°C до постоянной массы. Высушенный окисленный графит подвергали термоудару при 1000°C в течение 3 мин, что достаточно для удаления воды из межплоскостного пространства. СФ получали химическим синтезом по методике [8], где в качестве исходного реагента использовали дифенил при взаимодействии его с двууглеродными остатками. Генерацию последних осуществляли в реакции пентахлорэтана в эвтектическом сплаве хлоридов алюминия и натрия в присутствии меди в качестве восстановителя.

Образцы для исследований готовили смешением компонентов эпоксидной композиции или порошков полиолефинов с углеродным материалом в необходимом соотношении. В дальнейшем наполненную эпоксидную композицию отверждали в соответствующих формах, а полученные заготовки деформировали одноосным давлением в цилиндрической пресс-форме, радиальным обжатием гидростатическим давлением или дорнованием в цилиндрической пресс-форме. Деформирование осуществляли в высокоэластичном состоянии с последующим охлаждением под нагрузкой до температуры ниже температуры стеклования. Гидростатическое давление до 250 МПа создавали в контейнере высокого давления с использованием установки насосного типа [9]. При этом полимерную заготовку изолировали от жидкости эластичной оболочкой и помещали в устройство, исключающее давление на торцы. Таким образом, получались изделия в виде прутков, втулок или дисков диаметром до 20 мм.

Смесевые композиции из порошков полиолефинов и ТРГ подвергали плавлению в цилиндрических пресс-формах при одноосном давлении 25 МПа с последующей кристаллизацией. Деформирование полученных заготовок проводили в этих же пресс-формах одноосным давлением при $T = 0.9T_{\text{пп}}$ полимера с последующим охлаждением под нагрузкой до комнатной температуры. В результате получали образцы в виде прутков диаметром до 20 мм.

Степень деформации ϵ рассчитывали по формулам $\epsilon = \frac{l_{\text{n}} - l}{l_{\text{n}}} \times 100\%$ (для прутков) и $\epsilon = \frac{d - d_{\text{n}}}{d} \times 100\%$ (для втулок). Здесь $l_{\text{n}}, d_{\text{n}}$ – соответственно начальная длина или внутренний диаметр полимерной заготовки; l, d – эти же параметры после деформирования.

Восстановление формы осуществляли путем нагревания образцов в свободном состоянии с выдержкой при фиксированных температурах. Изменение размеров определяли после охлаждения до комнатной температуры.

Изучение микроструктуры и микрофотографирование выполняли на оптическом микроскопе в отраженном свете. Для количественного анализа микроструктуры ее изображение фиксировали электронной цифровой камерой, а результаты обрабатывали с помощью прикладного пакета "Image-Tool" и программ "Sigma Plot" и "Excel".

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Поведение отверженных эпоксидных композиций при деформировании в значительной степени определяется типом и содержанием наполнителя. Как и следовало ожидать, разрушение образцов матричного полимера, а также эпоксидных полимеров, наполненных ЛГ, происходит уже при незначительных ϵ . Иными словами, при выбранных схемах нагружения указанные материалы не представляют практического интереса с точки зрения формирования и реализации эффекта памяти формы.

ТРГ, обладая хорошей прессуемостью, позволяет достигать больших деформаций при получении компактной заготовки. Однако последующее ее нагревание не вызывает восстановления первоначальных размеров. В то же время для системы эпоксидный полимер–ТРГ при определенных концентрациях ТРГ получается композит, который не только хорошо деформируется, но и обладает способностью к полному восстановлению формы, происходящему при нагревании до $T \geq T_c$.

На рис. 1 приведены результаты исследования цилиндрических прутков, деформированных сжатием в пресс-форме. Нагревание таких образцов в свободном состоянии приводит к увеличению длины при сохранении диаметра. Обращает на себя

внимание величина эффекта: значения $\Delta l/l$ или $\Delta V/V$ достигают 45%. Оптимальный интервал концентраций ТРГ составляет 6–8 мас.%; при уменьшении ε он расширяется в сторону больших концентраций.

С учетом отмеченного факта выполнены исследования термоусадки на образцах в виде втулок. Установлено, что при содержании ТРГ в композите 6 мас. % возможна деформация трубчатого образца до 60%. При последующем его нагревании в свободном состоянии внутренний диаметр уменьшается до исходного значения. При этом внешний диаметр и длина остаются неизменными.

Гидростатическое обжатие при давлениях 50–100 МПа цилиндрических образцов с зафиксированными концами позволило получить изделия в виде прутков, которые при нагревании увеличивают диаметр, сохраняя длину. Из таких прутков легко могут быть изготовлены диски с радиальным увеличением объема.

В исходном состоянии композит с содержанием ТРГ 6 мас. % обладает двухфазной структурой с четким межфазным разделением (рис. 2а). На приведенных микрофотографиях темная фаза соответствует ТРГ, светлая – эпоксидному полимеру. Деформация одноосным нагружением с последующим восстановлением формы образца приводит к измельчению структурных элементов. Размер, форма и расположение частиц наполнителя отличаются от таковых в исходном образце. Многократное (до 10 раз) нагружение по схеме одноосная деформация в пресс-форме – нагревание до $T > T_c$ в свободном состоянии не нарушает целостность образцов и не вызывает заметных повреждений. Полностью сохраняется способность к восстановлению формы – она по-прежнему достигает 100%. В то же время микроструктура материала, претерпевшего такое воздействие (рис. 2б), еще более отличается от исходной.

Количественные изменения, происходящие в структуре композита эпоксидный полимер–ТРГ, хорошо прослеживаются по гистограммам распределения частиц ТРГ по размерам (рис. 3). Деформация и последующее нагревание уменьшают количество темной фазы по площади шлифа с 56 до 50%, уменьшают средний размер d частиц ТРГ с 395 до 261 мкм и делают распределение частиц по размерам более однородным. После 10 цик-

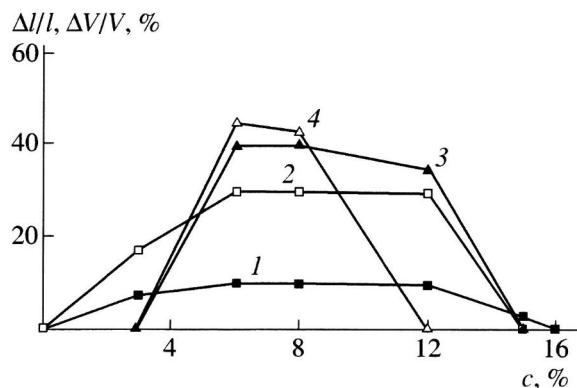


Рис. 1. Зависимости относительного изменения длины (объема) образцов эпоксидный полимер–ТРГ от концентрации ТРГ. $\varepsilon = 10$ (1), 30 (2), 40 (3) и 45% (4). Температура нагревания 85°C.

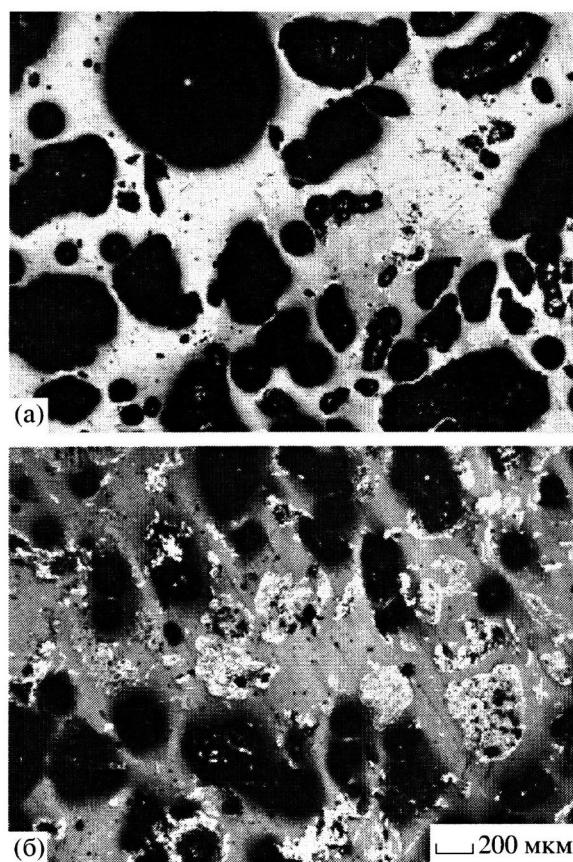


Рис. 2. Микроструктура образцов эпоксидный полимер–ТРГ (6% по массе): а – исходное состояние, б – после 10 циклов 50%-ной деформации и восстановления формы.

лов воздействия на материал эта тенденция сохраняется и еще более заметна: площадь шлифа, занимаемая ТРГ, уменьшается до 27%, d – до 233 мкм, а распределение частиц наполнителя по размерам становится более узким в области 50–400 мкм.

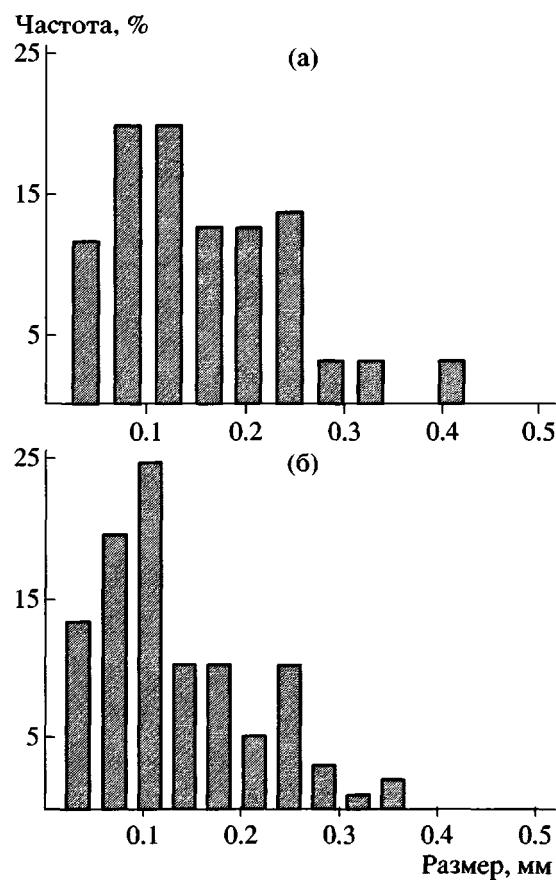


Рис. 3. Гистограммы распределения частиц ТРГ по размерам: а – исходное состояние, б – после 10 циклов.

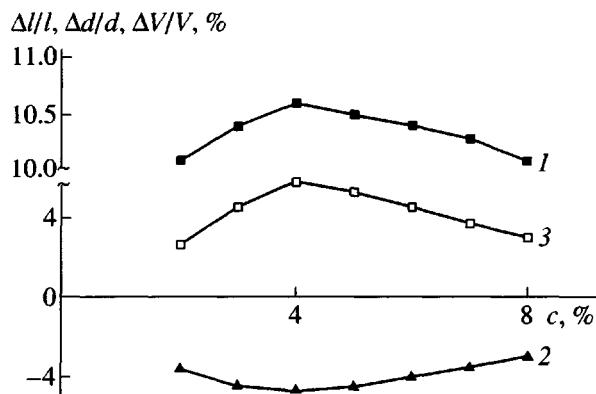


Рис. 4. Зависимости относительного изменения длины (1), диаметра (2), объема (3) образцов эпоксидный полимер–СФ от концентрации СФ. Температура нагревания 85°C. $\varepsilon = 10\%$.

В исходных образцах присутствует заметное количество крупных (900–1000 мкм) включений, которые не наблюдаются уже после первого цикла деформация–нагревание. Многократное де-

формирование приводит к появлению мелкодисперсной (50 мкм) фазы, отсутствующей как в исходном материале, так и в образцах после первого нагружения.

Абсолютные значения d могут изменяться от образца к образцу или в различных сечениях одного и того же образца в достаточно широких пределах. Однако измельчение частиц наполнителя и сужение распределения наблюдаются постоянно.

Закономерности, установленные для системы эпоксидный полимер–ТРГ, не повторяются в случае композита эпоксидный полимер–СФ. Восстановление формы этих образцов также сопровождается увеличением объема, однако динамика процесса другая. Рисунок 4 иллюстрирует изменения изучаемых параметров в зависимости от концентрации СФ для цилиндрических образцов, деформированных сжатием в пресс-форме. В отличие от рассмотренной выше системы, где в качестве наполнителя использован углеродный материал с очень низкой насыпной плотностью, предельная деформация для этого композита существенно меньше и составляет чуть выше 10%. При нагревании образцов в свободном состоянии увеличивается длина, одновременно уменьшается диаметр, причем интенсивность изменения $\Delta d/d$ меньше, чем $\Delta l/l$, что и обуславливает рост объема. Как и для системы эпоксидный полимер–ТРГ, наблюдаются экстремальные зависимости $\Delta l/l$ и $\Delta V/V$ от концентрации наполнителя c . Однако концентрация, соответствующая максимальному эффекту, иная, чем для ТРГ и лежит в более узком диапазоне значений.

В случае аморфно-кристаллических полимеров состояние, при котором происходит восстановление формы с одновременным увеличением объема, легко реализовать и без введения уплотняющегося наполнителя. Для этого достаточно сформовать исходную пористую заготовку, как это сделано, например, в настоящей работе. Измерения плотности показали, что при выбранных нами условиях плавления и кристаллизации она составляет 0.72 г/см³ для сверхвысокомолекулярного ПЭ и 0.66 г/см³ для ПП, что существенно ниже плотности этих материалов, получаемых по традиционным технологиям [10]. Как видно из таблицы, нагревание такой деформированной пористой заготовки способствует частичному восстановлению

первоначального объема преимущественно вследствие увеличения длины.

Введение ТРГ повышает степень восстановления $\Delta l/l$ и $\Delta V/V$ и изменяет динамику процесса. Для композиции ПП–ТРГ и в ряде случаев для композиции сверхвысокомолекулярный ПЭ–ТРГ отмечается та же закономерность, что и для системы эпоксидный полимер–ТРГ – при нагревании происходит увеличение длины образцов с сохранением диаметра. В таблице приведены выборочные данные, иллюстрирующие как отмеченные выше факты, так и существование экстремальных зависимостей $\Delta l/l$ и $\Delta V/V$ от концентрации наполнителя и степени деформации. К этому следует добавить, что в отличие от системы эпоксидный полимер–ТРГ у рассматриваемых материалов восстановление первоначальной формы (объема) образцов не достигает 100% вплоть до температуры плавления кристаллической фазы.

Проанализируем кинематику деформации полимерного композита на стадии первоначального деформирования образца и при восстановлении его формы. Рассмотрим вначале модельный материал, представляющий собой пористый аморфный полимер.

Структура пористого аморфного полимера представлена на рис. 5а. При нагружении такого материала происходит сложное перераспределение напряжений. В результате полимерный каркас теряет устойчивость, и стенки полостей прогибаются внутрь (рис. 5б). Если полимер “заморозить” в этом состоянии, то такая структура будет зафиксирована. При последующем повышении температуры до $T \geq T_c$ полимер возвращается к своему первоначальному состоянию.

На основании описанной модели процессов микроравнения получаем простое соотношение между деформациями ε_i на стадии первоначального формоизменения образца и деформациями ε_i^* на стадии восстановления его формы

$$\varepsilon_i^* = -\varepsilon_i \quad (1)$$

На первый взгляд, выражение (1) выглядит так же, как и соотношение между деформациями в прямом и обратном направлениях для полимера, находящегося в высокоэластическом состоянии. Однако это не так. Различие состоит в том, что аморфный полимер при деформации может лишь

термоусадочные характеристики сверхвысокомолекулярного ПЭ, ПП и композитов на их основе

Полимерный материал	$\varepsilon, \%$	$\Delta l/l, \%$	$\Delta V/V, \%$
Сверхвысокомолекулярный ПЭ	30	23	16
+0.5% ТРГ	30	28	17
+1% ТРГ	10	6	2
+1% ТРГ	20	7	7
+1% ТРГ	30	19	16
+1% ТРГ	45	10	10
+2% ТРГ	30	5	4
+3% ТРГ	30	5	3
Полипропилен	30	11	8
+0.5% ТРГ	10	4	4
+0.5% ТРГ	20	8	8
+0.5% ТРГ	30	12	12
+0.5% ТРГ	45	5	5
+1.0% ТРГ	30	10	10

Примечание. Значения $\Delta l/l$ и $\Delta V/V$ получены при нагревании до 120°C.

незначительно изменять свой объем, в то время как возможности рассматриваемого композита гораздо больше благодаря наличию пор.

Способность материала к изменению объема отражается на связях между компонентами деформации, что и обуславливает отличие в кинематике деформирования полимера и полимерного композита. Определим указанные связи между составляющими деформации ε_i ($i = 1, 2, 3$) по разным осям. Относительное изменение объема ε кубика при деформации может быть рассчитано по формуле [11]

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3 \quad (2)$$

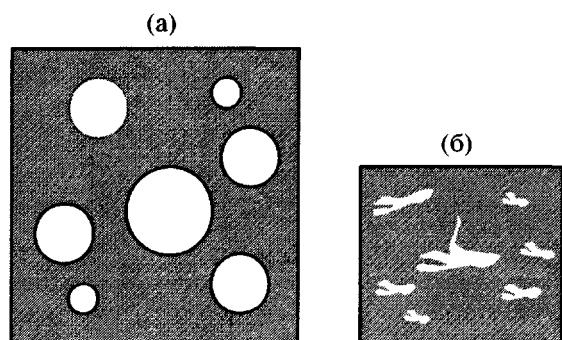


Рис. 5. Структура пористого аморфного полимера (схема): а – исходная, б – после деформации в высокоэластическом состоянии.

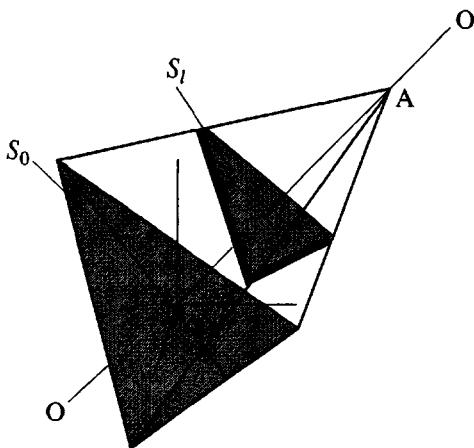


Рис. 6. Геометрические образы ограничений (3), (4) и предельная поверхность пористого полимера в пространстве деформаций.

Таким образом, для компактного полимера

$$\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3 = 0, \quad (3)$$

а для пористого материала

$$\theta < \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3, \quad (4)$$

где θ – предельное значение относительного изменения объема, при котором поры уменьшают свой объем до нуля, т.е. пористость полимера.

Ограничения (3) и (4) вытекают из допустимых изменений объема для соответствующих материалов. Есть и иные ограничения на ε_i ($i = 1, 2, 3$), обусловленные предельными деформациями полимера. При описании подобного рода ограничений в механике твердого деформируемого тела принято вводить так называемые предельные поверхности в пространствах деформаций или напряжений [11]. Указанные поверхности ограничивают область, в которой материал деформируется без разрушения.

Из равноправия всех трех деформаций следует, что предельная поверхность должна иметь ось симметрии как минимум третьего порядка, равнонаклоненную к трем осям координат пространства деформаций. К деформациям полимерной матрицы приводят как сдвиговые, так и объемные деформации всего композита. Таким образом, чем больше объемные деформации, тем меньше должны быть предельные значения сдвиговых деформаций. Известно [11], что в пространстве деформаций мерой объемных деформа-

ций является величина удаления изображающей точки от начала координат вдоль прямой, равнонаклоненной к осям координат, мерой сдвиговых деформаций – расстояние изображающей точки до этой прямой. Отсюда следует, что сечение предельной поверхности плоскостью, перпендикулярной указанной выше прямой, должно “стягиваться” к этой прямой по мере удаления от начала координат. В пределе оно должно превратиться в точку, которая соответствует случаю, когда разрушение полимерной матрицы произошло в результате только лишь объемных деформаций композита.

На рис. 6 выполнены построения, соответствующие приведенным выше рассуждениям. Поверхность пирамиды схематически представляет собой предельную поверхность для пористого композита. Это наиболее простая поверхность, удовлетворяющая указанным выше условиям. Прямая OO, равнонаклоненная к трем осям координат, является осью симметрии третьего порядка для этой поверхности. Точка A соответствует разрушению композита в результате лишь объемных деформаций. Для всех точек плоскости S_0 деформация материала происходит без изменения объема. Плоскость S_l отвечает предельному уплотнению пористого композита.

Таким образом, компактный полимер можно деформировать лишь в пределах треугольника плоскости S_0 . На границах этой области он разрушается. Пористый полимер можно деформировать в пределах усеченной пирамиды, нижнее основание которой лежит на S_0 , а верхнее – на S_l . На боковой поверхности этой области происходит разрушение полимерной матрицы, а на верхнем основании – полное закрытие пор.

При достаточно большой величине пористости плоскость S_l отодвинется за вершину A предельной поверхности. В этом случае обратимая деформация пористого полимера будет ограничиваться пирамидой предельной поверхности. Попытки дальнейшего уплотнения материала на стадии первоначального деформирования приведут к разрушению полимерной матрицы, и восстановление образца при нагревании будет не полным.

Обобщим соотношение (1) для неоднородно деформируемых образцов произвольной формы. Для этого воспользуемся введением так называе-

мого представительного элемента материала [11]. Под этим понимают объем материала, который, с одной стороны, достаточно мал, чтобы при макроскопическом рассмотрении всего образца такой объем можно было бы считать материальной точкой и пренебрегать изменениями макро деформаций в его пределах. С другой стороны, этот элемент должен быть достаточно велик, чтобы обладать свойствами материала, в частности содержать достаточно много пор.

Будем считать рассмотренный выше кубик представительным объемом материала. Тогда для произвольной материальной точки макрообразца, согласно соотношению (1), имеем следующую связь между тензором деформаций ϵ_{ik} на стадии первоначального формоизменения и тензором деформаций ϵ_{ik}^* на стадии восстановления формы:

$$\epsilon_{ik}^* = -\epsilon_{ik} \quad (5)$$

Как уже указывалось выше, это соотношение справедливо лишь в той области, где происходит разрушение полимерной матрицы. Соотношение (5) показывает, что если на этапе первоначального деформирования какой-либо размер образцов фиксируется, то на этапе нагревания этот размер должен оставаться постоянным.

Рассмотрим, например, одноосное сжатие образца в пресс-форме. Введем цилиндрическую систему координат, ось Z которой совпадает с осью пресс-формы. Для всех точек образца при деформировании в пресс-форме с жесткими стенками $\epsilon_{rr} = \epsilon_{\phi\phi} = 0$. Следовательно, согласно выражению (5), при нагревании $\epsilon_{rr}^* = \epsilon_{\phi\phi}^* = 0$, значит, диаметр образца должен оставаться неизменным.

Поскольку $\epsilon_{zz}^* \neq 0$, а $\epsilon_{rr}^* = \epsilon_{\phi\phi}^* = 0$, композит ведет себя при восстановлении формы так, будто бы его коэффициент Пуассона равен нулю. На микроуровне это обеспечивается возможностью для полимерной матрицы "заходить" в поры композита при деформации и "выходить" из них при восстановлении формы.

Можно изготовить образцы, которые при восстановлении формы увеличивали бы все свои размеры (и высоту, и диаметр), а композит вел бы себя подобно материалу с отрицательным коэффициентом Пуассона. Практически это можно

осуществить путем использования на этапе деформирования ступенчатой пресс-формы так, чтобы при деформации образец перемещался из участка пресс-формы с большим диаметром в участок с меньшим диаметром.

Приведенный анализ показывает, что путем предварительной деформации в пористом аморфном полимере можно формировать структуры, которые при восстановлении формы имитируют материалы с различными (в том числе и отрицательными) коэффициентами Пуассона. При этом имеется в виду лишь коэффициент пропорциональности между продольной и поперечной деформациями во время восстановления формы образца.

Рассмотрим эффект восстановления формы в композите эпоксидный полимер–ТРГ. В силу аморфной природы эпоксидного полимера и чрезвычайно малой относительной плотности ТРГ из всех исследованных нами материалов композит эпоксидный полимер–ТРГ наиболее близок к рассмотренному случаю пористого аморфного полимера. Отличие состоит в том, что в порах композита находится углеродный материал. Это приводит к изменению ограничения (4) на объемную деформацию, которое теперь имеет вид

$$\epsilon_{lim} < \epsilon_1 + \epsilon_2 + \epsilon_3, \quad (6)$$

где ϵ_{lim} – предельное значение относительного изменения объема, при котором поры уменьшают свой объем настолько, что находящийся в них углеродный материал полностью спрессовывается до теоретической плотности ($\epsilon_{lim} < 0$).

Величину ϵ_{lim} оценим следующим образом. Пусть V_p и V_{g0} – соответственно объем полимерной матрицы и углеродного материала до деформации. После деформации с максимальным возможным уплотнением углеродного материала происшедшее при этом изменение объема полимерной матрицы будет гораздо меньше изменения объема композита, а объем углеродного материала станет равным V_{g1} . В результате относительное изменение объема композита составит

$$\epsilon_{lim} = \frac{V_{g1} - V_{g0}}{V_p + V_{g0}} \quad (7)$$

Введя объемную долю углеродного материала $\delta_v = V_{g0}/V_p$ и полагая в первом приближении, что

углеродный материал в порах композита до деформации имеет относительную насыпную плотность $\theta = V_{gl}/V_{g0}$, получим следующее выражение для ε_{lim}

$$\varepsilon_{lim} = \frac{\delta_v(1 - \theta)}{1 + \delta_v} \quad (8)$$

Это соотношение показывает, что чем меньше насыпная плотность углеродного материала, тем больше по модулю значение ε_{lim} и, следовательно, тем дальше от начала координат расположена плоскость S_l . Этот вывод согласуется с результатом эксперимента, который показывает, что наибольшие возможности для реализации рассматриваемого эффекта наблюдаются у композита эпоксидный полимер–ТРГ.

Согласно соотношению (8), при большой объемной доли ТРГ в композите величина ε_{lim} может стать настолько большой по абсолютному значению, что плоскость S_l отодвинется за вершину А предельной поверхности. В этом случае обратимая деформация композита будет ограничиваться пирамидой предельной поверхности. Попытки дальнейшего уплотнения композита на стадии первоначального деформирования приведут к разрушению полимерной матрицы, и восстановление образца при нагревании будет неполным. Это означает, что имеются максимально допустимые концентрации углеродного материала в композите.

Очень интересное явление наблюдается в композите эпоксидный полимер–ТРГ вблизи плоскости предельного уплотнения S_0 . Углеродный материал, сжатый стенками пор, начинает под действием высоких давлений и сдвиговых деформаций дробиться и внедряться в полимерную матрицу. Фотографии микроструктур (рис. 2) наглядно демонстрируют это явление. Если до деформации полимерная матрица была светлой, то после деформации и последующей релаксации цвет матрицы становится серым, что может быть вызвано лишь внедрением в нее мелких частиц углеродного материала, так как деформация собственно эпоксидного полимера не приводит к изменению его цвета. Поскольку при увеличении 1000 отдельные частицы углеродного материала, внедренные в полимерную матрицу, идентифицировать

невозможно, это позволяет сделать вывод о том, что их размер не превышает 100 нм.

Обсудим теперь эффект восстановления формы в композите эпоксидный полимер–СФ. Относительная плотность СФ на порядок выше относительной плотности ТРГ. Согласно соотношению (8), это приводит к тому, что плоскость S_l для данного композита лежит гораздо ближе к началу координат, чем соответствующая плоскость для композита эпоксидный полимер–ТРГ. Отсюда следует, что диапазон деформаций, в котором наблюдается изучаемый эффект, для композита эпоксидный полимер–СФ должен быть уже, чем для композита эпоксидный полимер–ТРГ. Сделанный вывод соответствует эксперименту.

Вблизи плоскости S_l , т.е. в районе предельного уплотнения СФ, происходит разрушение полимера из-за внедрения в него углеродного материала, что обусловливает необратимость деформаций в микрообъемах композита. В результате оказывается, что соотношение (5) уже не выполняется для всех микрообъемов. Вследствие этого размеры образцов, которые при первоначальном нагружении фиксировались, при нагревании (на этапе восстановления формы) уже не остаются постоянными, как в случае полностью обратимой деформации.

Возьмем, например, одноосное сжатие образца в пресс-форме. Введем цилиндрическую систему координат, ось Z которой совпадает с осью пресс-формы. Для образца в целом при деформировании в пресс-форме с жесткими стенками $\varepsilon_{rr} = \varepsilon_{\phi\phi} = 0$, но в отличие от предыдущего случая эти соотношения не выполняются для всех его представительных объемов. Из-за того, что поры композита заполнены относительно плотным углеродным материалом, полимерная матрица не имеет возможности свободно заходить в них при сжатии образца (как это было в случае пористого аморфного полимера и композита эпоксидный полимер–ТРГ). Поэтому постоянство диаметра достигается за счет того, что одни микрообъемы оказываются относительно растянутыми, а другие – сжатыми до предела (рис. 7).

В предельно сжатых микрообъемах происходит разрушение полимерной матрицы. Поэтому при нагревании “замороженных” образцов растянутые микрообъемы восстанавливают свои размеры, а сжатые – нет. В результате конечный

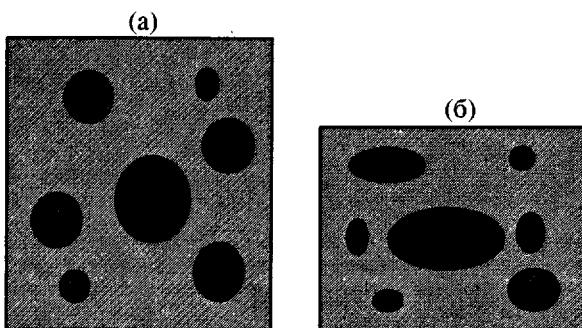


Рис. 7. Структура композита эпоксидный полимер–СФ после осадки в контейнере с жесткими стенками: а и б – образец до и после осадки.

размер должен несколько уменьшаться по сравнению с исходным. Этот эффект наблюдается в эксперименте.

По-видимому, с необратимостью деформации в отдельных микрообъемах связано и уменьшение диаметра образцов из аморфно-кристаллических полимеров – сверхвысокомолекулярного ПЭ и ПП (таблица). В этом случае разрушение полимера и необратимость деформации дополнительно обусловлены наличием кристаллической фазы в структуре матрицы.

Выражаем благодарность сотрудникам Института физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко НАН Украины Р.О. Кочки-

няну, М.М. Нечитайлову и В.В. Шапранову за предоставление углеродного материала.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ryan D., Kraus R. // IEEE Elec. Insul. Mag. 1988. V. 4. № 3. P. 31.
2. Radiation Processing of Polymers / Ed. by Singh A., Silverman J. Munich; Vienna, New York; Barcelona: Hanser Publ., 1991.
3. Романов А.С., Гладиштейн Л.С., Соломенцев С.И., Струминский Г.В. // Пласт. массы. 1977. № 4. С. 49.
4. Beloshenko V.A., Beygelzimer Ya.E., Stroganov V.F., Sheludchenko V.I. // Eng. Mech. 2000. V. 7. № 3. P. 231.
5. Замотаев П.В., Сергиенко С.А., Стрельцова З.О. // Журн. прикл. химии. 1992. № 11. С. 2557.
6. Калькис В., Максимов Р.Д., Калнинь М., Зицанс Я., Боцок Т., Ревякин О. // Механика композит. материалов. 2000. Т. 36. № 3. С. 379.
7. Ярошенко О.П., Шапранов В.В., Савосъкін М.В., Попов А.Ф. Пат. 18065. Україна. 1997.
8. Кочканян Р.О., Бондаренко А.В., Хрипунов С.В., Заритовский А.Н., Суйков С.Ю. // Журн. общ. химии. 1995. Т. 65. № 7. С. 1189.
9. Beloshenko V.A., Pacter M.K., Beresnev B.I., Zaika V.I., Zaika T.P. // High Pres. Res. 1991. V. 6. P. 203.
10. Новиков В.У. Полимерные материалы для строительства. М.: Высшая школа, 1995.
11. Hill R. The Mathematical Theory of Plasticity. Oxford: Clarendon Press, 1998.

Memory for the Past Shape of Polymer Composites with a Compactable Filler

V. A. Beloshenko, Ya. E. Beigel'zimer, A. P. Borzenko, V. N. Varykhin, and Yu. V. Voznyak

Donetsk Physicotechnical Institute, National Academy of Sciences of Ukraine,
ul. R. Lyuksemburg 72, Donetsk, 83114 Ukraine

Abstract—Shape recovery upon heating of deformed porous polymers and composites was studied. An epoxy polymer, ultrahigh-molecular-weight PE, and PP were used as a polymeric matrix. A filler was a carbon material with different bulk densities. An unconventional memory effect accompanied by an increase in volume was revealed. A physical model accounting for this effect and defining the boundaries of its occurrence region was developed. Technological schemes for employing this effect in the manufacture of articles of various configurations were proposed.