

УДК 541.64:532.135

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ НАПОЛНИТЕЛЯ НА НИЖНИЙ ПРЕДЕЛ ТЕКУЧЕСТИ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ¹

© 2006 г. С. Л. Баженов, Г. П. Гончарук, В. Г. Ошмян, О. А. Серенко

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

Поступила в редакцию 07.06.2005 г.
Принята в печать 27.09.2005 г.

Исследовано влияние концентрации эластичного дисперсного наполнителя на нижний предел текучести композитов с пластичными полимерами. В качестве матрицы использованы смеси ПЭНП–ПЭВП и ПЭНП–ПЭ средней плотности. Наполнитель – резиновая крошка, полученная измельчением на вальцах изношенных автомобильных шин, или крошка, полученная упруго-деформационным измельчением этиленпропилендиенового каучука. Вне зависимости от типа частиц и соответственно их адгезии к матрице нижний предел текучести композита σ_d описывается линейным законом $\sigma_d = \sigma_{dm}(1 - V_f)$, где σ_{dm} – нижний предел текучести матрицы, V_f – объемная доля наполнителя. Анализ литературных данных показал, что эта закономерность является весьма общей и ею описывается влияние на нижний предел текучести жестких неорганических частиц при плохой адгезии с матрицей.

В настоящее время широко используются композиционные материалы, состоящие из пластичной полимерной матрицы и частиц наполнителя. В качестве наполнителя применяют как жесткие неорганические частицы, так и эластичные частицы измельченной резины. Если полимерная матрица деформируется путем образования и распространения шейки, увеличение степени наполнения приводит к изменению деформационного поведения композиционного материала от пластичного к хрупкому [1–5]. Условие реализации пластично-хрупкого перехода – равенство предела прочности и нижнего предела текучести композита [4–6]. Критическая концентрация наполнителя, при которой происходит этот переход, зависит от способности матрицы к деформационному упрочнению, характеризуемому отношением прочности при разрыве к нижнему пределу текучести (напряжению распространения шейки). Таким образом, нижний предел текучести является важной характеристикой полимера, если он используется в качестве матрицы в наполненных системах.

Согласно теоретическому анализу, проведенному в рамках модели регулярно упакованных ча-

стиц, нижний предел текучести композита с жесткими частицами линейно снижается с ростом концентрации наполнителя, если в шейке частицы отслаиваются от матрицы (отсутствует адгезия между полимером и наполнителем) [6]:

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

Здесь σ_d и σ_{dm} – нижний предел текучести композита и матрицы соответственно, V_f – объемная доля частиц наполнителя. При хорошей адгезии между матрицей и наполнителем предсказана независимость нижнего предела текучести от степени наполнения, что наблюдали экспериментально в работе [3].

Цель настоящей работы – определение зависимости нижнего предела текучести от концентрации дисперсного наполнителя.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали смеси ПЭНП:ПЭВП состава 80:20 и 70:30 мас. %, а также смесь ПЭНП:ПЭ средней плотности (70:30). Марки ПЭНП – 16204-020 и 15803-020; ПЭВП – 277-73; ПЭ средней плотности – F 3802 В и РЕ 4 РР 25. Наполнителем служили частицы резины двух типов – крошка, полученная измельчением на вальцах изношенных автомобильных шин, и крошка, полученная упруго-деформационным измельчением отходов автомобильных уплотнителей на основе СКЭПТ. По-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 03-03-32259), Программой отделения РАН (код 3-OX).

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

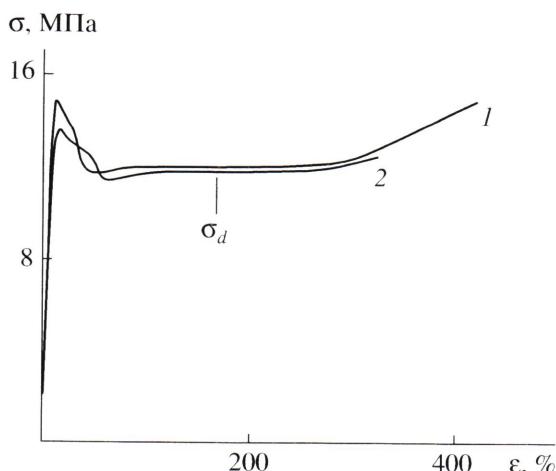


Рис. 1. Кривые растяжения композита на основе смеси ПЭНП : ПЭ средней плотности состава 70:30, содержащего 0 (1) и 0.02 об. долей частиц резины на основе СКИ (2).

скольку в составе первого эластичного наполнителя содержание СКИ составляет 60 об. %, далее будем называть его наполнитель на основе СКИ. Он характеризуется плохой адгезией к полиолефиновым матрицам и отслаивается в процессе растяжения [7–9]. Частицы СКЭПТ имеют значительно более высокую адгезию к полиолефинам [8, 9]. Размер частиц варьировали от 10 до 800 мкм.

Смешение ПЭНП с ПЭВП или ПЭНП с ПЭ средней плотности проводили методом упруго-деформационного измельчения на одношnekовом лабораторном экструдере с двумя зонами обогрева и смесительной камерой. Отношение длины шнека к его диаметру составляло 12, температура в зонах обогрева равна 150 и 160°C. Камера смешения, охлаждаемая проточной водой, состояла из коаксиальных рифленых цилиндров длиной 120 мм с зазором между ними 1 мм. Внутренний цилиндр являлся продолжением ротора.

Системы на основе смеси полиолефинов и порошка резины также получали методом упруго-деформационного измельчения при одновременной загрузке в экструдер гранул полимеров и частиц наполнителя. Концентрацию наполнителя изменяли от 0.02 до 0.17 об. долей (2–20 мас. %).

Из смесей под давлением 10 МПа при температуре 160°C формовали пластины толщиной 2 мм. После выдержки материала под давлением в течение 10 мин температуру постепенно снижали до 20°C.

Деформационно-прочностные характеристики материалов определяли в режиме одноосного растяжения на динамометрической установке 203Р-005. Образцы для механических испытаний представля-

ли собой двусторонние лопатки с размером рабочей части 5 × 35 мм. Скорость растяжения 20 мм/мин.

Микроскопические исследования проводили с помощью оптического микроскопа ВАР2, снабженного фотокамерой.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены типичные кривые растяжения матрицы и композита, содержащего 0.02 об. долей эластичного наполнителя. При распространении шейки напряжение вытяжки постоянно и соответствует плато на диаграмме деформирования материала. Нижний предел текучести определяли как напряжение, соответствующее плато.

Зависимости нижнего предела текучести σ_d композитов на основе различных полимеров от содержания частиц резины V_f приведены на рис. 2. Для всех исследованных материалов наблюдается линейное уменьшение предела текучести с ростом концентрации эластичного наполнителя.

Экспериментальные данные удобнее анализировать в относительных координатах $\sigma_d/\sigma_{dm} - V_f$. На рис. 3 представлена типичная концентрационная зависимость относительного нижнего предела текучести системы на основе смеси ПЭНП:ПЭ средней плотности (70:30) и частиц с плохой (на основе СКИ) и хорошей (СКЭПТ) адгезией к матрице. Эти зависимости также линейны, причем результаты практически не зависят от типа частиц. Согласно уравнению (1), наклон прямой, описывающей концентрационное изменение значений σ_d/σ_{dm} , должен быть равен единице. Наклон экспериментальной прямой β определяли, используя метод наименьших квадратов. В таблице представлены полученные значения β для различных материалов, а также коэффициенты корреляции R . Как видно, β действительно близко к единице (0.83–1.16 для различных полимерных матриц). Коэффициент корреляции R лежит в пределах 0.952–0.998, что свидетельствует о линейном характере экспериментальных зависимостей и, следовательно, об удовлетворительном согласии между теорией и экспериментом. Таким образом, формула (1) описывает экспериментальные данные.

Для композитов с эластичными частицами слабая зависимость величин β от уровня адгезионного взаимодействия и близость параметра β к единице не очевидна, поскольку частицы резины способны деформироваться вместе с матрицей. Если они не разрушаются и не отслаиваются от матрицы, при больших деформациях напряжение в них сопоставимо с напряжением в матрице [5].

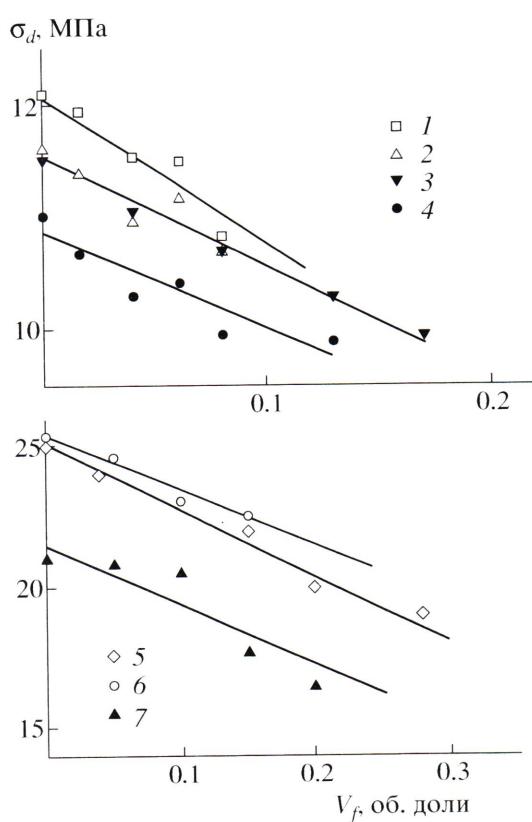


Рис. 2. Зависимости нижних пределов текучести композитов от концентрации эластичного (1–4) и минерального наполнителей (5–7). Номера прямых соответствуют номерам образцов в таблице.

Можно было бы ожидать, что параметр β будет меньше единицы или, по крайней мере, различен для материалов с плохой и хорошей адгезией. Экспериментальные данные не подтвердили это предположение, что, вероятно, связано с отслоением частиц резины от матрицы или с их разрывом.

На рис. 4 приведены микрофотографии образцов в области шейки. Частицы резины деформи-

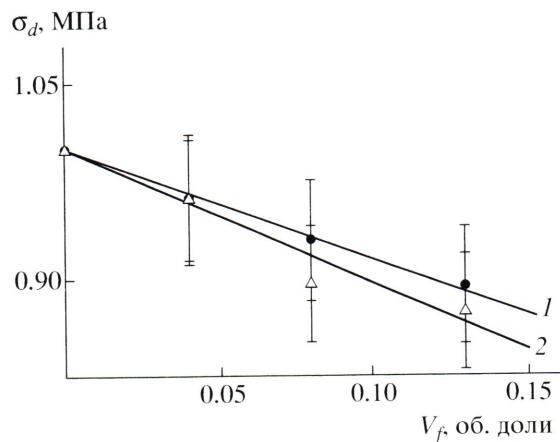


Рис. 3. Зависимость нижних пределов текучести композитов на основе смеси ПЭНП:ПЭ средней плотности состава 70 : 30 от концентрации частиц на основе СКЭПТ (1) и СКИ (2).

рованы вдоль оси вытяжки. Как видно, в шейке большинство частиц разрушено или отслоено от матричного полимера. Строгого разделения использованных частиц на наполнитель с плохой или хорошей адгезией провести нельзя. Некоторые частицы на основе как СКИ, так и СКЭПТ разрушены, другие – отслоены. В любом случае влияние эластичного наполнителя на напряжение в материале невелико, поскольку он не несет нагрузки вследствие своего разрушения или отслоения. Это обстоятельство объясняет, почему концентрационное изменение нижнего предела текучести композитов не зависит от типа эластичных частиц и описывается уравнением (1), выведенным в предположении, что частицы отслоены от матрицы и не несут нагрузки.

Формула (1) была получена в рамках модели, согласно которой наполнитель расположен в узлах периодической решетки. Однако она имеет более общий характер, и ее можно получить, рассмотрев

Параметры уравнения прямой $\sigma_d/\sigma_{dm} = 1 - \beta V_f$

| Образец № | Матричный полимер | Марка полимера | Тип наполнителя | β | R |
|------------------------|---------------------------------------|--------------------------|-------------------|------------------------------------|----------------|
| Эластичный наполнитель | | | | | |
| 1 | ПЭНП : ПЭ средней плотности (70 : 30) | 16204-020: F 3802 В | СКИ | 1.16 ± 0.08 | 0.977 |
| 2 | ПЭНП : ПЭВП (70 : 30) | 16204-020: 277-73 | СКИ | 0.96 ± 0.08 | 0.956 |
| 3 | ПЭНП : ПЭ средней плотности (70 : 30) | 15803-020: PE 4 PP 25 | СКИ СКЭПТ | 0.83 ± 0.08 1.00 ± 0.09 | 0.998 0.987 |
| 4 | ПЭНП : ПЭВП (80 : 20) | 16204-020: 277-73 | СКИ | 1.04 ± 0.10 | 0.952 |
| Жесткий наполнитель | | | | | |
| 5 | ПП [13] | – | Стеклосфера | 0.77 | 0.990 |
| 6 | ПП [2] | – | Al(OH)_3 | 0.89 | 0.995 |
| 7 | ПЭВП [14] | – | Al(OH)_3 | 0.99 | 0.937 |

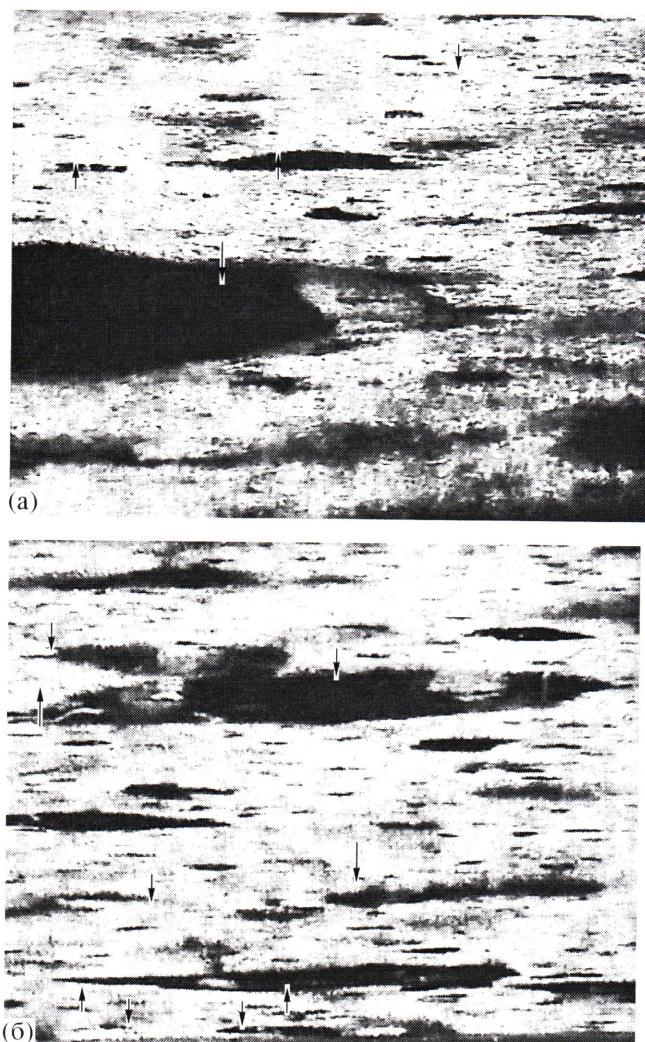


Рис. 4. Оптическое изображение наполненных композитов на основе СКЭПТ (а) и СКИ (б) в области шейки полимерной матрицы – смеси ПЭНП : ПЭ средней плотности состава 70 : 30. $\times 150$.

модель, в которой частицы распределены по объему полимера случайному образом (рис. 5). Предположим, что частицы отслоены от матрицы и не несут нагрузки. Тогда напряжение, необходимое для продвижения шейки вдоль образца, равно

$$\sigma_d = \sigma_{dm} S_m, \quad (2)$$

где σ_{dm} – напряжение в матрице в области шейки, S_m – площадь поперечного сечения матрицы.

При случайном сечении композита в некоторой плоскости, перпендикулярной оси растяжения (например, по плоскости AA на рис. 5), средняя доля площади частиц S_f в ней равна V_f [10]. Как следствие, доля матрицы S_m в этой плоскости ($1 - V_f$) и нижний предел текучести композита будут описываться

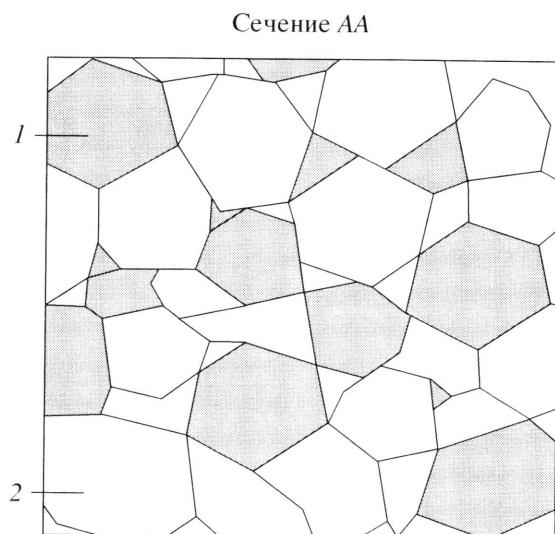


Рис. 5. Модель композиционного материала со случайнym расположением наполнителя: 1 – частица, 2 – полимерная матрица.

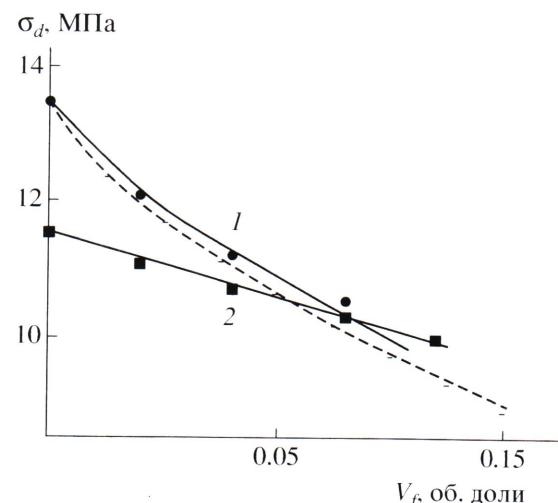


Рис. 6. Концентрационные зависимости верхнего (1) и нижнего (2) пределов текучести композита на основе смеси ПЭНП:ПЭ средней плотности состава 70:30. Штриховая линия – теоретическая кривая, рассчитанная по уравнению (3).

уравнением (1). Таким образом, если выполнено предположение об отслоении частиц от матрицы (частицы не несут нагрузки), нижний предел текучести композита должен линейно уменьшаться с ростом концентрации дисперсного наполнителя.

В отличие от нижнего предела текучести влияние частиц резины на верхний предел текучести композита описывается законом “двух третей” [11, 12]:

$$\sigma_y = \sigma_{ym}(1 - V_f^{2/3}) \quad (3)$$

(σ_{ym} – верхний предел текучести матрицы). Следовательно, в наполненных композитах верхний и нижний пределы текучести описываются разными функциями.

На рис. 6 приведены зависимости нижнего и верхнего пределов текучести для композита на основе смеси полимеров ПЭНП:ПЭ средней плотности (70:30) от концентрации частиц резины. При увеличении содержания наполнителя нижний предел текучести (кривая 2) снижается медленнее, чем верхний (кривая 1). Это обусловлено различными функциональными зависимостями σ_y и σ_d от V_f . С ростом степени наполнения разность между этими величинами (высота зуба текучести на кривой растяжения композита) уменьшается, и шейка становится менее выраженной. Более того, как видно из рис. 6, при некоторой концентрации наполнителя значения σ_y и σ_d сравниваются, и зуб текучести исчезает. Можно ожидать, что при растяжении такого композита шейка не формируется, и материал деформируется однородно. Такой общий вывод следует из различного характера концентрационных зависимостей σ_y и σ_d .

Линейное снижение нижнего предела текучести с увеличением содержания наполнителя характерно не только для пластичных полимеров с эластичными частицами. Эта же закономерность наблюдается для композитов с жесткими частицами. На рис. 2б приведены концентрационные зависимости нижнего предела текучести материалов на основе ПЭВП и ПП. Представленные результаты получены в работах [2, 13, 14]. Как и в случае эластичных частиц, σ_d линейно уменьшается с ростом концентрации наполнителя. Снижение нижнего предела текучести объясняется плохой адгезией и отслаиванием частиц от матрицы. Наклон прямых, описывающих экспериментальные данные в

координатах $\sigma_d/\sigma_{dm} - V_f$, близок к единице (таблица), что согласуется с уравнением (1).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Точин В.А., Щупак Е.Н., Туманов В.В. // Механика композит. материалов. 1984. № 4. С. 635.
2. Dubnikova I.L., Oshmyan V.G., Gorenberg A.Ya. // J. Mater. Sci. 1997. V. 32. P. 1613.
3. Li J.X., Silverstein M., Hiltner A., Baer E. // J. Appl. Polym. Sci. 1994. V. 52. № 2. P. 255.
4. Bazhenov S.L. // Plastics Additives. London; New York; Madras: Chapman and Hall, 1998. P. 252.
5. Серенко О.А., Авинкин В.С., Баженов С.Л. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 3. С. 457.
6. Bazhenov S.L. // Polym. Eng Sci. 1995. V. 35. № 10. P. 813.
7. Серенко О.А., Авинкин В.С., Вдовин М.Ю., Крючков А.Н. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 2. С. 246.
8. Баженов С.Л., Гончарук Г.П., Кнусянц М.И., Авинкин В.С., Серенко О.А. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 4. С. 393.
9. Титов Д.Л., Першин С.П., Кнусянц М.И., Крючков А.Н. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 38. № 8. С. 1353.
10. Брандон Д., Каплан У. Микроструктура материалов. Методы исследования и контроля. М.: Техносфера, 2004.
11. Мэнсон Дж., Сперлинг Л. Полимерные смеси и композиты. М.: Химия, 1979.
12. Серенко О.А., Гончарук Г.П., Авинкин В.С., Кечекьян А.С., Баженов С.Л. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 8. С. 1399.
13. Дубникова И.Л., Березина С.М., Ошмян В.Г., Кулезнев В.Н. // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 9. С. 1494.
14. Дубникова И.Л., Горохова Е.В., Горенберг А.Я., Тополкараев В.А. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 9. С. 1535.

The Effect of Filler Content on the Lower Yield Stress of Polymer Composites

S. L. Bazhenov, G. P. Goncharuk, V. G. Oshmyan, and O. A. Serenko

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

Abstract—The effect of the concentration of the dispersed elastic filler on the lower yield stress of composites based on plastic polymers is studied. As the matrix polymers, LDPE–HDPE and LDPE–(medium-density PE) are used. The elastic filler is rubber crumb prepared by roll grinding of worn tires or by elastic–deformation grinding of ethylene–propylene–diene rubber. Irrespective of the type of filler particles and their adhesion to the polymer matrix, the lower yield stress σ_d of the composite is described by the linear law $\sigma_d = \sigma_{dm}(1 - V_f)$, where σ_{dm} is the lower yield stress of the polymer matrix and V_f is the volume content of the filler. Analysis of the published data shows that this relationship is quite general and describes the effect of rigid inorganic particles on the lower yield stress when adhesion between the filler particles and the matrix is poor.