ДЕФОРМАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА И МЕХАНИЗМ РАЗРУШЕНИЯ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНА И ЭЛАСТИЧНОГО НАПОЛНИТЕЛЯ

А.А. Караева, Г.П. Гончарук, О.А. Серенко

Аннотация. *Исследованы деформационные свойства и механизм разрушения дисперсно-наполненных композитов на основе полиэтилена и частиц резины. Установлено, что использование наполнителя с размером частиц меньше критического диаметра не является достаточным условием для предотвращения образования опасных дефектов при растяжении материалов. Ромбовидные дефекты при этом формируются при деформации образца, превышающей деформацию в шейке. Показано, что с ростом степени наполнения деформация в области формирования ромбовидной поры уменьшается.*

Ключевые слова: *критическое раскрытие трещины, магистральная трещина, размер частиц наполнителя, степень вытяжки в шейке.*

Summary. *Deformation properties and fracture mechanism of composites on based polyethylene and rubber filler ware investigation. It was found that the using particles with smaller size then critical diameter is not the sufficiency condition for the prevention of form afraid defects at strain materials. Diamond-shaped voids are formed at the deformation more the neck composite deformation.*

Keywords: *main crack, critical crack tip opening, filler particle size, extend of draw strain.*

Использование наполнителей в составе полимерных материалов позволяет направленно изменять их свойства и создавать новые композиты с комплексом необходимых эксплуатационных характеристик. Однако улучшение одного параметра зачастую сопряжено с ухудшением другого. Например, повышение ударопрочности некоторых полимеров (полипропилен, полистирол и т.д.) при введении каучука сопровождается снижением модуля упругости, а его повышение при использовании минеральных наполнителей зачастую сопровождается ухудшением деформационных свойств материалов.

В общем случае деформационное поведение дисперсно-наполненных композитов определяется свойствами матричного полимера и наполнителя, адгезией между ними, концентрацией и размером частиц наполнителя. В композитах на основе пластичных полимеров, деформирующихся с образованием шейки (рис. 1), по мере

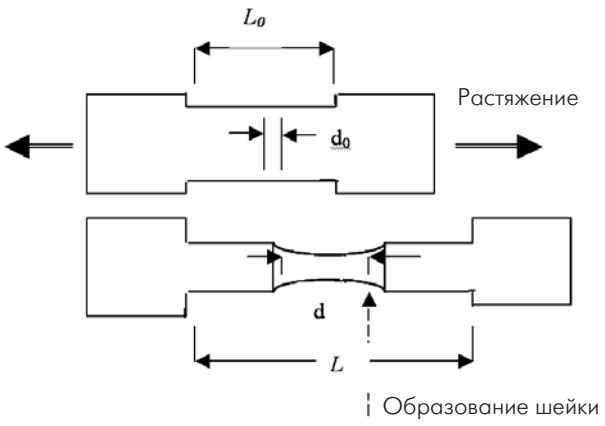


Рис. 1. *Схема образования области локального сужения (шейки) при растяжении пластичного полимера. Степень вытяжки материала в шейке (d/d_0) существенно превышает степень вытяжки образца (L/L_0)*

роста степени наполнения характер растяжения изменяется.

В зависимости от свойств матрицы осуществляется или переход от деформирования с образованием и ростом шейки к однородному пластичному растяжению (пластично-пластичный переход) [1] или переход к хрупкому разрыву (пластично-хрупкий переход) [2]. Крупные частицы наполнителя способны нивелировать влияние матричного полимера на деформационное поведение композита и инициировать его раннее разрушение при низких значениях деформации [3, 4].

Влияние размера частиц наполнителя на деформационно-прочностные свойства композитов обычно связывают с уровнем локальных перенапряжений, возникающих в матрице вблизи частиц [5, 6].

Авторы работ [3, 4] показали, что разрушение материалов с крупными частицами обусловлено образованием на них опасных дефектов – ромбовидных пор (рис. 2). Ромбовидный дефект сильно вытянут вдоль оси растяжения. Его стороны изогнуты, угол раскрытия в полюсе равен 25^0–30^0, а в экваторе – 120^0–160^0 [4]. При дальнейшем растяжении сформировавшаяся ромбовидная пора растет в трех направлениях, а именно: вдоль, поперек оси растяжения образца и по его толщине. По сути, ромбовидные поры являются микротрещинами, развитие которых приводит к разрушению материала.

В работе [4] получено уравнение, позволяющее оценить критический размер частицы наполнителя D_c, инициирующей появление опасного дефекта в области шейки:

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

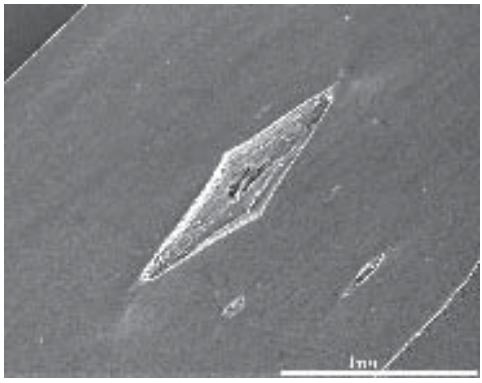


Рис. 2. *Ромбовидная пора, образовавшаяся в области шейки композита на основе полиэтилена низкого давления и частиц резины на основе этиленпропилендиенового каучука [4]*

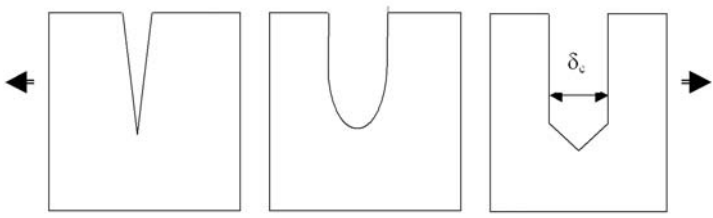


***Рис. 3**. Схема поведения трещины при растяжении полимера. Стрелки указывают направление растяжения образца. δ_c — это величина раскрытия трещины, при котором видоизменяется геометрия ее кончика от округлой к клинообразной форме, и начинается рост трещины поперек оси растяжения образца*

Здесь δ_c – критическое раскрытие трещины в ненаполненном полимере (рис. 3), λ – степень вытяжки полимера в шейке. Если размер частиц меньше критического, в области шейки будут образовываться только овальные поры [1, 3]. Следовательно, частицу наполнителя можно определить как «крупную», если ее размер близок или превышает значение D_c.

Цель работы – исследование деформационных свойств и механизма разрушения композитов на основе термопластичного полимера и частиц резины размером меньше критического.

Для приготовления композитов использовали полиэтилен высокого давления марки 15803-070 (ПЭ). В качестве наполнителей применяли порошки резин, полученные при упруго-деформационном измельчении изношенных автомобильных шин или резино-технических изделий[1]. Первый тип наполнителя – это частицы резины на основе изопренового каучука (СКИ) [8]; второй – на основе этиленпропилендиенового каучука (СКЭПТ). В работах [9, 10] 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.

Порошки резин предварительно просеивали на установке СИИТ-2, работающей в полуавтоматическом режиме, с использованием сита с размером ячеек 600 мкм. Критический размер частицы D_c, при котором в области шейки материала на основе ПЭ использованной марки будет формироваться ромбовидная пора, равен 610 мкм [3]. В настоящей работе использовали наполнители на основе СКЭПТ или СКИ с размером частицы менее 600 мкм, т.е. меньше критического размера.

Условия смешения ПЭ с частицами резины, а также условия прессования пластин из полученных композиций приведены в работе [9]. Концентрацию наполнителя изменяли от 2 до 70 мас.% (1.7 – 66 об.%). Механические испытания композитов проводили на универсальной испытательной машине Autograph AGS – 10 kNG фирмы «Shimadzu» при скорости растяжения 20 мм/мин. Образцы представляли собой двусторонние лопатки с раз-

[1] *Разработка материалов, в состав которых входят измельченные отходы резины, – это одно из перспективных направлений решения сложной экологической проблемы утилизации и рационального использования полимерных отходов.*

мером рабочей части 5х35 мм. Поверхность деформированных образцов изучали с помощью оптического микроскопа МБС-9, снабженного видеокамерой.

На рис. 4 приведены кривые растяжения композитов на основе ПЭ с различным содержанием частиц резины на основе СКЭПТ. Исходный полимер деформируется с образованием слабовыраженной шейки; после ее распространения на всю рабочую часть образца он деформируется однородно (кривая 1). При введении небольшого количества наполнителя (8 об. %) вид диаграммы растяжения материала не меняется. Его разрыв также происходит после распространения шейки, на стадии однородного растяжения (кривая 2). На кривой растяжения ПЭ, содержащего 17 об.% частиц резины, пик текучести, соответствующий образованию шейки, вырождается в плато (кривая 3). При дальнейшем увеличении концентрации наполнителя композиты деформируются однородно, т.е. напряжение в них монотонно возрастает по мере роста деформации (кривая 4).

Аналогичное видоизменение диаграмм растяжения при увеличении концентрации наполнителя наблюдается и для систем ПЭ – СКИ.

Можно заключить, что в материалах на основе ПЭ и частиц резины с ростом степени наполнения осуществляется пластично-пластичный переход. При введении в полимер менее 17 об.% частиц наполнителя как на основе СКЭПТ, так и на основе СКИ композиты деформируются с образованием шейки, при дальнейшем увеличении концентрации – однородно пластично.

Концентрационные зависимости относительного удлинения при разрыве ε_c композитов на основе ПЭ от содержания частиц резины приведены на рис. 5. Во всей области составов значения ε_c для материалов, содержащих частицы СКЭПТ (кривая 1), больше по сравнению с ПЭ с частицами на основе СКИ (кривая 2). Вид зависимостей ε_c –V_f этих систем различен. Для композитов с частицами на основе СКИ (с низкой адгезией к матрице) деформация при разрыве монотонно уменьшается с ростом содержания наполнителя (кривая 2), причем при V_fв>40 об.% она практически совпадает с деформацией, при которой частицы резины отслаиваются от матричного полимера (ε=

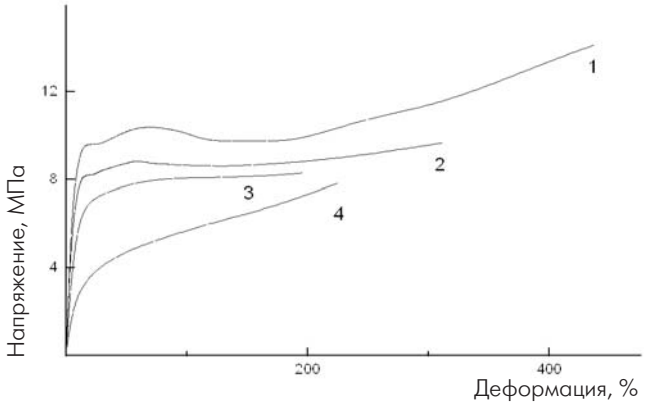


Рис. 4. *Кривые растяжения композитов на основе ПЭ и частиц резины на основе СКЭПТ. Концентрация наполнителя 0 (1), 8 (2), 17 (3) и 56 об.% (4)*

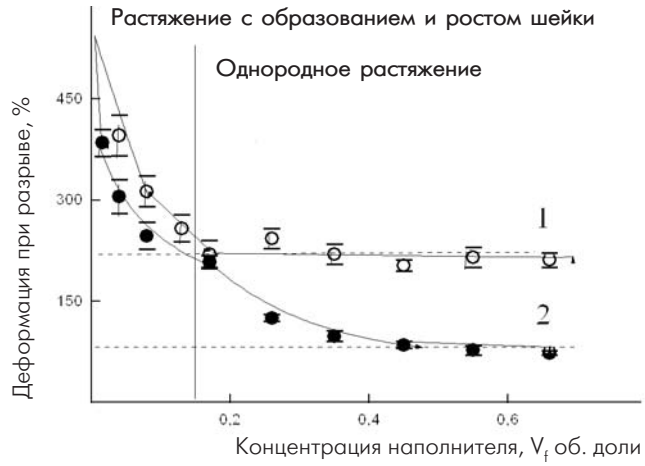


Рис. 5. *Концентрационные зависимости деформации при разрыве композитов на основе ПЭ-2, наполненного частицами резины на основе СКЭПТ (1) и СКИ (2). Штриховыми линиями отмечены деформации разрыва частиц СКЭПТ и отслоения частиц на основе СКИ*

60–70%, штриховая линия) [9, 11]. При наполнении ПЭ частицами СКЭПТ (с хорошей адгезией к матрице) значение ε_c этих материалов сначала уменьшается (до V_f <17 об.%), а затем остается постоянным и равным ~ 220%, что близко к деформации разрыва частиц наполнителя [9, 11].

Согласно результатам микроскопического исследования, разрушение композитов как с частицами СКЭПТ, так и с частицами на основе СКИ, вне зависимости от концентрации наполнителей, вызвано образованием и поперечным ростом ромбовидных пор (рис. 6).

Следует отметить, что при V_f< 17 об.% ромбовидные поры формируются на стадии однородного растяжения композитов, после распространения шейки на всю рабочую часть образца. При микроскопическом анализе поверхностей разрушенных образцов этих составов было обнаружено

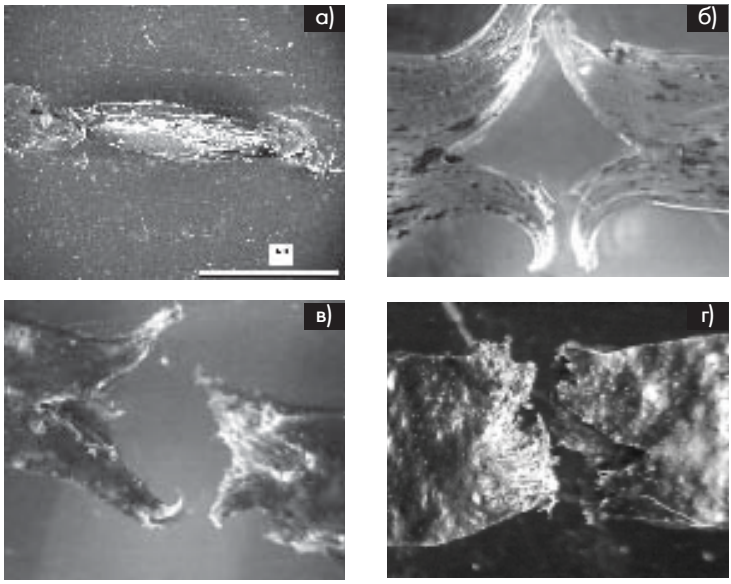


Рис. 6. *Ромбовидная пора и вид разрушенных образцов ПЭ, содержащих 2 (а, б), 13 об.% (в) частиц на основе СКИ и 45 об.% частиц СКЭПТ (г)*

не более двух-трех пор вида ромба. Тем не менее, поперечный рост одной из них или их слияние инициируют разрыв образцов в целом.

Опираясь на данные микроскопических исследований и результаты, представленные в работах [9, 11], можно заключить, что более низкие значения относительного удлинения при разрыве композиции ПЭ – СКИ (низкие значения адгезии наполнителя-матрицы) обусловлены тем, что образование ромбовидных пор в них происходит после отслоения частиц. Более высокая деформируемость материалов с частицами СКЭПТ (с высокой адгезией к матрице) обеспечивается образованием ромбовидных пор только после разрыва частиц наполнителя.

Известно, что с увеличением концентрации наполнителя деформация при разрыве наполненных полимеров уменьшается, что связано как со снижением доли матричного полимера в составе материала [12], так и с образованием ромбовидных пор, способствующих раннему их разрушению [3]. Исследованные в данной работе композиты на основе ПЭ и частиц резины с размером меньше критического диаметра ($D \leq 600$ мкм, $D_c = 610$ мкм) вне зависимости от типа и содержания наполнителя разрушались из-за образования и поперечного роста ромбовидных пор.

Для определения деформации ε_v, при которой образуются ромбовидные поры, выражение (1) можно представить в виде [3]:

$$\varepsilon_v = \frac{\delta_c}{D} \qquad (2)$$

Согласно (2), существует некоторая критическая деформация ε_v вблизи частицы наполнителя любого размера, при которой образуется ромбовидная пора. Величина ε_v зависит от критического раскрытия трещины ненаполненного полимера δ_c и размера частицы D. Значение δ_c является характеристическим параметром полимера [13]. Согласно уравнению (2), величина ε_v для частиц определенного размера D не будет зависеть от концентрации наполнителя.

Полученные в настоящей работе результаты свидетельствуют об обратном: концентрация частиц оказывает влияние на деформацию формирования ромбовидной поры, значение ε_v уменьшается с ростом степени наполнения. Возможной причиной этого эффекта является взаимное влияние микродефектов при образовании и росте магистральной трещины, что соответствует теоретическим расчетам [5, 6]. Перекрывание полей напряжений вокруг частиц при увеличении их содержания способствует более быстрому преобразованию поры в трещину или ромбовидный дефект, рост которого приводит к разрыву материала.

ВЫВОДЫ

Введение в полимер частиц с размером меньше критического диаметра не является достаточным условием для предотвращения образования ромбовидных пор при растяжении материала. Опасные дефекты формируются при деформации, превышающей деформацию в шейке.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Серенко О.А., Гончарук Г.П., Баженов С.Л.* Пластично-пластичный переход в дисперсно-наполненных композитах на

основе термопластичных полимеров // Высокомолек. соед. А. – 2006. – Т. 48. № 6. – С. 956–969.
2. *Bazhenov S.L., Li J.X., Hiltner A., Baer E.* Ductility of filled polymers // J. Appl. Polym. Sci. – 1994. – V.52. – № 2. – P. 243–254.
3. *Серенко О.А., Баженов С.Л., Насруллаев И.Н., Берлин Ал.Ал.* Влияние размера частиц на форму образующихся дефектов в дисперсно наполненном композите // Высокомолек. соед. А, 2005. – Т.47. – № 1. – С. 64–72.
4. *Баженов С.Л., Серенко О.А., Дубникова И.Л., Берлин Ал.Ал.* Критерий появления ромбовидных (diamond) пор в дисперсно-наполненных полимерах // Докл. РАН. – 2003. – Т. 393. – № 3. – С. 336–340.
5. *Веттегрень В.И., Башкараев А.Я., Суслов М.А.* Влияние формы частиц наполнителя на прочность полимерного композита // ЖТФ. – 2007. – Т. 77. – вып. 6. – С. 135–138.
6. *Лурье А.И.* Теория упругости. – М.: Наука, 1970.
7. *Ландау Л.Д., Лившиц Е.М.* Теоретическая физика: Т. VII. Теория упругости, 2001.
8. *Серенко О.А., Гончарук Г.П., Кнунянц М.И., Крючков А.Н.* Течение высоконаполненных композиций термопластичный полимер-дисперсный эластичный наполнитель // Высокомолек. соед. А. – 1998. – Т. 40. – № 7. – С. 1186–1190.
9. *Серенко О.А., Караева А.А., Гончарук Г.П., Задеренко Т.В., Баженов С.Л.* Особенности разрушения композитов на основе полиэтилена и эластичных частиц // ЖТФ. – 2009. – Т. 79. – № 6. – С. 92–97.
10. *Титов Д.Л., Першин С.А., Кнунянц М.И., Крючков А.Н.* Деформационное поведение композиционного материала на основе полиэтилена низкой плотности и порошков вулканизованных резин // Высокомолек. соед. А. – 1994. – Т. 36. – № 8. – С. 1353–1358.
11. *Караева А.А., Серенко О.А., Гончарук Г.П., Баженов С.Л.* Новый механизм разрушения дисперсно-наполненного полимерного композита // Доклады АН. – 2008. – Т. 423. – № 1. – С. 76–79.
12. *Нильсен Л.* Механические свойства полимеров и полимерных композиций. – М.: Химия, 1978.
13. *Пестриков В.М., Морозов Е.М.* Механика разрушения твердых тел. – СПб: Профессия, 2002.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, номер проекта 08-03-00633-а

Исследования деформационного поведения дисперсно-наполненных композитов на основе пластичных полимеров в течение ряда лет проводились в совместных работах МПГУ и ИСПМ им. Н.С. Ениколопова РАН и послужили основой трех выпускных работ студентов и двух диссертаций аспирантов факультета физики и информационных технологий МПГУ. Результаты использовались также при чтении учебного курса для магистрантов по дисциплине «Физическое материаловедение. Материалы современной техники».