

УДК 541.64:539.3

ДЕФОРМАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИЭТИЛЕНА СРЕДНЕЙ ПЛОТНОСТИ, НАПОЛНЕННОГО ЧАСТИЦАМИ РЕЗИНЫ

© 2003 г. О. А. Серенко, И. Н. Насруллаев, С. Л. Баженов

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

Поступила в редакцию 23.05.2002 г.
Принята в печать 14.01.2003 г.

Исследованы деформационные свойства ПЭ средней плотности, наполненного частицами резины. Установлено, что введение небольшого количества эластичного наполнителя, обладающего как высокой, так и низкой адгезией к матричному полимеру, приводит к квазихрупкому разрушению композита. Показано, что при отслоении или разрыве частиц резины в области шейки образуются поры, вид которых определяется размером эластичного наполнителя. Мелкие частицы инициируют появление овальных пор, а крупные (более 100 мкм) – так называемых алмазных трещин. Образование и развитие пор “алмазного” вида приводит к раннему разрушению композита при небольшом содержании наполнителя. Разрушение дисперсного эластомера с хорошей адгезией к полимерной матрице происходит вследствие того, что естественная степень вытяжки полимера в шейке превышает разрушающую деформацию частиц резины. Сделан вывод, что степень вытяжки матричного полимера в шейке является важной характеристикой, определяющей склонность наполненных систем к охрупчиванию.

Деформирование термопластичных полимеров часто сопровождается образованием и распространением шейки вдоль образца. Наполнение таких полимеров жесткими или эластичными частицами приводит к изменению их деформационных свойств [1, 2]. При небольших степенях наполнения деформация композита при разрыве монотонно понижается, однако он остается пластичным и деформируется с образованием шейки. При достижении некоторого критического содержания наполнителя происходит резкое (в ~100 раз) уменьшение предельного удлинения материала. Согласно работам [2–4], концентрационный диапазон пластичного поведения композита определяется способностью матрицы к ориентационному упрочнению, которое в свою очередь зависит от ММ полимера. Использование в качестве матрицы полимера с большой ММ и высоким коэффициентом ориентационного упрочнения позволяет избежать охрупчивания композита. Примером такого поведения являются наполненные композиты на основе сверхвысокомолекулярного ПЭ [5, 6] и ПТФЭ [7].

E-mail: Bazhenov@ispn.ru (Серенко Ольга Анатольевна).

Полиэтилен средней плотности способен к значительному ориентационному упрочнению [8]. Согласно изложенному выше, композит на основе такого полимера должен оставаться пластичным в достаточно широком интервале степеней наполнения. Однако при исследовании ПЭ средней плотности, наполненного частицами измельченной резины, было обнаружено, что деформативность материала резко понижается при очень низких концентрациях наполнителя [8]. Полученный экспериментальный результат противоречит выводам, сделанным ранее [2–4, 6].

Цель настоящей работы состоит в исследовании деформационных свойств дисперсионно наполненного композита ПЭ средней плотности–резина и выяснению причин, приводящих к неожиданно быстрому охрупчиванию этого материала.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для приготовления композиционного материала использовали ПЭ средней плотности марки Лукотен F 3802 В. В качестве наполнителя применяли полидисперсную резиновую крошку двух типов. В одном случае эластичный порошок полу-

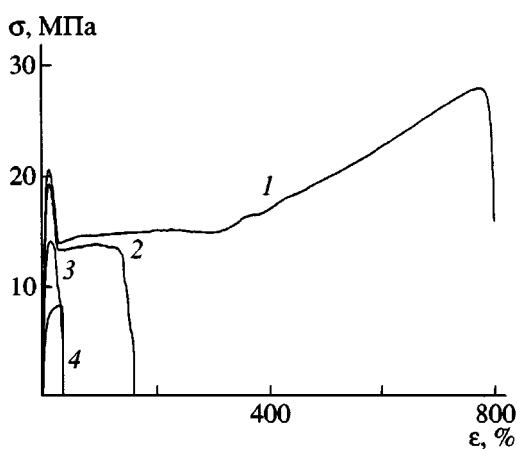


Рис. 1. Кривые растяжения композита ПЭ-резина на основе СКИ. Содержание резины 0 (1), 1.7 (2), 8.5 (3) и 36 об. % (4).

чили при измельчении на вальцах автомобильных шин. В состав эластичного наполнителя входит до 50 мас. % СКИ и 30 мас. % сажи. Эта резиновая крошка обладает низкой адгезией к ПЭ [8]. В другом случае использовали порошок, полученный при упругодеформационном измельчении автомобильных уплотнителей, изготовленных на основе каучука СКЭПТ. Этот наполнитель имеет высокую адгезию к ПЭ-матрице [9]. Размер эластичных частиц двух видов наполнителя находился в диапазоне 10–600 мкм.

Смещение ПЭ и частиц резины проводили в одношnekовом лабораторном экструдере, имеющем две зоны обогрева и смесительную камеру. Отношение длины шнека к его диаметру равнялось 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 составляла 160 и 170°C. Концентрацию наполнителя изменяли от 1.7 до 36 об. % (2–40 мас. %).

Из полученных смесей прессовали пластины толщиной 2 мм под давлением 10 МПа при 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.

Поверхность деформированных образцов изучали с помощью растрового электронного микроскопа "Hitachi S-520" и оптического компьютерного микроскопа Q × 3.

Процесс образования и развития пор при растяжении композита ПЭ-резина исследовали с использованием ручного растягивающего устройства непосредственно под объективом оптического компьютерного микроскопа Q × 3.

Так как размер частиц эластичного наполнителя может изменяться при смешении с матричным полимером [10, 11] вследствие дополнительного их измельчения или агломерации, его оценивали непосредственно в композите при микроскопическом исследовании поведения образца материала.

Истинную деформацию в локальной области формирования шейки и в ходе ее распространения определяли, измеряя расстояние между предварительно нанесенными на образец метками.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Композиты с эластичным наполнителем, обладающим хорошей или плохой адгезией к матричному полимеру, в исследованном диапазоне степеней наполнения при растяжении ведут себя одинаково. Вид диаграмм растяжения ПЭ, содержащего частицы резины на основе СКИ, аналогичен композиту ПЭ–СКЭПТ. На рис. 1 приведены характерные деформационные кривые ПЭ и композитов на его основе. Исходный полимер деформируется с образованием шейки. После распространения шейки вдоль образца начинается однородное деформационное упрочнение полимера. Коэффициент упрочнения, равный отношению предела прочности к напряжению вытяжки шейки, равен 1.7. При введении всего лишь 1.7 об. % частиц резины вне зависимости от того, использовали наполнитель на основе СКИ или СКЭПТ, композит теряет способность к деформационному упрочнению и разрушается при распространении шейки (кривая 2). Такое поведение материалов при растяжении известно как неустойчивое распространение шейки. Оно обычно предшествует переходу к хрупкому, а точнее, квазихрупкому разрушению материала. При концентрации эластичного наполнителя 8.5 об. % разрыв композита происходит при формировании шейки, до начала ее распространения вдоль об-

разца (кривая 3). При дальнейшем повышении степени наполнения полимера на диаграмме растяжения исчезает зуб текучести (кривая 4). Изменение вида деформационных кривых с ростом содержания частиц резины свидетельствует об изменении механизма деформирования от пластичного путем распространения шейки к хрупкому разрушению [2, 4].

На рис. 2 приведены концентрационные зависимости деформации композитов при разрушении. Кривые $\varepsilon - V_f$ для материалов с разным адгезионным взаимодействием на границе матрица–наполнитель совпадают. Предельная деформация композита ПЭ–резина резко понижается в области малых наполнений, после чего, в интервале 8.5–36 об. %, остается практически постоянной и равной ~35%. Следовательно, экспериментальное значение критической степени наполнения при переходе от пластичного к квазихрупкому разрушению композита ПЭ–резина не превышает 8.5 об. % и не зависит от типа резины.

Проведем теоретическую оценку критической концентрации наполнителя при охрупчивании композита на примере ПЭ, содержащего частицы резины с плохой адгезией к матричному полимеру. Согласно работам [2–4, 7], материал теряет пластические свойства и разрушается хрупко, если образовавшаяся шейка теряет способность к распространению вдоль образца. Охрупчивание наполненных полимеров обусловлено тем, что при увеличении степени наполнения прочность композита понижается гораздо быстрее, чем нижний предел текучести. Условием смены механизма разрушения является равенство предела прочности σ_c и напряжения распространения шейки (нижнего предела текучести) композита σ_d

$$\sigma_d = \sigma_c \quad (1)$$

Концентрационные зависимости предела прочности и нижнего предела текучести композита ПЭ средней плотности–резина аналогичны зависимостям соответствующих характеристик композитов, наполненных жесткими частицами с плохой адгезией к матричному полимеру [4, 8]. Это связано с тем, что при растяжении ПЭ, содержащего дисперсную резину, в области шейки происходит отслоение эластичных частиц от матричного полимера [8], как и в композитах, наполненных жесткими частицами [3]. В обоих случаях

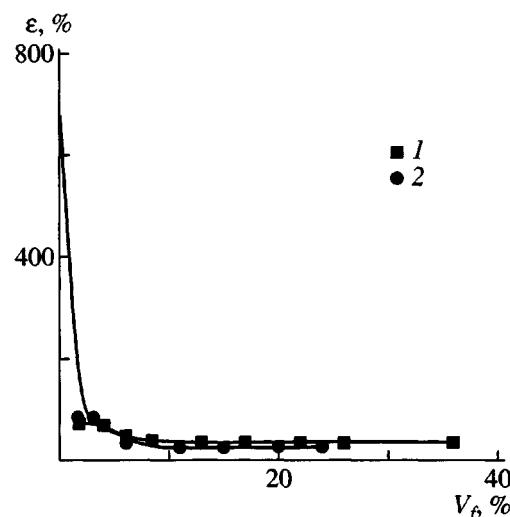


Рис. 2. Концентрационные зависимости деформации при разрыве ПЭ, наполненного частицами резины на основе СКИ (1) и СКЭПТ (2).

образуются поры, и наполнитель исключается из деформационного процесса.

При плохой адгезии и отслаивании частиц предел прочности системы ПЭ–резина описывается законом “двух третей” [8, 12]

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

(σ_m – прочность полимера, V_f – объемная доля частиц наполнителя). Нижний предел текучести такого композита – линейная функция от доли наполнителя [4, 8]

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

где σ_{dm} – нижний предел текучести полимера. Отсутствие в формулах (2) и (3) слагаемого, относящегося к напряжению эластичного наполнителя [2], связано с тем, что частицы резины отслаиваются от матричного полимера и не несут какой-либо нагрузки [8].

Критическая степень наполнения при переходе к квазихрупкому разрушению для этого случая определяется совместным решением уравнений (2)–(3) и имеет вид [4]

$$V_f^* = \frac{\beta^3 R^3}{27} \left[1 - 2 \cos\left(\frac{\alpha}{3} + \frac{\pi}{3}\right) \right]^3 \quad (4)$$

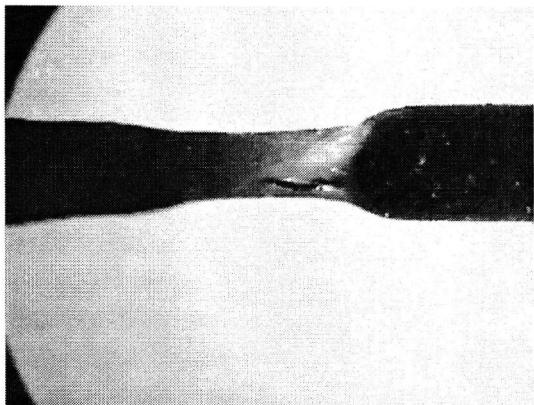


Рис. 3. Деформированный образец композита ПЭ с 1.7 об. % наполнителя на основе СКИ. $\times 10$.

$$\text{Здесь } \beta = 1.21, \alpha = \arccos \left[1 - \frac{27(R-1)}{2\beta^3 R^3} \right], R = \frac{\sigma_m}{\sigma_{dm}} - \text{коэффициент упрочнения матрицы.}$$

Расчет по формуле (4) дает величину $V_f^* = 38$ об. %. Следовательно, материал на основе исследуемого ПЭ и частиц резины с плохой адгезией к матричному полимеру должен сохранять высокую деформативность вплоть до весьма значительных степеней наполнения. Реально композит ПЭ–резина разрушается квазихрупко уже при степени наполнения 8.5 об. %. Экспериментальная и расчетная величины V_f^* резко различны.

Для установления причин, приводящих к быстрому охрупчиванию композита вне зависимости от адгезионного взаимодействия на границе матрица–наполнитель, нами были проведены микроскопические исследования деформирования и разрушения образцов ПЭ–резина.

Микроскопические исследования

На рис. 3 приведена фотография деформированного ПЭ, содержащего 1.7 об. % частиц резины на основе СКИ. При формировании шейки и ее дальнейшем росте в материале образуется крупная пора. На рис. 4 представлены электронные фотографии поверхностей в области растущей шейки образцов ПЭ, наполненного частицами резины на основе СКИ или СКЭПТ. В композите с плохой адгезией между матрицей и наполнителем частицы резины отслоены от матричного полимера (рис. 4а). В случае хорошей адгезии наполнитель в основном разрушен (рис. 4в).

В обоих материалах находящиеся вблизи поверхности частицы “выдавлены” из объема материала. Это явление в англоязычной литературе называют “выпотеванием” наполнителя. В композитах ПЭ–резина оно наблюдается только в области шейки. Следовательно, при формировании и распространении шейки на частицу со стороны матрицы действует сила сжатия, которая вытесняет наполнитель из объема, если частица расположена вблизи поверхности композита.

В области шейки композита вне зависимости от типа эластичного наполнителя, наблюдаются два типа пор (рис. 4). Мелкие поры имеют овальный вид, характерный для композитов, содержащих мелкодисперсный минеральный наполнитель [3]. Более крупные поры представляют собой трещины, получившие название “алмазных” (рис. 4б, 4г). Угол раскрытия образующихся в ПЭ алмазных трещин в полюсе равен 25° – 30° , а в экваторе – 140° – 160° . Образование пор обоих видов вызвано разрушением частиц резины или их отслоением от матрицы. При микроскопическом изучении поверхности деформированных образцов, содержащих полидисперсный наполнитель с разной адгезией к матричному полимеру, было установлено, что алмазные трещины появляются вблизи частиц, размер которых превышает 100 мкм.

Дальнейшее растяжение приводит к росту как алмазных, так и овальных пор. Раскрытие алмазных трещин происходит в двух направлениях – перпендикулярно и параллельно оси вытяжки материала. Образец разрушается при прорастании трещины через все его поперечное сечение или при слиянии двух или более растущих трещин (рис. 5).

На рис. 6 приведен снимок типичной поры, образующейся при разрушении или отслоении частиц с размером менее 100 мкм. В экваторе поры происходит формирование клина с углом раскрытия 140° – 160° . Следовательно, овальная пора переходит в алмазную трещину. Определив длину образовавшейся трещины и поделив полученное значение на величину деформации матричного полимера в области шейки, можно оценить критический размер наполнителя, выше которого разрыв (отслоение) эластичной частицы приведет к образованию овальной поры, которая при дальнейшем растяжении трансформируется в по-

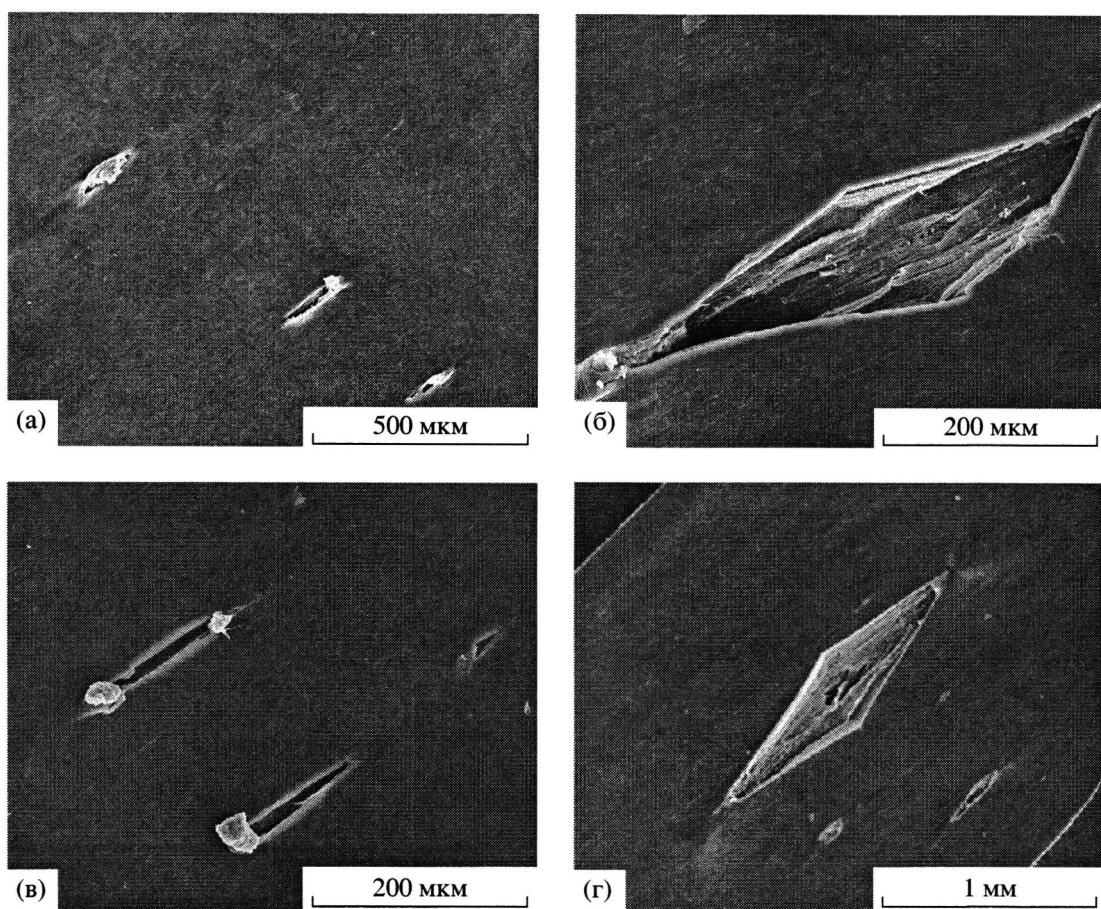


Рис. 4. Вид овальных (а, в) и алмазных пор (б, г), образовавшихся в области шейки композита ПЭ с 1.7 об. % частиц резины на основе СКИ (а, б) и СКЭПТ (в, г).

ру алмазного вида. Данный размер наполнителя равен ~ 50 мкм.

На рис. 7 приведена схема, иллюстрирующая образование алмазных и овальных пор в области шейки в композите с хорошей (а) и плохой (б) адгезией между матрицей и наполнителем. При разрушении или отслоении частицы резины, размер которой меньше 50 мкм, появляется пора овального вида. При дальнейшем растяжении она расстет, сохраняя свой вид вплоть до разрушения образца. Если размер частицы наполнителя d более 100 мкм, формируется пора алмазного вида. При разрушении или отслоении частиц с размером $50 < d < 100$ мкм, в процессе деформирования композита происходит смена вида образовавшейся поры от исходного овального к алмазному. Заметим, что в исследованных композитах, содержащих полидисперсный наполнитель с размером частиц $10 < d < 600$ мкм, наблюдаются все процессы, схематично представленные на рис. 7.

Как отмечено выше, алмазные поры образуются при формировании и распространении шейки в композите. В области шейки стремительно увеличиваются локальные деформации, значения которых существенно превышают величины наблюдаемого удлинения материала. На рис. 8 приведены характерные зависимости роста алмазной и овальной поры в композите, содержащем 1.7 об. % эластичного наполнителя на основе СКИ, от деформации в шейке λ , а также от деформации образца ϵ . Деформацию в шейке определяли, измеряя расстояние между метками, предварительно нанесенными на образец. При формировании шейки нарушается однородность деформирования. В области шейки расстояние между метками становится больше, чем в области упругого растяжения. Представленные на рис. 8 результаты получены при изучении поведения алмазной поры, появившейся при отслоении частицы с размером 400 мкм. Овальная пора образовалась при отрыве от матричного полимера частицы с разме-

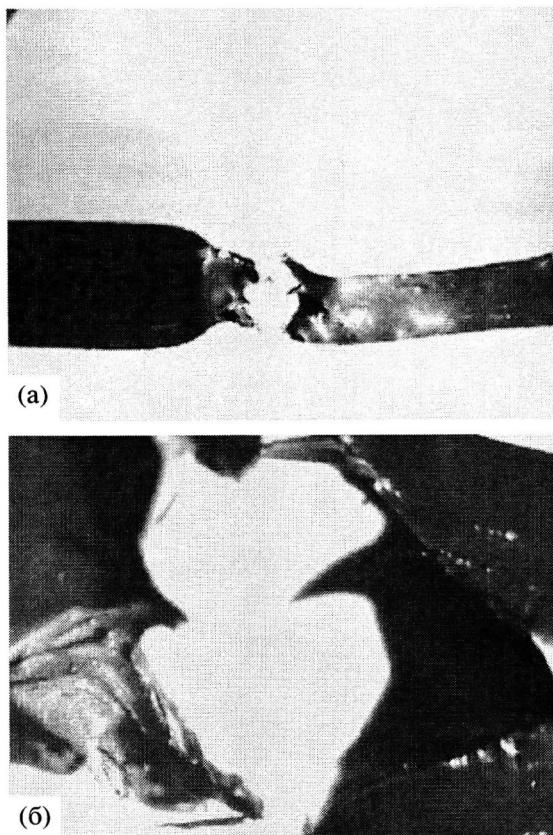


Рис. 5. Разрушенный образец композита ПЭ с 1.7 об. % наполнителя на основе СКИ. $\times 10$ (а) и 60 (б).

ром 100 мкм. В процессе деформирования скорость роста алмазной поры вдоль оси растяжения образца (кривая 1) существенно превышает увеличение длины овальной поры (кривая 2). В отличие от последней, алмазная трещина растет и перпендикулярно оси растяжения (кривая 1'). Ширина ее изменяется с ростом деформации образца, тогда как ширина овальной поры практически постоянна (кривая 2'). В этом заключается принципиальное отличие в поведении алмазной поры от овальной. Развивающаяся перпендикулярно оси растяжения алмазная трещина “разрезает” материал. Последнее обстоятельство приводит к его быстрому разрушению и резкому уменьшению деформативности.

Следует заметить, что представленные результаты микроскопического исследования относятся к материалам, содержащим 1.7 об. % наполнителя. Повышение степени наполнения ПЭ принципиально не изменяет характер образова-

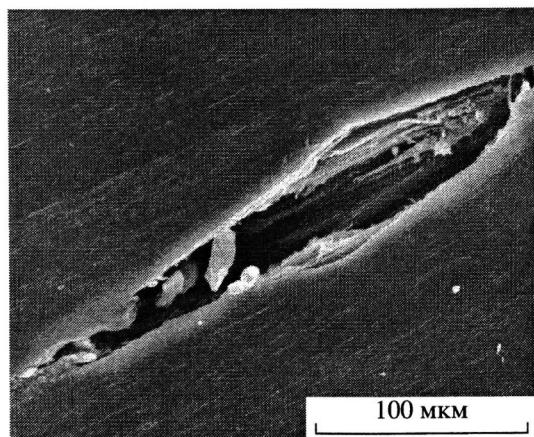


Рис. 6. Формирование алмазной трещины.

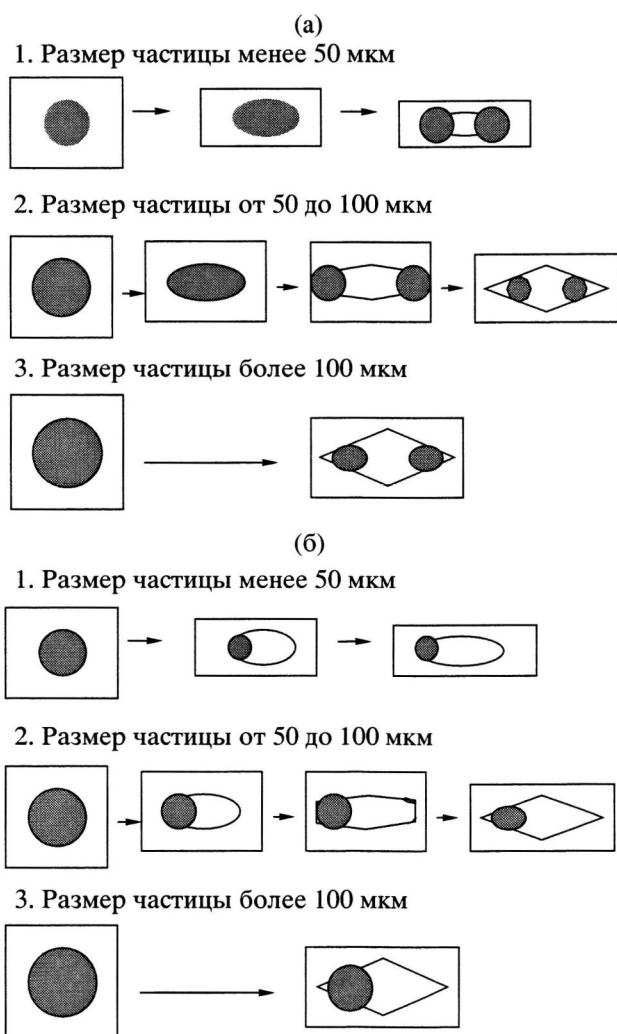


Рис. 7. Схема образования пор при растяжении композита, содержащем полидисперсный наполнитель с хорошей (а) и плохой (б) адгезией между частицами и матричным полимером.

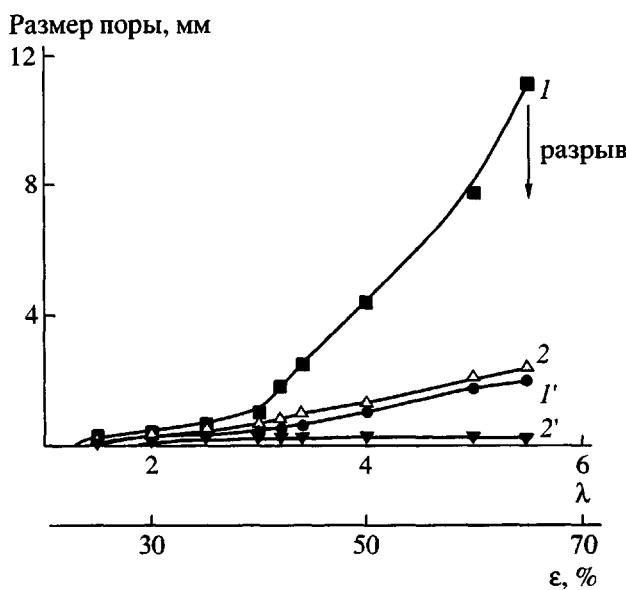


Рис. 8. Рост пор в шейке ПЭ, содержащего 1.7 об. % наполнителя на основе СКИ, в зависимости от деформации в шейке и от общего удлинения. 1 – длина, 1' – ширина поры алмазного вида; 2 – длина, 2' – ширина овальной поры. Пояснения в тексте.

ния и роста пор в композите; увеличивается только количество дефектов.

Таким образом, макроскопическое деформационное поведение наполненного ПЭ обусловлено прохождением микропроцессов образования пор алмазного вида, появление которых в свою очередь связано с присутствием в полимере крупных эластичных частиц (более 50–100 мкм). Большой размер частиц наполнителя и образование алмазных трещин нивелируют влияние деформационного упрочнения матрицы на величину критической концентрации наполнителя при охрупчивании композита ПЭ–резина. Данные обстоятельства являются причиной расхождения расчетной и экспериментальной величин критической концентрации наполнителя. Материал теряет деформативность при крайне низких степенях наполнения.

Разрушение частиц резины или их отслоение от матрицы наблюдается только в области растущей шейки материала. Это связано с двумя причинами. Во-первых, с недостаточно высоким адгезионным взаимодействием между матрицей и наполнителем и, как следствие, с отслоением наполнителя от матрицы. Во-вторых,

разрушением эластичных частиц, поскольку их предельная деформация ниже деформации полимера в шейке. В работе [13] было установлено, что разрушающая деформация эластичных частиц равна 240–280% и меньше степени вытяжки в шейке ПЭ средней плотности (400–450%). Заметим, что образование пор может происходить и при разрушении агломератов мелких частиц.

Появление пор алмазного вида наблюдали при исследовании поведения единичной частицы наполнителя (частица измельченного ПЭТФ) в объеме деформирующегося пластичного полимера (модифицированный ПВХ) [14]. Размер частицы при этом был не менее 100 мкм. Полученные нами результаты по оценке размеров частиц наполнителя, отслоение или разрушение которых приводит к появлению пор алмазного вида, согласуются с результатами работы [14].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ошмян В.Г. Принципы создания композиционных полимерных материалов. М.: Химия, 1990.
2. Серенко О.А., Авинкин В.С., Баженов С.Л. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 3. С. 457.
3. Bazhenov S., Li J.X., Hiltner A., Baer E. // J. Appl. Polym. Sci. 1994. V. 52. № 2. P. 243.
4. Bazhenov S. // Polym. Eng Sci. 1995. V. 35. № 10. P. 813.
5. Grinev V.G., Kudinova O.I., Novokshenova L.A., Shevchenko V.G., Tchmutin I.A. // Eurofilltrs 97. Manchester (UK). 1997. P. 439.
6. Тополкараев В.А., Горбунова Н.В., Дубникова И.Л., Парамзина Т.В., Дьячковский Ф.С. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 10. С. 2210.
7. Bazhenov S. // Plastics Additives . London; Weinheim; New York; Tokyo; Melbourne; Madras: Chapman and Hall, 1998. P. 252.
8. Серенко О.А., Гончарук Г.П., Авинкин В.С., Кечекян А.С., Баженов С.Л. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 8. С. 1399.
9. Баженов С.Л., Гончарук Г.П., Кнунианц М.И., Авинкин В.С., Серенко О.А. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 4. С. 637.

10. Ерина Н.А., Карпова С.Г., Леднева О.А., Компаниец Л.В., Попов А.А., Прут Э.В. // Высокомолек. соед. Б. 1995. Т. 37. № 8. С. 1398.
11. Купцов С.А., Жорин В.А., Ерина Н.А., Макина О.Д., Прут Э.В., Антипин Е.М. // Высокомолек. соед. Б. 1993. Т. 35. № 3. С. 150.
12. Smith T.L. // Trans. Soc. Reology. 1959. V. 3. P. 113.
13. Баженов С.Л., Гроховская Т.Е., Носова Д.Г., Авинкин В.С., Серенко О.А. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 11. С. 1999.
14. Li J.X., Twigg M.V., Hiltner A., Baer E. // J. Appl. Polym. Sci. 1997. V. 52. № 2. P. 285.

The Stress–Strain Behavior of Medium-Density Polyethylene Filled with Rubber Particles

O. A. Serenko, I. N. Nasrullaev, and S. L. Bazhenov

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

Abstract—The stress–strain properties of medium-density polyethylene filled with rubber particles were studied. The addition of small amounts of an elastic filler with either high or low adhesion to the matrix polymer was found to cause quasi-brittle fracture of the composite. It was shown that debonding or fracture of rubber particles in the neck region resulted in the formation of voids whose type is determined by the size of the elastic filler. Small particles initiated the appearance of elliptical voids, and large ones (above 100 μm) caused the so-called diamond cracks. The formation and development of diamond-type voids led to the early failure of the composite at a low filler content. The fracture of a disperse elastomer with a good adhesion to the polymeric matrix took place because the natural draw ratio of the polymer exceeded the fracture strain of rubber particles. It was concluded that the draw ratio at neck of the matrix polymer is an important characteristic determining the tendency of filled systems to embrittlement.