

М.А. НАУМЕНКО, М.В. БУРМИСТР, докт. хим. наук, ГВУЗ “УГХТУ”,
Е.А. ДЗЮРА, докт. техн. наук, ООО НИК “ЭЛКО”,
А.П. НАУМЕНКО, докт. техн. наук, ОАО “Днепрошина”, г. Днепропетровск, Украина

ДИАГНОСТИКА ПОЛИМЕРНЫХ НАНОСТРУКТУР НЕРАЗРУШАЮЩИМ НАГРУЖЕНИЕМ

Показана принципиальная возможность интерпретации результатов механических испытаний относительно проявления наноструктуры полимерных композиционных материалов. Надано взаємозв'язок результатів неруйнівного навантаження при повзучості та стану наноструктури, що дозволяє запропонувати механічні випробування у якості діагностування полімерного композиційного наноматеріалу.

The principal possibility of interpreting the results of mechanical tests against demonstration of nanostructure of polymer composite materials is shown. The relationship of results of non-destructive stress at creep and nanostructure condition is presented, what allows to suggest mechanical testing as a diagnostics of polymer composite nanomaterial.

Процесс нанопроизводства не нов, так как, по мнению известных популяризаторов нанотехнологий братьев Марка и Даниэля Ратнеров [1], первыми нанотехнологами были средневековые стеклодувы, а не рабочие на современных заводах.

Очевидно, что стеклодувы не понимали сути происходящего, но мы сейчас это знаем благодаря возникновению специальных инструментов (микроскопия сканирующими зондами, спектроскопия, электронная микроскопия и т.п.), позволяющих видеть, измерять и манипулировать веществами на наноскопическом уровне.

Эти средства познания все еще дороги и нетехнологичны, но их совершенствование постоянно продолжается.

В то же время, существует большое разнообразие простых и доступных «традиционных» методов и средств измерения, таких как механические испытания, получивших широкое распространение при переработке полимерных композиционных материалов.

Бытует мнение, что механические испытания являются относительно «грубым» инструментом.

Но, возможно, вопрос применимости обусловлен адекватностью выбора

соответствия между его разрешающей способностью и характеристиками объекта исследования.

Учитывая современные терминологические представления, характеризующие в качестве наноматериала структуры с размерами материальных частиц в диапазоне от 1 до 100 нм [2], целесообразно попытаться переосмыслить интерпретацию результатов «традиционных» механических испытаний полимерных композиционных материалов.

При этом с целью повышения разрешающей способности использовать объекты с наиболее высокой способностью к деформированию, например, состоящие из эластомерной матрицы и дисперсного наполнителя (технический углерод, таблица [3, 4]) композиты.

Таблица

Геометрические параметры технического углерода, используемого в качестве дисперсного наполнителя при моделировании полимерного композиционного наноматериала

Марка технического углерода	Средний диаметр частиц, нм	Удельная поверхность (геометрическая), м ² /г
П234	30 ± 2	100 ± 4
П324	40 ± 2	80 ± 3
П514	58 ± 5	53 ± 5
П705	99 ± 10	23 ± 3
П803	182 ± 20	15 ± 3

Геометрические параметры технического углерода марки П803 хотя и выходят за условно принятый предел габаритов наночастиц [2], тем не менее, его применение обусловлено сохранением целостности восприятия результатов.

В этом случае, резина, известная как наиболее крупнотоннажный полимерный композит, является приемлемым объектом моделирования при механических исследованиях *полимерного композиционного наноматериала*.

Хорошо известно [5, 6], что при эксплуатации полимерные изделия значительно чаще подвергаются деформации сжатия, чем растяжения.

Однако в связи с трудностями анализа кривых сжатия образцов, обусловленных искажающим влиянием трения в контакте с поверхностями опоры, общепринятым является исследование механических свойств по кривым растяжения. Предполагается, что они дают всестороннее представление о свойствах композита и является их косвенным показателем при других видах испытаний.

Принято оперировать показателями *напряжения* (σ), т.е. отношение нагрузки к единице площади первоначального поперечного сечения ($\sigma = P / F_0$), или *деформации* (ε), отражающей отношение прироста удлинения к первоначальной длине ($\varepsilon = \Delta l / l_0$).

В качестве обобщающего показателя определен *модуль упругости* (E), являющийся коэффициентом пропорциональности между напряжением и деформацией ($\sigma = E \varepsilon$).

Проявление релаксационных свойств, определяющих состояние равновесия между усилием и удлинением, происходит во *времени* (t) и интенсифицируется с ростом *температуры* (T).

В условиях одноосного растяжения при фиксированной температуре окружающей среды ($T = \text{const}$) состояние образца определяют [7 – 9]:

- *ползучесть* (крип) - увеличение деформации во времени при постоянном напряжении ($\sigma = \text{const}$), что соответствует - $\varepsilon(t) = K \sigma t^n$, где коэффициент K , состоящий в обратной зависимости к показателю модуля упругости (E), и коэффициент n , который пропорционален показателю *гистерезиса* (Γ);

- *релаксация* – уменьшение напряжения во времени при постоянной деформации ($\varepsilon = \text{const}$), что отвечает условию - $\sigma(t) = D \varepsilon t^{-m}$, где коэффициент D , пропорциональный показателю модуля упругости (E), и коэффициентом m , который сохраняет пропорциональность показателю *гистерезиса* (Γ).

При этом эмпирические коэффициенты (K , D и n , m), используемые для описания временных зависимостей, характеризуются физическим смыслом и количественной оценкой (рис. 1), что наглядно демонстрирует пример композита с неизменным составом, но с различной *степенью сшивки* (γ).

Для упрощения последующего изложения рассматриваем только закономерности ползучести, что обусловлено ее большей информативностью.

Данные, представленные на рис. 1, отражают влияние «химической» составляющей структурных превращений на показатель ползучести K и отсутствие влияния на показатель n , так как исследовались композиты с неизменным составом, для которых при постоянстве объемного содержания дисперсного наполнителя ($V_d = 0.15$) соответствует неизменность геометрических параметров наночастиц.

В этой связи представляет интерес исследование возможной взаимосвязи показателей ползучести (K и n) с «механической» составляющей наноструктуры композитов, т.е. геометрических параметров.

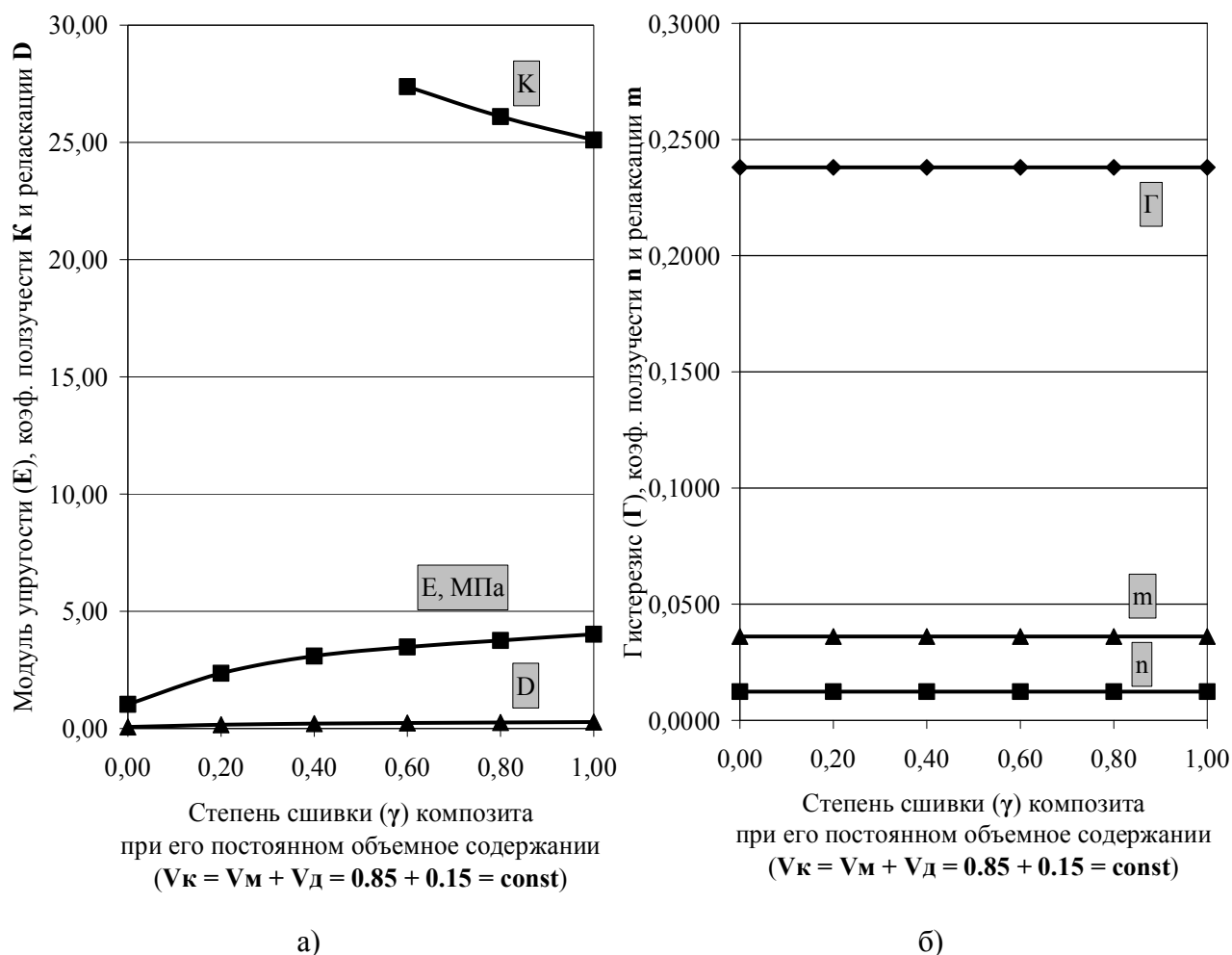


Рис. 1. Взаимосвязь показателей модуля упругости (E), гистерезиса (Γ), ползучести (K и n) и релаксации (D и m) в зависимости от степени сшивки (γ) композита (V_k) при его постоянном объемном содержании матрицы (V_m) и дисперсного наполнителя (V_d).

Варьирование объемным содержанием (V_d) и геометрическими параметрами, характеризующимися средним диаметром (d_{cp}) и суммарной площадью поверхности (Φ_d), дисперсного наполнителя (рис. 2) демонстрирует качественную и количественную взаимосвязь между результатами механических испытаний, в данном случае ползучести, и полимерной наноструктурой.

К настоящему времени обозначена взаимосвязь, которая демонстрирует, что уменьшение размера наночастиц (d_{cp}), рассматриваемое в диапазоне от 30 вплоть до 182 нм (таблица), положительно влияет на коэффициент K и отрицательно на коэффициент n , (рис. 2, завис. $d_{cp} = 40$ нм и $d_{cp} = 99$ нм).

Аналогично влияние повышения их объемного содержания (V_d), исследуемое в диапазоне от 0.02 до 0.50 об. долей, которое сопровождается увеличением геометрической площади поверхности дисперсного наполнителя (Φ_d).

Условие обеспечения постоянства геометрической площади поверхности дисперсного наполнителя (Φ_d) положительно влияет на коэффициент K , особенно по мере повышения объемного содержания (V_d), но не оказывает заметного влияния на коэффициент n (рис. 2, завис. $\Phi_d = \text{const}$).

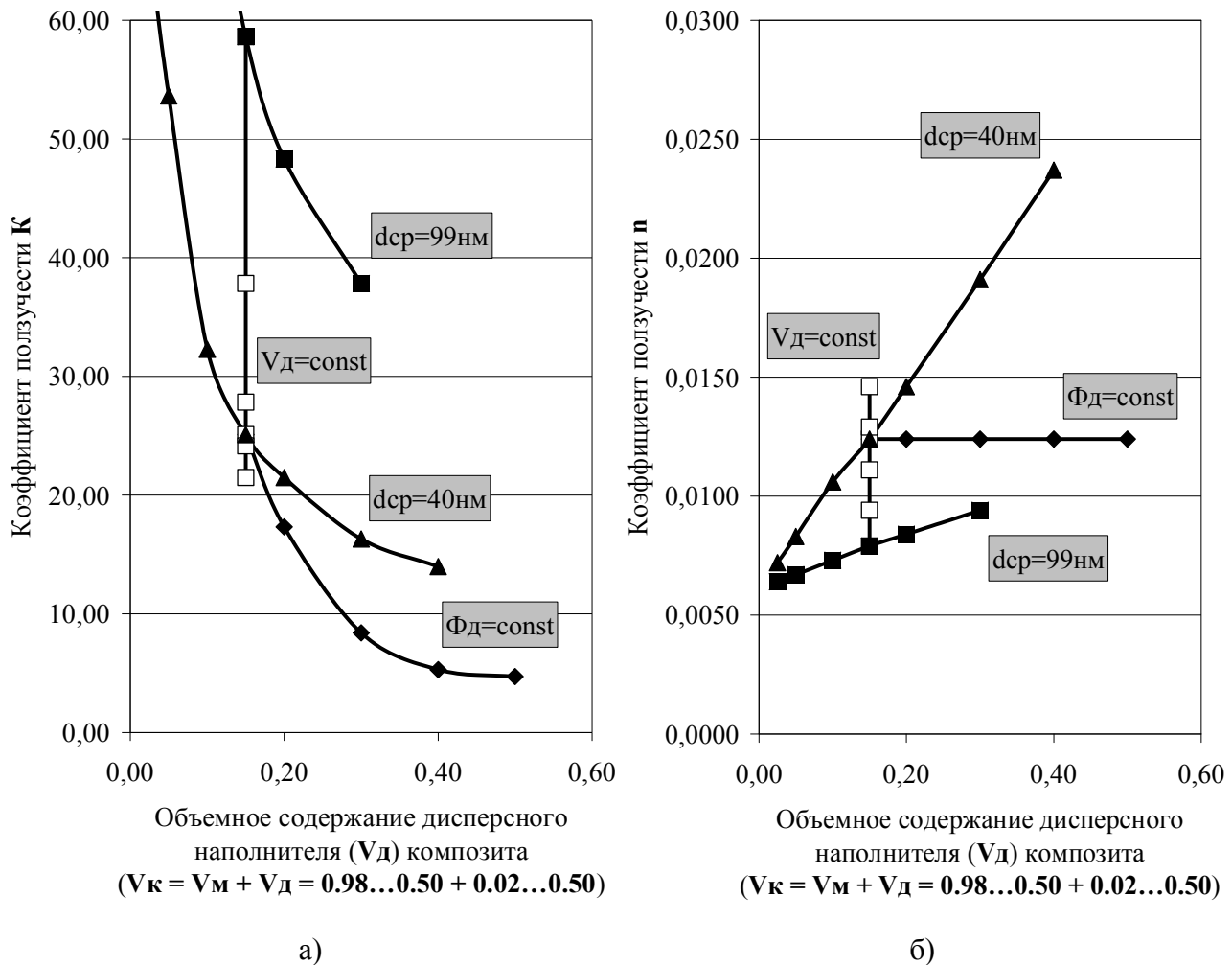


Рис. 2 Взаимосвязь показателей ползучести K и n композита (V_k) в зависимости от объемного содержания матрицы (V_m) и дисперсного наполнителя (V_d), наночастицы которого представлены при различном среднем диаметре (d_{cp}), при постоянном объемном содержании ($V_d = \text{const}$) и суммарной площади поверхности ($\Phi_d = \text{const}$).

Выводы.

Таким образом, показана принципиальная возможность интерпретации результатов «традиционных» механических испытаний с точки зрения проявления наноструктуры полимерных композиционных материалов.

Представлены убедительные данные качественной и количественной взаимосвязи результатов неразрушающего нагружения при ползучести и состояния наноструктуры.

На основании этого механические испытания могут быть предложены в качестве доступного и хорошо освоенного средства диагностирования полимерного композиционного наноматериала.

Список литературы: 1. *Ратнер М.* Нанотехнология: простое объяснение очередной гениальной идеи / *М. Ратнер, Д. Ратнер*; [пер. с англ. А.В. Назаренко]. – М.: Издательский дом «Вильямс», 2004. – 240 с. 2. *Удовицкий В.Г.* О терминологии, стандартизации и классификации в области нанотехнологий и наноматериалов / *В.Г. Удовицкий* // ФИП PSE. – 2008. – Т. 6, № 3 – 4. 3. Справочник резинщика. Материалы резинового производства. М.: Химия, 1971. – 608 с. 4. *Ивановский В.И.* Технический углерод. Процессы и аппараты / *В.И. Ивановский*. – Омск: ОАО «Техуглерод», 2004. – 240 с. 5. *Израелит Г.Ш.* Механические испытания резины и каучука / *Г.Ш. Израелит*. – Л.: – М.: ГНТИ химической литературы, 1949. – 456 с. 6. *Нильсен Л.* Механические свойства полимеров и полимерных композиций / *Лоуренс Е. Нильсен*; [пер. с англ. *П.Г. Бабаевского*]. – М.: Химия, 1978. – 312 с. 7. *Дзюра Е.А.* Резиноволокнистые композиты для малооперационных процессов изготовления шин. / *Е.А. Дзюра, А.П. Науменко* // Крупногабаритные шины для карьерных автосамосвалов и сельскохозяйственной техники: сборник трудов. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1984. – С. 90 – 99. 8. *Овчаров В.И.* Свойства резиновых смесей и резин: оценка, регулирование, стабилизация / [*В.И. Овчаров, М.В. Бурмистр, Тютин В.А. и др.*]; под ред. *В.И. Овчарова*. – М.: Изд. дом «САНТ-ТМ», 2001. – 400 с. 9. *Науменко А.П.* Взаимосвязь конструкционных показателей эластомерных композиционных материалов при одноосном статическом растяжении. / *А.П. Науменко* // Вопросы химии и химической технологии. – 2003. – № 1. – С. 96 – 100.

Поступила в редколлегию 22.06.10