

УДК 669.017

## ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ДИСПЕРСНО-НАПОЛНЕННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ

Маламатов А.Х.<sup>1</sup>, Буря А.И.<sup>2</sup>, Козлов Г.В.<sup>1</sup>  
г. Нальчик<sup>1</sup>, г. Днепрпетровск<sup>2</sup>

**Показано, что формирование структуры дисперсно-наполненных нанокomпозитов на основе фенилона реализуется в евклидовом пространстве, из-за чего величина фрактальной размерности  $d_f$  структуры для них не зависит от объемного содержания наполнителя и равна соответствующей величине для матричного полимера. В этом случае величина  $d_f$  для полимерных материалов определяется статистической гибкостью полимерной цепи.**

Введение дисперсного наполнителя в полимерную матрицу существенно изменяет свойства последней [1]. Этот факт общеизвестен, но возникают определенные затруднения с его количественной оценкой. Для дисперсно-наполненных композитов полигидроксифир-графит (ПГЭ-Гр) было обнаружено увеличение фрактальной размерности  $d_f$  структуры полимерной матрицы от 2,6 до 2,8 в интервале объемного содержания наполнителя  $\varphi_n=0-0,09$ . Это изменение структуры сопровождается соответствующим повышением механических характеристик композитов (модуля упругости, предела текучести, напряжения разрушения и т.д.) [2]. Указанное изменение структуры композитов ПГЭ-Гр обусловлено ее формированием во фрактальном пространстве, которое создает каркас частиц (агрегатов частиц) наполнителя [3, 4]. Как показали исследования механических свойств нанокomпозитов на основе фенилона, наполненных ультрадисперсными порошками оксинитрида кремний-иттрия и  $\beta$ -сиалона в интервале  $\varphi_n=0,001-0,055$ , для них также наблюдается некоторое повышение механических характеристик (в пределах 10 %), причем величины модуля упругости  $E$  и предела текучести  $\sigma_T$  увеличиваются пропорционально [5]. Авторы [5] показали, что указанное увеличение  $E$  и  $\sigma_T$  реализуется за счет формирования межфазных областей и собственно наполнителя, если структура полимерной матрицы формируется в евклидовом пространстве ( $d_f$  не зависит от  $\varphi_n$ ). Поэтому целью настоящей работы является более подробное исследование формирования структуры указанных нанокomпозитов на основе фенилона.

Исследовали полимерные нанокomпозиты на основе термостойкого ароматического полиамида фенилон С-2. В качестве наполнителя использовали ультрадисперсные порошки оксинитрида кремний-иттрия и  $\beta$ -сиалона (твердый раствор  $Al_2O_3$  и  $AlN$  в  $\beta-Si_3N_4$ ). Диаметр частиц наполнителя составлял 64 и 80 нм, удельная поверхность

43 и 60 м<sup>2</sup>/г, соответственно, и плотность 1820 кг/м<sup>3</sup>.

Введение наполнителя в полимерную матрицу осуществляли во вращающемся электромагнитном поле с помощью неравноосных ферромагнитных частиц. Отношение длина/диаметр этих частиц составляло 4-5, объем загруженных в реактор аппарата частиц был в пределах 0,04-0,05 от объема действия электромагнитного поля, величина электромагнитной индукции вращающегося поля – в пределах 0,08-0,12 Тл. При указанных параметрах экспериментально обнаружено, что оптимальная продолжительность обработки нанокomпозитов в электромагнитном поле составляет 270-300 с. Приготовление образцов осуществляли методом компрессионного прессования при температуре 537-616 К и давлении 40-100 МПа.

Определение механических свойств в испытаниях на сжатие выполнено на испытательной машине FPZ-100/1 фирмы HESKERT (ГОСТ 4651-78) при температуре 293 К и скорости деформации  $10^{-3}c^{-1}$ .

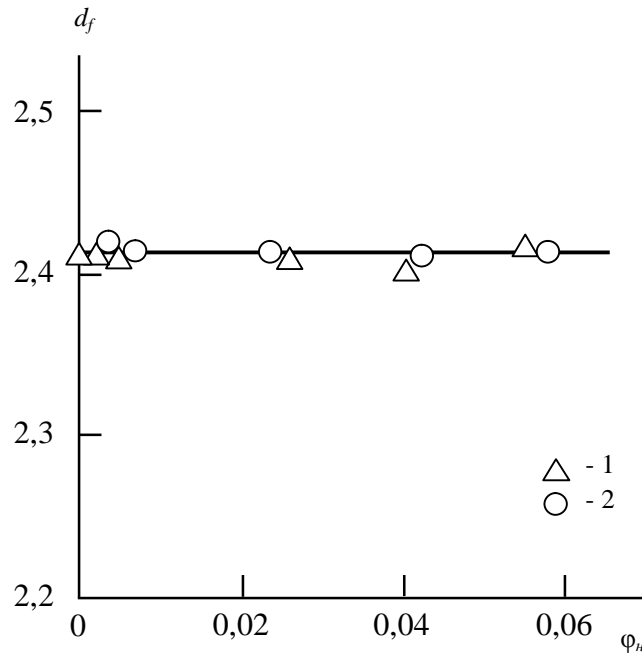
Как известно [6], величину фрактальной размерности  $d_f$  структуры композита можно определить следующим образом:

$$d_f = (d-1)(1+\nu) \quad (1)$$

где  $d$  – размерность евклидова пространства, в котором рассматривается фрактал (очевидно, в нашем случае  $d=3$ ),  $\nu$  – коэффициент Пуассона, оцениваемый с помощью уравнения [7]:

$$\frac{\sigma_T}{E} = \frac{1-2\nu}{6(1+\nu)} \quad (2)$$

На рис. 1 приведена зависимость рассчитанной указанным образом размерности  $d_f$  от объемного содержания наполнителя  $\varphi_n$  для исследуемых нанокomпозитов. Как следует из данных этого рисунка, выполняется условие  $d_f=const$  в пределах 3 %-го отклонения и, что наиболее важно, величины  $d_f$  для исходного матричного фенилона и нанокomпозитов равны.



**Рисунок 1.** Зависимость фрактальной размерности структуры  $d_f$  от объемного содержания наполнителя  $\phi_n$  для нанокомпозитов на основе фенилона, наполненных оксинитридом кремний-иттрия (1) и  $\beta$ -сиалоном (2).

Поскольку в исходном фенилоне нет фактора (наполнителя), изменяющего размерность пространства, в котором формируется структура, и  $d=3$ , то и для нанокомпозитов должно выполняться это условие, т.е., формирование их структуры реализуется в трехмерном евклидовом пространстве. Как известно [8], в этом случае показатель Флори  $\nu_F$  связан с размерностью евклидова пространства  $d$  следующим простым соотношением:

$$n_F = \frac{3}{2+d}, \tag{3}$$

что для  $d=3$  дает  $\nu_F=0,6$ .

В свою очередь, между  $d_f$  и  $\nu_F$  существует следующая взаимосвязь [6]:

$$d_f = \frac{1,5}{n_F}. \tag{4}$$

Таким образом, для  $d=3$  и  $\nu_F=0,6$  величина  $d_f$  всегда равна 2,50. Этот расчет подтверждается компьютерным моделированием траектории случайного блуждания, т.е., траектории точки. Однако в случае структуры полимеров статистические сегменты объединены в полимерную цепь, что существенно отличает их от точечного объекта, совершающего случайное блуждание. В этом случае величина  $d_f$  определяется гибкостью полимерной цепи, которую можно описать характеристическим отношением  $C_\infty$ , следующим образом [6]:

$$C_\infty = \frac{2d_f}{d(d-1)(d-d_f)} + \frac{4}{3}. \tag{5}$$

Для фенилона величину  $C_\infty$  можно оценить из следующего эмпирического уравнения [6]:

$$E = 1,15 \left( \frac{S}{C_\infty} \right)^{1/2}, \tag{6}$$

где  $S$  – площадь поперечного сечения макромолекулы, равная  $17,6 \text{ \AA}^2$  для фенилона, а величина  $E$  дается в ГПа.

Из уравнения (6) получим  $C_\infty=2,85$  при  $E=2,857$  ГПа в испытаниях на сжатие, и из уравнения (5) –  $d_f=2,46$ , что близко к оценке согласно уравнению (1) (см. рис. 1).

Таким образом, результаты настоящей работы предполагают формирование структуры дисперсно-наполненных нанокомпозитов на основе фенилона в евклидовом пространстве, из-за чего величина  $d_f$  для них не зависит от объемного содержания наполнителя (по крайней мере, в интервале 0-0,055) и равна соответствующей величине для матричного полимера. В этом случае величина  $d_f$  для полимерных материалов определяется статистической гибкостью полимерной цепи.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Липатов Ю.С. Физико-химические основы наполнения полимеров. М., Химия. 1991. 259 с.

2. Новиков В.У., Козлов Г.В. // Механика композитных материалов. 1999. Т. 35. № 3. С. 269.
3. Козлов Г.В., Яновский Ю.Г., Липатов Ю.С. // Механика композиционных материалов и конструкций. 2002. Т. 8. № 4. С. 467.
4. Козлов Г.В., Липатов Ю.С. // Механика композитных материалов. 2004. Т. 40. № 6. С. 827.
5. Козлов Г.В., Буря А.И., Алоев В.З., Гринева Л.Г. // В сб.: Механика и процессы управления. Т. 1. Екатеринбург. 2004. С. 97.
6. Kozlov G.V., Zaikov G.E. Structure of the Polymer Amorphous State. Utrecht-Boston, Brill Academic Publishers. 2004. 465 p.
7. Козлов Г.В., Сандитов Д.С. Ангармонические эффекты и физико-механические свойства полимеров. Новосибирск, Наука. 1994. 261 с.
8. Aharony A., Harris A.B. // J. Stat. Phys. 1989. V. 54. № 3/4. P. 1091.

#### A FORMATION OF PARTICULATE-FILLED POLYMER NANOCOMPOSITES STRUCTURE

Malamatov A.Kh., Burya A.I., Kozlov G.V.

It is shown, that the formation of structure of particulate-filled polymer composites based on the phenylene is realized in the Euclidean space because of the value of structure fractal dimension  $d_f$  for them is not depended on filler volumetric content and is equal to corresponding value for matrix polymer. In this case the value  $d_f$  for polymeric materials is defined by polymeric chain statistical flexibility.