

УДК 541.64:539.3

ВЛИЯНИЕ СКОРОСТИ ПРИ МАЛЫХ ДЕФОРМАЦИЯХ НА МЕХАНИЧЕСКИЙ ОТКЛИК КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИПРОПИЛЕНА

© 2008 г. D. Pessey*, N. Bahlouli*, S. Ahzi*, **, M. A. Khaleel*

*Université Louis Pasteur, IMFS (UMR 7507)
2 Rue Boussingault, 67000 Strasbourg, France

**Pacific Northwest National Laboratory
906 Battelle Blvd., Richland, WA 99352, USA

Механические свойства двух композитов на основе ПП исследованы в области малых деформаций в диапазоне скоростей растяжения, отвечающих квазистатической области. Объекты исследования – наполненный тальком и ненаполненный ударопрочные ПП. Механический отклик обоих материалов чувствителен к скорости деформации и нелинеен, несмотря на малую степень вытяжки. Для выяснения механизма деформирования методом сканирующей электронной микроскопии исследована эволюция микроструктуры материала. Для описания свойств исследованных материалов использованы две модели – трехпараметрическая нелинейная модель, основанная на экспериментальных результатах, и микромеханическая модель, описывающая упруго-вязкопластичное поведение композиционных материалов. Предсказанные этими моделями кривые напряжение–деформация удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными.

ВВЕДЕНИЕ

На протяжении последних двадцати лет материалы на основе частично кристаллических полиолефинов широко применяют в промышленном производстве благодаря легкости их переработки и хорошим механическим характеристикам при относительно малом удельном весе. В частности, смеси и композиты на основе ПП применяют в качестве автомобильных деталей, которые подвергаются воздействию нагрузки в широком диапазоне скоростей деформаций и в области больших неупругих деформаций [1]. Это потребовало систематического изучения механического поведения таких материалов [2–6]. Исследования показали, что наполнитель может существенно изменять физические и механические свойства полимеров. Следовательно, добавлением жесткого наполнителя (например, талька или CaSO_4) можно добиться увеличения модуля упругости материала, его стабильности и т.д. Однако введение наполнителя в больших концентрациях может привести к противоположным эффектам, затруднениям при переработке и возрастанию хрупкости материала. На ударопрочность композита влияет добавление такого наполнителя, как, на-

пример, тальк [7–12]. Большинство публикаций, касающихся наполнения ПП минеральными наполнителями, посвящены исследованиям влияния объемной доли наполнителя на морфологию и механические свойства материала [13]. Так, было показано, что наполнение тальком значительно улучшает ударопрочность ПП, если последний смешан с такими эластомерами, как сополимеры стирола с бутadiеном или этилена с пропиленом и диеном [14]. В работе [15] было рассмотрено влияние наполнения CaSO_4 на кристаллизацию и морфологию ПП.

Полимеры с сетчатой структурой, такие как сополимеры этилена с пропиленом, этилена с пропиленом и диеном, блок-сополимеры стирола с бутадиеном и сополимеры этилена с винилацетатом, добавляют к ПП для улучшения его ударной вязкости. Однако при этом снижается его модуль упругости. Были проведены исследования с использованием различных наполнителей, имеющие целью одновременное увеличение ударопрочности и жесткости ПП. Большинство указанных работ основывались на чисто эмпирическом подходе. Более того, основная масса экспериментальных данных, описанных в литературе, посвя-

E-mail: ahzi@imfs.u-strasbg.fr (Said Ahzi).

щена реологическим исследованиям [14, 16–19]. Здесь следует также упомянуть работу [20], в которой были измерены пластические деформации при различной температуре, и работу [21], в которой были изучены деформационные характеристики ПП при сжатии с разной скоростью.

В данной работе рассматривается деформационный отклик ненаполненного и наполненного тальком ударопрочного ПП. Хорошо известно, что для полимеров, их смесей и полимерных композитов такой отклик зависит как от температуры, так и от скорости деформации. Для количественного описания полученных результатов были предложены две различные модели, позволяющие вычислить диаграммы напряжение–деформация и сравнить их с экспериментальными данными.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

Объектами исследования являлись ударопрочный ПП марки 108MF97 и ударопрочный ПП, наполненный тальком марки 7510 производства фирмы SABIC®. Из каждого материала литьем под давлением при 235°C на установке “Billion Visumat 1000 Press” изготавлили пластины прямоугольной формы размером 120 × 300 × 3 мм. Из пластин вырезали лопатки параллельно направлению литья. Длина рабочей части 59, ширина 10 и толщина 3 мм.

Точный состав материалов был определен в предыдущих исследованиях. Ненаполненный ударопрочный ПП (108MF97) содержал 22 об. % резины, наполненный тальком ударопрочный ПП (7510) – 12 об. % порошка талька и 20 об. % частиц резины. Размер частиц талька ~8 мкм, частиц резины – менее 1 мкм. Размер оценивали с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

Испытания

Эксперименты по одноосному растяжению осуществляли на приборе “INSTRON” с сервоприводом при 25°C. Перед испытаниями все образцы выдерживали как минимум 72 ч при комнатной

температуре. Эксперимент выполняли при постоянной скорости перемещения зажимов, равной 10^{-4} , 10^{-3} и 10^{-2} мм/с. Соответствующая скорость деформации составляла 0.17×10^{-4} , 0.17×10^{-3} и 0.17×10^{-2} с⁻¹. Растяжение проводили до деформации, составляющей <20%. Из-за малости деформации пренебрегали разницей инженерных и истинных напряжений. Каждую диаграмму (рис. 1) получали осреднением по пяти образцам.

На каждой кривой виден максимум, который трактовали как начало пластических деформаций (“течения”) материала. Из полученных диаграмм вычисляли три параметра: модуль Юнга E – по наклону начального участка кривой (рис. 2а), предел текучести σ_y как напряжение в максимуме кривой (рис. 2б) и деформацию, отвечающую пределу текучести ε_y в пике деформационной кривой (рис. 2в).

Микроструктуру образцов исследовали методом СЭМ на сканирующем электронном микроскопе SEM JEOL 6700F. Этим же методом оценивали дисперсию частиц резины и талька, а также уровень адгезии частиц наполнителя. Для изучения эволюции микроструктуры из рабочей части образцов после нагружения делали микроскопы криоскопическим способом [22]. Для создания электропроводящего слоя их покрывали тонкой пленкой золота.

АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ

Механический отклик и свойства материала

Диаграммы σ – ϵ , полученные при растяжении образцов с различной скоростью, показаны на рис. 1 для ударопрочного ПП, ненаполненного и наполненного тальком. При квазистатическом нагружении для обоих материалов виден отклик, характерный для термопластов. После начально-го упругого участка развивается пластическая деформация. При достижении предела текучести наблюдается нелинейная область, в которой происходит размягчение материала. Ни на одном из образцов при растяжении не происходило образование шейки, но на всех появлялась зона побеления в рабочей части, растущая по мере увеличения степени вытяжки. Это свидетельствует о ка-

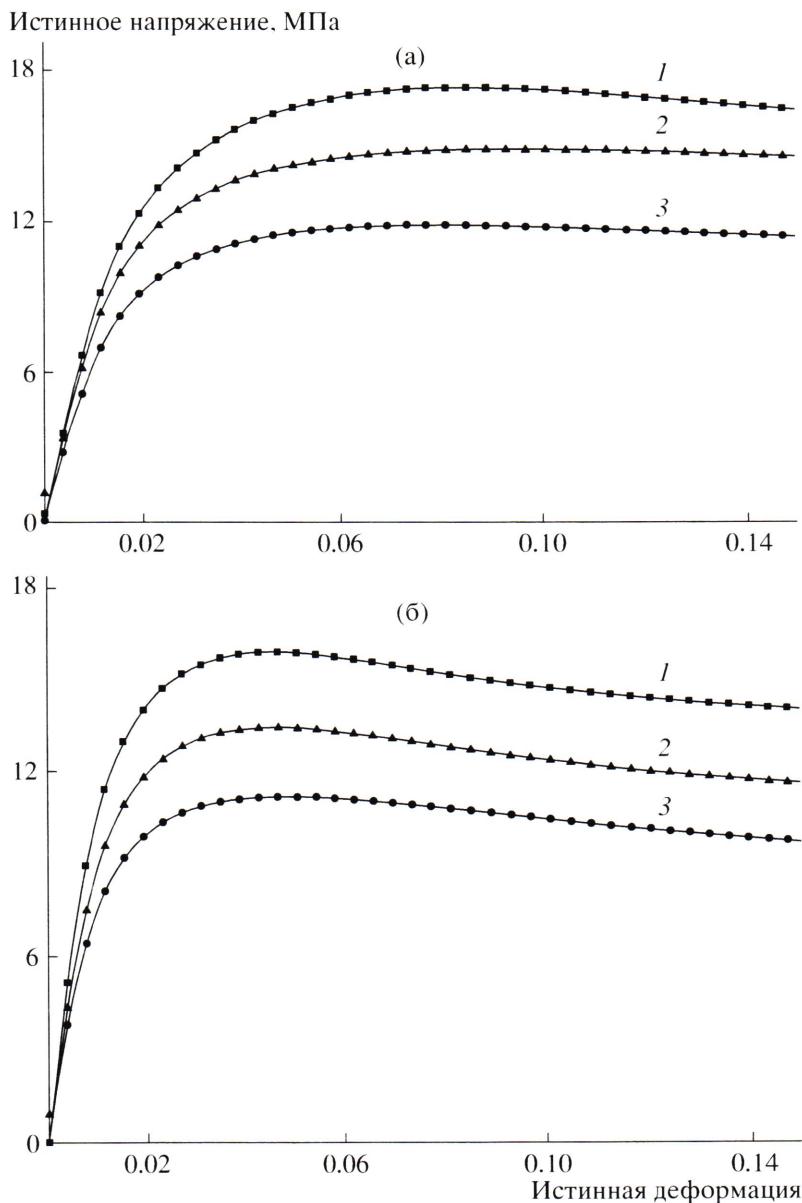


Рис. 1. Кривые напряжение–деформация при одноосном растяжении для ударопрочного ПП 108MF97 (а) и наполненного тальком ударопрочного ПП 7510 (б) для скорости деформации 0.17×10^{-2} (1), 0.17×10^{-3} (2) и $0.17 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ (3).

витации, вызванной присутствием частиц резины. Также предполагалось, что все эксперименты при выбранных скоростях деформирования проходили в изотермических условиях [21, 23].

Рисунок 1 также отражает влияние скорости деформации. Наклон начального участка (т.е. модуль Юнга) чувствителен к скорости растяжения, еще больше она влияет на предел текучести – обе величины возрастают по мере увеличения скорости. Из графиков $E-\ln \dot{\epsilon}$, $\sigma_y-\ln \dot{\epsilon}$ и $\varepsilon_y-\ln \dot{\epsilon}$ (рис. 2)

следует, что модуль Юнга и предел текучести при квазистатическом нагружении линейно зависят от $\ln \dot{\epsilon}$ (рис. 2а, 2б). В то же время на деформацию в пределе текучести скорость деформации влияет слабо.

Результаты СЭМ

Типичная поверхность разрушения для наполненного резиной ПП (108MF97) без деформации и после растяжения на 20% соответственно пока-

Модуль Юнга, МПа

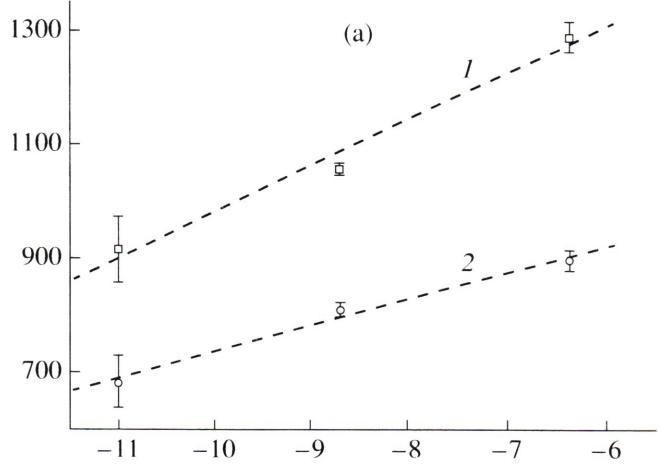
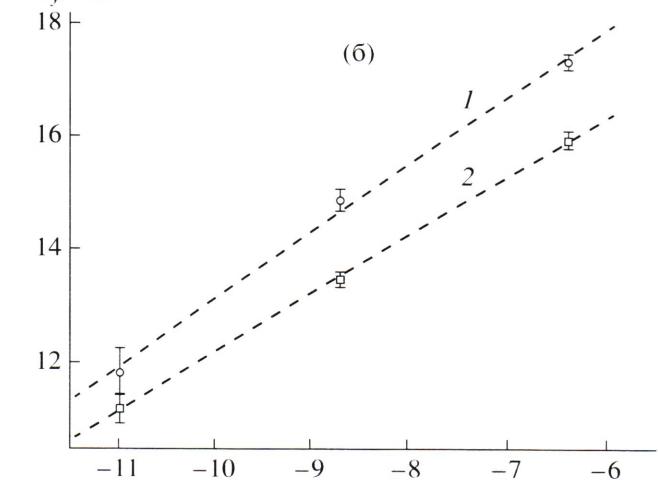
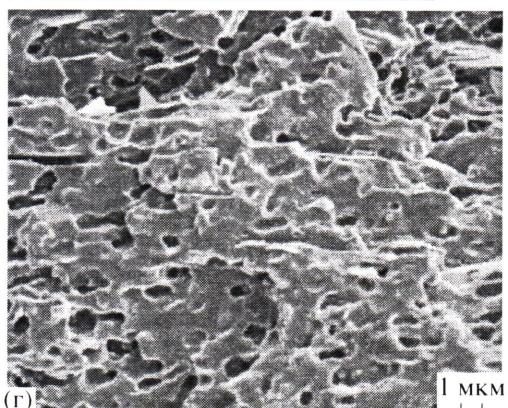
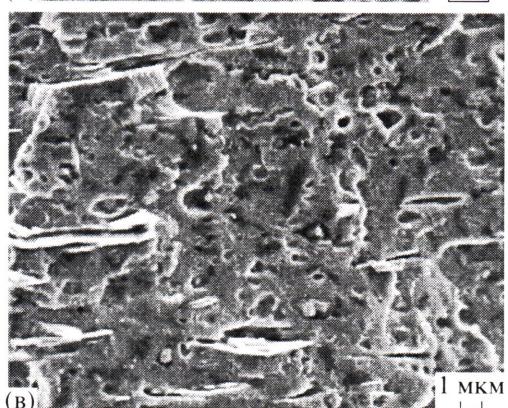
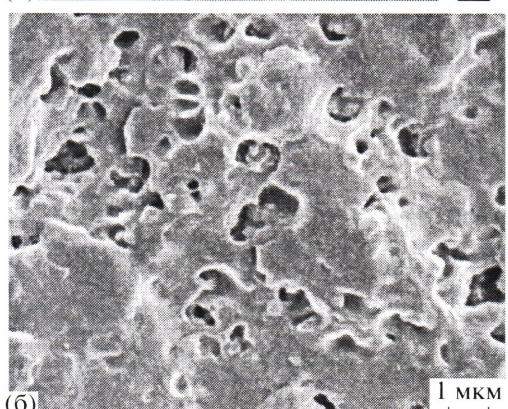
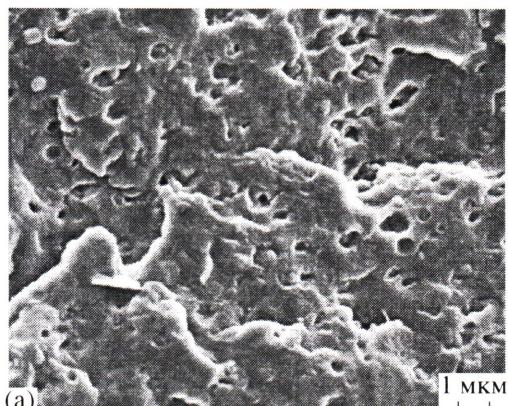
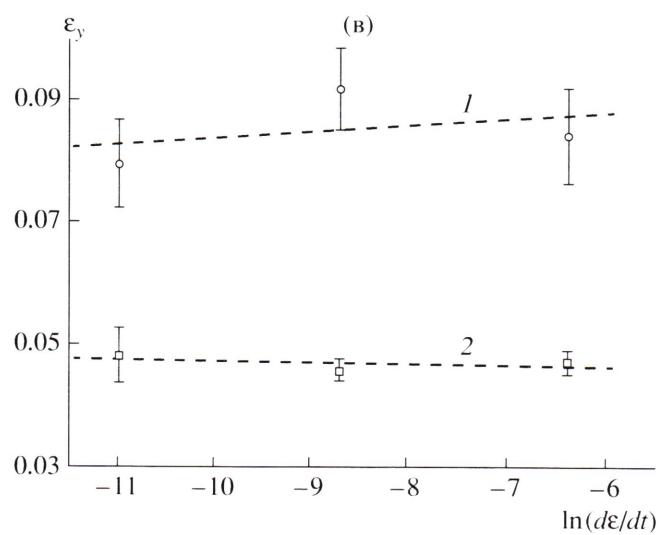
 σ_y , МПа ε_y 

Рис. 2. Зависимости модуля упругости (а), предела текучести (б) и деформации в пределе текучести (в) от скорости деформации для материалов 108MF97 (1) и 7510 (2).

Рис. 3. Микрофотографии, полученные методом СЭМ, криоскопических сколов материалов без деформации (а, в) и после растяжения на 20% (б, г). Материалы: 108MF97 (а, б) и 7510 (в, г).

зана на рис. 3а и 3в. На рис. 3а видно, что фронт разрушения проходит преимущественно через материал матрицы. Это указывает на то, что матрица разрушается при напряжениях, меньших, чем напряжение, при котором возможно отслоение частиц наполнителя от ПП. Данный факт подтверждает наличие хорошей адгезии между фазами. Вокруг частиц резины образуются поры, и фронт разрушения проходит через них (рис. 3б). Наблюдаемая на этой микрофотографии кавитация объясняет рост зоны побеления при растяжении образца. Никакой фибрillизации материала матрицы не происходит, возможно, из-за небольшой степени вытяжки.

Что касается морфологии материала на рис. 3в, то в наполненном тальком ПП (7510) в недеформированном состоянии частицы резины и талька однородно распределены в матрице. В таком случае фронт разрушения пройдет, по-видимому, через границы раздела между матрицей и наполнителем. Это свидетельствует о том, что в указанном материале адгезия между частицами каучука и ПП слабая.

На рис. 3г представлена микроструктура образца после вытяжки на 20%. Видно, что частицы талька выстраиваются в направлении, параллельном линии нагружения. Кавитация здесь менее выражена, чем для ненаполненного материала (рис. 3в). Эффекты одновременного наполнения жесткими и каучуковыми частицами были исследованы методом СЭМ [24]. Основным механизмом диссипации энергии в таких материалах является кавитация и отслоение матрицы от частиц резины. Однако добавление талька ограничивает кавитацию.

МОДЕЛЬ

Два материала, о которых идет речь в данной статье, представляют собой многофазные композиты с частично кристаллической матрицей. Для моделирования макроскопического поведения этих материалов использовали два разных подхода. Первый из них – макроскопический, второй базируется на микромеханике.

Одномерная макроскопическая модель

Упруго-вязкопластическая модель, предложенная в работе [25], учитывает зависимость мо-

дуля упругости и предела текучести от скорости деформации согласно следующим уравнениям:

$$E(\dot{\epsilon}) = E_0 \left(1 + \lambda_1 \ln \frac{\dot{\epsilon}}{\dot{\epsilon}_0} \right) \quad (1)$$

$$\sigma_Y(\dot{\epsilon}) = \sigma_{Y_0} \left(1 + \lambda_2 \ln \frac{\dot{\epsilon}}{\dot{\epsilon}_0} \right) \quad (2)$$

Здесь E_0 , σ_{Y_0} и $\dot{\epsilon}_0$ – относительные упругий модуль, предел текучести и скорость деформации соответственно, $\lambda_{1,2}$ – коэффициенты. Значения $\lambda_{1,2}$ вычисляли подгонкой кривых к экспериментальным данным, показанным на рис. 2а и 2б.

В модели предполагается, что полная деформация вычисляется как сумма упругой и неупругой составляющих ϵ_e и ϵ_i :

$$\epsilon = \epsilon_e + \epsilon_i \quad (3)$$

Считается, что упругие деформации не зависят от пути деформирования и связаны с модулем упругости материала соотношением

$$\epsilon_e = \frac{\sigma}{E(\dot{\epsilon})}, \quad (4)$$

где E – модуль упругости, зависящий от скорости деформации, σ – напряжение. Неупругая деформация ϵ_i является функцией как напряжения, так и полной деформации:

$$\epsilon_i = \beta(\dot{\epsilon})\sigma\epsilon^m \quad (5)$$

(β – параметр податливости, m – показатель степени). Комбинируя записанные выше уравнения, получим

$$\sigma = \frac{E(\dot{\epsilon})\epsilon}{1 + E(\dot{\epsilon})\beta(\dot{\epsilon})\epsilon^m} \quad (6)$$

$$\frac{d\sigma}{d\epsilon} = \frac{E + (1-m)E^2\beta\epsilon^m}{(1 + E\beta\epsilon^m)^2} \quad (7)$$

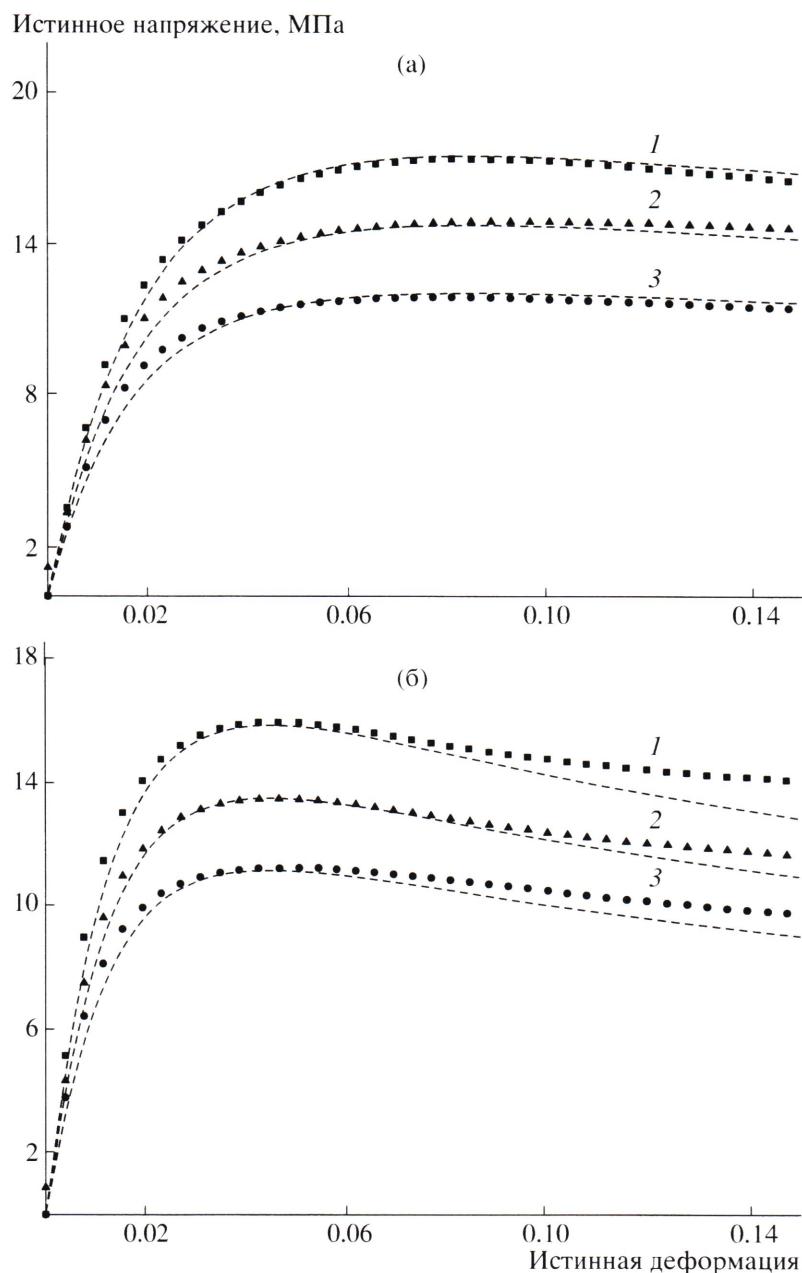


Рис. 4. Сравнение расчетов с использованием моделей [25] (а, б) и [26] (в, г) с экспериментальными данными для материалов 108MF97 (а, в) и 7510 (б, г) при одноосном растяжении со скоростью деформации 0.17×10^{-2} (1), 0.17×10^{-3} (2) и $0.17 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ (3); штриховые кривые – результаты моделирования.

Для m и β из выражений (6), (7) находим

$$\left\{ \begin{array}{l} m = \frac{E\epsilon_y}{E\epsilon_y - \sigma_y} \\ \beta = \frac{1}{(m-1)E\epsilon_y^m} \end{array} \right. \quad (8)$$

Как было показано в разделе, посвященном экспериментальным результатам, влиянием скоро-

сти деформации на деформацию в пределе текучести можно пренебречь. Следовательно, ϵ_y – константа, и она вычисляется как среднее из результатов измерений.

Микромеханическое моделирование

Данный подход основывается на предложенном в работе [26] упруго-пластической двухфазной модели композита. Впервые он был приме-

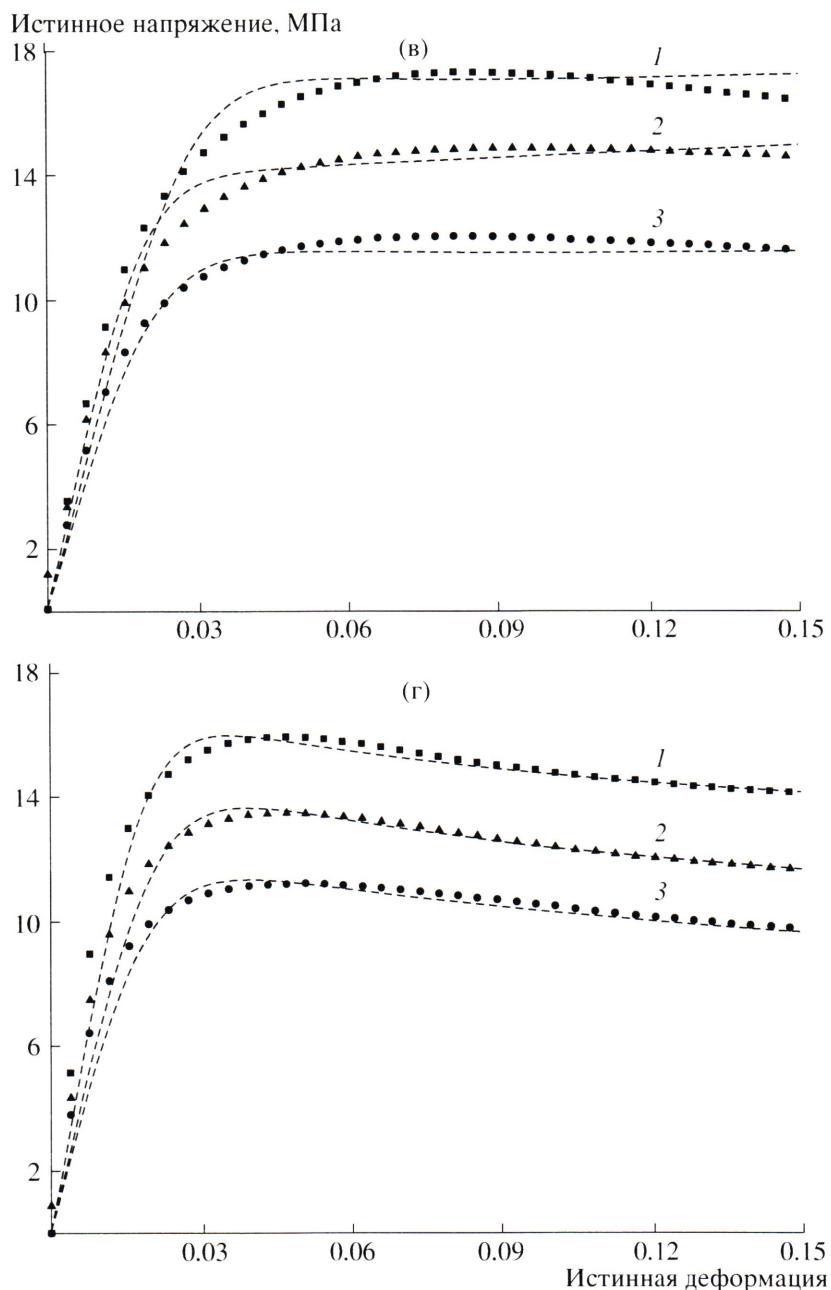


Рис. 4. Окончание.

нен для моделирования механического отклика наполненной кварцем отверженной смолы SL5170. Здесь этот же метод использован для исследованных материалов. Ниже будет дано лишь краткое описание модели, детали можно найти в работе [26].

При построении модели были принятые несколько предположений. Рассматривался двухфазный материал, состоящий из матрицы (смеси ПП с сополимером этилена с пропиленом и ди-

ном) и дисперсного наполнителя (талька). Предполагается, что существует идеальная адгезия между матрицей и тальком. Последний рассматривался как материал, способный только к упругим деформациям. Эффективные модули упругости композита вычисляли методом самосогласования.

Для учета вязкопластического отклика [26] был использован закон пластических деформаций, предложенный в работе [27]. Он связывает

скорость деформации при пластическом течении $\dot{\gamma}^p$ со сдвиговыми напряжениями τ :

$$\dot{\gamma}^p = \dot{\gamma}_0 \exp \left[-\frac{AS_0}{\theta} \left(1 - \left(\frac{\tau}{S_0} \right)^{5/6} \right) \right], \quad (9)$$

где A – параметр материала, S_0 – сопротивление пластическому течению, $\dot{\gamma}_0$ – скорость сдвига, θ – абсолютная температура.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Параметры материала, такие как модуль Юнга E , предел текучести σ_{y_0} , коэффициенты скоростной зависимости $\lambda_{1,2}$ вычисляли непосредственно из экспериментальных диаграмм напряжение–деформация. Некоторые другие параметры взяты из литературы. Сравнение расчетов по макроскопической модели с экспериментальными данными для обоих материалов приведено на рис. 4а, б. Такое же сравнение для микромеханической модели представлено на рис. 4в, г.

Из сопоставления расчетных кривых с экспериментом видно, что обе модели достаточно точно учитывают влияние скорости деформации, и полученные с их помощью деформационные диаграммы хорошо согласуются с экспериментальными результатами. Однако по мере увеличения деформаций появляются расхождения предсказаний макроскопической модели с экспериментом (рис. 4а, 4б). Наблюдаются отклонения от экспериментальных диаграмм и для кривых, рассчитанных по микромеханической модели, но они носят несколько иной характер.

Тем не менее, даже эти предварительные расчеты свидетельствуют о работоспособности обеих моделей. Естественно, что в дальнейшем необходимо учесть кавитацию вблизи включений и допустить возможность больших деформаций. Также необходимо учесть факт ориентации макромолекул, сказывающейся на деформационном отклике материала (упрочнении). В микромеханическую модель этот эффект включен, чего нельзя сказать о макроскопической модели.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе изучены механические свойства и чувствительность к скорости деформации в ре-

жиме одноосного нагружения двух материалов – ударопрочного ПП и того же материала, наполненного тальком. Кривые напряжение–деформация в области малых деформаций были получены для скоростей в диапазоне 10^{-5} – 10^{-3} с⁻¹. Отклик обоих материалов чувствителен к скорости деформации, причем модуль упругости и предел текучести зависят от нее схожим образом.

Для анализа экспериментальных данных были применены две разные модели. Первая – это трехпараметрическая нелинейная макроскопическая модель. При всей своей простоте она достаточно хорошо описывает деформационные кривые как ненаполненного, так и наполненного материала. Вторая – упруго-вязкопластическая микромеханическая модель. Результаты моделирования диаграмм σ – ϵ с использованием обеих моделей хорошо согласуются с экспериментальными данными для обоих материалов.

Однако в моделях необходимо дополнительно учесть кавитацию и отслоения включений, а также возможность достижения больших деформаций. Для микромеханического моделирования также следует рассмотреть ориентационные эффекты.

Авторы благодарны за финансовую поддержку данной работы “Ministère de la Recherche et de l’Innovation” (France). Мы также признательны Jacques Faerber за эксперименты по СЭМ, а Claude Raveyre и Roger Schmitt за изготовление образцов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Broge J.L. // Autom. Eng Int. 2002. V. 108. P. 70.
2. Fond C., G'sell C. // Méc. Indus. 2002. V. 3. P. 431.
3. Duffo P., Monnase B., Haudin J.M., G'Sell C., Dahoun A. // J. Mater. Sci. 1995. V. 30. P. 701.
4. Friedrich K., Karsch U.A. // Fiber Sci. Tech. 1983. V. 18. № 1. P. 37.
5. Maiti S., Sharma N.K.K. // J. Mater. Sci. 1992. V. 27. P. 4605.
6. Alonso M., Velasco J.I., De Saja J.A. // Eur. Polym. J. 1997. V. 33. P. 255.
7. Silva A.L.N., Rocha M.C.G., Moraes M.A.R., Valente C.A.R., Coutinho F.M.B. // Polym. Test. 2002. V. 21. P. 57.

8. Echevarria G.C., Eguizabal J.I. // Eur. Polym. J. 1998. V. 34. P. 1213.
9. Premalal H.G.B., Ismael H., Baharin A. // Polym. Test. 2002. V. 21. P. 833.
10. Denac M., Musil V., Smit I., Ranogajec F. // Polym. Degrad. Stab. 2003. V. 82. P. 263.
11. Gutierrez S.D., Perez M.A.R., Saja J.A., Velasco J.I. // Polymer. 1999. V. 40. P. 5345.
12. Hadal R.S., Dasari A., Rohrmann J., Misra R.D.K. // Mater. Sci. Eng. A. 2004. V. 372. P. 296.
13. Zhou Y., Mallick P.K. // Polym. Eng. Sci. 2002. V. 42. P. 2449.
14. Stamhuis J.E. // Polym. Compos. 1998. V. 9. P. 280.
15. Radhakrisnan S., Saujanaya C. // J. Mater. Sci. 1998. V. 33. P. 1069.
16. Premphet K., Horanont P.J. // J. Appl. Polym. Sci. 2000. V. 76. P. 1929.
17. Kolarik J., Jancar J. // J. Polym. 1996. V. 33. P. 4961.
18. Hornsby P.R., Premphet K. // J. Appl. Polym. Sci. 1998. V. 70. P. 587.
19. Oksuz M., Yildrim H.J. // J. Appl. Polym. Sci. 2005. V. 96. P. 1126.
20. Hartmann B., Lee G.F., Wong W. // Polym. Eng. Sci. 1987. V. 27. P. 825.
21. Arruda E.M., Ahzi S., Li S., Ganesan A. // ASME J. Eng. Mater. Techno. 1997. V. 119. P. 216.
22. Dasari A., Misra R.D.K. // Mater. Sci. Eng. A. 2003. V. 358. P. 356.
23. Chou S.C., Robertson K.D., Rainey J.H. // Exp. Mech. 1973. V. 13. № 10. P. 422.
24. Tam W.Y., Cheung T.Y.H., Li R.K.Y. // J. Mater. Sci. 2000. V. 35. P. 1525.
25. Zhou Y., Mallick P.K. // Polym. Eng. Sci. 2002. V. 42. P. 2461.
26. Wu Z., Ahzi S., Arruda E.A., Makradi A. // J. Mater. Sci. 2005. V. 40. P. 4605.
27. Argon A.S. // Phil. Mag. 1973. V. 28. № 4. P. 839.

Strain Rate Effects on the Mechanical Response of Polypropylene-Based Composites Deformed at Small Strains

D. Pessey^a, N. Bahlouli^a, S. Ahzi^{a, b}, and M. A. Khaleel^a

^a Université Louis Pasteur, IMFS (UMR 7507),
2 Rue Boussingault, 67000 Strasbourg, France

^b Pacific Northwest National Laboratory,
906 Battelle Blvd., Richland, WA 99352 USA

e-mail: ahzi@imfs.u-strasbg.fr

Abstract—The mechanical properties and response of two polypropylene (PP)-based composites have been determined for small strains and for a range of strain rates in the quasi-static domain. These two materials are talc-filled and unfilled high-impact PP. Uniaxial tensile tests were performed at different strain rates in order to characterize the mechanical response and the strain rate effect. The experimental results showed that both unfilled and talc-filled high-impact PP were sensitive to strain rate and exhibited nonlinear behavior even at relatively low strains. SEM analysis was conducted to obtain a better comprehension of deformation mechanisms involved during loading by observations of the microstructure evolution. For each of these two materials, two existing modeling approaches are proposed. The first one is a three-parameter nonlinear constitutive model based on the experimental results. The second is a micromechanically based approach for the elastic-viscoplastic behavior of the composite materials. The stress-strain curves predicted by these models are in fairly good agreement with our experimental results.