

УДК 541.64:539.3:532.135

ПРОЧНОСТЬ И ПРЕДЕЛ ТЕКУЧЕСТИ КОМПОЗИТА ПОЛИЭТИЛЕН-РЕЗИНА

**© 2002 г. О. А. Серенко, Г. П. Гончарук, В. С. Авинкин,
А. С. Кечекьян, С. Л. Баженов**

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

Поступила в редакцию 18.12.2001 г.

Принята в печать 21.03.2002 г.

Исследовано влияние концентрации частиц резины на механические характеристики композиционных материалов на основе полиэтилена средней плотности. Зависимости прочности и верхнего предела текучести композита от концентрации наполнителя удовлетворительно описываются законом “двух третей”. Нижний предел текучести линейно зависит от концентрации частиц.

ВВЕДЕНИЕ

Прочностные свойства линейно-упругого материала характеризуются лишь одним параметром – пределом прочности [1]. Для аналогичного описания пластичных материалов необходимо как минимум еще два параметра: предел текучести и нижний предел текучести, именуемый также напряжением вытяжки. В полимерах, наполненных дисперсными частицами, каждый из этих параметров изменяется со степенью наполнения, причем эти зависимости имеют различный вид [2].

Smith [3] первым рассмотрел простейшую модель композита, в которой частицы наполнителя уложены в узлах регулярной кубической решетки. Предположив, что частицы имеют сферическую форму и при растяжении материала отслаиваются от матрицы, сбрасывая с себя нагрузку, он вывел закон “двух третей” для предела прочности наполненного композита

$$\sigma_c = \sigma_m(1 - 1.21V_f^{2/3}), \quad (1)$$

где σ_c и σ_m – пределы прочности композита и матрицы соответственно, V_f – объемная доля наполнителя.

Nicolais и Narkis [4], применив модель Смита, показали, что закон “двух третей” описывает влияние наполнителя не только на прочность, но и на предел текучести композита. Формула (1) определяет верхний предел текучести, если все части-

цы отслоились от матрицы до начала пластического течения материала. В более поздних работах было установлено, что при инициации течения возможно отслоение лишь доли частиц наполнителя, а при хорошей адгезии частицы могут вообще не отслаиваться [5, 6]. Зависимость верхнего предела текучести полимера от содержания наполнителя в этом случаедается формулой

$$\sigma_y = \sigma_{my}(1 - 1.21\alpha V_f^{2/3}) \quad (2)$$

Здесь σ_y , σ_{my} – верхний предел текучести композита и полимерной матрицы, α – доля частиц, отслоившихся от матрицы до инициации пластического течения.

Если частицы и матрица имеют хорошую адгезию и до начала пластического течения частицы не отслаиваются, то $\alpha = 0$. В этом случае предел текучести композита не зависит от содержания наполнителя и равен пределу текучести матричного полимера $\sigma_y = \sigma_{my}$ [7]. Если адгезия между частицами наполнителя и матрицей низкая, и частицы отслаиваются до начала пластического течения матрицы, то $\alpha = 1$, и уравнение (2) аналогично формуле Смита.

Влияние наполнителя на нижний предел текучести анализировалось теоретически в работах [2, 7]. Было показано, что нижний предел текучести должен описываться не законом “двух третей”, а линейной функцией

$$\sigma_d = \sigma_{dm}(1 - V_f), \quad (3)$$

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

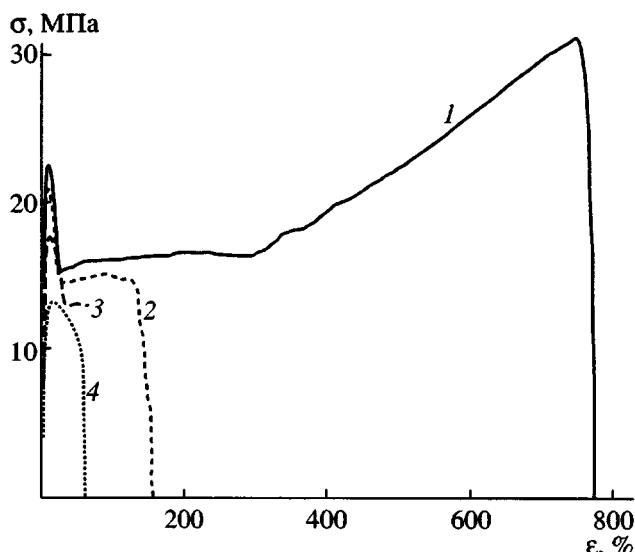


Рис. 1. Кривые растяжения композита ПЭ-резина, содержащего 0 (1), 1.7 (2), 8.5 (3) и 17 об. % наполнителя (4).

где σ_d и σ_{dm} – нижний предел текучести композита и полимерной матрицы. Экспериментально соотношение (3) не проверялось.

Вопрос о концентрационных зависимостях величин σ_c , σ_y и σ_d имеет не только научное, но и практическое значение. Различие зависимостей σ_c , σ_y и σ_d от содержания частиц может привести к изменению деформационного поведения полимерного композита. Согласно работе [2], механизм деформирования наполненного полимера определяется минимальным значением одного из трех перечисленных параметров. Если напряжение вытяжки ниже прочности и верхнего предела текучести, композит деформируется путем распространения шейки. Если прочность композита ниже напряжения вытяжки и верхнего предела текучести, разрушение хрупкое. Если верхний предел текучести материала ниже прочности и напряжения вытяжки, развивается макрооднородное течение композита.

В последнее время создан новый класс наполненных композиционных материалов, состоящих из термопластичной, обычно полиолефиновой (ПЭ или ПП), матрицы и частиц резины [8]. Применимость соотношений (1)–(3) для таких композитов экспериментально не исследовалась, причем возможность использования уравнения (3) для описания нижнего предела текучести не изучена и для композитов с жесткими частицами. Цель настоящей работы – исследование влияния содержания частиц резины на предел прочности, а также

верхний и нижний пределы текучести для композитов на основе ПЭ средней плотности.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения композиционного материала использовали ПЭ средней плотности марки F 3802 B. В качестве наполнителя применяли полидисперсную резиновую крошку из смеси изопренового, метилстирольного и диенового синтетических каучуков. В составе резинового порошка присутствовала сажа в количестве 30 мас. %. Размер эластичных частиц – 0.05–0.6 мм.

Смешение ПЭ и частиц резины проводили в одношnekовом лабораторном экструдере, имеющем две зоны обогрева и смесительную камеру. Отношение длины шнека к его диаметру равно 12. Камера смешения состояла из концентрических цилиндров длиной 120 мм с зазором между ними 1 мм, внутренний цилиндр являлся продолжением ротора. Температура в зонах обогрева 160 и 170°C. Концентрацию наполнителя изменяли от 1.7 до 94 об. % (2–95 мас. %).

Из смесей получали пластины толщиной 2 мм. Пластины готовили прессованием под давлением 10 МПа при температуре 160°C с последующим охлаждением под давлением до 20°C. Из пластин вырубали образцы в виде двусторонней лопатки с размером рабочей части 5 × 35 мм.

Механические испытания композитов проводили на универсальной испытательной машине "Autograph AGS-10 kNG" фирмы "Shimadzu" при скорости растяжения 20 мм/мин. Верхний предел текучести композита определяли при постоянной деформации, соответствующей максимальному напряжению в чистой матрице и равной 12%.

Поверхность деформированных образцов изучали с помощью растрового электронного микроскопа "Hitachi S-520".

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены диаграммы деформирования ненаполненного ПЭ и композитов на его основе при различном содержании частиц резины. Матрица деформируется с образованием шейки, и на диаграмме наблюдается характерный зуб текучести (кривая 1). После распространения шейки вдоль всей рабочей длины образца начинается однородное деформационное упрочнение полимера. Введение небольших количеств частиц резины способствует снижению предела текучести и напряжения распространения шейки. При содержании частиц резины всего лишь 1.7 об. % материал теряет способность к деформационному

упрочнению и разрушается в процессе распространения шейки (кривая 2). Введение более 17 об. % наполнителя приводит к однородному деформированию композита и исчезновению зуба текучести (кривая 4). Таким образом, частицы резины изменяют механизм деформирования композита от распространения шейки к однородному течению.

Уравнения (1) и (3) выведены в предположении, что частицы жесткие и после начала пластического течения отслаиваются от матрицы, образуя поры [3–6]. В отличие от жесткого наполнителя, частицы резины деформируются вместе с матрицей, если величина взаимной адгезии достаточно высока [9]. В этом случае напряжение в частицах может быть сопоставимо с напряжением в матрице, что будет учитываться при рассмотрении концентрационных зависимостей σ_c , σ_y и σ_d .

Для анализа влияния частиц на указанные характеристики рассмотрим модель Смита, в которой частицы кубической формы уложены в узлах регулярной кубической решетки как изображено на рис. 2 [3]. Ячейка периодичности в данной модели – куб с единичной длиной ребра, в центре которого расположена частица наполнителя. Поскольку жесткость наполнителя намного ниже жесткости матрицы, предположим, что деформация частиц (рис. 2б) равна деформации матрицы. Напряжение плоскости AA можно считать равным сумме напряжений в матрице и частицах с учетом их площадей

$$\sigma(\varepsilon) = \sigma_m(\varepsilon)S_m + \sigma_f(\varepsilon)S_f \quad (4)$$

Здесь ε – деформация материала в рассматриваемой плоскости, $\sigma_m(\varepsilon)$ и $\sigma_f(\varepsilon)$ – инженерное напряжение в матрице и частицах резины, S_m и S_f – их площадь.

ПРЕДЕЛ ТЕКУЧЕСТИ

Очевидно, что течение материала инициируется в сечении AA, в котором минимальна площадь и соответственно максимально напряжение в матричном полимере. Предположим, что течение композита начинается при деформации, отвечающей инициации течения матрицы. Так как площадь частиц в сечении AA равна $V_f^{2/3}$, уравнение (4) приобретает вид

$$\sigma_y = \sigma_{my} - (\sigma_{my} - \sigma_f)V_f^{2/3}, \quad (5)$$

где σ_f – напряжение в частицах резины при инициации пластического течения.

В ПЭ средней плотности образование шейки происходит при деформации 12%. Напряжение в

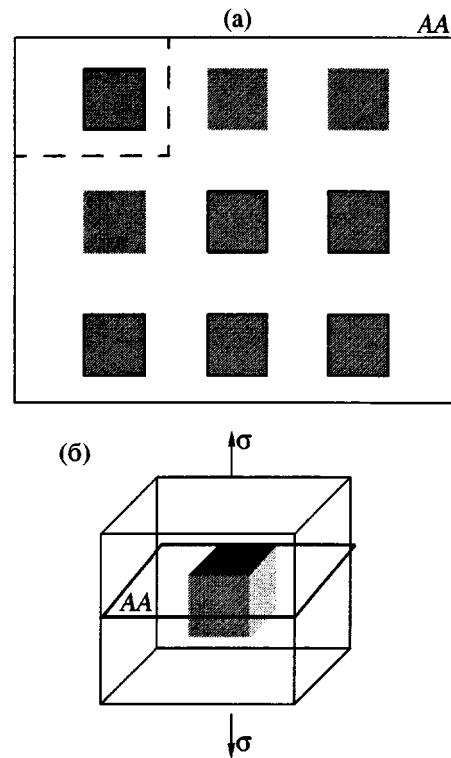


Рис. 2. Регулярная модель композиционного материала, предложенная Smith [3] (а), и ячейка периодичности в ней (б).

образцах неизмельченной резины при деформации 12% мало по сравнению с напряжением в матрице, и величиной σ_f можно пренебречь. Тогда уравнение (5) сводится к формуле (2). Отметим, что для композита, наполненного резиной, выражение (2) должно выполняться как при хорошей, так и при плохой адгезии между наполнителем и матричным полимером. Напротив, в композитах, наполненных жесткими частицами, уравнение (2) выполняется лишь в случае плохой адгезии, когда частицы отслоены.

Определение предела текучести не вызывает затруднений при образовании шейки и присутствии на диаграмме растяжения зуба текучести. Однако, если максимум на диаграмме отсутствует и напряжение монотонно возрастает, оценка предела текучести затруднена. Имеются два стандартных способа измерения данной характеристики металлов [10]. Предел текучести обычно определяют как напряжение при удлинении, при котором остаточная деформация равна 0.2%; стандартное обозначение этой величины – $\sigma_{0.2}$. Также предел текучести определяют экстраполяцией линейной части диаграммы нагружения к нулевой деформации. Анализ концентрационной зависимости предела текучести материала будет

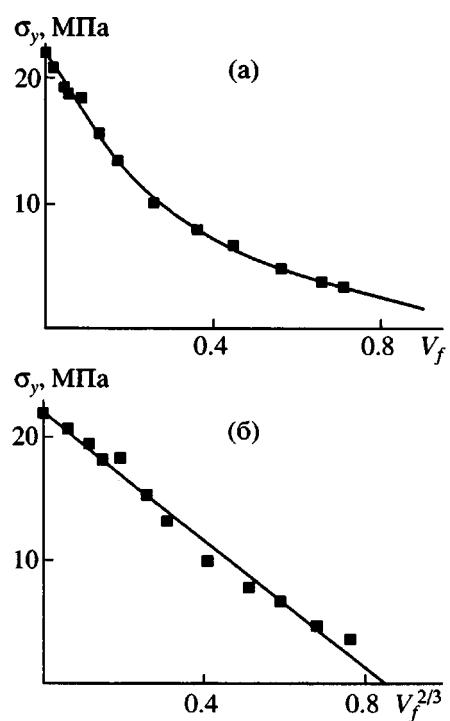


Рис. 3. Концентрационная зависимость верхнего предела текучести в линейных координатах (а) и в координатах уравнения (2) (б).

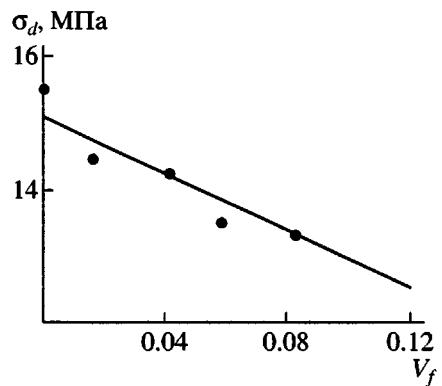


Рис. 4. Концентрационная зависимость нижнего предела текучести композита.

корректен, если использован единый способ определения данного параметра.

Поскольку при небольших степенях наполнения на кривых растяжения композитов имеется зуб текучести, прибегать к перечисленным выше методам определения предела текучести нецелесообразно. В интервале степеней наполнения от 2 до 13 об. % деформация, соответствующая максимуму, несколько возрастает при увеличении V_f . Однако такой сдвиг незначителен. Исходя из этого, сначала находили деформацию, отвечающую

максимальному напряжению в ненаполненной матрице ($\epsilon = 12\%$). Затем определяли напряжение в композите при удлинении 12%, которое и считали пределом текучести композита. Отметим, что данный метод нестандартен и предложен лишь в настоящей работе.

На рис. 3 приведена зависимость предела текучести от объемной доли частиц резины. Наблюдается монотонное снижение предела текучести, причем эта зависимость нелинейна. Согласно выражениям (2) и (5), концентрационная зависимость предела текучести должна описываться прямой линией в координатах $\sigma_y - V_f^{2/3}$, что подтверждается рис. 3б. Прямая линия рассчитана по уравнению (2). Согласие теории и экспериментальных данных следует признать хорошим.

НИЖНИЙ ПРЕДЕЛ ТЕКУЧЕСТИ

Влияние наполнителя на нижний предел текучести анализировалось в работах [2, 7]. Для модели, изображенной на рис. 2, в предположении, что при распространении шейки напряжение в матрице равно ее нижнему пределу текучести σ_{dm} , в работе [11], было получено соотношение

$$\sigma_d = \sigma_{dm}(1 - V_f) + \sigma_f V_f, \quad (6)$$

где σ_f – напряжение в частицах резины при деформации, равной удлинению матрицы в шейке.

Если частицы наполнителя в шейке отслоены от матрицы или разрушены, их можно рассматривать как пустоты в полимерной матрице и $\sigma_f = 0$. Уравнение (6) в данном случае сводится к уравнению (3).

На рис. 4 приведена зависимость нижнего предела текучести композита σ_d от объемной доли частиц резины. Величина σ_d линейно снижается с ростом степени наполнения в согласии с формулой (6). Тангенс угла наклона прямой равен по абсолютной величине $(1.2-1.3)\sigma_{dm}$, на основании чего можно сделать вывод, что напряжение в частицах отсутствует. Это свидетельствует о том, что в шейке частицы разрушены (или отслоены от матрицы). Данный вывод подтверждается результатами электронно-микроскопических исследований. На рис. 5 приведена микрофотография поверхности образца в области шейки композита, содержащего 1.7 об. % наполнителя. Хорошо видно, что частицы резины отслоены.

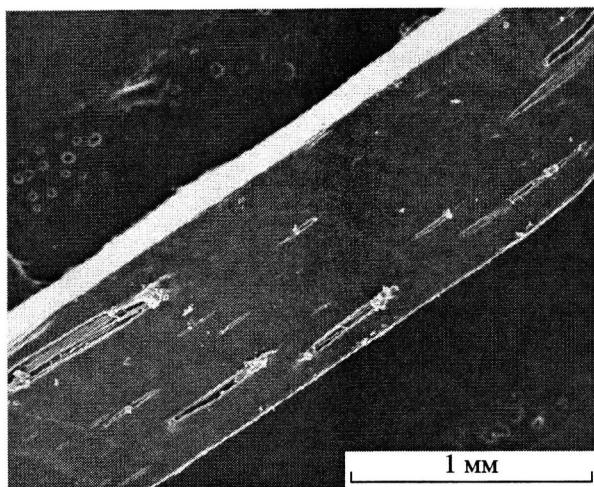


Рис. 5. Боковая поверхность разрушенного композита, содержащего 1.7 об. % частиц резины, в области шейки.

ПРОЧНОСТЬ КОМПОЗИТА

Концентрационная зависимость прочности полимера, наполненного частицами резины, описывается соотношением [11]

$$\sigma_c = \sigma_{mc}(1 - V_f^{2/3}) + \sigma_f V_f^{2/3} \quad (7)$$

Здесь σ_f – напряжение в частицах и σ_{mc} – напряжение в матрице в слабейшем сечении AA (рис. 2) при разрушении композита.

На рис. 6а представлена зависимость прочности композита от объемной доли частиц резины V_f . Прочность сначала резко падает при введении в полимер частиц резины, а затем снижается довольно умеренно. Резкое начальное снижение прочности связано с изменением деформационного поведения. Если исходный полимер характеризуется значительным деформационным упрочнением, то введение частиц инициирует разрушение на стадии распространения шейки. Столь резкое снижение прочности не описывается соотношением (1) и объяснения пока не имеет. Заметим, что зависимость $\sigma_c - V_f$ нелинейна.

Согласно выражению (7), прочность композита линейно уменьшается в координатах $\sigma_c - V_f^{2/3}$. На рис. 6б приведена концентрационная зависимость прочности материала в данных координатах. Она линейна во всей области концентраций за исключением начальной точки. Экстраполяция прочности к $V_f = 0$ дает значение эффективной прочности матрицы $\sigma_{mc} = 16$ МПа, которое совпадает с величиной нижнего предела текучести матрицы. Следовательно, прочность композита определяется не прочностью матрицы, а ее ни-

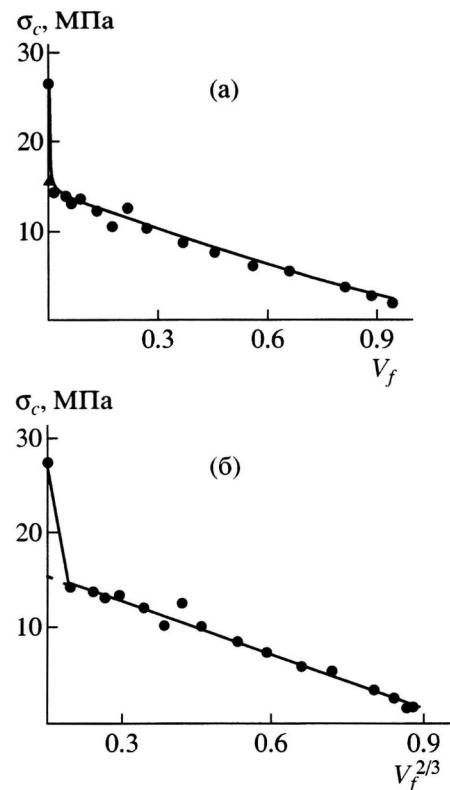


Рис. 6. Концентрационная зависимость предела прочности композита ПЭ–резина в линейных координатах (а) и в координатах уравнения (б).

жним пределом текучести. Таким образом, прочность композита, содержащего частицы резины, описывается соотношением, аналогичным формуле Смита, в котором величина σ_{mc} является не прочностью, а нижним пределом текучести матрицы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментально подтверждена применимость закона "двух третей" для определения концентрационных зависимостей пределов текучести и прочности резинопластика. Прочность композита ПЭ–резина описывается формулой Смита, в которой величина σ_{mc} является нижним пределом текучести матрицы. Нижний предел текучести линейно снижается при увеличении содержания частиц резины.

Различное концентрационное поведение предела прочности и нижнего предела текучести обусловлено тем, что разрушение происходит в слабейшем сечении материала, в то время как шейка распространяется непрерывно как через сечения, ослабленные частицами, так и через се-

чения, богатые материалом матрицы. Площадь сечения частиц равна $V_f^{2/3}$, что и обеспечивает выполнение формулы (1) при описании прочности. Аналогично пластическое течение композита начинается с появления микрополос сдвига в плоскостях, ослабленных частицами. Как следствие, закон "двух третей" применим и для описания верхнего предела текучести. Напротив, шейка распространяется непрерывно, и нижний предел текучести определяется усреднением характеристик материала, что приводит к линейной зависимости от степени наполнения.

Влияние концентрации частиц резины на рассмотренные выше характеристики аналогично влиянию концентрации жестких частиц. Однако имеется и отличие. В случае полимера, наполненного жесткими частицами, соотношение (2) выполняется лишь при плохой адгезии между наполнителем и матрицей [4–6]. Для композита с эластичными частицами это соотношение выполняется даже при хорошей адгезии вследствие малой жесткости наполнителя.

Отметим, что понятия "плохая" и "хорошая" адгезия относительны при рассмотрении верхнего предела текучести, напряжения вытяжки шейки и прочности композита. При рассмотрении верхнего предела текучести адгезия считается плохой, если частицы отслоились до начала формирований шейки, обычно происходящего при удлинении 10–15%. При рассмотрении нижнего предела текучести адгезию можно считать плохой, если частицы отслоены в шейке, удлинение

которой варьируется в пределах 150–400% в зависимости от полимера. И, наконец, при рассмотрении предела прочности адгезия считается плохой, если частицы отслоились при разрывной деформации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мэнсон Дж., Сперлинг Л. Полимерные смеси и композиты. М.; Химия, 1979.
2. Bazhenov S. // Polym. Eng. Sci. 1995. V. 24. № 11. P. 813.
3. Smith T.L. // Trans. Soc. Rheol. 1959. V. 3. P. 113.
4. Nicolais L., Narkis M. // Polym. Eng. Sci. 1971. V. 11. № 3. P. 194.
5. Nicolais L. // Polym. Eng. Sci. 1975. V. 15. № 4. P. 194.
6. Nicolais L., Mashelker R.A. // J. Appl. Polym. Sci. 1976. V. 20. № 3. P. 561.
7. Bazhenov S., Li J.X., Hiltner A., Baer E. // J. Appl. Polym. Sci. 1994. V. 52. № 2. P. 243.
8. Кнунианц М.И., Чепель Л.М., Крючков А.Н., Зеленецкий А.Н., Прут Э.В., Ениколопян Н.С. // Механика композитных материалов. 1988. № 5. С. 927.
9. Серенко О.А., Авинкин В.С., Вдовин М.Ю., Крючков А.Н. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 2. С. 246.
10. Физические величины / Под ред. Григорьева И.С., Мелиховой Е.З. М.: Энергоатом, 1991.
11. Баженов С.Л., Гончарук Г.П., Серенко О.А. // Докл. РАН. 2001. Т. 379. № 5. С. 620.

The Strength and Yield Stress of a Polyethylene–Rubber Composite

O. A. Serenko, G. P. Goncharuk, V. S. Avinkin,
A. S. Kechek'yan, and S. L. Bazhenov

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

Abstract—The effect of the concentration of rubber particles on the mechanical characteristics of composite materials on the basis of medium-density polyethylene is studied. The dependences of the strength and upper yield stress of the composite on the filler concentration are satisfactorily described by the law of two-thirds. The lower yield stress linearly depends on the particle concentration.