

Разработка и анализ структурных моделей композитных материалов на основе углеродных нанотрубок

А.Ю. МАТВЕЕВА

1. *Университет Минью, Институт полимеров и композитных материалов,
Португалия*

2. *Новосибирский Государственный Университет*

e-mail: anna@dep.uminho.pt

Ф. ВАН ХАТТУМ

*Университет Минью, Институт полимеров и композитных материалов,
Португалия*

Обладая превосходными механическими и физическими свойствами углеродные нанотрубки становятся привлекательным армирующим материалом для высокопрочных композитов малого веса. Данная статья представляет методику исследования эффективных модулей упругости композитов, упрочненных углеродными нанотрубками, в рамках механики сплошной среды. Исследуется задача влияния неравномерного распределения нанотрубок в матрице на макроскопические свойства материала.

1. Введение

Полимерные композиционные материалы (ПМК) получили широкое применение в различных областях индустрии от электронной до аэрокосмической благодаря отличным прочностным характеристикам, высокой тепло- и электропроводности, малому весу, высокой термостойкости. Особый интерес вызывает новый класс полимерных материалов, упрочненных наноразмерным наполнителем, например, углеродными нанотрубками (УНТ), модуль Юнга которых может достигать 1 ТПа, а прочность при растяжении 100 ГПа. Как следствие, всего 2% объемного содержание такого наполнителя увеличивает электромеханические свойства композита до 100% в сравнении с традиционными материалами. В связи с этим возрастает актуальность проблемы разработки и анализа структурных моделей, необходимых для определения электромеханических свойств полимерных нанокомпозитов.

Поскольку масса нанотрубок мала, а отношение длины к диаметру очень большое, то поверхностные силы, существенно превосходящие объемные, притягивают нанотрубки друг к другу. Неравномерное распределение нанотрубок в матрице и образование агломератов микронных размеров вызывает разброс прочности по объему композита и наличие в нем менее прочных участков. Существующие микромеханические модели необходимо модифицировать, учитывая влияние внутренней неоднородной структуры материала на прочностные свойства композита.

Для количественной и качественной оценки дисперсии и распределения УНТ в полимерной матрице применяются методы просвечивающей и растровой электронной микроскопии, а также световой (оптический) микроскоп. Анализ изображений исследуемых образцов позволяет выявить агломераты произвольной формы, образующие дисперсию с широким распределением по размерам. Полученная информация о морфологии УНТ и их образований интегрируется в микромеханические модели посредством статистического анализа как кластерных объектов, так и дисперсной системы в целом.

Таким образом, актуальным является дальнейшее изучение влияния неравномерного распределения включений, ориентации, длины и волнообразной формы УНТ, а также пограничного слоя с полимерной матрицей на определение эффективных характеристик полимерных нанокомпозитов.

Данная работа содержит решение о влиянии нерегулярного расположения нанонаполнителя в матрице на модули упругости материала.

2. Эффективные модули упругости многокомпонентной среды

Примем для определенности, что композит состоит из двух компонентов. Индексы r и m обозначают армированное включение и матрицу, соответственно. Для вычисления эффективных характеристик рассматриваемой среды и установления макроскопических определяющих уравнений необходимо установить связь между макроскопическими напряжениями и макроскопическими деформациями. Для этого необходимо усреднить локальный закон Гука для каждого из компонентов и всего композиционного материала по объему V и объему фаз: V_r и V_m :

$$\bar{\sigma} = C\bar{\epsilon}, \quad \bar{\sigma}_m = C_m\bar{\epsilon}_m, \quad \bar{\sigma}_r = C_r\bar{\epsilon}_r \quad (1)$$

где связь между осредненными напряжениями $\bar{\sigma}$, $\bar{\sigma}_m$ и $\bar{\sigma}_r$ определяется по правилу смесей: $\bar{\sigma} = c_r\bar{\sigma}_r + c_m\bar{\sigma}_m$. C_r и C_m — тензоры упругости наполнителя и матрицы; c_r и c_m — концентрации фаз.

2.1. Модель на основе метода самосогласования

Рассмотрим расчетную модель, лежащую в основе метода самосогласования [3]. Выберем одно включение неоднородного материала и вырежем вокруг него слой, толщина которого составляет по порядку величины несколько средних размеров элементов неоднородностей. Тогда за пределами переходного слоя упругие свойства с достаточной степенью точности должны описываться эффективными постоянными упругости всего материала. Проанализировав поля напряжений и деформаций, Херманс (Hermans, J.J., 1967) получил выражение для модулей упругости. Основываясь на этом методе Халпин и Тсай (Halpin, J.C; Tsai S.W.) вывели ряд эмперических уравнений для технических модулей упругости [2].

$$\frac{P}{P_m} = \frac{1 + \zeta\eta c_r}{1 - \eta c_r}, \quad \eta = \left(\frac{P_r}{P_m} - 1\right) / \left(\frac{P_r}{P_m} + \zeta\right) \quad (2)$$

Т а б л и ц а 1. Параметры для теории Халпин-Тсай (Halpin-Tsai) [2]

Геометрия включения	E_{11}	E_{22}	G_{12}
Сферическое	$\zeta = 2 + 40c_r^{10}$	$\zeta = 2 + 40c_r^{10}$	$\zeta = 1 + 40c_r^{10}$
Цилиндрическое	$\zeta = 2(l/d) + 40(c_r)^{10}$	$\zeta = 2 + 40c_r^{10}$	$\zeta = (l/d)^{1.73} + 40c_r^{10}$

где ζ — учитывает форму частиц наполнителя и их ориентацию в матрице. Таблица 1 содержит связь механических характеристик, измеряемых в различных направлениях, с параметром ζ . Где l/d отношение длины включения к диаметру.

Выражение для модуля упругости хаотически ориентированных включений примет вид:

$$E = \frac{3}{8}E_{11} + \frac{5}{8}E_{22} \quad (3)$$

где E_{11} и E_{22} получены из уравнения (2).

Необходимо отметить, что модель [2] была разработана для наполненных полимеров с низкой концентрацией наполнителя. Представляет собой ряд несложных алгебраических выражений, основанных на теории самосогласования. Однако за счет фактора формы частиц ζ ее можно отнести к эмпирическим моделям.

2.2. Модель на основе теории Эшелби и теоремы Мори-Танака

В 1957 г. Дж. Эшелби (Eshelby, J.D) опубликовал решения задачи об определении поля напряжений в изотропном эллипсоидальном включении, извлеченным из матрицы, пластически деформированном и вновь помещенным в нее [1]. Позже в 1973 г. Мори и Танака (Mori, T.; Tanaka, K.) вывели среднее поле напряжений в матрице, учитывая взаимовлияние включений эллипсоидальной формы [5]. Основываясь на теории Эшелби и теореме Мори-Танака Тандон и Венг (Tandon, G.P., Weng, G.J., 1984 г.) вычислили модули упругости для волокнистых и дисперсноупрочненных композитов с изотропной матрицей [6]. Как и уравнения (2), эта модель учитывает модуль Юнга, коэффициент Пуассона наполнителя и матрицы, и фактор формы включений $0 \leq \zeta \leq \infty$. Уравнения (4)- (9) определяют 5 независимых констант, соответствующих модулю Юнга, сдвиговому и объемному модулям и коэффициенту Пуассона композиционного материала.

$$\frac{E_{11}}{E_m} = \frac{1}{1 + (c_r(A_1 + 2\nu_m A_2))/(A)} \quad (4)$$

$$\frac{E_{22}}{E_m} = \frac{E_{33}}{E_m} = \frac{1}{1 + (c_r[-2\nu_m A_3 + (1 - \nu_m)A_4 + (1 + \nu_m)A_5 A])/(2A)} \quad (5)$$

$$\frac{\mu_{12}}{\mu_m} = 1 + \frac{c_r}{2c_m S_{1212} + (\mu_m)/(\mu_r - \mu_m)} \quad (6)$$

$$\frac{\mu_{23}}{\mu_m} = 1 + \frac{c_r}{2c_m S_{2323} + (\mu_m)/(\mu_r - \mu_m)} \quad (7)$$

$$\frac{\kappa_{23}}{\kappa_m} = \frac{(1 + \nu_m)(1 - 2\nu_m)}{1 - \nu_m(1 + 2\nu_{12}) + c_r[2(\nu_{12} - \nu_m)A_3 + A_4(1 - \nu_m(1 + 2\nu_{12}))]/A} \quad (8)$$

$$\nu_{12} = \frac{\nu_m A - c_r(A_3 - \nu_m A_4)}{A + c_r(A_1 + 2\nu_m A_2)} \quad (9)$$

Выражения для коэффициентов A_1, A_2, \dots, A и компонент тензора Эшелби S_{ijkl} , зависящих от формы включений и упругих характеристик фаз, могут быть найдены в [6]. Введенные таким образом коэффициенты упругости представляют собой эффективные величины, которые определяют макроскопические упругие свойства в целом.

Рассмотрим термопластичный пластик ПММА, армированный углеродными нанотрубками, равномерно распределенными по полимеру. Отношение длины к диаметру нанотрубок принято постоянным и равно 3000. Модули упругости рассматриваемой системы, рассчитанные по уравнениям Мори-Танака и Халпин-Тсай при разных концентрациях УНТ приведены на рис.1.

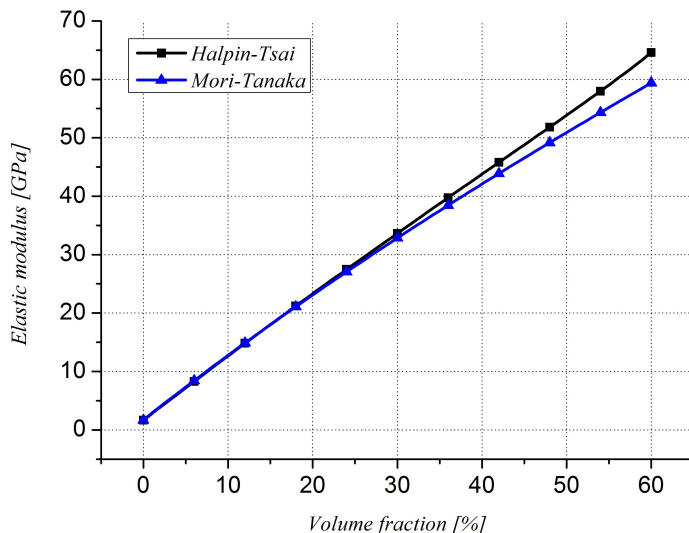


Рис. 1. Сравнение теорий Халпин-Тсай и Мори-Танака

Как и следовало ожидать, упругие свойства композита с небольшой объемной долей наполнителя, рассчитанные по уравнению Халпин-Тсай, близки к значениям, полученным из уравнения Мори-Танака. Однако при увеличении концентрации разница между расчетами моделей возрастает. Анализ экспериментальных данных показывает, что приведенные выше результаты намного превышают реальные значения. Ключевым фактором является то, что существующие микромеханические модели предполагают равномерное распределение наполнителя по полимеру, однако в большинстве случаев частицы в системе расположены нерегулярно.

3. Эффективные модули упругости нанокомпозитов с неравномерным распределением составляющих компонентов

Ниже представлена модель композита для определения эффективных модулей упругости, учитывая эффект неравномерного распределения нанонаполнителя. За счет большой поверхностной энергии нанотрубки притягиваются друг к другу образуя агломераты микронных размеров. Будем считать, что подобные образования обладают упругими свойствами отличными от окружающего материала и имеют сферическую форму, как показано на рис.2.

Рассмотрим упругую среду объемом V , содержащую как индивидуальные нанотрубки, так и их скопления объемом $V_{\text{агл}}$. Кроме того, через V_r обозначим объем занимаемый нанотрубками:

$$V_r = V_r^{\text{агл}} + V_r^m \quad (10)$$

V_r^m и $V_r^{\text{агл}}$ — объем нанотрубок в матрице и в скоплениях соответственно.

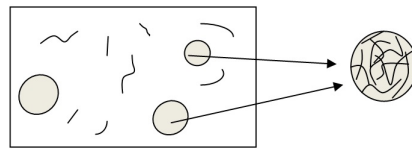


Рис. 2. Скопления углеродных нанотрубок

Вводим в рассмотрение 2 параметра, характеризующие эффект агломерирования [4]:

$$\alpha = \frac{V_{\text{агл}}}{V}, \quad \beta = \frac{V_r^{\text{агл}}}{V_r} \quad (0 \leq \alpha < \beta \leq 1) \quad (11)$$

α — объем, который занимают скопления наполнителя относительно всего объема, β — объемное содержание агломерированных нанотрубок. $\beta = 1$ означает, что все нанотрубки заключены в сферических скоплениях, $\alpha = 1$ — все нанотрубки равномерно распределены в матрице. Уменьшение α соответствует уменьшению объема, занимаемого агломератами. Однако, при неизменном значении β , это приводит к увеличению концентрации скоплений, что означает ухудшение распределения наполнителя в матрице. Объемное содержание УНТ в агломератах и в матрице может быть выражено, как:

$$c_r^{\text{агл}} = \frac{V_r^{\text{агл}}}{V_{\text{агл}}} = \frac{\beta c_r}{\alpha} \quad (12)$$

$$c_r^m = \frac{V_r^m}{V - V_{\text{агл}}} = \frac{(1 - \beta)c_r}{(1 - \alpha)} \quad (13)$$

где: $c_r = V_r/V$ — объемное содержание нанотрубок в композите.

Для начала, рассчитаем эффективные характеристики агломератов с объемным содержанием УНТ равным $c_r^{\text{агл}}$. Так как скопления нанотрубок могут быть достаточно сконцентрированными, воспользуемся уравнениями Мори-Танака (4)- (9). Затем аналогично определим характеристики матрицы, содержащей произвольно ориентированные

углеродные нанотрубки с объемным содержанием c_r^m . Далее рассматриваем композит как систему состоящую из полимерной матрицы и агломератов сферической формы с объемным содержанием α . Упругие свойства последних были определены на первых двух этапах.

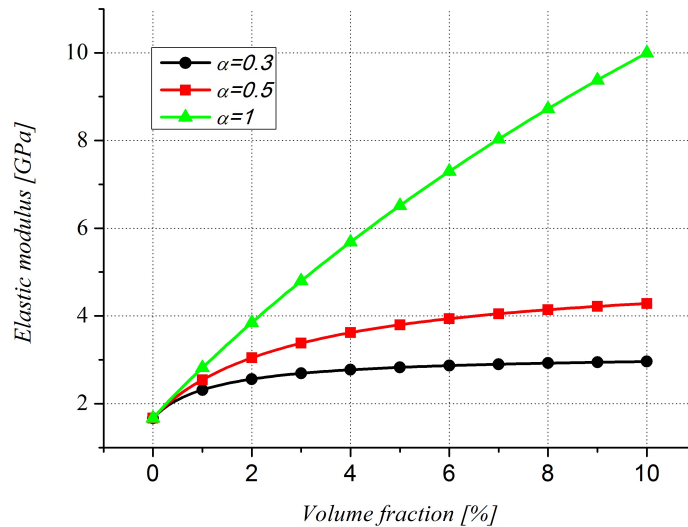


Рис. 3. Влияние неравномерного распределения наполнителя

На рис.3 приведены кривые расчета модуля Юнга полимерной матрицы ПММА армированной углеродными нанотрубками. Верхняя кривая соответствует классической теории Мори-Танакы с равномерным распределением наполнителя. Нижние кривые рассчитаны на условие, что нанотрубки образуют агломераты с разной степенью концентрации. Построенная расчетная модель показывает существенное влияние неравномерного перемещения наполнителя на механические свойства композита.

Список литературы

- [1] ESHELBY J. D. The determination of the elastic field of an ellipsoidal inclusion, and related problems // Proc. Roy. Soc. 1957. A 241. С. 376–396.
- [2] HALPIN J. C., KARDOS J. L. The Halpin-Tsai equations: A review // Polym. Eng. Sci. 1976. № 16. С. 344–352.
- [3] HILL R. A self-consistent mechanics of composite materials // J. Mech. Phys. Solids. 1965. № 13. С. 213–222.
- [4] JI X, CAO Y., FENG X. Micromechanics prediction of the effective elastic moduli of graphene sheet-reinforced polymer nanocomposites // Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering. 2010. № 18. С. 1–16.
- [5] MORI T, TANAKA K. Average stress in matrix and average elastic energy of materials with misfitting inclusions // Acta Metallurgica, 1973. № 21. С. 571–574.
- [6] TANDON G. P., WENG G. J. The effect of aspect ratio of inclusions on the elastic properties of unidirectionally aligned composites // Polymer composites. 1984. Vol. 5. № 4. С. 327–333.