

УДК 541.64:539.3

ВЛИЯНИЕ МЕЖФАЗНОЙ АДГЕЗИИ НА ДЕФОРМАЦИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ И ЭНЕРГИЮ РАЗРУШЕНИЯ ДИСПЕРСНО НАПОЛНЕННОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА¹

© 2003 г. И. Л. Дубникова*, С. М. Березина*, В. Г. Ошмян*, В. Н. Кулезнев**

*Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук
119991 Москва, ул. Косягина, 4

**Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова
119571 Москва, пр. Вернадского, 86

Поступила в редакцию 10.12.2002 г.
Принята в печать 24.04.2003 г.

Исследовано влияние содержания жестких включений и межфазной адгезии на энергию разрушения композиций ПП-стеклосфера. Усиления межфазной адгезии достигали как за счет добавления маленированного ПП, так и вследствие уменьшения размера включений. При квазистатическом растяжении энергия разрушения наполненного полимера снижается с ростом содержания включений и с увеличением адгезии. Затруднение микропроцессов адгезионного разрушения приводит к вязкохрупкому переходу при низких наполнениях. Ударная вязкость композиций со слабой адгезией экстремально изменяется с увеличением содержания включений, и в диапазоне наполнений 10–15 об. % наблюдается возрастание энергии разрушения. Показано, что повышение сопротивления развитию трещины в случае облегченного отслаивания жестких частиц связано с инициированием пор и диссипацией энергии на локальное пластическое течение на стадии инициирования трещины. Сохранение связанных включений с матрицей при нагружении снижает энергию разрушения наполненного полимера. Предложена модель для оценки вязкости разрушения наполненных полимеров, учитывающая влияние напряжения отслоения включений на процесс диссипации энергии при высокоскоростном нагружении.

ВВЕДЕНИЕ

Традиционный способ повышения ударной вязкости аморфно-кристаллических полимеров (ПЭВП, ПП) – введение в полимер дисперсной эластомерной фазы. Недостатком этого способа является снижение модуля упругости материала. В связи с данной проблемой в последние годы заметно возрастает интерес к изучению возможностей увеличения энергии разрушения полимеров при введении жестких включений [1–9].

Особенности механического поведения пластичных полимеров в присутствии жесткой дисперсной фазы обусловлены протеканием микропроцессов адгезионного разрушения на границе раздела фаз и инициированием микропор в окрестности частиц [7, 8, 10–18]. При квазистатическом растяжении предельные деформации ϵ_p и прочность при разрушении σ_p снижаются с увеличением объемного содержания частиц Φ , соответственно энергия разрушения полимеров при наполнении падает [3, 8, 10–15]. Повышение адгезии приводит к более резкому снижению ϵ_p и к охрупчиванию материала [14, 15, 18, 19, 21].

Влияние жестких включений на энергию разрушения полимеров при высоких скоростях нагружения менее однозначно. При ударном нагружении частично кристаллические полимеры характеризуются низким сопротивлением росту трещины и разрушаются практически хрупко. При введении дисперсных наполнителей в ПЭВП и ПП наблюдались разные эффекты – снижение

¹Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 01-03-32043 и 03-03-32018).

E-mail: ild@chph.ras.ru (Дубникова Ирина Леонидовна).

вязкости разрушения [6, 10], экстремальная зависимость вязкости разрушения наполненных полимеров от содержания жестких включений [1–3, 7, 8, 22–25] и даже хрупковязкий переход с ростом Φ [3, 8]. Анализ литературных данных показывает, что характер изменения энергии разрушения наполненных полимеров с увеличением Φ зависит от свойств матричного полимера [2], размера частиц [1–3, 7–9], их поверхностной обработки и адгезионного взаимодействия [1, 2, 7, 8, 18, 22–25]. Разработка подходов к повышению ударной вязкости полимеров за счет введения жестких включений требует более глубокого анализа влияния этих факторов на микромеханизмы деформирования и разрушения при высокоскоростном нагружении.

Микромеханизмы повышения ударной вязкости полимеров в присутствии эластомерной фазы и переход от хрупкого к вязкому разрушению связывают с кавитацией эластомерных частиц и локальным пластическим течением матрицы в окрестности образующихся микропор [26–29]. Роль жестких частиц и, в частности, влияние межфазной адгезии на энергию разрушения наполненного полимера менее исследованы. Так, по мнению авторов [1, 2], возрастанию энергии разрушения композита способствует адгезионное взаимодействие между фазами. Другие авторы [3, 6–8, 22, 29], напротив, связывают увеличение энергии разрушения с отслоением частиц и возникновением микропор. Реализацию хрупковязкого перехода объясняют как возрастанием локальной пластичности полимера у вершины надреза в результате возникновения пор [22], так и уменьшением толщины полимерных прослоек между частицами до критической величины [1–3, 6, 8–9, 29] (в соответствии с критерием Wu [30], предложенным для объяснения хрупковязкого перехода в композициях с эластомерными включениями).

Цель настоящей работы состояла в исследовании влияния содержания жестких включений и межфазной адгезии на деформационное поведение и вязкость разрушения композиций ПП–стеклосферический наполнитель при квазистатическом и ударном нагружении. Усиления взаимодействия между фазами достигали как химическим способом (путем добавления малеинированного ПП), так и за счет уменьшения диаметра включений d . Использовали стеклосфера (СС) со сред-

ним диаметром частиц $\bar{d} = 3.5$ и 0.2 мкм. Ранее [31] было показано, что величина $\bar{d} = 0.2$ мкм близка к критическому размеру включений, ниже которого напряжение отслоения стеклосфер $\sigma_{\text{отс}}$ превышает предел текучести ПП-матрицы. Предложена модель для оценки вязкости разрушения пластичных материалов, учитывающая влияние микропроцессов адгезионного разрушения на границе раздела фаз на процесс диссипации энергии при высокоскоростном нагружении. Проанализирована корреляция между вязкостью разрушения при ударе и механическими свойствами композиций при квазистатическом растяжении.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Матрицей служил изотактический ПП с $M_w = 6.3 \times 10^5$ и $M_w/M_n = 3.5$ (по данным ГПХ).

В качестве наполнителя использовали сплошные стеклосфера, апратированные аминопропилтриметоксисиланом (0.02 мас. %) (Potters-Ballotini 5000 CP-03), со средним диаметром $\bar{d} = 3.5$ мкм (1–10 мкм) и СС с $\bar{d} = 0.2$ мкм. Для достижения химической адгезии между СС и ПП в композиции добавляли малеинированный ПП, содержащий 0.3 мас. % привитого малеинированного ангидрида. Количество малеинированного ПП составляло 4% от массы наполнителя. В соответствии с размером включений и химической модификацией исследовали три типа композиций: ПП–СС-3 (I), малеинированный ПП–СС-3 (II) и ПП–СС-0.2 (III).

Композиции получали смешением в расплаве на лабораторном двухроторном смесителе в присутствии стеарата кальция (2% от массы наполнителя) и стабилизаторов термоокислительной деструкции. Смешение компонентов осуществляли в течение 10 мин при температуре 190°C и скорости вращения роторов 60 об/мин.

Образцы для испытаний в виде пластин толщиной 0.5 мм готовили прессованием при 190°C и давлении 10 МПа с последующим охлаждением под давлением со скоростью 16 град/мин.

Испытания на растяжение образцов в форме лопаток проводили на испытательной машине

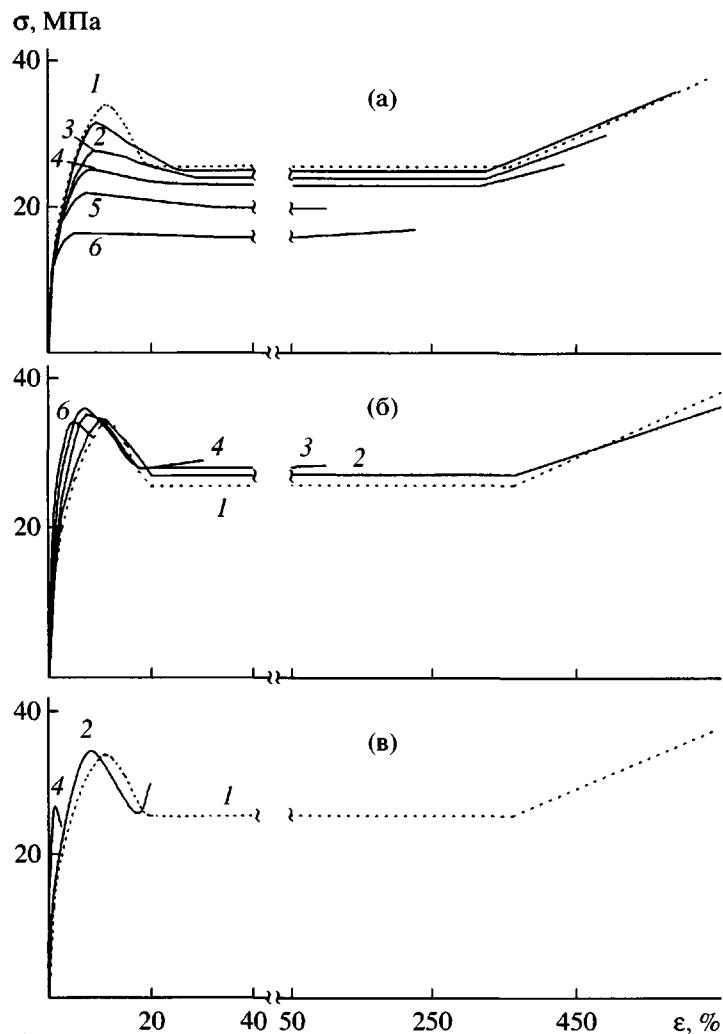


Рис. 1. Диаграммы растяжения для композиций I (а), II (б) и III (в) при $\Phi = 0$ (1), 5 (2), 10 (3), 15 (4), 23 (5) и 30 об. % (6).

“Инстрон-1122” при комнатной температуре и относительной скорости деформирования 0.67 мин^{-1} .

Микроструктуру деформированных образцов и микродеформационные процессы исследовали методом электронной микроскопии на сканирующем электронном микроскопе Jeol JSM-35.

Испытания на удар осуществляли при комнатной температуре на образцах с надрезом по Изоду и в режиме трехточечного изгиба. Ударные испытания по Изоду выполняли при скорости нагружения 2.9 м/с на блочных образцах размером $80 \times 10 \times 4$ (мм), а испытания в режиме трехточечного изгиба – при скорости нагружения 2.6 м/с на блочных образцах размером $40 \times 6 \times 4$ (мм). В обоих случаях образцы имели V-образный надрез с радиусом закругления 0.25 и глубиной 1.5 (мм).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние микропроцессов адгезионного разрушения на деформационное поведение наполненного ПП при квазистатическом растяжении

Влияние состава композиций на механизм пластического течения и разрушения. На рис. 1 показано влияние содержания наполнителя на характер диаграмм растяжения для композиций I–III.

Полученные концентрационные зависимости модуля упругости E для трех исследованных систем даны на рис. 2. Модуль упругости возрастает с увеличением Φ , при этом значения E для композиций II и III близки к соответствующим значениям для композиции I. Приведенные данные свидетельствуют о слабом влиянии межфазной адгезии

на поведение дисперсно наполненного ПП в области линейной упругости.

С другой стороны, закономерности пластического деформирования существенно зависят от состава композиций (рис. 1). В системе I способность к формированию и стабильному развитию шейки с последующим деформационным упрочнением сохраняется до $\Phi = 15$ об. % (рис. 1а, кривые 1–4). При $\Phi > 20$ об. % пик текучести вырождается и механизм пластического течения изменяется от неоднородного деформирования с образованием шейки к макрооднородному течению при незначительном уменьшении поперечного сечения образца. Пластическое деформирование происходит во множественных диффузных зонах, визуально наблюдающихся в виде поперечных полос побеления. При деформировании с образованием шейки и упрочнением предельные деформации ε_p уменьшаются с повышением содержания наполнителя. При переходе к макрооднородному деформированию в определенном диапазоне Φ значения ε_p даже возрастают (кривые 5, 6).

В системе II образование шейки с последующим ориентационным упрочнением реализуется лишь при низких наполнениях (до 8 об. %). (рис. 1б, кривая 2). Шейка развивается нестабильно с повышением напряжения. При больших значениях Φ разрыв образца происходит на начальной стадии формирования шейки или в ходе ее распространения, в связи с чем ε_p снижается очень резко (кривые 3, 4). При $\Phi = 30$ об. % материал разрушается квазихрупко в области упругих деформаций до достижения макроскопического предела текучести (кривая 6). Композиции, содержащие наиболее мелкие частицы ($d = 0.2$ мкм), разрушаются при низких ε_p на начальной стадии формирования шейки уже при $\Phi = 5$ об. % (рис. 1в).

Характерные особенности микропроцессов разрушения и пластического течения в зависимости от состава композиций. На рис. 3–5 приведены микрофотографии различных участков поверхности деформированных образцов, иллюстрирующие характерные особенности микропроцессов адгезионного разрушения и пластического течения при разных составах композиций. Из рис. 3 видно, что в композициях I частицы дисперской фазы инициируют образование микропор. Это свидетельствует о слабом межфазном взаимодействии. Отслоение частиц предшествует началу макроскопического пластического течения (рис. 3а). В окрестности пор развивается пластическая деформация и инициируются микропористые полосы типа крейзов. При $\Phi < 20$ об. % на начальной стадии нагружения (до достижения предела текучести) материал деформируется однородно, и пластическая деформация происходит внутри таких диффузных микрозон (рис. 3б) вплоть до образования макрошнейки. Внутри шейки поры распределены однородно и пластически деформированы в соответствии со степенью вытяжки полимера в шейке (рис. 3в). При $\Phi > 20$ об. % большая часть частиц инициирует образование микропор и локальных зон пластического течения, ориентированных под углом к направлению приложения нагрузки (рис. 3г). Макрооднородное деформирование характеризуется высокой плотностью микрозон пластического течения, образующихся по всему объему образца (рис. 3г). На микроуровне деформирование протекает неоднородно в результате пластической вытяжки полимерных прослоек между порами внутри локальных крейзоподобных зон (рис. 3д). Ранее переход к макрооднородному деформированию в крейзоподобных зонах с ростом Φ наблюдался нами в композициях ПП–Al(OH)₃ [14, 15, 31, 32].

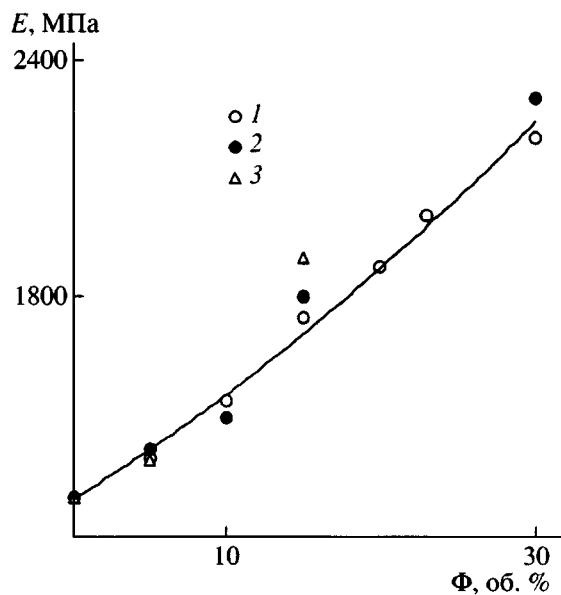


Рис. 2. Концентрационные зависимости модуля упругости при растяжении для композиций I (1), II (2) и III (3).

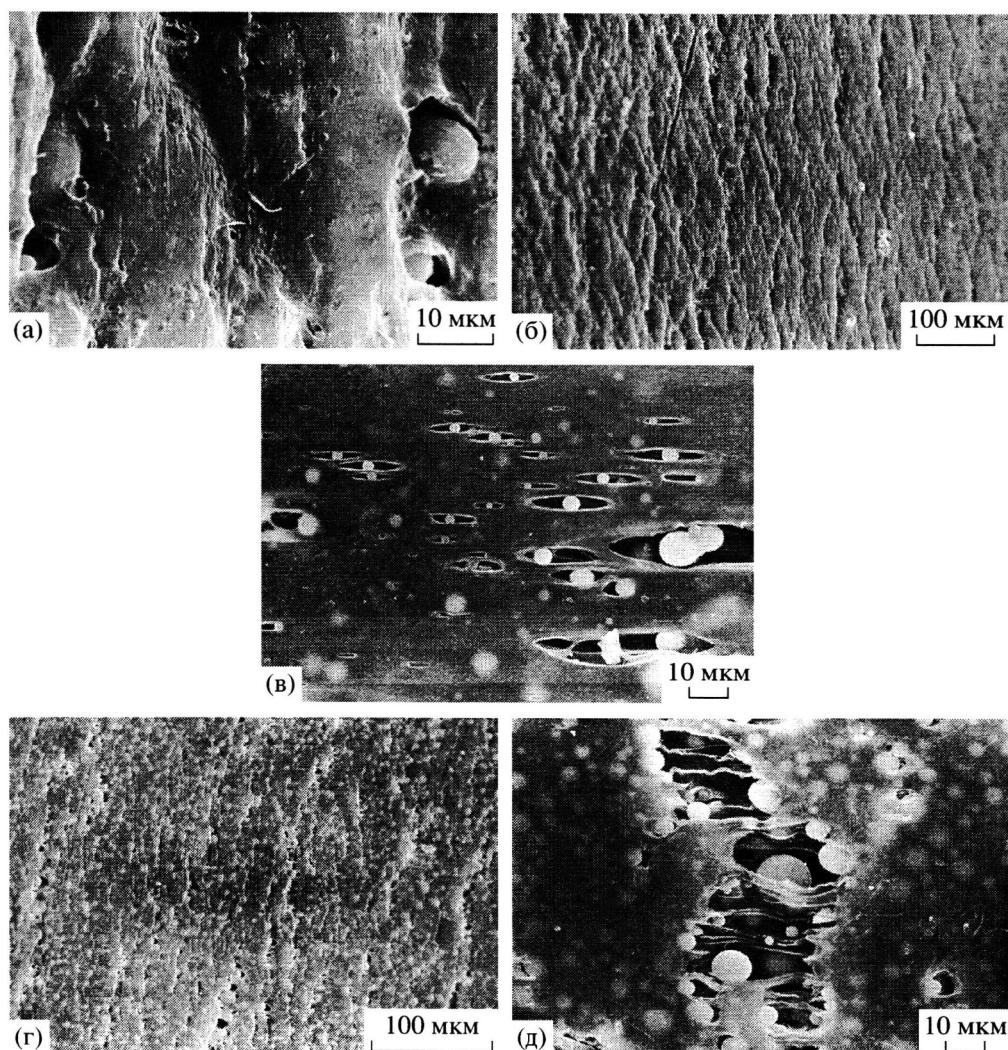


Рис. 3. Микрофотографии поверхности деформированных образцов композиций I с $\Phi = 10$ (а–в) и 30 об. % (г, д): а – микропористые зоны в упругодеформированной области; б – крейзоподобные зоны в области перехода в шейку; в – область шейки; г – крейзоподобные зоны при макрооднородном деформировании; д – структура индивидуальной крейзоподобной зоны. Направление растяжения горизонтальное.

В композициях II образуются лишь единичные микропоры (рис. 4а). Инициирование пор связано с развитием локальных пластических деформаций в полимере и происходит вследствие адгезионного и когезионного микроразрушений в окрестности включений. При $\Phi = 10$ об. % концентрация микрозон течения в области перехода в шейку значительно меньше, чем в системе I, и граница переходной области является более резкой (рис. 4б). В области шейки вследствие высокой степени вытяжки полимера большинство частиц оказываются отслоенными (рис. 4в). С ростом степени наполнения число образующихся зон течения уменьшается. Пластическая деформация локализована в редких узких зонах и не затрагивает

основной части полимера. При $\Phi = 30$ об. % течение сосредоточено в узкой зоне. В результате в ней формируются микротрешины, обуславливающие квазихрупкий характер разрушения. Из рис. 4г, 4д видно, что разрушение имеет преимущественно когезионный характер и не сопровождается межфазным расслоением.

В системе III уже при $\Phi = 5$ об. % пластическое течение ограничивается случайной узкой областью (рис. 5а), где происходит отслоение включений (рис. 5б). Эта область имеет резко выраженные границы, и вне ее пределов протекания микропроцессов адгезионного разрушения не наблюдается.

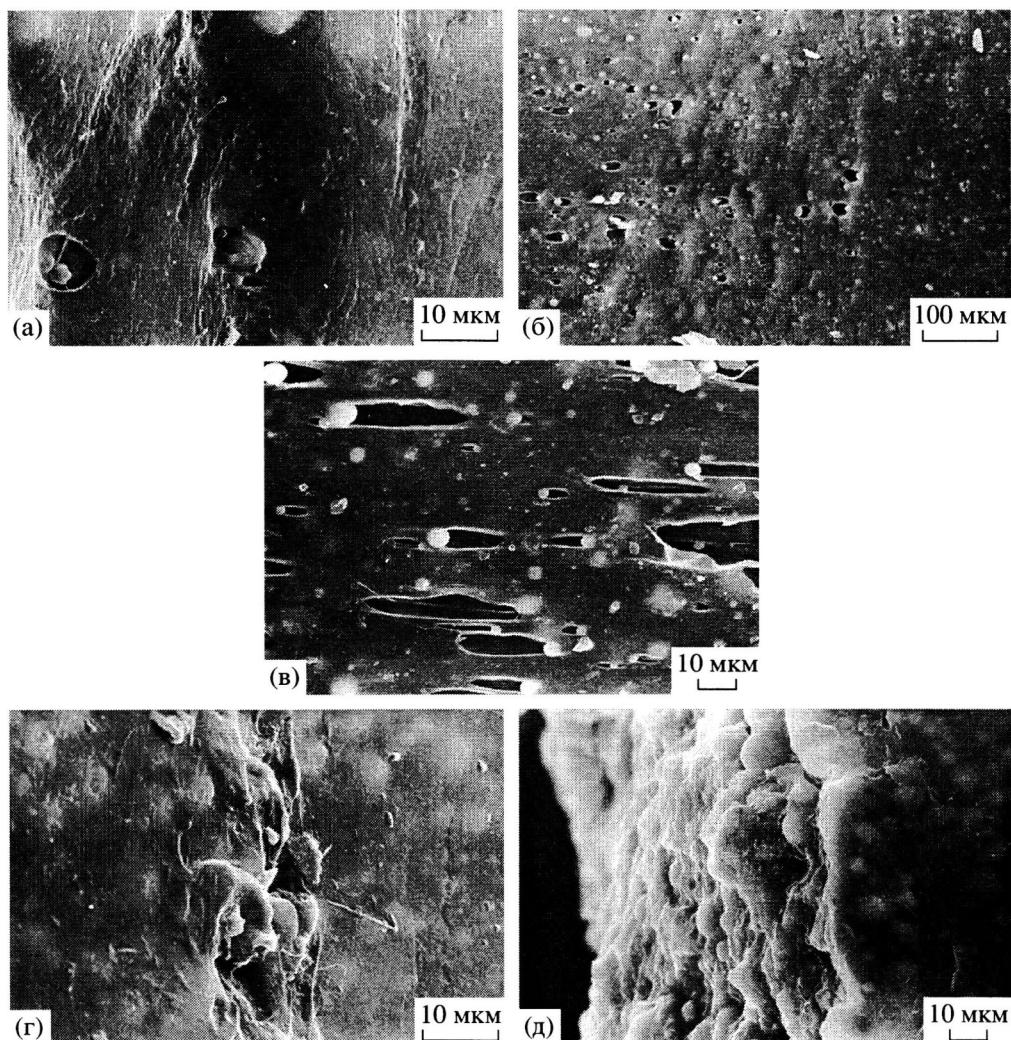


Рис. 4. Микрофотографии поверхности деформированных образцов композиций II с $\Phi = 10$ (а–в) и 30 об. % (г, д): а – микропористые зоны в упругодеформированной области; б – крейзоподобные зоны в области перехода в шейку; в – область шейки; г – зарождающаяся микротрещина; д – область разрушения. Направление растяжения горизонтальное.

Влияние адгезии на вязкохрупкий переход. На рис. 6 приведены концентрационные зависимости ε_p для трех типов композиций. Видно, что затруднение отслоения жестких включений при растяжении снижает способность наполненного полимера к высоким пластическим деформациям и приводит к переходу от вязкого к хрупкому разрушению материала при низких Φ . Наиболее низкое содержание наполнителя, соответствующее вязкохрупкому переходу, характерно для композиций с размером частиц менее критического (кривая 3).

Наблюдаемые закономерности изменения деформационных свойств наполненных полимеров связаны с различным характером влияния адгезии на их прочностные характеристики (табл. 1). На рис. 7 представлены концентрационные зависимости предела упругости σ_s (напряжения отклонения диаграммы σ – ε от линейности), предела текучести σ_t , напряжения распространения шейки σ_w и прочности при вязком разрушении σ_p для систем I и II. В системе I значения σ_s , σ_t и σ_w (кривые 1, 2, 3) снижаются с ростом Φ вследствие увеличения концентрации образующихся микропор. При Φ , близком к 15–20 об. %, значения σ_t и σ_w сближаются, что и служит условием перехода к макрооднородному деформированию при слабой адгезии. Напротив, в системе II величины σ_s , σ_t и σ_w (кривые 1', 2', 3') слабо повышаются с ростом Φ , т.е. затруднение отслоения ограничивает раз-

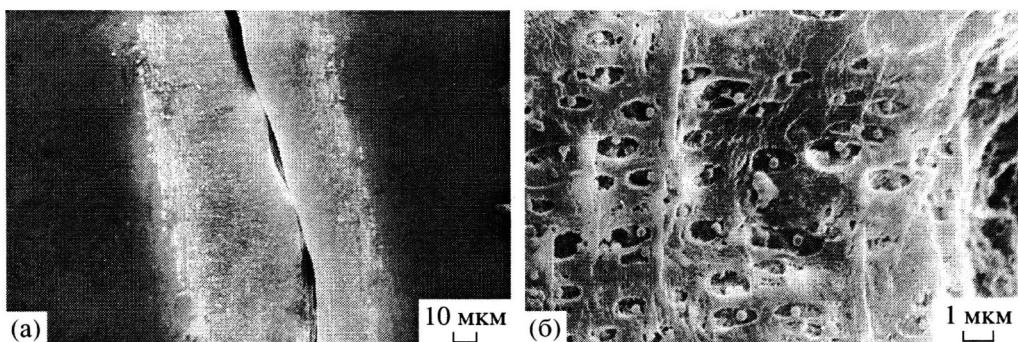


Рис. 5. Микрофотографии зоны отслоения включений на поверхности деформированного образца композиции III с $\Phi = 5$ об. %. (а, б). Направление растяжения горизонтальное.

вление пластического течения. Следствием сохранения связности частиц с матрицей вне зоны течения является увеличение предела текучести и повышение неоднородности деформирования материала на стадии инициации пластического течения. В то же время предельная прочность при вязком разрушении в обеих системах одинаково снижается с наполнением, поскольку при высоких степенях вытяжки основная масса частиц отслаивается и концентрация пор увеличивается (кривая 4). Повышение σ_t и σ_w с ростом Φ при одновременном снижении σ_p обусловливает нестабильное развитие шейки в системе II и переход от вязкого к квазихрупкому механизму разрушения в результате реализации условия $\sigma_p < \sigma_t$ [33] при низких наполнениях.

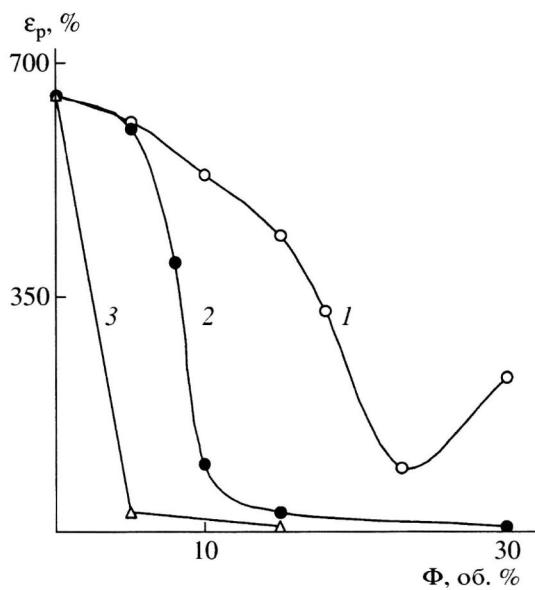


Рис. 6. Зависимости ϵ_p от Φ для композиций I (1), II (2) и III (3).

Из полученных данных следует, что влияние адгезионного взаимодействия между включениями и полимером на энергию разрушения наполненного полимера при квазистатическом нагружении сопряжено с его влиянием на механизмы пластического течения и разрушения. Облегченное отслоение включений и увеличение концентрации пор с ростом Φ приводит к макрооднородному пластическому течению, что предотвращает хрупкое разрушение материала. Затруднение микропроцессов адгезионного разрушения до начала макроскопического течения ведет к вязкохрупкому переходу и более резкому снижению

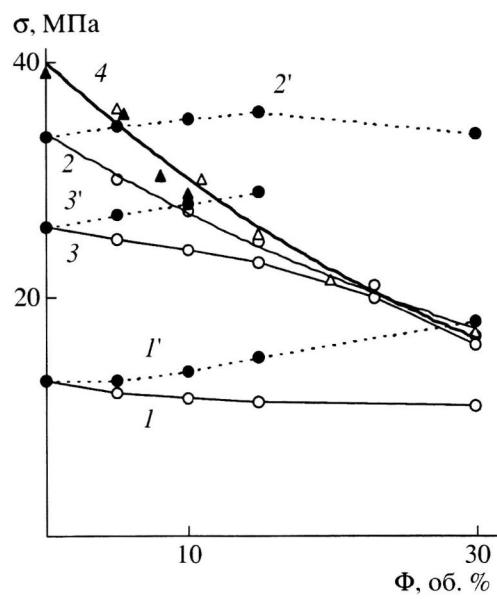


Рис. 7. Зависимости σ_s (1, 1'), σ_t (2, 2') и σ_w (3, 3') от объемного содержания наполнителя для систем I (1–3) и II (1'–3'). Кривая 4 – зависимость σ_p от Φ для систем I (светлые треугольники) и II (темные).

Таблица 1. Влияние состава композиций ПП–стеклосфера на их механические свойства при квазистатическом растяжении

Материал	Φ , об. %	E , МПа	σ_3 , МПа	ε_r , %	σ_t , МПа	ε_w , %	σ_w , МПа	ε_p , %	σ_p , МПа
I	0	1300	13	11	33.6	20	26	650	38
	5	1400	12	9	31.2	25	25	600	36
	10	1540	11.5	8.2	27.4	28	24	500	30
	15	1800	11.5	7	24.8	30	23	440	26
	20	1870	11	5.5	23.7	33	21	130	21.5
	30	2100	11	5.6	16.8	38	16.1	230*	17.1
II	5	1420	13.1	8.7	34.5	21	27	600	36
	8	1400	13.8	8.5	35.1	21	27.5	470	30
	10	1490	13.8	7.2	35.8	19	28	100	28.2
	15	1800	14	6.5	35	18	29**	30	30
	30	2250	19	4***	—	—	—	7***	34***
III	5	1395	15	8.7	34.3	—	26**	20	32
	15	1895	14	4***	—	—	—	7***	26.5***

* Макрооднородное деформирование образца.

** Значения σ_w приведены для образцов, в которых до разрушения наблюдалась начальная стадия формирования шейки.

*** Хрупкое разрушение образца.

энергии разрушения наполненных полимеров с высокой межфазной адгезией.

Влияние адгезии на ударную вязкость наполненного ПП

На рис. 8 приведены зависимости относительной ударной вязкости композиций A от содержания наполнителя для систем I–III. Как видно, в системах I и II, для которых $d = 3.5$ мкм, ударная вязкость экстремально изменяется с увеличением содержания включений. В диапазоне Φ до 10–15 об. % ударная вязкость возрастает по отношению к таковой для исходного ПП. Максимальное увеличение A в системе I (кривая 1) составляет 70%, а в системе II – около 30% (кривая 2). В случае композиции III, содержащей мелкие частицы наполнителя, ударная вязкость падает с ростом Φ (кривая 3).

Электронно-микроскопический анализ поверхностей разрушения образцов после ударных испытаний показал, что в системе I при всех наполнениях происходит отслоение основной массы частиц, и распространение трещины сопровождается адгезионным разрушением по всей поверхности (рис. 9). У вершины надреза образуется зона пластического течения полимера с порами (рис. 9а). В остальной области поверхность разру-

шения характеризуется множественными диффузными участками побеления, указывающими на локальную пластическую деформацию полимера в зоне прорастания трещины (рис. 9б). В образцах композиций II микропроцессы адгезионного разрушения протекают лишь в узкой области у вершины надреза (рис. 9в). В области отслоений формируется ограниченная зона пластичности. Размер этой зоны незначителен (200–400 мкм) и проходит через максимум при $\Phi = 15$ об. %. В остальной об-

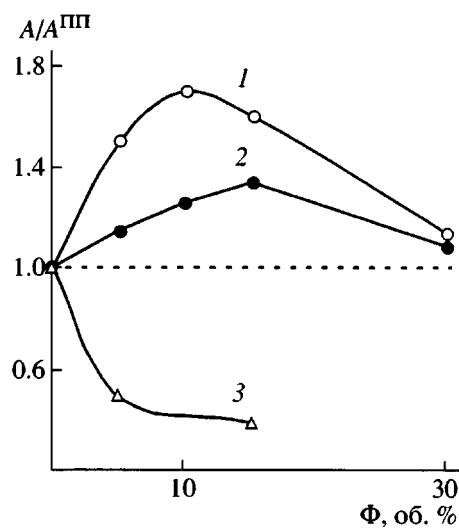


Рис. 8. Зависимости относительной ударной вязкости от Φ для композиций I (1), II (2) и III (3).

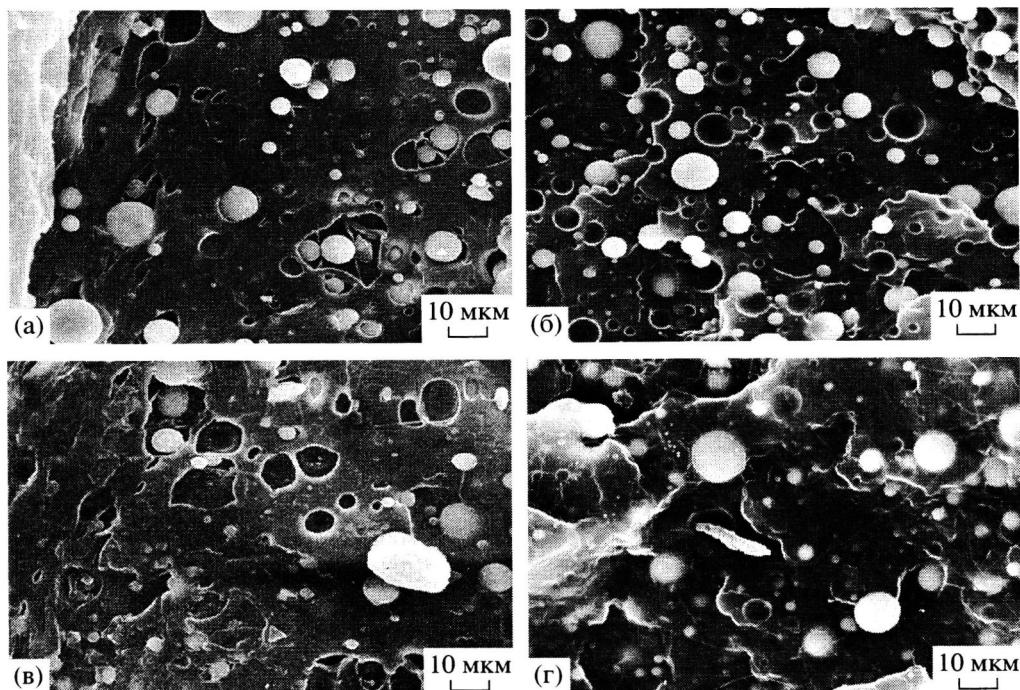


Рис. 9. Фрактограммы поверхности разрушения образцов композиций I (а, б) и II (в, г) с $\Phi = 10$ об. %. Область поверхности разрушения: а, в – вблизи надреза, б, г – на расстоянии 1 мм от надреза. Направление роста трещины слева направо.

ласти разрушения сохраняется связанность частиц с матрицей (рис. 9г), и разрушение происходит преимущественно когезионно. В композициях III включения не отслаиваются и образования зоны пластичности не наблюдается даже у вершины надреза. В процессе роста трещины включения также остаются связанными с матрицей и разрушение материала полностью когезионное (рис. 10). Таким образом, фрактографический анализ показывает, что, если распространение

трещины не сопровождается межфазным расследением, то наполненные полимеры (композиции II и III) разрушаются хрупко, как и исходный ПП. Если отслоение включений облегчено и инициирование пор предшествует разрушению, то при высокоскоростном нагружении реализуется механизм квазихрупкого (т.е. локально пластического) разрушения наполненных полимеров (композиции I).

Анализ осциллограмм ударного импульса показал существенное влияние адгезии на деформационное поведение композиций. На рис. 11 приведены осциллограммы ударного импульса в координатах нагрузка–время для исходного ПП (кривая 1) и композиций II (кривая 2) и I (кривая 3) с $\Phi = 15$ об. %. Эта область Φ характеризуется максимальным возрастанием ударной вязкости композиций. Для исходного ПП и композиции II характерны близкие значения деформации на стадии инициирования трещины L_i (до максимального значения нагрузки) (табл. 2). Характер диаграмм для обеих систем соответствует хрупкому разрушению. Иначе говоря, в случае затрудненного образования пор присутствие жестких включений не облегчает диссипацию энергии на пластическое течение при высокоскорост-

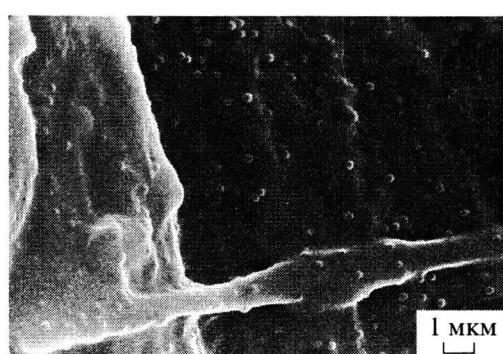


Рис. 10. Фрактограмма поверхности разрушения образца композиции III с $\Phi = 5$ об. % вблизи надреза. Направление роста трещины слева направо.

ном нагружении. Незначительное повышение энергии разрушения системы II по сравнению с исходным ПП обусловлено более высокими значениями напряжений на стадиях инициирования и роста трещины (α , значит, и σ_{\max}) для наполненного ПП с высокой адгезией (табл. 2).

С другой стороны, в композите I заметно развитие неупругих деформаций в ходе нагружения, сопровождающееся возрастанием деформации на стадии инициирования трещины (рис. 11, кривая 3; табл. 2). Как следствие, в этой системе достигаются более высокие значения разрушающего напряжения и энергий, затраченных на инициирование и рост трещины, а соответственно, и полной энергии разрушения материала (табл. 2). Развитие локальных пластических деформаций в процессе распространения трещины обусловливает квазихрупкий механизм разрушения, что согласуется с данными фрактографического анализа.

Таким образом, полученные результаты показывают, что в композициях с жесткими включениями протекание микропроцессов адгезионного разрушения может повышать сопротивление инициированию и росту трещины за счет образования пор и развития локального пластического течения. Облегчение диссипации энергии в результате порообразования способствует эффекту повышения энергии разрушения наполненного полимера в определенном диапазоне Φ .

Корреляция между деформационным поведением композиций при низкой и высокой скоростях нагружения

Анализ полученных результатов показывает, что для наполненного ПП характер изменения ударной вязкости с увеличением содержания включений коррелирует со снижением способности к высоким пластическим деформациям при квазистатическом растяжении (характеризуемой ε_p) только в случае системы III (рис. 6, кривая 3 и

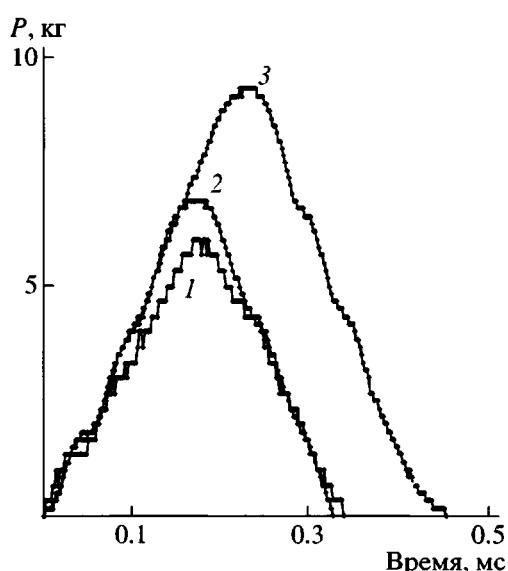


Рис. 11. Осциллограммы ударного импульса для исходного ПП (1) и композиций II (2) и I (3) при $\Phi = 15$ об. %.

рис. 8, кривая 3). В этой системе наиболее затруднено протекание микропроцессов адгезионного разрушения, и при ударном нагружении материал разрушается хрупко, как и исходный ПП.

Однако, если при ударном нагружении имеет место адгезионное разрушение и материал разрушается квазихрупко, то изменение ударной вязкости с ростом Φ не согласуется с изменением ε_p . Ударная вязкость меняется экстремально и в диапазоне Φ до 10–15 об. % возрастает по сравнению с ударной вязкостью исходного ПП (рис. 8, кривые 1 и 2), в то время как ε_p снижается (рис. 6, кривые 1 и 2). Наблюдаемый характер изменения ударной вязкости композиций скорее коррелирует с закономерностями их поведения при растяжении на начальной стадии однородного деформирования (до локализации течения). Диаграммы $\sigma-\varepsilon$ для композиций I характеризуются наиболее слабым уменьшением деформации при пределе текучести ε_t с ростом Φ (по сравнению с двумя

Таблица 2. Влияние состава композиций ПП–стеклосфера на параметры разрушения при ударных испытаниях в режиме трехточечного изгиба

Материал	Φ , об. %	P_{\max} , кг	σ_{\max} , МПа	A , кДж/м ²	L_u , мм	A_u , кДж/м ²	$A^*/A^{ПП}$
ПП	0	5.98	3.23	1.51	0.47	0.72	1
II	15	6.8	4.17	1.97	0.47	0.98	1.3
I	15	9.1	4.83	2.8	0.62	1.49	1.85

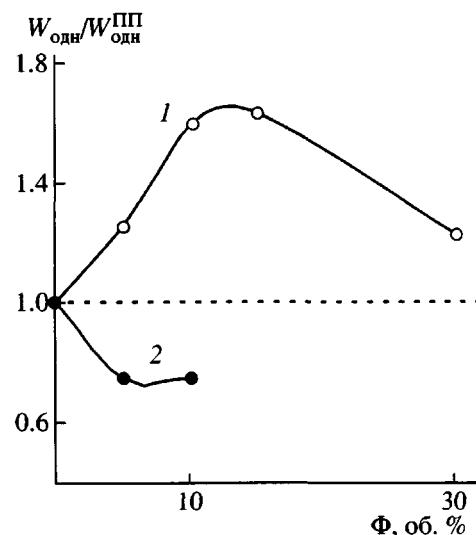


Рис. 12. Зависимости относительной величины $W_{\text{одн.}}$ при растяжении от Φ для композиций I (1) и II (2).

другими системами), увеличением деформации на стадии однородного деформирования образца до начала локализации течения в области шейки $\epsilon_{\text{ш}}$ и уширением пика текучести по сравнению с соответствующими значениями исходного ПП (табл. 1).

Наблюдаемое повышение способности композиций к однородному деформированию связано с увеличением концентрации микропористых зон течения, образующихся на начальной стадии нагружения, с ростом Φ . В результате увеличения $\epsilon_{\text{ш}}$ и снижения σ_t энергия, поглощенная на начальной стадии однородного деформирования (соответствующая площади под кривой $\sigma-\epsilon$ до начала локализации течения) $W_{\text{одн.}}$, экстремально изменяется с повышением Φ (рис. 12). Из этих данных видно, что в случае облегченного отслоения включений существует корреляция между энергией, диссирированной на начальной стадии однородного деформирования при квазистатическом растяжении, и энергией разрушения наполненного полимера при ударе (рис. 8).

Напротив, в системе II увеличение содержания включений сопровождается резким снижением $\epsilon_{\text{ш}}$ и сужением пика текучести (табл. 1), что указывает на более локальное развитие пластических деформаций в результате сохранения связности основной массы частиц. Наблюдаемое незначительное увеличение ударной вязкости компози-

ций в диапазоне $\Phi = 0-15$ об. % (рис. 8, кривая 2; табл. 2), по-видимому, связано с повышением σ_t и σ_p по мере увеличения адгезии (табл. 1).

Полученные данные показывают, что в случае облегченного отслоения частиц возрастание ударной вязкости в определенном диапазоне содержания жестких включений согласуется с повышением способности наполненного полимера к однородному деформированию при квазистатическом растяжении.

Оценка вязкости разрушения композита в зависимости от степени наполнения в различных условиях адгезионной связанности

Для оценки влияния содержания жестких включений и адгезии на энергию разрушения наполненных полимеров в настоящем разделе предложена модель, учитывающая влияние межфазного расслоения на процесс диссипации энергии при высокоскоростном нагружении. В качестве варьируемого параметра, ответственного за интенсивность протекания микропроцессов адгезионного разрушения в ходе нагружения, использовалось отношение предела текучести матрицы к величине напряжения отслоения включений $\sigma_t^m/\sigma_{\text{отс}}$.

При оценке ударной вязкости композитного образца с надрезом предполагалось, что энергия разрушения A образца пропорциональна энергии, достаточной для начала роста трещины. Модель основана на допущении о прямолинейном развитии трещины внутри зоны, в которой предварительно произошло межфазное расслоение.

Согласно классическим подходам механики разрушения [34-36], условие развития дефекта определяется достаточностью высвобождаемой упругой энергии dU_s для формирования новой поверхности и развития пластического течения вблизи вершины надреза:

$$dU_s = dU_n + dU_t, \quad (1)$$

где dU_n – энергия, расходуемая на формирование новой поверхности, а dU_t – энергия, расходуемая на пластическое течение; предполагается, что вклад энергии межфазного расслоения в баланс (1) незначителен по сравнению с другими входящими в него величинами.

Если зона пластического течения ограничена узкой областью у вершины надреза, то высвобождаемая энергия может быть оценена на основе линейной механики разрушения как величина, пропорциональная квадрату приложенного напряжения σ и обратно пропорциональная модулю упругости:

$$dU_s \propto \frac{\sigma^2}{E^k} dl \quad (2)$$

(E^k – эффективный модуль Юнга композита, а dl – увеличение длины трещины).

В предположении, что прямолинейная трещина пересекает массив уже образовавшихся пор, энергия формирования новой поверхности может быть оценена как

$$dU_p = \gamma_p(1 - \Phi)dl, \quad (3)$$

поскольку доля полимера в случайном сечении пористого образца составляет $(1 - \Phi)$. Через γ_p здесь обозначена удвоенная плотность поверхностной энергии материала матрицы.

Энергия, диссирированная на пластическое течение, пропорциональна радиусу зоны течения r и объемной доле полимера внутри нее $1 - \Phi$:

$$dU_t = u_t(1 - \Phi)r dl, \quad (4)$$

где u_t – потери энергии на пластическое течение в единице объема материала матрицы. В наполненных полимерах межфазное расслоение инициирует возникновение пор и является условием возрастания интенсивности пластического течения при разрушении [3, 6, 8, 15, 17, 29]. В этой связи объем образующейся зоны пластичности должен определяться отношением предела текучести композита с полностью отслоенными включениями σ_t^k к напряжению отслоения включений σ_{otc} . Соответственно значение r в соотношении (4) может быть оценено из теоретической зависимости σ от расстояния до вершины надреза в упругом материале [34–36] как

$$r \propto \frac{1}{\max^2\{\sigma_{otc}, \sigma_t^k\}} \quad (5)$$

Согласно модели деформирования композита с полностью отслоенными частицами [37], ис-

пользование которой оправдано допущением о распространении трещины в области отслоения включений, значения E^k в соотношении (2), как и σ_t^k в выражении (5), определяются минимальным эффективно нагруженным сечением (площадь которого, отнесенная к площади сечения композита, равна $1 - \alpha\Phi^{2/3}$):

$$E^k = E^{pp}(1 - \alpha\Phi^{2/3}) \quad (6a)$$

$$\sigma_t^k = \sigma_{t,p}^{pp}(1 - \alpha\Phi^{2/3}) \quad (6b)$$

Здесь α – коэффициент, определяемый структурой композита; E^{pp} и $\sigma_{t,p}^{pp}$ – модуль упругости и предел текучести матрицы.

Подстановка соотношений (3) – (5), (6a) и (6b) в энергетический баланс (1) приводит к следующей оценке относительной вязкости разрушения композита:

$$A_{otn} \equiv \frac{A^k}{A^{pp}} = \frac{1 - \Phi}{1 - k \frac{(1 - \alpha\Phi^{2/3})(1 - \Phi)}{\max^2\{\sigma_{otc}, \sigma_t^k\}}} \quad (7)$$

Предполагается, что напряжение отслоения σ_{otc} слабо зависит от степени наполнения. Структурный параметр α принят равным единице. Чрез k обозначен параметр модели, определяемый коэффициентом пропорциональности в соотношении (5), а также величинами γ_p и u_t . Его значение полагалось равным 0.6 и не варьировалось при расчетах в рамках статьи.

На рис. 13 приведены зависимости A_{otn} от Φ , рассчитанные на основе выражения (7) при различных соотношениях $\sigma_t^{pp}/\sigma_{otc}$. Видно, что величина напряжения отслоения включений влияет на характер концентрационных зависимостей относительной вязкости разрушения наполненных полимеров при квазихрупком разрушении.

Зависимости на рис. 13 показывают, что в условиях облегченного отслоения жестких включений ($\sigma_t^{pp}/\sigma_{otc} = 3$) энергия, диссирированная на пластическое течение (4), и, следовательно, вязкость разрушения композита экстремально зависят от Φ (рис. 13, кривая 1). Этот эффект обусловлен конкуренцией между увеличением объема

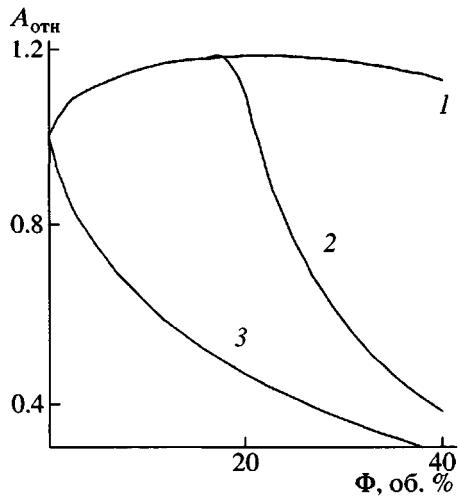


Рис. 13. Расчетные концентрационные зависимости относительной вязкости разрушения дисперсно наполненного композита. $\sigma_t^{\text{пп}} / \sigma_{\text{отс}} = 3$ (1), 1.5 (2) и 1 (3).

области течения в результате снижения σ_t^k и уменьшением содержания полимера внутри нее с ростом Φ . При более высоких значениях $\sigma_{\text{отс}}$ ($\sigma_t^{\text{пп}} / \sigma_{\text{отс}} = 1.5$, рис. 13, кривая 2) в рассматриваемую область степеней наполнения попадает критическое значение Φ_{kp} , при достижении которого σ_t^k сближается с $\sigma_{\text{отс}}$. Выше Φ_{kp} реализуется неравенство $\sigma_{\text{отс}} > \sigma_t^k$, и величина r определяется значением $\sigma_{\text{отс}}$ (5), т.е. область течения сужается. Соответственно при $\Phi > \Phi_{kp}$ эффективность жестких включений с точки зрения повышения вязкости разрушения композита снижается. Если напряжение адгезионного разрушения равно или превышает σ_t^m ($\sigma_t^{\text{пп}} / \sigma_{\text{отс}} = 1$, рис. 13, кривая 3), то условие $\sigma_{\text{отс}} > \sigma_t^k$ реализуется уже при малых Φ . Как следствие, размер r зоны интенсивного пластического течения определяется величиной $\sigma_{\text{отс}}$ и не растет с Φ . В этом случае модель предсказывает падение энергии разрушения композита с повышением содержания жестких включений за счет уменьшения объема текущего полимера.

Как видно, полученные в работе экспериментальные данные по влиянию содержания жестких включений и адгезии на энергию разрушения наполненных полимеров (рис. 7) хорошо согласуют-

ся с результатами расчетов, проведенных в соответствии с предложенной моделью (рис. 13).

ПОДПИСИ К РИСУНКАМ

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fu Q., Wang G., Shen J. // *J. Appl. Polym. Sci.* 1993. V. 49. № 4. P. 673.
2. Fu Q., Wang G. // *J. Appl. Polym. Sci.* 1993. V. 49. № 11. P. 1985.
3. Bartczak Z., Argon A.S., Cohen R.E., Weinberg M. // *Polymer*. 1999. V. 40. № 9. P. 2347.
4. Lee J., Yee A.F. // *Polymer*. 2000. V. 41. № 23. P. 8363.
5. Lee J., Yee A.F. // *Polymer*. 2001. V. 42. № 2. P. 577.
6. Liang J.-Z. // *J. Appl. Polym. Sci.* 2002. V. 83. № 7. P. 1547.
7. Liu Z.H., Kwok K.W., Li R.K.Y., Choy C.L. // *Polymer*. 2002. V. 43. № 8. P. 2501.
8. Thio Y.S., Argon A.S., Cohen R.E., Weinberg M. // *Polymer*. 2002. V. 43. № 13. P. 3661.
9. Chan C.-M., Wu J., Li J.-X., Ying-Kit Cheung // *Polymer*. 2002. V. 43. № 10. P. 2981.
10. Fridrich K., Karsch U.A. // *Fibre Sci. and Technol.* 1983. V. 18. P. 37.
11. Badran B.M., Galeski A., Kryszewski M. // *J. Appl. Polym. Sci.* 1982. V. 27. № 10. P. 3669.
12. Chacko V.P., Farris R.J., Karasz F.E. // *J. Appl. Polym. Sci.* 1983. V. 28. № 9. P. 2701.
13. Тополкараев В.А., Товмасян Ю.М., Дубникова И.Л., Петросян А.И., Мешкова И.Н., Берлин А.Л.Ал., Ениколоян Н.С. // Докл. АН ССР. 1986. Т. 290. № 6. С. 1418.
14. Дубникова И.Л., Тополкараев В.А., Парамзина Т.В., Горюхова Е.В., Дьячковский Ф.С. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 4. С. 841.
15. Dubnikova I.L., Oshmian V.G., Gorenberg A.Ya. // *J. Mater. Sci.* 1997. V. 32. № 6. P. 1613.
16. Тополкараев В.А., Товмасян Ю.М., Дубникова И.Л., Петросян А.И., Мешкова И.Н., Берлин А.Л.Ал., Гомза Ю.П., Шилов В.В. // Механика композит. материалов. 1987. № 4. С. 616.
17. Михлер Г., Товмасян Ю.М., Тополкараев В.А., Дубникова И.Л., Шмидт В. // Механика композит. материалов. 1988. № 2. С. 221.

18. Pukanszky B., Voros G. // Composite Interfaces. 1993. V. 1. № 5. P. 411.
19. Pegeraro M., Penati A., Cammarata E., Aliverti M. // Polymer Blends: Process, Morphology and Properties / Ed. by Kryszewski M., Galeski A. New York; London: Plenum Press, 1983. V. 2. P. 205.
20. Zhuk A.V., Knunyantz N.N., Topolkaraev V.A., Oshmyan V.G., Berlin A.A. // J. Mater. Sci. 1993. V. 28. P. 4595.
21. Pukanszky B., Belina K., Rockenbauer A., Maurer F.H.J. // Composites. 1994. V. 25. № 3. P. 205.
22. Dongming L.I., Wenge Z., Zongneng O.I. // J. Mater. Sci. 1994. V. 29. P. 3754.
23. Mai K., Li Z., Qiu Y., Zeng H. // J. Appl. Polym. Sci. 2001. V. 80. № 13. P. 2617.
24. Mai K., Li Z., Qiu Y., Zeng H. // J. Appl. Polym. Sci. 2002. V. 83. № 13. P. 2850.
25. Mai K., Li Z., Qiu Y., Zeng H. // J. Appl. Polym. Sci. 2002. V. 84. № 1. P. 110.
26. Chiu C.J., Vijayan K., Kirby D., Hiltner A., Baer E. // J. Mater. Sci. 1988. V. 23. P. 2521.
27. Dijkstra K., Ter Laak J., Gaymans R.J. // Polymer. 1994. V. 35. № 2. P. 315.
28. Lazzeri A.L., Bucknall C.B. // Polymer. 1995. V. 36. № 15. P. 2895.
29. Jiang W., Yuan Q., An L., Jiang B. // Polymer. 2002. V. 43. № 4. P. 1555.
30. Wu S. // Polymer. 1985. V. 26. P. 1855.
31. Дубникова И.Л., Ошмян В.Г. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 9. С. 1481.
32. Dubnikova I.L., Muravin D.K., Oshmyan V.G. // Polym. Eng Sci. 1997. V. 37. № 8. P. 1301.
33. Тополкараев В.А., Горбунова Н.В., Дубникова И.Л., Парамзина Т.В., Дьячковский Ф.С. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 10. С. 2210.
34. Качанов Л.М. Основы механики разрушения. М.: Наука, 1974.
35. Броек Д. Основы механики разрушения. М.: Высшая школа, 1980.
36. Нарисава И. Прочность полимерных материалов. М.: Химия, 1987.
37. Nicolais L., Narkis M. // Polym. Eng Sci. 1971. V. 11. № 3. P. 194.

Effect of Interfacial Adhesion on the Deformation Behavior and Toughness of Particulate-Filled Polypropylene

I. L. Dubnikova*, S. M. Berezina*, V. G. Oshmyan*, and V. N. Kuleznev**

*Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
ul. Kosygina 4, Moscow, 119991 Russia

**Lomonosov State Academy of Fine Chemical Technology,
pr. Vernadskogo 86, Moscow, 119571 Russia

Abstract—The effect of the amount of rigid inclusions and interfacial adhesion on the toughness of PP–glass bead composites was studied. The interfacial adhesion was enhanced both by adding maleated polypropylene and by decreasing the filler particle size. In a quasi-static tensile test, the toughness of the filled polymer decreased with an increase in the filler content and interfacial adhesion. The impeding of adhesion failure micro-processes led to the ductile–brittle transition at low degrees of filling. The impact strength of composites with weak adhesion nonmonotonically varied with an increase in the filler content, and the toughness rose at a filler content of 10–15 vol. %. It was shown that the enhancement of cracking resistance in the case of facilitated debonding of rigid particles is due to pore initiation and energy loss for yielding at the crack initiation step. The conservation of inclusion–matrix bonding upon loading decreases the toughness of the filled polymer. A model for evaluating the fracture toughness of filled polymers, which takes account of the influence of debonding stress on the energy loss process upon impact loading, is proposed.