

А. Л. Слонов, Г. В. Козлов, Г. Е. Заиков,
А. К. Микитаев

ПОВЕДЕНИЕ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИПРОПИЛЕНА ПРИ УДАРНОМ НАГРУЖЕНИИ

Ключевые слова: полипропилен, композит, структура, фрактальная размерность, ударная вязкость.

Показано, что ударная вязкость образцов с надрезом дисперсно-наполненных полимерных композитов определяется только и структурным состоянием, характеризуемым фрактальной размерностью структуры. Усиление агрегации исходных частиц наполнителя приводит к росту указанной размерности и снижению ударной вязкости.

Key words: polypropylene, composite, structure, fractal dimension, impact toughness.

It has been shown that impact toughness of samples with notch of particulate-filled polymer composites is defined by their structural state only, which is characterized by structure fractal dimension. A filler initial particles aggregation intensification results in the indicated dimension growth and impact toughness reduction.

Введение

Авторы работ [1, 2] обнаружили, что введение дисперсного наполнителя (карбоната кальция CaCO_3) в полиэтилен высокой плотности (ПЭВП) приводит к увеличению ударной вязкости A_p композитов ПЭВП/ CaCO_3 . Авторы [1, 2] выполнили подробный фрактографический анализ этого эффекта и объяснили наблюдаемое увеличение A_p изменением механизма пластической деформации композитов ПЭВП/ CaCO_3 по сравнению с исходным ПЭВП. Не вдаваясь в подробности указанного анализа, следует отметить некоторые основания для сомнений в его корректности. На рис. 1 приведены схематические диаграммы нагрузка-время ($P-t$) для двух случаев разрушения образцов полимерных материалов в ударных испытаниях: нестабильной (а) и стабильной (б) трещинами. Как известно [3], величина A_p характеризуется площадью под диаграммой $P-t$, которая дает механическую энергию, затраченную на разрушение образцов. Процесс макроскопического разрушения полимерных материалов, определяемый распространением магистральной трещины, начинается при максимальной нагрузке P . Из схематических диаграмм $P-t$ следует, что собственно процесс разрушения практически не влияет на величину A_p в случае нестабильного распространения трещины и влияет только частично в случае стабильной трещины. Хотя авторы [1, 2] выполнили ударные испытания на инструментированном приборе, позволяющем получить диаграммы $P-t$, эти диаграммы приведены не были. Кроме того, структурный аспект процесса разрушения в работах [1, 2] рассматривается с использованием вторичных структур (крейзов, зон сдвига и т.п.). Их взаимосвязь со структурой исходного недеформированного материала является чисто умозрительной. Очевидно, что получить количественные соотношения структура-свойства (что является основной задачей физики полимеров [4]) при таком методе анализа не представляется возможным. Поэтому целью настоящей работы является количественный структурный анализ результатов ударных испытаний дисперсно-

наполненных композитов на основе полипропилена.

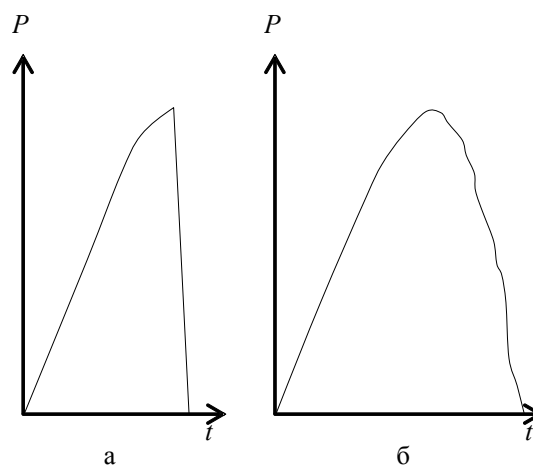


Рис. 1 - Схематические диаграммы нагрузка-время ($P-t$) в инструментированных ударных испытаниях. Разрушение нестабильной (а) и стабильной (б) трещинами

Экспериментальная часть

Использованы две серии композитов на основе полипропилена (ПП), наполненного тальком и мелом (CaCO_3). Для композитов первой серии в качестве матричного полимера использована смесь гомополимера полипропилена марки 2123OD-16 производства ООО «Томскнефтехим» и блок-сополимера пропилен-этилен марки PP 8300N фирмы «Нижнекамскнефтехим» с соотношением по массе 60/40. В качестве наполнителя использован тальк марки А7С со средним размером частиц 2 мкм и содержанием 10-40 масс. %. В качестве пластификатора применялся сополимер этилена и винилацетата (Сэв) марки 12206-007 с содержанием винилацетата до 20 % и имеющий показатель текучести расплава 1 г/10 мин при температуре 463 К. Его содержание составляло 10 масс. %. Для композитов второй серии в качестве матричного полимера использован гомополимер полипропилена «Ставролен» марки PPG1035 08 с содержанием пластификатора Сэв 0,10, 15 и 20 масс. %. В качестве наполнителя применялся мел (CaCO_3), гидрофобизированный стеариновой кислотой,

производства фирмы «Руслайм», со средним размером частиц 1 мкм и содержанием 20 масс. %. Композиты ПП/талек и ПП/СаСО₃ получены смешиванием компонентов в расплаве на двухшнековом экструдере Jiangsu Xinda Science and Technology, марки PSHJ-20, производство Китай. Смешивание выполнено при температуре 463-503 К и скорости вращения шнека 150 об/мин в течение 5 мин. Образцы для испытаний получены методом литья под давлением на литейной машине Test Sample Molding Apparate RR/TS MP фирмы Ray-Rap (Англия) при температуре 503 К и давлении 43 МПа.

Механические испытания на одноосное растяжение выполнены на образцах в форме двухсторонней лопатки с размерами согласно ГОСТ 112 62-80. Испытания проводили на универсальной испытательной машине Gotech Testing Machine CT-TCS 2000, производство Тайвань, при температуре 293 К и скорости деформации $\sim 2 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$.

Ударные испытания образцов с острым надрезом выполнены по методу Изода согласно ГОСТ 19109-84. Использован надрез с углом раскрытия 45° и длиной 1,2 мм. Образцы для испытаний имели размеры 100×10×4 мм³. Испытания проводили на приборе Gotech Testing Machine CT-7045-MD, фирмы Gotech (Тайвань).

Результаты и обсуждение

Как известно [3], ударная вязкость полимерных материалов определяется двумя основными факторами: пластичностью материала и жесткостью критического (иницирующего макроскопическое разрушение) дефекта. Для образцов с острым надрезом критическим дефектом является именно надрез, подавляющий влияние структурных дефектов [5]. Поэтому для указанных образцов с фиксированной длиной острого надреза влияние второго фактора является фиксированным и ударная вязкость A_p в случае полимерных композитов определяется пластичностью полимерной матрицы, которую можно охарактеризовать ее фрактальной размерностью d_f [6]. Величина d_f определяется следующим образом [6]:

$$d_f = (d-1)(1+\nu), \quad (1)$$

где d – размерность евклидова пространства, в котором рассматривается фрактал (очевидно, в нашем случае $d=3$), ν – коэффициент Пуассона, оцениваемый по результатам механических испытаний с помощью соотношения [7]:

$$\frac{\sigma_T}{E} = \frac{1-2\nu}{6(1+\nu)}, \quad (2)$$

где σ_T и E – предел текучести и модуль упругости композита, соответственно.

На рис. 2 приведена зависимость $A_p(d_f)$, которая показала примерно линейное снижение A_p по мере роста d_f , что аналитически можно выразить следующим эмпирическим уравнением:

$$A_p = 40(d - d_f), \quad \text{кДж/м}^2. \quad (3)$$

Эффект снижения A_p по мере увеличения d_f является типичным для композитных материалов и

обусловлен так называемым «возмущением» структуры полимерной матрицы при введении дисперсного наполнителя [5]. Это «возмущение» структуры определяется снижением уровня локального порядка в ней и, как следствие, уменьшением пластичности [5]. Отметим, что для ненаполненных полимеров увеличение d_f (например, при повышении температуры испытаний) приводит к противоположному эффекту, т.е. росту A_p [8]. Указанный эффект роста d_f при введении наполнителя обусловлен формированием каркаса частиц (агрегатов частиц) наполнителя с размерностью D_k в полимерной матрице. Величину D_k можно определить с помощью уравнения [5]:

$$v_F = \frac{2,5}{2 + D_k}, \quad (4)$$

где v_F – показатель Флори, определяемый в рамках фрактального анализа следующим образом [5]:

$$v_F = \frac{1}{D_f}, \quad (5)$$

где D_f – фрактальная размерность макромолекулярного клубка полимерной матрицы, которая в случае линейных полимеров связана с размерностью d_f простым уравнением [8]:

$$D_f = \frac{d_f}{1,5}. \quad (6)$$

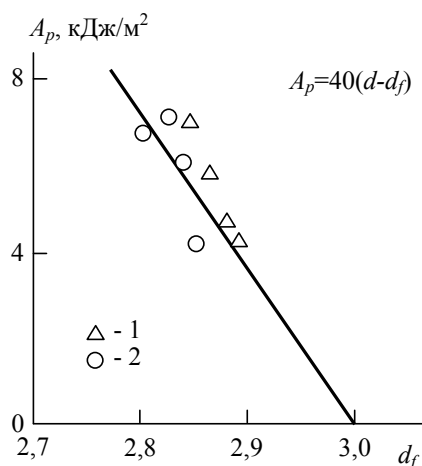


Рис. 2 - Зависимость ударной вязкости A_p от фрактальной размерности структуры d_f для композитов ПП/талек (1) и ПП/СаСО₃ (2)

На рис. 3 приведена зависимость $d_f(D_k)$ для рассматриваемых композитов, которая показала линейный рост d_f по мере увеличения D_k . Соотношение между указанными размерностями можно записать в следующей форме:

$$d_f = 2,70 + 0,60(D_k - 2,50). \quad (7)$$

Из уравнения (7) следует, что при $D_k=2,50$ $d_f=2,70$, что примерно соответствует фрактальной размерности структуры для ненаполненного ПП. При минимальной величине $d_f=2,0$ для непористого полимера величина $D_k \approx 1,33$, т.е. каркас частиц (агрегатов частиц) наполнителя вырождается в разветвленные цепочки. Этот эффект типичен для дисперсно-наполненных полимерных нанокомпозитов [9-11]. Снижение D_k ниже 2,50

уменьшает величину d_f и, следовательно, повышает ударную вязкость дисперсно-наполненных полимерных композитов (см. уравнение (3)).

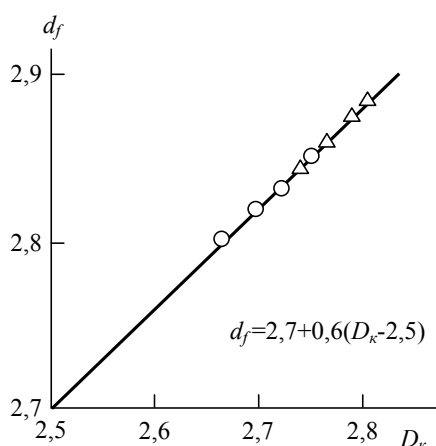


Рис. 3 - Зависимость фрактальной размерности структуры d_f от размерности каркаса частиц (агрегатов частиц) наполнителя D_k для композитов ПП/талек (1) и ПП/ CaCO_3 (2)

Авторы [5] предположили следующее уравнение для оценки ударной вязкости дисперсно-наполненных композитов:

$$A_p = \frac{2,9(d - D_k)}{a_{кр}}, \quad (8)$$

где $a_{кр}$ – размер критического структурного дефекта. Очевидно, для образцов с острым надрезом в качестве $a_{кр}$ следует принять длину острого надреза, которая в рассматриваемом случае равна 1,2 мм. Поскольку уравнение (8) является эмпирическим, полученным для испытаний образцов без надреза композитов полигидроксиэфир/графит по методу Шарпи, то следует ожидать изменения постоянного коэффициента в указанном уравнении для рассматриваемого случая, где он был выбран равным 30. На рис. 4 приведено сравнение определенных экспериментально A_p и рассчитанных согласно уравнению (8) A_p^T величин ударной вязкости для рассматриваемых композитов, которое показало их достаточно хорошее соответствие (среднее расхождение между A_p и A_p^T составляет ~ 10 %). Отметим, что уравнение (8) указывает способ повышения ударной вязкости композитов, которым является снижение величины D_k или сужение распределения размеров агрегатов частиц наполнителя, т.е. подавление их агрегации.

В заключение укажем один важный аспект механического поведения рассматриваемых композитов. Если для двух серий композитов на основе ПП величины A_p примерно равны и варьируются в пределах ~ 4,0-7,0 кДж/м², то деформация до разрушения ϵ_p в квазистатических испытаниях на одноосное растяжение существенно различается. Так, для композитов ПП/талек и ПП/ CaCO_3 без пластификатора величина $\epsilon_p \leq 80$ %, тогда как для композитов ПП/ CaCO_3 с пластификатором $\epsilon_p \geq 500$ %. Это различие указывает

на разные механизмы деформации в ударных и квазистатических испытаниях.

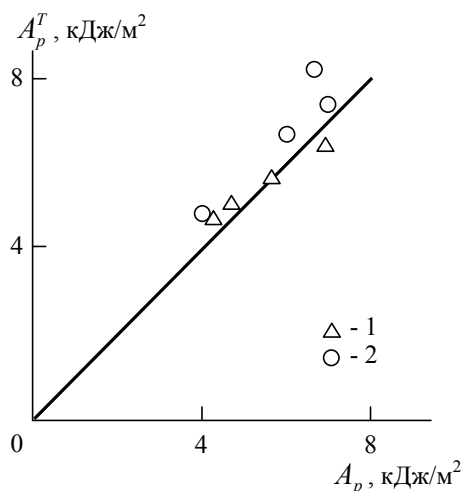


Рис. 4 - Сравнение экспериментальных A_p и рассчитанных согласно уравнению (8) A_p^T величин ударной вязкости для композитов ПП/талек (1) и ПП/ CaCO_3 (2)

Выводы

Таким образом, результаты настоящей работы продемонстрировали, что ударная вязкость образцов с надрезом рассматриваемых дисперсно-наполненных полимерных композитов определяется только их структурным состоянием, характеризуемым фрактальной размерностью. Увеличение размерности каркаса частиц (агрегатов частиц) наполнителя приводит к росту фрактальной размерности структуры композитов и, следовательно, к снижению ударной вязкости. Одним из методов повышения ударной вязкости композитов является подавление агрегации частиц наполнителя.

Литература

1. Tanniru, M. Misra, R.D.K. On enhanced impact strength of calcium carbonate-reinforced high density polyethylene composites. // Mater. Sci. Engng. – 2005. – V. A405. - № 1. – P. 178-193.
2. Deshmane, C. Yuan, Q. Misra, R.D.K. On the fracture characteristics of impact tested high density polyethylene-calcium carbonate nanocomposites. // Mater. Sci. Engng. – 2007. – V. A452-453. - № 3. – P. 592-601.
3. Бакнелл, К.Б. Ударопрочные пластики – Л.: Химия, 1981. – 328 с.
4. Бартнев, Г.М. Френкель, С.Я. Физика полимеров – Л.: Химия, 1990. – 432 с.
5. Козлов, Г.В. Яновский, Ю.Г. Карнет, Ю.Н. Структура и свойства дисперсно-наполненных полимерных композитов: фрактальный анализ – М.: Альянстрасантом, 2008. – 363 с.
6. Баланкин, А.С. Синергетика деформируемого тела – М.: Изд-во Министерства Обороны СССР, 1991. – 404 с.
7. Козлов, Г.В. Сандитов, Д.С. Ангармонические эффекты и физико-механические свойства полимеров – Новосибирск: Наука, 1994. – 261 с.
8. Козлов, Г.В. Овчаренко, Е.Н. Микитаев, А.К. Структура аморфного состояния полимеров – М.: Изд-

- во РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2009. – 392 с.
9. *Козлов, Г.В. Заиков, Г.Е.* Структура и свойства дисперсно-наполненных полимерных нанокомпозигов – Saarbrücken: Lambert Academic Publishing, 2012. – 112 p.
10. *Заиков, Г.Е. Стоянов, О.В. Дебердеев, Т.Р. Козлов, Г.В. Маламатов, А.Х. Афашагова, З.Х.* Эффективная степень наполнения дисперсно-наполненных полимерных нанокомпозигов. // Вестник Казанского технологического университета. – 2012. – Т. 15. - № 5. – С. 71-73.
11. *Козлов, Г.В. Заиков, Г.Е. Стоянов, О.В. Яруллин, А.Ф.* Размерный эффект при использовании гидроксидов металлов в качестве антипиренов. // Вестник Казанского технологического университета. – 2012. – Т. 15. - № 9. – С. 92-93.

© **А. Л. Слонов** – мл. науч.сотр. УНИИД Кабардино-Балкарского госуд. ун-та им. Х.М. Бербекова (КБГУ); **Г. В. Козлов** – ст. науч. сотр. УНИИД КБГУ; **Г. Е. Заиков** – д-р хим. наук, проф. каф. технологии пластических масс КНИТУ, ov_stoyanov@mail.ru; **А. К. Микитаев** – д-р хим. наук, проф., зав. каф. органической химии и ВМС КБГУ.