

УДК 541.64 : 532.58

© 1990 г. И. Л. Дубникова, В. А. Тополкараев, Т. В. Парамзина,
Е. В. Горохова, Ф. С. Дьячковский

ПЛАСТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНОНАПОЛНЕННОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА

Исследованы композиционные материалы на основе изотактического ПП и фракционированного гидроксида алюминия. Средний размер частиц во фракциях составлял 1; 2,5; 8 и 25 мкм. Содержание наполнителя в композициях 0–70 вес. % (0–47 об. %). С ростом содержания Al(OH)_3 на зависимостях разрывного удлинения от концентрации и дисперсности наполнителя наблюдается инверсия свойств. Процесс деформации изучали методом электронной сканирующей микроскопии. Обнаруженная инверсия обусловлена изменением механизма деформационного процесса от сильно локализованного в области растущей шейки к диффузному накоплению в объеме материала деформационных зон, состоящих из микророп и пластически деформированных матричных прослоек между отслоившимися частицами.

Введение дисперсных наполнителей в полиолефины представляет интерес с точки зрения экономии органического сырья, улучшения ряда технологических параметров, повышения жесткости материала, придания материалу функциональных свойств – электропроводности, износостойкости, негорючести и т. д. Эффективное увеличение жесткости и приданье материалу нужных свойств достигается при высоких содержаниях наполнителя, что, как правило, приводит к резкой потере пластичности материала. В связи с этим при получении дисперсно-наполненных полиолефинов проблема заключается в поисках возможности создания высоконаполненных композиций, максимально сохраняющих пластические свойства и ударопрочность, присущие полимерным матрицам.

При исследовании деформационного поведения композиций ПЭВП – Al(OH)_3 методом электронной микроскопии в работе [1] было показано, что в системах со слабой адгезионной связью процесс пластического течения включает следующие основные стадии: зарождение пор на частицах наполнителя; стабилизацию либо рост пор; слияние пор, приводящее к разрушению материала. При этом, как было установлено, основными факторами, определяющими предельные деформационные свойства материала, является размер включений [1], равномерность распределения дисперсной фазы в полимерной матрице [2], прочностные и деформационные параметры матричных прослоек [2, 3]. Повышение адгезии в таких системах, как следует из теоретических расчетов [4] и экспериментальных данных [5], приводит к незначительному выигрышу в значении модуля упругости, но к существенному снижению способности материала к пластическому течению.

С целью дальнейшего развития представлений о механизме деформационного поведения наполненных полиолефинов в настоящей работе исследовалось влияние содержания и размера включений на физико-механические свойства наполненного ПП, являющегося одним из важных представителей класса полиолефинов.

В качестве матрицы использовали изотактический ПП с содержанием атактической фракции <2%; величина показателя текучести расплава при 190° и нагрузке 50 Н составляла 0,5 г/10 мин, что соответствует экструзионным маркам ПП.

В качестве наполнителя использовали фракционированный гидроксид алюминия Al(OH)_3 с плотностью 2,4 г/см³. Средний размер частиц во фракциях d и значения

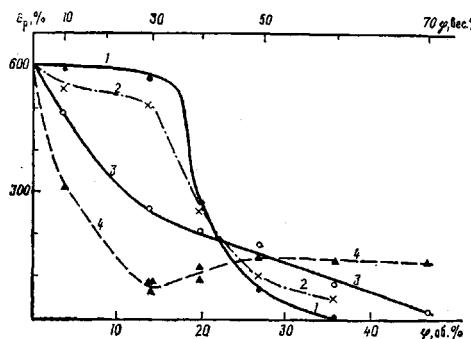


Рис. 1

Рис. 1. Зависимости относительного удлинения при разрыве от содержания и дисперсности $\text{Al}(\text{OH})_3$ в композициях при $d=1$ (1); 2,5 (2); 8 (3) и 25 мкм (4)

Рис. 2. Деформационные кривые композиций ПП – $\text{Al}(\text{OH})_3$ с размером частиц 1 (а) и 25 мкм (б) при $\varphi=4$ (1), 14 (2), 20 (3), 36 (4) и 47 об. % (5)

d_{\min} – d_{\max} составляли соответственно 1 (0,5–1,5); 2,5 (1,5–5); 8 (4–16) и 25 (5–50) мкм.

Композиции готовили на лабораторном смесителе «Брабендер» при 190°; продолжительность смешения 10 мин. В качестве диспергирующего агента использовали стеарат кальция в количестве 2 вес. % от наполнителя. Для предотвращения деструкции полимера при смешении использовали смесь двух стабилизаторов – топанола в количестве 0,3 вес. % и дилаурилтиодипропионата в количестве 0,5 вес. %. Для сравнения исходный ПП подвергали такой же обработке в смесителе. Содержание наполнителя в композициях φ составляло 0–70 вес. % (0–47 об. %).

Образцы для испытаний в виде пластин толщиной 0,5 мм готовили прессованием при 190° и давлении 10 МПа с последующим охлаждением под давлением. Испытание на растяжение для образцов в форме лопаток проводили на испытательной машине «Инстрон-1122» при комнатной температуре и относительной скорости растяжения 0,67 мин⁻¹.

Структуру наполненного материала исследовали на растровом электронном микроскопе JSM-35C. Распределение наполнителя в композициях определяли по методике, рассмотренной в работе [1]. Надмолекулярную структуру полимера в композициях исследовали методом электронной микроскопии и широкогоугловой рентгенографии.

Ударные испытания проводили на маятниковом копре при комнатной температуре на прессованных образцах с надрезом (ГОСТ 19109-84); размеры образцов составляли 8×10×4 мм.

Количественный анализ микрофотографий низкотемпературных сколов композиций с $\text{Al}(\text{OH})_3$, разной дисперсности показал, что исследованные системы характеризуются достаточно высокой равномерностью распределения наполнителя в матрице: значения средних размеров включений практически совпадают со значениями \bar{d} частиц в исходных фракциях, при этом не наблюдается образования заметных количеств крупных агломератов, превышающих значения d_{\max} .

Поскольку известно, что механические свойства кристаллизующихся полимеров в значительной мере определяются их надмолекулярной структурой, необходимо было установить, влияет ли введение $\text{Al}(\text{OH})_3$ на морфологию ПП матрицы в композите. Исследование сферолитной и кристаллической структуры полимера в композиционном материале (КМ) показало, что использованный наполнитель, по-видимому, не проявляет зародышеобразующего действия при кристаллизации ПП из расплава: в композициях с $\text{Al}(\text{OH})_3$ размеры кристаллитов и размеры сферолитов не изменялись существенно по сравнению с ненаполненным ПП. Основные физико-механические характеристики исходного ПП таковы: модуль упругости при растяжении $E=1,3$ ГПа; предел текучести $\sigma_t=35$ МПа, деформация при пределе текучести $\varepsilon_t=10\%$; напряжение в шейке, рассчитанное на площадь поперечного сечения образца в области шейки $\sigma_{\text{ш}}^{\text{ст}}=86$ МПа; деформация в шейке $\varepsilon_{\text{ш}}=350\%$; относительное удлинение при разрыве $\varepsilon_p=600\%$; условное разрушающее напряжение $\sigma_p=43$ МПа и истинная прочность при разрушении $\sigma_p^{\text{ист}}=220$ МПа.

На рис. 1 приведены зависимости ε_p от содержания и дисперсности

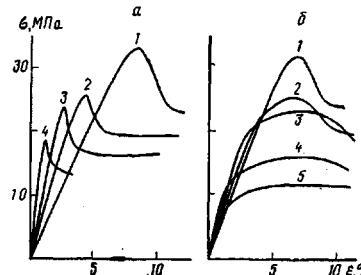


Рис. 2

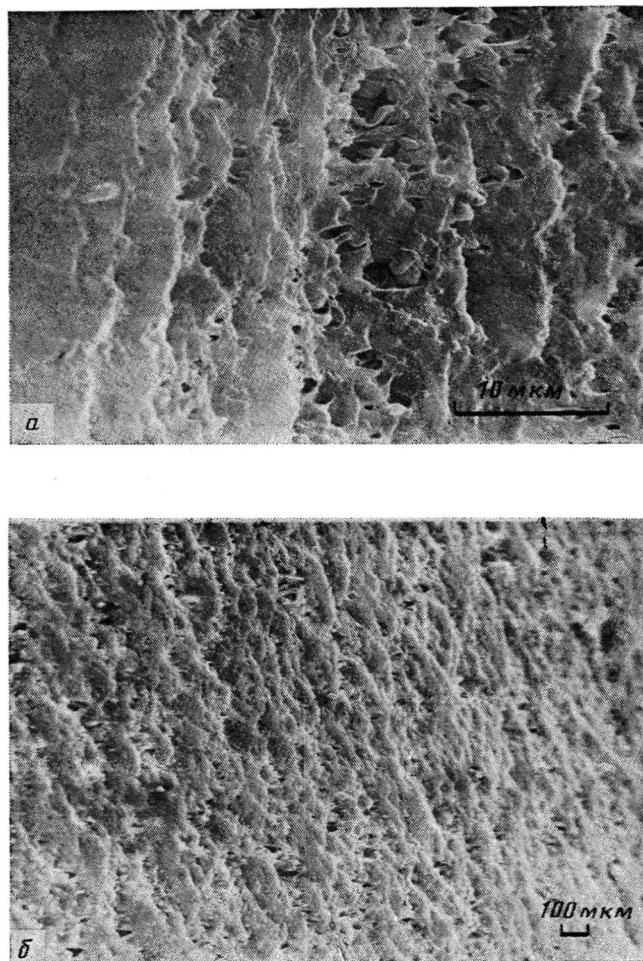


Рис. 3. Микрофотографии деформационных зон на поверхности пластически деформированных образцов наполненного ПП. Содержание $\text{Al}(\text{OH})_3$: 36 об.%; $\bar{d}=1$ (а) и 25 мкм (б). $\times 3000$ (а) и 60 (б)

наполнителя. Как видно, для частиц малых размеров ($\bar{d}=1$ и 2,5 мкм) можно выделить две характерные области деформационного поведения: слабое падение предельных удлинений до $\varphi \approx 15$ об.%, причем здесь $\varepsilon_p \approx \varepsilon_p^n - a\varphi$, где a — некоторый коэффициент, зависящий от размера частиц; резкое падение удлинения в диапазоне $\varphi > 15$ об.% вплоть до полного охрупчивания материала.

Иная картина наблюдается для крупных частиц ($\bar{d}=8$ и 25 мкм), где вначале резко падает удлинение с ростом наполнения, а затем при $\varphi > 15$ об.% характер зависимости меняется, и в случае композиций с $\bar{d}=25$ мкм имеет место даже рост ε_p до уровня 150—130% и стабилизация на этом уровне вплоть до $\varphi \approx 47$ об.%. Наблюдаемое поведение композиций позволяет высказать предположение об изменении механизма развития пластических деформаций в образцах с ростом содержания и размера частиц наполнителя. Об этом свидетельствует и изменение характера деформационных кривых КМ с $\bar{d}=1$ и 25 мкм (рис. 2). Видно, что в случае частиц с $\bar{d}=1$ мкм деформация протекает с образованием шейки, и этот процесс наблюдается во всем диапазоне значений φ (рис. 2, а). В случае $\bar{d}=25$ мкм картина существенно другая: с увеличением φ материал теряет способность к образованию шейки и не наблюдается такой локализации течения, как для $\bar{d}=1$ мкм (рис. 2, б).

Для объяснения наблюдавшихся закономерностей обратимся к резуль-

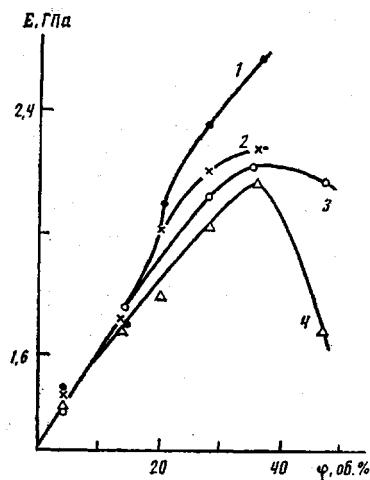


Рис. 4. Зависимости модуля упругости при растяжении от содержания и дисперсности $\text{Al}(\text{OH})_3$ в композициях. $d=1$ (1); 2,5 (2); 8 (3) и 25 мкм (4)

татам, полученным при анализе деформационного процесса методами оптической и электронной сканирующей микроскопии. Характерной чертой деформационного процесса являлось отслоение наполнителя от полимера и образование микропор. При этом с ростом размера частиц отслоение наблюдалось на более ранних стадиях деформирования. Для мелких включений ($d=1$ и 2,5 мкм) пластическое течение сопровождалось образованием шейки при всех значениях ϕ (рис. 3, а). Для крупных частиц ($d=25$ мкм) при малых наполнениях также происходило образование шейки, при этом разрыв полимерных микрошееек и образование крупных пор тормозило развитие шейки и приводило к резкому падению макроскопических удлинений (рис. 1) и потере прочности материала (табл. 1). Однако с ростом наполнений при $\phi>27$ об. % образование шейки полностью прекращалось и пластическое течение происходило в результате образования и раскрытия во всем образце локализованных деформационных зон, состоящих из микропор и полимерных микрошееек (рис. 3, б). Раскрытие зон происходило вследствие вытяжки и утончения полимерных микрошееек внутри зон. Таким образом, с ростом d при повышении содержания наполнителя происходит смена механизма пластического течения от локализованного в области макроскопической шейки к диффузному образованию деформационных зон во всем объеме образца.

Возникает вопрос о природе смены механизма развития пластического течения. Можно предположить, что эта смена обусловлена облегченным отслаиванием крупных включений. Согласно полученным микроскопическим данным с ростом d и содержания включений напряжение, при котором возникают явления отслаивания и порообразования, значительно

Таблица 1

Влияние содержания и размера частиц $\text{Al}(\text{OH})_3$ на физико-механические характеристики наполненного ПП

d , мкм	Φ , об. %	E , ГПа	σ_T , МПа	ε_T , %	α_T	σ_p , МПа	d , мкм	Φ , об. %	E , ГПа	σ_T , МПа	ε_T , %	α_T	σ_p , МПа
1	0	1,30	35	10	—	43	25	8	1,40	32,0	8,3	1,04	32,5
	4	1,49	32,5	8,5	0,86	35,0		14	1,76	25,5	5,8	—	25,2
	14	1,70	25,8	4,5	—	30,7		20	2,00	24,0	5,6	—	23,8
	20	2,00	25,0	2,8	—	23,7		27,5	2,13	18,0	4,8	—	17,6
	27,5	2,35	22,9	2,2	—	19,6		36	2,23	15,5	4,2	—	15,5
2,5	36	2,52	19,4	1,3	—	16,7		47	2,16	12,0	1,4	—	11,4
	4	1,47	32,1	8,3	1,02	36,0		14	1,43	31,0	6,7	1,1	29,1
	14	1,70	25,3	7,3	—	29,8		20	1,67	25,0	6,6	—	23,2
	20	2,02	22,3	4,9	—	24,4		27,5	1,80	22,4	7	—	22,8
	27,5	2,21	20,2	3,1	—	19,8		36	2,04	17,2	6,8	—	17,7
36	36	2,26	16,6	1,2	—	15,0		47	1,67	15,4	—	—	11,8

Таблица 2

Свойства высоконаполненных композиций ПП-Al(OH)₃ (I) и
ПП-Al(OH)₃ – модификатор (II)

\bar{d} , мкм	Φ , вес. %	ε_p , %		КИ *		\bar{d} , мкм	Φ , вес. %	ε_p , %		КИ *	
		I	II	I	II			I	II	I	II
–	0	600	600	17	–	8	50	172	176	–	–
1	50	72	183	23,5	23,5	25	60	80	120	27	–
	60	4	30	26,6	–		70	23	–	30,5	–
2,5	50	101	284	–	–	25	50	150	130	–	–
	60	50	153	26,6	–		60	131	136	27,5	–
							70	126	133	29,5	29,5

* Кислородный индекс (измерен В. М. Лалаяном (ИХФ АН СССР)).

снижается. При этом, как следует из диаграмм деформирования (рис. 2, б), практически пропадает линейный участок на деформационной кривой и возрастает податливость КМ. Это приводит к экстремальной зависимости E с ростом φ (рис. 4, кривая 4), где падение E обусловлено ранним отслоением полимера от включений. По этой же причине с ростом разме-ра включений наблюдается более сильное падение предела текучести при увеличении содержания наполнителя (табл. 1). При этом величина σ_t в пределах точности эксперимента пропорциональна минимальному нагруженому сечению ($\sigma_t^k \approx \sigma_t^n (1 - \alpha_t \varphi^m)$), где коэффициент α_t характеризует долю отслоившихся включений) и, согласно данным табл. 1, возрастает с ростом размера частиц наполнителя, приближаясь для частиц с $d = 25$ мкм к величине 1,21, характерной для модели эффективного сечения [5].

Согласно расчетам, проведенным в работе [6], в случае легкого отслоения наполнителя от матрицы с ростом φ резко падает коэффициент Пуассона КМ, определяющий изменение площади поперечного сечения образца при одноосном деформировании. Наряду с сильно нелинейной диаграммой деформирования (рис. 2, б) и низким пределом текучести этот фактор способствует развитию однородного объемного течения и, согласно работе [7], сильно уменьшает тенденцию к образованию локализованной шейки.

Таким образом, в зависимости от размера и содержания включений в дисперсионаполненном ПП могут реализоваться два механизма развития пластического течения: локализованное течение в области шейки, характеризующееся сильной неоднородностью макроскопических деформаций по длине образца и значительным уменьшением площади поперечного сечения в области шейки; локализованное течение в узких деформационных зонах типа трещин серебра, однородно распределенных по длине образца и не вызывающих значительных изменений площади поперечного сечения вдоль образца.

Важными факторами, влияющими на развитие второго механизма, являются уровень напряжений, при котором происходит отслоение наполнителя от полимера, концентрация микропористых областей, необходимая для реализации объемного течения.

При высоких содержаниях наполнителя для улучшения пластических свойств предпочтительнее реализация второго механизма. Это подтверждается полученным в работе данными по возрастанию ε_p высоконаполненных композиций с мелкими частицами ($d = 1$ и 2,5 мкм) при использовании силоксановых добавок (табл. 2), облегчающих отслоение на границе раздела фаз, и, как показал микроскопический анализ, промотирующих развитие объемного течения. При этом не происходит модификации самого матричного полимера.

Возможность развития высоких пластических деформаций наполненных систем как по первому, так и по второму механизму определяется

стабильностью полимерных микрошшек в деформационных зонах. По-видимому, важным фактором здесь является способность микрошшек к значительным деформационным упрочнениям как в процессе вытяжки, так и в окрестности концентраторов напряжений в виде крупных частиц, агломератов или иных дефектов. С этой точки зрения становится очевидным, что природа полимерной матрицы, ее прочностные и деформационные параметры могут существенно влиять на процесс пластического течения композиций.

Если сопоставить деформационное поведение наполненного ПП, исследованное в настоящей работе, и данные о влиянии размера и содержания включений на механические свойства наполненного ПЭВП ($M=1,5 \cdot 10^5$), полученные ранее в работе [1], то следует отметить такие различия между ними. В наполненном ПЭ в исследованном диапазоне размеров частиц Al(OH) , $d=1-25 \text{ мкм}$ развитие пластического течения происходило только в результате образования шейки. По-видимому, это обусловлено более затрудненным отслаиванием наполнителя от матрицы, о чем свидетельствует отсутствие аномального падения E при высоких наполнениях и повышение хрупкости композиций с $d=1 \text{ мкм}$ при малых ϕ [1]. Кроме того, развитию локализованной моды деформации в виде шейки способствует также более высокая естественная степень вытяжки исследованного ПЭ ($\varepsilon_{\text{ш}}=500-600\%$) по сравнению с ПП ($\varepsilon_{\text{ш}}=350\%$).

В то же время при локализованном механизме развития пластического течения (в условиях образования шейки) в наполненном ПП высокие значения $\varepsilon_{\text{ш}}$ сохраняются до больших значений (~20 об.%) по сравнению с наполненным ПЭ (~15 об.%) [2]. Как отмечалось в работах [1, 2] и в данной работе, способность наполненного материала к развитию высоких пластических деформаций во многом зависит от стабильности микрошшек, образованных в процессе деформации прослойками полимера между частицами наполнителя. Можно предположить, что стабильность микрошшек определяется помимо их прочности также отношением прочности на разрыв к напряжению, при котором происходит формирование микрошшек $\sigma_p^{\text{ист}} / \sigma_{\text{ш}}^{\text{ист}}$. Для ПП это отношение составляет 2,6, а для ПЭ – 1,78, причем значения $\sigma_p^{\text{ист}}$ в обоих случаях близки. Таким образом, запас прочности микрошшек ПП на 40% выше, чем в ПЭ, что, по-видимому, и обеспечивает лучшую реализацию пластических свойств в наполненном ПП.

Таким образом, сохранение пластических свойств высоконаполненных композиций на основе ПП ($\phi > 60 \text{ вес. \%}$) может быть достигнуто при условии реализации механизма диффузного течения в объеме материала. Такими условиями является использование наполнителя с размером частиц ~20–30 мкм или, при использовании наполнителя с более мелкими частицами, введение жидкой силоксановой добавки (в количестве 1–2 вес. % (табл. 2)). Благодаря высокому содержанию в КМ минерального антиприпера Al(OH) , такие композиции приобретают повышенную огнестойкость (кислородный индекс составляет для КМ, содержащих 60 и 70 вес. % Al(OH) , соответственно 27 и 30), сохранив при этом ударопрочность (ударная вязкость по Изоду с надрезом при 23° для исходного ПП составляет 9, а для образца с $d=25 \text{ мкм}$ и $\phi=60 \text{ вес. \%}$ 6 кДж/м²) и показатель текучести расплава, соответствующий экструзионным маркам (0,3–0,4 г/10 мин.).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тополкараев В. А., Товмасян Ю. М., Дубникова И. Л., Петросян А. И., Мешкова И. Н., Берлин А. А., Ениколопян Н. С. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 290. № 6. С. 1418.
2. Дубникова И. Л., Петросян А. И., Тополкараев В. А., Товмасян Ю. М., Мешкова И. Н., Дьячковский Ф. С. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 11. С. 2345.
3. 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.

4. Нильсен Л. Е. Механические свойства полимеров и полимерных композиций. М., 1978. 310 с.
5. Pegoraro M., Penati A., Cammarata E., Aliverti M. // Polymer Blends. V. 2. N. Y.; L., 1983. P. 205.
6. Ошмян В. Г., Кнуяняц Н. Н., Тополкараев В. А., Товмасян Ю. М., Маневич Л. И. // Механика композит. материалов. 1984. № 3. С. 431.
7. Макклентон Ф., Аргон И. А. Деформация и разрешение материалов. М., 1970. 443 с.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
13.01.89

I. L. Dubnikova, V. A. Topolkaraev, T. V. Paramzina,
Ye. V. Gorokhova, F. S. D'yachkovskii

PLASTIC PROPERTIES OF PARTICULATE-FILLED
POLYPROPYLENE

S u m m a r y

Compositional materials on the basis of isotactic PP and fractionated aluminium hydroxide have been studied. The average size of particles in fractions is equal to 1, 2.5, 8 and 25 mkm, the content of the filler is equal to 0-70 weight % (0-47 vol.%). An increase of the $\text{Al}(\text{OH})_3$ content is accompanied by the inversion of properties on dependences of breaking elongation on concentration and dispersity of a filler. Deformation process has been studied by electron scanning microscopy method. The observed inversion is a result of the change of the mechanism of the deformation process from the strongly localized one in the region of the growing neck to diffusional accumulation in the material volume of deformational zones consisting of micropores and plastically strained matrix layers between flaking particles.