

УДК 541.64:539.3

## СВОЙСТВА ПРОКАТАННЫХ КОМПОЗИТОВ ПОЛИЭТИЛЕН ВЫСОКОЙ ПЛОТНОСТИ-РЕЗИНА<sup>1</sup>

© 2005 г. О. А. Серенко\*, А. В. Ефимов\*\*, Г. П. Гончарук\*, 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

Поступила в редакцию 02.03.2004 г.

Принята в печать 09.07.2004 г.

Исследованы механические свойства прокатанного ПЭВП, наполненного частицами резины. Показано, что появление деформационного упрочнения и снижение степени вытяжки в шейке матричного полимера после прокатки позволяют избежать резкого охрупчивания композита при крайне низких концентрациях наполнителя, характерного для изотропного материала. Прокатка композитов на основе склонной к хрупкому разрушению матрицы повышает деформацию при разрыве и прочность.

Наполнение полимеров жесткими дисперсными частицами позволяет улучшить целый ряд их эксплуатационных свойств: увеличить модуль упругости, уменьшить усадку, улучшить перерабатываемость, снизить стоимость материалов и т.д. Однако наполнение обычно приводит к снижению деформации при разрыве. Известны два принципиально различных типа поведения дисперсно наполненных полимерных композитов при увеличении концентрации частиц. Если в качестве матрицы используют каучук, его предельная деформация монотонно и не слишком сильно уменьшается с ростом степени наполнения. Относительное удлинение при разрыве такого композита зависит от предельной деформации матричного полимера и его содержания в объеме материала [1]. Обычно деформация наполненного каучука при разрыве снижается в ~2–5 раз.

Принципиально иначе ведут себя наполненные композиты на основе термопластичных матриц. При наполнении термопластичного полимера жесткими частицами при некотором критическом содержании наполнителя (~10–15 об. %) композит становится хрупким. Происходит рез-

кое, примерно на два десятичных порядка, уменьшение его деформации при разрыве. Это типично для большого ряда полимеров с жестким наполнителем – ПЭВП, ПП, ПК, ПВХ, ПЭТФ [2, 3]. Переход к хрупкому разрушению наблюдается и при использовании в качестве наполнителя термопластичных полимеров дисперсной резины [4].

Такое поведение наполненных пластиков объясняется крайне неоднородным деформированием материала. Переход от пластичного к хрупкому разрушению обусловлен тем, что образующаяся при растяжении композита шейка перестает распространяться вдоль образца, и разрыв происходит в процессе ее формирования [2–5]. Локальное удлинение в шейке составляет сотни процентов, а в недеформированной части образца 10–15%. При достижении в области формирующейся шейки предельной деформации материал разрушается. Поскольку длина пластически деформированной зоны мала, макроскопическая деформация остается низкой, и композит на макроуровне является хрупким.

Критическое содержание наполнителя при переходе к хрупкому разрушению зависит преимущественно от свойств пластичной матрицы [2, 4, 6]. Оно возрастает при увеличении степени упрочнения полимера, которую обычно характеризуют отношением прочности при разрыве к на-

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

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

пряжению вытяжки шейки. Следовательно, концентрационный интервал, в котором наполненный пластик способен деформироваться до больших макроудлинений, определяется степенью упрочнения матричного полимера, а не его предельной деформацией, как в наполненных каучуках.

Ранее было показано, что в композитах на основе термопластичной матрицы, деформирующейся без образования шейки [7] или имеющей высокую степень деформационного упрочнения [6], не наблюдается переход к хрупкому разрушению по мере повышения содержания наполнителя. Можно предположить, что предварительная обработка композита, в результате которой не будет образовываться шейка или увеличится степень деформационного упрочнения матрицы, позволит предотвратить охрупчивание композита.

Одним из способов изменения механических свойств полимеров является их ориентация, которую осуществляют путем вытяжки или прокатки [8]. В работе [9] было показано, что предварительная прокатка ПЭ средней плотности, наполненного частицами резины, не только увеличивает его деформацию при разрыве, но и изменяет характер растяжения. С ростом степени прокатки в материале осуществляется переход от разрушения при формировании шейки к разрыву на стадии ориентационного упрочнения, т.е. после распространения шейки на всю рабочую часть образца. Изменение характера деформационного поведения прокатанного материала обусловлено уменьшением степени вытяжки в шейке и повышением стойкости матричного полимера к образующимся опасным дефектам.

Цель настоящей работы – исследование влияния прокатки на свойства композита на основе ПЭВП марки 277-73. Ненаполненный полимер этой марки деформируется с образованием шейки и разрушается при ее распространении. Такое поведение соответствует переходу от пластичного к хрупкому поведению материала. Особенностью его является сильная чувствительность к наличию случайных дефектов. И несмотря на то, что деформация при разрыве указанного полимера в среднем равна 200%, даже небольшие дефекты могут приводить к резкому снижению деформации при разрыве. Ранее было показано [10],

что композит на основе этой матрицы ведет себя необычно. Введение в ПЭВП такой марки буквально нескольких (одной–пяти) частиц резины приводило к хрупкому разрушению.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для приготовления композиционного материала использовали ПЭВП марки 277-73. В качестве наполнителя применяли полидисперсный порошок резины, полученный упруго-деформационным способом измельчения отходов резинотехнических изделий на основе этиленпропилендиенового каучука. Размер эластичных частиц 50–600 мкм.

Условия смешения компонентов и последующего прессования смеси приведены в работе [10]. Толщина пластин составляла 1.5 мм. Концентрация наполнителя  $V_n = 8$  и 17 об. %.

Пластины материалов прокатывали при комнатной температуре на лабораторных вальцах между двумя вращающимися с одинаковой скоростью валками. Степень деформирования композитов при прокатке  $\lambda_{np}$  (коэффициент или степень прокатки) оценивали как отношение исходной толщины  $d_0$  к толщине прокатанной пластины  $d$ :  $\lambda_{np} = d_0/d$ . В исследованном интервале значений  $\lambda_{np} = 1.5\text{--}3.5$  в направлении прокатки увеличивалась длина и соответственно уменьшалась толщина образцов, при этом их ширина практически не менялась. Так как при предварительной обработке сужения образцов не происходило, коэффициент прокатки рассматривали как меру степени их деформации.

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.

Степень вытяжки в шейке деформированных образцов ПЭВП определяли как отношение исходной площади поперечного сечения к площади шейки.

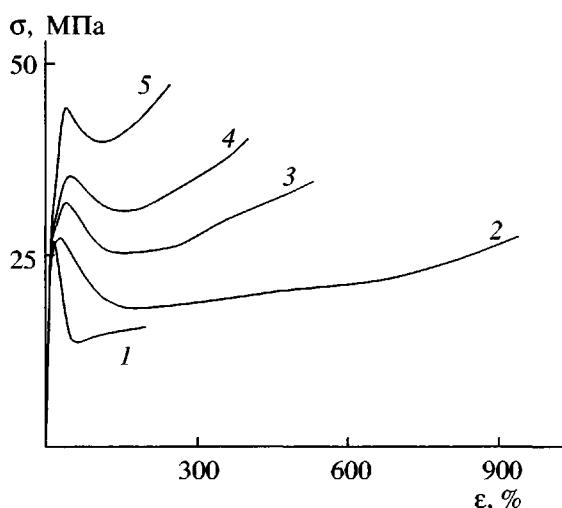


Рис. 1. Кривые растяжения ПЭВП, предварительно деформированного при степенях прокатки 1 (1), 1.5 (2), 2.3 (3), 2.7 (4) и 3.5 (5).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### *Влияние прокатки на свойства ПЭВП*

На рис. 1 представлены кривые растяжения ненаполненного ПЭВП, предварительно прокатанного до различных значений  $\lambda_{\text{пр}}$ . Исходный ПЭВП деформируется с образованием шейки, и на диаграмме наблюдается характерный зуб текучести (кривая 1). Разрыв полимера происходит в процессе роста шейки, и его прочность равна нижнему пределу текучести. Как известно, такие материалы чрезвычайно чувствительны к влиянию дефектов, которые могут приводить к полной потере их пластичности [3, 10].

Прокатка изменяет характер растяжения ПЭВП. Прокатанный полимер разрушается на стадии однородного деформирования после распространения шейки через весь образец. Высота зуба пластичности, т.е. разница между верхним и нижним пределами текучести, уменьшается с ростом  $\lambda_{\text{пр}}$ . Пик текучести “размывается” и становится менее выраженным. С увеличением степени прокатки до  $\lambda_{\text{пр}} \geq 2.7$  четко выраженная шейка визуально перестает наблюдаться, хотя минимум на кривой растяжения сохраняется.

На рис. 2 представлены зависимости предела прочности и деформации при разрыве ПЭВП от степени прокатки. Прочность, верхний и нижний пределы текучести увеличиваются с ростом  $\lambda_{\text{пр}}$ , причем прочность возрастает быстрее, чем верхний и нижний пределы текучести. Зависимость степени удлинения при разрыве полимера  $\lambda_p$  проходит через максимум, а степень вытяжки в шейке  $\lambda_w$  монотонно уменьшается с увеличением степени прокатки. Очевидно, что снижение деформации в шейке, как и наличие максимума на кривой  $\lambda_p - \lambda_{\text{пр}}$ , связано с появлением ориентационного упрочнения у прокатанного полимера и его разрушением на стадии однородного растяжения после распространения образовавшейся шейки на всю рабочую часть образца.

### *Влияние прокатки на свойства композитов*

На рис. 3 приведены кривые растяжения композитов, содержащих 8 и 17 об. % частиц резины,

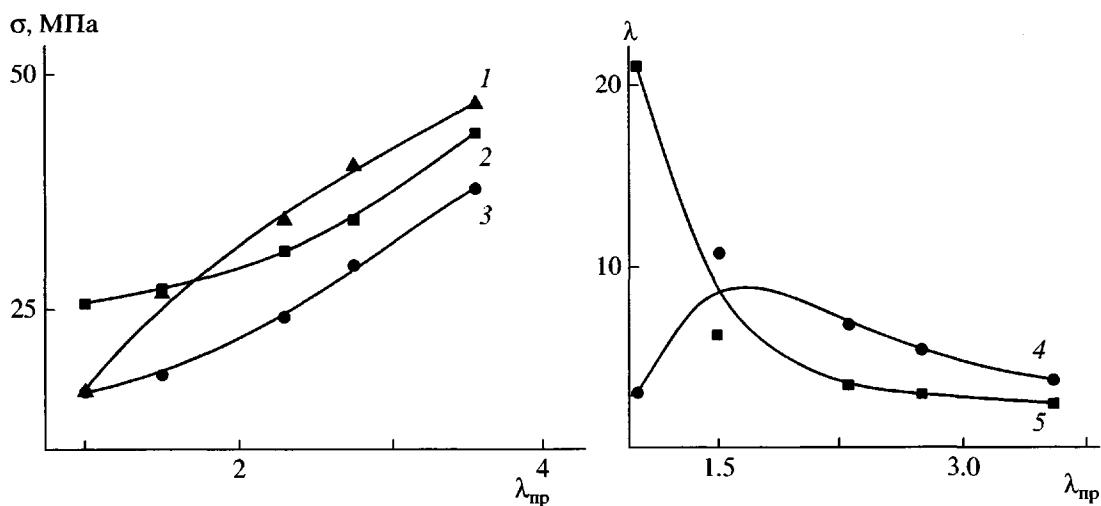


Рис. 2. Зависимости от степени прокатки прочности (1), верхнего (2) и нижнего (3) пределов текучести, степеней вытяжки при разрыве (4) и в шейке ПЭВП (5).

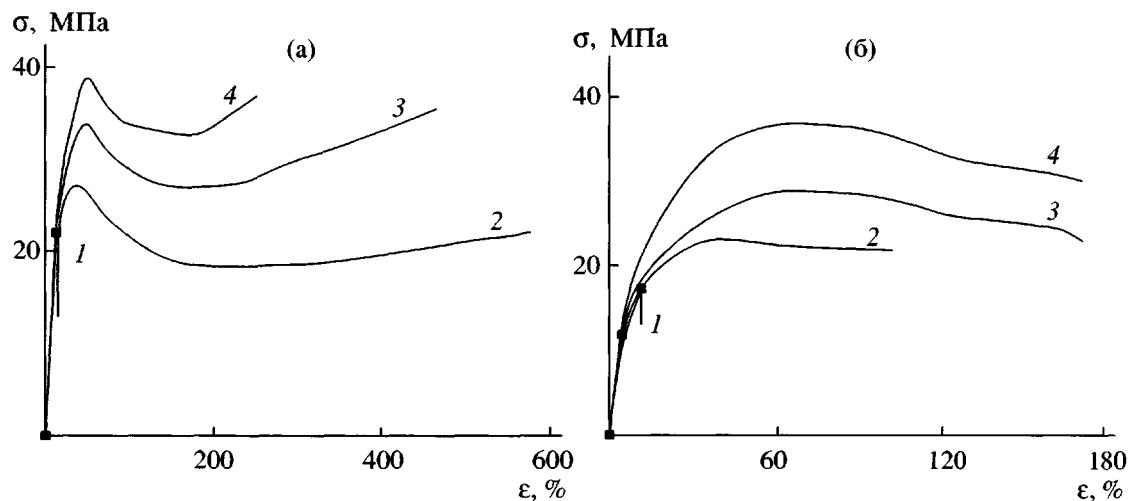


Рис. 3. Кривые растяжения композитов, содержащих 8 (а) и 17 об. % частиц резины (б), предварительно прокатанных при различных  $\lambda_{\text{пр}}$ : а – 1 (1), 1.7 (2), 2.3 (3) и 3.1 (4); б – 1 (1), 1.6 (2), 2.3 (3) и 3.2 (4).

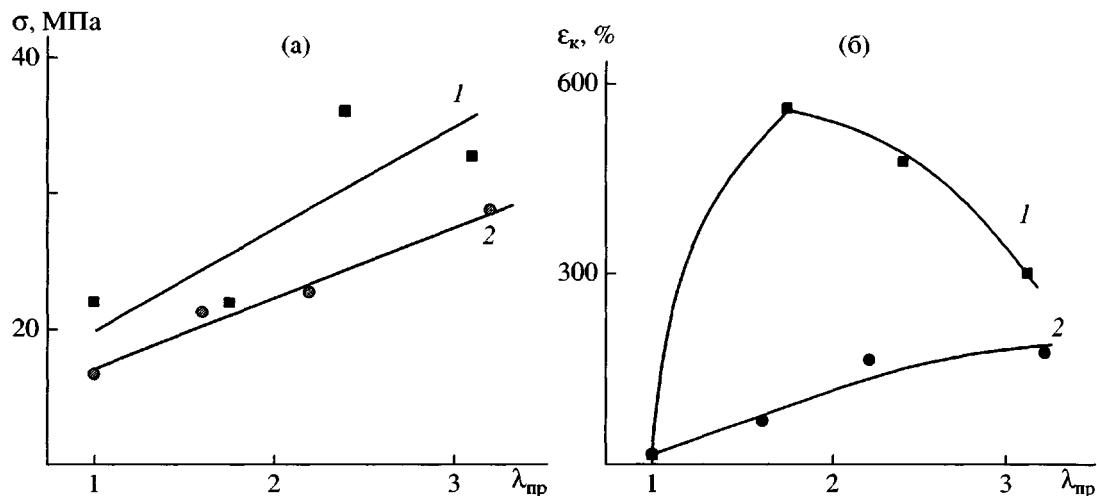


Рис. 4. Зависимость прочности (а) и относительного удлинения при разрыве (б) композитов с 8 (1) и 17 об. % наполнителя (2) от степени прокатки.

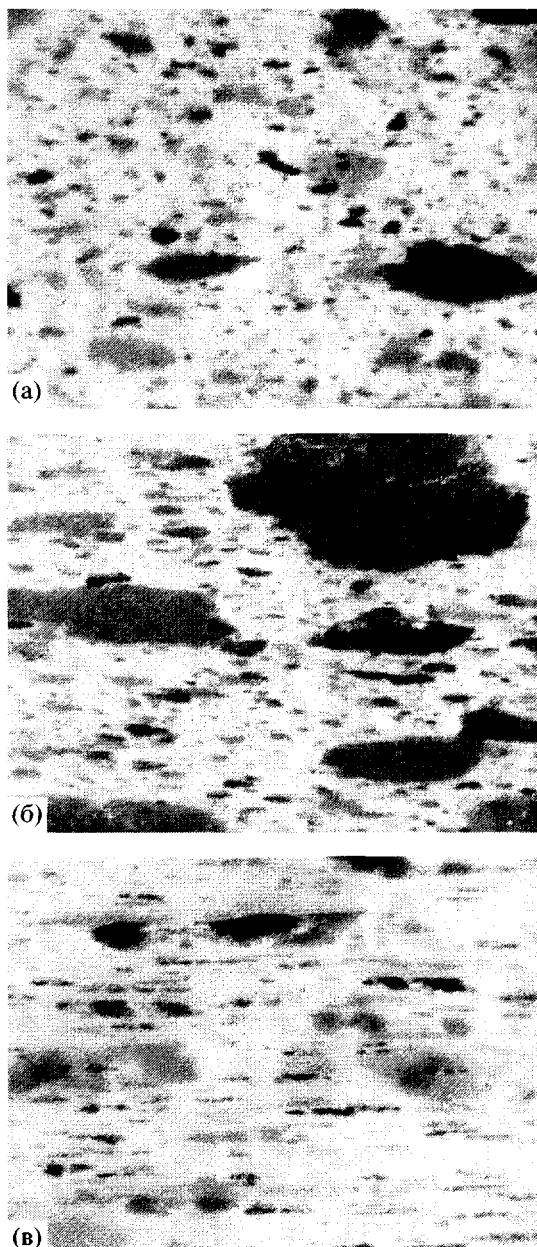
при разных степенях прокатки. Исходный ПЭВП с 8 об. % наполнителя разрушается хрупко при небольших значениях предельного удлинения (рис. 3а, кривая 1). Прокатка изменяет поведение этого материала. Уже при  $\lambda_{\text{пр}} = 1.7$  композит деформируется с образованием шейки, которая распространяется на всю рабочую часть образца. Его разрушение происходит на стадии однородного растяжения после распространения шейки (кривая 2). Как следствие, удлинение при разрыве низконаполненного ПЭВП резко возрастает от ~10 до 600%. Дальнейшее повышение степени прокатки не изменяет вида кривой растяжения композита.

Прокатка ПЭВП, содержащего 17 об. % частиц резины, также изменяет поведение материа-

ла. Если исходный композит разрушается хрупко (рис. 3б, кривая 1), то прокатанный деформируется с образованием шейки. При  $\lambda_{\text{пр}} = 1.6$  материал разрушается при формировании шейки (кривая 2). При дальнейшем увеличении степени прокатки разрыв наполненного ПЭВП происходит на стадии распространения шейки (кривые 3, 4).

Таким образом, предварительная прокатка композитов, содержащих не более 17 об. % частиц резины, предотвращает их хрупкое разрушение.

Поскольку основной причиной хрупкого разрыва материалов на основе ПЭВП является разрыв этого полимера на стадии роста шейки и отсутствие деформационного упрочнения [10],



**Рис. 5.** Состояние частиц резины в прокатанном нерастянутом композите (а), деформированном до 100% (б) и перед его разрушением (в). Содержание наполнителя 2.2 об. %, степень предварительной прокатки 2.3. Направление прокатки и последующего растяжения образца горизонтальное. Увеличение 60.

можно заключить, что его появление вследствие прокатки предотвращает переход от пластичного к хрупкому разрыву при крайне незначительном содержании наполнителя.

На рис. 4 приведены зависимости предела прочности  $\sigma_k$  и деформации при разрыве  $\epsilon_k$  композитов с разным содержанием частиц резины от

степени прокатки. Прочность материала линейно увеличивается с ростом  $\lambda_{\text{пр}}$ . Прокатка повышает деформацию при разрыве композита. Однако вид зависимостей  $\epsilon_k - \lambda_{\text{пр}}$  для ПЭВП с 8 и 17 об. % резины различен. В первом случае кривая содержит максимум, во втором наблюдается монотонное повышение деформации при разрыве с увеличением степени прокатки. Наличие максимума на зависимости  $\epsilon_k - \lambda_{\text{пр}}$  для ПЭВП с 8 об. % частиц резины связано с изменением механизма деформирования композита. В интервале  $1 < \lambda_{\text{пр}} < 1.7$  (возрастающая ветвь зависимости  $\epsilon_k - \lambda_{\text{пр}}$ ) рост предельного удлинения материала обусловлен переходом от хрупкого к пластическому поведению. При  $\lambda_{\text{пр}} > 1.7$  (снижение  $\epsilon_k$ ) характер поведения композита не меняется, его разрыв происходит на стадии деформационного упрочнения. Уменьшение  $\epsilon_k$  композита можно объяснить снижением деформации при разрыве матричного полимера с ростом степени прокатки.

Монотонное увеличение предельной деформации при разрыве ПЭВП с 17 об. % частиц резины связано с повышением деформации начала распространения шейки в матричном полимере при увеличении  $\lambda_{\text{пр}}$ . Кривые растяжения прокатанных материалов свидетельствуют о том, что их разрушение наблюдается в начале распространения сформировавшейся шейки. В этом случае удлинение при разрыве композита отвечает деформации начала распространения шейки в матричном полимере [11]. Так, при  $\lambda_{\text{пр}} = 1.5$  и 2.3 эта деформация равна ~130 и 150% соответственно.

На рис. 5 представлены микрофотографии прокатанного композита ( $\lambda_{\text{пр}} = 2.4$ ) при различных удлинениях. В результате прокатки частицы резины вытягиваются вдоль оси прокатки (рис. 5а). Разрушенных или отслоенных частиц нет. При растяжении прокатанного материала на 70–100% частицы наполнителя удлиняются вдоль оси растяжения и, следовательно, деформируются вместе с полимерной матрицей (рис. 5б). При дальнейшем удлинении начинает формироваться шейка, в которой появляются разрушенные частицы резины. Поперечный размер образовавшихся пор уменьшается по мере растяжения образца. Перед разрушением материала частицы преимущественно разорваны, причем в некоторых наблюдается множественный разрыв (рис. 5в). Это свидетельствует о том, что после первого разрыва частицы образовавшиеся “осколки” про-

должают деформироваться. При достижении определенного удлинения происходит очередной разрыв.

Из представленных микрофотографий видно, что при растяжении прокатанного композита отсутствует раскрытие пор в направлении, перпендикулярном оси вытяжки. Образующиеся в ходе растяжения прокатанных материалов поры не перерождаются в быстро растущую трещину, как в исходном наполненном ПЭВП [10]. Согласно этой работе, при растяжении непрокатанного низконаполненного ПЭВП частицы резины являются зародышами трещин, которые с большой скоростью распространяются перпендикулярно направлению растяжения, что приводит к хрупкому разрушению материала. Предварительная ориентация композита, в результате которой полимерная матрица приобретает способность упрочняться в ходе растяжения, способствует тому, что поры становятся устойчивыми и растут лишь вдоль направления вытяжки. Это снижает "чувствительность" матрицы к образующимся дефектам.

В качестве матрицы был выбран полимер, разрушающийся при распространении шейки. Указанный случай называют неустойчивым распространением шейки, что соответствует переходу от макроскопически пластичного к хрупкому поведению. Такой полимер чувствителен к влиянию мельчайших дефектов и, как следствие, легко переходит от пластичного к хрупкому разрушению. Поэтому на основании полученных данных можно заключить, что ориентация является чрезвычайно эффективным и, видимо, общим способом борьбы с охрупчиванием наполненных систем.

Стабилизация распространения шейки в матричном полимере и появление деформационного упрочнения матричного полимера вследствие стабилизации микропор после прокатки позволяют избежать резкого охрупчивания наполненного ПЭВП.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Нильсен Л.Е. Механические свойства полимеров и полимерных композиций. М.: Химия, 1978.
2. Bazhenov S., Li J.X., Hiltner A., Baer E. // J. Appl. Polym. Sci. 1994. V. 52. № 2. P. 2432.
3. Bazhenov S. // Plastics Additives. London: Chapman and Hall, 1998. P. 252.
4. Серенко О.А., Авинкин В.С., Баженов С.Л. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 3. С. 457.
5. Bazhenov S. // Polym. Eng Sci. 1995. V. 11. P. 813.
6. Тополкаев В.А., Горбунова Н.В., Дубникова И.Л., Парамзина Т.В., Дьячковский Ф.С. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 10. С. 2210.
7. Серенко О.А., Авинкин В.С., Баженов С.Л. // Докл. РАН. 2002. Т. 382. № 3. С. 341.
8. Bartczak Z. // J. Appl. Polym. Sci. 2002. V. 86. № 6. P. 1396.
9. Серенко О.А., Ефимов А.В., Насруллаев И.Н., Оболонкова Е.С., Волынский А.Л., Баженов С.Л. // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 8. С. 1300.
10. Баженов С.Л., Гончарук Г.П., Кнуянц М.И., Авинкин В.С., Серенко О.А. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 4. С. 637.
11. Серенко О.А., Гончарук Г.П., Баженов С.Л. // Докл. РАН. 2002. Т. 387. № 3. С. 329.

## Properties of Rolled Composites Based of HDPE and Rubber

O. A. Serenko\*, A. V. Efimov\*\*, G. P. Goncharuk\*, and S. L. Bazhenov\*

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

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

**Abstract**—Mechanical properties of a rolled HDPE filled with rubber particles were studied. The appearance of deformational strengthening and decreased draw ratio in the neck of a matrix polymer upon rolling make it possible to prevent a dramatic embrittlement of the composite at an exceptionally low filler content, which is typical of isotropic material. For the composites based on the matrix susceptible to brittle fracture, rolling is found to increase their elongation-at-break and strength.