

УДК 541.64:539.3

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ЧАСТИЦ РЕЗИНЫ НА МЕХАНИЗМ РАЗРУШЕНИЯ НАПОЛНЕННОГО ПОЛИЭТИЛЕНА ВЫСОКОЙ ПЛОТНОСТИ

© 2002 г. С. Л. Баженов, Г. П. Гончарук, М. И. Кнуниянц,
В. С. Авинкин, О. А. Серенко

Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук
117393 Москва, Профсоюзная ул., 70

Поступила в редакцию 24.05.2001 г.
Принята в печать 18.10.2001 г.

Исследовано влияние концентрации частиц резины на механизм деформирования и разрушения наполненного композиционного материала на основе ПЭВП. По мере возрастания концентрации частиц наполнителя дважды изменяется механизм деформирования материала. Введение в полимер даже одной частицы резины инициирует хрупкое разрушение. При концентрации частиц более 40–60 об. % композит начинает деформироваться пластически, что сопровождается возрастанием его относительного удлинения при разрыве. Пластичность композита обусловлена появлением сетки полос сдвига и микрозон течения, ориентированных поперек оси растяжения. Установлена связь прочности композита с содержанием наполнителя. Прочность композита при малом содержании наполнителя проходит через максимум, обусловленный изменением механизма разрушения от разрыва в процессе распространения шейки к хрупкому разрушению при напряжении, близком к верхнему пределу текучести матрицы.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время широкое распространение получили наполненные композиционные материалы, состоящие из пластичной полимерной матрицы и жестких неорганических частиц. При наполнении жесткими частицами пластичного ПЭВП Точин с соавторами обнаружили эффект охрупчивания полимера [1]. Эффект состоит в резком, в несколько десятков раз падении разрушающей деформации в относительно узком интервале концентраций наполнителя. Охрупчивание наблюдалось также в наполненных жесткими частицами сверхвысокомолекулярном ПЭ, ПП, ПВХ, ПЭТФ, ПК [1–5]. Берлин с соавторами [2] пришли к выводу, что в наполненных композитах критическая концентрация наполнителя, при которой происходит переход к хрупкому разрушению материала, повышается с ростом способности матрицы к деформационному упрочнению. Этот вывод был подтвержден экс-

периментально в работе [3]. Для целого ряда матриц критическая концентрация наполнителя V_f^* удовлетворительно описывается уравнением [5, 6]

$$V_f^* = \left(\frac{\sigma_m - \sigma_d}{1.21\sigma_d} \right)^{3/2}, \quad (1)$$

где σ_m и σ_d – прочность и нижний предел текучести матрицы соответственно. Разность $(\sigma_m - \sigma_d)$ характеризует деформационное упрочнение полимера, и, согласно формуле (1), V_f^* возрастает с ростом степени упрочнения матрицы.

В последнее время появился новый класс наполненных композиционных материалов, состоящих из полиолефиновой (ПЭ или ПП) матрицы и частиц резины [7–11]. Композиционные материалы, наполненные эластичными частицами резины (резинопласти), имеют две особенности. Первой является возможность получения материала со сверхвысоким содержанием частиц наполнителя, достигающим 95 об. %, что невозможно при использовании жесткого наполнителя из-за высокой вязкости смеси. Вторая особенность резино-

E-mail: Bazhenov@ispn.ru (Баженов Сергей Леонидович).

пласта состоит в малой жесткости частиц наполнителя, которая примерно на два десятичных порядка ниже, чем у матрицы. В композитах на основе жестких частиц соотношение между жесткостью наполнителя и матрицы является обратным.

По своему составу резинопласти аналогичны термоэластопластам (ТЭП) [12, 13], представляющим собой частицы сшитого каучука, распределенные в термопластичной матрице. Однако структура и свойства этих материалов отличаются. Наиболее очевидное отличие состоит в размере частиц наполнителя, который имеет порядок 1 мкм в ТЭП [12] и несколько сотен микрометров в резинопластах. По механическим характеристикам (модулю упругости и прочности) ТЭП приближаются к каучукам, а свойства резинопластов сравнимы с характеристиками гораздо более жесткого матричного полимера. Механические характеристики резинопластов зависят от типа используемой полимерной матрицы [15, 16], содержания дисперсного эластичного наполнителя [14], его размера и формы [17], величины адгезионного взаимодействия на границе раздела матрица–наполнитель [10].

Цель настоящей работы – исследование механизма деформирования и разрушения ПЭВП, наполненного частицами резины. В работе использовали полимерную матрицу, не имеющую деформационного упрочнения, когда, согласно уравнению (1), весьма вероятна инициация хрупкого разрушения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для приготовления композиционного материала использовали ПЭВП марки 277-73. В качестве наполнителя применяли частицы резины двух типов: 1) общешинный тонкоизмельченный резиновый порошок (ТИРП) на основе смеси изопренового (СКИ), бутадиенметилстирольного (СКМС) и бутадиенового (СКД) синтетических каучуков; 2) измельченные отходы резинотехнических изделий на основе этиленпропилендиенового каучука (СКЭПТ). Отрывом слоя резины от подложки ПЭ было показано, что СКИ, СКМС и СКД имеют более низкую адгезию к ПЭ, а СКЭПТ – более высокую [10].

Использованные в настоящей работе частицы резины (размером от 20 до 600 мкм) можно считать очень крупными, так как характерный размер частиц жесткого наполнителя обычно не превышал ~10 мкм. Композиционный материал получали смешением компонентов в расплаве на одношинковом лабораторном экструдере с диа-

метром шнека 32 мм и отношением длины шнека к диаметру $L/D = 12$. Экструдер имел две зоны обогрева. Температура в зонах 150 и 160°C. Дополнительная камера смешения состояла из коаксиальных цилиндров длиной 120 мм с зазором между цилиндрами 1 мм. Концентрацию наполнителя V_f изменяли от 1.8 до 88 об. % (2–90 мас. %).

Из смесей получали пластины толщиной 2 мм прессованием под давлением 10 МПа при температуре 160°C. После выдержки материала под давлением в течение 10 мин температура прессования постепенно снижалась до 20°C. Из пластин вырубали образцы в виде двусторонней лопатки размером рабочей части 5 × 35 мм. Механические свойства определяли на динамометрической установке 2038Р-005 при комнатной температуре и скорости деформирования 20 мм/мин.

После испытания поверхность разрушения исследовали с помощью оптического микроскопа МБС-9 и растрового электронного микроскопа (РЭМ) "Hitachi S-520".

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

В зависимости от степени наполнения ПЭВП частицами резины наблюдаются три различных механизма деформирования и разрушения материала – образование и распространение шейки, хрупкое разрушение и однородное пластическое деформирование. Соответственно имеются два перехода между этими механизмами.

Распространение шейки

На рис. 1 приведены типичные диаграммы деформирования ненаполненного ПЭВП и композита ПЭВП–СКЭПТ при различном содержании частиц резины. ПЭВП деформируется с образованием шейки, и на диаграмме наблюдается характерный зуб текучести (кривая 1). Шейка распространяется неустойчиво, и образцы разрушаются в процессе ее роста.

Хрупкое разрушение

Введение частиц резины инициирует хрупкое разрушение материала, происходящее уже при очень низких концентрациях частиц. Для определения критической концентрации наполнителя специально изготавливали образцы, содержащие малое количество частиц резины, вплоть до 1–5 частиц на образец. Оказалось, что для перехода к хрупкому разрушению достаточно введения в объем полимера одной–двух частиц. При этом не на-

блюдалось сужение образца и формирование шейки, т.е. разрушение было истинно хрупким.

На рис. 2 представлена разрушающая деформация материала ϵ в зависимости от концентрации частиц резины V_f . Введение наполнителя приводит к резкому, в ~20 раз, падению деформативности. При содержании частиц менее 40 об. % разрывное удлинение составляет лишь 10–15%, причем от адгезии в этом диапазоне степеней наполнения величина удлинения не зависит.

На рис. 3 за приведена оптическая фотография двух взаимно соответствующих поверхностей разрушения образца, содержащего одну частицу резины СКЭПТ. Поверхности имеют вид, характерный для хрупкого разрушения. Следы образования шейки и пластического деформирования матрицы на поверхности разрушения отсутствуют. Частица резины явилась зародышем разрушения, о чем свидетельствует отмеченная стрелкой вблизи частицы округлая область, являющаяся зоной зарождения (медленного роста) трещины. Электронная фотография поверхности разрушения этого же образца показана на рис. 3б. Поверхность разрушения ровная, что также указывает на хрупкое разрушение полимера.

На обеих поверхностях разрушения наблюдаются фрагменты частицы резины, следовательно, трещина распространяется через нее. Такой вид взаимно соответствующих поверхностей разрушения был типичен для композитов ПЭВП–СКЭПТ при содержании частиц менее 50 об. %. При этом трещина росла не только через крупные, но и через мелкие частицы. Это свидетельствует о том, что адгезионная прочность межфазной границы в композите ПЭВП–СКЭПТ выше прочности частиц резины. Рост трещины через эластичные частицы был довольно неожиданным, поскольку, казалось бы, трещине энергетически выгоднее расти через хрупкую матрицу, огибая частицы резины. Видимо, наблюдаемое распространение трещины, когда после своего зарождения она рассекает все частицы, случайно оказавшиеся в плоскости скола, обусловлено истинно хрупким разрушением материала.

Поверхности разрушения композита ПЭВП–ТИРП выглядели иначе и трещина, как правило, росла по границе частица–полимер. В данном случае даже при хрупком разрушении на одной поверхности имелись выступающие частицы резины, а на другой – отпечатки указанных частиц. Это свидетельствует о том, что адгезионная прочность межфазной границы в данном композите ниже прочности частиц.

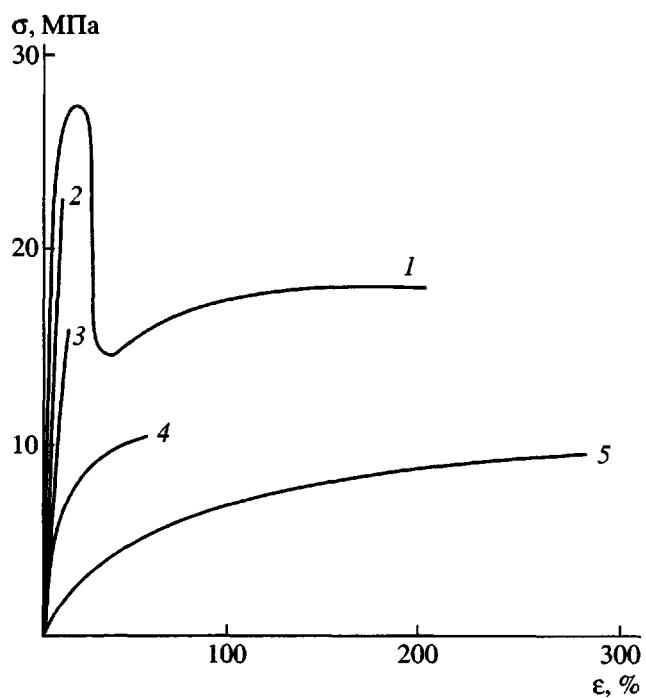


Рис. 1. Растигающее напряжение σ в зависимости от деформации ϵ для ненаполненного ПЭВП (1) и композитов ПЭВП–СКЭПТ. Содержание наполнителя 4.1 (2), 26 (3), 45 (4) и 88 об. % (5).

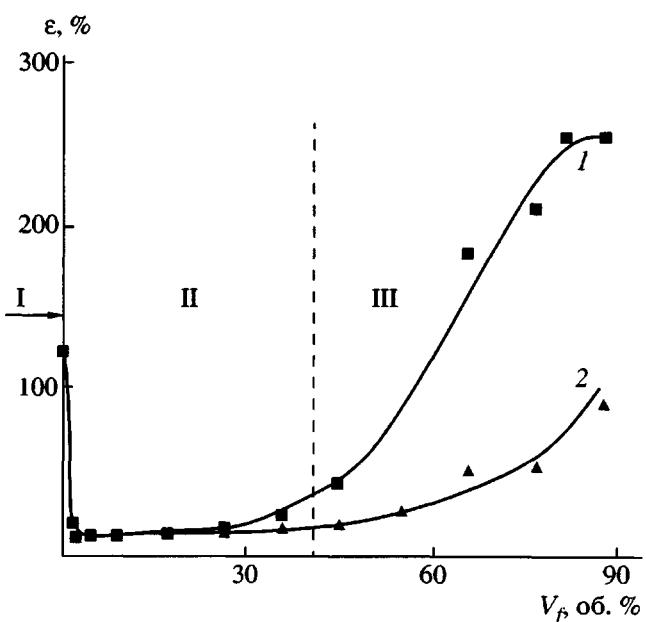


Рис. 2. Разрушающая деформация материала ϵ в зависимости от концентрации частиц резины V_f для композитов ПЭВП–СКЭПТ (1) и ПЭВП–ТИРП (2). I, II и III – области распространения шейки, хрупкого разрушения и однородного пластического деформирования соответственно.

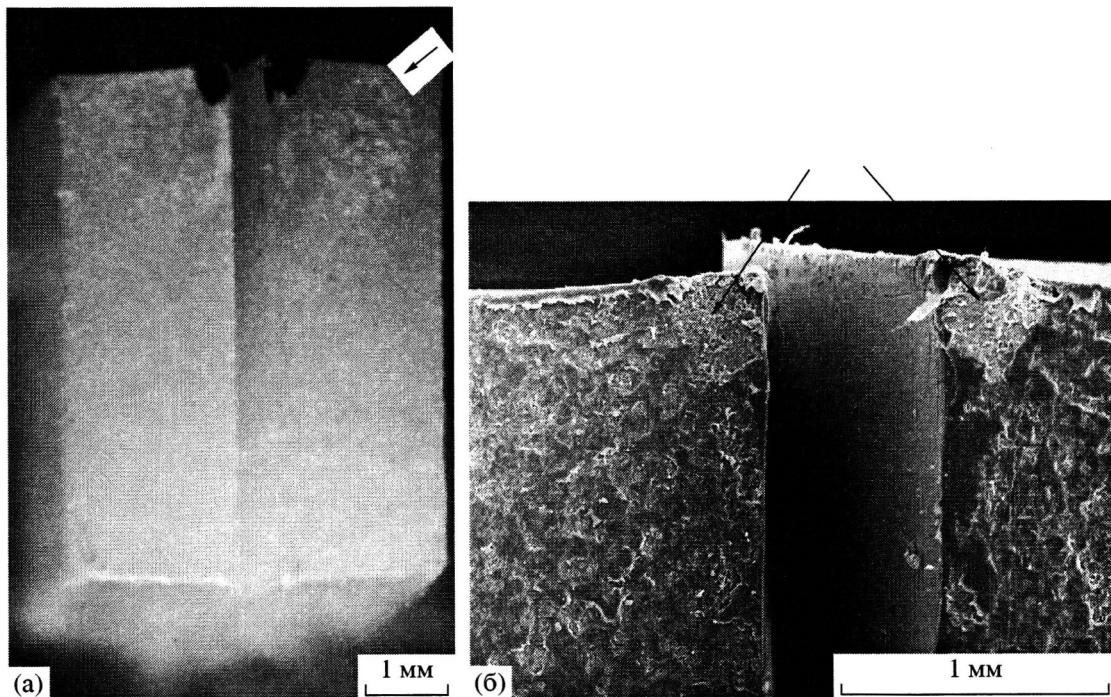


Рис. 3. Образец, содержащий одну частицу резины СКЭПТ: а – оптическая фотография, стрелка указывает границу медленного роста трещины; б – РЭМ-изображения этой же поверхности, стрелкой указана частица резины.

На рис. 4 приведена зависимость прочности при растяжении σ_c от объемной доли частиц резины V_f , для которой характерно наличие максимума. После введения частиц резины разрушающее напряжение материала возрастает и становится

выше прочности чистой матрицы. Это обусловлено тем, что введение наполнителя инициирует хрупкое разрушение полимера. Материал разрушается при напряжении, близком к верхнему пределу текучести матрицы, который выше прочности ненаполненного полимера (равной нижнему пределу его текучести). Дальнейшее увеличение концентрации наполнителя приводит к монотонному снижению прочности композита.

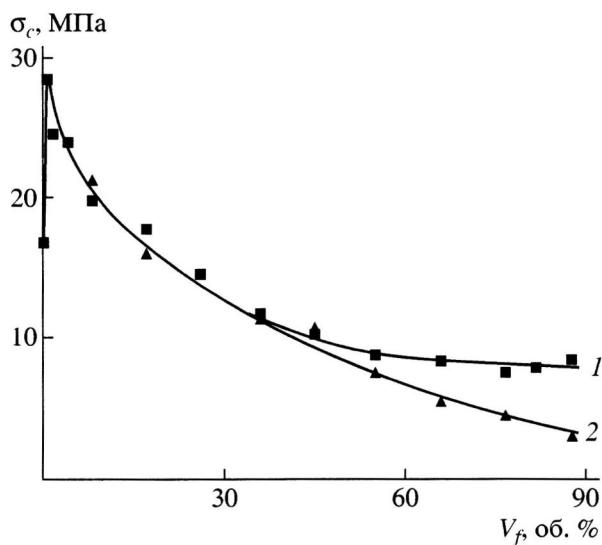


Рис. 4. Зависимость прочности при растяжении σ_c от объемной доли частиц резины V_f для композитов ПЭВП–СКЭПТ (1) и ПЭВП–ТИРП (2).

Однородное пластическое деформирование

Деформируемость резинопласта возрастает, начиная со степени наполнения 40 об. % (рис. 2). Это указывает на изменение механизма деформирования. При высоких степенях наполнения, в отличие от ненаполненного ПЭВП, шейка не появлялась, и композит деформировался макрооднородно, что иллюстрируется отсутствием зуба текучести на диаграмме растяжения (рис. 1, кривые 4 и 5).

На боковых поверхностях образцов наблюдаются две системы диффузных микрополос сдвига (рис. 5), направленных симметрично относительно оси растяжения. Полосы сдвига сравнительно короткие, а угол между системами полос составляет 50° – 55° . Заметим, что в чистой матрице полос сдвига нет. В областях особенно интенсивно-

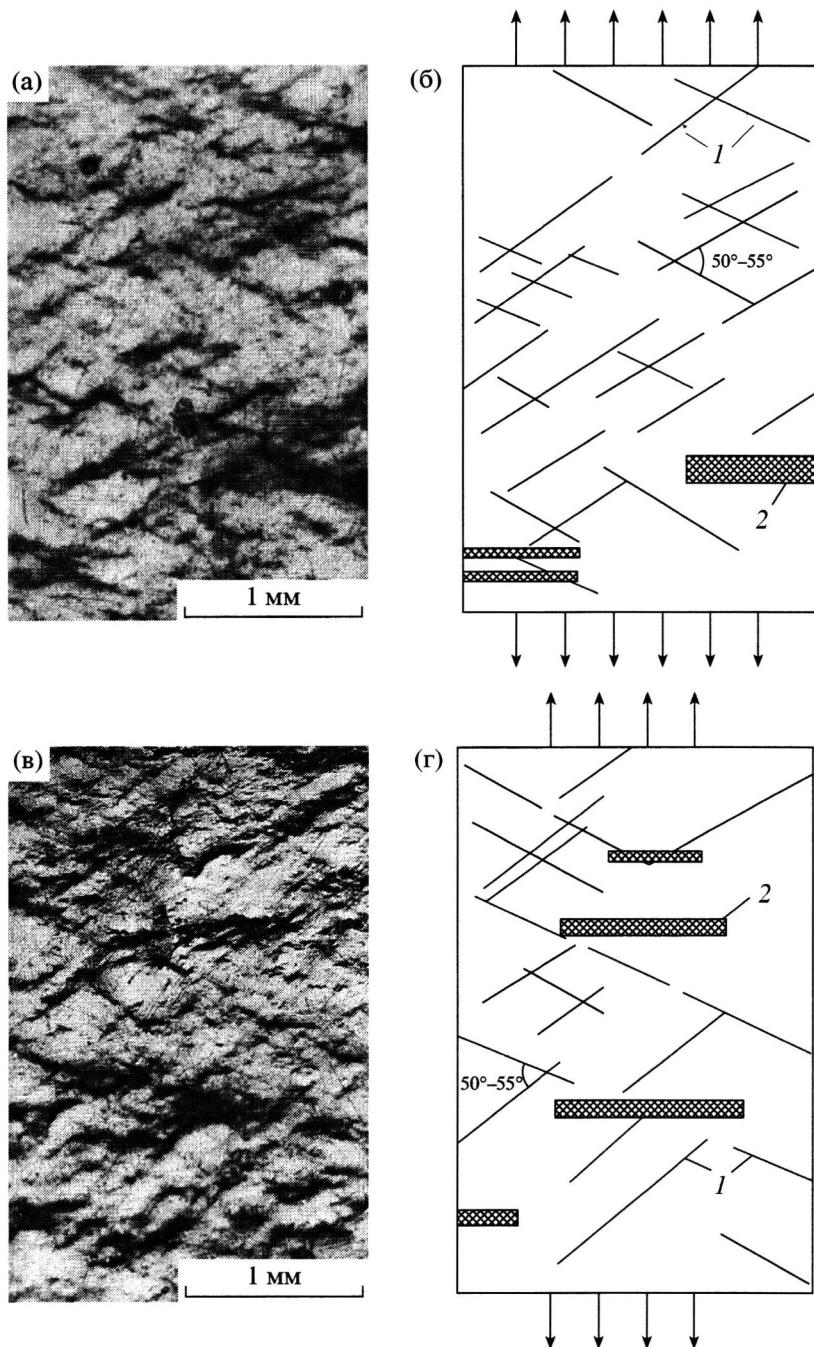


Рис. 5. Боковая поверхность композита ПЭВП–СКЭПТ, содержащего 45 об. % наполнителя (а, в), б, г – схематическое изображение зон течения на рис. 5а и 5в соответственно; 1 – полосы сдвига, 2 – микрошнейки.

го пластического течения композита, где имеется множество полос сдвига, на поверхности образца имеются полосы искривленной формы, ориентированные преимущественно поперек направления растяжения. Эти полосы будут называться микрошнейками. На рис. 5б и 5г они схематически изображены штриховкой. Рисунок 5 показывает,

что течение является однородным лишь на макроуровне, на микроуровне оно неоднородно.

На рис. 6 приведена РЭМ-фотография поверхности разрушения композита ПЭВП–СКЭПТ при степени наполнения 50 об. %. На поверхности наблюдаются ленты ориентированного ПЭ, свидетельствующие о пластическом деформирова-

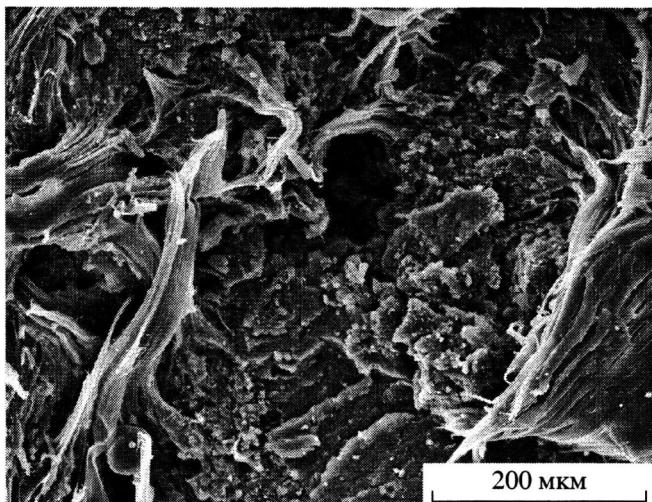


Рис. 6. РЭМ-изображение поверхности разрушения композита ПЭВП-СКЭПТ при степени наполнения 45 об. %.

ния матрицы и смене механизма деформирования композита от хрупкого к пластическому.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как было показано выше (рис. 2), постепенное увеличение концентрации частиц резины приводит к изменению механизма разрушения композита. Введение малого содержания наполнителя инициирует хрупкое разрушение материала, сопровождаемое резким снижением предельной деформации. Хрупкое разрушение наблюдается в диапазоне степеней наполнения от долей процента до ~40 об. %.

При концентрации наполнителя 40–60 об. % наблюдается повторное изменение механизма разрушения, и разрушающая деформация композита значительно возрастает. Рост деформативности композита особенно значительно в композите ПЭВП-СКЭПТ, имеющем более высокую адгезию наполнителя к матрице (кривая 1 на рис. 2). Ранее небольшое увеличение разрушающей деформации с повышением содержания наполнителя наблюдалось в композитах с жесткими частицами – ПП– CaCO_3 и ПЭВП– CaCO_3 [18, 19]. В последнем случае частицы CaCO_3 обрабатывали антиадгезивом для облегчения отслоения частиц от матрицы [19]. Переход был вызван появлением множества крейзоподобных зон, в которых матрица имела волокнистую структуру, образованную вытяжкой после отслоения частиц [18–20]. В композитах ПЭВП-СКЭПТ и ПЭВП-ТИРП появление крейзоподобных зон не наблюдалось. Плас-

тическое течение матрицы локализовалось в микрощеках и полосах сдвига.

Переход к хрупкому разрушению

Каучук вводят в хрупкие полимеры, например в ПС, для повышения ударных характеристик и вязкости разрушения. В настоящей работе наблюдается обратное поведение, что, по-видимому, обусловлено очень большим размером частиц. Если в ударопрочных полимерах размер частиц каучука порядка нескольких сотен нанометров, то в резинопластах они примерно в тысячу раз крупнее.

Очевидно, охрупчивание материала связано с концентрацией напряжения вблизи крупных частиц. Еще одной и, видимо, более важной причиной является высокая склонность матрицы ПЭВП к охрупчиванию, о которой свидетельствует неустойчивый характер роста шейки и отсутствие деформационного упрочнения. Согласно уравнению (1), при отсутствии упрочнения матрицы переход к хрупкому разрушению должен происходить после введения крайне незначительного количества наполнителя. Существенно, что уравнение (1) описывает переход к квазихрупкому разрушению, в то время как в реальности поведение материала оказалось истинно хрупким. Заметим, что хрупкое разрушение полимера после введения одной-двух частиц резины ранее не наблюдалось.

Можно заключить, что сочетание двух факторов, а именно, отсутствие упрочнения матричного полимера и большой размер частиц изменило традиционную последовательность смены механизмов разрушения при увеличении доли наполнителя от пластичного к квазихрупкому и далее к истинно хрупкому. В настоящей работе происходит переход к истинно хрупкому разрушению минута стадию квазихрупкого разрушения. Необычность поведения ПЭВП марки 277-73 проявляется также в скачкообразном увеличении прочности полимера после введения лишь одной частицы (рис. 4). Заметим, что наличие максимума на рис. 4 связано с тем, что прочность рассчитывается на исходное сечение материала. Истинное разрывное напряжение максимума не имеет.

Переход к пластическому деформированию

При анализе перехода от хрупкого к пластическому деформированию использован подход, разработанный в работах [2, 5, 20]. Он состоит в том, что рассматриваются три конкурирующих механизма деформирования наполненного композита, а именно, хрупкое разрушение, распространение шейки и однородное пластическое течение. Кажд-

дому из этих механизмов деформирования соответствует свой формальный параметр. Хрупкое поведение характеризуется прочностью композита; распространение шейки – нижним пределом текучести; однородное течение – верхним пределом текучести. Механизм деформирования наполненного композита определяется минимальным значением одного из этих параметров. Например, если напряжение вытяжки композита ниже прочности и верхнего предела текучести, то он деформируется посредством распространения шейки. Если прочность композита ниже напряжения вытяжки и верхнего предела текучести, то разрушение хрупкое. Если верхний предел текучести ниже прочности и напряжения вытяжки, то для продвижения шейки требуется большее напряжение, чем для течения в недеформированном сечении композита, и развивается макрооднородное течение материала.

Зависимость этих параметров от степени наполнения анализируется в данной работе с помощью модели композита, предложенной Smith для анализа поведения прочности [21]. Эта же модель использовалась Nielsen [22] для описания разрушающей деформации, а Nicolais и Narkis [23] – для верхнего предела текучести полимеров, наполненных жесткими частицами. Ее использовали также при поиске критерия перехода от распространения шейки к хрупкому разрушению [2, 5] и перехода от хрупкого разрушения к однородному пластическому деформированию [20] композита.

Дополнительный анализ, основанный на результатах работы [20], показал, что нижний предел текучести для резинопластика на основе ПЭВП при всех степенях наполнения выше либо предела прочности, либо верхнего предела текучести, и поэтому степенная зависимость данного параметра в настоящей работе не приведена.

Верхний предел текучести

Рассмотрим модель Смита–Нильсена, в которой частицы кубической формы уложены в узлах регулярной кубической решетки, как показано на рис. 7 [21, 22]. Используя эту модель, Nicolais и Narkis получили следующее выражение для верхнего предела текучести полимера, наполненного слабо связанными частицами, которые отслаиваются от матрицы до начала течения [23]

$$\sigma_{yc} = \sigma_y(1 - V_f^{2/3}), \quad (2)$$

где σ_{yc} и σ_y – верхние пределы текучести композита и матрицы соответственно, V_f – объемная доля частиц наполнителя.

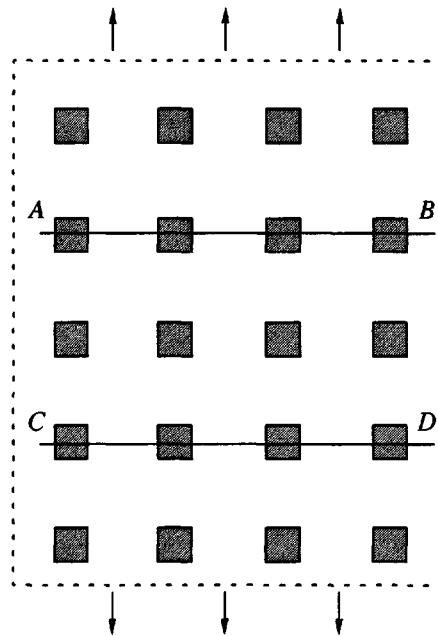


Рис. 7. Модель резинопластика с наполнителем кубической формы.

При выводе уравнения (2) частицы наполнителя рассматривали как поры в полимере. Поскольку жесткость резины намного меньше жесткости матрицы, а пластическое деформирование матрицы инициируется при деформации $\sim 10\%$, напряжением в частицах резины можно пренебречь, и предел текучести резинопластика также должен описываться соотношением (2).

Прочность композита

Отметим, что приводимый ниже анализ необычен. Это обусловлено, во-первых, тем, что пришлось учитывать нагрузку в частицах и, во-вторых, тем, что инженерная прочность матрицы оказалась различной в областях хрупкого и пластичного разрушения.

Хрупкое разрушение. Растворяющее напряжение в слабейшем сечении, т.е. в плоскости частиц AB на рис. 7, равно сумме напряжений в матрице и частицах с учетом их сечения

$$\sigma_c(\varepsilon) = \sigma_{mo}(\varepsilon)S_m + \sigma_{fo}(\varepsilon)S_f \quad (3)$$

Здесь $\sigma_{mo}(\varepsilon)$ и $\sigma_{fo}(\varepsilon)$ – инженерное напряжение в матрице и частицах резины при разрушении, S_m и S_f – их площадь, ε – деформация материала в слабейшем сечении. Вследствие малой жесткости наполнителя деформация частиц и матрицы в этом сечении предполагается одинаковой. Заметим, что проведение анализа в терминах истинных на-

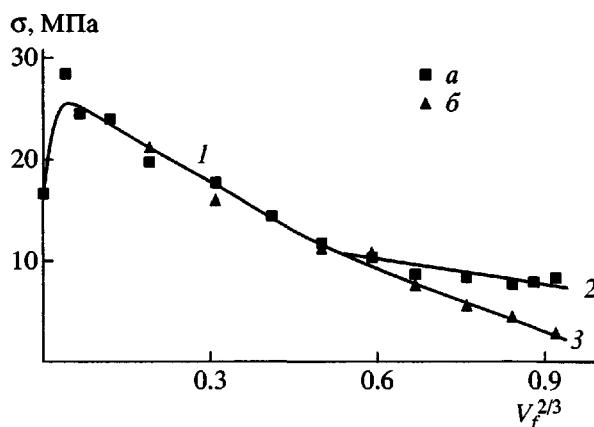


Рис. 8. Прочность при растяжении σ_c в зависимости от объемной доли частиц резины в координатах $\sigma - V_f^{2/3}$ для композитов ПЭВП-СКЭПТ (a) и ПЭВП-ТИРП (b). Пояснения в тексте.

пряжений усложняет выкладки, а результаты остаются теми же.

Легко показать, что площадь частиц в рассматриваемом сечении равна $V_f^{2/3}$, и уравнение (3) приобретает вид

$$\sigma_c = \sigma_{mo}(\varepsilon)(1 - V_f^{2/3}) + \sigma_{fo}(\varepsilon)V_f^{2/3} \quad (4)$$

Истинно хрупкое разрушение происходит при малых деформациях, когда напряжением в частицах резины можно пренебречь, и поэтому $\sigma_{fo}(\varepsilon) = 0$. В этом случае разрушение композита лимитируется разрушением матрицы, частицы аналогичны порам, и уравнение (4) сводится к формуле Смита–Нильсена для слабо связанных частиц

$$\sigma_c = \sigma_m(1 - V_f^{2/3}), \quad (5)$$

где σ_m – предел прочности матрицы.

Пластическое разрушение. При пластическом механизме деформирования композита напряжением в частицах резины пренебречать нельзя, поскольку при больших деформациях напряжение в них сопоставимо с напряжением в матрице, о чем свидетельствует рис. 4. При очень высоких степенях наполнения основную нагрузку несут частицы наполнителя. Поэтому можно предположить, что разрушение композита инициируется отслоением частиц от матрицы (или их разрушением). Тогда уравнение (4) приобретает вид

$$\sigma_c = \sigma_{me}(1 - V_f^{2/3}) + \sigma_f V_f^{2/3} \quad (6)$$

Здесь σ_f – напряжение в частицах при их отслоении от матрицы (или их прочность), а σ_{me} – напряжение в матрице в сечении AB (рис. 7) при отсло-

ении частиц. Очевидно, что для не имеющей упрочнения матрицы ПЭВП σ_{me} – должно быть равно пределу прочности матрицы σ_m . Для других матриц, имеющих упрочнение, σ_{me} может быть меньше σ_m .

Согласно уравнениям (5) и (6), зависимость прочности композита от концентрации частиц должна описываться прямой линией в координатах $\sigma_c - V_f^{2/3}$, причем в областях хрупкого и пластичного разрушения эти прямые различны. На рис. 8 показано изменение прочности резинопласта в координатах $\sigma_c - V_f^{2/3}$. Приведенные данные могут быть представлены в виде двух отрезков. Наличие излома при $V_f^{2/3} \sim 0.5$ связано с изменением деформационного поведения материала и переходом от хрупкого к пластическому разрушению.

В концентрационной области хрупкого разрушения величины прочности композитов ПЭВП-СКЭПТ и ПЭВП-ТИРП совпадают. Это можно объяснить тем, что вплоть до разрушения напряжение в частицах мало, и их адгезия к матрице не влияет на прочность материала. В области пластического разрушения прочность исследуемых композитов различается, причем у композита ПЭВП-СКЭПТ она выше. Это обусловлено большей адгезией между частицами СКЭПТ и матрицей, о чем свидетельствует распространение трещины через частицы СКЭПТ (рис. 3) и адгезионное разрушение в композите ПЭВП-ТИРП.

Эффективную прочность матрицы при хрупком разрушении оцениваем как $\sigma_{me} = 28$ МПа экстраполяцией отрезка 1 на рис. 8 к $V_f = 0$. Данное значение σ_m равно не прочности матричного полимера, а его верхнему пределу текучести. Это объясняется тем, что наполненный полимер разрушается при напряжении, равном верхнему пределу текучести. Прочность композита при хрупком разрушении определяется пределом текучести матрицы, а не разрывной прочностью, и формула (3) приобретает вид

$$\sigma_c = \sigma_y(1 - V_f^{2/3}), \quad (7)$$

где σ_y – предел текучести матрицы.

Таким образом, в довольно широком диапазоне степеней наполнения (до 40 об. %) прочность резинопласта описывается не формулой Смита–Нильсена (3), а похожей формулой (7), в которой роль прочности матрицы играет предел ее текучести. Несмотря на известно авторам, ранее такое поведение не описывалось, и объясняется оно вы-

бором исключительно хрупкой матрицы, не имеющей упрочнения.

Экстраполяцией отрезков 2 и 3, соответствующих однородному пластическому деформированию, к $V_f = 100\%$ (рис. 8) оцениваем прочность частиц как $\sigma_f = 6 \text{ МПа}$ (СКЭПГ) и $\sigma_f = 2 \text{ МПа}$ (ТИРП). σ_f является напряжением в частицах при их разрушении или при отслоении от матрицы. Изучение поверхности разрушения (рис. 3) позволяет заключить, что в случае частиц СКЭПГ этот параметр характеризует прочность частиц, а в случае ТИРП – адгезионную прочность.

Экстраполируя отрезок 2 на рис. 8 к $V_f = 0$, оцениваем эффективную прочность матрицы при пластичном разрушении $\sigma_m = 15–18 \text{ МПа}$. Данное значение σ_m близко к прочности (нижнему пределу текучести) ПЭВП, что объясняется пластическим деформированием полимера при высоких степенях наполнения. Для композита ПЭВП–ТИРП экстраполяцией отрезка 3 к $V_f = 0$ получаем несколько более высокое значение $\sigma_m = 20–22 \text{ МПа}$.

Хрупко-пластичный переход

Перейдем к анализу хрупко-пластичного перехода. Оптические данные показывают, что при концентрации частиц резины выше 50 об. % образуются множественные полосы сдвига и микрозоны течения, ориентированные перпендикулярно направлению вытяжки. Это может быть объяснено тем, что верхний предел текучести композита становится ниже предела прочности.

На рис. 9 схематически приведены зависимости предела текучести и прочности композита при пластическом механизме разрушения, вычисленные, согласно по уравнениям (2) и (6). При малых концентрациях частиц прочность (2) ниже предела текучести. В соответствии с изложенными выше представлениями в этом случае материал должен быть хрупким, что и наблюдается экспериментально. При более высоких концентрациях наполнителя прочность выше предела текучести. Следовательно, после образования первой микрозоны (например, в сечении AB на рис. 7) способны появиться следующие зоны в недеформированном сечении образца (например, в сечении CD). Критерий пластического деформирования имеет вид неравенства $\sigma_c > \sigma_y$, где σ_c – прочность композита (микрозоны) и σ_y – верхний предел текучести композита. Пересечение прямых 1 и 2 на рис. 9 соответствует области перехода от хрупкого к пластичному механизму деформирования. Критерий хрупко-пластичного перехода имеет вид

$$\sigma_c = \sigma_y \quad (8)$$

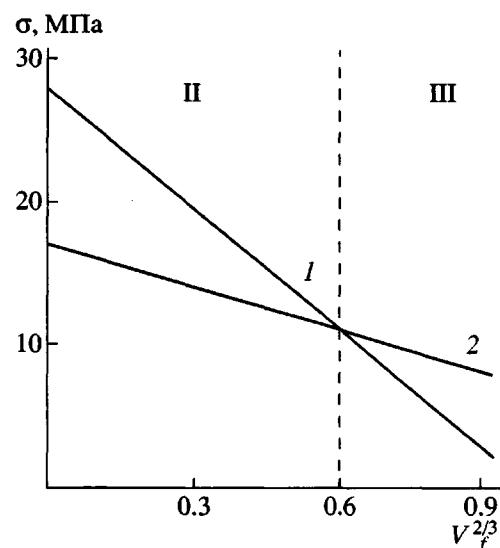


Рис. 9. Схематическая зависимость предела текучести (1) и прочности композита (2) от концентрации частиц. II и III – области хрупкого разрушения и однородного пластического деформирования.

Приравняв уравнения (6) и (7), и учитывая, что при пластическом деформировании σ_{me} равно нижнему пределу текучести матрицы σ_d , получаем критическую концентрацию хрупко-пластичного перехода V_p^*

$$V_p^* = \left(\frac{\sigma_y - \sigma_d}{\sigma_f + \sigma_y - \sigma_d} \right)^{3/2} \quad (9)$$

Согласно уравнению (9), критическая концентрация наполнителя зависит от двух параметров, а именно, адгезионной прочности частиц σ_f и высоты зуба текучести полимерной матрицы, равного разности ($\sigma_y - \sigma_d$). Возрастание адгезионной прочности увеличивает прочность микрозон, что стимулирует их образование в соседнем сечении. Рост высоты зуба текучести приводит к обратному результату.

Подставив в уравнение (9) $\sigma_y = 27 \text{ МПа}$, $\sigma_f = 6 \text{ МПа}$ и $\sigma_d = 17 \text{ МПа}$, получаем $V_p^* = 50 \text{ об. \%}$. Эта оценка критической концентрации наполнителя удовлетворительно описывает область перехода 40–50 об. % (рис. 2). Для композита ПЭВП–ТИРП, характеризующегося низкой межфазной адгезией, величина $\sigma_f = 2 \text{ МПа}$ (рис. 4). Для этого значения σ_f получаем $V_p^* = 75 \text{ об. \%}$. В эксперименте в этом композите переход наблюдается в области 60–70 об. % (рис. 2). Таким образом, описанный подход объясняет сдвиг области перехода в сторону более высоких степеней наполнения

для композита ПЭВП-ТИРП (низкая адгезия) по сравнению с ПЭВП-СКЭПТ. Заметим, что для матриц с упрочнением величина σ_{me} может быть, вообще говоря, выше нижнего предела текучести. Обсуждение этого вопроса выходит за рамки данной работы.

При пластическом разрушении, частицы резины несут значительную нагрузку, и прочность композита определяется суммой прочностей матрицы и наполнителя, что описывается уравнением (6). Имеется аналогия с односторонне армированными волокнистыми композитами. В композитах на основе полимерного связующего напряжение в матрице мало, и прочность композита равна произведению прочности волокон на их объемную долю $\sigma_c = \sigma_f V_f$. Иное положение складывается в композитах на основе металлических матриц, в которых нагрузку на матрицу учитывают при помощи так называемого правила смесей $\sigma_c = \sigma_f V_f + \sigma_m V_m$ [24]. В этом смысле уравнение (6) является правилом смесей для дисперсно-наполненных композитов. Отличие состоит в степени 2/3, связанной с тем, что сечение наполнителя в слабейшем сечении равно $V_f^{2/3}$, а не V_f , как в волокнистом композите.

Приведенный выше анализ позволяет сделать вывод о том, что нижний предел текучести является важнейшей механической характеристикой материала. Как правило, при описании полимера измеряют его модуль упругости, предел текучести (верхний) и разрывное удлинение. Иногда приводят коэффициент Пуассона. К сожалению, нижний предел текучести полимера обычно игнорируется. Такое отношение к этой механической характеристике понятно, поскольку она близка к верхнему пределу текучести, и для ненаполненных материалов важного значения не имеет. Для наполненных систем ситуация принципиально иная. Способность полимера к упрочнению, характеризуемая отношением прочности к нижнему пределу текучести, определяет склонность наполненных систем к охрупчиванию (1). Как показывает соотношение (9), от высоты зуба текучести, определяемого нижним пределом текучести, зависит также степень наполнения, при которой полимер переходит к однородно-пластическому деформированию. Таким образом, нижний предел текучести определяет как левую (1), так и правую (9) границы области хрупкого поведения наполненных систем.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Точин В.А., Щупак Е.Н., Туманов В.В., Кулачинская О.Б., Гай М.И. // Механика композит. материалов. 1984. № 4. С. 635.
2. Берлин Ал.Ал., Тополкараев В.А., Баженов С.Л. // Сб. науч. тр. Физические аспекты прогнозирования разрушения и деформирования. Л.: ФТИ, 1987.
3. Тополкараев В.А., Горбунова Н.В., Дубникова И.Л., Парамзина Т.В., Дьячковский Ф.С. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 10. С. 2210.
4. 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.
5. Bazhenov S., Li J.X., Hiltner A., Baer E. // J. Appl. Polym. Sci. 1994. V. 52. P. 243.
6. Bazhenov S. // Plastics Additives. London: Chapman and Hall, 1998. P. 252.
7. Кнусянц М.И., Чепель Л.М., Крючков А.Н., Зеленецкий А.Н., Ениколопян Н.С., Прут Э.В. // Механика композит. материалов. 1988. № 5. С. 927.
8. Скворцов В.П., Кулезнев В.Н., Бунина Л.О. // Пласт. массы. 1989. № 5. С. 39.
9. Rajalingam P., Sharpe J., Baker W.E. // Rubber Chem. and Technol. 1993. V. 66. № 4. P. 664.
10. Титов Д.Л., Першин С.А., Кнусянц М.И., Крючков А.Н. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 8. С. 1353.
11. Серенко О.А., Гончарук Г.П., Кнусянц М.И., Крючков А.Н. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 7. С. 1186.
12. Прут Э.В., Зеленецкий А.Н. // Успехи химии. 2001. Т. 70. № 1. С. 72.
13. Danesi S., Porter R.S. // Polymer. 1978. V. 19. № 4. P. 448.
14. Гончарук Г.П., Крючков А.Н., Кнусянц М.И., Серенко О.А., Титов Д.Л. // Простор. Научно-информационный сборник НИИ шинной пром-сти. М., 1999. Вып. № 5. С. 19.
15. Гончарук Г.П., Кнусянц М.И., Серенко О.А., Крючков А.Н. // Каучук и резина. 1999. № 2. С. 9.
16. Серенко О.А., Авинкин В.С., Крючков А.Н., Будницкий Ю.М. // Пласт. массы. 2000. № 9. С. 12.
17. Гончарук Г.П., Кнусянц М.И., Крючков А.Н., Оболонкова Е.С. // Высокомолек. соед. Б. 1998. Т. 40. № 5. С. 873.
18. Дубникова И.Л., Тополкараев В.А., Парамзина Т.В., Дьячковский Ф.С. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 4. С. 841.
19. Дубникова И.Л., Горохова Е.В., Горенберг А.Я., Тополкараев В.А. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 9. С. 1535.

20. Bazhenov S. // Polym. Eng and Sci. 1995. V. 35. P. 813.
21. Smith T.L. // Trans. Soc. Reology. 1959. V. 3. P. 113.
22. Nielsen L.E. // J. Appl. Polym. Sci. 1966. V. 10. P. 97.
23. Nicolais L., Narkis M. // Polym. Eng and Sci. 1971. V. 11. P. 194.
24. Kelly A., Tyson W.R. Fiber-strengthened Materials, High Strength Materials. New York: Wiley, 1965.

The Effect of Rubber Particle Concentration on the Mechanism of Fracture of a Filled HDPE

S. L. Bazhenov, G. P. Goncharuk, M. I. Knunyats, V. S. Avinkin, and O. A. Serenko

*Enikolopov Institute of Synthetic Polymeric Materials, Russian Academy of Sciences,
ul. Profsouznyaya 70, Moscow, 117393 Russia*

Abstract—The effect of concentration of rubber particles on the mechanism of deformation and fracture of a filled composite material based on HDPE was studied. As the concentration of filler particles is increased, the mechanism of the deformation of the material changes twice. Upon the introduction of even a single rubber particle, a brittle fracture is initiated. At a content of filler particles above 40–60 vol %, the deformation of the polymer becomes plastic, and this process is accompanied by an increase in ultimate strain. The plasticity of the composite is related to the development of a network composed of shear bands and yield microregions oriented normally to the direction of tensile drawing. A correlation between the strength of the composite and the filler content is established. At a low filler content, the strength of the composite passes a maximum which is provided by a change in the mechanism of fracture from fracture upon necking to a brittle fracture at a stress which is close to an upper limit of the yield stress of the matrix.