

УДК 541.64:539.3

## ВЛИЯНИЕ ПРОКАТКИ НА ДЕФОРМАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТА ПОЛИЭТИЛЕН-РЕЗИНА<sup>1</sup>

© 2003 г. О. А. Серенко\*, А. В. Ефимов\*\*, И. Н. Насруллаев\*\*\*, Е. С. Оболонкова\*,  
А. Л. Волынский\*\*, С. Л. Баженов\*

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

\*\*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова  
Химический факультет  
119992 Москва, Ленинские горы

\*\*\*Московский государственный педагогический университет  
119992 Москва, М. Пироговская ул., 1

Поступила в редакцию 19.12.2002 г.  
Принята в печать 19.03.2003 г.

Исследовано влияние прокатки на механические свойства ПЭ средней плотности, наполненного частицами резины. Прокатка композита вызывает увеличение деформации при разрыве и позволяет предотвратить хрупкое разрушение материала, характерное для непрокатанного наполненного ПЭ. Прокатка подавляет рост алмазоподобных пор, быстрое развитие которых в непрокатанном композите приводит к его разрушению при низких величинах деформаций.

Ориентация является одним из способов повышения механических свойств полимерных материалов. Ее осуществляют одноосным и двуосным растяжением, твердофазной экструзией, прокаткой, сжатием и т.д. [1–3].

Свойства дисперсно наполненного композита определяются свойствами матричного полимера, степенью наполнения и адгезионным взаимодействием между частицами и матрицей [4]. Ориентация изменяет как свойства матричного полимера, так и связь наполнителя с матрицей. Положительный эффект последовательной двуосной вытяжки ударопрочного ПС выше температуры стеклования [5, 6] зависит от адгезии между частицами каучуковой фазы и матрицей. Если частицы каучука после вытяжки остаются связанными с полимером, прочность и деформативность материала возрастают. В противном случае предварительное ориентирование малоэффективно или даже приводит к ухудшению свойств материала.

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 03-03-32259).

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

В лабораторной практике и в промышленности довольно широко используют прокатку, при которой материал подвергается одновременному сжатию и сдвигу [1, 3, 7]. Цель настоящей работы – изучение влияния прокатки композита на основе ПЭ средней плотности и частиц резины на его деформационное поведение при последующем растяжении. Исследуемый композит по своему составу аналогичен ударопрочным материалам (термопласт-каучук). Различие между ними состоит в размере частиц дисперсной фазы. В ударопрочных композитах он составляет десятые доли микрона, а в исследуемом материале – более 100 мкм.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для приготовления композиционного материала использовали ПЭ средней плотности марки Лукотен F 3802 В. В качестве наполнителя применяли полидисперсную резиновую крошку, полученную при измельчении на вальцах автомобильных шин. В состав эластичного наполнителя входило до 50 мас. % СКИ и 30 мас. % сажи. Использованная резиновая крошка обладает низкой адгезией к ПЭ [8]. Размер эластичных частиц находился в диапазоне 10–600 мкм.

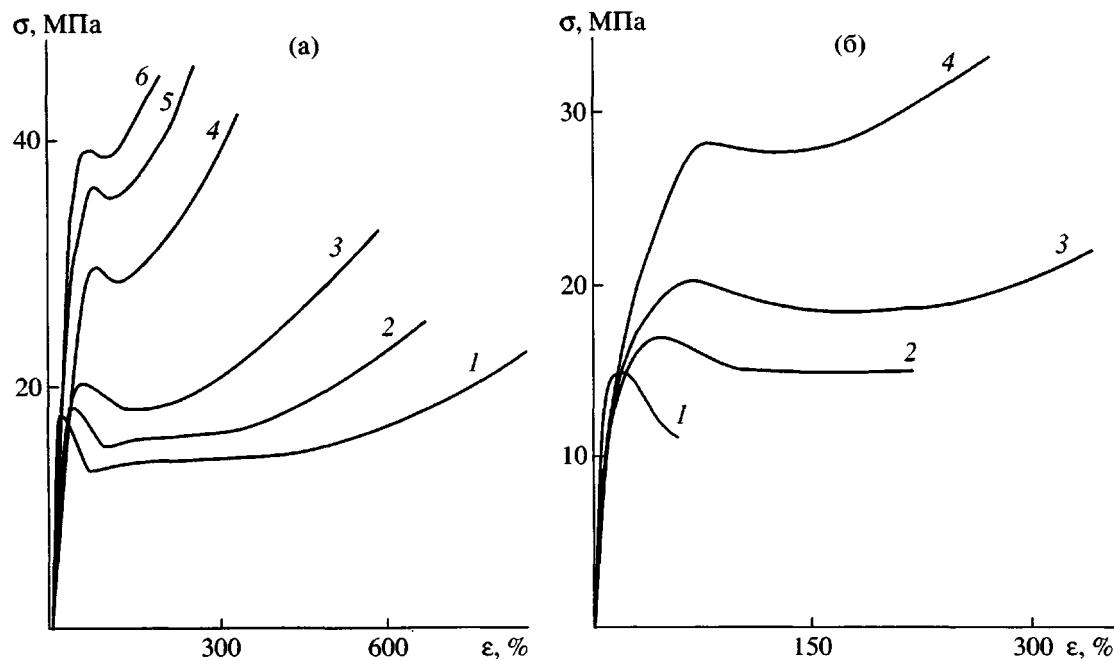


Рис. 1. Кривые растяжения ПЭ средней плотности (а) и композита ПЭ–резина (б). Материалы предварительно деформированы при степени прокатки 1 (1), 1.25 (2), 1.5 (3), 2.2 (4), 2.4 (5) и 2.6 (6). 6 – содержание частиц резины 6 об. %.

Смешение ПЭ и частиц резины проводили в одношнековом 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 160 и 170°C. Концентрацию наполнителя изменяли от 1.7 до 26 об. %. Из полученных смесей прессовали пластины толщиной 1.5 мм под давлением 10 МПа при температуре 160°C с последующим охлаждением под давлением до 20°C.

Пластины композиционных материалов прокатывали при комнатной температуре на лабораторных вальцах между двумя вращающимися с одинаковой скоростью валками. Степень деформирования материала при прокатке (коэффициент или степень прокатки  $\lambda_{\text{пр}}$ ) оценивали как отношение исходной толщины пластины  $d_0$  к величине зазора между валками  $d$ :  $\lambda_{\text{пр}} = d_0/d$ . В исследованном интервале значений  $\lambda_{\text{пр}} = 1.25\text{--}2.2$  в направлении прокатки увеличивалась длина и соответственно уменьшалась толщина образцов, при этом их ширина практически не менялась. Так как не происходило сужения образцов при предварительной обработке, коэффициент про-

катки можно рассматривать как степень деформации в направлении прокатки.

Из пластин вырубали образцы вдоль направления прокатки в виде двусторонней лопатки с размером рабочей части  $6 \times 20$  мм. Механические испытания материалов проводили на универсальной испытательной машине "Instron 1122" при скорости растяжения 10 мм/мин.

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

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### *Влияние прокатки на свойства ПЭ*

На рис. 1а представлены кривые растяжения ПЭ средней плотности, предварительно деформированного при различных степенях прокатки  $\lambda_{\text{пр}}$ . Наблюдаются изменения свойств, обусловленные увеличением степени ориентации полимера. При невысоких степенях прокатки ПЭ деформируется с образованием шейки. С увеличением степени прокатки повышается предел текучести, что связано с возрастающей ориентацией полимеров. Отметим одну особенность, заключающуюся в увеличении деформации, при

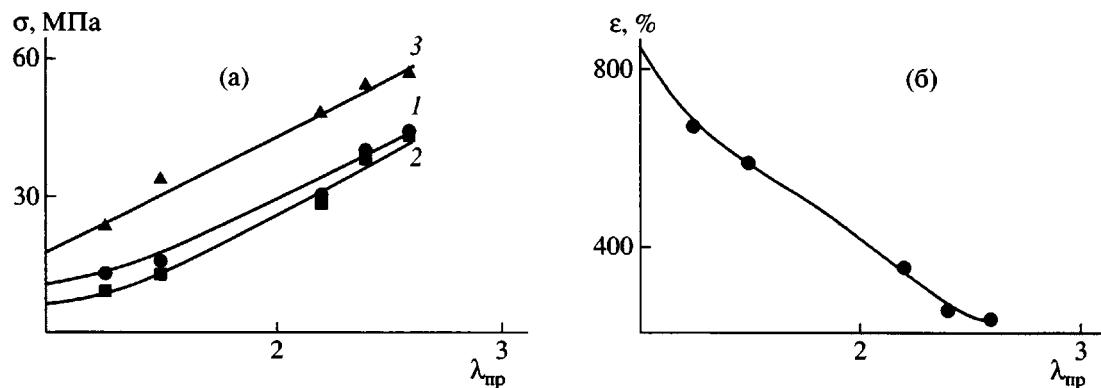


Рис. 2. Зависимости от степени прокатки предела текучести (1), напряжения распространения шейки (2), предела прочности (3) (а) и деформации при разрыве (б) ПЭ средней плотности.

которой начинается формирование шейки. Если в исходном полимере зуб текучести наблюдается при деформации 20%, то при степени прокатки 2.2 она составляет 100–120%. После достижения предела текучести начинается спад напряжения (деформационное размягчение) и формирование шейки. Высота зуба текучести, т.е. разница между верхним и нижним пределами текучести, уменьшается с ростом степени прокатки. Зуб текучести “размывается” и становится менее выраженным.

В результате прокатки уменьшается степень вытяжки полимера в шейке и сокращается протяженность плато деформационных кривых. Степень вытяжки в шейке непрокатанного ПЭ, определенная по изменению площади поперечного сечения образца, составила 4.6. В образцах, прокатанных 1.3, 1.5 и 2.2 раза, степень вытяжки в шейке равна 3.5, 2.9 и 2 соответственно.

На рис. 2а приведены зависимости предела текучести, напряжения распространения шейки и предела прочности ПЭ в зависимости от степени прокатки. Прочность полимера линейно возрастает с увеличением степени прокатки. Величины верхнего и нижнего пределов текучести монотонно повышаются в интервале  $\lambda_{\text{пр}} = 1-1.5$ . При  $\lambda_{\text{пр}} > 1.5$  наблюдается линейный рост данных параметров полимера. Деформация при разрыве ПЭ монотонно понижается с увеличением степени прокатки (рис. 2б).

Аналогичные изменения вида диаграмм растяжения и свойств полимера с ростом степени прокатки наблюдали ранее другие авторы при исследовании ПС, ПЭВП, ПП, ПЭТФ и полиоктилме-

такрилата при одноосной вытяжке, прокатке или сжатии [3, 9, 10]. На основании результатов, полученных различными методами структурного анализа, установлены и теоретически обобщены причины наблюдаемых эффектов [10]. Обсуждение данного вопроса выходит за рамки настоящей статьи, поэтому мы ограничились изложением результатов влияния прокатки на свойства ПЭ.

#### *Влияние прокатки на свойства композитов на основе ПЭ*

На рис. 1б приведены диаграммы растяжения низконаполненного композита ( $V_n = 6$  об. %), предварительно прокатанного до разных величин  $\lambda_{\text{пр}}$ . Как и в случае ПЭ, прочностные характеристики композита увеличиваются с ростом значений  $\lambda_{\text{пр}}$ . В отличие от матричного полимера прокатка композита изменяет не только его свойства, но и характер разрушения. Разрыв непрокатанного композита происходит при формировании шейки, т.е. квазипластично (кривая 1). Материал, прокатанный при малых величинах  $\lambda_{\text{пр}}$ , разрушается при распространении шейки (кривая 2). Дальнейшее повышение степени прокатки приводит к тому, что разрыв композита происходит на стадии деформационного упрочнения (кривые 3, 4). Такое изменение свойств типично для перехода от хрупкого к пластичному поведению материала. Следовательно, при использованной концентрации наполнителя увеличение степени прокатки приводит к изменению механизма разрушения материала от квазипластичного к пластическому.

На рис. 3 приведены зависимости от степени прокатки  $\lambda_{\text{пр}}$  предела прочности, верхнего и ни-

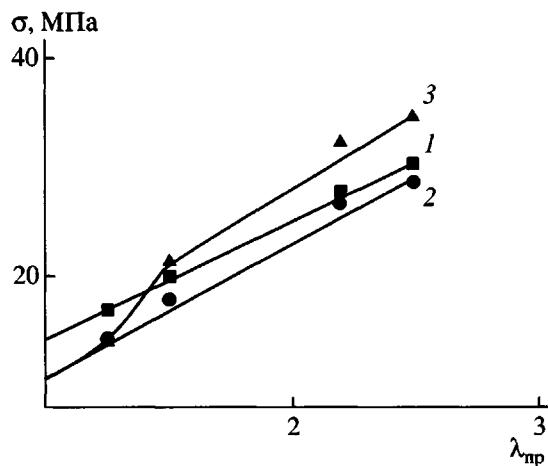


Рис. 3. Зависимости предела текучести (1), напряжения распространения шейки (2) и предела прочности (3) композита ПЭ–резина от степени прокатки. Содержание частиц резины 6 об. %.

жного пределов текучести, а на рис. 4 – деформации при разрыве композита, содержащего 6 об. % частиц резины. С ростом  $\lambda_{\text{пр}}$  прочность материала увеличивается. Зависимость деформативности композита  $\varepsilon_k$  от  $\lambda_{\text{пр}}$  проходит через максимум (рис. 4). При  $1 < \lambda_{\text{пр}} < 1.5$  деформация при разрыве наполненного полимера возрастает. Дальнейшее увеличение  $\lambda_{\text{пр}}$  приводит к снижению величины  $\varepsilon_k$ . Заметим, что в интервале  $1 < \lambda_{\text{пр}} < 1.5$  (возрастающая ветвь зависимости  $\varepsilon_k - \lambda_{\text{пр}}$ ) рост деформативности материала обусловлен переходом от квазихрупкого к пластическому поведению материала. При  $\lambda_{\text{пр}} > 1.5$  (убывающая ветвь зависимости  $\varepsilon_k - \lambda_{\text{пр}}$ ) характер поведения не меняется. Разрыв композита происходит на стадии деформационного упрочнения, и снижение величины  $\varepsilon_k$  связано с уменьшением деформативности матричного полимера (рис. 2б).

На рис. 5 приведены кривые растяжения композитов с одной степенью прокатки ( $\lambda_{\text{пр}} = 2.2$ ), но содержащих разное количество частиц резины. Разрыв прокатанного низконаполненного материала, как и матричного полимера (кривая 1), происходит на стадии деформационного упрочнения (кривая 2). С увеличением концентрации частиц резины характер разрушения композитов изменяется от разрушения при распространении шейки (кривые 3, 4) до разрыва при ее формировании (кривая 5). Такое изменение вида кривых растяжения композита с ростом степени наполне-

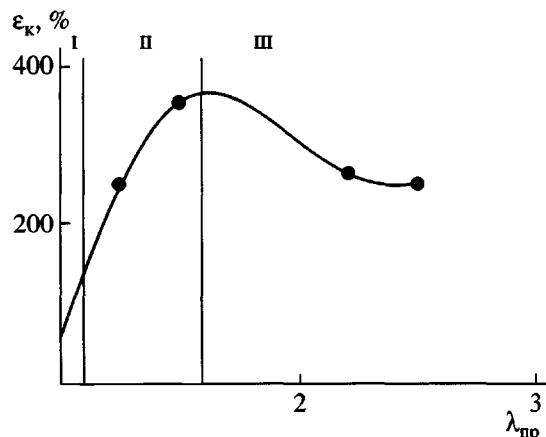


Рис. 4. Зависимость деформации при разрыве композита ПЭ–резина, содержащего 6 об. % частиц резины, от степени прокатки. I, II и III – области квазихрупкого разрыва, разрушения при распространении шейки и пластичного соответственно.

ния свидетельствует о переходе от пластического к хрупкому поведению материала.

На рис. 6а приведена концентрационная зависимость предельной деформаций композитов, прокатанных при  $\lambda_{\text{пр}} = 2.2$  (кривая 1). Для сравнения представлена кривая 2, характеризующая поведение непрокатанного композита,  $\lambda_{\text{пр}} = 1$ . При введении в объем исходного ПЭ незначительного

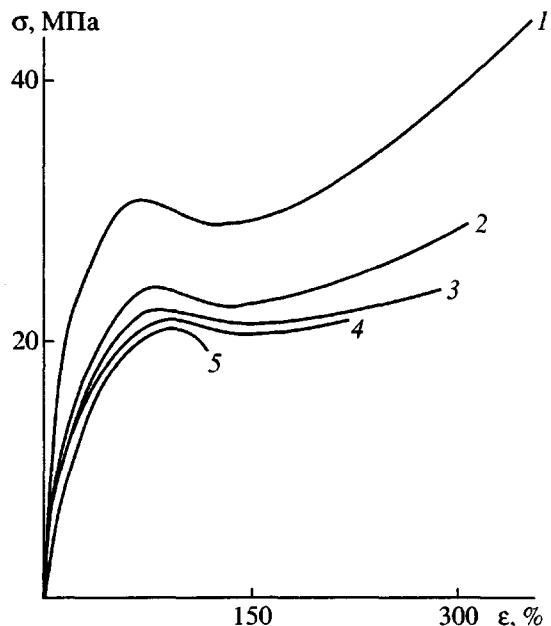
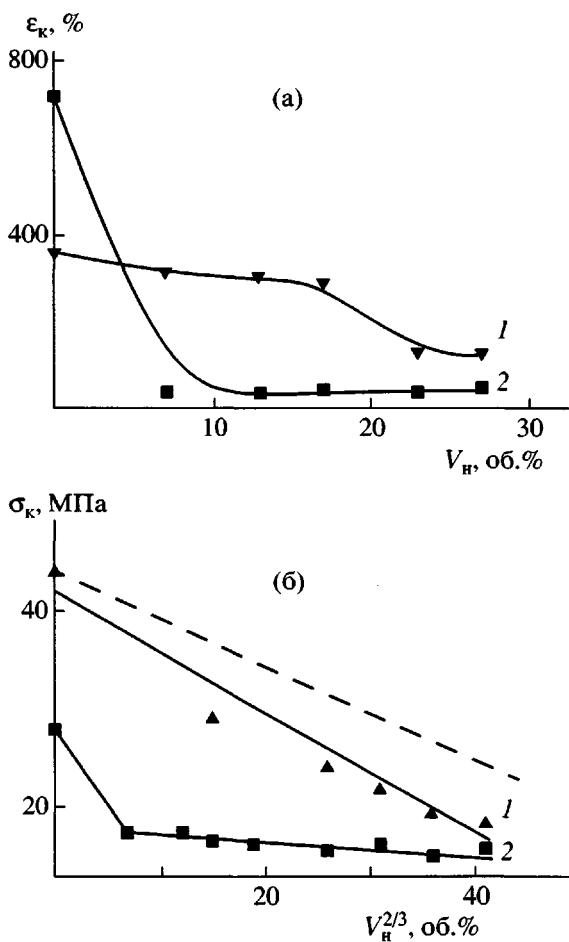


Рис. 5. Кривые растяжения прокатанного ПЭ, содержащего 0 (1), 6 (2), 13 (3), 17 (4) и 23 об. % (5) частиц резины. Степень прокатки 2.2.



**Рис. 6.** Концентрационные зависимости деформации при разрыве (а) и предела прочности композитов (б), предварительно прокатанных при  $\lambda_{\text{пр}} = 2.2$  (1) и 1 (2). Экспериментальные зависимости предела прочности представлены в координатах уравнения (1); штриховая линия – расчет по этому уравнению.

количества частиц резины происходит резкая потеря деформативности материала. С увеличением степени наполнения предельная деформация композита остается постоянной и равной  $\sim 35\%$ . Предварительная прокатка приводит не только к повышению деформативности материалов, но и к изменению вида зависимости  $\varepsilon_k - V_r$ . Для прокатанного композита она имеет вид ступени. В интервале небольших концентраций наполнителя величина предельной деформации материала уменьшается незначительно. При содержании частиц выше 17 об. % происходит довольно резкое понижение  $\varepsilon_k$ , вызванное изменением механизма разрушения от пластичного к квазихрупкому. Дальнейшее увеличение содержания частиц рези-

ны (до 26 об. %) практически не влияет на величину предельной деформации. При этом предельное удлинение прокатанного композита значительно выше, чем у непрокатанного: 120 и 35% соответственно.

Формально разрушение прокатанных композитов, содержащих более 17 об.% частиц резины, является квазипластичным – материал разрушается в процессе формирования шейки, но деформация при таком разрыве необычно высока. Это обусловлено аномально поздним формированием шейки в прокатанном матричном полимере [11].

Действительно, в немодифицированном ПЭ шейка образуется при деформации 30–35%. При этой же деформации разрушаются композиты на его основе. Прокатка полимера приводит к увеличению деформации в пике пластичности и соответственно к росту деформации образования шейки. Формирование шейки в прокатанном ПЭ ( $\lambda_{\text{пр}} = 2.2$ ) происходит при деформации  $\sim 100\%$ , и разрушающая деформация композитов, содержащих 17–26 % резины (квазипластичный разрыв), близка к этому значению.

Как видно из рис. 6а, критическая концентрация наполнителя  $V_r^*$  при смене механизма разрушения композита от пластического к квазипластичному различна для изотропного и прокатанного материалов. Если для непрокатанного материала  $V_r^* \sim 2$ –8 об.%, то для прокатанного при  $\lambda_{\text{пр}} = 2.2$  она равна 17–23 об.%. Предварительная прокатка композитов расширяет диапазон степеней наполнения, в котором материал сохраняет высокую деформативность, при этом даже в условиях квазипластичного поведения композит продолжает удлиняться более чем на 100%.

На рис. 6б приведены концентрационные зависимости прочности  $\sigma_k$  непрокатанных и прокатанных ( $\lambda_{\text{пр}} = 2.2$ ) композитов в координатах уравнения Смита  $\sigma_k - V_r^{2/3}$  [12]:

$$\sigma_k = \sigma_n(1 - V_r^{2/3}), \quad (1)$$

где  $\sigma_n$  – предел прочности матричного полимера. Из рис. 6б видно, что прочность модифицированных материалов выше, чем непрокатанных. При этом зависимость  $\sigma_k - V_r^{2/3}$  предварительно деформированного композита линейна в исследован-

ном интервале степеней наполнения, но имеет несколько больший угол наклона по сравнению с теоретической прямой (штриховая линия). Экспериментальная точка, соответствующая прочности ненаполненного полимера (44 МПа) также укладывается на эту зависимость. Следовательно, предел прочности прокатанных композитов, согласно уравнению (1), определяется прочностью матричного полимера. Для непрокатанного материала зависимость  $\sigma_k - V_h^{2/3}$  имеет излом при малых степенях наполнения. Появление излома связано со сменой механизма разрушения материала от пластического к квазихрупкому при введении небольшого количества частиц резины. При  $V_h \neq 0$  экспериментальные значения прочности материала, разрушающегося квазихрупко, описываются линейной зависимостью. Экстраполируя ее к  $V_h = 0$ , можно определить напряжение матричного полимера при данном типе разрушения композита. Оно равно 18 МПа. Эта величина близка к значению нижнего предела текучести матричного полимера. Следовательно, разрушающее напряжение непрокатанного композита определяется величиной нижнего предела текучести ПЭ [8], в то время как после прокатки  $\sigma_k$  определяется пределом прочности матричного полимера. Различие между концентрационными зависимостями прочности вызвано разными механизмами разрушения композитов.

Таким образом, прокатка композитов увеличивает их прочность, деформативность и позволяет предотвратить резкое охрупчивание материала, характерное для изотропного наполненного ПЭ.

#### *Микроскопическое исследование деформирования композита*

На рис. 7 приведены снимки боковой поверхности образца композита, содержащего 6 об. % частиц резины и прокатанного до  $\lambda_{\text{пр}} = 2.2$ . При предварительной обработке материала деформируется не только матричный полимер, но и наполнитель, о чем свидетельствует вытянутая вдоль оси прокатки форма частиц. С другой стороны, если исходный образец имеет гладкую поверхность, то после прокатки она становится шероховатой, что связано с выдавливанием частиц наполнителя из объема полимерной матрицы на поверхность. Это обстоятельство свидетельству-

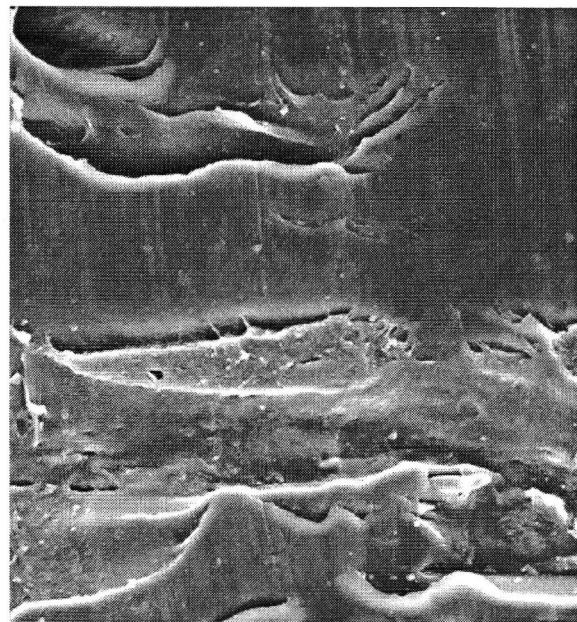
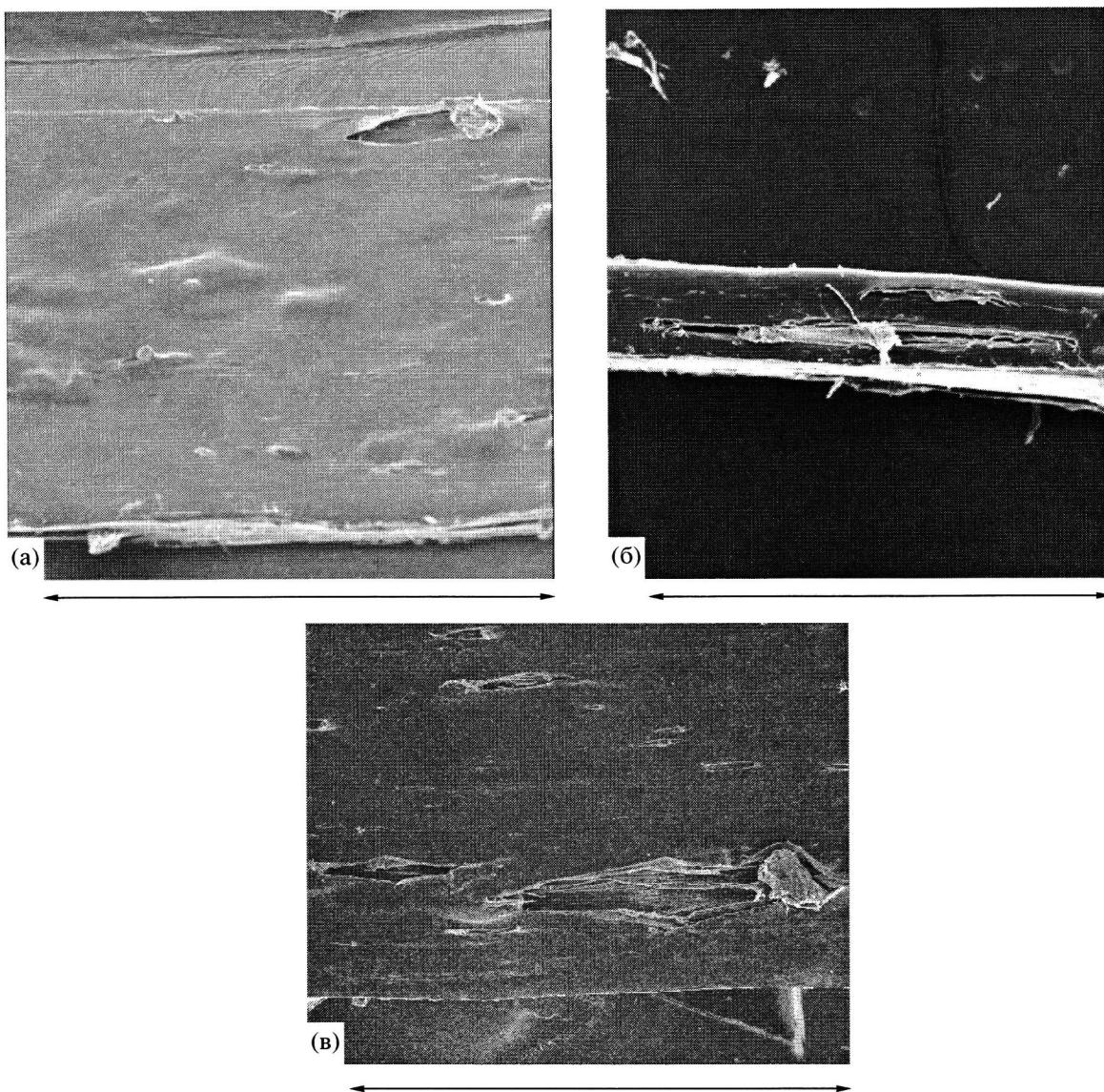


Рис. 7. Снимок боковой поверхности образца композита, прокатанного при  $\lambda_{\text{пр}} = 2.2$ . Содержание частиц резины 6 об. %. Стрелка указывает направление деформирования.  $\times 350$ .

ет о том, что часть наполнителя при прокатке, видимо, отслаивается от матричного полимера и выдавливается на поверхность. При последующем растяжении в композите параллельно идут два процесса: одновременное деформирование одних эластичных частиц и отслоение других от матричного полимера. На это указывает крайне неровная поверхность деформированного образца (рис. 8а). При деформации 160–200% на поверхности образуются поры, вызванные разрушением полимера, находящегося над выпотевшими частицами. При этих же значениях вытяжки происходит отслоение деформированного наполнителя от матричного полимера (рис. 8б). Дефекты имеют форму овала. При дальнейшем растяжении происходит как рост существующих пор (увеличение их длины), так и образование новых. При деформации выше 200% на поверхности образца появляются поры алмазного вида. Створки таких дефектов в направлении, перпендикулярном оси вытяжки, формируют угол  $\sim 160^\circ$  (рис. 8в). Разрушение прокатанного композита наблюдается при слиянии алмазных пор или при прорастании одной из них через все сечение образца. Таким образом, при растяжении как исходного, так и прокатанного наполненного ПЭ в нем образуются и растут поры алмазного вида.



**Рис. 8.** Поверхность образца композита, предварительно прокатанного при  $\lambda_{\text{пр}} = 2.2$  и деформированного до 160 (а), 200 (б) и 300 % (в). Стрелка указывает направление деформирования.  $\times 31$  (а), 50 (б) и 35 (в).

Согласно работе [13], непрокатанный композит разрушается путем прорастания пор алмазного вида через все сечение образца при относительно низких деформациях. В непрокатанном ПЭ, содержащем 1.7 об. % частиц, опасные дефекты образуются при формировании и распространении шейки, деформация в которой достигает 350%. Разрыв происходит на стадии роста шейки. При концентрации наполнителя 6 об. % материал разрушается еще раньше, на стадии формирования шейки. Развитие алмазной трещины препятствует ее распространению.

Как описано выше, в композите, содержащем 6 об. % частиц резины и прокатанном до  $\lambda_{\text{пр}} = 2.2$ ,

опасные поры образуются при  $\varepsilon > 200\%$ , т.е. на стадии деформационного упрочнения наполненного полимера. При этом истинная деформация образца, равная произведению степени прокатки на степень растяжения, превышает 440%. Полученное значение больше величины деформации образования алмазных пор в непрокатанном композите, что указывает на изменение условий их появления.

Разрыв исходного и прокатанного композитов происходит путем прорастания алмазных пор через все сечение образцов. Деформация при разрыве прокатанного композита превышает 300%, а непрокатанного не достигает 40%. Данные об-

стоятельства указывают на то, что прокатка композита или, другими словами, его предварительное ориентирование изменяет не только условия формирования алмазных пор, но и существенно уменьшает скорость их роста. Как следствие, увеличивается деформативность композита.

Таким образом, поведение алмазных пор в прокатанном композите кардинально отличается от их поведения в исходном материале. Учитывая, что развитие указанного дефекта определяет поведение композита, можно полагать, что изменение условий образования и роста пор алмазного вида обусловливают разницу в деформационном поведении прокатанных и непрокатанных композитов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Павлов В.В., Власов С.В., Кулезнев В.Н., Герасимов В.И., Иванов Н.В. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 8. С. 1609.
2. Каган Д.Ф., Гуль В.Е., Самарина Л.Д. Многослойные и комбинированные пленочные материалы. М.: Химия, 1989.
3. Bartczak Z. // J. Appl. Polym. Sci. 2002. V. 86. № 6. P. 1396.
4. Мэнсон Дж., Сперлинг Л. Полимерные смеси и композиты. М.: Химия, 1979.
5. Никитин Ю.В., Шляхова Т.Г. // Пласт. массы. 1983. № 5. С. 37.
6. Никитин Ю.В., Шляхова Т.Г., Бурдейная Т.А., Щербак В.В. // Пласт. массы. 1986. № 8. С. 30.
7. Krause S.J., Hosford W.F. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1989. V. 27. № 9. P.1867.
8. Серенко О.А., Гончарук Г.П., Авинкин В.С., Кечекьян А.С., Баженов С.Л. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 8. С. 1399.
9. Bartczak Z., Moawiee J., Galeski A. // J. Appl. Polym. Sci. 2002. V. 86. № 6. P. 1405.
10. Sauer J.A. // Polym. Eng Sci. 1977. V. 17. № 3. P. 150.
11. Серенко О.А., Гончарук Г.П., Баженов С.Л. // Докл. РАН. 2002. Т. 387. № 3. С. 329.
12. Smith T.L. // Trans. Soc. Rheol. 1959. V. 3. P.113.
13. Серенко О.А., Насруллаев И.Н., Баженов С.Л. // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 5. С. 759.

#### Effect of Rolling on Mechanical Properties of a Polyethylene–Rubber Composite

O. A. Serenko\*, A. V. Efimov\*\*, I. N. Nasrullaev\*\*\*, E. S. Obolonkova\*,  
A. L. Volynskii\*\*, and S. L. Bazhenov\*

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

\*\*Faculty of Chemistry, Moscow State University,  
Leninskie gory, Moscow, 119992 Russia

\*\*\*Moscow State Pedagogical University,  
ul. Malaya Pirogovskaya 1, Moscow, 119992 Russia

**Abstract**—The effect of rolling on the mechanical properties of a medium-density PE filled with rubber particles was studied. As a result of rolling, the as-treated composite sample is characterized by a higher ultimate strain. This trend makes it possible to prevent the brittle fracture of the material which is typical for an untreated filled PE. Upon rolling, the propagation of diamond-shaped pores is suppressed, whereas, the propagation of diamond cracks in the untreated composite leads to its fracture at low tensile strains.