

УДК 541.64:532.135:536.7

## ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРА ВКЛЮЧЕНИЙ НА МЕЖФАЗНОЕ РАССЛОЕНИЕ И ПРЕДЕЛ ТЕКУЧЕСТИ НАПОЛНЕННЫХ ПЛАСТИЧНЫХ ПОЛИМЕРОВ<sup>1</sup>

© 1998 г. И. Л. Дубникова, В. Г. Ошмян

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

Поступила в редакцию 17.02.98 г.  
Принята в печать 16.03.98 г.

Исследовано влияние содержания и размера включений на микропроцессы межфазного расслоения и концентрационные зависимости предела текучести наполненных высокопластичных полимеров (ПП, ПЭВП). Показано, что в композициях с неидеальной адгезионной связью с ростом концентрации включений изменяется механизм адгезионного разрушения, некоррелированное отслоение частиц сменяется коррелированным, и происходит переход от микрооднородного к крейзоподобному пластическому течению. До определенной степени наполнения предел текучести композиций определяется функцией, соответствующей полному отслоению включений. Эта степень наполнения снижается с уменьшением размера частиц. Объяснение наблюдаемых закономерностей основано на том, что напряжение отслоения зависит от размера частиц, и микропроцессы адгезионного разрушения остаются незавершенными к моменту макроскопического течения. В рамках некоррелированного и коррелированного механизмов адгезионного разрушения описано влияние распределения напряжений отслоения на долю включений, отслоенных к началу макроскопического течения, и предел текучести композита.

### ВВЕДЕНИЕ

Большинство теоретических подходов, позволяющих количественно описывать влияние жестких включений на механические свойства дисперсно наполненных высокопластичных полимеров, связано с моделированием начальных участков деформационных диаграмм и с вычислением модуля упругости  $E$  и напряжения текучести  $\sigma_t$  композиций [1, 2]. В существующих моделях в качестве основных параметров обычно рассматриваются объемное содержание наполнителя  $\Phi$  и адгезионная прочность на межфазной границе (точнее, крайние случаи нулевой или абсолютной адгезии). Роль размера включений  $d$  (масштабного фактора) как правило не учитывается. Для композиций с нулевой адгезией Nicolais и Narkis [3] предложили модель минимального эффективно нагруженного

сечения, в соответствии с которой  $\sigma_t$  определяется содержанием наполнителя и падает с ростом  $\Phi$ . В работе [2] предел текучести дисперсно наполненного полимера рассчитывался численным интегрированием уравнений механики сплошной среды в рамках периодической структурной модели композита. Для случая нулевой адгезионной прочности здесь также предсказана убывающая концентрационная зависимость  $\sigma_t(\Phi)$ , при этом рассчитанные значения  $\sigma_t$  близки к величинам, определяемым моделью минимального сечения [3]. В случае абсолютной адгезии результаты численного моделирования [2] указывают на повышение предела текучести с увеличением  $\Phi$ .

Экспериментальные концентрационные зависимости  $E(\Phi)$  и  $\sigma_t(\Phi)$  для дисперсно наполненных полимеров [4, 5] в большинстве случаев соответствуют моделям, предполагающим слабую адгезионную связь. В то же время в ряде работ,

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 97-03-32808а).

посвященных исследованию роли размера жестких частиц, обнаружены иные закономерности. Так, Vollenberg с соавторами [6–8] в композициях на основе ПС, ПК и ПП наблюдали резкий рост  $E$  при переходе к частицам нанометрового размера. В работах [9–11] для композиций с ПП и ПЭНП установлен переход к возрастающей концентрационной зависимости  $\sigma_t(\Phi)$  при использовании ультратонких частиц. Приводимые авторами объяснения наблюдаемых эффектов не однозначны. Существуют подходы, объясняющие влияние  $d$  на деформационные параметры композита тем, что морфология полимера зависит от диаметра частиц вследствие их нуклеирующего действия [6]. Авторы [11] предполагают, что причиной зависимости  $E$  и  $\sigma_t$  от дисперсности наполнителя может служить повышенная склонность мелких включений к агломерации и соответственно к формированию жестких кластеров. Другая гипотеза основана на идее формирования межфазных слоев с морфологией, отличной от морфологии полимера в массе [7, 8, 12, 13]. Увеличение удельной (на единицу объема композита) межфазной поверхности с уменьшением  $d$  определяет, по мнению авторов, возможность изменения жесткости и предела текучести. Pukanszky с соавторами [10] оценивают  $\sigma_t$ , предполагая, что включения несут определенную долю нагрузки, пропорциональную напряжению отслоения  $\sigma_o$ . Изменение характера концентрационных зависимостей  $\sigma_t$  с уменьшением  $d$  в работе [10] связывается с увеличением  $\sigma_o$ . Принятый в работе [10] механизм перераспределения напряжений недостаточно обоснован. В нем предполагается, что все включения нагружены напряжением, пропорциональным  $\sigma_o$ , но не анализируется влияние  $\sigma_o$  на долю включений, отслоенных к моменту течения.

Макроскопическое деформационное поведение наполненных высокопластичных полимеров с неидеальной адгезионной связанностью существенным образом обусловлено протеканием микропроцессов межфазного расслоения и образованием микропор [14–16]. В работах [16–20] показано, что основными факторами, определяющими закономерности адгезионного разрушения, являются содержание и размер включений. С ростом  $\Phi$  происходит переход от некоррелированного к

коррелированному отслоению частиц и переход от неоднородного деформирования с образованием шейки к пластическому течению в узких микропористых зонах крейзоподобного типа [18–20]. В работах [21–23] экспериментально и теоретически показано, что уменьшение размера включений приводит к увеличению напряжения отслоения.

В настоящей работе развивается концепция, объясняющая влияние размера частиц на предел текучести наполненного полимера влиянием напряжения отслоения на долю отслоенных включений и концентрацию микропор, образующихся к началу макроскопического течения. Экспериментально исследовано влияние размера включений на концентрационные зависимости предела текучести композиций на основе ПП и ПЭВП. В рамках различных механизмов адгезионного разрушения проведен количественный анализ влияния  $\sigma_o$  (как функции  $d$ ) на долю включений, отслаивающихся к моменту течения, и соответственно на характер зависимостей  $\sigma_t(\Phi)$ .

Предварительно методами РСА и ДСК было показано, что при введении до 50 об. % наполнителя  $(\text{Al(OH})_3$ , стеклосфера с размером частиц 0.2–55 мкм) кристаллическая структура полимерных матриц существенно не изменяется.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве полимерных матриц использовали изотактический ПП с  $\bar{M}_w = 6.3 \times 10^5$ ,  $\bar{M}_n = 1.8 \times 10^5$ ,  $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 3.5$  и ПЭВП с  $\bar{M}_w = 1.4 \times 10^5$ ,  $\bar{M}_n = 1.7 \times 10^4$ ,  $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 8$  (по данным ГПХ). Наполнителями служили узкие фракции  $\text{Al(OH})_3$  производства фирмы “Sumitomo Smelting Co., Ltd.” (Япония) и стеклосферы. Диапазон размеров частиц для каждой из фракций приведен в таблице.

Композиции на основе ПП получали смешением в расплаве на лабораторном двухроторном смесителе в присутствии стеарата кальция (2% от массы наполнителя) и стабилизаторов термоокислительной деструкции. Температура

смешения составляла 190°C, скорость вращения роторов 40 об/мин, время смешения 10 мин. Композиции на основе ПЭВП получали как смесевым (при 175°C), так и полимеризационным [17] методами.

Образцы для испытаний в виде пластин толщиной 0.5 мм готовили прессованием при давлении 10 МПа и температуре 175°C в случае ПЭВП и 190°C для ПП. 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<sup>-1</sup>.

Микропроцессы деформирования и микроструктуру поверхности деформированных образцов исследовали на сканирующем электронном микроскопе JSM-35.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### *Влияние содержания включений на механизм адгезионного разрушения. Некоррелированное и коррелированное отслоение*

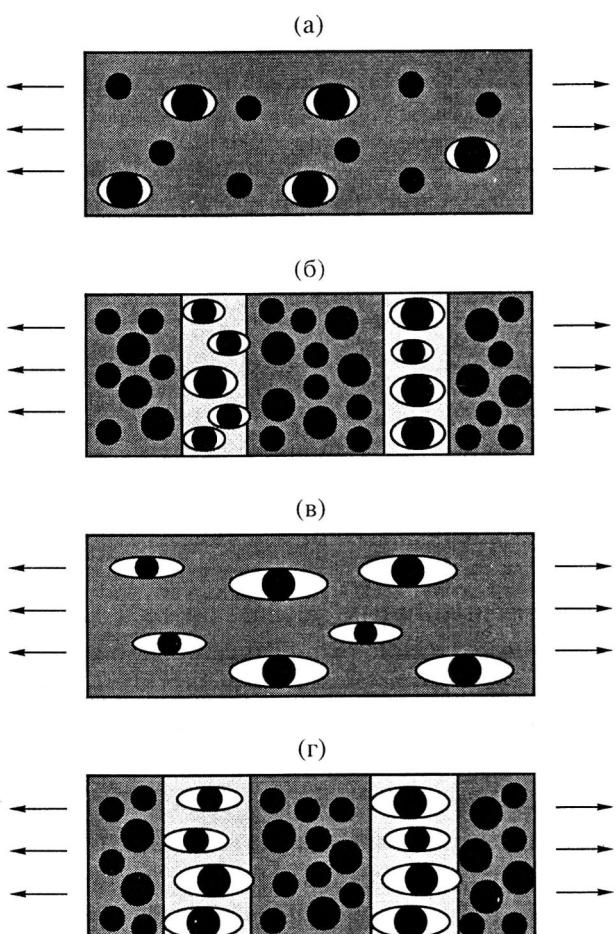
При нагружении наполненных полимеров одиночное расслоение приводит к изменению распределения напряжений и деформаций в окрестности отслоившегося включения. При малых  $\Phi$  расстояние между включениями велико, и это изменение не оказывает существенного влияния на напряженно деформированное состояние, в котором находится соседнее включение. В результате процессы отслоения протекают некоррелированно (рис. 1а). С увеличением  $\Phi$  и уменьшением расстояния между включениями концентрация напряжений в окрестности неотслоившегося включения возрастает в результате отслоения соседних включений. При одноосном нагружении максимальная концентрация напряжений достигается в области экватора поры, что должно приводить к согласованному отслоению частиц в направлении, трансверсальном направлению нагрузления (рис. 1б).

Диапазоны размеров частиц фракций наполнителя

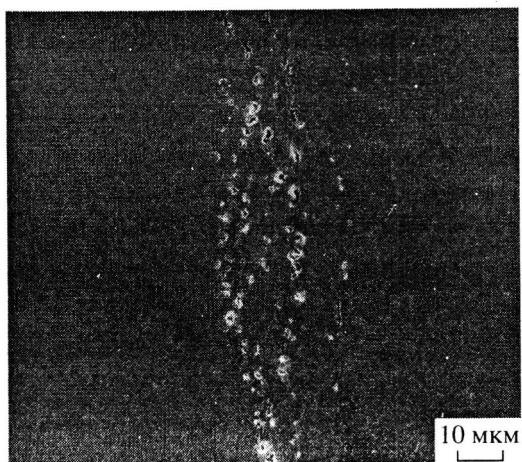
Наполнитель	Размер частиц, мкм		
	средний	минимальный	максимальный
Стеклосфера	0.2	—	—
	3.5	1	10
$\text{Al(OH)}_3$	1	0.5	2
	2.5	1.5	5
	8	4	16
	25	5	50
	55	17	80

Экспериментально реализация двух микромеханизмов адгезионного разрушения была установлена при растяжении *in situ* образцов композиций ПП– $\text{Al(OH)}_3$  в камере электронного микроскопа [18, 19]. При увеличении содержания включений наблюдалось образование узких микророгистых зон, трансверсальных направлению растяжения, что указывает на коррелированное протекание отслоений частиц (рис. 2). Переход от некоррелированного к коррелированному отслоению происходит при  $\Phi \approx 15$  об. %, что схематически проиллюстрировано на рис. 1.

Расчет критической степени наполнения, соответствующей изменению механизма межфазного расслоения, проведен в работах [20, 24]. Разработана модель накопления отслоений в ходе нагружения, позволяющая описывать диаграммы растяжения в области упругого деформирования в рамках некоррелированного и коррелированного механизмов отслоения. Модель основана на балансе между работой растяжения, запасаемой упругой энергией и энергией, расходуемой на образование новых поверхностей. Критерием реализации первого или второго механизма в модели является наименьшее значение работы растяжения или, что эквивалентно, деформации  $\epsilon_0$ , при которой начинаются процессы отслоения. Анализ концентрационной зависимости отношения деформаций  $\epsilon_0^h/\epsilon_0^k$ , соответствующих некоррелированному и коррелированному отслоениям,



**Рис. 1.** Схематическая иллюстрация некоррелированного (а) и коррелированного (б) механизмов адгезионного разрушения, микрооднородного (в) и крейзоподобного течения (г).



**Рис. 2.** Микрофотография поверхности деформированного образца ПП- $\text{Al}(\text{OH})_3$  с  $\Phi = 36$  об. % и  $d = 1$  мкм к началу пластического течения. Направление растяжения горизонтальное.

показал, что первый механизм предпочтителен при малых степенях наполнения. Коррелированное отслоение становится энергетически более выгодным при наполнениях выше определенного значения  $\Phi_k$ . Согласно предложенной модели,  $\Phi_k$  растет при уширении распределения частиц по размерам, однако быстро приходит к насыщению, соответствующему  $\sim 11$  об. %.

#### *Влияние содержания включений на макро- и микромеханизмы деформирования. Микрооднородный и крейзоподобный механизмы пластического роста пор*

При содержании включений ниже 15–20 об. % объемное содержание образующихся микропор невысоко. Вследствие этого сохраняется свойственный используемым матрицам локализованный характер пластического течения с образованием макроскопической шейки. Особенности процесса течения наполненных полимеров связаны с присутствием микропор, формирующихся на ранней стадии деформирования в результате адгезионного разрушения. В частности, поры инициируют локальное течение полимера и с ростом их концентрации увеличивается число деформационных зон пластического течения, визуально проявляющихся в виде полос побеления. После достижения предела текучести в области повышенной концентрации зон течения происходит формирование широкой полосы сдвига и локализация деформаций с образованием шейки. В области шейки микропоры распределены диффузно, и их степень вытяжки близка к средней степени вытяжки полимера в шейке (рис. 1в). На этом основании механизм пластического роста пор, образующихся в условиях некоррелированного отслоения включений, может быть охарактеризован как “микрооднородный” при макроскопически неоднородном деформировании образца в целом.

При  $\Phi > 15$ –20 об. % имеет место коррелированное отслоение включений и деформации концентрируются преимущественно в матричных прослойках между образовавшимися порами. Вследствие этого пластическое течение сосредоточивается в деформационных зонах крейзоподобной структуры, состоящих из микропор и фибрillизованных полимерных тяжей. Для данной области  $\Phi$  характерна неоднородность локальных деформаций материала, проявляющаяся в

чередовании пластически и упруго деформированных областей (рис. 1г). Соответствующий механизм течения может быть охарактеризован как крейзоподобный. Концентрация образующихся крейзоподобных зон определяет характер макроскопического деформирования. Если к началу макроскопического течения формируется большое число микропористых зон, то деформирование осуществляется макроскопически однородно. При низкой концентрации крейзоподобных зон в объеме образца течение локализуется в узкой области повышенной концентрации микропористых зон.

*Влияние размера включений на долю частиц, отслоенных к началу макроскопического течения, и на предел текучести композита*

Анализ влияния размера включений на долю частиц, отслоенных к началу макроскопического течения  $x_0(\Phi)$ , и предел текучести композита  $\sigma_t(\Phi)$  основан на учете зависимости напряжения межфазного расслоения от  $d$ , расчетных концентрационных зависимостей  $\sigma_t(\Phi)$  для предельных случаев нулевой  $\sigma_{t(h)}(\Phi)$  и абсолютной  $\sigma_{t(a)}(\Phi)$  адгезии, а также механизма (некоррелированного либо коррелированного) адгезионного разрушения.

В работе [23] показано, что микропроцессы адгезионного разрушения протекают в определенном интервале напряжений ( $\sigma_{o, \min}$ ,  $\sigma_{o, \max}$ ), слабо зависящем от  $\Phi$ . С увеличением  $d$  диапазон напряжений отслоения сдвигается в сторону меньших напряжений.

На рис. 3 приведены рассчитанные в работе [2] в рамках периодической структурной модели концентрационные зависимости относительного предела текучести  $\sigma_t^{\text{отн}}(\Phi)$  для композиций с отслоенными (кривая 1) и связанными (кривая 2) частицами. Кривая 1 удовлетворительно согласуется с зависимостью, предсказываемой моделью минимального эффективно нагруженного сечения [3]

$$\sigma_{t(h)}^{\text{отн}}(\Phi) = 1 - \alpha \Phi^{2/3} \quad (1)$$

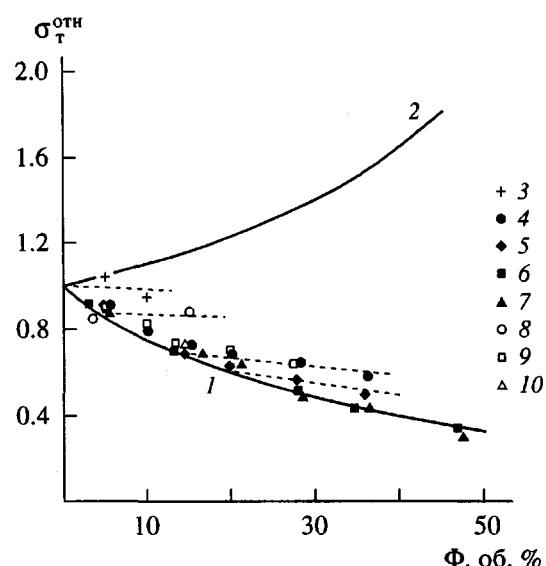


Рис. 3. Концентрационные зависимости  $\sigma_t^{\text{отн}}$ , рассчитанные для случаев нулевой (1) и абсолютной адгезии (2) и измеренные для композиций на основе ПП с  $d = 0.2$  (3), 1 (4), 2.5 (5), 25 (6) и 55 мкм (7) и ПЭВП с  $d = 1$  (8), 8 (9) и 25 мкм (10).

На этом же рисунке приведены экспериментальные данные по влиянию размера включений на характер концентрационных зависимостей относительного предела текучести наполненных ПП и ПЭВП. Экспериментальные зависимости  $\sigma_t(\Phi)$  описываются функцией  $\sigma_{t(h)}(\Phi)$  (кривая 1) до определенной степени наполнения  $\Phi_h$ , зависящей от среднего размера включений. Зависимость  $\sigma_{t(h)}(\Phi)$ , соответствующая полному отслоению включений, была принята за базовую. Область удовлетворительного описания предела текучести композиций базовой зависимостью соответствует всему исследованному диапазону наполнений (т.е.  $\Phi_h > 50$  об. %) в случае крупных включений,  $d = 25$  и 55 мкм, и сужается с уменьшением  $d$ . При  $\Phi > \Phi_h$  наблюдается более медленное по сравнению с  $\sigma_{t(h)}(\Phi)$  падение  $\sigma_t$  с ростом  $\Phi$ . Однаковым значениям  $\Phi_h$  соответствуют меньшие  $d$  в случае ПП, т.е. в случае матрицы с более высоким пределом текучести ( $\sigma_t^{\text{ПП}} = 35$  МПа  $> \sigma_t^{\text{ПЭ}} = 29$  МПа). В частности, критически малый размер включений, при котором отклонение

$\sigma_t(\Phi)$  от базовой зависимости начинается уже при низких наполнениях ( $\Phi \approx 5$  об. %) составляет 0.2 мкм для ПП (рис. 3, кривая 3) и 1 мкм для ПЭВП (кривая 8). Ограниченоное число экспериментальных данных для таких композиций связано с их охрупчиванием уже при низких  $\Phi$ .

Наблюдаемое влияние размера включений на характер концентрационной зависимости предела текучести наполненных полимеров может быть объяснено влиянием  $\sigma_o$  на долю частиц, отслоенных к началу макроскопического течения  $x_0$ . В зависимости от соотношения между границами интервала напряжений отслоения  $\sigma_{o,\min} \leq \sigma_o \leq \sigma_{o,\max}$  и интервала возможных значений предела текучести  $\sigma_{t(h)} \leq \sigma \leq \sigma_{t(a)}$  могут реализовываться условия, при которых все включения окажутся отслоенными

$$x_0 = 1, \quad (2)$$

полностью сохранится связанность фаз

$$x_0 = 0, \quad (3)$$

микропроцессы адгезионного разрушения окажутся незавершенными

$$0 < x_0 < 1 \quad (4)$$

Исходя из изложенных представлений, проведен количественный анализ влияния  $\sigma_o$  на  $x_0(\Phi)$  и  $\sigma_t(\Phi)$  для некоррелированного и коррелированного механизмов отслоения. Поскольку для используемых полимерных матриц при одинаковых  $d$  абсолютные значения  $\sigma_o$  близки [23] и при этом наблюдается влияние предела текучести матрицы  $\sigma_t^M$  на характер зависимостей  $\sigma_t(\Phi)$  (рис. 3), в качестве одного из главных параметров рассматривается соотношение между  $\sigma_o$  и  $\sigma_t^M$ .

#### Некоррелированное отслоение. В случае

$$\sigma_{o,\max} < \sigma_t^M \quad (5)$$

(включения достаточно большого размера) существует диапазон  $\Phi$ , в котором выполняется неравенство

$$\sigma_{o,\max} \leq \sigma_{t(h)}(\Phi), \quad (6)$$

т.е. условие завершенности микропроцессов адгезионного разрушения к началу макроскопического течения (2). В соответствующей области наполнений

$$0 < \Phi < \Phi_h \quad (7)$$

зависимость  $\sigma_t(\Phi)$  должна описываться убывающей функцией  $\sigma_{t(h)}(\Phi)$ . Значение  $\Phi_h$  можно оценить, приравняв правую и левую части выражения (6) и воспользовавшись формулой (1)

$$\Phi_h = \alpha^{-3/2} (1 - \sigma_{o,\max}/\sigma_t^M)^{3/2} \quad (8)$$

Из соотношения (8) следует, что диапазон наполнений (7), соответствующий полному отслоению включений, сужается с увеличением напряжения отслоения (т.е. с уменьшением  $d$ ) и с понижением  $\sigma_t^M$ .

В случае

$$\sigma_{o,\min} > \sigma_t^M \quad (9)$$

(включения малого размера) существует диапазон наполнений, в котором выполняется неравенство

$$\sigma_{o,\min} > \sigma_{t(a)}(\Phi), \quad (10)$$

т.е. условие сохранения связанности частиц при переходе к пластическому течению (3). В соответствующем диапазоне наполнений

$$0 < \Phi < \Phi_a \quad (11)$$

зависимость  $\sigma_t(\Phi)$  должна описываться возрастающей функцией  $\sigma_{t(a)}(\Phi)$ . Интервал наполнений (1), соответствующий сохранению связанности частиц, сужается с уменьшением напряжения отслоения (т.е. с ростом  $d$ ) и с повышением  $\sigma_t^M$ .

При наполнениях, превышающих  $\Phi_h$  (выражение (5)) или  $\Phi_a$  (соотношение (9)), а также при всех  $\Phi$ , если  $\sigma_t^M$  находится внутри интервала напряжений отслоения

$$\sigma_{o,\min} < \sigma_t^M < \sigma_{o,\max}, \quad (12)$$

микропроцессы адгезионного разрушения к началу макроскопического течения окажутся незавершенными (4), т.е. наиболее мелкие частицы останутся неотслоенными. Количественное описание концентрационных зависимостей  $x_0(\Phi)$  и  $\sigma_t(\Phi)$  при неполном отслоении включений проводится ниже.

Условие некоррелированности процессов отслоения частиц предполагает диффузное распределение микропор концентрации  $x$ , образующихся в результате отслоения части включений. Соответствующий материал можно рассматривать как изотропный, считая неоднородностями только поры и рассматривая полимер с оставшимися идеально связанными жесткими включениями как эффективно однородную матрицу с пределом текучести  $\sigma_t^*$ . Для описания предела текучести такого композита можно воспользоваться функцией  $\sigma_{t(h)}(\Phi) = \sigma_t^m \sigma_{t(h)}^{oth}(\Phi)$ , подставляя  $\sigma_t^*$  вместо  $\sigma_t^m$  и  $x$  вместо  $\Phi$ . Для вычисления  $\sigma_t^*$  следует использовать функцию  $\sigma_{t(a)}(\Phi^*) = \sigma_t^m \sigma_{t(a)}^{oth}(\Phi^*)$ , учитывая, что содержание  $\Phi^*$  связанных включений в эффективно однородной матрице составляет

$$\Phi^* = \frac{\Phi - x}{1 - x} \quad (13)$$

Вычисление концентрации  $x$  отслоенных включений через интегральную функцию  $n(\sigma)$  распределения напряжений отслоения

$$x = \Phi x_0(\Phi) = \Phi n(\sigma_t) \quad (14)$$

приводит к уравнению относительно предела текучести композита

$$\sigma_t = \sigma_t^m \sigma_{t(a)}^{oth} \left( \Phi \frac{1 - n(\sigma_t)}{1 - \Phi n(\sigma_t)} \right) \sigma_{t(h)}^{oth}(\Phi n(\sigma_t)) \quad (15)$$

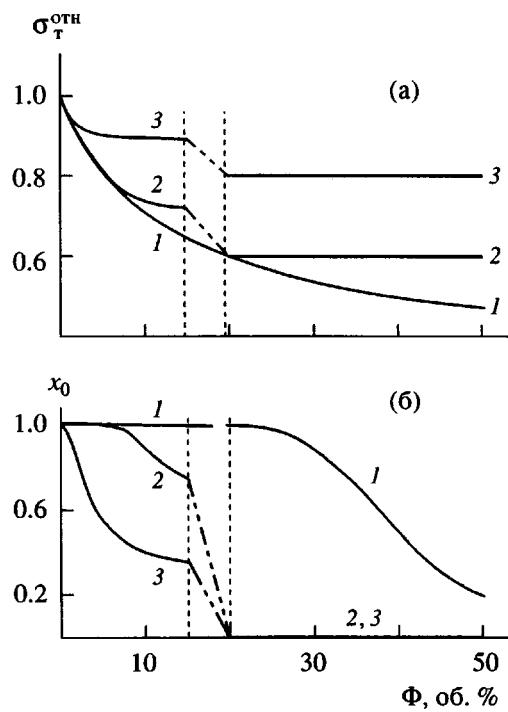
Подстановка его решения в соотношение (14) определяет долю включений, отслоенных к началу течения. При расчете распределение  $n(\sigma)$  аппрок-

симировалось гладкими сплайнами третьего порядка, параметрами которых являлись границы интервала напряжений отслоения

$$n(\sigma) = \begin{cases} 0 & \text{при } \sigma \leq \sigma_{o, \min} \\ 4 \left( \frac{\sigma - \sigma_{o, \min}}{\sigma_{o, \max} - \sigma_{o, \min}} \right)^3 & \text{при } \sigma_{o, \min} \leq \sigma \leq 0.5(\sigma_{o, \min} + \sigma_{o, \max}) \\ 1 - 4 \left( \frac{\sigma - \sigma_{o, \min}}{\sigma_{o, \max} - \sigma_{o, \min}} \right)^3 & \text{при } 0.5(\sigma_{o, \min} + \sigma_{o, \max}) \leq \sigma \leq \sigma_{o, \max} \\ 1 & \text{при } \sigma \geq \sigma_{o, \max} \end{cases} \quad (16)$$

Структура правой части уравнения (15) и ограниченность сверху величин  $\Phi^*$  и  $x$  степенью наполнения обеспечивают принадлежность возможных значений предела текучести интервалу  $[\sigma_{t(h)}, \sigma_{t(a)}]$  при всех  $\Phi$ . При  $\Phi > \Phi_h$  выполняются строгие неравенства (4). Вследствие этого и соотношений (14) предел текучести принадлежит интервалу напряжений отслоения ( $\sigma_{o, \min}, \sigma_{o, \max}$ ).

На рис. 4 в диапазоне  $0 < \Phi < 15$  об. % приведены концентрационные зависимости  $\sigma_t^{oth}(\Phi)$  (а) и  $x_0(\Phi)$  (б), рассчитанные из выражений (15) и (16) при интервалах ( $\sigma_{o, \min}, \sigma_{o, \max}$ ), составляющих  $(0.4\sigma_t^m, 0.6\sigma_t^m)$  (кривая 1),  $(0.6\sigma_t^m, 0.8\sigma_t^m)$  (кривая 2) и  $(0.8\sigma_t^m, 1.0\sigma_t^m)$  (кривая 3). Кривая 1 на рис. 4а совпадает с  $\sigma_{t(h)}^{oth}(\Phi)$ . Как видно из рис. 4а, предлагаемая модель описывает экспериментально наблюдавшееся при изменении  $d$  изменение характера концентрационных зависимостей предела текучести (рис. 3). Значение  $\Phi_h$ , соответствующее отклонению зависимости  $\sigma_t^{oth}(\Phi)$  от базовой, уменьшается с повышением напряжения отслоения. При  $\Phi > \Phi_h$  предел текучести композита менее резко снижается с наполнением, оставаясь в интервале напряжений отслоения ( $\sigma_{o, \min}, \sigma_{o, \max}$ ). Из рис. 4б следует, что отклонение зависимости  $\sigma_t^{oth}(\Phi)$  от базовой (рис. 4а) согласуется с уменьшением доли включений, отслоенных к началу макроскопического течения. Связь  $\Phi_h$  с отношением напряжения отслоения к пределу текучести матрицы (8) объясняет также то, что значения  $d$ , соответствующие одинаковым  $\Phi_h$ , в композициях



**Рис. 4.** Концентрационные зависимости  $\sigma_t^{\text{oth}}$  (а) и  $x_0$  (б), рассчитанные при  $(\sigma_{0, \min}, \sigma_{0, \max}) = (0.4\sigma_t^M, 0.6\sigma_t^M)$  (1),  $(0.6\sigma_t^M, 0.8\sigma_t^M)$  (2) и  $(0.8\sigma_t^M, 1.0\sigma_t^M)$  (3) в рамках некоррелированного ( $\Phi < 15$  об. %) и коррелированного ( $\Phi > 20$  об. %) механизмов отслоения. Штриховыми линиями обозначен гипотетический переход между механизмами отслоения.

на основе ПП меньше, чем в случае ПЭВП. Предложенный подход позволяет описать слабую зависимость предела текучести от  $\Phi$  для композиций на основе ПП с  $d = 0.2$  мкм (рис. 3) и наблюдавшийся при использовании ультратонких частиц (0.01–0.1 мкм) [10, 11] переход от убывающих концентрационных зависимостей к возрастающим как результат увеличения доли адгезионно связанных включений.

**Коррелированное отслоение.** Для коррелированного отслоения характерен ряд общих с некоррелированным отслоением закономерностей и ряд специфических особенностей влияния  $\sigma_0$  на  $\sigma_t(\Phi)$  и  $x_0(\Phi)$ .

Количественный анализ концентрационных зависимостей предела текучести композиций и доли отслоенных включений в условиях коррелированного протекания микропроцессов адгезионного разрушения основан на определенной идеа-

лизации реального процесса. Предполагается, что внутри области, трансверсальной направлению нагружения, отслаиваются все включения, и микропористая зона пересекает все сечение образца. Тем самым считается, что внутри каждой зоны объемное содержание пор  $x$  совпадает с  $\Phi$  и с ростом  $x_0$  увеличивается число формирующихся в объеме материала крейзоподобных зон  $x_{kp}$ .

В связи с тем, что коррелированное отслоение реализуется при достаточно высоких наполнениях ( $\Phi > 15$  об. %), анализ влияния  $\sigma_0$  на зависимости  $\sigma_t(\Phi)$  и  $x_0(\Phi)$  является содержательным лишь при выполнении условия (5). В противном случае изучаемые системы разрушаются хрупко уже при малых  $\Phi$ .

Допущение о пересечении микропористой зоны всего сечения образца позволяет использовать модель минимального нагруженного сечения (соотношение (1)) для оценки напряжения в полимерных тяжах  $\sigma^{\text{тяж}}$ , разделяющих поры

$$\sigma^{\text{тяж}} = \sigma / (1 - \alpha \Phi^{2/3}), \quad (17)$$

где  $\sigma$  – нагрузка, растягивающая образец.

Если первые отслоения происходят при напряжении ниже расчетного значения  $\sigma_{t(h)}(\Phi)$ , т.е. выполняется условие

$$\sigma_{0, \min} < \sigma_{t(h)}(\Phi), \quad (18)$$

то в соответствующей области наполнений

$$\Phi_k < \Phi < \Phi'_h \quad (19)$$

в момент формирования первых крейзов при  $\sigma = \sigma_{0, \min}$  полимерные прослойки окажутся в упруго деформированном состоянии

$$\sigma^{\text{тяж}} < \sigma_t^M \quad (20)$$

При повышении  $\sigma$  в ходе деформирования  $\sigma^{\text{тяж}}$  (выражение (17)) достигнет  $\sigma_t^M$ . Переход полимерных тяжей в крейзоподобных зонах в состояние пластического течения означает начало макроскопического течения материала. В соответствии с формулой (17), в области наполнений (19) зависимость  $\sigma_t(\Phi)$  будет описываться функцией  $\sigma_{t(h)}(\Phi)$ . Таким образом, при коррелированном механизме отслоения диапазон наполнений, в

котором зависимости  $\sigma_t(\Phi)$  должны совпадать с базовой зависимостью  $\sigma_{t(h)}(\Phi)$ , определяется минимальным напряжением отслоения (выражение (18)) вместо максимального (выражение (6)). Соответственно значение  $\Phi'_h$  может быть оценено выражением (8) после замены  $\sigma_{o, \text{макс}}$  на  $\sigma_{o, \text{мин}}$ .

В то же время условие (18) означает, что начальному макроскопическому течению будет предшествовать дальнейшее протекание микропроцессов адгезионного разрушения в ходе деформирования, т.е. накопление новых микропористых зон. При этом с ростом  $\Phi$  должно происходить изменение условий отслоения включений в результате изменения соотношения между  $\sigma_{t(h)}(\Phi)$  и границами интервала напряжений отслоения. Условием полного отслоения ( $x_0 = 1$ ), как и в случае некоррелированного механизма, остается неравенство (6), которому соответствует область  $\Phi$

$$\Phi_k < \Phi < \Phi_h \quad (21)$$

В диапазоне

$$\Phi_h < \Phi < \Phi'_h \quad (22)$$

значение  $\sigma_{t(h)}(\Phi)$  окажется в интервале напряжений отслоения

$$\sigma_{o, \text{мин}} < \sigma_{t(h)} < \sigma_{o, \text{макс}} \quad (23)$$

вследствие чего при достижении предела текучести микропроцессы адгезионного разрушения в объеме материала останутся незавершенными. Таким образом, в отличие от случая некоррелированных отслоений при реализации коррелированного механизма должен существовать диапазон наполнений (22), определяемый условием (23), в котором  $\sigma_t(\Phi)$  описывается базовой зависимостью  $\sigma_{t(h)}(\Phi)$  и в то же время  $x_0$  снижается от единицы до нуля.

Если выполняется условие

$$\sigma_{o, \text{мин}} > \sigma_{t(h)}(\Phi), \quad (24)$$

то в соответствующем диапазоне наполнений

$$\Phi > \Phi'_h, \quad (25)$$

сразу после формирования первичных крейзов полимерные тяжи окажутся в состоянии пластического течения, что приведет к падению растягивающей нагрузки. В этом случае диаграммы растяжения должны иметь максимум при напряжении  $\sigma = \sigma_{o, \text{мин}}$ , которое и следует считать эффективным пределом текучести композита. Поскольку при достижении  $\sigma_{o, \text{мин}}$  отслаиваются лишь одиночные включения, в области наполнений (25)  $x_0$  и соответственно число микропористых зон должны быть близки к нулю.

На рис. 4 в области  $\Phi \geq 20\%$  приведены зависимости  $\sigma_t(\Phi)$  (а) и  $x_0(\Phi)$  (б), рассчитанные в рамках предложенной модели коррелированного механизма отслоения при интервалах ( $\sigma_{o, \text{мин}}, \sigma_{o, \text{макс}}$ ), составляющих  $(0.4\sigma_t^M, 0.6\sigma_t^M)$  (кривая 1),  $(0.6\sigma_t^M, 0.8\sigma_t^M)$  (кривая 2) и  $(0.8\sigma_t^M, 1.0\sigma_t^M)$  (кривая 3). Штриховые линии отражают гипотетический переход между механизмами отслоения. При  $(\sigma_{o, \text{мин}}, \sigma_{o, \text{макс}}) = (0.4\sigma_t^M, 0.6\sigma_t^M)$  значение  $\Phi'_h > 50 \text{ об. \%}$  и  $\Phi_h = 20 \text{ об. \%}$ . В соответствии с выражениями (18) и (23) в диапазоне  $20 \text{ об. \%} < \Phi < 50 \text{ об. \%}$  зависимость  $\sigma_t(\Phi)$  описывается базовой зависимостью (рис. 4а, кривая 1), а  $x_0$  снижается (рис. 4б, кривая 1). При более высоких значениях ( $\sigma_{o, \text{мин}}, \sigma_{o, \text{макс}}$ ), равных  $(0.6\sigma_t^M, 0.8\sigma_t^M)$  и  $(0.8\sigma_t^M, 1.0\sigma_t^M)$ , значения  $\Phi'_h < 20\%$ . В соответствии с формулой (24), при данных параметрах в диапазоне  $\Phi \geq 20\%$  для композиций реализуется условие  $\Phi > \Phi'_h$ . В этом случае предел текучести композиций не зависит от  $\Phi$  и равен  $\sigma_{o, \text{мин}}$  (рис. 4а, кривые 2, 3), а доля отслоенных включений близка к нулю (рис. 4б, кривые 2, 3). Значение  $\Phi'_h$ , определяемое равенством  $\sigma_{o, \text{мин}} = \sigma_{t(h)}(\Phi)$ , уменьшается с ростом  $\sigma_{o, \text{мин}}$  (с уменьшением  $d$ ), что согласуется с экспериментальными данными (рис. 3).

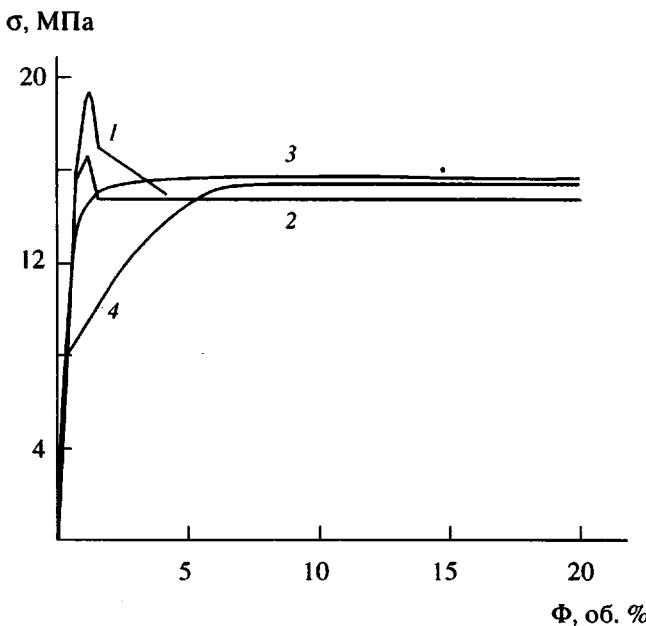


Рис. 5. Начальные участки диаграмм растяжения композиций ПП-Al(OH)<sub>3</sub> с  $\Phi = 36$  об. % и  $d = 1$  (1), 2.5 (2), 8 (3) и 25 мкм (4).

Предложенное объяснение влияния размера частиц на предел текучести наполненного полимера экспериментально подтверждается разным характером диаграмм растяжения композиций с различными  $d$  при фиксированном  $\Phi$ . На рис. 5 приведены начальные участки диаграмм растяжения композиций на основе ПП с  $\Phi = 36$  об. %. Видно, что при определенных значениях деформации  $\epsilon'$  и напряжения  $\sigma'$ , соответствующих началу отслоения, диаграммы претерпевают излом. Значение  $\sigma'$  снижается с увеличением  $d$ , т.е. с уменьшением  $\sigma_0$ . В случае крупных частиц ( $d = 8$  и 25 мкм) формирование первых микропористых зон начинается на ранних (упругих) стадиях деформирования (кривые 3 и 4). Величина предела текучести композиций соответствует зависимости  $\sigma_{t(h)}(\Phi)$ . К моменту макроскопического течения накапливается большое число крейзоподобных зон, диаграммы растяжения являются монотонными и деформирование осуществляется макроскопически однородно. Такое поведение композиций при данных  $\Phi$  и  $d$  соответствует предсказанию модели в случае реализации условий (18) и (19).

Напротив, для композиций с мелкими включениями ( $d = 1$  и 2.5 мкм) диаграммы растяжения имеют максимум при  $\sigma > \sigma_{t(h)}(\Phi)$  (кривые 1 и 2). Значение эффективного предела текучести возрастает с уменьшением  $d$ , т.е. с увеличением  $\sigma_0$ . При достижении максимального напряжения наблюдается образование лишь единичных трансверсальных направлению растяжения полос, пересекающих весь образец. Дальнейшее деформирование приводит к снижению нагрузки и к локализации пластического течения в узкой области, вне которой включения остаются неотслоенными. Таким образом, при данных  $\Phi$  и  $d$  деформационное поведение композиций соответствует закономерностям, предсказываемым моделью при реализации условий (24) и (25), т.е. когда  $\sigma_0$  превышает напряжение, соответствующее пределу текучести композита с полностью отслоенными включениями.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В композициях на основе высокопластичных матриц с неидеальной адгезией увеличение содержания жестких включений приводит (при  $\Phi \approx 15$  об. %) к смене некоррелированного механизма адгезионного разрушения коррелированным отслоением частиц и соответственно к переходу от "микрооднородного" к крейзоподобному течению. Существует критическое значение  $\Phi$ , выше которого концентрационные зависимости предела текучести композиций отклоняются от зависимости, рассчитанной для случая полного отслоения включений. Диапазон наполнений, соответствующий совпадению экспериментальных зависимостей с базовой, сужается с уменьшением размера частиц. Объяснение роли размера частиц основано на том, что напряжение отслоения зависит от  $d$  и в свою очередь влияет на долю отслоенных включений и концентрацию образующихся микропор. Отклонение экспериментальных зависимостей  $\sigma_t(\Phi)$  от базовой связывается с незавершенностью микропроцессов адгезионного разрушения к моменту макроскопического течения. Соответствующее значение  $\Phi$  уменьшается с возрастанием

$\sigma_0$  (с уменьшением  $d$ ) и при некоррелированном механизме определяется величиной максимального напряжения отслоения, а при коррелиированном механизме – величиной минимального напряжения отслоения. Предложенные модели позволяют описать влияние распределения напряжений отслоения на долю включений, отслоившихся к началу макроскопического течения композита, и характер концентрационных зависимостей предела текучести композиций. Предсказания моделей хорошо согласуются с экспериментальными данными для композиций с разным размером частиц.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Нильсен Л.Е. Механические свойства полимеров и полимерных композиций. М.: Химия, 1978.
2. Горбунова Н.В., Кнунянц Н.Н., Маневич Л.И., Ошмян В.Г., Тополкараев В.А. // Механика композит. материалов. 1990. № 2. С. 336.
3. Nicolais L., Narkis M. // Polym. Eng. Sci. 1971. V. 11. P. 1971.
4. Chacko V.P., Farris R.J., Karasz F.E. // J. Appl. Polym. Sci. 1983. V. 28. P. 2701.
5. Dongming L.I., Wenge Z., Zongneng O.I. // J. Mater. Sci. 1994. V. 29. P. 3754.
6. Vollenberg P.H.T., Heikens D. // Composite Interfaces. Proc. I. Int. Conf. on Composite Interfaces (ICCI-1). New York; Amsterdam; London, 1986. P. 171.
7. Vollenberg P.H.T., Heikens D. // Polymer. 1989. V. 30. № 9. P. 1656.
8. Vollenberg P.H.T., Van de Haan J.W., Van de Ven L.J.M., Heikens D. // Polymer. 1989. V. 30. № 9. P. 1663.
9. Pukanszky B., Fekete E., Tudos F. // Makromol. Chem., Macromol. Symp. 1989. V. 28. P. 165.
10. Voros G., Pukanszky B. // J. Mater. Sci. 1995. V. 30. P. 4171.
11. Sumita M., Tsukomo Y., Miyasaka K., Ishikawa K. // J. Mater. Sci. 1983. V. 18. P. 1757.
12. Muratogly O.K., Argon A.S., Cohen R.E. // Polymer. 1995. V. 36. № 11. P. 2143.
13. Pukanszky B., Belina K., Rockenbauer A., Maurer F.H.J. // Composites. 1994. V. 25. № 3. P. 205.
14. Friedrich K., Karsch U.A. // Fibre Science and Technology. 1983. V. 18. P. 3752.
15. Wong F.C., Ait-Kadi A. // J. Appl. Polym. Sci. 1995. V. 55. P. 263.
16. 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.
17. 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.
18. Дубникова И.Л., Тополкараев В.А., Парамзина Т.В., Горохова Е.В., Дьячковский Ф.С. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 4. С. 841.
19. Dubnikova I.L., Oshmyan V.G., Gorenberg A.Ya. // J. Mater. Sci. 1997. V. 32. P. 1613.
20. Dubnikova I.L., Muravin D.K., Oshmyan V.G. // Polym. Eng. Sci. 1997. V. 37. № 8. P. 1301.
21. Gent A.N. // J. Mater. Sci. 1984. V. 18. P. 1947.
22. Berlin A.A., Knunyantz N.N., Oshmyan V.G., Timan S.A., Zhuk A.V., Topolkaraev V.A. // Proc. Int. Symp. "Composites: Fracture Mechanics and Technology". Chernogolovka, 1992. P. 114.
23. Zhuk A.V., Knunyantz N.N., Topolkaraev V.A., Oshmyan V.G., Berlin A.A. // J. Mater. Sci. 1993. V. 28. P. 4595.
24. Muravin D.K., Oshmyan V.G. // Comp. Sci. and Technol. 1997. V. 57. P. 1167.

## The Effect of Inclusion Size on the Interfacial Debonding Processes and Yield Stress of Filled Plastic Polymers

L. I. DUBNIKOVA and V. G. OSHMYAN

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

**Abstract**—The effect of inclusion content and size on the interfacial debonding microprocesses and the concentration dependences of the yield stress of filled high-plastic polymers (PP, HDPE) were studied. It was shown that in the composites with nonideal adhesive bonds, the mechanism of interfacial debonding is changed with an increase in the inclusion concentration; the uncorrelated particle debonding is transformed into correlated debonding, and the microuniform flow is transformed into a crazelike flow. Up to a certain degree of filling, the yield stress of the composites is described by the function that corresponds to a complete inclusion debonding. The smaller the particle size, the lower is the degree of filling. The regularities observed are explained by the dependence of debonding stress upon the filler particle size and by the fact that the interfacial debonding microprocesses remain uncompleted up to the onset of macroscopic flow. The effect of debonding stress distribution on the fraction of particles debonded by the onset of macroscopic flow and the yield stress of a composite are described within the framework of both uncorrelated and correlated mechanisms of interfacial failure.