ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 1994, том 36, № 8, с. 1353 - 1357

УДК 541.64:539.3

ДЕФОРМАЦИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНА НИЗКОЙ ПЛОТНОСТИ И ПОРОШКОВ ВУЛКАНИЗОВАННЫХ РЕЗИН

© 1994 г. Д. Л. Титов, С. А. Першин, М. И. Кнунянц, А. Н. Крючков

Институт синтетических полимерных материалов Российской академии наук
117393 Москва, ул. Профсоюзная, 70

Поступила в редакцию 28.10.93 г.

Изучен механизм деформирования при растяжении композиционных материалов на основе полиэтилена низкой плотности и порошков вулканизованных резин на основе нитрильного, изопренового, метилстирольного, бутилового и этиленпропиленового каучуков. Показано, что прочностные свойства композиций определяются адгезионным взаимодействием компонентов на границе раздела фаз. В зависимости от величины межфазного взаимодействия изменяется механизм возникновения дефекта, приводящего к разрушению материала.

Получение композиционных материалов типа термопласт–резиновый порошок является одним из перспективных направлений практического применения резиновых порошков. В области низких концентраций (до 25%) введение резиновых порошков приводит к модификации материала – повышению его ударной вязкости [1], росту светостойкости. В области больших концентраций (60 - 80%) сочетание высокой эластичности и возможности переработки на оборудовании для термопластов приближает композиции термоласт–резиновый порошок к термоэластопластам [2]. Поэтому исследование деформационного поведения композиционных материалов, содержащих порошки вулканизованных эластомеров, представляет как теоретический, так и практический интерес.

Известно, что важным фактором, влияющим на деформационно-прочностные характеристики гетерогенных систем, является взаимодействие на границе раздела фаз [3]. В работах [4, 5] показано, что в термопластичных композициях, представляющих собой смеси полиолефинов и эластомеров различной природы, полученных методом динамической вулканизации, разность значений поверхностных натяжений компонентов коррелирует с деформационно-прочностными свойствами. В процессе смешения происходят изменения в морфологии смесей, так как диспергирование осуществляется при незавершенном процессе вулканизации. Улучшение прочностных показателей таких материалов при увеличении межфазного взаимодействия связывается в данных работах исключительно с уменьшением размера дисперсной фазы в процессе смешения. Вместе с тем, как следует из общих соображений и имеющихся данных [6], межфазное взаимодействие должно оказывать непосредственное влияние на деформационно-прочностные свойства композиционного материала.

Использование в качестве эластичного компонента порошков вулканизованных эластомеров позволяет в значительной мере исключить влияние морфологических факторов на свойства композиций, так как в процессе смешения практически не происходит изменения размеров частиц наполнителя. Оценка влияния эффекта межфазного взаимодействия на прочностные показатели смесей вулканизованных резин и термопластов является целью настоящей статьи.

В работе были использованы модельные резины, полученные серной вулканизацией каучуков различной природы, нитрильного (**СКН**), изопренового (**СКИ**), метилстирольного (**СКМС**), бутилового (**БК**) и этиленпропиленового (**СКЭПТ**). Вулканизацию проводили при температуре 155°С и давлении 10 МПа в течение 20 мин. Резиновые порошки получали упруго-деформационным методом на установке роторного типа [7]. Порошки смешивали с ПЭНП (марка 16803-070) в одношнековом лабораторном экструдере при температуре 150°С, в соотношениях 20 : 80, 50 : 50 и 80 : 20 мас. ч. Выбор полиэтилена в качестве связующего вызван относительно невысокой температурой его переработки, что практически позволяет избежать деструкции вулканизатов. Дисперсионный состав наполнителя в готовых композициях определяли по методике [8], основанной на микроскопическом исследовании частиц, диспергированных в прозрачном связующем, для чего композиции состава 50 : 50 разбавляли на том же оборудовании до содержания наполнителя 2.5 мас. %. Снижение вязкости материала при разбавлении (показатель текучести расплава увеличивается с 1 до 6.5 г/10 мин) исключает возможность измельчения наполнителя при

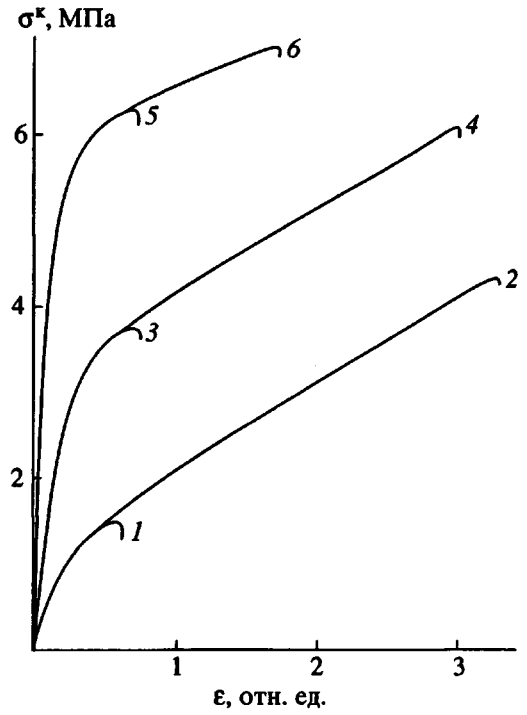

Рис. 1. Диаграммы растяжения для композитов различного состава. Материал наполнителя: *1*, *3*, *5* – СКН; *2*, *4*, *6* – СКЭПТ. Содержание наполнителя: *1*, *2* – 80%, *3*, *4* – 50%, *5*, *6* – 20%.

разбавлении. Исследуемые наполнители имели широкое распределение по размерам в пределах от 10 до 400 мкм (в случае БК – до 250 мкм), в качестве характеристики дисперсного состава использовали среднемассовый размер частиц r_m (таблица).

Из приготовленных смесей при давлении 5 МПа и температуре 150°С прессовали пластины толщиной 2 мм, из которых вырезали образцы в форме двусторонних лопаток с рабочей частью 30 × 5 мм. Прочностные свойства материалов определяли при одноосном растяжении и скорости деформирования 20 мм/мин (на испытательной машине 2038 Р-005).

Микроскопическое изучение процесса растяжения осуществляли на композиционных материалах, содержащих 2.5 мас. % наполнителя, при помощи ручного механического устройства, позволяющего растягивать образец до определенной степени деформации непосредственно под объективом микроскопа. Исследование проводили в отраженном свете на лабораторном микроскопе МБС-9.

Свойства наполнителя на основе модельных резин

Каучук	r_m, мкм	$\beta \times 10^6$, Дж/м^3 [9]	A, Н/см
СКН-18	170	3.4	0.7
СКИ-3	240	0.26	1.6
СКМС-30АРК	120	0.67	2.0
БК-1675	72	0.034	4.1
СКЭПТ-40	170	0	4.7

Межфазное взаимодействие на границе ПЭНП–вулканизат оценивали по параметру β, представляющему собой квадрат разности параметров растворимости, приведенных в работе [9]. Отсутствующее в источнике значение параметра растворимости для СКМС определяли расчетным путем по формуле Смолла [9]. Кроме того, адгезионную прочность A между ПЭНП и модельным вулканизатом измеряли непосредственно, используя следующую методику. Резиновый лист наклеивали на гетинаксовую подложку. На предварительно обезжиренную поверхность резины при 150°С напрессовывали армированную тонкой тканью полиэтиленовую пленку. Испытания проводили при угле отслаивания 180° и скорости перемещения зажима 20 мм/мин.

Результаты испытаний на растяжение резинопластов, содержащих в качестве наполнителя вулканизованные резины различной природы, позволяют разделить их на две группы. Образцы, принадлежащие к первой группе (СКН, СКИ, СКМС), разрушаются при малых степенях деформации (ε, как правило менее 0.7) для всех концентраций эластичной фазы. Побеление поверхности образца перед разрушением позволяет предположить, что в материале происходит образование пор.

Ко второй группе относятся композиции на основе БК и СКЭПТ, способные деформироваться до степеней удлинения в несколько сотен процентов. Побеление образцов при этом не наблюдается. У композитов второй группы с большим содержанием резинового порошка (50 : 50 и 80 : 20) разрушение носит квазихрупкий характер, что также подтверждается фрактографическим исследованием поверхности разрыва.

Диаграммы растяжения для СКН и СКЭПТ, представленные на рис. 1, иллюстрируют разницу в деформационном поведении композитов.

Микроскопическое исследование процесса растяжения низконаполненных композитов позволило выявить различия в характере начальной фазы разрушения материалов (зарождение дефектов). В материалах, наполненных СКН, СКИ и СКМС, образование дефекта происходит при относительно низких значениях деформации ε (0.3 - 0.5). На рис. 2а в качестве примера показан случай для композита ПЭНП–СКН, в котором поры образуются в результате отслоения матрицы от частицы резины. В случае БК и СКЭПТ наполнитель бездефектно деформируется до больших степеней деформации, принимая вытянутую форму вдоль оси растяжения, образование дефекта происходит в результате разрушения частиц наполнителя. На рис. 2б представлена

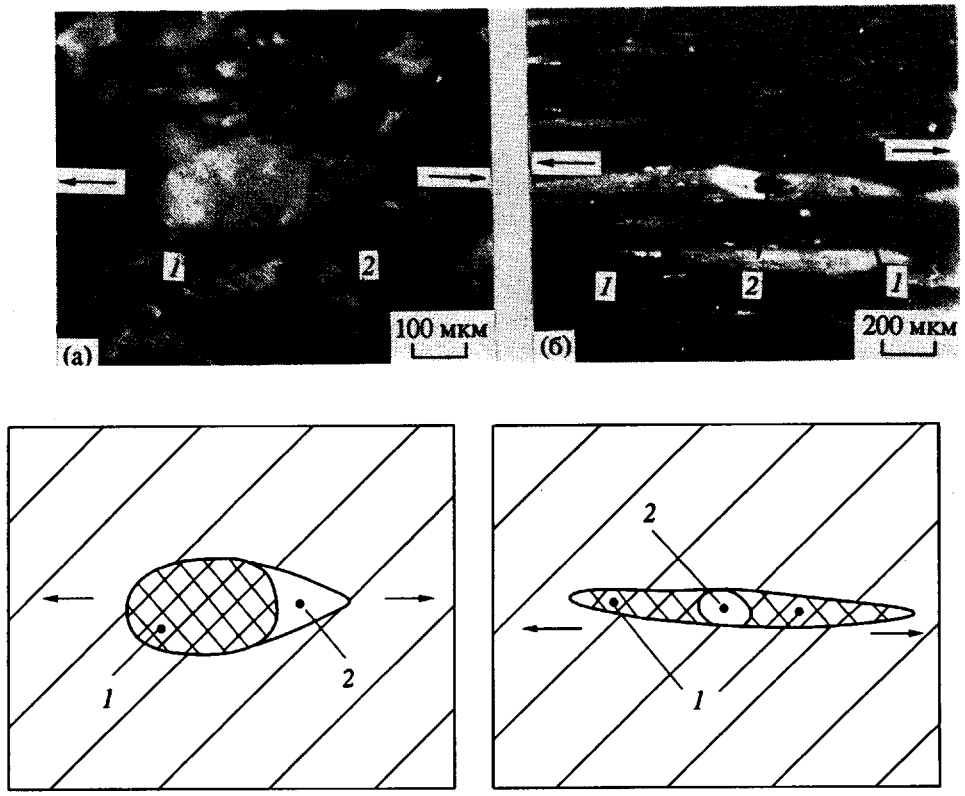

Рис. 2. Оптические микрофотографии и их схематическое изображение для образцов полиэтилена, содержащих 2.5% наполнителя, растягиваемых в направлении, указанном стрелками: а – частица СКН отслаивается от полиэтиленовой матрицы ($\varepsilon = 0.7$; начало отслаивания $\varepsilon = 0.3$); б – пора образуется в результате разрыва частицы СКЭПТ ($\varepsilon = 1.5$). *1* – частица наполнителя, *2* – пора.

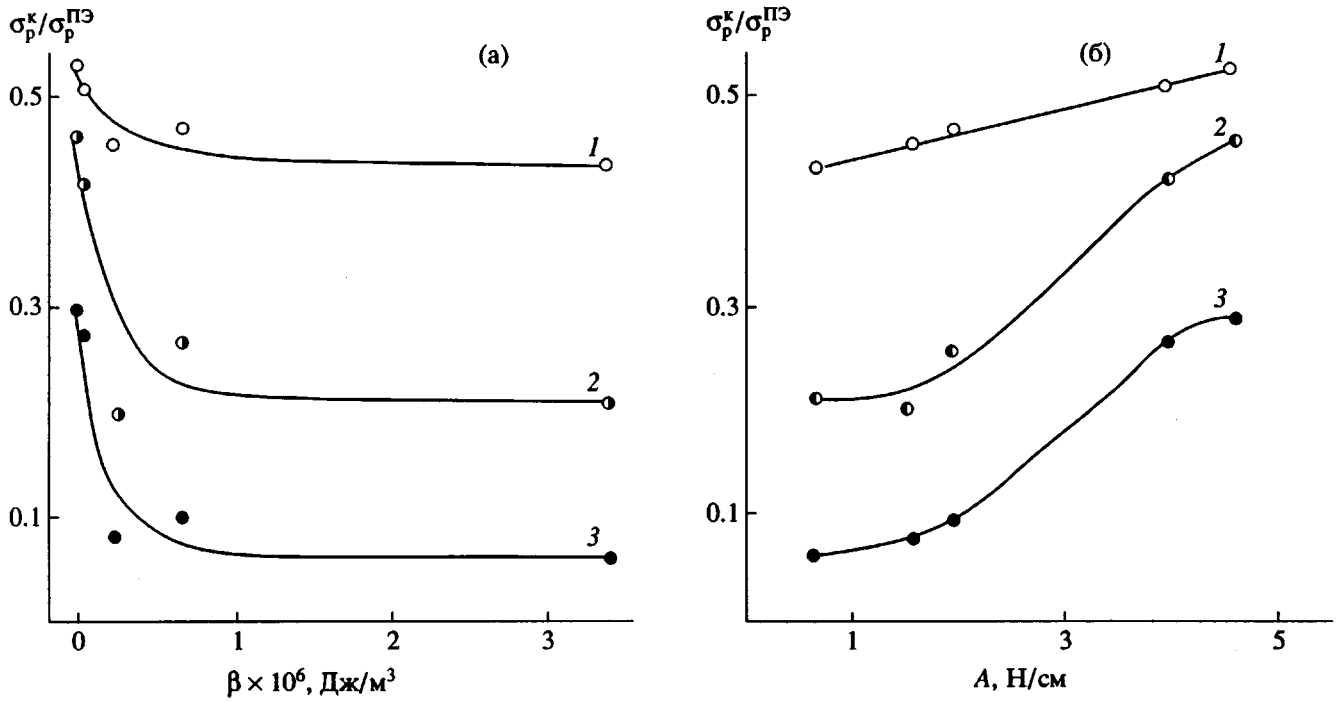

Рис. 3. Зависимости $\sigma_p^к / \sigma_p^{ПЭ}$ от β (а) и от A (б) для содержания наполнителя 20 (*1*), 50 (*2*) и 80% (*3*).

микрофотография композиции ПЭНП–СКЭПТ ($\varepsilon = 1.5$), на которой видно, что пора образовалась на месте разрыва удлиненной частицы.

На рис. 3а представлены зависимости относительного разрывного напряжения композиционного материала $\sigma_p^к / \sigma_p^{пэ}$ от адгезионной прочности A при различных содержаниях вулканизата. Как видно, для всех концентраций резинового порошка при улучшении адгезионного взаимодействия между компонентами прочность композиционных материалов растет. Убывающая зависимость прочности композитов от параметра β, полученного из литературных данных [9] (с увеличением β снижается совместимость компонентов и соответственно межфазное взаимодействие), естественно, дает больший разброс значений (рис. 3б), так как параметры растворимости имеют большой разброс для разных систем одного полимера [10]. Поэтому, как нам кажется, в дальнейших исследованиях разумнее пользоваться определенной для конкретных материалов величиной адгезионной прочности. Как видно из таблицы, зависимость среднего размера частиц от величины A имеет случайный характер, и следовательно, различия в дисперсном составе наполнителя, влияющие на прочность образцов, могут сказываться только на разбросе экспериментальных значений, не изменяя общей тенденции роста прочности композиционного материала при увеличении межфазной адгезии. Так, например, для крайних точек кривой $\sigma_p^к / \sigma_p^{пэ}$–$A$, соответствующих СКН и СКЭПТ, средний размер частиц одинаков, тогда как несмотря на большую дисперсность наполнителя из БК по сравнению со СКЭПТ, прочностные свойства композита, наполненного последним, выше. Использование методики [5] для определения точки инверсии фаз по значениям модулей композитов и отдельных компонентов также не позволяет объяснить различий в прочности смесевых композиций. Таким образом, структурные и морфологические факторы не являются определяющими для различий прочностных свойств данных композиционных материалов.

По-видимому, для резин с плохим адгезионным взаимодействием (в нашем случае СКН, СКИ, СКМС) межфазное расслоение способствует локализации деформационных процессов в матрице вблизи образовавшихся дефектов, выступающих концентраторами напряжений, и далее прорастание трещины зависит от свойств матрицы и параметров дефектов. Напротив, в случае БК или СКЭПТ хорошая адгезия к матрице позволяет избежать возникновения множества пор, вызывающих разрушение образца. Частицы резины, сохраняя идеальный контакт с матрицей вплоть до разрушения, вносят свой вклад в формирование физико-механических свойств материала.

Отметим также, что с ростом содержания резинового порошка предельные деформации композитов на основе БК и СКЭПТ увеличиваются (рис. 1), что, вероятно, также связано с изменением механизма разрушения. При низком содержании эластомерной фазы определяющую роль, видимо, играет полиэтиленовая матрица, разрушение которой происходит в месте наибольшего перенапряжения вблизи низкомодульных частиц наполнителя. Можно предположить, что изменение структуры композиционного материала в результате увеличения степени наполнения, а именно, существенное уменьшение толщины (при повышении концентрации резины с 20 до 80% характеристическая толщина полиэтиленовой фазы уменьшается почти в 6 раз) и соответственно увеличение гибкости полиэтиленовых прослоек между частицами приводит к тому, что разрушение композита начинает определяться разрушением наполнителя.

Таким образом, деформационное поведение композиционных материалов термопласт–резиновый порошок в первую очередь определяется межфазной адгезией, в зависимости от величины которой наблюдаются два механизма образования дефектов и вследствие этого наблюдаются значительные отличия в прочностных свойствах композитов. В случае хорошего межфазного взаимодействия предельные удлинения увеличиваются с ростом содержания эластичного компонента.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Скворцов В.П., Бунина Л.О., Кулезнев В.Н., Сергеев В.И., Грошева Е.В., Векслер Г.З.* // Пласт. массы. 1988. № 6. С. 48.
2. *Гончарук Г.П., Каменщиков А.И., Крючков А.И., Першин С.А., Кнунянц М.И.* // Тез. докл. Всесоюз. научно-техн. конф. "Качество и ресурсосберегающая технология в резиновой промышленности". Ярославль, 1991. С. 227.
3. *Бакнэлл К.* // Полимерные смеси / Под ред. Пола Д., Ньюмена С.М. М.: Мир, 1984. Т. 2. С. 99.
4. *Coran A.Y.* // Handbook of Elastomers – New Developmen and Technology / Ed. by Blowmick A.K. Stephens H.L. New York: Dekker, 1987. P. 249.
5. *Coran A.Y. Patel R.* // Rubber Chem. Technol. 1981. V. 54. P. 892.
6. *Ошмян В.Г.* // Механика композит. материалов. 1992. № 1. С. 34.
7. *Крючков А.Н., Кнунянц М.И., Першин С.А., Дорфман И.Я., Прут Э.В., Ениколопов Н.С.* // Докл. АН СССР. 1987. Т. 295. № 5. С. 1167.
8. *Поляков О.Г.* Дис. ... канд. техн. наук. М.: МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 1975. С. 50.
9. *Шварц А.Г., Динзбург Б.Н.* Совмещение каучуков с пластиками и синтетическими смолами. М.: Химия, 1972. С. 11.
10. *Нестеров А.Е.* Справочник по физической химии полимеров. Киев: Наукова думка, 1984. Т. 1. С. 184.

Deformation Behavior of Composite Material Based on Low-Density Polyethylene and Powdered Vulcanized Rubbers

D. L. Titov, S. A. Pershin, M. I. Knunyants, and A. N. Kryuchkov

Institute of Synthetic Polymeric Materials, Russian Academy of Sciences, ul. Profsoyuznaya 70, Moscow, 117393 Russia

Abstract – Mechanism of deformation of composite materials based on low-density polyethylene (LDPE) and powdered vulcanized rubbers such as nitrile, isoprene, methylstyrene, butyl, and ethylene–propylene rubbers was studied. The strength properties of the composites were governed by adhesion interaction between the components at the phase boundary. The interfacial interaction was shown to control the mechanism of nucleation of the defect responsible for macroscopic fracture of the composite material.