

## Влияние формы и концентрации частиц наполнителей на тепловое расширение полимерных композитов

© В.И. Веттегрень,<sup>1</sup> А.Я. Башкарев,<sup>2</sup> М.А. Сулов<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Санкт-Петербургский государственный политехнический университет,  
195251 Санкт-Петербург, Россия

<sup>3</sup> Центральный научно-исследовательский институт материалов,  
191014 Санкт-Петербург, Россия  
e-mail: Victor.Vettegren@mail.ioffe.ru

(Поступило в Редакцию 6 февраля 2007 г.)

При введении порошков меди, алюминия и отрезков стеклянных и углеродных волокон в поли-2,6-диметил-1,4-фениленоксид (PDPO) коэффициент теплового расширения (КТР) композитов уменьшается. Это явление вызвано образованием граничных слоев матрицы вокруг частиц наполнителя. Молекулы в граничных слоях „выпрямлены“ и уложены параллельно поверхности наполнителя, что обуславливает уменьшение КТР. На концентрационных зависимостях КТР наблюдается минимум, появление которого объяснено частичным разрушением структуры граничных слоев, когда среднее расстояние между поверхностями частиц наполнителя становится меньше их тройного диаметра.

PACS: 81.05.Lg, 65.90.+i

### Введение

В настоящее время для работы узлов сухого трения прецизионного машиностроения используются полимерные материалы. Однако полимеры обладают высоким коэффициентом теплового расширения (КТР), обуславливающим недопустимо большие изменения размеров деталей из них при значительных колебаниях температуры. Для борьбы с этими недостатками в полимеры вводят наполнители, под влиянием которых КТР уменьшается в несколько раз. Механизм этого явления до сих пор не изучен.

Данная работа посвящена исследованию зависимостей КТР термостойких антифрикционных композитов с матрицей из PDPO от концентрации и формы частиц наполнителей. Интерес к композитам связан с тем, что они имеют низкий коэффициент трения, высокую износостойкость [1–4], технологичны в изготовлении [2].

### Методика эксперимента

Наполнителями являлись порошки металлов — меди (диаметр  $d \approx 1 \mu\text{m}$ ), алюминия ( $d \approx 0.1 \mu\text{m}$ ) и отрезков волокон длиной  $l \approx 0.8\text{--}3 \text{ mm}$ : углеродного ( $d \approx 7 \mu\text{m}$ ) и стеклянного ( $d \approx 5 \mu\text{m}$ ). Для создания прочной адгезионной связи между матрицей и наполнителями последние подвергались специальной термохимической обработке [2–5]. Затем PDPO в виде порошка смешивался с наполнителями в вибромельнице и выдерживался под давлением в течение нескольких часов при 520 К. Величина линейного КТР  $\beta$  определялась на оптическом dilatометре, изготовленном в лаборатории. Температура при измерениях варьировала от 280 до 310 К. Так

как температура стеклования PDPO составляет  $\approx 480 \text{ K}$ , приведенные ниже зависимости относятся к стеклообразному состоянию матрицы.

### Результаты измерений и их обсуждение

Исследования показали, что КТР композита при увеличении объемной концентрации наполнителя уменьшается немонотонно. На концентрационных зависимостях КТР наблюдается минимум, затем его значение увеличивается, достигает максимума и вновь уменьшается (рис. 1 и 2). Аналогичный вид концентрационных за-

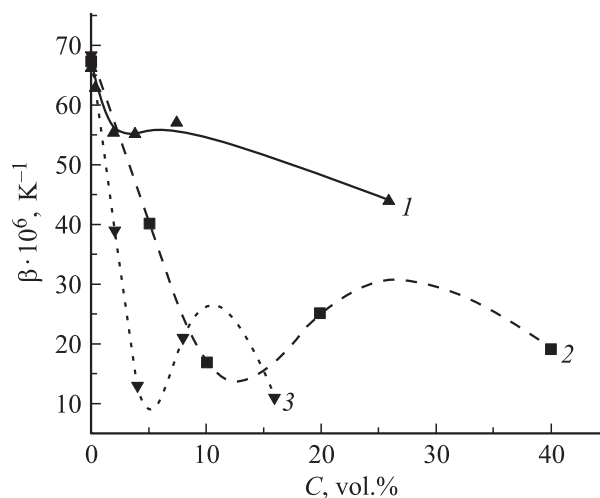
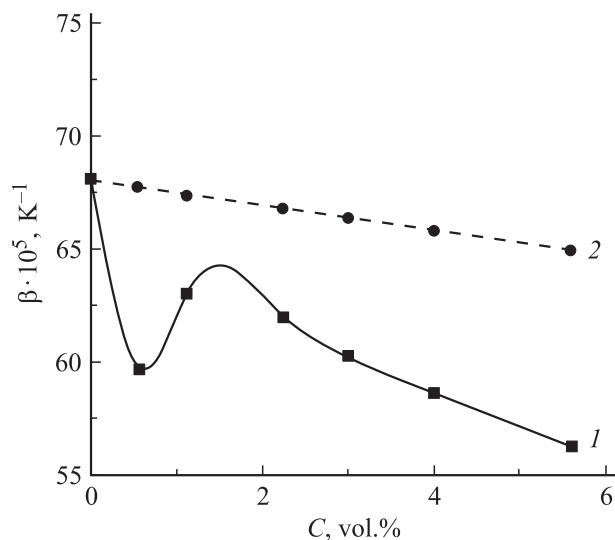


Рис. 1. Зависимость линейного КТР композита от объемной концентрации порошка алюминия (1) и отрезков волокон длиной 3 мм: углеродных (2) и стеклянных (3).



**Рис. 2.** Сравнение экспериментальной (1) и вычисленной (2) по уравнению (1) зависимостей КТР композита от концентрации порошка меди.

висимостей КТР полистирола, наполненного аэросилом, ранее наблюдали авторы работ [5–7] при температурах ниже температуры его стеклования. По-видимому, такой вид зависимостей КТР от концентрации наполнителя является общим.

Рассчитаем КТР  $\beta$  композита, наполненного порошком меди, по уравнению

$$\beta = \beta_m(1 - C) + \beta_f C, \quad (1)$$

где  $\beta_m$  и  $\beta_f$  — КТР матрицы и наполнителя соответственно, а  $C$  — объемная концентрация наполнителя. Из рис. 2 видно, что вычисленное по этому уравнению значение КТР больше измеренного и уменьшается линейно от концентрации наполнителя. Это означает, что уменьшение КТР композита связано не только с увеличением доли наполнителя. Согласно литературным данным, оно главным образом обусловлено образованием граничных слоев матрицы вокруг частиц наполнителя [7–11] с уменьшенным значением КТР.

Известно, что молекулы в граничных слоях укладываются параллельно поверхности наполнителя [9–11]. При этом основной скелет молекул „выпрямляется“ [9], что обеспечивает их плотную укладку [5–8]. Поскольку комнатная температура значительно ниже температуры стеклования PDPO, сегментальная подвижность отсутствует. В этих условиях „выпрямление“ цепных молекул вызывает исчезновение колебаний, соответствующих их „изгибам“, и уменьшение теплоемкости композита. Для демонстрации на рис. 3 приведена зависимость теплоемкости PDPO, наполненного отрезками стеклянных волокон от их объемной концентрации при комнатной температуре. Видно, что вид концентрационных зависимостей теплоемкости и КТР одинаковы: при увеличении концентрации наполнителя теплоемкость уменьшается,

достигает минимального значения, при том же значении концентрации ( $\approx 5$  vol.%), что и КТР, затем увеличивается и вновь уменьшается. Очевидно, что одинаковый ход зависимостей теплоемкости и КТР не случаен, поскольку эти теплофизические характеристики прямо пропорциональны друг другу [12].

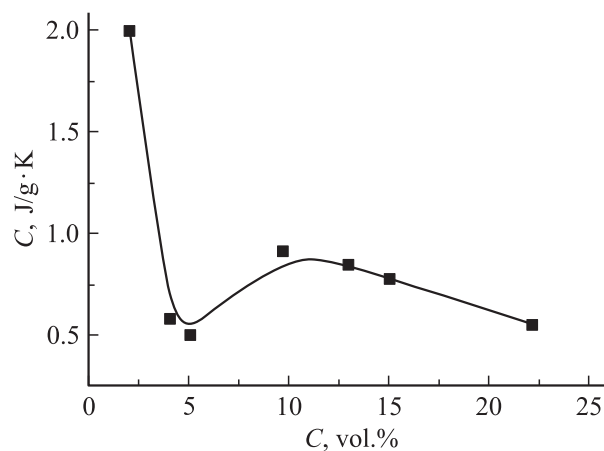
Продольная жесткость скелета цепных молекул существенно превышает его изгибную жесткость и жесткость межмолекулярных связей. Это обстоятельство порождает разницу в характеристических температурах „размораживания“ продольных и поперечных скелету выпрямленной молекулы колебаний. В области комнатных температур продольные колебания скелета карбоцепных молекул из-за большой жесткости „заморожены“, и КТР за счет продольных колебаний весьма мал ( $\sim 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ ) [12]. В то же время поперечная жесткость молекул и межмолекулярных связей мала, и амплитуда поперечных колебаний имеет обычно классическое значение. При таких колебаниях проекция скелета молекулы на ось ориентации уменьшается, что приводит к отрицательному расширению [13,14] в продольном направлении и к дополнительному уменьшению КТР граничных слоев, усредненного по трем направлениям.

Укладка полимерных молекул параллельно оси волокна вызывает также появление двух новых эффектов.

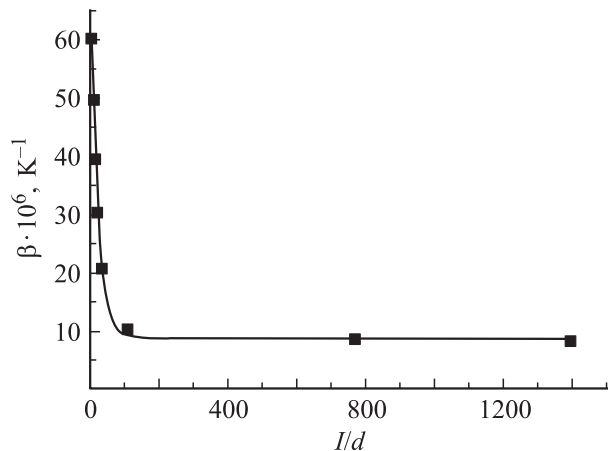
Один из них заключается в том, что величина КТР композита, наполненного отрезками волокон, начинает зависеть от отношения их длины  $l$  к диаметру  $d$ . Например, из рис. 4 видно, что при увеличении отношения  $l/d$  КТР уменьшается и стремится к предельному значению  $\beta_{\text{lim}}$  при  $l/d \geq 100$ . Эмпирическое выражение, связывающее величину КТР с отношением  $l/d$ , имеет вид

$$\beta = \beta_m \exp\left(-\eta \frac{l}{d}\right) + \beta_{\text{lim}}, \quad (2)$$

где  $\eta$  — опытный параметр. Для композита, наполненного 35 vol.% отрезков углеродных волокон,  $\eta \approx 0.045$ , а  $\beta_{\text{lim}} \approx 9 \cdot 10^6 \text{ K}^{-1}$ .



**Рис. 3.** Зависимость теплоемкости PDPO от концентрации отрезков стеклянных волокон длиной 3 mm.



**Рис. 4.** Зависимость КТР PDPO, наполненного 35 vol,% отрезков углеродных волокон, от отношения их длины  $L$  к диаметру  $d$ .

Другой эффект — появление анизотропии КТР образца при увеличении длины отрезков. Например, величина КТР образцов толщиной  $\approx 4$  mm, наполненного 35 vol,% отрезков углеродных волокон длиной 1 mm, в направлении, параллельном оси прессования, в 5 раз меньше, чем перпендикулярном этому направлению. Опыт показал, что одинаковые значения КТР можно обеспечить только при малых концентрациях отрезков или, если их длина существенно меньше толщины образца. Например, при концентрации отрезков углеродных волокон 35 vol,% изотропными являются образцы, толщина которых по крайней мере в 10 раз превосходит длину отрезков.

Как уже отмечалось, на концентрационных зависимостях КТР наблюдается минимум (рис. 1 и 2). Чтобы выяснить его природу, оценим среднее расстояние между поверхностями частиц наполнителя  $L/d$ .

Будем полагать, что частицы порошков имеют форму шара. В этом случае величину  $L$  можно оценить как

$$\frac{L}{d} \approx \frac{0.8}{\sqrt[3]{C}} - 1.$$

Чтобы рассчитать среднее расстояние между поверхностями отрезков волокон, рассмотрим микрофотографию среза образца PDPO, наполненного отрезками стеклянных волокон (рис. 5). Видно, что отрезки волокон уложены приблизительно параллельно друг другу. В этом случае среднее расстояние между их поверхностями можно оценить как

$$\frac{L}{d} \approx \frac{0.9}{\sqrt{C}} - 1.$$

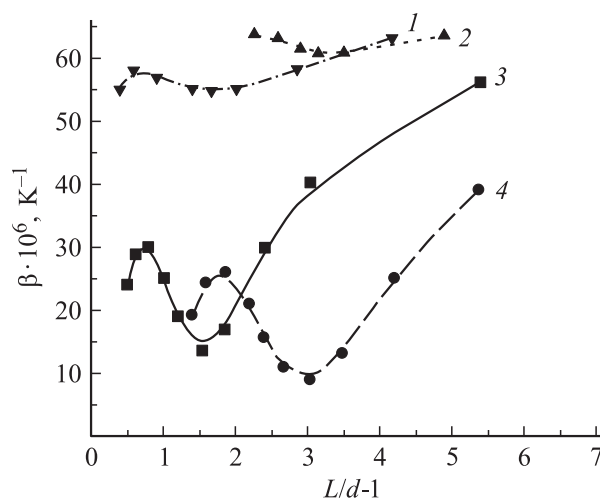
Зависимости КТР  $\beta$  от  $L/d$  показаны на рис. 6. Видно, что по мере уменьшения расстояния между поверхностями частиц КТР уменьшается и достигает минимального значения, когда  $L/d \approx 2-3$ . Так как плотность граничных слоев выше, чем ненаполненной

матрицы, при такой концентрации укладка молекул в граничных слоях нарушается. В результате величина КТР увеличивается.

Однако, по-видимому, наибольшие нарушения происходят в слоях, максимально удаленных от поверхности частиц наполнителя, а в непосредственно прилегающих к ней — укладка молекул остается неизменной. Тогда по мере увеличения концентрации частиц наполнителя неизбежно наступит ситуация, когда вклад таких „упорядоченных“ слоев перевесит величину вклада „разрушенных“ и КТР снова будет уменьшаться. Таким образом, можно объяснить уменьшение КТР композита, когда расстояние между поверхностями частиц наполнителя по отношению к их диаметру становится равным —  $\approx 0.8-1.5$  (рис. 6).



**Рис. 5.** Микрофотография среза PDPO, наполненного 35 vol,% отрезков стеклянных волокон.



**Рис. 6.** Зависимость КТР композита от расстояния между поверхностями частиц наполнителя. Порошки: 1 — Cu, 2 — Al; отрезки волокон: 3 — углеродных; 4 — стеклянных.

## Заключение

Уменьшение КТР наполненных полимеров в стеклообразном состоянии при введении наполнителя обусловлено образованием вокруг его частиц граничных слоев матрицы, молекулы в которых „выпрямлены“ и уложены параллельно поверхности наполнителя. КТР имеет наименьшее значение, когда среднее расстояние между поверхностями частиц наполнителя приблизительно в 2–3 раза больше их диаметра.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 05-08-01216а).

## Список литературы

- [1] Суслов М.А., Белов А.М. и др. // Библиограф. указатель отечественных и зарубежных мат. 1987. Сер. 3. Вып. 10. С. 324–328.
- [2] Суслов М.А., Луинович Л.Н., Орехова Г.А., Юдкин Б.И. // Открытия. Изобретения. 1976. № 42. С. 73.
- [3] Суслов М.А., Луинович Л.Н. // Открытия. Изобретения. 1976. № 38. С. 92.
- [4] Суслов М.А., Луинович Л.Н., Орехова Г.А. // Открытия. Изобретения. 1976. № 28. С. 93.
- [5] Привалко В.П., Новиков В.В., Янковский В.Г. Основы теплофизики и реофизики полимерных материалов. Киев: Наук. думка, 1991. 232 с.
- [6] De Pinhero M.F.F., Rosenberg H.M. // J. Polymer Sc. Polymer Phys. Ed. 1980. Vol. 18. N 1. P. 217–228.
- [7] Привалко В.П., Станиславский В.Б., Титов Г.В. // Высокомол. соед. Сер. Б. 1988. Т. 30. Вып. 7. С. 540–542.
- [8] Липатов Ю.С. Коллоидная химия полимеров. Киев: Наук. думка, 1984. 344 с.
- [9] Семенович Г.М. Структура и свойства поверхностных слоев полимеров. Киев: Наук. думка, 1972. 258 с.
- [10] Gabaraeva A.D., Regel V.R., Filipov N.N., Leksovskij A.M. // Faserforschung und Textiltechnik. 1978. Bd 29. H. 1. S. 13–15.
- [11] Ito T., Suganuma T., Wakashima K. // J. Mat. Sci. Lett. 1999. Vol. 18. P. 1363–1365.
- [12] Годовский Ю.К. Теплофизика полимеров. М.: Химия: 1982. 280 с.
- [13] Лифшиц И.М. // ЖЭТФ. 1952. Т. 22. Вып. 4. С. 475–481.
- [14] Слуцкер А.И., Лайус Л.А., Гофман И.В., Гиляров В.Л., Поликарпов Ю.И. // ФТТ. 2001. Т. 43. Вып. 7. С. 1327.