

УДК 541.64:532.5

© 1990 г. В. А. Тополкаев, Н. В. Горбунова, И. Л. Дубникова,
Т. В. Парамзина, Ф. С. Дьячковский

УСЛОВИЯ РЕАЛИЗАЦИИ ПЛАСТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ В ДИСПЕРСНО НАПОЛНЕННЫХ ПОЛИОЛЕФИНАХ

Проанализированы микромеханизмы деформационного процесса и на основе этого сформулированы условия реализации пластических свойств в дисперсно наполненных полиолефинах при одноосном растяжении. Исследовано влияние концентрации и размера дисперсной фазы, а также деформационных свойств матричного полимера на способность наполненного материала к высоким предельным деформациям. Сохранение пластических свойств композита в значительной степени зависит от величины деформационного упрочнения полимера, а также определяется механизмами формирования пористой структуры в процессе деформирования.

Введение в полиолефины жестких, недеформируемых включений в большинстве случаев приводит к возрастанию модуля упругости и ухудшению пластических свойств материала. Обусловленные этим охрупчивание и падение ударной вязкости существенно ограничивают область применения таких композитов и ставят задачу выяснения факторов, влияющих на возможность реализации высоких пластических свойств матрицы в наполненном материале. Имеющиеся в этом направлении исследования [1–3] не учитывают конкретного механизма деформирования и не дают достаточно полного представления о влиянии деформационных свойств матрицы и структурной организации наполнителя на способность композита к большим пластическим деформациям.

В работе проанализированы микромеханизмы деформационного процесса и на основе этого сформулированы условия реализации пластических свойств в дисперсно наполненных полиолефинах при одноосном растяжении материала. Показано влияние концентрации и размера дисперсной фазы, а также деформационных свойств матричного полимера на способность наполненного материала к высоким предельным деформациям.

В работе исследовали композиции на основе ПЭ средней молекулярной массы (ПЭСМ), ПП, сверхвысокомолекулярного ПЭ (СВМПЭ)¹. Основные физико-механические характеристики матриц приведены в табл. 1. В качестве наполнителя использовали фракционированный гидроксид алюминия производства фирмы «Sumitomo Aluminium Smelting Co. Ltd.». Средний размер частиц наполнителя в композициях указан в табл. 2. Композиционный материал на основе ПЭСМ и ПП получали механическим смешением полимера и наполнителя в расплаве. В качестве диспергирующего агента в смесь добавляли стеарат кальция (2% по весу наполнителя). Для стабилизации в ПЭСМ вводили фенозан, в ПП – топанол (0,3% к весу полимера). Наполненный материал на основе СВМПЭ получали путем полимеризации этилена в присутствии каталитически активированного наполнителя [5]. Испытания на растяжение прессованных образцов в форме лопаток проводили при относительной скорости деформирования 0,67 м/с⁻¹. Структуру материала исследовали на растровом электронном микроскопе (РЭМ). Микропроцессы деформирования изучали методом *in situ* деформирования образцов в камере РЭМ и на специальном деформационном столике оптического микроскопа МБИ-15.

Напряженно-деформированное состояние наполненных композиций. В работах [2–4], где исследовали процессы микродеформирования дис-

¹ Использовали данные о механических свойствах наполненного СВМПЭ, представленные в работе [4].

Таблица 1

Физико-механические характеристики матриц

Матрица	$M \cdot 10^{-5}$	T°	σ_T , МПа	σ_{III} , МПа	λ_{III}	σ_p^* , МПа	λ_p	K_{III}	K_T
СВМПЭ	15	20	24	—	—	215	5,3	—	9,0
ПЭСМ	1,2	20	28	124	5,5	221	7,0	1,8	7,9
ПЭСМ	1,2	60	14	53	5,0	382	14,3	7,2	27,3
ПП	1,3	20	35	87	3,5	221	6,0	2,5	6,3

* Истинное напряжение.

Таблица 2

Экспериментальные и расчетные значения α и φ_{kp} для исследованных композиций

Матрица	T°	\bar{d} , мкм	$d_{\min} - d_{\max}$, мкм	α_T	α_{III}	α_p	φ_{kp}^{III}	φ_{kp}^T
СВМПЭ	20	2,5	1,5–5,0	0,4/0,9	—	1,55/2,32	—	50/45
ПЭСМ	20	2,3	0,5–12,0	0,81/0,9	1,69/2,37	2,30/2,79	20/19	38/25
ПЭСМ	20	16	1,0–65,0	1,16/—	1,98/—	2,82/—	15/13	20/19
ПЭСМ	60	2,3	0,5–12,0	0,65/—	1,04/—	2,27/—	29/26	30/28
ПП	20	1,0	0,3–3,0	0,86/—	1,33/—	2,05/—	28/25	36/29
ПП	20	2,5	1,5–5,0	1,02/0,9	1,38/1,76	2,12/2,52	29/24	—/28

Примечание. В числителе приведены экспериментальные, в знаменателе — расчетные значения.

персно наполненных полиолефинов, отмечали, что вязкий разрыв в такой системе — следствие возникновения и пластического роста микропор, центрами зарождения которых являются частицы наполнителя. Отслоение матрицы от дисперсной фазы, происходящее до достижения напряжения σ_t , приводит к перераспределению нагрузки в материале. В работе [6], где проводили численное моделирование деформационных характеристик регулярного композита, показано, что в случае слабой адгезии на границе раздела фаз особенность напряженно-деформированного состояния наполненного материала состоит в том, что всю нагрузку несут прослойки полимера, параллельные оси растяжения, которые при больших степенях наполнения деформируются почти одноосно. Проведенные расчеты позволяют предположить, что напряжение, соответствующее началу пластического течения σ_p^k или предельной прочности композиционного материала σ_p^k , должно определяться свойствами матричного полимера при одноосном растяжении и должно быть пропорционально эффективно нагруженному сечению S_{ϕ} . С ростом содержания дисперсной фазы величина S_{ϕ} уменьшается и, согласно работам [7, 8], находится в пределах

$$1-\alpha\varphi^k \leq \frac{S_{\phi}}{S_0} \leq 1-\alpha\varphi,$$

где S_0 — полное сечение образца, α — поправочный коэффициент. Нижняя оценка предполагает регулярное расположение частиц в композите и соответствует минимальному нагруженному сечению. Верхняя оценка отвечает среднему нагруженному сечению при случайному распределении наполнителя в материале.

На рис. 1 представлены концентрационные зависимости предела текучести σ_t^{opt} , напряжения распространения шейки σ_{III}^{opt} , предельной прочности σ_p^{opt} для исследованных композиций. Наилучшим образом экспериментальные зависимости спрятываются в координатах $\sigma^{opt}-\varphi^k$. Это означает, что зависимость прочностных свойств наполненного материала от содержания дисперсной фазы может быть описана уравнением

$$\sigma_k = \sigma_m (1-\alpha\varphi^k) \quad (1)$$

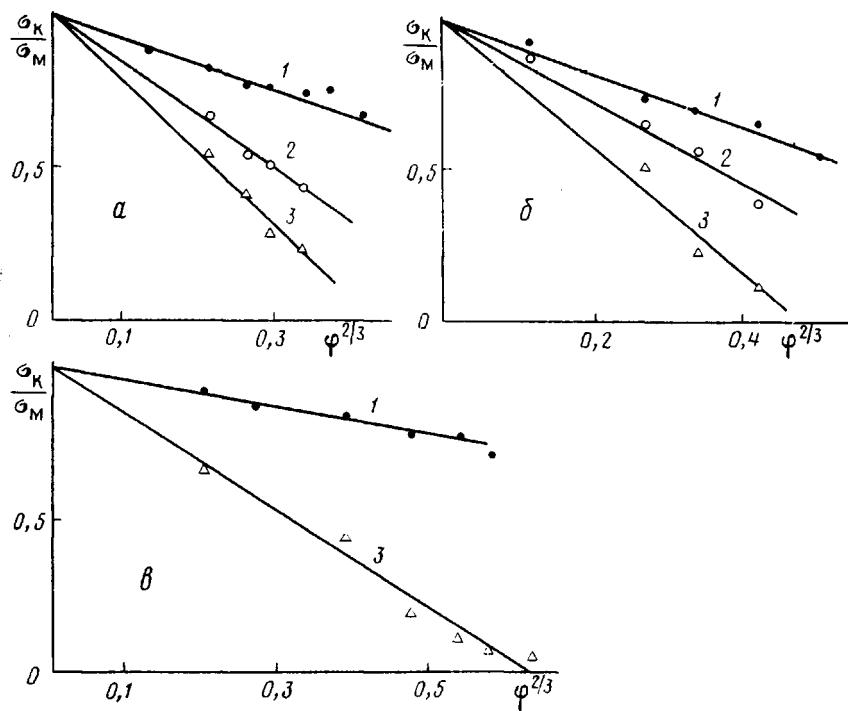


Рис. 1. Зависимости относительных пределов текучести (1), напряжения распространения шейки (2), предельной прочности (3) композиций от $\varphi^{2/3}$. Матрицы ПЭСМ (а), ПП (б) и СВМПЭ (в)

Такая форма зависимости $\sigma_k(\varphi)$ свидетельствует о том, что эффективно нагруженное сечение в наполненных полиолефинах близко к минимальному и полимерные прослойки, несущие нагрузку, деформируются почти одноосно.

Хорошее соответствие экспериментальных данных уравнению (1) для всех исследованных матриц, сохраняющееся вплоть до высоких степеней наполнения, показывает, что пластические свойства полимерных микрощек в композите не отличаются существенно от свойств блочного полимера, т. е. поверхность $\text{Al}(\text{OH})_3$ не оказывает заметного модифицирующего действия на матричный полимер. Это подтверждается также прямыми структурными исследованиями, проведенными в работе [4].

Представленные на рис. 1 концентрационные зависимости $\sigma_{\text{т}}^{\text{отн}}(\varphi)$, $\sigma_{\text{ш}}^{\text{отн}}(\varphi)$ и $\sigma_p^{\text{отн}}(\varphi)$ характеризуются различным поправочным коэффициентом α , который возрастает в ряду $\alpha_{\text{т}}$, $\alpha_{\text{ш}}$ и α_p . Исследование микродеформационных процессов, происходящих при растяжении дисперсно-наполненных полиолефинов, позволило установить следующее. Для исследованного размера частиц наполнителя при напряжении $\sigma=0,7-0,9\sigma_{\text{т}}$ на полюсе включений происходит отслоение матрицы от наполнителя, обусловленное слабым адгезионным взаимодействием на границе раздела фаз. В момент инициирования поры отслоение полимера от дисперсной фазы происходит не по всей поверхности частицы, а лишь на определенный угол. Микроскопический анализ деформационного процесса на модельных образцах ПП и ПЭСМ, содержащих сферический наполнитель со средним размером частиц $d=8, 50, 120$ и 200 мкм, показал, что начальный угол отслоения $\theta=118^\circ$ не зависит от размера частицы и сохраняется до достижения $\sigma_{\text{т}}$. Если предположить, что при достижении $\sigma_{\text{т}}$ на всех частицах наполнителя происходит отслоение на угол θ , то $\alpha_{\text{т}}$ можно оценить из выражения $\alpha_{\text{т}}=\pi\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \sin^2 \frac{\theta}{2}$.

После достижения $\sigma_{\text{т}}$ в композите начинается макроскопическое плас-

тическое течение, которое проявляется в образовании шейки. В области шейки происходит полное отслоение матрицы от наполнителя (угол отслоения $\theta=180^\circ$), наблюдается рост пор и сильная вытяжка полимерных микрощеек. Средняя деформация материала в окрестности пор, оцененная по величине раскрытия пор, близка к деформации чистого полимера в шейке. Достижение предразрывных деформаций сопровождается дальнейшим раскрытием пор и вытяжкой полимерных прослоек. В шейке и при более высоких степенях вытяжки материала сильно возрастает объемное содержание микропор. При измерении плотности материала в шейке для композиций ПЭСМ с невысокой степенью наполнения ($\phi=4,5$ и $9,4\%$) оказалось, что объемное содержание пор составляет соответственно $13,0$ и $24,5\%$. Таким образом, эффективно нагруженное сечение и прочность материала при высоких степенях вытяжки определяются уже не концентрацией наполнителя, а объемным содержанием микропор в композите. Предполагая конусообразную форму пор, можно оценить зависимость содержания пор от концентрации наполнителя и степени вытяжки полимера, а затем оценить $\alpha_{ш}$ и α_p

$$\alpha_{ш} = \pi \left(\frac{3\lambda_{ш}}{8\pi} \right)^{\frac{2}{3}}, \quad \alpha_p = \pi \left(\frac{3\lambda_p}{8\pi} \right)^{\frac{2}{3}},$$

где $\lambda_{ш}$ – степень вытяжки полимера в шейке, λ_p – предельная степень вытяжки.

В табл. 2 представлены значения α_t , $\alpha_{ш}$ и α_p для исследованных композиций. Следует отметить хорошее соответствие экспериментальных значений α_t для ПП и ПЭСМ с расчетными α_t . Оценка $\alpha_{ш}$ и α_p для исследованных систем дает завышенные по сравнению с экспериментальными значения. Однако и экспериментальные и расчетные величины показывают, что с ростом степени вытяжки полимера в шейке и при разрыве увеличиваются соответственно $\alpha_{ш}$ и α_p , достигая максимальных значений для ПЭСМ, который среди исследованных в работе матриц характеризуется самыми высокими значениями $\lambda_{ш}=5,5$ и $\lambda_p=7,0$.

Представленные в табл. 2 экспериментальные значения α_t , $\alpha_{ш}$ и α_p показывают, что увеличение размера частиц наполнителя приводит к увеличению значений α . По-видимому, с ростом среднего размера наполнителя увеличивается доля отслоившихся частиц, что влечет за собой уменьшение $S_{шф}$ и, как следствие этого, более высокие значения α . Кроме того, проведенный микроскопический анализ показывает, что при высоких степенях вытяжки поры, образованные большими включениями или агрегатами частиц, могут объединяться в результате разрыва полимерных микрощеек и инициировать крупные надрывы, которые значительно ослабляют эффективно нагруженное сечение.

Необходимо отметить низкие значения α для СВМПЭ, в особенности $\alpha_t=0,4$ для этой системы. Как показали микроскопические исследования, причиной этого эффекта является возрастание доли неотслоившихся частиц. Возможно, что отслоение в этой системе сильно затруднено из-за относительно высокого напряжения отслоения, которое обусловлено низким модулем упругости полимера и значительными энергетическими затратами, требуемыми на образование новой поверхности в СВМПЭ [9].

Условия реализации пластических свойств матрицы в дисперсно наполненных полиолефинах. Представленная на рис. 2 зависимость предельных деформаций композиционного материала ϵ_p от содержания дисперсной фазы показывает, что для наполненных полиолефинов можно выделить три области наполнения.

I. Область $0 < \phi < \phi_{кр}^{ш}$, отличающаяся высокими пластическими свойствами наполненных систем. Деформирование образца идет с образованием шейки. С увеличением степени наполнения предельные удлинения материала уменьшаются из-за того, что разрушение происходит до того, как шейка распространится на всю рабочую часть образца.

2. Область $\phi_{кр}^{ш} < \phi < \phi_{кр}^t$, где деформация снижается от 100 до 4–8%. На деформационных кривых отчетливо выражен предел текучести, разрушение происходит в момент формирования шейки.

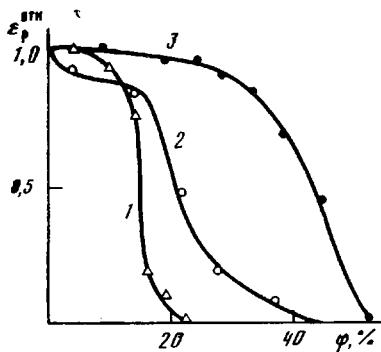


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость предельных деформаций композита от объемного содержания наполнителя. Матрицы ПЭСМ (1), ПП (2) и СВМПЭ (3)

Рис. 3. Зависимость предельной прочности (1), напряжения распространения шейки (2) и предела текучести (3) композита от объемного содержания наполнителя: I – область реализации высоких пластических свойств, II – переходная область, III – область хрупкого разрушения

Рис. 4. Зависимость φ_{kp} от коэффициента деформационного упрочнения при значениях $\alpha_t=1$ и $\alpha_p=2,0$ (1), 2,5 (2) и 3,0 (3)

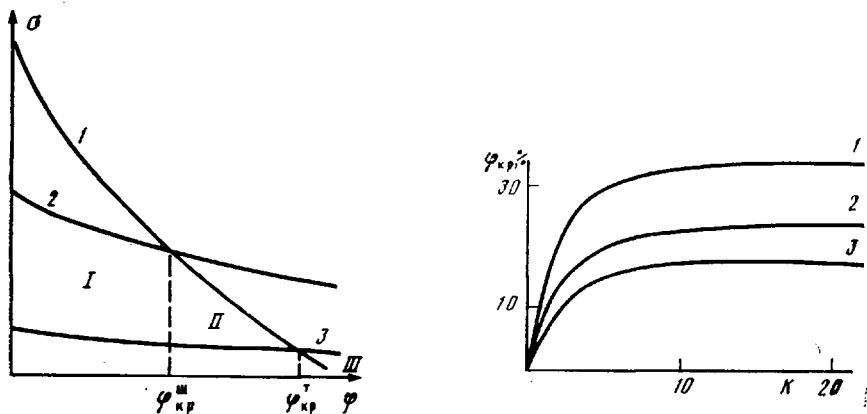


Рис. 3

Рис. 4

3. Область $\varphi_{kp}^t < \varphi$: предел текучести не достигается, и происходит квазихрупкое разрушение материала при малой величине ε_p , слабо зависящей от содержания наполнителя.

Как видно из рис. 3, увеличение степени наполнения приводит к уменьшению не только ε_p , но и прочностных свойств композиционного материала. Учитывая локализованный характер развития шейки в образце, можно сформулировать критерий реализации высокой пластичности в материале, который основывается на следующем требовании. Для того чтобы в образце развивались большие пластические деформации, необходимо, чтобы прочность композиционного материала σ_p^k была выше или равна напряжению распространения шейки σ_{sh}^k : $\sigma_p^k \geq \sigma_{sh}^k$.

Аналогичным образом можно ввести условие перехода от пластического к квазихрупкому разрушению: $\sigma_p^k \geq \sigma_t^k$.

Используя полученные ранее зависимости, можно оценить критические наполнения, при которых происходит падение деформационных свойств. Критическое наполнение, выше которого в образце не сможет образовываться и распространяться шейка,

$$\begin{aligned} \sigma_p^m(1-\alpha_p\varphi^{2/3}) &\geq \sigma_{sh}^m(1-\alpha_{sh}\varphi^{2/3}) \\ \varphi_{kp}^m &= \left(\frac{K_{sh}-1}{K_{sh}\alpha_p - \alpha_{sh}} \right)^{3/2}, \quad K_{sh} = \frac{\sigma_p^m}{\sigma_{sh}^m} \end{aligned} \quad (2)$$

Переход от пластического к квазихрупкому разрушению происходит при

$$\varphi_{kp}^t = \left(\frac{K_t-1}{K_t\alpha_p - \alpha_t} \right)^{3/2}, \quad K_t = \frac{\sigma_p^m}{\sigma_t^m} \quad (3)$$

В табл. 2 приведены рассчитанные из уравнений (2) и (3) и экспериментальные значения критических наполнений φ_{kp}^m и φ_{kp}^t для исследо-

дованных композиций. Можно отметить хорошее соответствие расчетных и экспериментальных величин.

Из полученных уравнений следует, что критические концентрации наполнителя Φ_{kp}^m и Φ_{kp}^t зависят от величины деформационного упрочнения матричного полимера K_w и K_t , а также значений α , определяющих величину эффективно нагруженного сечения на разных стадиях деформирования. На рис. 4 представлена зависимость $\Phi_{kp}(K)$ для различных значений α_p . Как видно, зависимость $\Phi_{kp}(K)$ проявляется лишь при небольших K ($K \leq 10$), при более высоких K Φ_{kp} определяется только значением α_p , которое характеризует величину раскрытия пор при разрыве и зависит от предельной степени вытяжки полимера.

Следовательно, для сохранения пластических свойств композита необходимо обеспечить высокую прочность полимерных микропоек и уменьшить объемное содержание пор в материале. Один из путей выполнения этих условий — выбор матрицы, достигающей высоких значений предельной прочности при относительно низких степенях вытяжки. Среди исследованных в работе матриц такими оптимальными свойствами обладает СВМПЭ. Относительно низкая степень кристалличности и высокая молекулярная масса ($M=10^6$) обусловливают высокую концентрацию проходных цепей и зацеплений в структуре полимера, а также более однородный процесс развития пластического течения в материале, что способствует высокой интенсивности деформационного упрочнения при относительно низких степенях вытяжки. В то же время условия отслоения в этой системе препятствуют формированию высокой концентрации микропор. Такая особенность деформационного поведения СВМПЭ позволяет получать высоконаполненные композиции без существенной потери пластических свойств.

В табл. 2 приведены Φ_{kp}^m для композиций на основе ПЭСМ и ПП. Сравнение деформационных свойств ПП и ПЭСМ показывает, что при близких степенях предельной вытяжки ПП характеризуется более высоким коэффициентом деформационного упрочнения K_w , что позволяет сдвинуть Φ_{kp}^m в этом материале на 10% по сравнению с Φ_{kp}^m для ПЭСМ. Как следует из табл. 2, при увеличении среднего размера включений происходит падение значений Φ_{kp} вследствие возрастания α . Как уже отмечалось выше, с ростом размера частиц наполнителя увеличивается доля отслоившихся частиц, т. е. возрастает пористость в материале, что влечет за собой уменьшение S_{eq} и более высокие значения α .

Одним из факторов, влияющим на способность полимера к деформационному упрочнению, является температура. Были проведены температурные испытания композиций ПЭСМ, содержащих частицы наполнителя с $d=2$ мкм. Образцы одноосно деформировали при 60° . При этой температуре ПЭСМ характеризуется высокими деформационно-прочностными свойствами (табл. 1). В табл. 2 представлены значения α_t , α_w и α_p для исследованных композиций и полученные из уравнений (2) и (3) величины Φ_{kp}^m и Φ_{kp}^t . Несмотря на высокий коэффициент деформационного упрочнения (в частности, K_t при этой температуре в 3 раза превосходит K_t для СВМПЭ), не удается существенно сдвинуть концентрационные границы в сторону больших наполнений. Для объяснения этого факта необходимо проанализировать значения α .

Как показывают экспериментальные данные, с увеличением температуры испытания уменьшаются α_t и α_w . Так как степень вытяжки в шейке у ПЭСМ с температурой меняется слабо, такое падение значений α_t и α_w может быть объяснено уменьшением доли отслоившихся частиц в композите, результатом чего является возрастание эффективно нагруженного сечения. Уменьшение отслоения матричного полимера от наполнителя, по-видимому, связано с изменением условий отслоения при высокой температуре. Вместе с тем следует отметить высокое значение α_p , обусловленное большими предельными деформациями матрицы ($\lambda_p=14,3$). Как уже говорилось, объемное содержание пор в сильно вытянутых образцах зависит от количества отслоившихся частиц и степени вытяжки полимерной матрицы. С ростом температуры уменьшается ко-

личество отслоившихся частиц, одновременно увеличивается предельная степень вытяжки полимера. Эти два эффекта компенсируют друг друга, что приводит к высокому значению α_p и, как следствие этого, слабому изменению φ_{kp}^w и φ_{kp}^r .

Проведенный анализ показывает, что для сохранения высоких пластических свойств матрицы в композите необходимо обеспечить высокую прочность полимерных микрошерек и уменьшить объемное содержание пор в материале. Вместе с тем полное подавление процесса отслоения и развития микропор путем увеличения адгезионного взаимодействия на границе наполнитель — матрица приводит к ограничению пластического деформирования и вытяжки полимерных прослоек, следствием этого будет охрупчивание материала при низких концентрациях наполнителя [6, 10].

В работе не рассматривали влияния на пластичность наполненного материала агломерации включений, наличия в системе дефектов в виде отдельных крупных частиц наполнителя, широкого распределения дисперсной фазы по размерам. Несомненно, что эти факторы также влияют на деформационные свойства композита.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Щупак Е. Н., Точин В. А., Телешев В. А. // Пласт. массы. 1987. № 1. С. 6.
2. Friedrich K., Karsch U. A. // Fibre Sci. and Technol. 1983. V. 18. P. 37.
3. Chacko V. P., Farris R. J., Karasz F. E. // J. Appl. Polymer Sci. 1983. V. 28. P. 2701.
4. Тополкараев В. А., Товмасян Ю. М., Дубникова И. Л., Петросян А. И., Мешкова И. Н., Берлин А. А., Гомза Ю. П., Шилов В. В. // Механика композит. материалов. 1987. № 4. С. 616.
5. Дьячковский Ф. С., Новокшонова Л. А. // Успехи химии. 1984. Т. 53. № 2. С. 200.
6. Ошмян В. Н. Дис ... д-ра физ.-мат. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1987.
7. Nilsen L. E. // J. Appl. Polymer Sci. 1966. V. 10. P. 97.
8. Piggott M. R., Leidner J. // J. Appl. Polymer Sci. 1974. V. 18. P. 1619.
9. Kramer E. J. // Advances Polymer Sci. 1983. V. 52/53. P. 1.
10. Pegoraro M., Penati A., Commarata E., Aliverti M. // Polymer Blends: Process, Morphology and Properties. V. 2./Ed. by Kryszewski M., Galeski A., Martuscelli E. N. Y., 1984. P. 205.

Институт химической физики
им. Н. Н. Семенова АН СССР

Поступила в редакцию
02.10.89

V. A. Topolkaraev, N. V. Gorbunova, I. L. Dubnikova, T. V. Paramzina,
F. S. D'yachkovskii

CONDITIONS OF REALIZATION OF PLASTIC PROPERTIES IN DISPERSIVE-FILLED POLYOLEFINES

Summary

Micromechanisms of the strain process have been analysed and as a result the conditions of realization of plastic properties in dispersive-filled polyolefines under uniaxial stretching have been formulated. Influence of the concentration and size of the dispersed phase and of strain properties of a matrix polymer on the capacity of a filled material to high ultimate strains has been studied. Remaining of plastic properties of a composition depends essentially on the strain reinforcement value of a polymer and on mechanisms of formation of the porous structure in the course of deformation.