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) трещиной

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/тальк и ПП/ CaCO_3 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 литьевой машине Test Sample Molding Apparate RR/TS MP фирмы Ray-Ran (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 $\sim 2 \cdot 10^{-3}$ 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 $100 \times 10 \times 4$ 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 (инициирующего 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 df [6]. Величина df определяется следующим образом [6]: (1) где d – размерность евклидова пространства, в котором рассматривается фрактал (очевидно, в нашем случае $d=3$), n – коэффициент Пуассона, оцениваемый по результатам механических испытаний с помощью соотношения [7]: (2) где sT и E – предел текучести и модуль упругости композита, соответственно. На рис. 2 приведена зависимость $A_p(df)$, которая показала примерно линейное снижение A_p по мере роста df , что аналитически можно выразить следующим эмпирическим уравнением: (3) Эффект снижения A_p по мере увеличения df 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 df (например, при повышении температуры испытаний) приводит к противоположному эффекту, т.е. росту A_p [8]. Указанный эффект роста df 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]: , (4) где nF – показатель Флори, определяемый в рамках фрактального анализа следующим образом [5]: , (5) где D_f – фрактальная размерность макромолекулярного клубка полимерной матрицы, которая в случае линейных полимеров связана с размерностью df простым уравнением [8]: . (6) Рис. 2 - Зависимость ударной вязкости A_p от фрактальной размерности структуры df для композитов ПП/талък (1) и ПП/ $CaCO_3$ (2) На рис. 3 приведена зависимость df (D_k) для рассматриваемых композитов, которая показала линейный рост df по мере увеличения D_k . Соотношение между указанными размерностями можно записать в следующей форме: . (7) Из уравнения (7) следует, что при $D_k=2,50$ $df = 2,70$, что примерно соответствует фрактальной размерности структуры для ненаполненного ПП. При минимальной величине $df = 2,0$ для непористого полимера величина $D_k \gg 1,33$, 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 df и, следовательно, повышает ударную вязкость дисперсно-наполненных полимерных композитов (см. уравнение (3)). Рис. 3 - Зависимость фрактальной размерности структуры df от размерности каркаса частиц (агрегатов частиц) наполнителя D_k для композитов ПП/талък (1) и ПП/ $CaCO_3$ (2) Авторы [5] предположили следующее уравнение для оценки ударной вязкости дисперсно-наполненных композитов: , (8) где a_{cr} – размер критического структурного дефекта. Очевидно, для образцов с острым надрезом в качестве a_{cr} 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) величин ударной вязкости для рассматриваемых композитов, которое показало их достаточно хорошее соответствие (среднее расхождение между A_p и составляет $\sim 10\%$). 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 $\sim 4,0-7,0$ кДж/м², то деформация до разрушения ϵ_r в квазистатических испытаниях на одноосное растяжение существенно различается. Так, для композитов ПП/талек и ПП/СаСО₃ без пластификатора величина $\epsilon_r \approx 80$ %, тогда как для композитов ПП/СаСО₃ с пластификатором $\epsilon_r \approx 500$ %. Это различие указывает на разные механизмы деформации в ударных и квазистатических испытаниях. Рис. 4 - Сравнение экспериментальных A_r и рассчитанных согласно уравнению (8) величин ударной вязкости для композитов ПП/талек (1) и ПП/СаСО₃ (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.