

УДК 541.64:539.3

ВЛИЯНИЕ ПРОКАТКИ НА МЕХАНИЗМ РАЗРУШЕНИЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИОННО-НАПОЛНЕННОГО КОМПОЗИТА ПОЛИПРОПИЛЕН–ГРАФЕНОВЫЕ ПЛАСТИНЫ

© 2020 г. А. В. Ефимов^а, П. М. Недорезова^б, С. Л. Баженов^{б,*},
О. М. Палазник^б, Т. Е. Гроховская^а, С. В. Польшиков^б

^аМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова. Химический факультет
119899 Москва, Ленинские горы, Россия

^бФедеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук
119991 Москва, ул. Косыгина, 4, Россия

*e-mail: sergey.l.bazhenov@gmail.com

Поступила в редакцию 22.07.2019 г.

После доработки 01.10.2019 г.

Принята к публикации 15.10.2019 г.

Исследовано влияние прокатки на механические характеристики полипропилена, насыщенного частицами, состоящими из трех–пяти монослоев графена (степень наполнения 0.2–3.5 мас. %). Наноконпозиты получены полимеризационным наполнением, т.е. синтезом полипропиленовой матрицы на частицах, позволив более однородно распределить наполнитель по объему матрицы. Наполнение позволило увеличить модуль упругости материала. Некоторая доля частиц собиралась в агломераты, а другая – распределялась в матрице однородно. Агломераты приводили к охрупчиванию непрокатанного полипропилена уже при степени наполнения 0.2 мас. %. Прокатка подавляла хрупкое поведение композита вне зависимости от способа восстановления частиц оксида графита (химического или термического восстановления). В результате предварительной прокатки резко увеличивались удлинение при разрыве и прочность наполненного полипропилена (в зависимости от степени прокатки и содержания наполнителя удлинение при разрыве увеличивается в 50–100 раз, прочность в 1.5–2.0 раза). В исходном материале агломераты инициировали появление локальных микроструктур текучести, где зарождались ромбовидные микротрещины, разрушающие композит. При степени прокатки $\Lambda = 1.25$ микроструктуры не возникали, при $\Lambda = 1.9$ не наблюдалась и шейка. После прокатки до значения $\Lambda = 1.25$ исчезло порообразование при последующем растяжении.

DOI: 10.31857/S2308112020030062

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы повышенный интерес вызывает создание полимерных композиционных материалов, армированных наноразмерным пластинчатым наполнителем. Относительно небольшая концентрация такого наполнителя позволяет существенно повысить модуль упругости, теплопроводность, проводимость и другие характеристики полимеров.

Графеноподобные частицы являются перспективным армирующим наполнителем для полимерных матриц вследствие их пластинчатой формы, электропроводности, высокой прочности и сравнительно невысокой стоимости. Графеноподобный наполнитель обычно получают восстановлением оксида графита, который в свою очередь – окислением графитового порошка перманганатом калия в концентрированной серной кислоте в присутствии нитрата натрия (методом

Хаммерса) [1–4]. При помещении в разогретую печь оксид графита взрывается с образованием пластин, состоящих из нескольких (от одного до десяти) монослоев [5, 6]. Иногда частицы оксида графита восстанавливают химически.

Наноконпозиты синтезируют полимеризационным наполнением, т.е. синтезом полипропиленовой матрицы на графеноподобных частицах [7, 8], что дает возможность более однородно распределить наполнитель по объему матрицы, чем механическим смешением в расплаве. Основной недостаток наполненных полимеров – хрупкость при растяжении и изгибе [9–12]. При малых степенях наполнения композиты на основе пластичных полимеров ведут себя как ненаполненная матрица, но при повышении концентрации наполнителя они обычно становятся хрупкими.

В данной работе не рассматриваются композиты на основе хрупких полимеров, в которых ча-

стицы и короткие волокна увеличивают вязкость разрушения. Повышение хрупкости наполненных термопластичных матриц имеет две основные причины – образование шейки в полимере при растяжении и инициация трещин крупными частицами [13–15]. Если используются мелкие микрочастицы, то основной причиной охрупчивания композита можно назвать образование шейки. Деформация в шейке зависит от типа полимера, ее значение составляет 300–800%. Разрушение композита обусловлено достижением разрушающей деформации в шейке, за пределами которой деформация не превышает 10–15% [13]. Длина зоны пластического деформирования небольшая, и поэтому макроскопическая (средняя) деформация при разрыве мала, несмотря на локальную пластичность в образующейся шейке. Такое поведение называют квазихрупким. Напротив, композиты на основе полимеров, деформирующихся без шейки, как правило, не охрупчиваются [13]. Они удлиняются однородно до достижения разрывной деформации. Эта деформация может быть в несколько раз ниже, чем у исходной полимерной матрицы, но композит тем не менее остается пластичным. Например, каучук и сверхвысокомолекулярный ПЭ не охрупчиваются до степени наполнения 60 об. % [16, 17]. Критическая степень наполнения при переходе к хрупкому поведению в этом случае определяется несколькими факторами, самым важным из которых является деформационное упрочнение матрицы [18, 19].

Вторая причина хрупкого поведения композита заключается в наличии крупных частиц, которые инициируют появление пор, перерождающихся в микротрещины. В композиционных материалах на основе частично-кристаллических термопластов (ПЭВП, ПЭНП, ПП) наблюдалось отслоение крупных частиц и появление овальных пор, трансформирующихся по мере увеличения деформации в ромбовидные микротрещины [13]. Перерождение овальной поры в микротрещину происходит при достижении критического раскрытия поры, которое является характеристикой материала. Критический размер частиц, вблизи которых образуется ромбовидная микротрещина, определяется трещиностойкостью матричного полимера и степенью вытяжки λ [14, 15]:

$$D_c = \frac{G_{Ic}}{\sigma_{ym}(\lambda - 1)} \quad (1)$$

G_{Ic} – вязкость разрушения полимера, σ_{ym} – предел текучести полимера. Критический размер частиц снижается при увеличении степени вытяжки λ . Если λ меньше степени вытяжки в шейке, то формирующаяся шейка рвется. Разрушение обусловлено достижением критического удлинения, при котором начинается рост дефектов. Влияние

наполнителя на вязкость разрушения наполненных композитов было исследовано авторами работ [20–23].

Эффективным способом повышения пластичности полимеров можно назвать ориентацию, подавляющую образование шейки [24, 25]. Одним из способов ориентации является прокатка полимерной пленки между двумя валками [26–34]. Прокаткой удалось подавить хрупкое разрушение полиэтилена, наполненного частицами резины [20]. Двухосная ориентация позволила подавить хрупкое разрушение ПП и полибутиленсукцината, наполненных жесткими наночастицами [35, 36].

Влияние прокатки на поведение полимеров, армированных пластинчатым наноуплотнителем, ранее не исследовалось.

Цель настоящей работы – изучение влияния прокатки на механические свойства ПП, наполненного графеноподобными нанопластинами, и в основном на деформационно-прочностные характеристики и структуру композитов. Важно, что использованный ПП отличался повышенной жесткостью и склонностью к хрупкому разрушению, благодаря особенностям полимера, получаемого на металлоценовых катализаторах [37].

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследовали композиты на основе изотактического ПП, наполненного графеноподобными нанопластинами, синтезируемыми термическим или химическим восстановлением оксида графита. Оксид графита получали по модифицированному методу Хаммерса, путем окисления порошка графита перманганатом калия KMnO_4 в концентрированной H_2SO_4 . Термическое восстановление оксида графита проводили в токе аргона в предварительно разогретой до 900°C печи, где частицы взрывались с распадом на множество плоских частиц (ТВГ). В случае химического восстановления водную суспензию оксида графита в присутствии гидразингидрата обрабатывали ультразвуком при 70°C , а затем в токе аргона при 900°C в течение 1 ч (ХВГ). После термического и химического восстановления оксида графита соотношение С:О составляло 42.6 и 44.9 соответственно. Удельная поверхность, определенная по БЭТ, равнялась 620 и 510 $\text{м}^2/\text{г}$ для термовосстановленного графена и химически восстановленного графена [3]. Цифры при сокращениях ТВГ и ХВГ описывают массовую долю частиц.

Рентгенофазовый анализ порошков осуществляли на дифрактометре АДП-1. Межслоевое расстояние определяли по формуле Вульфа–Брегга:

$$d_{002} = \lambda/2\sin\theta$$

Здесь $\lambda = 0.154$ нм — длина волны излучения $\text{CuK}\alpha$, 2θ — угол дифракции. Размеры кристаллитов по оси c находили по формуле

$$L_c = 0.94\lambda/\beta_{002}\cos\theta,$$

где β_{002} — угловая полуширина линии в радианах. На дифрактограмме природного графита наблюдается пик при угле рассеяния $2\theta = 26.6^\circ$, что соответствует межслоевому расстоянию $d = 0.335$ нм. В окисленном графите пик смещается в область меньших углов (10.8°), что соответствует $d = 0.822$ нм. Увеличение межслоевого расстояния происходит за счет интеркаляции молекул воды и образования кислородсодержащих функциональных групп между графитовыми слоями [38, 39]. На дифрактограммах виден широкий пик при 19.1° ($d = 0.473$ нм) и 18.8° ($d = 0.466$ нм) для химически и термовосстановленных частиц соответственно. Исчезновение пика оксида графита и появление широких пиков в области больших углов свидетельствуют о получении графеноподобных материалов. Для химически и термовосстановленных частиц рассчитывали значения $L_c = 1.127$ и 1.003 нм соответственно. При межслоевом расстоянии пластин графита 0.335 нм это соответствует трем—пяти монослоям.

Синтез ПП и композиционных материалов вели на графеноподобных частицах в массе жидкого пропилена в присутствии каталитической системы на основе анса-цирконоцена $\text{rac-Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4PhInd})_2\text{ZrCl}_2$, активированного метилалюмоксаном [40, 41]. Предварительно частицы наполнителя обрабатывали в среде толуола, а затем в присутствии метилалюмоксана ультразвуком в течение 20 мин. Полимеризацию осуществляли при 60°C и давлении около 2.5 МПа в реакторе с мешалкой. Полученный ПП был изотактическим, имел высокую степень кристалличности $\sim 62\%$ и $M = (600\text{—}700) \times 10^3$. Степень наполнения регулировали путем изменения количества наполнителя, времени полимеризации и концентрации катализатора [40, 41].

Пленки толщиной 300 мкм прессовали при температуре 190°C и давлении 10 МПа, после чего охлаждали со скоростью 15 К/мин (в отдельных экспериментах использовали пленки толщиной 100—200 мкм). Пленки прокатывали на лабораторных вальцах при комнатной температуре между двумя валками, вращающимися с одинаковой скоростью. В результате прокатки увеличивалась длина и уменьшалась толщина образцов, а ширина не менялась. Степень прокатки Λ оценивали как отношение исходной толщины d_0 к толщине прокатанной пленки d : $\Lambda = d_0/d$. Величину Λ варьировали от 1.1 до 2.0 изменением ширины зазора между валками.

Из пленок вдоль направления прокатки вырубали образцы в виде двусторонней лопатки с шириной и длиной рабочей части 6×20 мм соответ-

ственно. В некоторых экспериментах образцы имели размеры 4×6 мм. Растяжение проводили в комнатных условиях на универсальной испытательной машине “Instron 4301” со скоростью 5 мм/мин.

Композиционные материалы изучали на растровом электронном микроскопе (РЭМ) модели JSM-5300LV фирмы “Jeol” и просвечивающем электронном микроскопе модели LEO-912AB. На растровом электронном микроскопе рассматривали низкотемпературные сколы образцов, охлажденных в жидком азоте и расколотых вдоль их оси. Для просвечивающего электронного микроскопа на микротоме готовили ультратонкие срезы толщиной 50 нм.

Теплофизические свойства материалов определяли методом ДСК на термоанализаторе TA-4000 фирмы “Mettler” с низкотемпературной ячейкой DSC-30. Скорость нагревания составляла 10 град/мин. Использовали образцы массой 0.5—2.0 мг. Степень кристалличности полипропилена вычисляли по формуле

$$\chi = \frac{\Delta H}{\Delta H_{100\%}} \times 100\%$$

Здесь ΔH — экспериментально полученная теплота плавления ПП, $\Delta H_{100\%} = 165$ Дж/г — теплота плавления идеального кристалла ПП [25].

Структуру изотактического ПП и композитов на его основе исследовали методом малоуглового рентгеновского рассеяния на установке “ДИКСИ” в Курчатовском комплексе синхротронно-нейтронных исследований. Длина волны рентгеновского излучения составляла 0.162 нм. Расстояние между образцом и детектором “Dectris Pilatus3R 1M” равнялось 2.4 м; время экспозиции образцов 180—300 с. В качестве эталонного образца использовали бегенат серебра. Размер пикселя на картине рассеяния 172 мкм. Для получения распределения интенсивности рассеяния рентгеновских лучей в зависимости от величины вектора рассеяния использовали программу Fit 2d. Амплитуду вектора рассеяния q рассчитывали как

$$q = 4\pi\sin\theta/\lambda,$$

где 2θ — угол рассеяния, $\lambda = 0.162$ нм — длина волны рентгеновского излучения. Распределения нормировали на интенсивность первичного пучка, поглощение, экспозицию и толщину образца. Величину большого периода находили из кривых рассеяния: $L = 2\pi/q_{max}$, (q_{max} соответствует максимуму кривой).

Радиус инерции графеноподобных частиц в композитах рассчитывали на основании формулы Гинье [42]:

$$\ln I = \text{const} - q^2 R_g^2 / 3$$

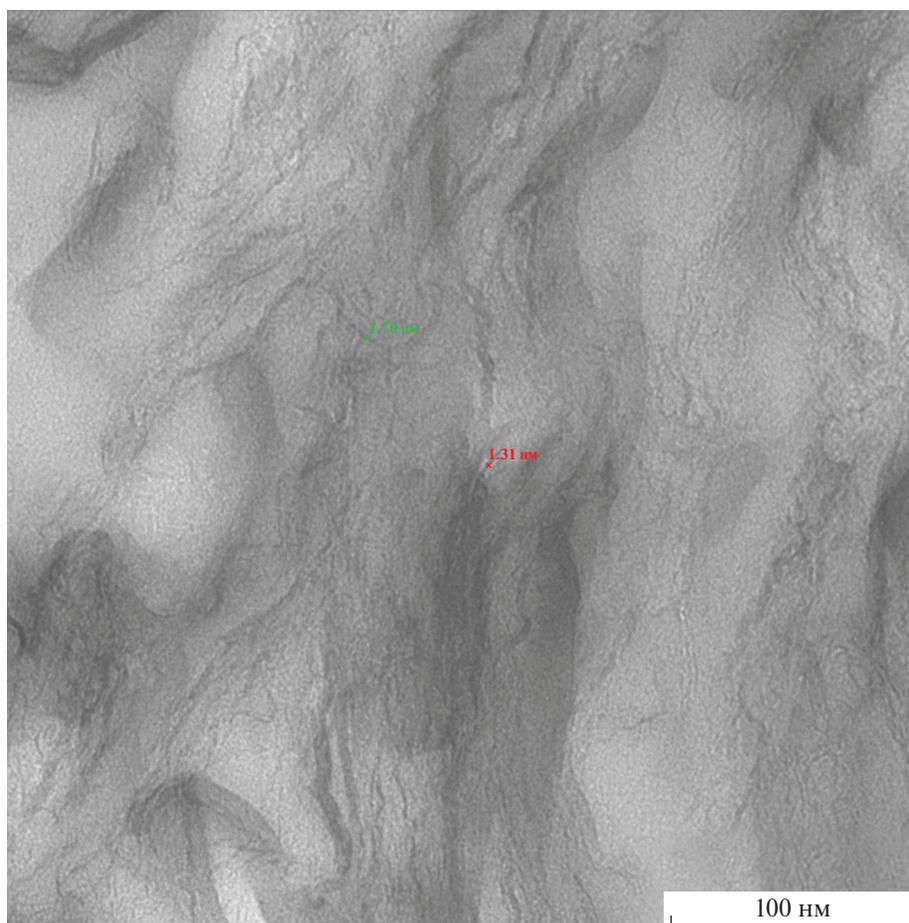


Рис. 1. Микротомированный срез прокатанного композита ПП–3.3% ТВГ в просвечивающем электронном микроскопе. Степень прокатки $\Lambda = 2$.

Здесь I – интенсивность рассеяния и R_g – радиус инерции частиц. R_g частиц определяли по начальному наклону кривых малоуглового рассеяния в координатах $\ln I - q^2$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Микроструктура композитов

В данной работе исследовали в основном структуру композитов, наполненных термовосстановленным графеном. На рис. 1 показан тонкий срез прокатанного композита ПП–3.3% ТВГ в просвечивающем электронном микроскопе. Наполнитель распределен в полимере неравномерно и видны зоны с избытком матрицы. Пластины наполнителя изогнуты, а их типичная длина ~ 100 нм. Удлиненная форма пластин обеспечивает армирование полимера. Поры не наблюдаются, и частицы ориентированы преимущественно вертикально, в направлении оси прокатки.

Малоугловые рентгенограммы

На рис. 2 представлены распределения интенсивности малоуглового рентгеновского рассеяния полипропиленом (кривая 1) и непрокатанными композитами на его основе (кривые 2 и 3). Кривые нормированы на поглощение и толщину образца. В малых углах в ненаполненном ПП виден максимум при $q = 0.49 \text{ nm}^{-1}$. Большой период рассчитан по формуле $L = 2\pi/q_{max}$ и он составил 13 нм, что трактуется как расстояние между центрами ламелей. Композиты рассеивают рентгеновские лучи в области малых углов примерно на порядок интенсивнее, чем ненаполненный ПП. Это обусловлено значительной разницей плотности графена и полипропилена. Величина радиуса инерции частиц графена, определенная из кривых малоуглового рассеяния, равнялась 38 нм.

Теплофизические свойства ненаполненного ПП

Изотактический ПП, полученный на металлоценовых катализаторах, представляет собой частично кристаллический полимер в моноклинной α -

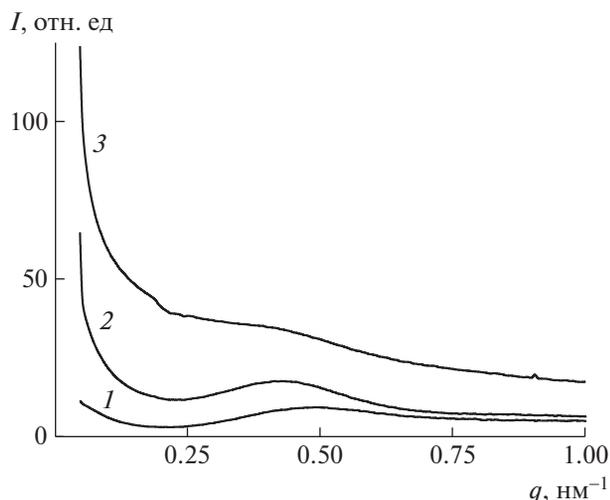


Рис. 2. Зависимость интенсивности малоуглового рентгеновского рассеяния от амплитуды вектора рассеяния q для непрокатанного ПП (1) и композитов на его основе с содержанием частиц ТВГ 0.2 (2) и 3.3 мас. % (3).

форме. В табл. 1 представлены теплофизические характеристики исходного и прокатанного ПП, не содержащего наполнителя. Прокатка не изменяет температуру и степень кристалличности полимера. Степень кристалличности полимера равна ~62%. Температура стеклования ПП составляет 5°C. По полученным ранее методом атомно-силовой микроскопии данным, ПП имеет сферолитную структуру с размером сферолитов 3–5 мкм.

Механические свойства ненаполненного ПП

Деформационные кривые ненаполненного ПП с различной степенью прокатки Λ показаны на рис. 3. Непрокатанный полимер (кривая 1) деформируется с образованием шейки, и на диаграмме наблюдается характерный зуб текучести. Формирование шейки начиналось с появления полосы сдвига при напряжении предела текучести. Полимер в полосе сдвига и в шейке мутнел вследствие образования микропор.

Неориентированный ПП разрывался вскоре после распространения шейки вдоль всей рабочей части образца, и деформация при разрыве бы-

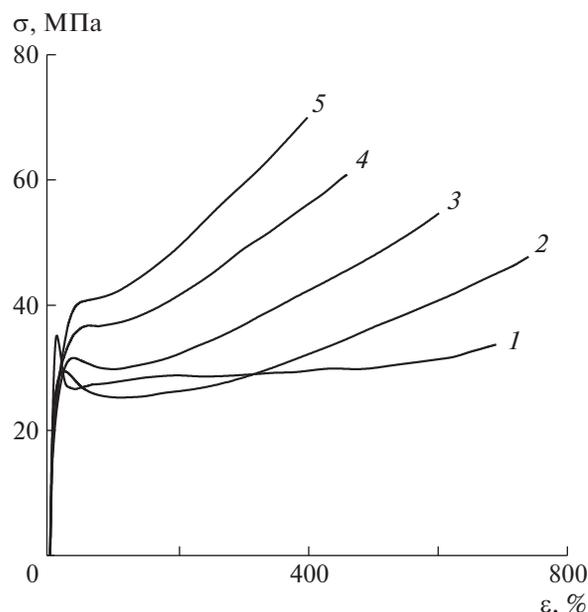


Рис. 3. Деформационные кривые напряжение–деформация исходного (1) и прокатанного ПП при $\Lambda = 1.25$ (2), 1.5 (3), 1.7 (4) и 1.9 (5).

ла близка к деформации в шейке. Известно, что полимеры с невыраженным деформационным упрочнением охрупчиваются при очень малых степенях наполнения [11, 12].

При небольших степенях прокатки ($\Lambda = 1.25–1.50$) в образцах также формировалась шейка, но переход в нее не резкий, как в исходном ПП, а размытый. В результате прокатки уменьшились степень вытяжки в шейке и разница между верхним и нижним пределами текучести (высота зуба текучести). При степенях прокатки $\Lambda = 1.2–1.5$ основное удлинение происходило уже не в шейке, а на стадии деформационного упрочнения. При $\Lambda = 1.9$ шейка не появлялась, и напряжение монотонно возрастало с деформацией. Прокатанные образцы вплоть до деформации 500–700% оставались прозрачными, что свидетельствует об отсутствии микропор. При этом увеличился наклон конечного участка деформационных кривых, т.е. усилилось деформационное упрочнение

Таблица 1. Влияние прокатки на температуру и теплоту плавления ненаполненного ПП (скорость нагревания 10 град/мин)

Степень прокатки ПП	Температура плавления, °С	Теплота плавления, Дж/г	Степень кристалличности, %
Непрокатанный	157	102	62
1.25	157	99	60
1.50	158	104	63
1.90	157	104	63

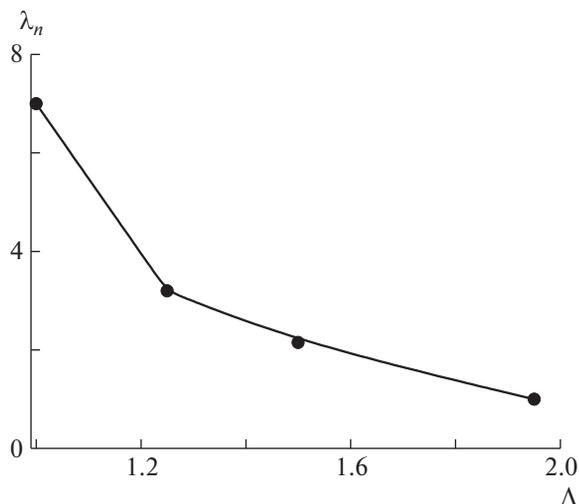


Рис. 4. Зависимость степени вытяжки в шейке λ_n ненаполненного ПП от степени прокатки Λ .

полимера вследствие его молекулярной ориентации.

Зависимость степени вытяжки в шейке λ_n от степени прокатки Λ представлена на рис. 4. Видно, что λ_n резко уменьшается с ростом Λ . Например, для исходного полимера $\lambda_n = 6.5$, а уже при $\Lambda = 1.25$ она снижается до ~ 3 .

На рис. 5 показана зависимость предела прочности, верхнего и нижнего пределов текучести ненаполненного ПП от степени прокатки Λ . Прочность при разрыве пропорциональна Λ , как и в других полимерах [24, 25, 43]. Напротив, предел текучести сначала уменьшается от ~ 36 МПа для непрокатанного полимера до ~ 32 МПа, при $\Lambda = 1.25$, но затем возрастает. Уменьшение предела текучести после деформирования называют истинным деформационным размягчением. В аморфно-кристаллических полимерах этот эффект менее выражен, чем в стеклообразных, но он заметен и в ПП. Небольшой минимум при $\Lambda = 1.25$ прослеживается и на зависимости нижнего предела текучести (кривая 3).

Механические свойства непрокатанного композита

Влияние частиц на деформационные кривые напряжение–деформация иллюстрирует рис. 6. Ненаполненный ПП пластичен, но уже при наполнении $V = 0.2$ мас. % термически восстановленными частицами графена материал разрушился в процессе формирования шейки, и его деформация при разрыве снизилась в ~ 40 раз по сравнению с ненаполненным ПП. При содержании частиц $V = 3.3$ мас. % композит разрушился, не достигая предела текучести. Соответствующий разорванный образец показан на рис. 7. Разруше-

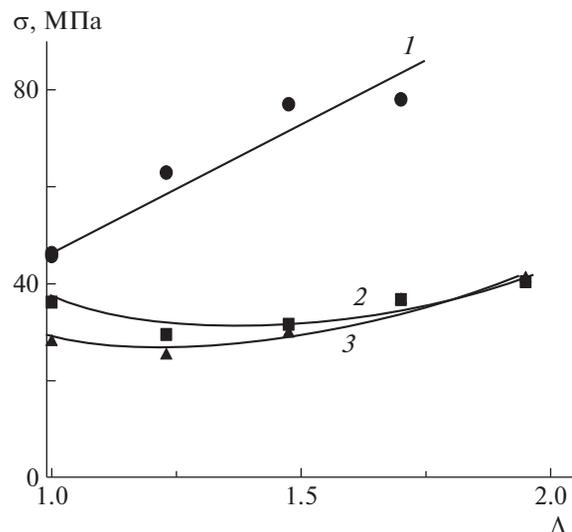


Рис. 5. Зависимость предела прочности (1), верхнего (2) и нижнего (3) пределов текучести ПП от степени прокатки Λ .

ние было хрупким, без следов пластического деформирования.

Таким образом, исходно пластичный ПП уже при степени наполнения 0.2 мас. % стал квазихрупким, а при 3.3 мас. % – хрупким. В случае химически восстановленных частиц композит вел себя аналогично, но охрупчивание произошло при несколько больших значениях концентрации наполнителя. Например, при концентрации частиц 1.8 мас. % он разрушился при формировании шейки.

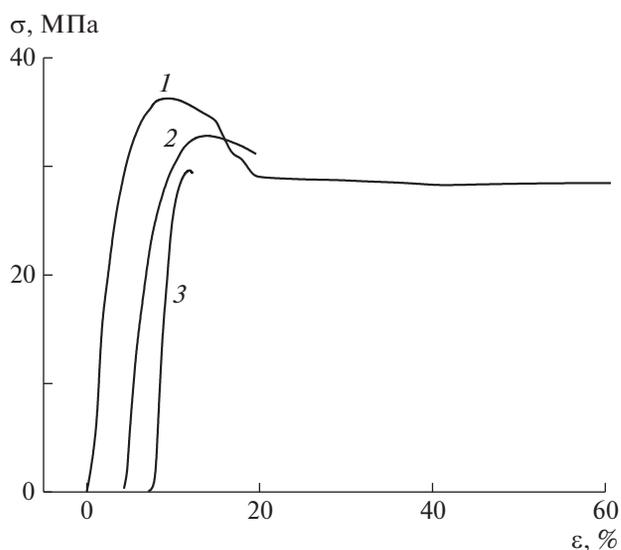


Рис. 6. Начальные части кривых напряжение–деформация непрокатанного ПП (1) и композитов, содержащих 0.2 (2) и 3.3 мас. % (3) ТВГ (удлинение при разрыве непрокатанного ПП составляет 700%).

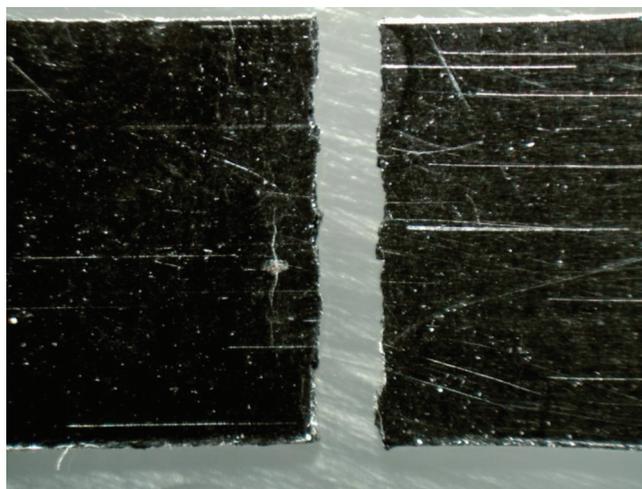


Рис. 7. Оптическая фотография непрокатанного образца ПП–3.3% ТВГ; $\times 15$.

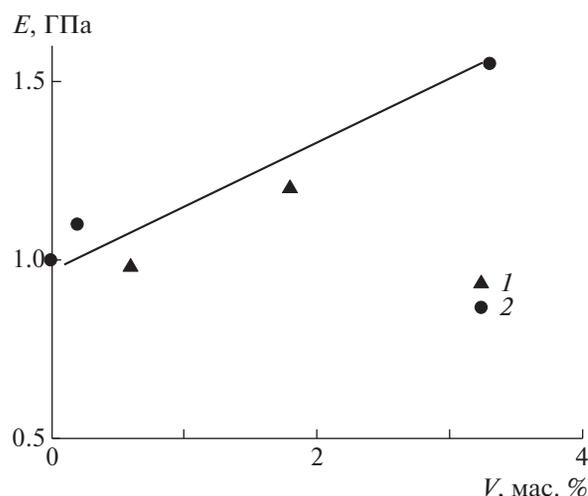


Рис. 8. Зависимость модуля Юнга E непрокатанного ПП от содержания частиц графена: 1 – ТВГ, 2 – ХВГ.

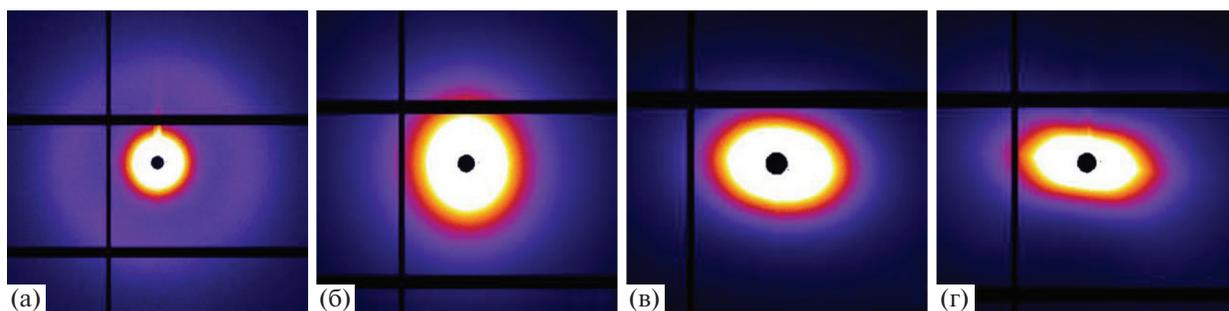


Рис. 9. Малоугловые рентгенограммы композитов на основе ПП: а – исходный непрокатанный ПП, б – непрокатанный ПП–3.3% ТВГ; в и г – ПП–3.3% ТВГ, степень прокатки $\Lambda = 1.5$ и 2.1 соответственно. Направление прокатки вертикально, рентгеновских лучей – параллельно плоскости пленки и перпендикулярно направлению прокатки.

Влияние наполнителя на модуль упругости E материала демонстрирует рис. 8. Введение частиц приводит к увеличению модуля упругости, но заметный рост наблюдается при степенях наполнения не менее 2–3 мас. %. Отметим, что модуль упругости исследованного ПП выше, чем у промышленных марок, это связано с повышенной степенью кристалличности благодаря используемому катализатору.

Структура и механические свойства прокатанных композитов

Малоугловые рентгенограммы прокатанных композитов ПП–3.3% ТВГ показаны на рис. 9. Частицы приводят к резкому возрастанию рассеяния (рис. 9б). Прокатка изменяет характер рассеяния. Рефлекс становится вытянутым вдоль экватора и сжатым вдоль меридиана. Степень вытянутости увеличивается с ростом степени прокатки вследствие ориентации пластин вдоль оси прокатки.

На рис. 10 продемонстрировано влияние прокатки на деформационные кривые ПП, содержащего $V = 0.2$ и 3.3 мас. % частиц. Непрокатанный композит при $V = 0.2$ мас. % разрушился в процессе формирования шейки при деформации $\sim 15\%$ (кривая 1). Предварительная прокатка увеличила деформацию при разрыве до 400–700%. Уже при небольших степенях прокатки ($\Lambda = 1.25$) шейка устойчиво распространялась вдоль рабочей части образца, а разрушение происходило на стадии деформационного упрочнения. При увеличении степени прокатки до $\Lambda = 1.7$ течение материала стало однородным. С увеличением Λ наблюдался рост предела текучести и прочности материала, а также некоторое снижение разрывного удлинения, что объясняется снижением деформируемости матрицы после прокатки.

Влияние прокатки на поведение композита при степени наполнения $V = 3.3$ мас. % аналогично (рис. 10б). Исходный композит был хрупким, но после прокатки в $\Lambda = 1.25$ раза он разрушился при распространении шейки. Увеличение степе-

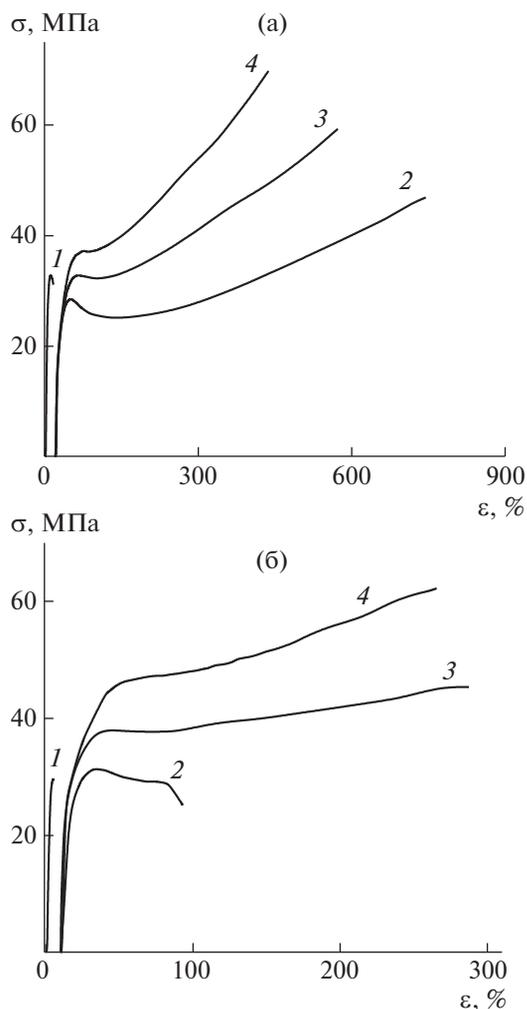


Рис. 10. Деформационные кривые напряжение–деформация непрокатанного (1) и прокатанного ПП, содержащего 0.2 (а) и 3.3% ТВГ (б). Степень прокатки $\Lambda = 1.25$ (2), 1.7 (3) и 2.0 (4).

ни прокатки Λ до 1.7 привело к росту разрывного удлинения до 280% и исчезновению шейки. Сходный переход от хрупкого к пластическому поведению в результате прокатки виден и в композитах, наполненных химически восстановленными частицами.

Зависимость модуля упругости E композита и ненаполненного ПП от степени прокатки Λ показана на рис. 11. Прокатка практически не влияет на модуль матрицы и низконаполненного композита ($V = 0.2$ мас. %). При содержании частиц 3.3 мас. % модуль несколько снижается, видимо, по причине отслоения частиц при прокатке из-за неидеальной адгезии. Отметим, что степень прокатки была невысокой, и рост модуля упругости ПП вследствие молекулярной ориентации не наблюдался.

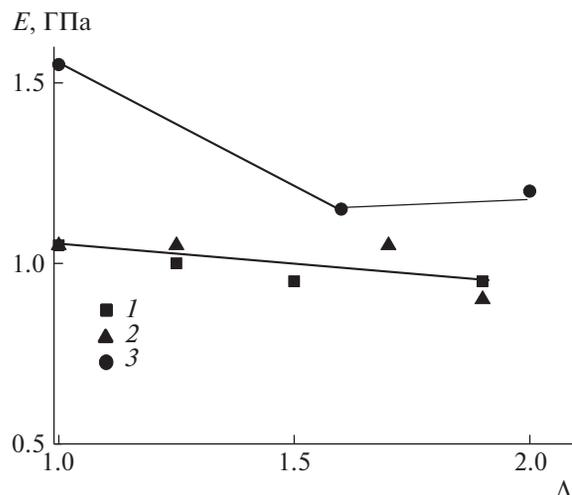


Рис. 11. Зависимость модуля Юнга композитов ПП–ТВГ от степени прокатки Λ . Содержание частиц 0 (1), 0.2 (2) и 3.3 мас. % (3).

Микроскопия

Непрокатанный образец ПП–0.2% ТВГ, растянутый почти до разрыва, в просвечивающем оптическом микроскопе демонстрирует рис. 12а. Видно, что в сформировавшейся шейке, присутствует ромбовидная микротрещина или пора (отмечена стрелкой). При большем увеличении (рис. 12б) в шейке также наблюдаются овальные поры, ориентированные вдоль оси растяжения. Микропоры образованы отслоением частиц или разрушением рыхлых агломератов частиц при растяжении. Ромбовидные поры в шейке прослеживаются и при растяжении композита, содержащего химически восстановленные частицы (рис. 13).

На рис. 14 показана боковая поверхность низкотемпературного скола непрокатанного композита, разорвавшего при растяжении. РЭМ-изображение получено вблизи области разрушения. Стрелкой показана ромбовидная микротрещина, в центре которой виден агломерат частиц размером ~ 8 мкм, а также поры, вытянутые вдоль оси растяжения. В формирующейся шейке агломераты инициировали образование нескольких ромбовидных пор, одна из которых привела к разрыву. В отличие от рис. 12 и 13, где ромбовидная пора растет “по ширине” образца, на рис. 14 она увеличивается “по толщине”. Предположив сохранение объема, локальная деформация материала в шейке была оценена из толщины образца на рис. 14 как $\sim 360\%$. Отметим, что на этом рисунке наблюдаются как неровные области, так и микрообласти ровного скола. Это свидетельствует о наличии адгезионной связи частиц с полимером, вследствие которой частицы не выдергиваются из плоскости разрушения.

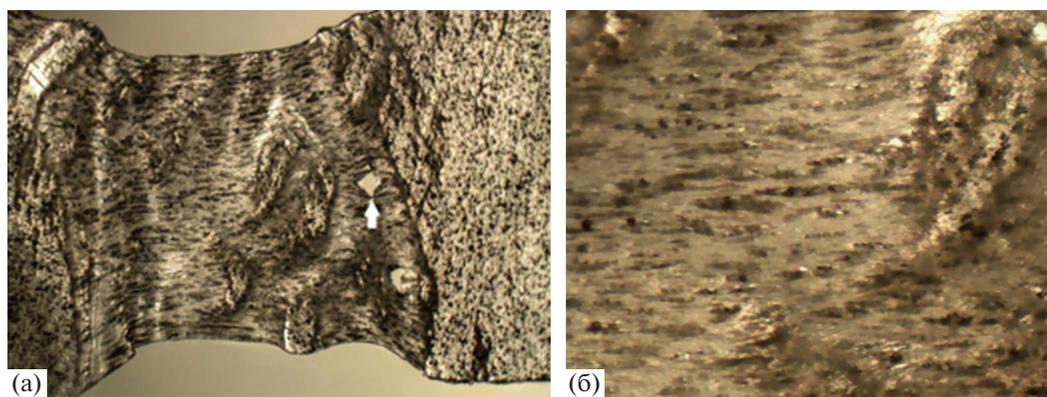


Рис. 12. Оптические изображения непрокатанного образца ПП–0.2% ТВГ при увеличении в 16 (а) и 40 раз (б).

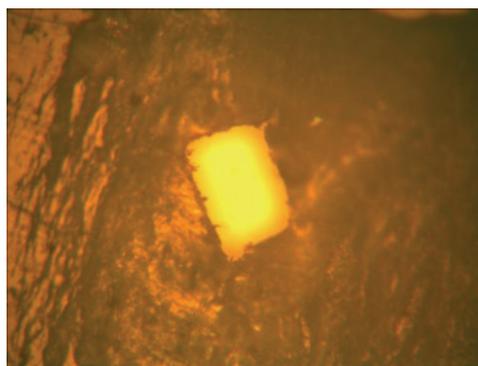


Рис. 13. Оптическое просвечивающее изображение образца ПП–1.8% ХВГ при увеличении в 55 раз.

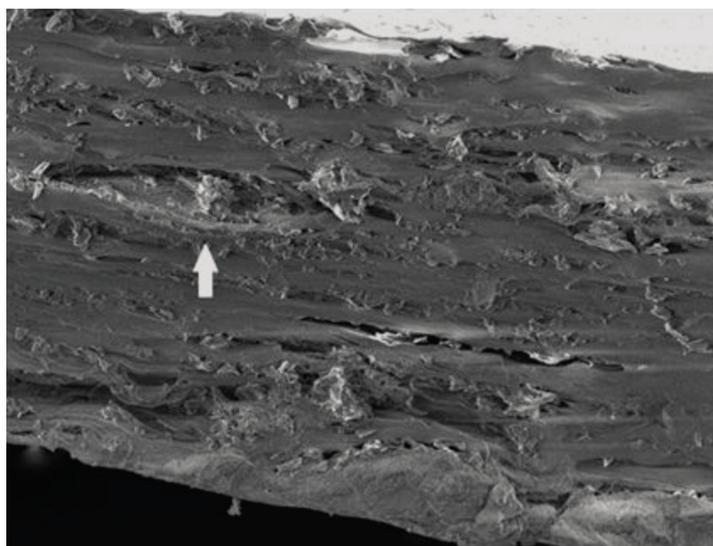


Рис. 14. РЭМ-микрофотография боковой поверхности скола непрокатанного образца ПП–1.8% ХВГ, разорвавшего при растяжении; $\times 1300$.

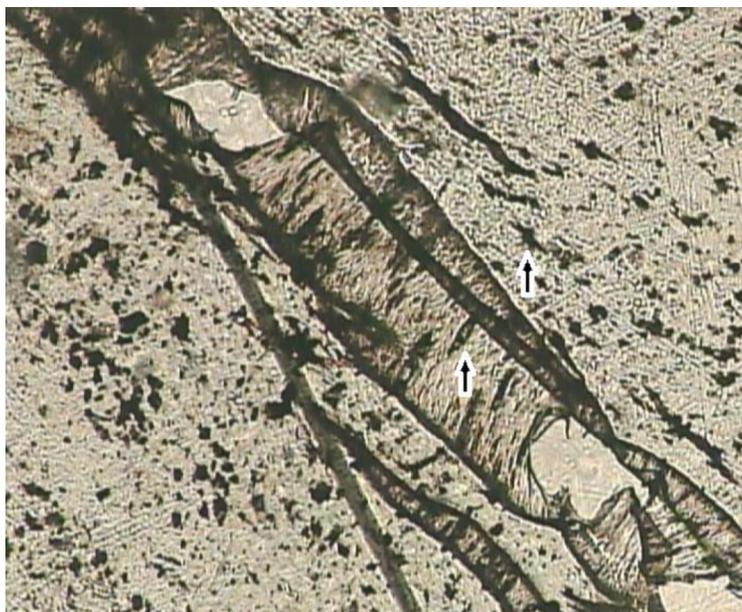


Рис. 15. Оптическая фотография непрокатанного образца ПП–0.2% ТВГ. Толщина пленки 80 мкм; $\times 80$.

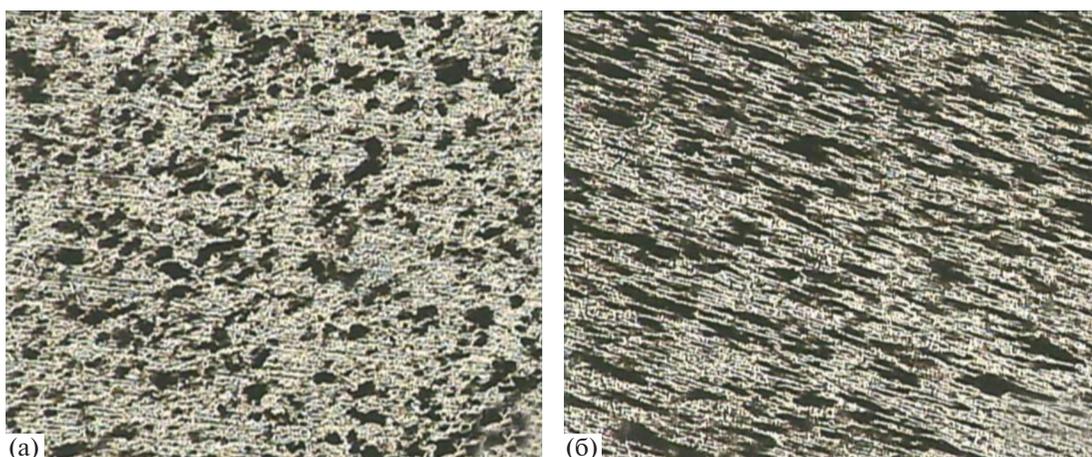


Рис. 16. Микрофотографии прокатанного образца ПП–0.2% ТВГ (степень прокатки $\Lambda = 1.9$) до (а) и после удлинения на 160% (б). $\times 80$.

Дополнительная информация о разрушении композитов была получена при использовании пленок меньшей толщины. На рис. 15 представлено изображение в просвечивающем оптическом микроскопе поверхности неориентированного образца толщиной 80 мкм после разрушения. При растяжении черные агломераты частиц инициируют появление темных полос (показаны стрелкой), ориентированных перпендикулярно оси растяжения. Видны также ромбовидные микротрещины. Это позволяет сделать вывод, что агломераты частиц инициируют появление деформационных зон, которые уширяются при растяжении и в которых появляются микротрещины.

Прозрачность деформационных зон свидетельствует, что они представляют собой сплошной материал, а не крейзы. В зоне течения наблюдаются также небольшие овальные поры (отмечены стрелкой), ориентированные вдоль оси растяжения.

В отличие от неориентированного материала, в прокатанном композите ромбовидные трещины не образуются. На рис. 16 показана прокатанная пленка композита ПП–0.2% ТВГ до и после растяжения. Агрегаты частиц размером 10–50 мкм при растяжении деформируются и вытягиваются вместе с полимерной матрицей вдоль направления растяжения. При этом ни овальных, ни ром-

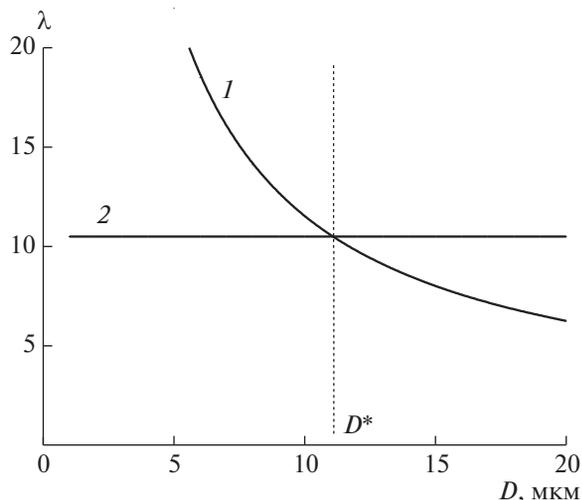


Рис. 17. Влияние размера частиц D на удлинение при разрыве композита. Пояснения в тексте.

бовидных пор при деформации 160% не образуется. Размер и удлинение частиц свидетельствуют, что наночастицы размером ~ 100 нм (см. рис. 1) собраны в рыхлые оптически непрозрачные агрегаты размером 10–50 мкм. Одиночные наночастицы в оптическом микроскопе прозрачны. Микроскопические данные также демонстрируют, что при прокатке агломераты частиц вытягиваются вдоль оси прокатки, а их поперечный размер немного уменьшается.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Нанокompозиты получены методом полимеризационного наполнения, т.е. синтезом ПП матрицы на графеноподобных частицах, позволяя тем самым более однородно распределять наполнитель по объему матрицы, чем механическим смешением частиц и расплава полимера. Тем не менее некоторая доля частиц собиралась в агломераты, а остальные пластины распределялись в полимерной матрице. Агломераты приводили к охрупчиванию непрокатанного ПП уже при степени наполнения ~ 0.2 мас. %.

Нанопластины при низкотемпературном скле не выдергивались из ПП, что свидетельствует о наличии адгезионной связи. Частицы увеличивают модуль упругости материала. Прокатка приводит к некоторому снижению модуля, видимо, из-за частичного отслоения частиц.

Прокатка подавляет хрупкое поведение композита вне зависимости от способа восстановления частиц оксида графита (терморасширения или химического).

Агломераты инициируют появление локальных микрозон текучести, в которых велика де-

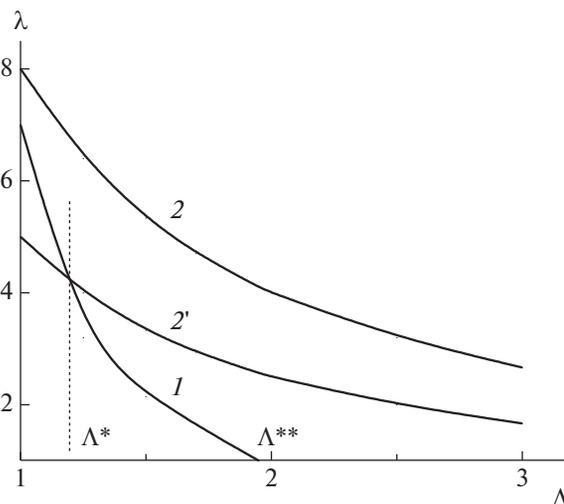


Рис. 18. Влияние степени прокатки Λ на удлинение в шейке (1) и при разрыве композита (2 и 2').

формация полимера и где зарождаются микротрещины, приводящие к разрушению композита.

Прокатка до $\Lambda = 1.25$ подавляет образование микрозон, а при $\Lambda = 1.9$ не появляется шейка. После прокатки исчезает также порообразование, и материал не мутнеет в процессе последующего растяжения.

Степень удлинения при разрыве, λ , при наличии крупных дефектов определяется из выражения (1):

$$\lambda = 1 + \frac{G_{fc}}{D\sigma}, \quad (2)$$

где D — диаметр агломератов, σ — растягивающее напряжение.

На рис. 17 схематически проиллюстрировано влияние размера агломератов частиц D на величину λ . Похожую схему для объяснения смены механизма разрушения использовал в своей работе А.Ф. Иоффе [44]. Так, на этом рисунке кривая 1 рассчитана по формуле (2), и степень удлинения при разрыве λ на ней обратно пропорциональна размеру D . Прямая 2 описывает естественное разрушающее удлинение композита λ_m . Разрыв происходит при достижении минимального из двух значений разрывного удлинения. В случае мелких частиц размером $D < D^*$ материал разрывается при естественном разрывном удлинении композита λ_m , и концентрацией напряжения у агломератов можно пренебречь. При $D = D^*$ происходит изменение механизма разрушения, и разрыв определяется крупными агломератами.

Влияние прокатки на механизм разрушения композита показано на рис. 18. Зависимость степени вытяжки в шейке от степени прокатки Λ

приведена на кривой 1. Локальная степень вытяжки при разрыве (кривая 2) обратно пропорциональна степени прокатки Λ [25, 43]: $\lambda = \lambda_0/\Lambda$. Так, возможны два типа поведения композита с ростом Λ .

Первый тип – степень вытяжки при разрыве непрокатанного материала выше степени вытяжки в шейке (кривая 2 выше кривой 1) и композит пластичен при всех степенях прокатки Λ .

Второй тип – степень вытяжки при разрыве непрокатанного материала ниже степени вытяжки в шейке (кривая 2'), кривая 1 с большим отрицательным наклоном, чем кривая 2', и имеется точка пересечения кривых 1 и 2' при степени прокатки Λ^* . Это соответствует смене механизма деформирования. При $\Lambda < \Lambda^*$ степень удлинения при разрыве ниже степени удлинения в шейке, и композит разрывается при ее формировании. При $\Lambda > \Lambda^*$ шейка распространяется устойчиво и композит пластичен. При $\Lambda = \Lambda^*$ происходит переход от хрупкого к пластичному деформированию композита. Хрупкое поведение наблюдается в области слева от вертикальной пунктирной линии.

Отметим, что первый тип поведения характерен, как правило, для ненаполненных полимеров и композитов, содержащих относительно небольшое количество мелких частиц. Второй тип – наблюдается при использовании композитов, содержащих крупные частицы, а также композитов с достаточно высокой концентрацией мелких частиц.

Увеличение содержания частиц приводит к сдвигу кривой 2' вниз, и переход к хрупкому поведению происходит при более высокой степени прокатки. При степени прокатки $\Lambda^{**} \sim 2$ шейка исчезает, и композит пластичен вне зависимости от концентрации частиц.

Работа выполнена в рамках Госзадания № 0082-2014-0014 и при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 18-33-00573 мол а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Brodie B.C. // Philos. Trans. R. Soc. London. 1895. V. 149. P. 249.
2. Hummers jr. W.S., Offeman R.E. // J. Am. Chem. Soc. 1958. V. 80. № 6. P. 1339.
3. Arбузов А.А., Мурадян В.Е., Тарасов В.Р. // Russ. Chem. Bull. 2013. V. 62. P. 1962.
4. Qiu Y., Gua F., Hurt R., Kulaots I. // Carbon. 2014. V. 72. P. 215
5. Ushakova T.M., Starchak E.E., Krashennnikov V.G., Grinev V.G., Ladygina T.A., Novokshonova L.A. // J. Appl. Polym. Sci. 2014. V. 131. № 8. P. 40151.
6. Margolin A.L., Monakhova T.V., Nedorezova P.M., Klyatkinina A.N., Polschikov S.V. // Polym. Degr. Stab. 2018. V. 156. P. 59.
7. Дьячковский Ф.С., Новокшионова Л.А. // Успехи химии. 1984. Т. 53. № 2. С. 200.
8. Новокшионова Л.А., Мешкова И.Н. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 4. С. 629.
9. Точин В.А., Шупак Е.Н., Туманов В.В., Кулачинская О.Б., Гай М.И. // Механика композит. материалов. 1984. № 4. С. 635.
10. Тополкараев В.А., Горбунова Н.В., Дубникова И.Л., Парамзина Т.В., Дьячковский Ф.С. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 10. С. 2210.
11. Bazhenov S.L., Li J.X., Hiltner A., Baer E. // J. Appl. Polym. Sci. 1994. V. 52. № 2. P. 243.
12. Bazhenov S.L. Plast. Add. Comp. / Ed by G. Pritchard. London: Chapman and Hall, 1998. P. 252.
13. Баженов С.Л., Берлин А.А., Кульков А.А., Ошмян В.Г. Полимерные композиционные материалы. Прочность и технология. М.: Интеллект, 2010.
14. Bazhenov S.L., Serenko O.A., Dubnikova I.L., Berlin A.A. // Dokl. Phys. 2003. V. 48. № 11. P. 640.
15. Serenko O.A., Bazhenov S.L., Nasrullaev I.N., Berlin A.A. // Polymer Science A. 2005. V. 47. № 1. P. 49.
16. Нильсен Л. Механические свойства полимеров и полимерных композиций. М.: Химия, 1978.
17. Bazhenov S.L., Grinev V.G., Kudina O.I., Novokshonova L.A. // Polymer Science A. 2010. V. 52. № 5. P. 549.
18. Дубникова И.Л., Тополкараев В.А., Парамзина Т.В., Горохова Е.В., Дьячковский Ф.С. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 4. С. 841.
19. Serenko O.A., Avinkin V.S., Bazhenov S.L. // Polymer Science. A. 2002. V. 44. № 3. С. 286.
20. Serenko O.A., Obolonkova E.S., Bazhenov S.L., Efimov A.V., Volynskii A.L., Nasrullaev I.N. // Polymer Science A. 2003. V. 45. № 8. P. 773.
21. Hernandez Y., Lozano T., Morales A.B., Pardo F.N., Lafleur P.G., Sanchez-Valdes S., Martinez-Colunga G., Morales-Zamudio L., De Lira-Gomez P. // J. Comp. Mater. V. 51. № 3. P. 373.
22. San B., Waisman H.B., Waisman H. // J. Appl. Mech. Transactions ASME. 2017. V. 842. № 2. P. 021005.
23. Sandeep N., Tripathi S.P., Rao G.S.S. // RSC Advances. 2017. V. 7. № 38. P. 23615.
24. Tyunkin I.V., Bazhenov S.L., Kechekyan A.S., Efimov A.V., Timan S.A. // Polymer Science A. 2011. V. 53. № 8. P. 715.
25. Bazhenov S.L., Bobrov A.V., Efimov A.V., Grokhovskaya T.E., Kechekyan A.S. // Polymer Science A. 2015. V. 57. № 3. P. 285.
26. Gezovich D.M., Geil P.H. // J. Mater. Sci. 1971. V. 6. № 6. P. 531.
27. Марихин В.А., Мясникова Л.П., Новак И.И., Сучков В.А., Тухватулина М.Ш. // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. № 11. С. 2457.
28. Nakayama K., Qi K., Hu X. // Polym. Comp. 2001. V. 9. P. 151.

29. Raabe D., Chen N., Chen L. // *Polymer*. 2004. V. 45. P. 8265.
30. Jia J., Raabe D., Mao W.M. // *J. Polym. Sci.* 2006. V. 24. P. 403.
31. Kosugi K., Yokoyama T., Yamada T. // *Jpn. Soc. Exp. Mech.* 2008. V. 8. P. 71.
32. Qiu J., Kawagoe M., Mizuno W., Morita M. // *Trans. Jpn. Soc. Mech. Eng. A.* 2000. V. 66. P. 867.
33. Phua Y.J., Chow W.S., Mohd Ishak Z.A. // *EXPRESS Polym. Lett.* 2011. V. 5. № 2. P. 93.
34. Qiu J., Murata T., Takahashi K., Wu X. // *Adv. Mater. Res.* 2012. V. 391–392. P. 585. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.391-392.585
35. Keчек'yan P.A., Keчек'yan A.S., Bazhenov S.L. // *Polymer Science A.* 2018. V. 60. № 3. P. 373.
36. Monakhova K.Z., Bazhenov S.L., Keчек'yan A.S. // *Polymer Science A.* 2019. V. 61. № 4. P. 499.
37. Nedorezova P.M., Tsvetkova V.I., Aladyshev A.M., Savinov D.V., Klyamkina A.N., Optov V.A., Lemenovskii D.A. // *Polymer Science A.* 2001. V. 43. № 4. P. 356.
38. Muradyan V.E., Romanova V.S., Moravsky A.P., Parnes Z.N., Novikov Yu.N. // *Russ. Chem. Bull.* 2000. V. 49. № 6. P. 1017.
39. Арбузов А.А., Мурадян В.Е., Тарасов Б.П. // *Изв. РАН. Сер. Хим.* 2013. № 9. С. 1962.
40. Polschikov S.V., Nedorezova P.M., Klyamkina A.N., Kovalchuk A.A., Aladyshev A.M., Shchegolikhin A.N., Shevchenko V.G., Muradyan V.E. // *J. Appl. Polym. Sci.* 2013. V. 127. № 2. P. 904.
41. Nedorezova P.M., Shevchenko V.G., Shchegolikhin A.N., Tsvetkova V.I., Korolev Yu.M. // *Polymer Scienc A.* 2004. V. 46. № 3. P. 242.
42. Свергун Д.И., Фейгин Л.А. Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние. М.: Наука, 1986.
43. Тюнькин И.В. Дис. ...канд. хим. наук. М.: Институт химической физики РАН, 2011.
44. Иоффе А.Ф., Курпичева М.В., Левицкая М.А. // *Журн. русс. физ.-хим. об-ва.* 1924. Т. 56. № 5–6. С. 489.