

УДК 541.64:539.3

ДЕФОРМАЦИЯ ПРИ РАЗРЫВЕ ПОЛИЭТИЛЕНА НИЗКОЙ ПЛОТНОСТИ, НАПОЛНЕННОГО ЧАСТИЦАМИ РЕЗИНЫ

© 2002 г. Г. П. Гончарук, О. А. Серенко, П. А. Никитин, С. Л. Баженов

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

Поступила в редакцию 05.02.2002 г.
Принята в печать 21.03.2002 г.

Исследованы механические характеристики ПЭНП, наполненного частицами резины. Разрушающая деформация композита в широком интервале степеней наполнения равна деформации, при которой начинает формироваться шейка в ненаполненном матричном полимере. Сделан вывод о том, что переход к хрупкому разрушению и резкое падение деформации композита при разрыве связаны с образованием шейки в исходной матрице.

ВВЕДЕНИЕ

Традиционно частицы каучука вводят в хрупкие полимеры, например в ПС, для повышения их ударной вязкости и деформации при разрыве [1]. Однако если полимер пластичен, введение каучука зачастую имеет обратное действие и приводит к ухудшению деформационных свойств материала [1]. При этом в зависимости от свойств матрицы наблюдаются два случая: постепенное и резкое снижение деформации композита при разрыве. Это, согласно недавней работе [2], определяется главным образом свойствами исходного матричного полимера, а именно тем, деформируется ли он с шейкой или без нее.

Если полимер удлиняется без образования шейки, деформация композита на его основе остается высокой и характеризуется предельной деформацией матрицы. Например, при содержании частиц 35 об. % деформация композита при разрыве снижается в ~3 раза по сравнению с деформацией исходного полимера. Если последняя равна нескольким сотням процентов, то разрушающая деформация композита остается весьма значительной. Подобное поведение характерно для композитов, наполненных жестким неорганическим наполнителем и частицами резины при концентрации менее 50 об. %. К примеру, так ведут себя композиты сополимер этилена и винилацетата–рези-

на [2], сверхвысокомолекулярный ПЭ–алюминий [3], ПТФЭ–медь [4] и каучук–NaCl [5].

Принципиально иначе ведут себя композиты на основе матричных полимеров, деформирующихся путем распространения шейки. Выше некоторого критического содержания наполнителя (~10 об. %) композиты становятся хрупкими, что сопровождается резким (в ~100 раз) падением их деформации при разрыве: от исходных сотен процентов до нескольких процентов. Согласно работам [6–8], хрупкое разрушение композита обусловлено тем, что при некотором содержании частиц (от 3 до 20 об. %) шейка перестает распространяться вдоль образца, и он рвется в момент ее формирования. Подобное поведение типично для целого ряда полимеров с жестким наполнителем – ПЭТФ, ПЭВП, ПП, ПК, ПВХ [4], а также для ПЭВП, наполненного частицами резины [9].

Переход от пластического к хрупкому поведению с ростом степени наполнения имеет несколько этапов, как схематически показано на рис. 1. При малом содержании частиц композит деформируется аналогично исходной матрице, и после распространения шейки вдоль всего образца начинается однородное деформационное упрочнение материала (область I). Повышение содержания частиц инициирует разрушение в процессе распространения шейки вблизи некоторого дефекта (область II). Это поведение называют неустойчивым распространением шейки, причем некоторые исследователи считают его отдельным

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

механизмом разрушения, а не одной из стадий хрупко-пластичного перехода. Именно неустойчивое распространение шейки является истинно переходным состоянием, хотя оно соответствует пластическому поведению материала. Дальнейшее повышение содержания частиц вызывает разрушение материала в процессе формирования шейки (область III). При таком поведении материал остается упругим везде, за исключением сравнительно узкой зоны разрушения (шириной 1–3 мм), где он деформируется пластично. Данный механизм разрушения называют квазихрупким. При этом на макроуровне материал хрупкий, хотя на микроуровне вблизи плоскости разрушения он деформируется пластично. Дальнейшее увеличение степени наполнения композита приводит к истинно хрупкому разрушению, когда на поверхности разрушения отсутствуют какие-либо следы пластического деформирования матрицы (область IV). Признаками истинно хрупкого поведения являются разрушение материала раньше достижения предела текучести и его низкая деформация при разрыве в сочетании с резким падением нагрузки.

Среди большого ассортимента различных полимеров имеется весьма специфический по своим механическим свойствам – ПЭНП. Он деформируется с образованием слабо выраженной шейки и занимает промежуточное положение между материалами, которые при растяжении образуют выраженную шейку (ПЭВП, ПП, ПК, ПЭТФ), и полимерами, деформирующимися без шейки (ПТФЭ, сополимер этилена и винилацетата, каучук). При степенях удлинения ниже 60–70% ПЭНП ведет себя как каучук: деформируется однородно и практически обратимо. Однако при деформации ~80% в нем появляется шейка. Цель настоящей работы – исследование деформативности и механизма разрушения резинопластов [10] на основе ПЭНП и частиц резины. Особенность настоящей работы состоит в том, что полимер со столь специфическим поведением представляет уникальную возможность проверить вывод о связи перехода к хрупкому разрушению наполненных материалов с образованием шейки в исходной матрице.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для приготовления композитов использовали ПЭНП марки 16803-070. В качестве наполнителя применяли резиновый порошок, полученный из изношенных шин валковым способом измельчения. Частицы резины имели размер от 50 до 600 мкм. Композиты получали смешением расплава ПЭНП и частиц резины на одношnekовом лабораторном

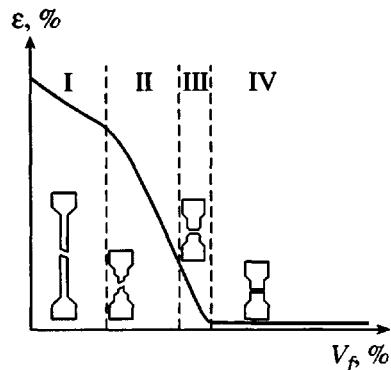


Рис. 1. Влияние содержания частиц на механизм разрушения композита. I – распространение шейки вдоль образца, II – разрушение в процессе распространения шейки (неустойчивый рост шейки), III – разрушение в процессе формирования шейки (квазихрупкое разрушение), IV – истинно хрупкое разрушение.

экструдере с диаметром шнека 32 мм и отношением длины шнека к диаметру, равным 12. Экструдер имел две зоны обогрева, температура в которых составляла 120 и 150°C. Камера смешения состояла из концентрических цилиндров длиной 120 мм с зазором 1 мм между ними; внутренний цилиндр является продолжением ротора. Концентрацию резинового порошка в композите изменили от 2 до 95 мас. % (1.6–94 об. %). Из полученных смесей прессовали пластины толщиной 2 мм; прессование проводили в течение 10 мин при температуре 150°C и давлении 10 МПа с последующим охлаждением до 20°C под давлением. Из пластин вырубали образцы в виде двусторонних лопаток с размерами рабочей части 5 × 35 мм.

Механические испытания композитов выполняли на динамометрической установке 2038Р-005 при скорости растяжения 20 мм/мин. Поверхность разрушенных образцов изучали с помощью электронного сканирующего микроскопа "JSM-5300LV".

Остаточную деформацию ПЭНП определяли через 5 мин после снятия нагрузки и вычисляли по формуле $\varepsilon^* = (L - L_0)/L_0$, где L – длина образца после снятия нагрузки, L_0 – исходная длина.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

На рис. 2 представлена диаграмма растяжения ПЭНП. Полимер деформируется с образованием слабо выраженной шейки, и на деформационной кривой наблюдается небольшой размытый максимум. Деформация, соответствующая данному максимуму, необычно высока и равна ~70%. После распространения шейки вдоль всего образца

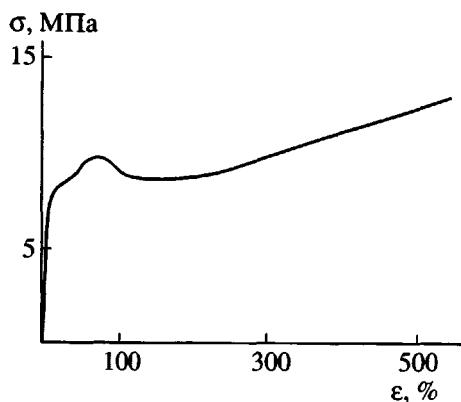


Рис. 2. Диаграмма растяжения ПЭНП.

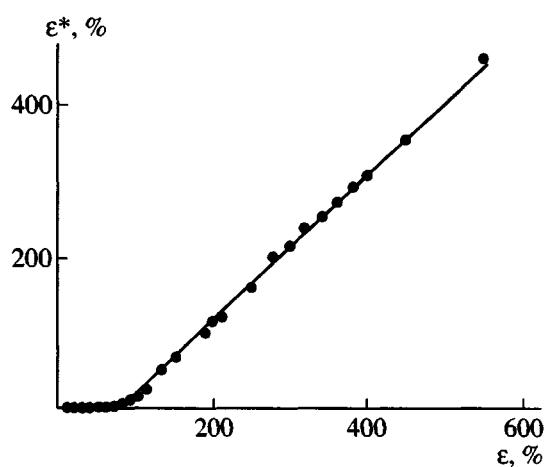


Рис. 3. Зависимость остаточной деформации ПЭНП от деформации растяжения.

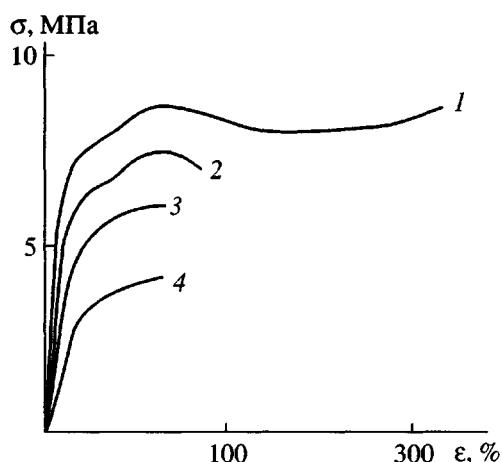


Рис. 4. Диаграммы растяжения композитов на основе ПЭНП. Содержание частиц резины 4 (1), 8 (2), 26 (3) и 55 об. % (4).

начинается однородное деформационное упрочнение полимера.

Образование на диаграмме растяжения ПЭНП небольшого максимума и его размытость не позволяют точно определить деформацию образования шейки и начало пластического течения полимера. Пластическая деформация необратима, поэтому, определяя остаточную деформацию, можно более корректно оценить начало пластического течения в полимере. На рис. 3 приведена зависимость остаточной деформации ПЭНП от деформации растяжения. При $\varepsilon < 70\%$ деформирование практически обратимое, и остаточная деформация близка к 0%. При $\varepsilon > 70\%$ часть деформации полимера становится необратимой и возрастает с увеличением удлинения образца ПЭНП. Зависимость $\varepsilon^* - \varepsilon$ линейна при $\varepsilon > 70\%$. Экспериментальная прямая, угол наклона которой равен единице, описывается уравнением

$$\varepsilon^* = \varepsilon - \varepsilon_0, \quad (1)$$

где ε – деформация растяжения образца, ε_0 – постоянная величина, равная обратимой (высокоэластической) деформации полимера.

Начало пластического течения ПЭНП и образование шейки в данном полимере действительно происходит при $\varepsilon = 70\%$. При меньшей степени растяжения ПЭНП обладает эластическими свойствами и деформируется обратимо подобно каучуку. Заметим, что в традиционных термопластичных полимерах шейка образуется при существенно меньшем удлинении ($\varepsilon = 10\text{--}15\%$). Необычно высокая деформация при формировании шейки в ПЭНП является его особенностью.

На рис. 4 приведены кривые растяжения композитов на основе ПЭНП, а на рис. 5 – фотографии разрушенных образцов с различной степенью наполнения. При небольшом содержании частиц резины (до 8 об. %) композит деформируется с образованием шейки, и на диаграмме наблюдается небольшой максимум (рис. 4, кривая 1). То, что композит деформировался с образованием шейки, подтверждает вид разрушенного образца (рис. 5а, образец 1): лопатка сильно удлинена и сужена в шейке.

Разрушение композита, содержащего от 8 до 17 об. % наполнителя, происходит при формировании шейки (рис. 4, кривая 2). Вблизи плоскости разрыва композита, содержащего 8 об. % частиц резины, наблюдается сужение образца (рис. 5б). Дальнейшее увеличение содержания частиц наполнителя приводит к однородному деформированию композита (рис. 4, кривые 3 и 4). Из рис. 5в видно, что в плоскости разрыва высоконаполненно-

Дальнейшее увеличение содержания частиц наполнителя приводит к однородному деформированию композита (рис. 4, кривые 3 и 4). Из рис. 5в видно, что в плоскости разрыва высоконаполненно-

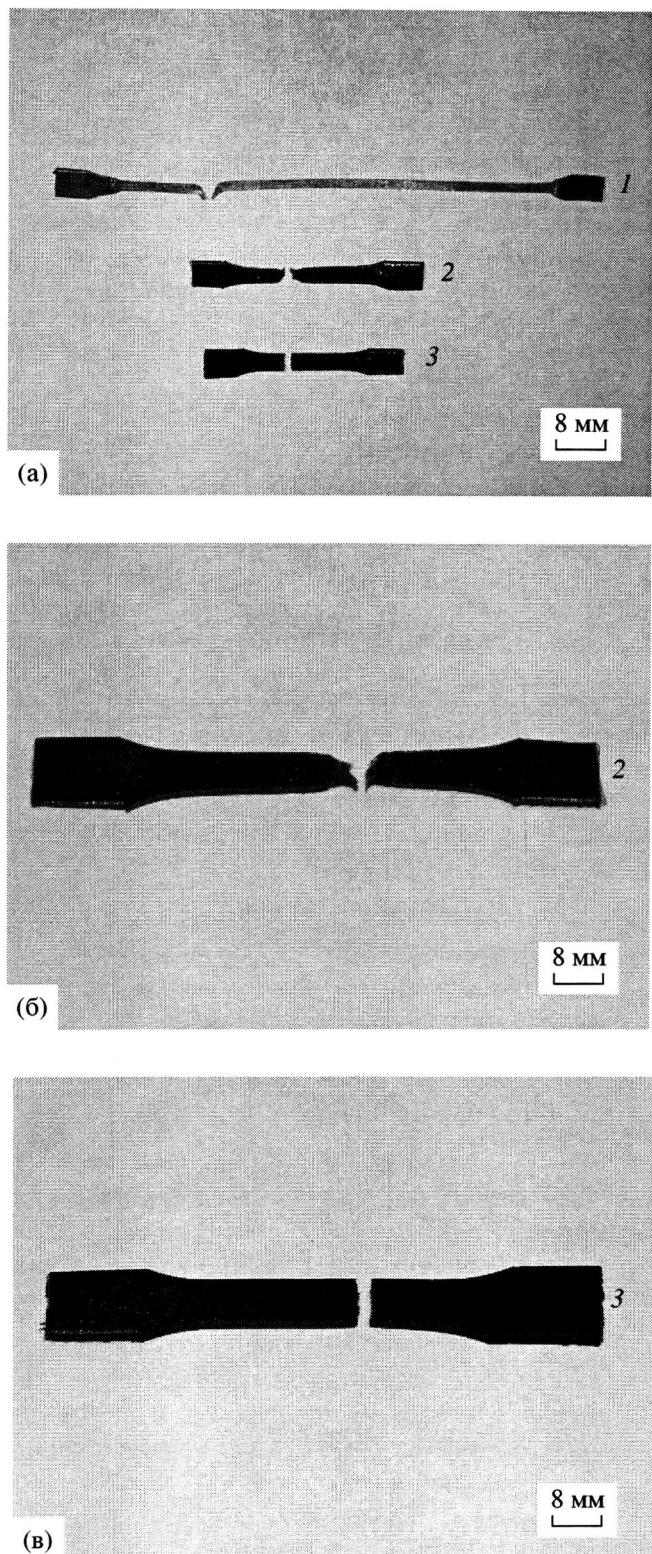


Рис. 5. Оптические фотографии разрушенных образцов. а – образцы с содержанием частиц резины 4 (1), 8 (2) и 55 об. % (3); б – увеличенное изображение разрушенных композитов, содержащих 8 и 55 об. % частиц резины соответственно.

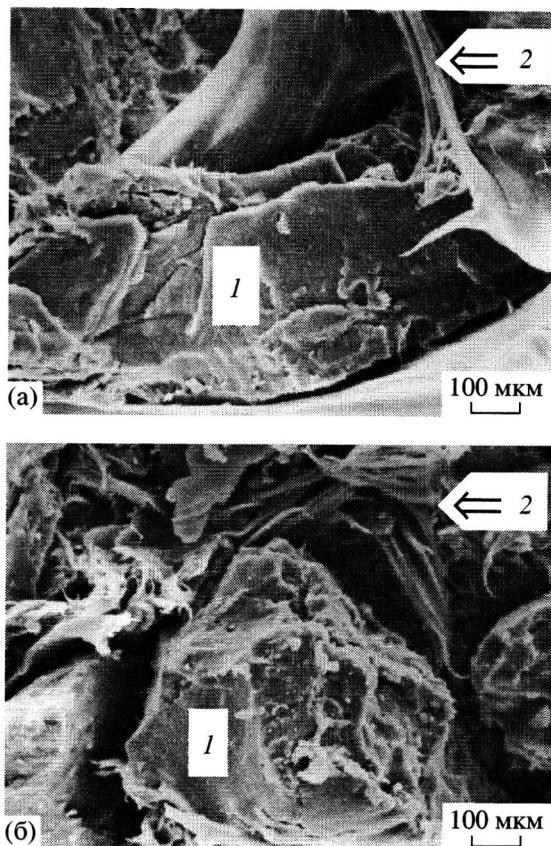


Рис. 6. Электронно-микроскопические фотографии поверхности разрушения композита. Содержание частиц резины 8 (а) и 55 об. % (б). 1 – частица резины, 2 – тяжи ПЭНП.

го образца следы пластического деформирования отсутствуют. Ровные края образца в области разрушения позволяют предположить хрупкое разрушение высоконаполненного композита.

Однако электронно-микроскопическое изучение поверхности разрушения образцов, содержащих 8 и 55 об. % частиц резины (рис. 6), показало следующее. Поверхности разрыва при квазихрупком и хрупком разрушении материалов похожи, и в обоих случаях наблюдается отслоение частиц от матрицы из-за их низкой адгезии [11]. Независимо от степени наполнения видны тяжи ПЭНП, свидетельствующие о пластическом деформировании матричного полимера. В результате, разрушение композитов происходит вследствие отслоения частиц резины от полимера. При этом деформация полимерной матрицы больше, чем предельная деформация композита при степенях наполнения выше 8 об. %. Несмотря на хрупкое разрушение высоконаполненных материалов на макроуровне (рис. 5в), на микроуровне материалы ведут себя пластиично (рис. 6б).

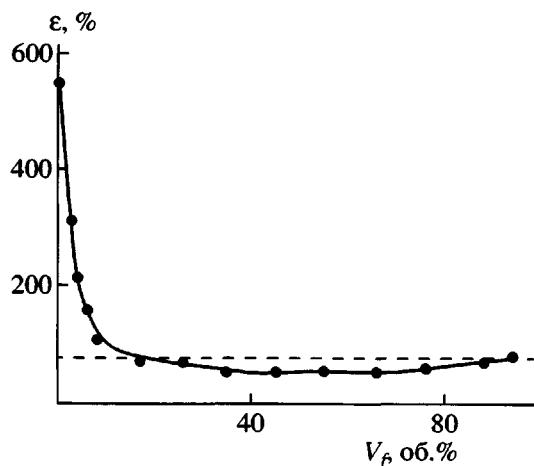


Рис. 7. Разрушающая деформация материала ϵ в зависимости от концентрации частиц резины V_f .

На рис. 7 приведена зависимость деформации при разрыве композитов ПЭНП–резина от концентрации эластичного наполнителя. Предельная деформация композита после введения до 8 об. % частиц резины уменьшается с 550 до ~100%. В дальнейшем она остается практически постоянной и равной 60–80%. Последнее значение совпадает с деформацией формирования шейки в ненаполненном матричном полимере (штриховая линия на рис. 7).

Таким образом, введение частиц резины в ПЭНП приводит к последовательной смене механизмов деформирования материала от пластичного разрушения (в области упрочнения) к квазихрупкому при формировании шейки. При квазихрупком разрушении композитов на основе ПЭНП предельные удлинения равны 60–80%, что связано с появлением шейки в матричном полимере при аномально высокой деформации 70%.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изменение деформации при разрыве композита ПЭНП–резина с ростом содержания частиц аналогично таковому для дисперсно наполненных материалов на основе термопластичных полимеров. Данное обстоятельство подтверждает сделанное в работе [2] предположение о том, что охрупчивание композитов связано с формированием шейки в матричном полимере. В ПЭНП образующаяся шейка слабо выражена, однако она есть. Этого оказывается достаточно для резкого снижения деформации при разрыве композита на основе данной матрицы. Высокий уровень деформации (60–80%) при квазихрупком разрушении композитов связан с более поздним, чем в тради-

ционных полимерах (10–15%), формированием шейки в ПЭНП.

Особенностью композитов на основе ПЭНП является отсутствие истинно хрупкого разрушения при высоких степенях наполнения. На микроуровне наблюдаются тяжи ПЭ с характерным размером порядка десятков–сотен микрон. Обычно квазихрупким именуют поведение материала, при котором он остается упругим везде, за исключением узкой зоны вблизи плоскости разрушения, где материал деформируется пластически. Размер этой зоны равен длине переходной зоны между шейкой и неориентированным материалом. Последняя величина равна нескольким значениям толщины образца. В данной работе при высоких степенях наполнения область зоны пластического деформирования (длина тяжей ПЭ) на поверхности разрушения гораздо меньше толщины образца, и на макроуровне образцы имеют вид, характерный для истинно хрупкого разрушения. Однако изучение поверхности разрушения обнаруживает пластическое деформирование матрицы ПЭ на микроуровне. По-видимому, мы столкнулись с новым уровнем квазихрупкого поведения материала, когда область пластического поведения имеет порядок толщины прослоек полимера между частицами, а не толщины образца.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Полимерные смеси / Под ред. Пола Д., Ньюмена С. М.: Мир, 1984. Т. 2.
2. Серенко О.А., Авинкин В.С., Баженов С.Л. // Докл. РАН. 2002. Т. 382. № 3. С. 341.
3. Grinev V.G., Kudinova O.I., Novokshonova L.A., Shevchenko V.G., Chmutin I.A. // Int. Conf. on Filled Polymers and Fillers "Eurofillers 97". Manchester, UK, 1997. P. 439.
4. Bazhenov S. // Plastics Additives. London: Chapman and Hall, 1998.
5. Нильсен Л.Е. Механические свойства полимеров и полимерных композиций. М.: Химия, 1978.
6. Берлин Ал.Ал., Тополкараев В.А., Баженов С.Л. // Сб. науч. тр. "Физические аспекты прогнозирования разрушения и деформирования". Л.: ФТИ, 1978.
7. Тополкараев В.А., Горбунова Н.В., Дубникова И.Л., Парамзина Т.В., Дьячковский Ф.С. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 10. С. 2210.
8. Bazhenov S., Li J.X., Hiltner A., Baer E. // J. Appl. Polym. Sci. 1994. V. 52. P. 243.
9. Баженов С.Л., Гончарук Г.П., Кнуниянц М.И., Авинкин В.С., Серенко О.А. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 4. С. 637.

10. Кнунянц М.И., Чепель Л.М., Крючков А.Н., Зеленецкий А.Н., Ениколопян Н.С., Прут Э.В. // Механика композитных материалов. 1988. № 5. С. 927.
11. Титов Д.Л., Першин С.А., Кнунянц М.И., Крючков А.Н. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 8. С. 1353.

The Fracture Strain of Low-Density Polyethylene Filled with Rubber Particles

G. P. Goncharuk, O. A. Serenko, P. A. Nikitin, and S. L. Bazhenov

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

Abstract—The mechanical characteristics of low-density polyethylene filled with rubber particles are studied. The fracture strain of the composite over a wide range of the degree of filling is equal to the necking onset strain in the unfilled matrix polymer. It is concluded that the transition to brittle fracture and the sharp decrease in the fracture strain of the composite are due to neck formation in the initial matrix.