

УДК 541.64.539.3

ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ ОКТАМЕТИЛЦИКЛОТЕТРАСИЛОКСАНА НА ДЕФОРМАЦИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ ДИСПЕРСНО-НАПОЛНЕННЫХ ПОЛИОЛЕФИНОВ¹

© 1995 г. И. Л. Дубникова, Е. В. Горохова, А. Я. Горенберг, В. А. Тополкараев

Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук
117977 Москва, ул. Косыгина, 4

Поступила в редакцию 09.07.94 г.

Исследовано влияние добавки октаметилциклотетрасилоксана на деформационно-прочностные свойства и механизм пластического течения дисперсно-наполненных полиолефинов (ПЭВП, ПП). Показано, что введение добавки способствует возрастанию предельных пластических деформаций материала. Установлена двойственная роль добавки, заключающаяся, во-первых, в модификации свойств полимерной матрицы и, во-вторых, в уменьшении адгезионного взаимодействия на границе раздела фаз. Наблюдаемый рост предельных деформаций в результате модифицирования композиций при содержании наполнителя ниже 15 об. % объясняется повышением деформационных и прочностных свойств модифицированной полимерной матрицы. Облегчение процесса отслаивания частиц в модифицированных системах при содержании наполнителя выше 15 об. % приводит к смене механизма пластического течения от макроскопически неоднородного с образованием шейки к макроскопически однородному течению в диффузных узких деформационных зонах крейзоподобного типа, что способствует сохранению пластических свойств высоконаполненных материалов.

ВВЕДЕНИЕ

Увеличение концентрации дисперсного наполнителя приводит к повышению модуля упругости полимерных композиций, но одновременно сопровождается понижением вязкости разрушения и охрупчиванием материала [1]. Расчетные концентрационные зависимости свойств дисперсно-наполненных композиционных материалов, основанные на простых моделях систем с предельно высокой (абсолютной) и нулевой адгезией, предсказывают более резкое падение предельных удлинений при растяжении, ударной прочности и вязкости разрушения при условии абсолютной адгезии на границе раздела фаз [2, 3]. Удовлетворительное соответствие между расчетными и экспериментальными данными наблюдается для композиционных материалов на базе хрупких матриц (полифениленоксид, эпоксидные связующие) [4, 5], однако существующие теоретические модели оказываются явно недостаточными для описания процесса вязкого разрушения и прогнозирования предельных деформационных и прочностных свойств композиций на основе высокопластичных матриц, в частности ПЭВП и ПП. Решение проблемы сохранения пластических свойств таких систем с ростом содержания наполнителя требует комплексного анализа факторов,

влияющих на механические свойства и механизм пластического течения наполненных полимеров.

Ранее при исследовании микропроцессов деформирования при растяжении композиций ПЭВП-Al(OH)₃, нами было показано, что вязкий разрыв происходит в результате инициирования и пластического роста пор, центрами зарождения которых являются жесткие частицы наполнителя [6]. При этом из экспериментального анализа факторов, определяющих макроскопические свойства материала, следует, что увеличению предельных пластических деформаций и повышению критической степени наполнения (до охрупчивания материала) благоприятствует повышение способности матрицы к ориентационному упрочнению [7 - 10], использование оптимального для каждой матрицы размера частиц наполнителя [8, 11, 12], повышение равномерности распределения включений [11]. Менее изучено влияние адгезионной прочности на границе раздела фаз на предельные свойства дисперсно-наполненных полимеров. Неполярная природа полиолефинов (ПП, ПЭВП) обусловливает слабую адгезионную связь с частицами минерального наполнителя. С целью повышения адгезии проводят химическую модификацию поверхности наполнителя [13], в ряде случаев сопровождающуюся частичной химической модификацией полимерной матрицы [14]. Повышение степени связности полимера с наполнителем в таких системах приводит к резкому уменьшению предельных деформаций при разрыве [13, 14]. С другой стороны, имеются данные

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 93-03-18609).

о повышении деформационных свойств наполненного ПЭ за счет введения жидких химически инертных добавок [15], однако механизм действия таких добавок остается неясным. В цитируемых работах выводы о характере межфазной связи сделаны в основном по результатам механических тестов, что связано с отсутствием прямых методов измерения адгезионной прочности в дисперсно-наполненных системах.

В работах [16, 17] предложен метод контроля адгезионной прочности, заключающийся в регистрации напряжения отслаивания $\sigma_{\text{отсл}}$ полимера от частиц сферического наполнителя в ходе нагружения непосредственно в поле зрения оптического микроскопа. С использованием этого метода было установлено, что значение $\sigma_{\text{отсл}}$ понижается с увеличением размера включений, зависит от природы матрицы и поверхностной обработки наполнителя. В то же время взаимосвязь микропроцессов адгезионного разрушения на межфазной границе с механизмом макроскопического пластического течения и деформационными свойствами композиций исследована недостаточно. В работе [12] было найдено, что уменьшение $\sigma_{\text{отсл}}$ с увеличением размера включений при высоком содержании наполнителя приводит к смене механизма пластического течения в композициях ПП–Al(OH)₃ и способствует сохранению деформационных свойств высоконаполненных композиций.

В настоящей работе проанализирована возможность повышения пластических свойств высоконаполненных композиций на основе ПЭВП и ПП за счет введения жидкой силоксановой (химически инертной) добавки. В системах с полярными полимерами силоксановые жидкости часто используются как антиадгезивные добавки [5]. Кроме того, ранее [18] нами было показано, что такая добавка модифицирует свойства матричного полимера – повышает прочность и деформацию при разрыве. В работе проведено исследование взаимосвязи между микропроцессами адгезионного разрушения, механизмом пластического течения и макроскопическими свойствами композиций.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве полимерных матриц использовали ПЭВП с $M_w = 1.4 \times 10^5$, $M_n = 1.7 \times 10^4$ и $M_w/M_n = 8$ и ПП с $M_w = 6.3 \times 10^5$, $M_n = 1.8 \times 10^5$ и $M_w/M_n = 3.5$ (по данным ГПХ).

В качестве наполнителя брали фракционированный гидроксид алюминия Al(OH)₃ с плотностью 2.4 г/см³ производства фирмы "Sumitomo Smelting Co., Ltd." (Япония). Значения среднего размера частиц во фракциях d и значения $d_{\min} - d_{\max}$ со-

ставляли соответственно 1 (0.5 - 1.5); 2.5 (1.5 - 5); 8 (4 - 16) и 25 мкм (5 - 50).

В качестве модифицирующей добавки использовали октаметилциклотрасилоксан с $\rho = 0.955$ г/см³, $T_{\text{кип}} = 176^\circ\text{C}$ и $M = 296$.

Композиции получали смешением в расплаве на лабораторном двухроторном смесителе. Температура смешения составляла 175°C в случае ПЭВП и 190°C в случае ПП, скорость вращения роторов 40 об/мин, время смешения 10 мин. Для улучшения диспергирования наполнителя в полимере вводили стеарат кальция в количестве 2 мас. % от массы наполнителя. В качестве стабилизатора термоокислительной деструкции полимера использовали смесь топанола (0.3 мас. %) и дилауритиопропионата (0.5 мас. %) для ПП и фенозан (0.5 мас. %) для ПЭВП. Модифицирующую добавку вводили в композиции при смешении одновременно с другими компонентами. Для сравнения исходные полимеры подвергали аналогичной обработке в смесителе.

Образцы для испытаний в виде пластин толщиной 0.5 мм готовили прессованием при 175°C в случае ПЭВП и 190°C в случае ПП при давлении 10 МПа. Образцы охлаждали под давлением со скоростью 20 град/мин.

Испытания на растяжение образцов в форме лопаток проводили на испытательной машине "Инстрон-1122" при комнатной температуре и относительной скорости деформирования 0.67 мин⁻¹.

Микроструктуру поверхности деформированных образцов исследовали методом электронной микроскопии на растровом сканирующем электронном микроскопе JSM-35. Напряжение отслаивания на границе полимер–наполнитель измеряли при растяжении образцов *in situ* на специальном деформационном столике в камере оптического микроскопа МБИ-15 по методике [17].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 приведены результаты исследования влияния добавки на механические свойства ПЭВП (по данным работы [18]) и ПП при растяжении. Видно, что введение малых количеств добавки приводит к модификации свойств полимеров – повышается пластичность материала, наблюдается тенденция к понижению предела текучести σ_t , возрастанию предельных деформационных и прочностных характеристик и увеличению коэффициента деформационного упрочнения $K = \sigma_p^{\text{ист}} / \sigma_w^{\text{ист}}$. При этом кратность вытяжки полимера в шейке λ_w не меняется. Повышение прочности и деформационных свойств модифицированного полимера представляет интерес с точки зрения использования его в качестве поли-

Таблица 1. Влияние модифицирующей добавки на деформационно-прочностные характеристики полимеров*

Полимер	$\bar{M}_w \times 10^{-5}$	Содержание добавки, мас. %	E , МПа	σ_t , МПа	ε_t , %	$\sigma_{ш}^{инж}$, МПа	$\lambda_{ш}$	$\sigma_{ш}^{ист}$, МПа	ε_p , %	$\sigma_p^{ист}$, МПа	K
ПЭВП	1.3	—	1300	27	11	21	5	105	700	220	2.1
	1.3	1.5	1300	25	12	19.5	5	98	950	250	2.6
ПП	6.2	—	1300	35	10	25	3.5	87	600	220	2.5
	6.2	0.5	1100	34	9	25	3.5	87	650	230	2.6

* E – модуль упругости при растяжении; σ_t – предел текучести; ε_t – деформация при пределе текучести; $\sigma_{ш}^{инж}$ и $\sigma_{ш}^{ист}$ – инженерное и истинное напряжение распространения шейки; $\lambda_{ш}$ – кратность вытяжки в шейке, определяемая по отношению исходного поперечного сечения и сечения в шейке; $\sigma_p^{ист}$ – истинное разрушающее напряжение; ε_p – относительное удлинение при разрыве; K – коэффициент деформационного упрочнения полимера, равный отношению $\sigma_p^{ист} / \sigma_{ш}^{ист}$.

мерной матрицы с целью сохранения пластических свойств наполненных материалов.

Влияние силоксановой добавки на адгезионную прочность на границе раздела фаз исследовали методом оптической микроскопии путем измерения напряжения отслаивания $\sigma_{отсл}$ частиц наполнителя от полимера при растяжении по методике [17]. Испытания проводили при низкой скорости деформирования (0.02 мин^{-1}). В качестве модельных систем изучали композиции ПП–стеклошарики разной дисперсности с низким содержанием наполнителя ($\phi = 0.5$ об. %). Использование ПП в качестве полимерной матрицы было обусловлено тем, что добавка в меньшей степени оказывает модифицирующее действие на его свойства по сравнению с ПЭВП (табл. 1) и наблюдаемые эффекты могут быть обусловлены в первую очередь влиянием добавки на адгезионную прочность на межфазной границе. Из полученных кривых распределения $\Delta N - \sigma_{отсл}$ (ΔN – доля отслоившихся частиц) определяли минимальное напряжение отслаивания и значение среднего $\bar{\sigma}_{отсл}$. Полученные данные для немодифицированных композиционных материалов (по данным работы [17]) и содержащих 1 мас. % добавки приведены в табл. 2. Как видно, величина среднего напряжения отслаивания понижается как с увеличением размера включений, так и при введении добавки. Следует отметить, что для модифицированных композиционных материалов характерно как уменьшение среднего напряжения отслаивания, так и существенное понижение минимального $\sigma_{отсл}^{\min}$ по сравнению с немодифицированными композиционными материалами. Таким образом, в модифицированных композиционных материалах процессы адгезионного разрушения на границе раздела фаз начинаются при более низких напряжениях, из чего можно заключить, что в случае использованного наполнителя модификатор

является поверхностно-активным веществом и уменьшает адгезионное взаимодействие на межфазной границе.

Далее представляло интерес рассмотреть, каким образом изменение свойств полимерной матрицы и уменьшение адгезионного взаимодействия на межфазной границе влияет на деформационное поведение модифицированных композиционных материалов. Было изучено влияние содержания наполнителя на деформационно-прочностные свойства немодифицированных и модифицированных композиций на основе ПЭВП (в диапазоне $\phi = 0 - 60$ мас. % или 0 - 36 об. %) и Al(OH)_3 с размером частиц 8 мкм (оптимальным, по данным [11], с точки зрения реализации пластических свойств композиционных материалов).

На рис. 1 приведены концентрационные зависимости предельных деформационных свойств композиционных материалов. Видно, что при всех значениях ϕ модифицированные композиционные материалы характеризуются более высокими значениями предельных деформаций. При этом в диапазоне $0 < \phi \leq 15$ об. % характер зависимостей $\varepsilon_p - \phi$ аналогичен; ε_p с ростом ϕ понижается

Таблица 2. Напряжение отслаивания полимера от наполнителя для модельных систем ПП–стеклошарики в зависимости от d для немодифицированных и модифицированных композиций (содержание наполнителя 0.5 об. %, скорость деформации 0.025 мин^{-1})

d , мкм	σ_t , МПа	$\sigma_{отсл}^{\min}$, МПа	$\bar{\sigma}_{отсл}$, МПа
8	27.1/27.6	16.6/11.5	18.3/16.7
50	27.1/27.2	13.6/2.2	15.5/6.8
113	27.2/-	10.5/-	12.5/-
150	27.2/-	8.7/-	10.5/-

Примечание. В числителе – немодифицированная система, в знаменателе – модифицированная.

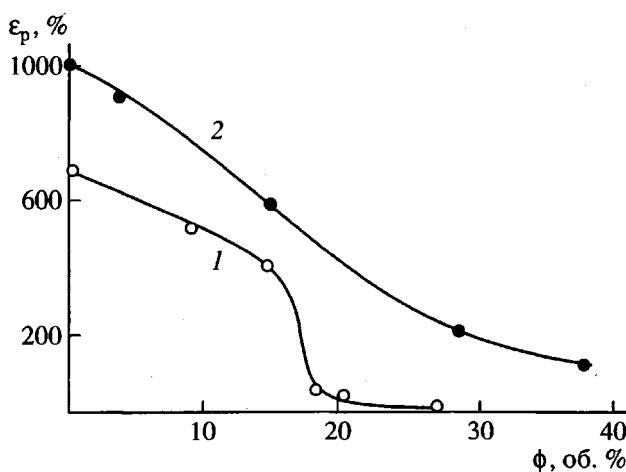


Рис. 1. Зависимость относительного удлинения при разрыве от содержания наполнителя для немодифицированных (1) и модифицированных (2) композиций ПЭВП- Al(OH)_3 , $d_{\text{Al(OH)}_3} = 8$ мкм; содержание модифицирующей добавки 1.5 мас. %.

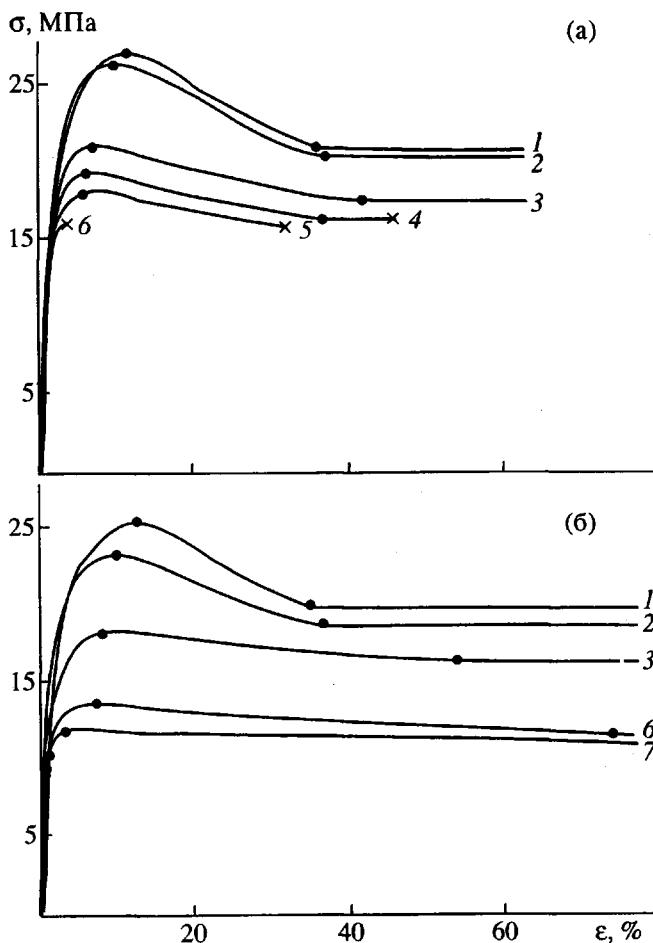


Рис. 2. Начальные участки диаграмм растяжения σ - ϵ немодифицированных (а) и модифицированных (б) композиций ПЭВП- Al(OH)_3 . Содержание модифицирующей добавки 1.5 мас. %. $\phi = 0$ (1); 5 (2); 10 (3); 20 (4); 23 (5); 28 (6) и 36 об. % (7).

незначительно. В случае немодифицированных композиционных материалов при дальнейшем увеличении ϕ от 15 до 20 об. % наблюдается хрупко-пластичный переход, материал резко теряет способность к пластической деформации (ϵ_p понижается от 400 до 40%) и охрупчивается при $\phi = 25 - 28$ об. % (кривая 1). Для модифицированных материалов в этом диапазоне ϕ характерно сохранение способности к пластической деформации и менее резкое понижение ϵ_p (кривая 2).

Различный характер концентрационных зависимостей ϵ_p - ϕ сопровождается изменением вида диаграмм растяжения композиционных материалов и визуально проявляется в неодинаковом изменении поперечного сечения деформируемых образцов. Из диаграмм растяжения помимо предельных характеристик определяли модуль упругости E ; критическое напряжение σ_c , при котором наблюдается отклонение зависимости σ - ϵ от линейности и в материале начинается развитие локальных пластических деформаций; напряжение и деформацию при пределе текучести (σ_t и ϵ_t), а также значение деформации выхода зависимости σ - ϵ на плато ϵ' и напряжение распространения шейки σ_w . Полученные данные суммированы в табл. 3; в той же таблице приведены данные об изменении поперечного сечения образцов в процессе деформирования.

На рис. 2 приведены начальные участки диаграмм растяжения немодифицированных и модифицированных композиций при различных ϕ . Из рис. 2а видно, что для немодифицированных композиционных материалов во всем интервале ϕ характерно наличие максимума при пределе текучести и понижение σ_c с ростом ϕ . Как и матричный ПЭВП, образцы деформируются макроскопически неоднородно, наблюдается локализация течения в области шейки и заметное уменьшение поперечного сечения образца в этой зоне (табл. 3). В области $0 < \phi \leq 15$ об. % шейка распространяется на всю рабочую часть образца, материал деформируется с упрочнением. При $\phi > 15$ об. % шейка перестает распространяться на всю рабочую часть образца и при $\phi = 25 - 28$ об. % материал разрушается квазихрупко.

В случае модифицированных материалов развитие пластического течения по механизму локализованного течения с образованием шейки наблюдается в области $0 < \phi \leq 15$ об. %. В этой области ϕ для диаграмм σ - ϵ характерно наличие максимума при σ_t (рис. 2б), для деформируемых образцов – резкое уменьшение поперечного сечения в шейке (табл. 3). Внешний вид образца с $\phi = 15$ об. % при деформации 100% показан на рис. 3а. При этих степенях наполнения композиционные материалы деформируются с упрочнением, как и немодифицированные.

Таблица 3. Физико-механические свойства немодифицированных и модифицированных композиций ПЭВП–Al(OH)₃ при растяжении

Ф, об. %	E, МПа	σ_s , МПа	σ_t , МПа	ϵ_t , %	ϵ' , %	$\sigma_{\text{инж}}^{\text{III}}$, МПа	S_0/S_{III}
0	1300/1300	11.0 ± 0.5/10.2 ± 0.8	27/25	11/12	35/35	21/19.7	5/5
5	1370/1350	10.8 ± 0.5/10.0 ± 0.6	26.7/23	8.8/10.5	36/37	20.8/18.6	4.7/4.7
10	1400/–	11.0 ± 0.6/–	22.9/–	8.1/–	38/–	20.5/–	4.6/–
15	1500/1480	10.2 ± 0.8/8.7 ± 0.4	21.1/18	7/9.5	41/54	17.7/16.1	3.5/3.8
20	1720/–	11.2 ± 0.5/–	19.2/–	5.5/–	36/–	16.4/–	–/–
28	1800/1780	–/8.5 ± 0.4	–/13.3	1.5*/7.6	–/74	–/11.7**	–/1.8***
36	–/2300	–/8.3 ± 0.5	–/11.6	–/4.0	–/58	–/11.0**	–/1.1***

Примечание. В числителе – немодифицированная система, в знаменателе – модифицированная.

* Хрупкое разрушение.

** Напряжение выхода на плато.

*** Отношение исходного сечения к сечению однородно деформированного образца.

Возрастание предельных деформационных характеристик модифицированных композиционных материалов в этой области ф (рис. 1) обусловлено модифицирующим действием добавки на предельные деформационные и прочностные свойства полимерной матрицы – увеличением ϵ_p и σ_p и возрастанием способности полимера к деформационному упрочнению (табл. 1). При $\phi > 15$ об. % значения σ_t и диаграммы σ – ϵ заметно сдвигаются в область низких напряжений, пик текучести на диаграммах растяжения постепенно уширяется и сглаживается: увеличивается значение ϵ' и уменьшается разница между значением σ_t и напряжением выхода на плато (табл. 3). При этом после достижения σ_t на образцах с $\phi = 28$ об. % визуально наблюдается одновременно и область локализации течения (область интенсивного побеления) и большое количество узких деформационных зон по всему образцу, что хорошо видно на рис. 3б. Для образцов характерно отсутствие резкой границы между областями с разной величиной деформаций и слабое изменение поперечного сечения образца в области локализации течения (табл. 3). При растяжении композиционных материалов с $\phi = 36$ об. % материал деформируется без явно выраженного максимума на диаграмме σ – ϵ (рис. 2б). После достижения σ_t визуально наблюдается образование узких деформационных зон по всему образцу, с увеличением деформации происходит равномерное побеление образца, области локализации течения и заметного уменьшения поперечного сечения не наблюдается, материал деформируется макроскопически однородно. Таким образом, из приведенных данных следует, что при высоком содержании наполнителя в модифицированных системах происходит смена механизма деформирования от локализованного пластического течения с образованием шейки к макроскопически однородному течению. Реализация такого механизма течения способствует со-

хранению деформационных свойств высоконаполненных композиционных материалов (рис. 1, кривая 2).

Для объяснения наблюданной смены механизма макроскопического пластического течения было проанализировано деформационное поведение композиционных материалов на начальной стадии процесса и микропроцессы деформирования.

Из анализа данных табл. 3 следует, что введение добавки практически не оказывает влияния на модуль упругости. В то же время из таблицы видно, что в случае модифицированных композиционных материалов отклонение зависимости σ – ϵ от линейности σ_s и начало пластического течения происходит при более низких напряжениях. Этот факт может служить косвенным доказательством облегченного протекания микропроцессов адгезионного разрушения на межфазной границе в результате уменьшения напряжения отслаивания включений при введении модификатора, что согласуется с результатами, полученными на

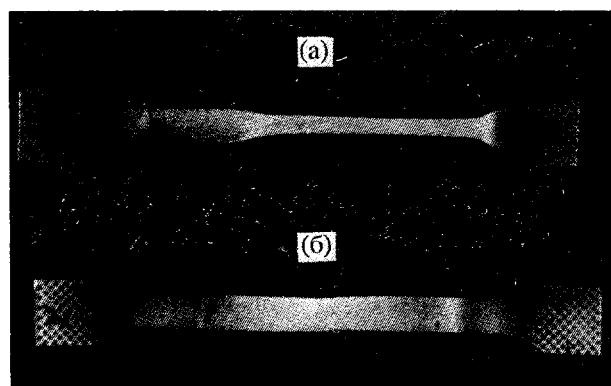


Рис. 3. Фотографии деформированных образцов модифицированных композиций ПЭВП–Al(OH)₃. Относительная деформация образцов 100%, $\phi = 15$ (а) и 28 об. % (б).

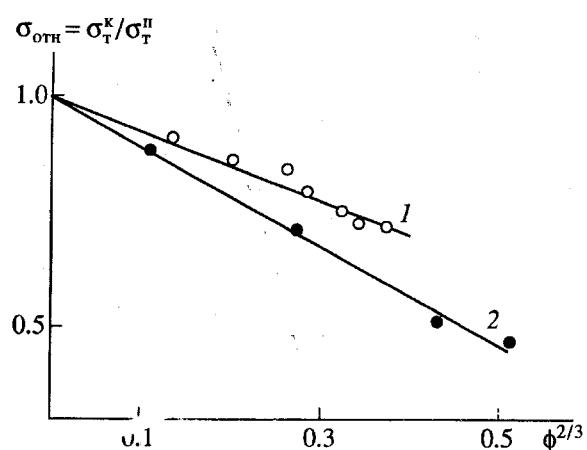


Рис. 4. Зависимость относительного предела текучести от $\phi^{2/3}$ для немодифицированных (1) и модифицированных (2) композиций ПЭВП- Al(OH)_3 . Содержание модифицирующей добавки 1.5 мас. %.

модельных системах (табл. 2). На уменьшение адгезионной связанности указывает также менее резкое понижение ε_t и более сильное уменьшение значения σ_t модифицированных композиционных материалов с ростом ϕ (табл. 3). Согласно модели, предложенной Нильсеном для наполненных систем со слабой адгезией [2], σ_t композита определяется величиной σ_t матричного полимера и величиной эффективно нагруженного сечения. Зависимость относительного предела текучести композиционных материалов от содержания наполнителя описывается выражением $\sigma_t^{\text{отн}} = 1 - \alpha_t \phi^{2/3}$, где α_t – параметр, учитывающий частичную передачу нагрузки на наполнитель при достижении предела текучести и зависящий от доли отслоившихся включений [12]. На рис. 4 приведены экспериментальные результаты.

Экспериментальные зависимости $\sigma_t^{\text{отн}}$ от $\phi^{2/3}$ для немодифицированных (кривая 1) и модифицированных (кривая 2) композиционных материалов. Видно, что параметр α_t (определенный как тангенс угла наклона) выше в случае модифицированных композиционных материалов, т.е. при одинаковом ϕ в модифицированных композиционных материалах эффективное сечение уменьшается сильнее, что может быть связано с увеличением доли отслоившихся частиц при достижении σ_t .

Более однозначные результаты были получены методом электронной микроскопии при исследовании микроструктуры поверхности деформированных образцов в узкой зоне перехода в шейку, где происходит раскрытие микропор. Для композиционных материалов с $\phi = 15$ об. % были сняты микрофотографии нескольких произвольных участков такой зоны (рис. 5) и рассчитано количество микропор в них. Анализ показал, что в модифицированном материале (рис. 5б) содержание микропор, образовавшихся в зоне течения при достижении σ_t , в 2.5–3 раза выше, чем в немодифицированном (рис. 5а).

Таким образом, на основании приведенных выше данных можно сделать заключение, что в исследованной системе жидкая силоксановая добавка понижает адгезию на границе раздела фаз, что на ранней стадии деформационного процесса проявляется в уменьшении $\sigma_{\text{отн}}$, облегчении микропроцессов адгезионного разрушения и формирования микропор и сопровождается увеличением доли отслоившихся частиц в зоне пластического течения.

Методом электронной микроскопии была исследована микроструктура поверхности пластически деформированных образцов модифицированных композиционных материалов с различным содержанием наполнителя. Микрофотографии

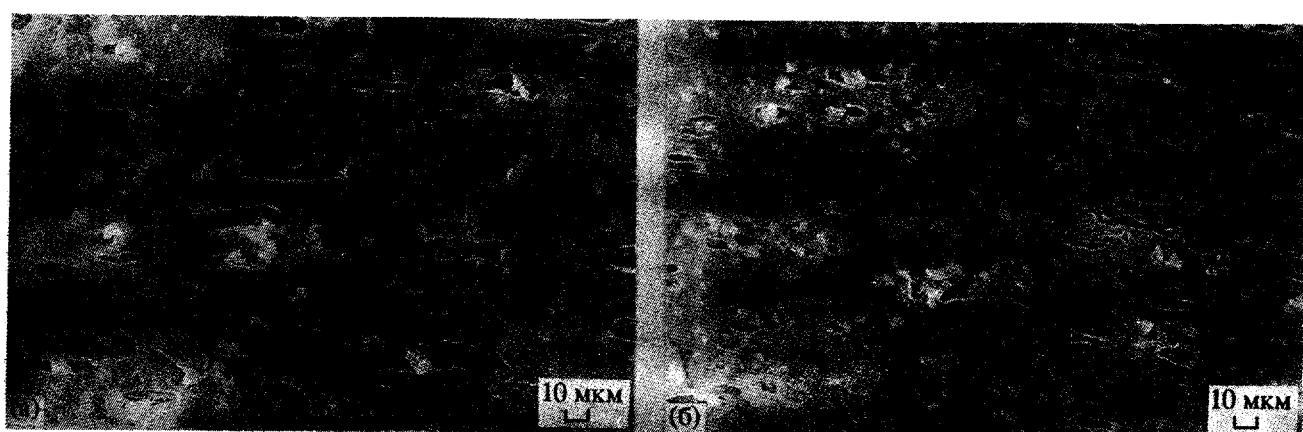


Рис. 5. Микрофотографии микропористого участка поверхности деформированных образцов немодифицированных (а) и модифицированных (б) композиций ПЭВП- Al(OH)_3 в зоне перехода в шейку. $\phi = 15$ об. %; $d_{\text{Al(OH)}_3} = 8$ мкм.

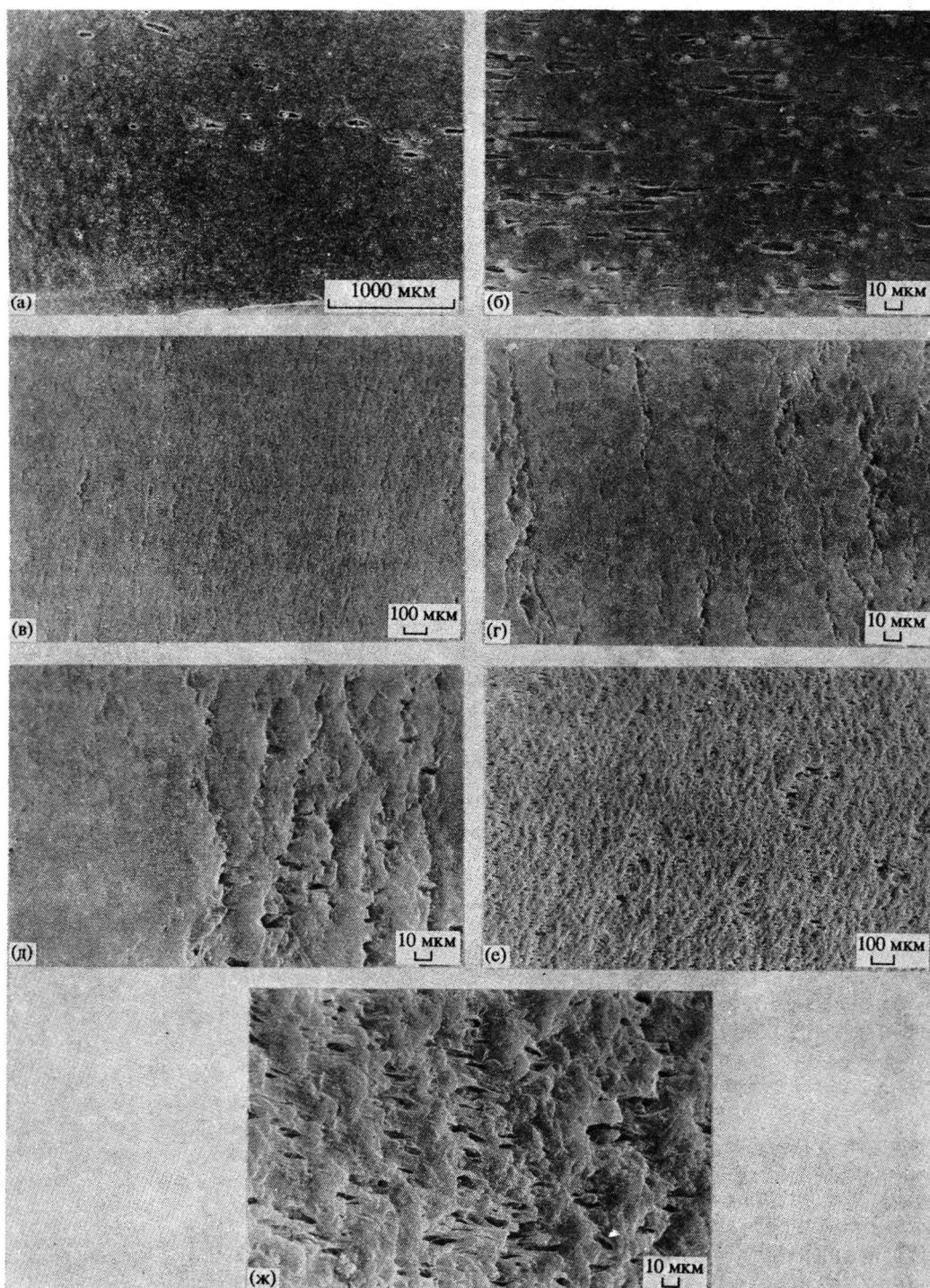


Рис. 6. Микрофотографии различных областей поверхности деформированных образцов модифицированных композиций ПЭВП- $\text{Al}(\text{OH})_3$, содержащих 15 (а, б) и 28 об. % (в - ж) наполнителя. а – область перехода в шейку; б – область развитой шейки; в - д – области с меньшей концентрацией деформационных зон; е, ж – области с высокой концентрацией деформационных зон.

различных участков поверхности образца композиционного материала, содержащего 15 об. % наполнителя, приведены на рис. 6а, 6б. При этом значении ф материал деформируется макроскопически неоднородно и пластическое течение локализуется в области шейки. Как видно из рис. 6а,

в этом случае особенностью микроструктуры материала является существование трех областей, резко отличающихся по величине локальных пластических деформаций: слабодеформированной рабочей части (слева), области перехода в шейку, где происходит раскрытие микропор

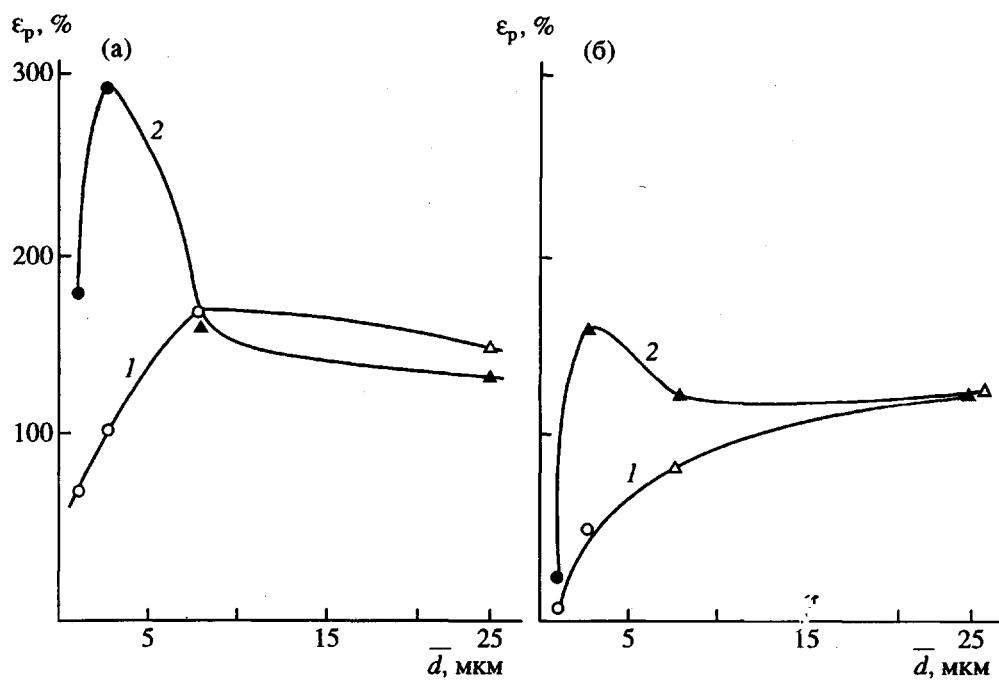


Рис. 7. Зависимость ϵ_p высоконаполненных немодифицированных (1) и модифицированных (2) композиций ПП- Al(OH)_3 от размера частиц наполнителя. Содержание модифицирующей добавки 0.5 мас. %. $\phi = 28$ (а); 38 об. % (б). Механизм деформирования: кружки – макроскопически неоднородное течение, треугольники – макроскопически однородное течение.

(в центре), и шейки – зоны развитой пластической деформации (справа), характеризующейся сильным раскрытием микропор и высокими деформациями в окрестности включений (рис. 6б).

С увеличением ϕ микроструктура деформированного материала принципиально изменяется. Так, из рис. 6в - бж видно, что особенностью микроструктуры образца, содержащего 28 об. % наполнителя, является чередование зон слабодеформированного полимера и диффузно распределенных узких зон пластического течения. При этом распределение зон по длине образца неравномерно, существуют области с более низкой концентрацией таких зон (рис. 6в - бд) и области более развитой пластической деформации с высокой концентрацией деформационных зон (рис. 6е). Как видно при большем увеличении (рис. 6ж), узкие деформационные зоны имеют микропористую структуру крейзоподобного типа и состоят из микропор, содержащих отслоившиеся включения, и полимерных тяжей. Раскрытие микропор в зонах течения незначительно и локальные деформации в окрестности отслоившихся частиц невелики по сравнению с локальными деформациями в области развитой шейки (рис. 6б). При исследовании композиционных материалов с $\phi = 36$ об. % было показано, что с увеличением содержания наполнителя возрастает протяженность областей с высокой концентрацией микро-

пористых зон, что приводит к более равномерному побелению образца.

Таким образом, проведенное исследование микроструктуры деформированных образцов показало, что в модифицированных композиционных материалах при содержании наполнителя выше 15 об. % пластическое течение развивается внутри множественного числа узких деформационных зон крейзоподобного типа. Следовательно, наблюдаемая при высоких ϕ смена механизма макроскопического пластического течения от неоднородного, локализованного в области шейки, к однородному течению обусловлена изменением механизма микропроцессов адгезионного разрушения и деформирования. Облегчение отслаивания частиц при введении модифицирующей добавки и увеличение содержания включений (или, что взаимосвязано, уменьшение толщины полимерных прослоек между частицами до размеров, сопоставимых с размером частиц) способствуют одновременному формированию и высокой концентрации микропористых областей. После достижения σ_t это приводит к образованию большого числа зон пластического течения с низким значением эффективно нагруженного сечения. Одновременное развитие пластического течения внутри множественных деформационных зон и низкое значение напряжения течения материала снижает тенденцию к локализации течения в одном из сечений образца, и образования макроско-

нической шейки не происходит. Следствием этого является сглаживание максимума на диаграммах $\sigma-\epsilon$, а также достаточно высокие предельные макроскопические деформации, складывающиеся из локальных деформаций множественных зон течения.

Аналогичная смена механизма деформирования при высоких содержаниях наполнителя наблюдалась нами ранее с увеличением размера частиц наполнителя при исследовании композиций ПП- Al(OH)_3 [12]. Композиционные материалы с мелкими частицами ($\bar{d} = 1$ и 2.5 мкм) во всем диапазоне ϕ деформировались макроскопически неоднородно и при высоких ϕ разрушались при низких деформациях. В случае более крупных частиц ($\bar{d} = 8$ и 25 мкм) при $\phi > 15$ об. % наблюдался переход к макроскопически однородному течению и сохранялись достаточно высокие значения предельных пластических деформаций. В работе [12] было сделано заключение, что влияние размера включений заключается в уменьшении напряжения отслаивания включений с ростом \bar{d} (табл. 2) и облегчении микропроцессов адгезионного разрушения на поверхности крупных частиц.

В настоящей работе преследовалась цель изучить возможность реализации механизма однородного течения в композиционных материалах с мелкими частицами за счет введения добавки, облегчающей процесс адгезионного разрушения. Для этого было исследовано деформационное поведение и предельные деформационные свойства модифицированных систем в области высоких ϕ . На рис. 7 приведены зависимости ϵ_p от размера частиц для немодифицированных и модифицированных композиций ПП- Al(OH)_3 , содержащих 28 (а) и 36 об. % (б) наполнителя. Как видно, в случае материалов с крупными частицами ($\bar{d} = 8$ и 25 мкм), для которых при данных ϕ характерно однородное деформирование, добавление модификатора практически не влияет на ϵ_p . С другой стороны, введение модификатора в композиционных материалах с мелкими частицами приводит к появлению тенденции к однородному течению и возрастанию ϵ_p . Однинаковое влияние увеличения размера включений и введения антиадгезивной добавки показывает, что облегченное отслаивание частиц является необходимым условием развития макроскопически однородного течения при высоких содержаниях наполнителя и сохранения пластических свойств высоконаполненных композиционных материалов.

Таким образом, в результате проведенного исследования установлено модифицирующее действие силоксановой добавки, заключающееся в повышении способности наполненных материалов

к высоким пластическим деформациям. В условиях реализации механизма локализованного течения с образованием шейки (при $\phi < 15$ об. %) модифицирующее действие добавки преимущественно связано с улучшением деформационных и прочностных свойств полимерной матрицы. При содержании наполнителя выше 15 об. % влияние модифицирующей добавки проявляется в уменьшении адгезионной прочности на межфазной границе и изменении характера микропроцессов деформирования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Менсон Дж., Сперлинг Л. Полимерные смеси и композиты. М.: Химия, 1979. С. 440.
2. Nilsen L.E. // J. Appl. Polym. Sci. 1966. № 10. Р. 97.
3. Нильсен Л. Механические свойства полимеров и полимерных композиций. М.: Химия, 1978. С. 236.
4. Trachte K., DiBenedetto A.T. // Int. J. Polym. Mater. 1971. № 1. Р. 75.
5. DiBenedetto A.T., Wambach A.D. // Int. J. Polym. Mater. 1972. № 1. Р. 159.
6. Тополкараев В.А., Горбунова Н.В., Дубникова И.Л., Парамзина Т.В., Дьячковский Ф.С. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 10. С. 2210.
7. Точин В.А., Щупак Е.Н., Туманов В.В., Кулачинская О.Б., Гай М.И. // Механика композит. материалов. 1984. № 4. С. 635.
8. Щупак Е.Н., Точин В.А., Телешов В.А. // Пласт. массы. 1987. № 1. С. 6.
9. Берлин Ал.Ал., Тополкараев В.А., Баженов С.Л. // Сб. науч. тр. Физические аспекты прогнозирования разрушения и деформирования. Л.: ФТИ, 1987.
10. Тополкараев В.А., Горбунова Н.В., Дубникова И.Л., Парамзина Т.В., Дьячковский Ф.С. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 10. С. 2210.
11. Дубникова И.Л., Петросян А.И., Тополкараев В.А., Томасян Ю.М., Мешкова И.Н., Дьячковский Ф.С. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 11. С. 2345.
12. Дубникова И.Л., Тополкараев В.А., Парамзина Т.В., Горюхова Е.В., Дьячковский Ф.С. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 4. С. 841.
13. Pregoraro M., Penati A., Cammarata E., Aliverti M. // Polymer blends: Process, Morphology and Properties / Ed. by Kryszewski M., Galeski A. New York; London: Plenum press, 1984. V. 2. P. 205.
14. Kolarik J., Jancar J. // Polymer. 1992. V. 33. № 23. Р. 4961.
15. Badran B.M., Galeski A., Kryszewski M. // J. Appl. Polym. Sci. 1982. V. 27. Р. 3669.
16. Жук А.В. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М.: ИХФ РАН, 1992.
17. Zhuk A.V., Knunyantz N.N., Topolkaraev V.A., Oschman V.G., Berlin A.A. // J. Mater. Sci. 1993. V. 28. Р. 4595.
18. Горюхова Е.В., Дубникова И.Л., Дьячковский Ф.С., Будницкий Ю.М., Крашенников В.Г., Акутин М.С. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 2. С. 450.

The Effect of Octamethyl Cyclotetrasiloxane on the Stress–Strain Behavior of Particulate-Filled Polyolefins

I. L. Dubnikova, E. V. Gorokhova, A. Ya. Gorenberg, and V. A. Topolkaraev

Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, ul. Kosygina 4, Moscow, 117977 Russia

Abstract – The effect of introduction of octamethylcyclotetrasiloxane on the stress–strain behavior, strength, and the mechanism of plastic flow of particulate-filled polyolefins (HDPE, polypropylene) was studied. The additive increases the ultimate plastic strain of the material. The additive shows a dual effect because, first, it modifies the properties of the polymer matrix and, second, reduces the adhesion at the polymer–filler interface. When the filler content is below 15 vol %, the increase in ultimate strain of the modified material may be associated with the improved stress–strain properties of the polymer matrix. At filler content above 15 vol %, the easier debonding of the filler particles from the matrix in modified composites results in that the mechanism of plastic flow changes from the spatially nonuniform pattern, distinguished by necking, to the macroscopically uniform flow localized in diffuse narrow crazelike zones distributed over the sample. This enhances the plastic properties of heavily filled composites.