

05;12

Особенности разрушения композитов на основе полиэтилена и эластичных частиц

© О.А. Серенко,¹ А.А. Караева,² Г.П. Гончарук,¹ Т.В. Задеренко,¹ С.Л. Баженов¹

¹ Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, 117393 Москва, Россия
e-mail: oserenko@yandex.ru

² Московский педагогический государственный университет, 119992 Москва, Россия

(Поступило в Редакцию 15 августа 2008 г.)

Исследованы композиты на основе полиэтилена низкой плотности и частиц эластомерного наполнителя. Обнаружен механизм разрушения материалов, вызванный разрывом частиц наполнителя или их отслоением от матричного полимера. Разрушение композитов обусловлено ростом образующихся ромбовидных пор. Показано, что важной характеристикой полимера является естественная степень вытяжки в шейке. Если степень вытяжки в шейке меньше деформации появления ромбовидных пор, они образуются на стадии однородного растяжения, после ее распространения. В этом случае композит остается пластичным. Если степень вытяжки в шейке больше деформации формирования ромбовидных пор, они зарождаются при формировании шейки, и материал разрушается квазихрупко. Хорошая адгезия между матричным полимером и эластичными частицами препятствует появлению ромбовидных пор в шейке и способствует сохранению высоких деформационных характеристик композитов.

PACS: 61.41.+e

Введение

Полимерные композиционные материалы составляют одну из основ современной техники. Использование наполнителей позволяет направленно влиять на такие важные эксплуатационные характеристики композитов, как модуль упругости, тепло- и электропроводность, плотность, горючесть и др. Однако введение частиц наполнителя в полимер оказывает отрицательное влияние на его деформационные свойства.

При теоретическом анализе влияния жестких частиц на деформацию в случае наполненного каучука Нильсен предложил модель композита, в которой частицы кубической формы уложены в узлах регулярной кубической решетки [1]. Он рассмотрел два крайних случая: наполнитель отслаивается или не отслаивается от полимерной матрицы. На основе модельных представлений и теоретических расчетов был сделан вывод, что деформация при разрыве композитов будет монотонно уменьшаться при увеличении объемной доли наполнителя, причем снижение деформационных характеристик должно проявляться в большей мере при сохранении целостности границы частица–матрица. Удовлетворительное соответствие между расчетными и экспериментальными данными наблюдалось для композиционных материалов на базе хрупких матриц или резин с жесткими частицами [1,2]. Напротив, в композитах на основе пластичных полимеров, деформирующихся с образованием шейки, согласие с экспериментом было лишь при небольших степенях наполнения [3]. Несоответствие теоретического расчета с экспериментальными результатами обусловлено переходом этих композитов к хрупкому разрушению — „охрупчиванию“ [3–7]. Пере-

ход от пластичного деформирования к хрупкому разрыву происходит при концентрации наполнителя не более 15 vol.% и проявляется в резком, примерно на два порядка, уменьшении удлинения при разрыве материала.

Охрупчивание композитов — негативный фактор, сужающий область их применения. Причина охрупчивания композитов на основе пластичных полимеров заключается в локализации пластического течения в области формирующейся шейки [3–7]. При определенной степени наполнения композит начинает разрушаться при ее образовании. Относительное удлинение материала при таком разрыве крайне невелико. Следует заметить, что в процессе формирования шейки деформация материала является крайне неоднородной. В области формирующейся шейки она может достигать сотен процентов, а в остальной части образца — составлять лишь несколько процентов. При достижении разрывного удлинения в образующейся шейке композит разрушается. Поскольку большая часть образца остается пластически недеформированной, макроскопическое поведение материала является хрупким. Чтобы подчеркнуть пластическое поведение в области разрыва, такое разрушение называют квазихрупким [8].

Потеря деформационных свойств полимерных композитов может быть вызвана и крупными частицами наполнителя, вблизи которых появляются так называемые „ромбовидные поры“, являющиеся по сути растущими микротрещинами [9]. Ромбовидная пора формируется из овальной, если удлинение последней достигает критического раскрытия трещины в ненаполненном полимере. Створки ромбовидной поры имеют форму клина. По мере растяжения она растет в трех направлениях: параллельно, перпендикулярно оси растяжения образца и по

его толщине, приводя к преждевременному разрушению композита.

Особенно опасны ромбовидные поры, зарождающиеся в области шейки наполненного полимера [9,10]. В этом случае он разрушается при ее формировании. Величина критического размера частиц D_c , инициирующих появление ромбовидных пор в шейке, определяется степенью вытяжки полимера в шейке λ и критическим раскрытием трещины δ_c :

$$D_c = \frac{\delta_c}{\lambda - 1}. \quad (1)$$

Введение в полимер наполнителя с размером частиц больше D_c неизбежно приведет к образованию ромбовидных пор в шейке материала. Если размер частиц меньше критического, образуются только овальные поры [9,10].

При определении условия формирования ромбовидных пор (1) не учитывалась деформируемость частиц наполнителя. Способность частиц растягиваться вместе с матричным полимером может оказать влияние не только на условие появления опасных дефектов, но и на характер деформационного поведения и разрушения композиционного материала в целом.

Цель настоящей работы состоит в исследовании механизма разрушения композита на основе полиэтилена и крупных эластомерных частиц с разным уровнем адгезии к матричному полимеру.

Экспериментальная часть

Для приготовления композитов использовался полиэтилен низкой плотности (ПЭНП) марки 16803-070 с показателем текучести расплава 0.7 deg/min. В качестве наполнителя применялись частицы резины двух типов — на основе вулканизатов изопренового каучука (СКИ) или этилен-пропилен-диенового каучука (СКЭПТ).

Фракционный состав наполнителей определялся методом вибрационного просева, в котором использовались сита с различными размерами ячеек и установка СИИТ-2, работающая в полуавтоматическом режиме. Для предотвращения агломерации частиц рассев каждой фракции проводился в присутствии металлических шаров в течение 15 min.

Смешение ПЭНП с частицами резины проводилось в одношнековом лабораторном экструдере, имеющем две зоны обогрева и смесительную камеру. Отношение длины шнека к его диаметру равно 12. Камера смешения состояла из коаксиальных рифленых цилиндров длиной 120 mm с зазором между ними 1 mm, внутренний цилиндр являлся продолжением ротора. Температура в зонах смешения составляла 150 и 160°C. Концентрация наполнителя изменялась от 2 до 80 mass.% (2–77 vol.%).

Из полученных смесей при температуре 150°C прессовались пластины толщиной 2 mm. После выдержки материала под давлением в течение 10 min температуру постепенно снижали до 20°C. Из полученных пластины вырубались двусторонние лопатки с размерами рабочей

части 5 × 35 mm. Механические испытания проводились на динамометрической установке 2038P-005 при скорости деформирования 20 mm/min. В работе представлены значения прочности, рассчитанные на исходное сечение образцов.

Исследование поведения частиц при растяжении композитов проводилось с помощью специальной динамометрической миниустановки непосредственно под объектом оптического микроскопа МБС-9, снабженного видеокамерой. Скорость растяжения образцов 2 mm/min. В процессе деформирования их периодически фотографировали.

Результаты и их обсуждение

Критический размер частиц, при котором в материале на основе ПЭНП марки 16803-070 в области шейки могут появляться ромбовидные поры, равен 0.42 mm [9]. Фракционный состав использованных в настоящей работе наполнителей приведен на рис. 1. Частицы резины на основе СКИ или СКЭПТ имеют широкое распределение по размеру, достигая 1 mm, что превышает указанное выше критическое значение. Поэтому ожидалось, что

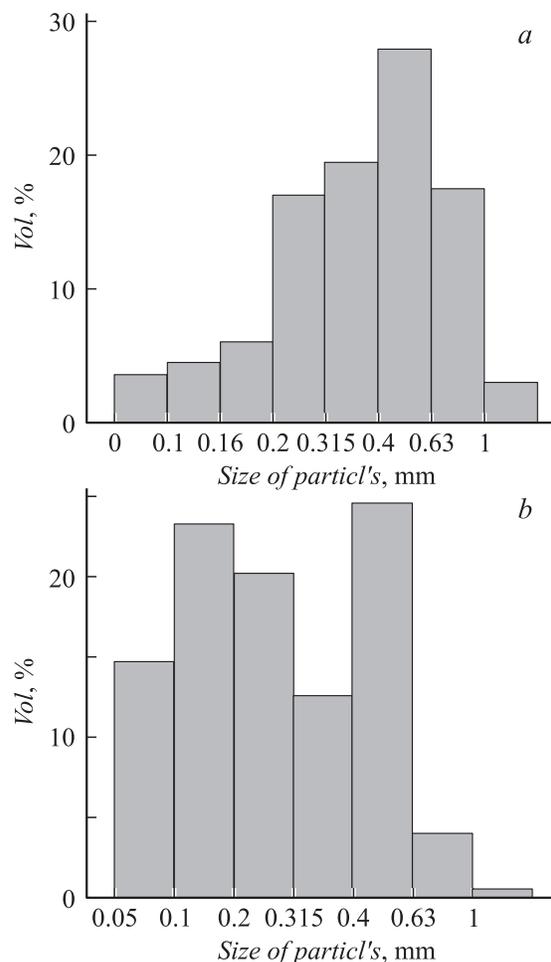


Рис. 1. Гистограммы распределения по размерам частиц резины на основе СКИ (а) и СКЭПТ (б).

при растяжении композитов будут образовываться ромбовидные поры.

В работе [11] было показано, что частицы СКЭПТ характеризуются хорошей адгезией к ПЭ и способны деформироваться вместе с матричным полимером. Частицы на основе СКИ, наоборот, имеют низкую адгезию к ПЭ и отслаиваются от него в ходе растяжения [11,12].

На рис. 2 приведены кривые растяжения ПЭНП и композитов на его основе. Исходный полимер деформируется с образованием слабо выраженной шейки, и на диаграмме наблюдается размытый максимум (кривая 1). После распространения шейки вдоль образца начинается однородное упрочнение полимера. Деформация, соответствующая пику текучести, для ПЭНП необычно высока и равна $\sim 70\%$, что является особенностью этого полимера [12,13].

При введении 8 vol.% частиц резины на основе СКЭПТ характер растяжения композита не изменяется (кривая 2). Он, как и исходный полимер, деформируется с образованием шейки и разрушается на стадии ориентационного упрочнения. Наполнение полимера частицам резины на основе СКИ приводит к иному результату. Материал с 2 vol.% этого наполнителя разрушается на начальной стадии распространения шейки вдоль образца (кривая 4), т.е. введение в ПЭНП частиц резины с некой адгезией к матричному полимеру инициирует пластично-хрупкий переход. Таким образом, поведение композитов с небольшой концентрацией наполнителя, частицы которого имеют схожие размеры, но разный уровень адгезионного взаимодействия с матричным полимером, принципиально различно. Если материал ПЭНП-СКЭПТ сохраняет пластичные свойства, то ПЭНП-СКИ — нет. Он разрушается квазихрупко. При концентрации частиц резины выше 27 vol.% оба композита начинают деформироваться однородно, и на кривых растяжения материалов отсутствует пик текучести (кривые 3, 5).

Концентрационные зависимости относительного удлинения при разрыве композитов ε_c представлены на рис. 3, а. Деформация при разрыве материалов с частицами СКЭПТ больше, и кривая $\varepsilon_c - V_f$ для системы

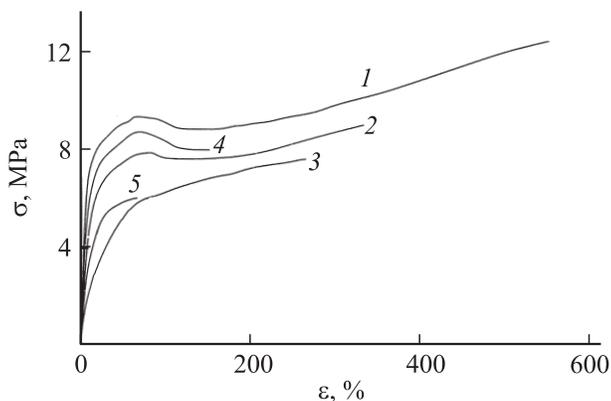


Рис. 2. Кривые растяжения композитов на основе ПЭНП и частиц резины. Концентрация наполнителя на основе СКЭПТ 0 (1), 8 (2) и 36 vol.% (3); на основе СКИ 2 (4) и 27 vol.% (5).

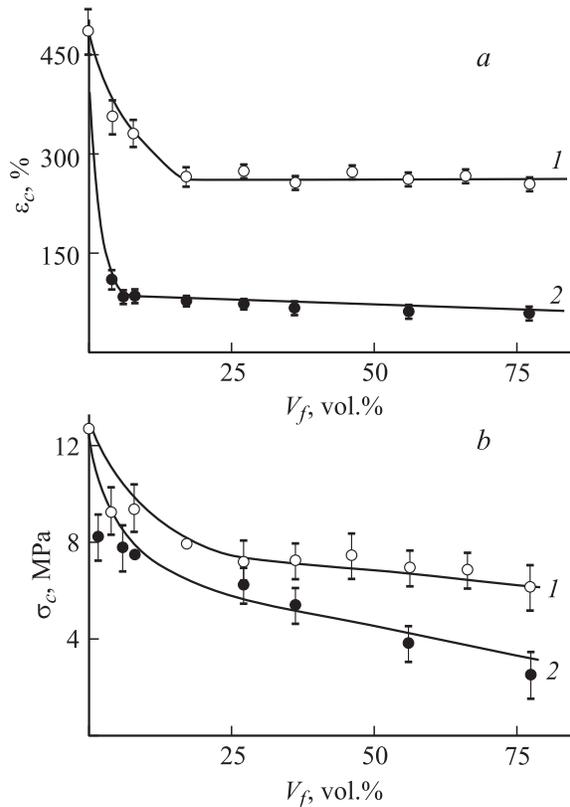


Рис. 3. Концентрационные зависимости относительного удлинения при разрыве ε_c (а) и прочности σ_c (б) композитов на основе ПЭНП, наполненного частицами резины на основе СКЭПТ (1) и СКИ (2).

ПЭНП-СКЭПТ проходит выше, чем соответствующая кривая для ПЭНП-СКИ. Концентрационные зависимости $\varepsilon_c - V_f$ можно условно разделить на две области: $V_f \leq 8$ и $V_f > 8$ vol.%. В первом интервале предельная деформация композита ПЭНП-СКЭПТ уменьшается от 490 до 330%, а в случае ПЭНП-СКИ — до 85%. Потеря деформационных свойств последней системы вызвана переходом от пластичного к квазихрупкому разрыву. Во втором интервале относительное удлинение при разрыве композитов обоих видов остается практически постоянным. При использовании частиц СКЭПТ значение ε_c составляет 270%, а в случае частиц на основе СКИ — 60–70%.

Для установления причин различного деформационного поведения композитов были проведены микроскопические исследования. На рис. 4, а представлены снимки, демонстрирующие поведение частиц СКЭПТ при растяжении и разрушении композита, содержащего 2 vol.% эластомерного наполнителя. Сначала частицы деформируются вместе с матричным полимером. При макродеформации образца 100% (I) в области шейки происходит разрыв частицы. Отметим, что локальная деформация в шейке равна 220–230%. В месте разрушения образуется овальная пора. При 240% (III), т.е. на стадии однородного растяжения композита, она

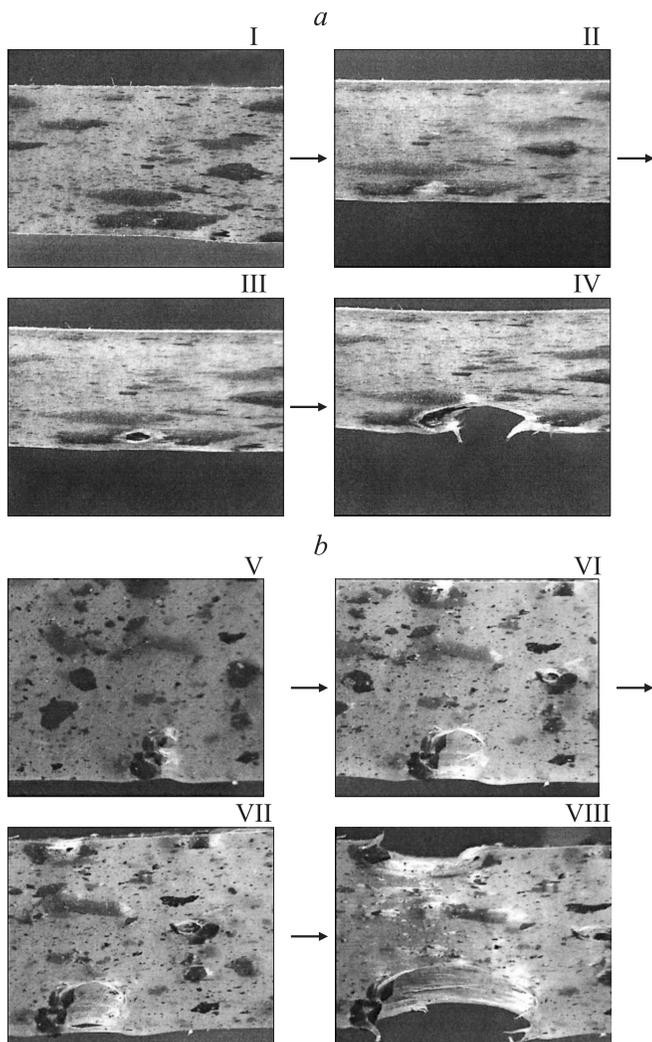


Рис. 4. Порообразование в композитах ПЭНП-СКЭПТ (*a*) и ПЭНП-СКИ (*b*) при растяжении. Концентрация частиц резины 2 vol.%; направление деформирования — горизонтальное. Деформация образцов равна: *a* — 100 (I), 180 (II), 240 (III) и 260% (IV); *b* — 40 (V), 50 (VI), 60 (VII) и 70% (VIII).

перерождается в ромбовидную. Последняя, развиваясь поперек направления вытяжки образца, приводит к его разрушению при 265%. Следовательно, разрыв крупной частицы СКЭПТ инициирует появление овальной поры, которая затем перерождается в ромбовидную, и композит разрывается.

Частицы на основе СКИ (рис. 4, *b*) вначале также деформируются вместе с матричным полимером, но при макроскопической деформации 40% (V) они отслаиваются от него. При $\varepsilon \sim 50-60\%$ (VI–VII), т.е. при образовании шейки, сформировавшаяся овальная пора изменяет свою форму и становится ромбовидной. Ее рост приводит к быстрому разрыву материала.

Таким образом, как частицы с хорошей адгезией к матрице (СКЭПТ), так и с плохой (СКИ), инициируют появление сначала овальных, а затем ромбовидных пор. Разрушение обоих композитов связано с ростом

ромбовидных дефектов. Тем не менее их свойства различны. Это связано с тем, что ромбовидные дефекты образуются на разных этапах деформирования материалов: в ПЭНП-СКЭПТ на стадии однородного растяжения, после распространения шейки вдоль образца, а в ПЭНП-СКИ — при формировании шейки. В последнем случае большая часть материала остается упруго деформированной, а образование и рост ромбовидных дефектов локализован в узкой переходной зоне. Из-за ее малой длины макроскопическая деформация композита при разрушении оказывается небольшой, и он ведет себя как хрупкий материал. Это обстоятельство является причиной качественно различного поведения исследованных систем и соответственно существенно более высоких деформационных свойств ПЭНП-СКЭПТ по сравнению с ПЭНП-СКИ. Можно сделать вывод, что адгезионная прочность между матричным полимером и частицами резины „сдерживает“ преждевременное образование овальных и, как следствие, ромбовидных пор. Различная адгезия между частицами и полимерной матрицей является причиной разного деформационного поведения композитов ПЭНП-СКЭПТ и ПЭНП-СКИ.

Полученный результат свидетельствует о важности такой характеристики матричного полимера, как естественная степень вытяжки в шейке. Для ненаполненных полимеров этот параметр не принципиален, но ситуация существенно изменяется при переходе к наполненным системам. Их деформационные свойства зависят от соотношения степени вытяжки в шейке ε_d и деформации появления ромбовидных пор ε_v . При выполнении условия $\varepsilon_d \leq \varepsilon_v$ ромбовидные дефекты появляются на стадии однородного деформирования композита. Материал сохраняет пластичные свойства. Если $\varepsilon_d \geq \varepsilon_v$, ромбовидные поры зарождаются в области шейки, и композит разрушается квазихрупко при низких значениях деформации.

Как видно из рис. 3, *a*, деформация при разрыве ε_c композитов на основе ПЭНП при $V_f > 8 \text{ vol.}\%$ остается постоянной. Для ПЭНП-СКЭПТ ε_c составляет 270%, что близко к деформации образования ромбовидных пор, появляющихся из-за разрыва частиц (рис. 4, *a*). В случае композита с частицами СКИ при $V_f > 2 \text{ vol.}\%$, $\varepsilon_c = 60-70\%$. Эта деформация соответствует макродеформации при формировании ромбовидных дефектов, обусловленных отслоением частиц (рис. 4, *b*). Действительно, микроскопический анализ растяжения композитов, содержащих не менее 27 vol.% частиц наполнителя, показал, что их разрыв также обусловлен образованием и ростом ромбовидных пор (рис. 5).

Следует отметить, что при таком содержании наполнителя разница между деформациями образования ромбовидной поры в материале и его разрушения минимальна. Например, для ПЭНП с 27 vol.% частиц СКЭПТ с момента формирования ромбовидной поры до разрушения прирост деформации не превышает 5%. При более высоких степенях наполнения сформировавшаяся ромбовидная пора растет самопроизвольно.

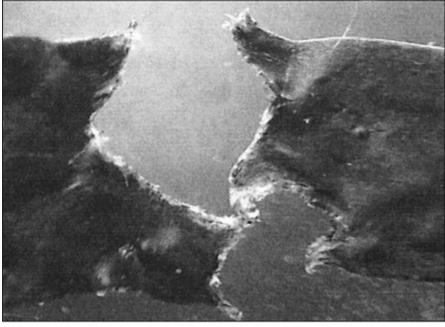


Рис. 5. Взаимосоответствующие поверхности разрыва композита ПЭНП — 27 vol.% частиц СКЭПТ.

Перечисленные обстоятельства являются причиной постоянства деформации при разрыве композитов при $V_f > 8$ vol.%. Следовательно, можно утверждать, что разрыв частиц или их отслоение от матричного полимера инициирует разрушение материала в целом из-за образующихся ромбовидных пор.

На рис. 3, *b* приведены зависимости прочности σ_c исследованных композитов от объемной доли наполнителя V_f . Во всем интервале содержания частиц резины прочность материалов ПЭНП–СКЭПТ выше, чем ПЭНП–СКИ. Представленные кривые, как и зависимости $\varepsilon_c - V_f$, также можно условно разделить на два интервала — $V_f \leq 8$ и $V_f > 8$ vol.%. В области малых степеней наполнения значения σ_c обоих материалов резко уменьшаются. Так, прочность ПЭНП после введения 4 vol.% СКЭПТ изменяется от 12.7 до 9.3 МПа, а в случае частиц на основе СКИ — до 8 МПа. Во второй области значения σ_c ПЭНП–СКЭПТ и ПЭНП–СКИ снижаются незначительно, но скорости уменьшения значений σ_c при увеличении V_f различны. Если прочность системы ПЭНП–СКЭПТ в этом концентрационном интервале снижается от 9.3 до 7 МПа, то для ПЭНП–СКИ — от 7.5 до 2.5 МПа.

Для описания концентрационной зависимости прочности дисперсно-наполненных композитов используем модель эффективного сечения Смита–Нильсена [1,14],

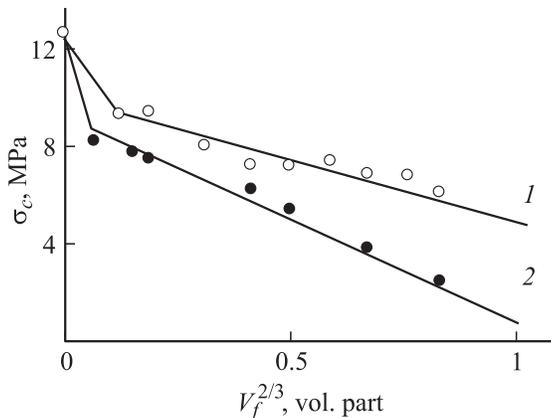


Рис. 6. Зависимости прочности композитов σ_c ПЭНП–СКЭПТ (1) и ПЭНП–СКИ (2) от объемной доли наполнителя в координатах уравнения (2).

согласно которой жесткие частицы наполнителя уложены в узлах регулярной кубической решетки. Элементарная ячейка представляет собой куб с единичной длиной ребра, в центре которого расположена частица сферической или кубической формы. В рамках этой модели прочность композита описывается уравнением

$$\sigma_c = \sigma_m(1 - V_f^{2/3}). \quad (2)$$

Здесь σ_m — прочность матричного полимера.

На рис. 6 представлены концентрационные зависимости σ_c систем ПЭНП–СКЭПТ и ПЭНП–СКИ в координатах уравнения (2). Введение небольшого количества частиц СКЭПТ или СКИ приводит к резкому снижению прочности, и на зависимости $\sigma_c - V_f^{2/3}$ наблюдается излом. Далее экспериментальные величины σ_c материалов линейно уменьшаются с ростом $V_f^{2/3}$.

Экстраполяция линейных участков зависимостей $\sigma_c - V_f^{2/3}$ композитов ПЭНП–СКЭПТ или ПЭНП–СКИ к $V_f = 0$ позволяет оценить напряжение в матричном полимере при их разрушении. Оно меньше прочности полимера σ_m . Следовательно, разрыв материала осуществляется при условии „недогруженности“ матрицы. Это вызвано тем, что образующаяся ромбовидная пора разрезает ее, как нож.

Экстраполяция $\sigma_c - V_f^{2/3}$ к $V_f = 1$ позволяет оценить вклад наполнителя в прочность материалов. Для ПЭНП–СКЭПТ это значение равно 5.2 МПа, а для ПЭНП–СКИ близко к 1 МПа. Согласно результатам микроскопических исследований, можно предположить, что в первом случае полученное значение соответствует напряжению при разрыве частиц СКЭПТ, а во втором — уровню адгезионной прочности границы матрица–наполнитель.

Таким образом, уравнение, описывающее прочность композитов с деформируемыми частицами наполнителя, можно представить в следующем виде:

$$\sigma_c = \sigma_m^*(1 - V_f^{2/3}) + \sigma_f V_f^{2/3}, \quad (3)$$

где σ_m^* — напряжение в матрице при деформации образования ромбовидных пор; σ_f — прочность частиц (при использовании наполнителя с хорошей адгезией к матричному полимеру) или прочность границы матрица–наполнитель (для частиц с плохой адгезией к полимеру).

Модель эффективного сечения и, в частности, уравнение (2), дает весьма упрощенное описание прочности материала при одноосном растяжении. Тем не менее анализ результатов на основе формулы (2) позволяет выявить роль ромбовидных пор при разрушении матричного полимера и вклад деформирующихся частиц в характеристики композита.

Заключение

Обнаружен новый механизм разрушения дисперсно-наполненного композита, инициируемый разрывом (отслоением) эластичных частиц наполнителя. Показано,

что разрушение частиц или их отслоение инициирует появление ромбовидных пор и, как следствие — разрушение материала в целом. Его деформация при разрыве определяется деформацией разрушения (отслоения) частиц и остается постоянной при концентрации наполнителя более 8 vol.%.

Деформация при разрыве и прочность композитов, разрушающихся из-за образования и роста ромбовидных пор, зависят от соотношения между деформациями образования опасных дефектов и деформацией в шейке, а также уровня адгезионной прочности между матрицей и эластомерными частицами. Если деформация в шейке меньше деформации появления ромбовидных пор, они образуются на стадии однородного растяжения, после ее распространения, и композит остается пластичным. В противном случае они зарождаются при формировании шейки, и материал разрушается квазихрупко. Хорошая адгезия „сдерживает“ образование овальных и, как следствие, ромбовидных пор.

Российский фонд фундаментальных исследований, номер проекта 08-03-00633-а.

Список литературы

- [1] *Nielsen L.E.* // J. Appl. Polymer Sci. 1966. Vol. 10. N 1. P. 97.
- [2] *Нильсон Л.Е.* Механические свойства полимеров и полимерных композиций. М.: Химия, 1978. С. 236–241. (*Neilsen L.* Mechanical Properties of Polymers and Composites. NY: Marcel Dekker, inc. 1974).
- [3] *Bazhenov S.L.* // *Plastics Additives*. London–NY–Madras: Chapman and Hall, 1998. P. 252–259.
- [4] *Bazhenov S.L.* // *Polymer. Eng. Sci.* 1995. Vol. 35. N 10. P. 813.
- [5] *Тополкараев В.А., Горбунова Н.В., Дубникова И.Л., Парамзина Т.В., Дьячковский Ф.С.* // *Высокомолек. соед. А.* 1990. Т. 32. № 10. С. 2210.
- [6] *Bazhenov L.L., Li J.X., Hiltner A., Baer E.* // J. Appl. Polymer Sci. 1994. Vol. 52. N 2. P. 243.
- [7] *Серенко О.А., Авикин В.С., Баженов С.Л.* // *Высокомолек. соед. А.* 2002. Т. 44. № 3. С. 457.
- [8] *Li J.X., Silverstein M., Hiltner A., Baer E.* // J. Appl. Polymer Sci. 1994. Vol. 52. N 2. P. 255.
- [9] *Серенко О.А., Баженов С.Л., Расруллаев И.Н., Берлин Ал.Ал.* // *Высокомолек. соед. А.* 2005. Т. 47. № 1. С. 64.
- [10] *Серенко О.А., Григорьев Ю.А., Гончарук Г.П., Оболонкова Е.С., Баженов С.Л.* // *Пласт. массы.* 2007. № 12. С. 5.
- [11] *Титов Д.Л., Першин С.А., Кнуляц М.И., Крючков А.Н.* // *Высокомолек. соед. А.* 1994. Т. 36. № 8. С. 1353.
- [12] *Гончарук Г.П., Серенко О.А., Никитин П.А., Баженов С.Л.* // *Высокомолек. соед. А.* 2002. Т. 44. № 8. С. 1274.
- [13] *Олейник Э.Ф.* // *Высокомолек. соед. С.* 2003. Т. 45. № 12. С. 2137.
- [14] *Smith T.L.* // *Trans. Soc. Reology.* 1959. Vol. 3. P. 113.