

УДК 541.64:539.3

## ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ДЕФОРМАЦИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ КОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ ПОЛИПРОПИЛЕНА И ЧАСТИЦ РЕЗИНЫ

© 2007 г. О. А. Серенко\*, Г. П. Гончарук\*, А. Л. Ракитянский\*\*,  
А. А. Караваев\*\*, Е. С. Оболонкова\*, С. Л. Баженов\*

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

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

Поступила в редакцию 23.03.2006 г.  
Принята в печать 25.07.2006 г.

Исследованы композиты на основе ПП и частиц резины при разных температурах. Установлено, что с повышением температуры в наполненном ПП изменяется вид дефектов, образующихся вблизи крупных частиц наполнителя: от трещины к ромбовидной поре и затем к овальной или щелевидной поре. Видоизменение дефектов предопределяет смену механизма разрушения композита при постоянном содержании частиц наполнителя от хрупкого до достижения верхнего предела текучести к разрыву при формировании или распространении шейки и, наконец, к пластичному неоднородному деформированию с устойчивым ростом шейки.

### ВВЕДЕНИЕ

Деформационное поведение дисперсно-наполненного композита определяется свойствами матричного полимера, концентрацией и размером частиц наполнителя. Размер частиц обуславливает форму пор, образующихся при отслоении частиц от матрицы или разрушении. Вблизи мелких частиц возникают овальные поры, а вблизи крупных – ромбовидные трещины, приводящие к разрушению материала [1]. Критический размер “крупных частиц”, вблизи которых появляются ромбовидные поры, индивидуален для каждого полимера и определяется его вязкостью разрушения.

При растяжении композита поведение овальных и ромбовидных пор различно [1, 2]. Рост овальной поры происходит преимущественно вдоль направления вытяжки материала. Напротив, ромбовидная трещина увеличивается в трех направлениях: параллельно и перпендикулярно оси растяжения образца, а также по его толщине, что вызывает преждевременное разрушение материала при низких значениях деформации. Овальная пора превращается в ромбовидный дефект, когда ее раскрытие (удлинение) достигает

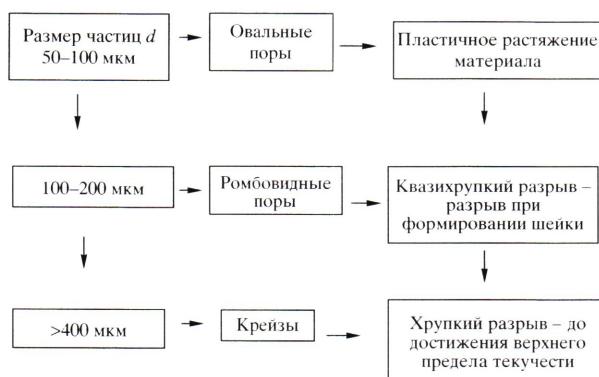
значения, равного критическому раскрытию трещины в ненаполненном полимере с надрезом [1]. Критический размер частицы  $D_{cr}$ , т.е. минимальный размер частиц наполнителя, вблизи которых формируются ромбовидные поры, равен

$$D_{cr} = \frac{\delta_{cr}}{\lambda - 1} \quad (1)$$

Здесь  $\delta_{cr}$  – критическое раскрытие трещины в ненаполненном полимере,  $\lambda$  – степень вытяжки матричного полимера. При образовании ромбовидных пор в области шейки материала величину  $\lambda$  можно принять равной естественной степени вытяжки полимера в шейке. Введение в полимер наполнителя с размером больше критического неизбежно приводит к образованию ромбовидных трещин.

Величина критического раскрытия трещины  $\delta_{cr}$  увеличивается с ростом температуры [3]. При исследовании деформационного поведения наполненного ПЭ средней плотности было установлено, что при температуре выше 70°C ромбовидные поры не образуются [4]. Причиной их отсутствия является то, что размер введенных частиц наполнителя недостаточен для формирования ромбовидных пор.

E-mail: oserenko@yandex.ru (Серенко Ольга Анатольевна).



**Рис. 1.** Схема влияния размера частиц на форму образующихся дефектов и характер разрушения материала на основе ПП.

При растяжении композитов на основе ПП образуются дефекты трех видов – крейзы, быстро переходящие в магистральные трещины [5], и два вида пор, ромбовидные и овальные [3]. Тип дефекта предопределяет характер разрушения материала – хрупкое разрушение, разрушение при формировании, при распространении шейки и на стадии деформационного упрочнения. Согласно принятой терминологии [6, 7], разрушение материала до начала пластического течения (до достижения верхнего предела текучести) называют хрупким; разрыв при формировании шейки – квазихрупким; разрушение в процессе распространения шейки или на стадии деформационного упрочнения соответствует пластичному поведению.

Обобщенная схема деформационного поведения системы ПП–частицы резины представлена на рис. 1. При небольшом содержании наполнителя (~1 об. %) с увеличением размера частиц изменяется вид образующихся дефектов от овальной поры к ромбовидной и затем к трещине. Как следствие, реализуется переход от пластичного к квазихрупкому и, наконец, к хрупкому разрыву. Следует отметить, что уменьшение размера частиц наполнителя не подавляет крейзинг в композите на основе ПП. Крейзы образуются и вблизи мелких частиц наполнителя, но не переходят в быстро растущие трещины, разрушающие материал, т.е. становятся неопасными [3].

Известно, что уменьшение размера частиц наполнителя снижает локальные перенапряжения, возникающие вокруг частиц [8]. Аналогичное действие оказывает и повышение температуры

испытаний. Можно предположить, что при увеличении температуры уровень локальных перенапряжений вокруг частиц наполнителя уменьшится и изменится форма дефекта, формирующегося вблизи частицы фиксированного размера. Так, в композите на основе ПЭ средней плотности с ростом температуры вблизи крупных частиц наполнителя вместо ромбовидных пор образуются овальные [3, 4].

Цель настоящей работы – исследование влияния температуры на деформационно-прочностные свойства композита на основе ПП и частиц резины, а также на форму образующихся дефектов и характер разрушения материала.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для приготовления композиционного материала использовали ПП марки 21060. В качестве наполнителя применяли полидисперсную резиновую крошку, полученную при упруго-деформационном измельчении автомобильных уплотнителей на основе этиленпропилендиенового каучука СКЭПТ. Размер частиц резины составлял 10–800 мкм.

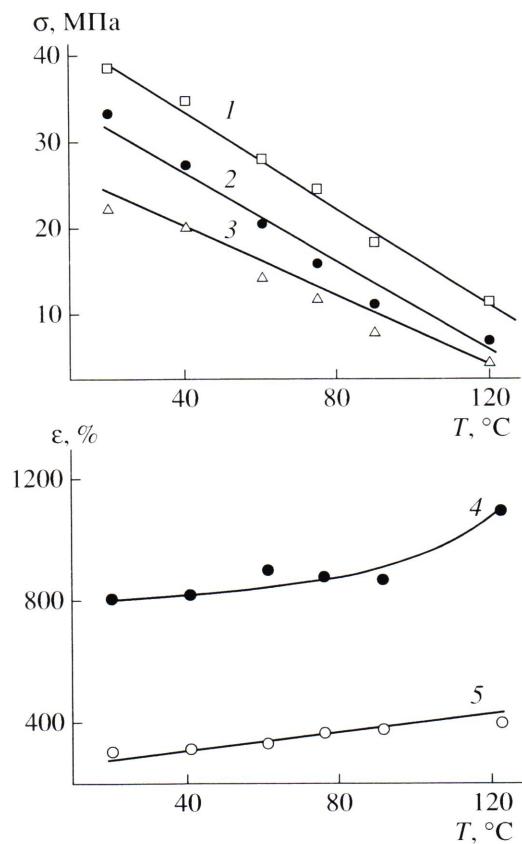
Условия смешения ПП с частицами резины, а также условия прессования пластин из полученных композиций приведены в работе [5]. Концентрацию наполнителя изменяли от 1.7 до 77 об. %, что соответствует 2–80 мас. %.

Механические испытания композитов проводили на динамометрической установке 203Р-005, снабженной термокамерой. Температуру испытаний изменяли от 20 до 120°C. Точность измерения температуры ±1°C. Образцы представляли собой двусторонние лопатки с размером рабочей части 5 × 35 мм. Образец предварительно выдерживали при заданной температуре ~5 мин. Скорость растяжения 20 мм/мин.

Поверхность деформированных образцов изучали с помощью растрового электронного микроскопа “Hitachi S-520” и компьютерного оптического микроскопа Q×10.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

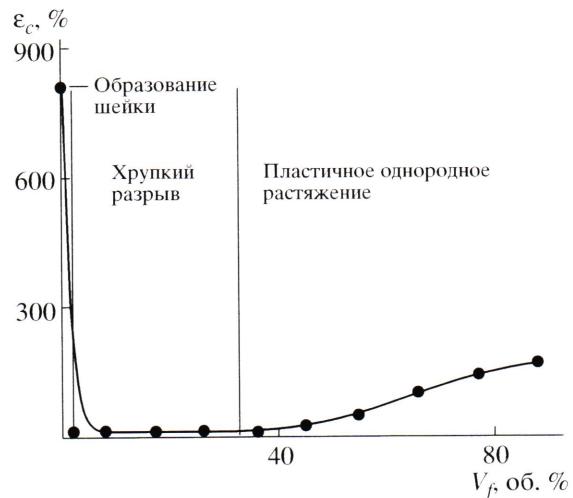
Повышение температуры от 20 до 120°C не изменяет характер растяжения матричного полимера, который деформируется с образованием шейки и разрушается после распространения шейки



**Рис. 2.** Температурные зависимости механических характеристик ПП – прочности (1), верхнего предела текучести (2), напряжения вытяжки шейки (3), а также деформаций при разрыве (4) и в шейке (5).

на всю длину рабочей части образца на стадии ориентационного упрочнения. На рис. 2 приведены температурные зависимости прочности при разрыве, верхнего предела текучести и напряжения вытяжки шейки для исходного ПП, а также температурные зависимости деформаций в шейке и при разрыве полимера. Прочностные характеристики ПП уменьшаются с увеличением температуры. Изменение деформации при разрыве полимера незначительно до 90°C, выше 90°C она возрастает от 870 до 1100%. Прирост деформации в шейке ПП в исследованном интервале температур небольшой и составляет 100%.

На рис. 3 показана зависимость относительного удлинения при разрыве композита на основе ПП от концентрации частиц резины  $V_f$  при комнатной температуре. Для хрупкого разрушения пластичного ПП достаточно несколько крупных частиц резины. При содержании наполнителя до ~36 об. % разрывная деформация композита  $\varepsilon_c$  со-

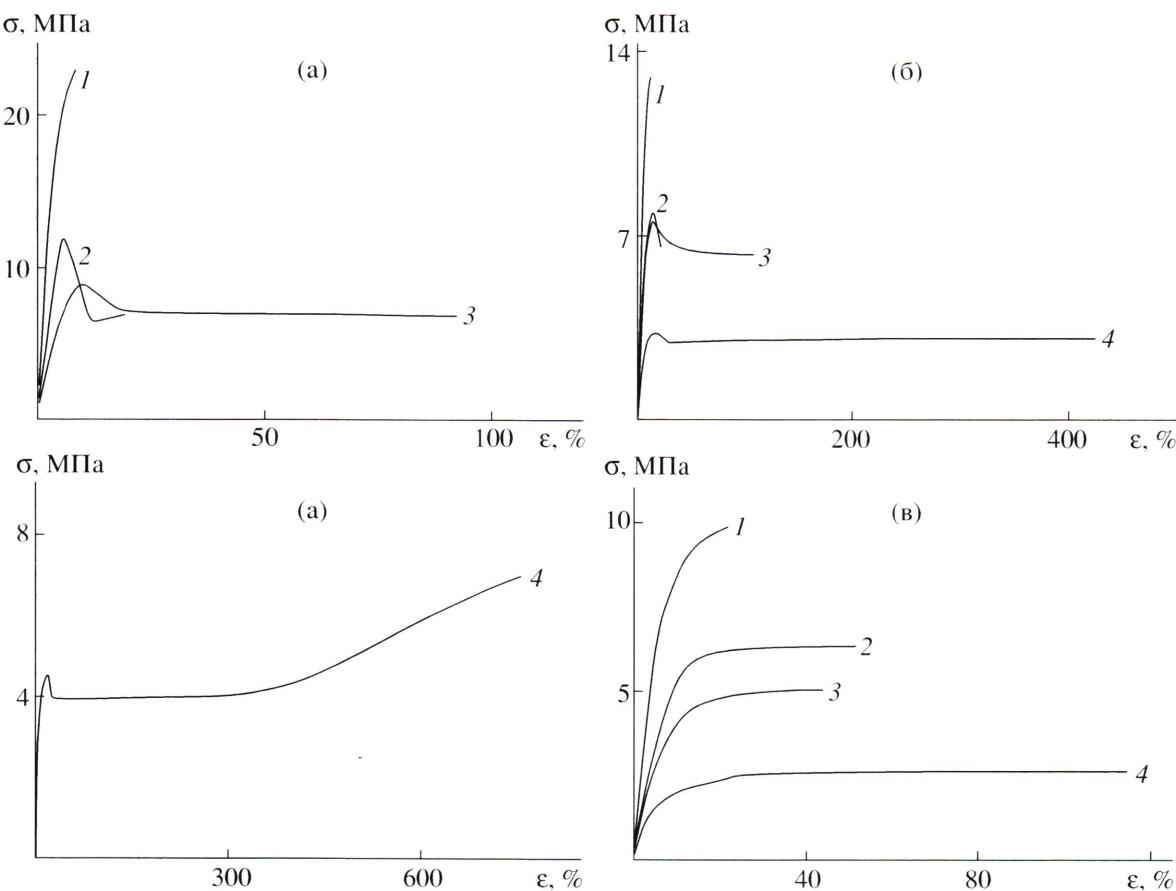


**Рис. 3.** Зависимость относительного удлинения при разрыве композита на основе ПП от концентрации частиц резины при 20°C.

ставляет лишь 10–15%. Резкое уменьшение величины  $\varepsilon_c$  при введении частиц и переход от пластичного к хрупкому разрушению вызваны образованием крейзов, трансформирующихся в магистральную трещину [5]. Переход крейза в трещину осуществляется вблизи частиц резины с размером не менее 400 мкм. При содержании наполнителя более 36 об. % деформация при разрыве материала увеличивается. Это обусловлено переходом от хрупкого к однородно пластичному растяжению материала [5].

Рассмотрим влияние температуры на свойства исследуемых композитов трех составов. Два из них с  $V_f = 8$  и 26 об. % разрушаются хрупко при 20°C. Третий композит содержит 45 об. % частиц резины и деформируется пластично.

Кривые растяжения этих композитов при разной температуре приведены на рис. 4. По мере повышения температуры характер растяжения ПП с 8 об. % наполнителя изменяется от хрупкого разрыва до достижения верхнего предела текучести (рис. 4а, кривая 1) к разрушению при формировании шейки, затем при распространении шейки (кривые 2, 3) и, наконец, после распространения шейки на всю рабочую часть образца, т.е. на стадии деформационного упрочнения (кривая 4). Разрушение композита при формировании или при распространении шейки – это две моды квазихрупкого разрыва системы полимер–наполнитель, которые в целом являются переходными



**Рис. 4.** Кривые растяжения композитов на основе ПП при  $V_f = 8$  (а), 26 (б) и 45 об. % (в).  $T = 40$  (1), 75 (2), 90 (3) и 120°C (4).

стадиями от хрупкого к пластичному растяжению материала. Таким образом, в ПП с  $V_f = 8$  об. % при повышении температуры осуществляется переход от хрупкого к квазихрупкому и к неоднородному пластичному деформированию. Аналогичное видоизменение кривых растяжения системы и, значит, последовательный переход от хрупкого к квазихрупкому и пластичному разрушению при увеличении температуры наблюдается и при  $V_f = 17$  об. %.

Характер деформирования материала с содержанием наполнителя 26 об. % также изменяется с ростом температуры. Если при 40°C композит разрушается хрупко (рис. 4б, кривая 1), то при 75°C и выше – при формировании шейки (кривая 2), а затем при ее распространении (кривые 3 и 4). Схожее поведение демонстрируют материалы с концентрацией наполнителя до 36 об. % включительно.

Напротив, вид кривых растяжения ПП с  $V_f \geq 45$  об. % не изменяется при повышении температуры (рис. 4в). Материалы деформируются однородно пластично как при 20, так и при 120°C.

На рис. 5 приведены типичные зависимости прочности  $\sigma_c$  и относительного удлинения при разрыве  $\epsilon_c$  материалов от температуры. При повышении температуры до 40°C прочность ПП с  $V_f = 8$  об. % (рис. 5а, кривая 1) изменяется незначительно. При 60°C величина  $\sigma_c$  резко уменьшается и затем снова плавно снижается при дальнейшем повышении температуры. Существенное понижение прочности в интервале 40–60°C связано с переходом от хрупкого к квазихрупкому разрушению материала, т.е. с переходом от разрыва до достижения верхнего предела текучести к разрыву при формировании шейки.

Относительное удлинение при разрыве системы ПП-8 об. % наполнителя остается практически постоянным в интервале температур 20–60°C

(рис. 5б, кривая 1). При  $75^{\circ}\text{C}$  значение  $\varepsilon_c$  несколько подрастает, а при  $T > 75^{\circ}\text{C}$  резко увеличивается. Так, при  $75^{\circ}\text{C}$  величина  $\varepsilon_c$  материала равна 75%, а при  $120^{\circ}\text{C}$  – 750%. Это обстоятельство обусловлено переходом от квазихрупкого разрыва к растяжению с образованием и устойчивым ростом шейки.

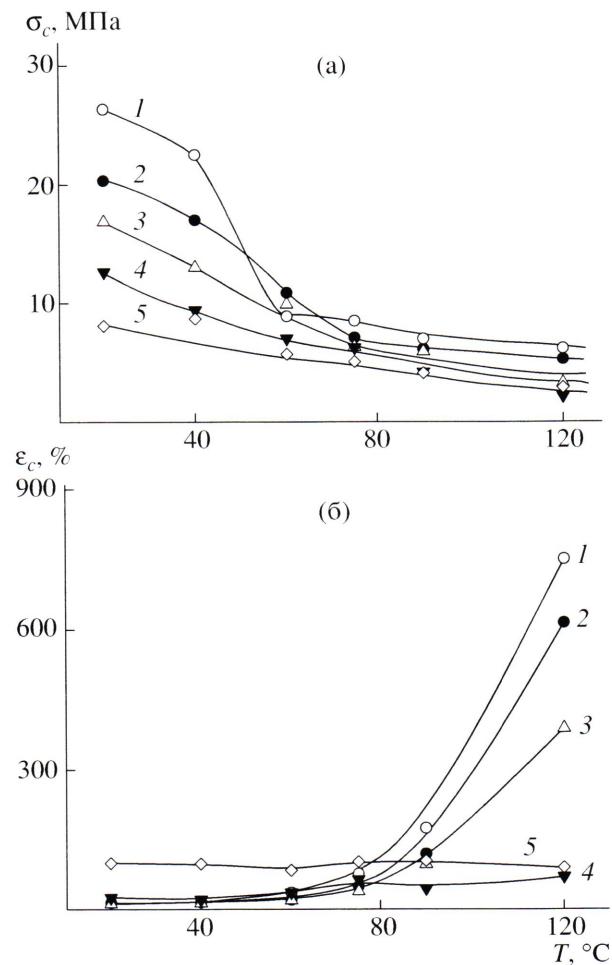
Виды зависимостей  $\sigma_c - T$  и  $\varepsilon_c - T$  для материалов с концентрацией частиц резины  $V_f \leq 17$  об. % сходны с таковыми для ПП с 8 об. % наполнителя. Различие их состоит в том, что с увеличением содержания наполнителя уменьшаются и высота ступени на кривой  $\sigma_c - T$  (рис. 5а, кривая 2) при переходе от хрупкого к квазихрупкому разрыву композитов, и прирост относительного удлинения при разрыве в интервале  $75\text{--}120^{\circ}\text{C}$  (рис. 5б, кривая 2). Таким образом, смена характера разрушения низконаполненных материалов от хрупкого к квазихрупкому более ярко проявляется на зависимости  $\sigma_c - T$ , а переход от квазихрупкого разрушения к неоднородному пластичному растяжению – на кривой  $\varepsilon_c - T$ .

При  $V_f = 26$  об. % зависимость  $\sigma_c - T$  монотонна (рис. 5а, кривая 3). Уменьшается и прирост относительного удлинения при разрыве данного композита в области  $75\text{--}120^{\circ}\text{C}$  (рис. 5б, кривая 3).

Деформационное поведение ПП с 45 или 66 об. % наполнителя не изменяется при повышении температуры, при этом их прочность постепенно уменьшается (рис. 5а, кривые 4, 5). Однако вид температурных зависимостей  $\varepsilon_c - T$  для указанных композитов различен. Относительное удлинение при разрыве ПП с  $V_f = 45$  об. % возрастает от 20 до 70% (рис. 5б, кривая 4), в то время как для ПП с  $V_f = 66$  об. % оно остается практически постоянным в исследованном температурном интервале (кривая 5).

Для определения причин, вызывающих изменение деформационного поведения композитов при  $V_f \leq 45$  об. %, были проведены микроскопические исследования.

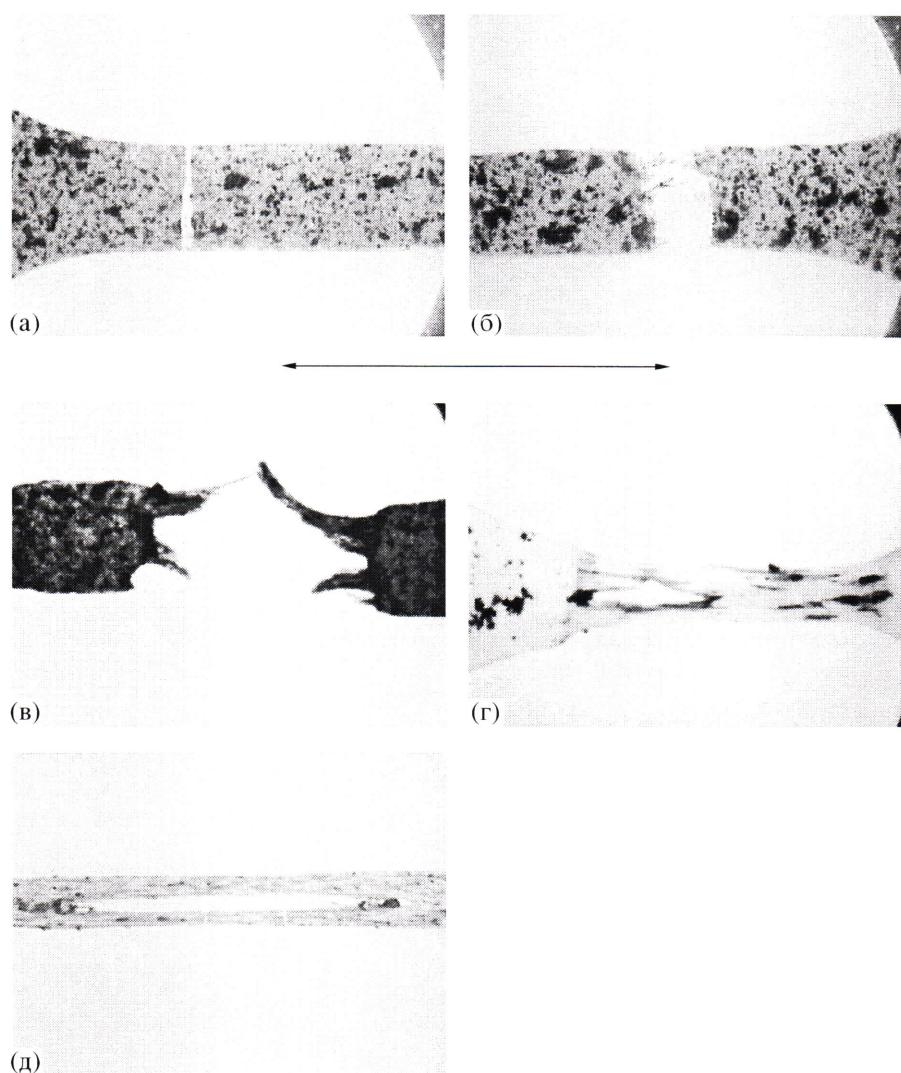
На рис. 6 представлены снимки разрушенных при разной температуре образцов ПП, содержащего 8 об. % частиц резины. При  $40^{\circ}\text{C}$  внешний вид образца свидетельствует о его хрупком разрыве (рис. 6а), при  $60^{\circ}\text{C}$  на поверхности разрушения видны тяжи матричного полимера (рис. 6б), при  $75^{\circ}\text{C}$  видна формирующаяся шейка (рис. 6в).



**Рис. 5.** Температурные зависимости прочности (а) и относительного удлинения при разрыве (б) для материалов на основе ПП при концентрации частиц резины 8 (1), 17 (2), 26 (3), 45 (4) и 66 об. % (5).

Разрыв в ее области вызван распространением ромбовидной поры поперек оси вытяжки. Данное обстоятельство указывает на изменение вида дефекта, приводящего к разрушению материала. Вместо наблюдавшихся при более низких температурах опасных крейзов, которые быстро переходят в трещины, формируются и растут ромбовидные поры.

Для подтверждения полученного результата был изготовлен материал с концентрацией частиц резины ~1 об. %. На рис. 6г приведен снимок этого образца, деформированного при  $75^{\circ}\text{C}$ . Видно, что при разрушении крупной частицы резины размером ~800 мкм появилась ромбовидная пора. Таким образом, в композите при  $75^{\circ}\text{C}$  действи-



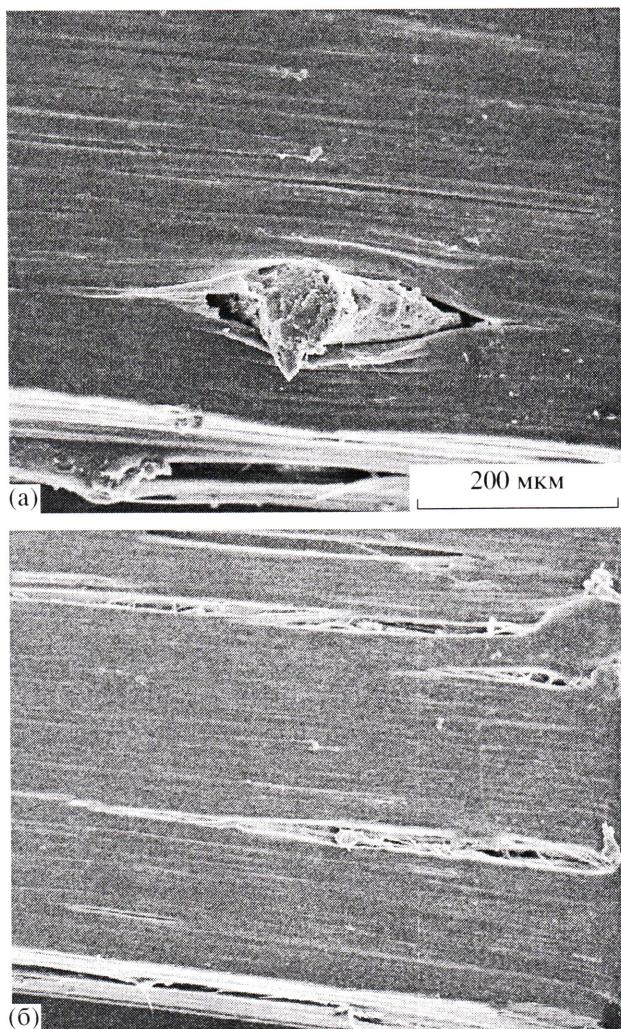
**Рис. 6.** Вид образцов ПП – резина, разрушенных при 40 (а), 60 (б), 75 (в, г) и 120°C (д). Содержание частиц резины 8 (а, б, в, д) и 1 об. % (г). Стрелкой указано направление растяжения. Увеличение 10.

тельно происходит смена видов образующихся опасных дефектов.

При 90 и 120°C в области шейки материала наблюдаются как овальные поры, так и поры, сильно вытянутые вдоль оси растяжения, больше похожие на щели (рис. 6д). Длина щелевидных дефектов может достигать 20–25 мм. Они прорастают на всю толщину образца, однако не являются опасными, поскольку не происходит их поперечного роста. Увеличение длины щелевидной поры вдоль оси вытяжки композита не приводит к его разрыву. Материал разрушается при слиянии нескольких дефектов такой формы, при этом образец выглядит как пучок разрозненных волокон.

Электронно-микроскопические снимки поверхности образцов, разрушенных при 120°C, представлены на рис. 7. Хорошо просматривается ориентированная структура матричного полимера. Ромбовидных пор нет. Отсутствие поперечного роста пор свидетельствует об уменьшении тангенциальных напряжений в шейке с ростом температуры.

Образование и развитие щелевидных пор более характерно для волокнистых композитов [7]. При растяжении однонаправленных армированных материалов вдоль оси волокон возникающие нормальные напряжения существенно превышают тангенциальные. В результате образовавшаяся трещина распространяется вдоль волокон по



**Рис. 7.** Поверхность образца ПП-8 об. % частиц резины, разрушенного при 120°С: а – вид овальных пор, б – щелевидных.

межфазной границе волокно–матрица. Более жесткое по сравнению с матрицей волокно препятствует развитию трещины поперек оси вытяжки. Очевидно, аналогичная ситуация возникает и в низконаполненном композите на основе ПП. В области шейки ориентированная матрица с волокнистоподобной структурой ограничивает рост поры перпендикулярно оси растяжения. Увеличение ее размеров происходит только вдоль вытяжки образца между “волокнами” полимера.

Отсутствие ромбовидных пор вблизи крупных частиц и формирование овальных и щелевидных дефектов в шейке композита обуславливает переход от квазихрупкого разрыва материала к пла-

стичному неоднородному растяжению с устойчивым ростом шейки.

Обобщая изложенные результаты, можно заключить, что повышение температуры оказывает такое же влияние на форму образующихся дефектов в композите на основе ПП, как и уменьшение размера частиц наполнителя (рис. 1), вызывая переход от края к ромбовидной поре и затем к овальной или щелевидной порам. Видоизменение дефекта предопределяет смену механизма разрушения композита при постоянном содержании частиц наполнителя от хрупкого до достижения верхнего предела текучести к разрыву при формировании или распространении шейки и, наконец, к пластичному неоднородному растяжению с устойчивым ростом шейки. Переход от хрупкого к квазихрупкому разрушению сопровождается резким уменьшением прочности композита, а от квазихрупкого к пластичному – значительным увеличением его относительного удлинения при разрыве.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Баженов С.Л., Серенко О.А., Дубникова И.Л., Берлин А.Ал. // Докл. РАН. 2003. Т. 393. № 3. С. 336.
2. Серенко О.А., Насруллаев И.Н., Баженов С.Л. // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 5. С. 759.
3. Серенко О.А., Баженов С.Л., Насруллаев И.Н., Берлин А.Ал. // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 1. С. 64.
4. Серенко О.А., Гончарук Г.П., Насруллаев И.Н., Магомедов Г.М., Оболонкова Е.С., Баженов С.Л. // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 11. С. 1900.
5. Гончарук Г.П., Баженов С.Л., Оболонкова Е.С., Серенко О.А. // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 6. С. 970.
6. Li J.X., Silverstein M., Hiltner A., Baer E. // J. Appl. Polym. Sci. 1994. V. 52. № 2. P. 255, 269.
7. Berlin A.A., Volson S.A., Enikolopian N.S., Negmatov S.S. Principles of Polymer Composites. Berlin; Heidelberg; New York; Tokio : Springer-Verlag, 1986.
8. Бакнелл К.Б. Ударопрочные пластики. Л.: Химия, 1981.

## Effect of Temperature on the Stress–Strain Behavior of a Polypropylene–Particulate Rubber Composite

O. A. Serenko<sup>a</sup>, G. P. Goncharuk<sup>a</sup>, A. L. Rakityanskii<sup>b</sup>, A. A. Karaeva<sup>b</sup>,  
E. S. Obolonkova<sup>a</sup>, and S. L. Bazhenov<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Enikolopov Institute of Synthetic Polymeric Materials, Russian Academy of Sciences,  
ul. Profsoyuznaya 70, Moscow, 117393 Russia

<sup>b</sup> Moscow State Pedagogical University,  
Malaya Pirogovskaya ul. 1, Moscow, 119992 Russia  
e-mail: oserenko@yandex.ru

**Abstract**—Composites based on polypropylene and rubber particles were studied at different temperatures. It was found that, as the temperature is elevated, the type of defects that are formed near large filler particles in filled PP changes from a crack to a diamond-shaped void and, next, to an elliptical or slit void. The change in the defect type predetermines the change of the composite failure mechanism at a constant particulate-filler content from brittle fracture up to the yield point to fracture during neck formation or propagation and, finally, to nonuniform plastic drawing with a stable neck growth.