

УДК 541.64:533.2

ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРА ЧАСТИЦ НА ФОРМУ ОБРАЗУЮЩИХСЯ ДЕФЕКТОВ В ДИСПЕРСНО НАПОЛНЕННОМ КОМПОЗИТЕ¹

© 2005 г. О. А. Серенко*, С. Л. Баженов*, И. Н. Насруллаев**, Ал. Ал. Берлин***

*Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова

Российской академии наук

117393 Москва, Профсоюзная ул., 70

** Московский педагогический государственный университет

119992 Москва, М. Пироговская ул., 1

***Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова

Российской академии наук

119991 Москва, ул. Косыгина, 4

Поступила в редакцию 25.03.2004 г.

Принята в печать 09.07.2004 г.

Исследовано разрушение при растяжении наполненных композиционных материалов на основе полиолефиновых матриц. Показано, что разрушение или отслоение крупных эластичных частиц приводит к появлению дефектов, которые вначале растут как овальные поры, а затем трансформируются в поры ромбообразного вида. Последние являются микротрещинами, растущими поперек направления вытяжки. Они образуются, когда раскрытие (удлинение) овальной поры достигает значения, равного критическому раскрытию трещины в ненаполненном полимере с надрезом. Критический размер частиц, при котором появляются ромбовидные поры, лимитируется вязкостью разрушения матричного полимера.

Введение жестких или эластичных частиц в полимер, деформирующийся с образованием шейки, зачастую приводит к хрупкому разрушению материала [1, 2]. Склонность композита к хрупкому разрушению определяется прежде всего способностью матрицы к деформационному упрочнению, которое возрастает с увеличением ММ полимера. Использование в качестве матрицы полимера с большим коэффициентом ориентационного упрочнения обычно позволяет избежать хрупкого разрушения композита. Примером такого поведения являются дисперсно-наполненные композиты на основе сверхвысокомолекулярного ПЭ [3].

ПЭ средней плотности имеет значительное деформационное упрочнение, но тем не менее введение в этот полимер незначительного количества частиц резины (~2 об. %) приводит к неожиданно резкому снижению его относительного удлинения при разрыве. В работе [4] было показано, что поведе-

ние композита ПЭ средней плотности–резина определяется микропроцессами порообразования. Вблизи крупных частиц размером более 100 мкм формируются ромбовидные поры, которые быстро прорастают через все сечение материала. Образование и рост ромбовидных дефектов локализованы в узкой области образующейся шейки. Как следствие, макроскопическая деформация композита при разрушении оказывается очень малой, и полимер ведет себя как хрупкий материал.

Цель настоящей работы – определение взаимосвязи размера частиц, при котором появляются ромбовидные поры, и свойств исходной полимерной матрицы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали ПЭ средней плотности марки Лукотен F 3802 В, ПЭНП марок 168030-070 и 15803-020, ПП марки Липол А4-70. В качестве наполнителя применяли резиновую крошку, полученную упруго-деформационным измельчением автомобильных уплотнителей, изготовленных на основе каучука СКЭПТ. Порошок резины просеивали на стандартном наборе сит на установке

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

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

СИИТ-2. Отбирали фракции с размером частиц $d = 50\text{--}100, 100\text{--}200, 315\text{--}400, 400\text{--}600 \mu\text{м}$. Также использовали полидисперсный порошок СКЭПТ с размером частиц $10\text{--}600 \mu\text{м}$.

Для получения однородного материала смешение термопласта и частиц резины проводили двукратным прессованием при давлении 10 МПа. Температура смешения для композитов на основе ПЭНП, ПЭ средней плотности и ПП равна 150, 160 и 190°C соответственно. Общее время пребывания смеси в прессе не превышало 5 мин. Полученную смесь вновь прессовали в том же температурном режиме. После выдержки материала под давлением 10 МПа в течение 3 мин температуру прессования постепенно понижали до 20°C . Толщина пластин составляла 0.5 мм, содержание наполнителя $\sim 1.5\text{--}2.0$ об. %.

При изготовлении пленок ненаполненных полимеров их обрабатывали в том же режиме, что и смеси. Толщина пленок 0.5 мм.

Из пластин вырубали образцы в виде двусторонней лопатки с размером рабочей части $5 \times 35 \text{ мм}$. Образцы ненаполненных полимеров надрезали при помощи лезвия. Длина трещины составляла 0.8–1.0 мм. Раствжение чистых и наполненных полимеров проводили непосредственно под объективом оптического компьютерного микроскопа $Q \times 3$ с помощью специальной динамометрической миниустановки. Скорость растяжения 2 мм/мин. В процессе деформирования образец периодически фотографировали.

Размер частиц эластичного наполнителя в полимере оценивали при микроскопическом исследовании материала. Поверхность деформированных образцов композитов также изучали с помощью растрового электронного микроскопа “Hitachi S-520”.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

ПП–резина

На рис. 1а показан процесс растяжения ПП, наполненного небольшим количеством фракционированных частиц резины размером не более 100–200 мкм. В ходе деформирования композита образуются полосы сдвига, развитие которых приводит к формированию шейки. В шейке частицы эластичного наполнителя размером $\sim 200 \mu\text{м}$ отслаиваются или разрушаются, образуя поры.

Вначале появляются овальные поры, но по мере увеличения степени вытяжки образца они приобретают ромбовидную форму. Створки поры в перпендикулярном к оси растяжения образца направлении формируют характерный угол. При дальнейшем растяжении ромб (микротрешина) увеличивает свои размеры как вдоль, так и попрек оси вытяжки, приводя к разрушению материала. В процессе роста ромбовидной поры величины ее углов сохраняются. В упругой части образца над частицами резины появляются крейзы, которые, однако, не оказывают существенного влияния на процесс разрушения.

На рис. 1б приведены микрофотографии, иллюстрирующие деформирование того же ПП, наполненного более мелкими фракционированными частицами резины размером 50–100 мкм. Раствжение этого композита сопровождается образованием шейки, в которой частицы наполнителя преимущественно отслаиваются от матричного полимера. Поры имеют форму вытянутого вдоль оси вытяжки овала. Размер образовавшихся в шейке овальных дефектов увеличивается вдоль оси вытяжки образца, но поры не препятствуют прорастанию шейки на всю его рабочую часть. Формирование ромбовидных пор не наблюдается.

Таким образом, размер частиц наполнителя 100–200 мкм является для ПП критическим, т.е. 100–200 мкм – это минимальный размер частиц, вблизи которых образуются ромбовидные поры. Отслоение или разрыв частиц размером более 100–200 мкм неизбежно приводит к образованию опасных ромбовидных пор. При введении в ПП частиц размером менее 100 мкм появляются овальные поры.

ПЭ средней плотности–резина

При растяжении полимера, содержащего нефракционированные частицы резины размером 10–600 мкм, в матрице образуются поры, форма которых также зависит от размера частиц. На рис. 2а показан вид ромбовидной поры, появившейся в области шейки в результате разрушения крупной частицы. Направление растяжения указано стрелкой. Пора вытянута вдоль направления растяжения, и ее длина равна $\sim 1.5 \text{ мм}$. Стороны ромбовидной поры изогнуты. Угол раскрытия поры в полюсе $25^\circ\text{--}30^\circ$, а в экваторе – $140^\circ\text{--}160^\circ$.

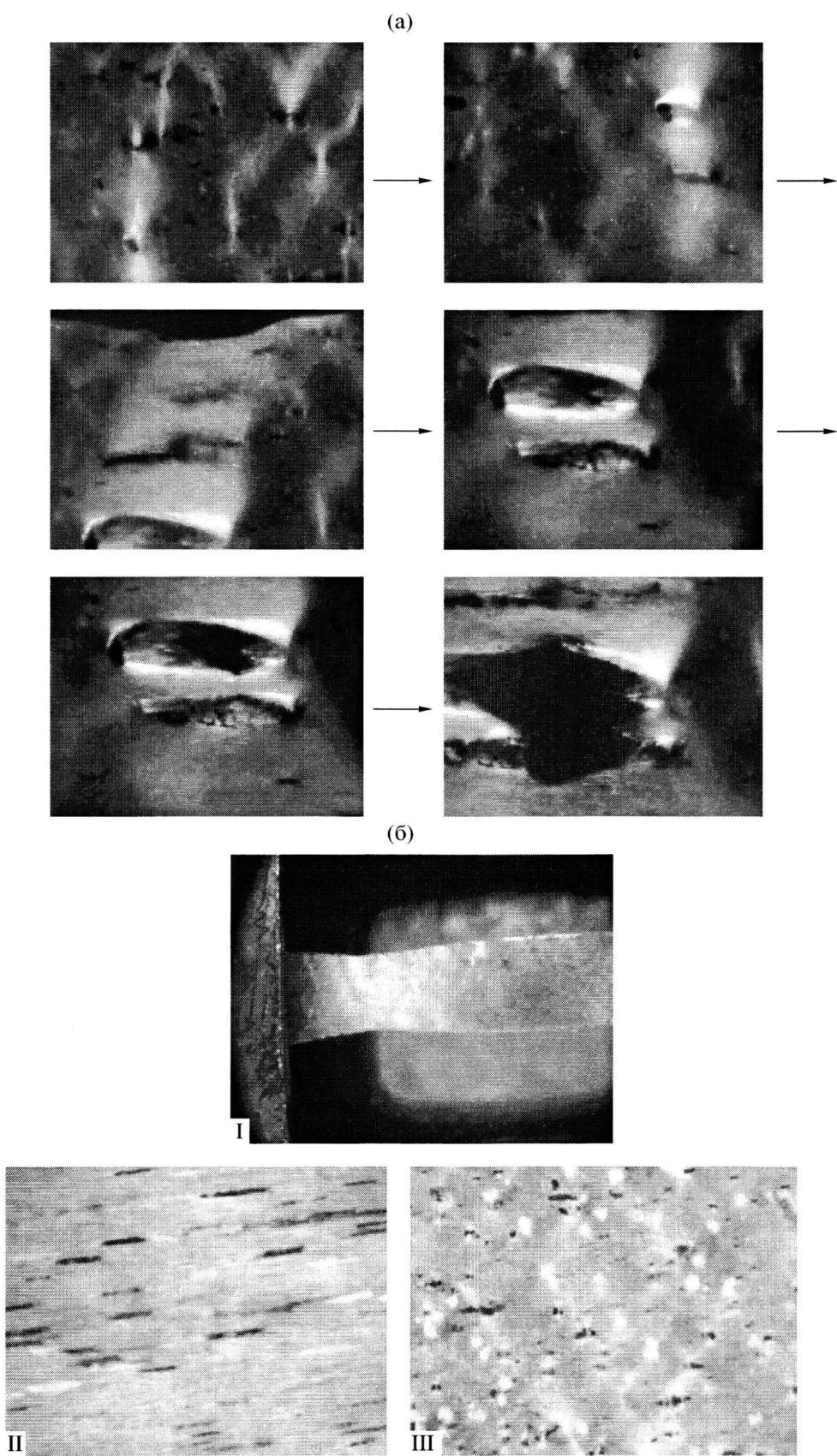


Рис. 1. Кинетика порообразования в ПП, содержащем частицы резины размером 100–200 (а) и 50–100 мкм (б). Направление растяжения горизонтальное. Стрелки указывают рост степени вытяжки. а – увеличение 60; б – увеличение 10 (I), 200 (II) и 60 (III); I – вид растянутого образца материала, II – область шейки, III – упругая область.

В полюсах видны мелкие остатки частицы резины, основная масса которой, видимо, отслоилась и выпала из поры. Рядом наблюдается также несколько овальных пор, образовавшихся вблизи мелких частиц (рис. 2б). Ромбовидная пора развивается в трех направлениях: параллельно, перпендикулярно оси растяжения образца и по его толщине, приводя к преждевременному разрушению композита при низких значениях относительного удлинения [4]. Овальные поры растут преимущественно вдоль направления вытяжки материала.

При статистической обработке результатов микроскопического исследования поверхности деформированных образцов было обнаружено, что при малом размере частиц (не более 50 мкм) формируются поры овального вида, а при большом (более 100–200 мкм) – ромбовидного. Таким образом, размер частиц 100 мкм для ПЭ средней плотности – критический.

Размер частиц, при котором в композите образуются ромбовидные поры, зависит от свойств матрицы, температуры и скорости растяжения. Так, при растяжении композита ПЭ средней плотности–резина при повышенных температурах ромбовидные поры не образуются [5]. Изменяет условия их появления и роста и предварительная прокатка [6].

ПЭНП–резина

Порообразование в ПЭНП марки 15803-020, содержащем частицы резины размером не более 700 мкм, иллюстрирует рис. 3а. В области формирующейся шейки материала частица наполнителя размером 650–700 мкм отслаивается от полимерной матрицы. При увеличении степени вытяжки появляется овальная пора, которая постепенно трансформируется в ромбовидную. Ее створки в перпендикулярном к оси растяжения образца направлении образуют угол. При дальнейшем растяжении материала ромбовидная пора увеличивает свои размеры как вдоль, так и по перек оси вытяжки образца.

На рис. 3б приведен снимок поверхности деформированного ПЭНП той же марки, содержащего частицы резины размером не более 300–400 мкм. Степень вытяжки материала равна ~4.5 и превышает естественную вытяжку шейки мат-

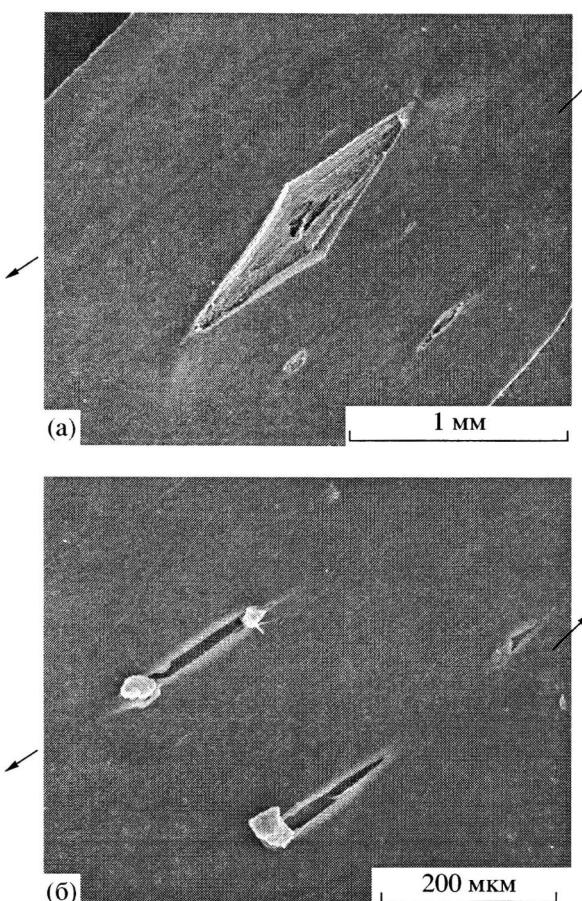


Рис. 2. Вид ромбовидной (а) и овальной поры (б) в наполненном ПЭ средней плотности. Стрелки указывают направление растяжения образца.

ричного полимера ~3.3. Образовавшиеся вследствие отслоения или разрушения частиц резины дефекты вытянуты вдоль оси растяжения образца. Формирование ромбовидных пор не происходит. Можно заключить, что размер частиц 600–700 мкм для ПЭНП марки 15803-020 является критическим.

ПЭНП марки 168030-070 с частицами резины размером не более 300–400 мкм разрушается квазихрупко. На рис. 4а показан снимок разрушенного образца этого материала. В области формирующейся шейки отслоение частицы размером ~350 мкм привело к образованию ромбовидного дефекта. Скорость роста сформировавшейся ромбовидной поры в ПЭНП марки 168030-070 настолько велика, что появление одного опасного дефекта достаточно для практически мгновенного разрушения материала. При использовании частиц размером 100–200 мкм в области шейки формируются овальные дефекты, которые при рас-

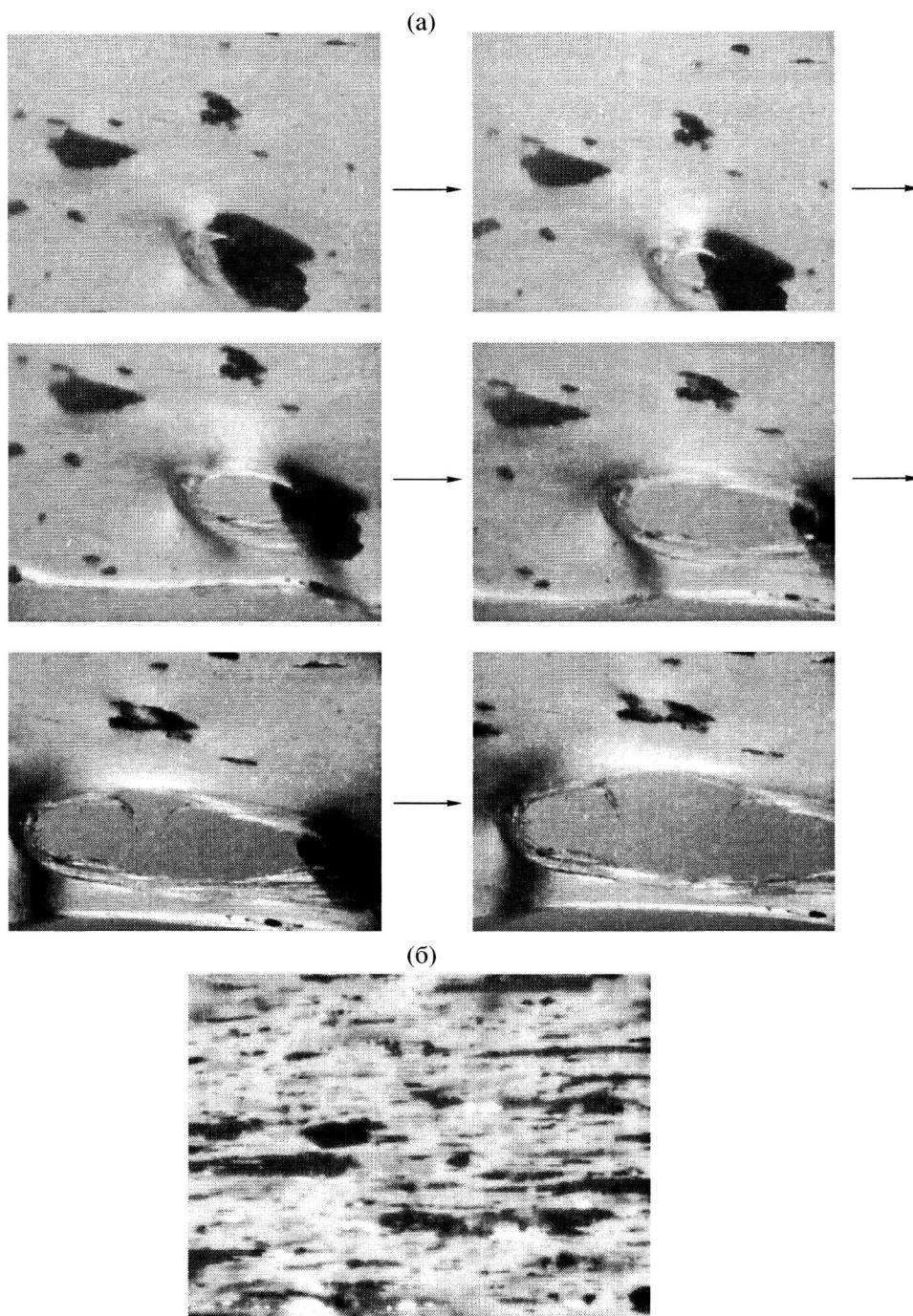


Рис. 3. Образование пор в ПЭНП марки 15803-020 с частицами резины размером не более 700 (а) и вид дефектов в растянутом до 350% этом же полимере с частицами не более 400 мкм (б). Направление растяжения горизонтальное. Стрелки указывают рост степени вытяжки. Увеличение 60 (а) и 200 (б).

тяжении материала не переходят в ромбовидные поры (рис. 4б). Следовательно, критический размер наполнителя для ПЭНП марки 168030-070 равен 300–400 мкм.

Таким образом, размер наполнителя предопределяет форму дефекта. При отслоении или

разрушении частиц, размер которых больше критического, образуются ромбовидные поры. Если размер частиц резины меньше критического, формируются овальные дефекты. Критический размер частиц зависит от типа полимерной матрицы.

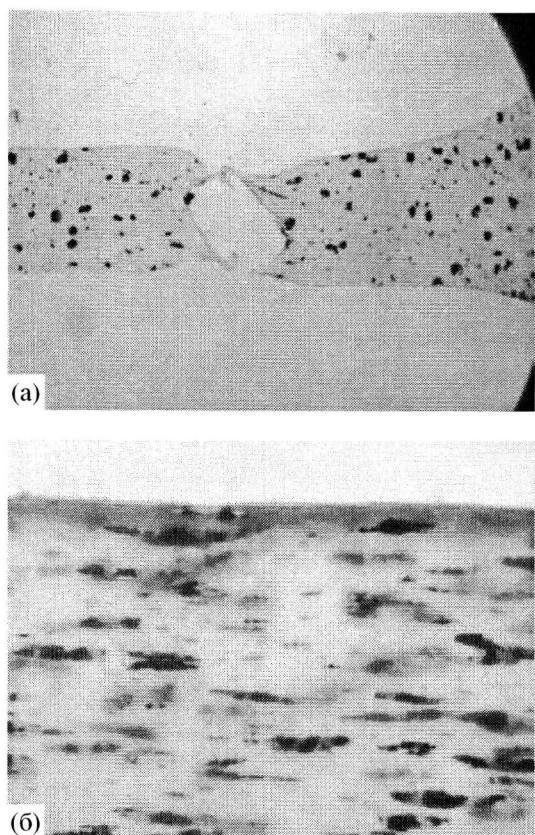


Рис. 4. Вид разрушенного образца ПЭНП марки 168030-070 с частицами резины 300–400 мкм (а) и поверхность этого же полимера с эластичным наполнителем дисперсностью 100–200 мкм в области шейки (б). Направление растяжения горизонтальное. Увеличение 10 (а) и 200 (б).

Рост надреза в полимере

Появляющиеся при разрыве или отслоении крупных частиц поры представляют собой расщущие микротрешины. Половина ромбовидной поры напоминает кончик надреза [7], поэтому поведение матрицы изучалось путем растяжения ненаполненного полимера с искусственно нанесенным надрезом.

На рис. 5 представлены оптические микрофотографии, демонстрирующие развитие трещины при растяжении ПЭ средней плотности, и схема ее развития. При небольших удлинениях образца трещина затупляется, и ее кончик имеет закругленный вид (рис. 5а), аналогичный виду овальной поры. Дальнейшее растяжение приводит к постепенному раскрытию трещины, причем в некоторый момент изменяется геометрия ее кончика. Из закругленной он приобретает клинообразную форму, и начинается рост трещины (рис. 5б). При дальнейшем растяжении увеличивается размер клина, угол которого остается неизменным. Кончик трещины в этом случае напоминает половину ромбовидной поры, причем углы ромба и кончика трещины практически не различаются. Аналогичное поведение наблюдалось во всех исследованных полимерах.

В таблице для различных полимеров сопоставлены критический размер частиц наполнителя,

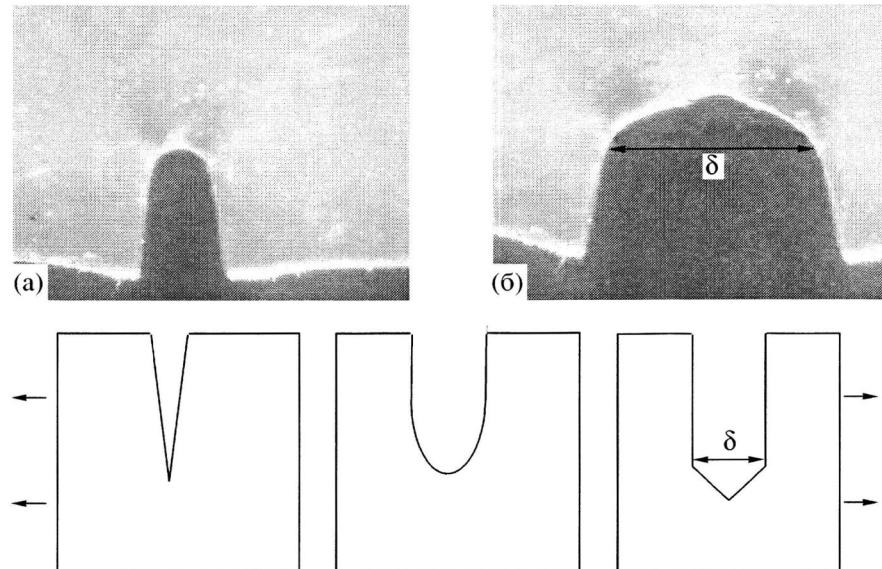


Рис. 5. Развитие трещины в ПЭ средней плотности и схема ее роста: а – закругленный кончик трещины, б – клинообразный. Направление растяжения горизонтальное. Стрелки указывают рост степени вытяжки. Увеличение 60.

Минимальный критический размер частиц, вблизи которых образуются ромбовидные поры, и величины критического раскрытия трещины в полимерах

Полимер	Экспериментальный критический размер частиц, мкм	Степень вытяжки в шейке	Критическое раскрытие трещины, мкм	Расчетный размер частиц, мкм
ПЭНП марки 15803-020	600–700	3.3	1400	610
ПЭНП марки 168030-070	300–400	3.4	1050	420
ПП	100–200	4	560	190
ПЭ средней плотности:				
20°C	100–200	4.7	680	180
40°C	–	4.3	1800	545
50°C	–	3.7	2230	830
60°C	–	3.5	3130	1250
ПП*	25	5.0	140	35

* ПП с $M_w = 6.3 \times 10^5$ ($M_w/M_n = 3.5$), наполнитель $\text{Al}(\text{OH})_3$ [8].

вблизи которых наблюдалось образование ромбовидных пор, и критическое раскрытие трещины δ_c , при котором начинался ее рост. Наблюдаются корреляция между критическим размером частиц и критическим раскрытием трещины δ_c . Чем больше величина δ_c в ненаполненном полимере, тем больше критический размер частиц, у которых образуются ромбовидные поры.

АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ

Согласно представлениям линейной механики разрушения, рост трещины начинается, когда ее раскрытие в кончике достигает критического значения δ_c , не зависящего от ее длины [7, 9].

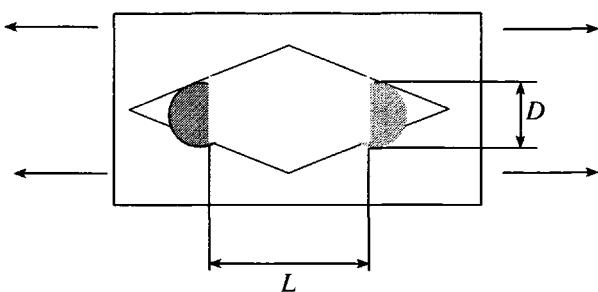


Рис. 6. Схематическое изображение ромбовидной поры. Пояснения в тексте.

Предположим, что пора трансформируется из овальной в ромбовидную, когда ее раскрытие достигает значения критического раскрытия трещины в ненаполненном полимере. Рассмотрим сферическую частицу диаметром D . Напряжением в наполнителе вследствие его разрушения пре-небрежем. Поскольку напряжение в частицах мало по сравнению с матрицей, предположим, что удлинение частиц равно удлинению ненаполненной матрицы. При не слишком высоких степенях наполнения это предположение представляется обоснованным. Тогда раскрытие образованной поры вдоль оси растяжения будет равно расстоянию между "осколками" частицы (рис. 6):

$$\delta = (\lambda - 1) D, \quad (1)$$

где λ – степень вытяжки полимерной матрицы, λD – конечный размер поры, D – начальный размер.

Предположим, что преобразование овальной поры в ромбовидную происходит, если ее раскрытие δ достигает критического раскрытия трещины δ_c . Иными словами, критерием начала роста поры попрек направления вытяжки является равенство $\delta = \delta_c$. Тогда критический размер частиц D_c определяется

$$D_c = \delta_c / (\lambda - 1) \quad (2)$$

В приведенных в таблице полимерах образование ромбовидных пор наблюдается в области шейки. В этих случаях величина λ равна естественной степени вытяжки матричного полимера в шейке λ_d . На рис. 7 представлена корреляция между экспериментально установленным размером частиц, при разрушении (отслоении) которых образуются ромбовидные поры, и величиной $\delta_c / (\lambda_d - 1)$. Зависимость можно описать прямой линией, наклон которой близок к единице. Это означает, что перерождение овальных пор в ромбовидные действительно обусловлено достижением критического раскрытия δ_c . В таблице также даны значения δ_c , определенные при испытаниях надрезанного образца ПЭ средней плотности при различных температурах. Величина критического раскрытия трещины зависит от температуры. При повышении температуры испытаний до 60°C значение δ_c ПЭ средней плотности увеличивается в ~4.5 раза. При дальнейшем повышении температуры не удается четко отследить изменение геометрии кончика трещины в

полимере. Как следствие, при повышении температуры изменяются условия появления ромбовидных пор в наполненном полимере. Размер частиц, необходимый для появления таких пор в материале, увеличивается. Экспериментальная проверка этого заключения показала, что при растяжении композита на основе ПЭ средней плотности и полидисперсного эластичного наполнителя с размером частиц не более 600 мкм при температуре выше 60°C ромбовидные поры не образуются [5].

Появление опасных дефектов наблюдается не только в области растущей шейки. В работе [6] отмечалось, что в прокатанном композите на основе ПЭ средней плотности ромбовидные поры образуются на стадии деформационного упрочнения наполненного полимера. При формировании ромбовидных пор на стадии ориентационного упрочнения деформация равномерно распределена по всей длине рабочей части образца. Как следствие, несмотря на наличие ромбовидных пор, макродеформация композита оказывается большой. Таким образом, при макрооднородном растяжении ромбовидные поры оказываются не столь "опасными", как при неоднородном деформировании (образовании шейки). Иными словами, несмотря на то, что ромбовидные поры приводят к разрушению и в этом случае, композит при макрооднородном деформировании остается пластичным.

Величина δ_c характеризует трещиностойкость материала, которую описывают одним из трех параметров – вязкостью разрушения G_{lc} , коэффициентом интенсивности K_{lc} или критическим раскрытием трещины δ_c . Можно заключить, что критический размер частиц в композите определяется трещиностойкостью матричного полимера. С учетом известного соотношения между вязкостью разрушения G_{lc} и критическим раскрытием трещины $G_{lc} = \sigma_{ym}\delta_c$ [8], где σ_{ym} – предел текучести матричного полимера, формула (2) приобретает вид

$$D_c = \frac{G_{lc}}{\sigma_{ym}(\lambda - 1)} \quad (3)$$

Если ромбовидные дефекты формируются в области шейки, то $\lambda = \lambda_d$. Выражение (1) можно записать для определения степени вытяжки, при ко-

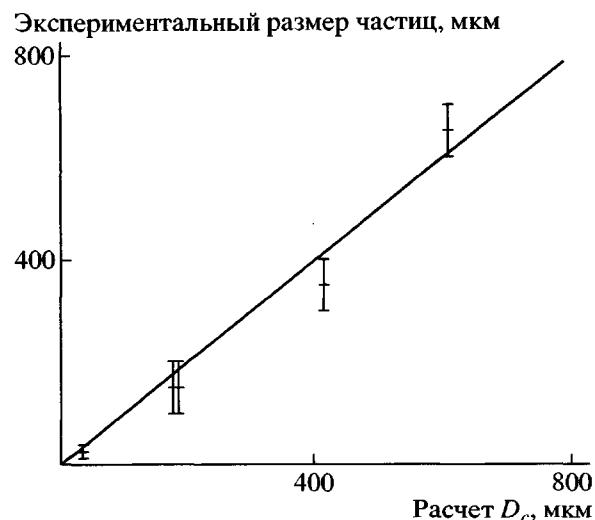


Рис. 7. Корреляционная зависимость между расчетными и экспериментальными значениями критических размеров частиц наполнителя.

торой образуются ромбовидные поры, следующим образом:

$$\lambda = \frac{\delta_c}{D_c} + 1 \quad (4)$$

Формула (4) имеет несколько иной смысл, чем выражение (3). Согласно соотношению (4), существует некоторое критическое удлинение, при котором достигается критическое раскрытие поры и начинается ее рост, причем это удлинение обратно пропорционально размеру частиц. Если это удлинение оказывается меньше естественной степени удлинения полимера в шейке, поры оказываются "опасными", разрушение происходит в локальной области формирующейся шейки, и композит оказывается хрупким.

Таким образом, разрушение или отслоение крупных частиц приводит к появлению дефектов, которые при растяжении вначале растут как овальные, а затем трансформируются в ромбовидные поры. Последние по сути являются микротрецинами, растущими поперек направления растяжения. Образование ромбовидной поры происходит, когда раскрытие (удлинение) поры достигает значения, равного критическому раскрытию трещины в ненаполненном полимере с надрезом. Размер частиц, приводящий к появлению ромбовидных пор, лимитируется вязкостью разрушения матричного полимера. Частицу наполнителя можно определить как "крупную", если ее размер близок или превышает значение D_c .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bazhenov S., Li J.X., Hiltner A., Baer E.* // *Appl. Polym. Sci.* 1994. V. 52. № 3. P. 243.
2. *Серенко О.А., Авинкин В.С., Баженов С.Л.* // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 3. С. 457.
3. *Тополкараев В.А., Товмасян Ю.М., Дубникова И.Л., Петросян А.И., Мешкова И.Н., Берлин А.Ал., Гомза Ю.П., Шилов В.В.* // Механика композит. материалов. 1987. № 4. С. 616.
4. *Серенко О.А., Насруллаев И.Н., Баженов С.Л.* // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 5. С. 759.
5. *Серенко О.А., Гончарук Г.П., Насруллаев И.Н., Магомедов М.И., Оболонкова Е.С., Баженов С.Л.* // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 11. С. 1900.
6. *Серенко О.А., Ефимов А.В., Насруллаев И.Н., Оболонкова Е.С., Вольнский А.Л., Баженов С.Л.* // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 8. С. 1300.
7. *Bazhenov S.* // *J. Mater. Sci.* 1997. V. 321. P. 797.
8. *Баженов С.Л., Серенко О.А., Дубникова И.Л., Берлин А.А.* // Докл. РАН. 2003. Т. 393. № 3. С. 336.
9. *Партон В.З., Морозов Е.М.* Механика упругопластического разрушения. М.: Наука, 1985.

The Effect of Particle Dimensions on the Shape of Formed Defects in a Particulate Filled Composite

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

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

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

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

Abstract—The fracture of filled composite materials based on polyolefin matrices during their tensile drawing was studied. The disruption or separation of big-sized rubber particles leads to the development of defects. The nucleated defects initially grow as elliptical pores but later they are transformed into diamond pores. Such pores are microcracks that grow perpendicular to the direction of tensile drawing. Diamond pores are formed when opening (elongation) of elliptically shaped pores reaches the level that is equal to the critical crack opening in an unfilled notched polymer. The critical dimensions of particles corresponding to the development of diamond pores are limited by the toughness of the matrix polymer.