

КОМПОЗИТЫ

УДК 541.64:546.284

ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРА ЧАСТИЦ НА ИХ АДГЕЗИЮ В КОМПОЗИТЕ ПОЛИПРОПИЛЕН/ SiO_2

© 2021 г. К. З. Монахова^а, С. Л. Баженов^{б,*}, А. С. Кечекьян^а, И. Б. Мешков^а

^а Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук
117393 Москва, ул. Профсоюзная, 70, Россия

^б Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук
119991 Москва, ул. Косыгина, 4, Россия

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

Поступила в редакцию 30.05.2020 г.

После доработки 05.08.2020 г.

Принята к публикации 19.08.2020 г.

Исследовано влияние размера частиц на механические характеристики двуосно-ориентированного композита полипропилен/ SiO_2 . Материал ориентирован в плоскости, при помощи сдавливания двух пластин сплава свинец—олово с помещенной между ними пленкой композита. Деформирование было определено составом пластин, что позволило получить материал с низкими степенями ориентации. Ориентированный композит сохранял пластичность, характерную для полипропиленовой матрицы. После двуосной ориентации ненаполненного ПП обнаружено снижение предела текучести при последующем растяжении примерно на 40%. Уменьшение размера частиц изменяло их адгезионное поведение при растяжении. Крупные частицы размером около 20 мкм при растяжении отслаивались от ПП. Напротив, наночастицы размером 200 и 500 нм не отслаивались даже при пластическом деформировании композита. В результате, наночастицы усиливали термопласт, как наночастицы сажи резину. Выведен энергетический критерий отслоения, объясняющий увеличение напряжения отслаивания при уменьшении размера частиц.

DOI: 10.31857/S2308112021010065

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что жесткие частицы вводят в термопластичные полимеры для увеличения модуля упругости, придания электропроводности, магнитных свойств, повышения теплостойкости, снижения горючести и т.д. [1–9]. Основным недостатком наполненных полимеров является их хрупкость, не характерная для исходных полимерных матриц [10–12]. После наполнения разрывная деформация полимера снижается до ста раз. Степень наполнения, при которой композит становится хрупким, определяется его способностью к деформационному упрочнению [12].

Механическое поведение наполненного полимера зависит от размера частиц. Крупные частицы размером более 10 мкм являются концентраторами напряжения, инициирующими появление микротрещин [13, 14]. В результате, наполненный полимер ведет себя хрупко. Очень мелкие частицы размером около одного микрона также способствуют переходу к хрупкому разрушению [11].

Считается, что оптимальные деформационные свойства наполненные полимеры имеют при размере неорганических частиц около 10 мкм.

Поведение частиц в композите зависит от их адгезии к матрице. Частицы не очень хорошо связаны с неполярными ПЭВП и ПП, отслаиваясь от них уже на упругой стадии деформирования. Как следствие, предел текучести композитов на их основе ниже, чем у исходного полимера. В полярном ПЭТФ адгезия частиц выше, и предел текучести композитов равен пределу текучести матрицы [12]. При наполнении ПЭВП было замечено, что при уменьшении размера частиц до 1 мкм уменьшается и доля частиц, отслаивающихся до достижения предела текучести [11].

Ориентацию в качестве метода повышения жесткости и прочности полимеров применяют уже более полувека [15–19]. Однако ориентированные композиты обладают еще одним важным достоинством — они остаются пластичными и при высоких степенях наполнения [20–22]. Охрупчивание композитов обусловлено образованием шейки в матричном полимере [23]. Ориентация подавляет образование шейки, способствуя тому, что ориентированные композиты становятся пластичными, в отличие от неориентированных. Такое поведение имеет общий характер и наблюдается как в случае микро-, так и наночастиц [24]. Ориенти-

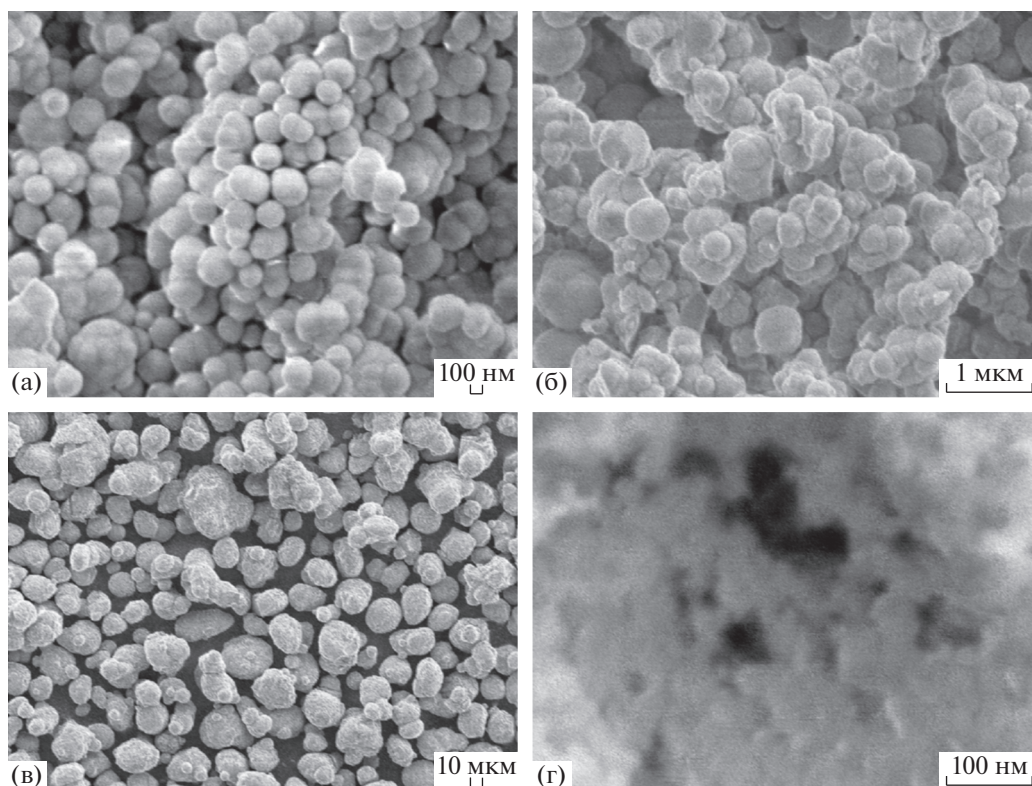


Рис. 1. РЭМ-изображения синтезированных в работе частиц SiO_2 размером ~ 200 (а) и ~ 500 нм (б), а также частиц “Sil-pearl” размером 15–20 мкм (в) и аэросила ~ 30 нм (г).

рованные композиты пластичны даже в случае графеноподобных нанопластин [25].

Цель настоящей работы состояла в исследовании влияния размера частиц на механические характеристики двусло-ориентированного композита ПП/ SiO_2 . Важно, что особенностью ПП является высокая склонность к охрупчиванию при введении частиц.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для наполнения применяли частицы SiO_2 четырех типов, различающихся размером. Наночастицы диаметром 150–200 нм и 0.5–1.0 мкм синтезировали по методике, описанной W. Stöber с соавторами [26]. Также использовали промышленный аэросил с размером частиц ~ 10 –30 нм и пористые частицы “Sil-pearl” размером 15–20 мкм [27].

На рис. 1 продемонстрированы РЭМ-изображения частиц с различным диаметром. Так, частицы размером 150–200 нм представляют собой неидеальные шары (рис. 1а). На рис. 1б видны шары диаметром ~ 0.3 мкм, сросшиеся в частицы размером 0.5–1.0 мкм. Частицы “Sil-pearl” (рис. 1в) похожи на шары неправильной формы, а частицы

аэросила разрешены плохо, и видны лишь их размытые контуры размером ~ 30 нм (рис. 1г).

Матрицей служил изотактический полипропилен марки “PP H030 GP/3” производства Общества с ограниченной ответственностью “Тобольск-Полимер” (Россия). Показатель текучести расплава ПП определяли по ГОСТ 11645, при температуре 230°C и нагрузке 2.16 кг он составляет 3.0 г/10 мин. Предел прочности и нижний предел текучести равны 30.5 и 26.0 МПа соответственно. Отношение этих показателей составляет 1.17, что свидетельствует о слабом деформационном упрочнении полимера и, как следствие, склонности к хрупкому разрыву при введении наполнителя [12].

Композиты получали смешением гранул ПП и частиц SiO_2 на микрокомпаундере “Даса” с рабочим объемом 4 см^3 с двумя коническими шнеками. Смесь помещали внутрь ограничительного кольца высотой 100 мкм, разогревали до 205°C и прессовали при давлении 21 МПа, достаточном для вытекания избытка материала. Скорость охлаждения ~ 15 град/мин.

На рис. 2 проиллюстрирована ориентация пленок. Круглый пленочный образец толщиной 100 мкм помещали между двумя плоскими дисками толщиной 2 мм из сплава свинец—олово с мас-

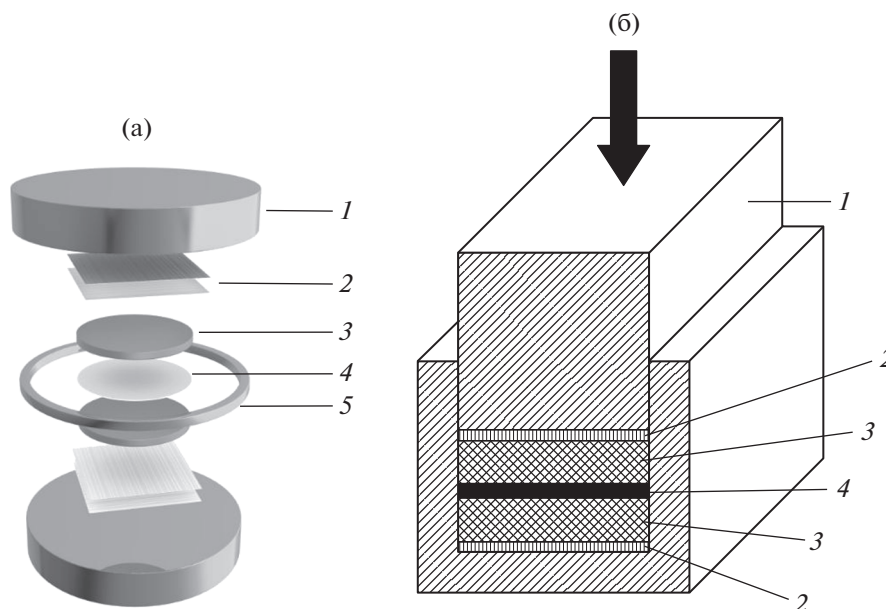


Рис. 2. а – Метод 2D-ориентации пленок композита: 1 – стальная плита, 2 – две пленки тефлона, 3 – диск из сплава свинец–олово, 4 – ориентируемый композит, 5 – стальное ограничительное кольцо; б – метод одноосной ориентации: 1 – плунжер, 2 – две пленки тефлона, 3 – сплав свинец–олово, 4 – ориентируемый композит.

совым соотношением 1 : 1 и сдавливали двумя полированными стальными плитами (рис. 2а). Между дисками из сплава и плитами прессы располагали две тефлоновые пленки. Деформация сэндвича, состоящего из двух свинцовых пластин и зажатой между ними тонкой пленки композита, определялась более толстым металлом. Поэтому композит течет однородно вместе с металлом, что позволяет избежать геометрической неустойчивости его деформирования. Деформацию металла изменяли, используя набор ограничительных стальных колец различной высоты h . После двукратного уменьшения толщины окружность на поверхности композитного образца оставалась окружностью, радиус которой увеличивался в 1.4 раза. Это свидетельствует об изотропии ориентации в плоскости образца и сохранении объема композита.

Деформация сжатия определялась высотой ограничительного кольца. Степень деформации характеризовали изменением диаметра:

$$\Lambda = D/D_0,$$

где D_0 – начальный диаметр круглого образца. Толщина ориентированных пленок составляла h_0/Λ^2 , $h_0 = 100$ мкм.

Для сравнения результатов плоскостной и осевой ориентации использовали второй способ ориентации (рис. 2б). В этом случае сэндвич металл–композит сжимали в прессе так, что его ширина не изменялась, а длина увеличивалась за счет уменьшения толщины. Деформацию огра-

ничивали стальными стержнями различной высоты (на рисунке не показаны), а степень деформации характеризовали изменением суммарной толщины сэндвича:

$$\Lambda = h_0/h$$

Здесь h_0 – начальная толщина трехслойного сэндвича. Начальная толщина одноосно-ориентированных пленок составляла h_0/Λ мкм.

Образцы в форме полосок шириной 3 мм и длиной 20 мм вырезали из ориентированных пленок с помощью ножа и растягивали в универсальной испытательной машине “Shimadzu Autograph AGS 20 kN10” со скоростью 5 мм/мин. Полученные результаты усредняли после испытания пяти образцов.

Структуру материала исследовали на растровом электронном микроскопе (РЭМ) высокого разрешения “JSM-7001F” фирмы “JEOL”.

Инженерное напряжение σ находили делением приложенной силы на начальную площадь образца $\sigma = F/A_0$. При деформации сечение образца уменьшается, и для учета этого использовали также истинное напряжение Σ , определяемое делением приложенной силы на текущую площадь образца $\Sigma = F/A$. Порообразованием полипропилена [28–30] при растяжении пренебрегали, поскольку увеличение объема не превышало 20% при удлинении образца вдвое и истинное напряжение описывали формулой:

$$\Sigma = F/A = \sigma(1 + \epsilon),$$

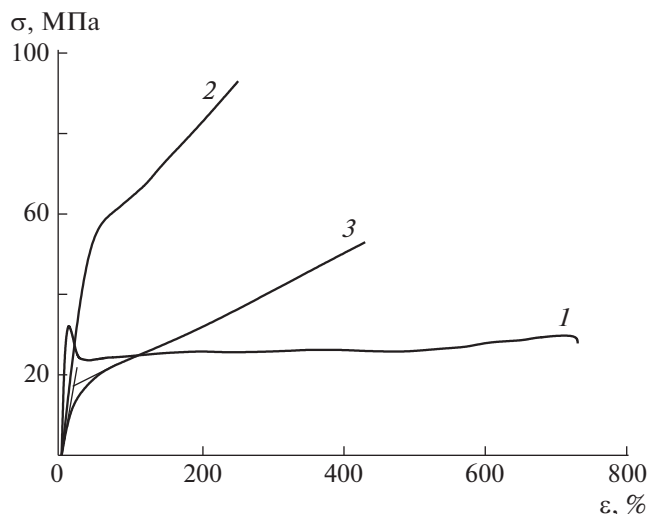


Рис. 3. Деформационные кривые инженерное напряжение σ –деформация ϵ неориентированного (1), а также одноосно-ориентированного (2) и 2D-ориентированного ПП (3) со степенью деформации $\Lambda = 2.5$ и 2.2 соответственно.

где $\epsilon = \Delta L/L_0$ – инженерная деформация (ΔL и L_0 – удлинение и начальная длина образца соответственно). Истинное напряжение учитывает уменьшение сечения образца при пластическом течении. При наличии пор эта формула описывает среднее напряжение в полимере, а не истинное.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ненаполненный полипропилен

На рис. 3 показано влияние ориентации на диаграммы растяжения инженерное напряжение σ –деформация ϵ ненаполненного ПП. Неориентированный полимер (кривая 1) имеет выраженный предел текучести 32.3 МПа. Деформационное упрочнение полимера слабое, и деформация при разрыве имеет разброс от 700 до 1000%. В ориентированном полимере (кривые 2 и 3) шейка не образовывалась, течение полимера было однородным и имелось заметное упрочнение. После осевой вытяжки в $\Lambda = 2.5$ раза (кривая 2) предел текучести увеличился до 56 МПа, что можно объяснить молекулярной ориентацией полимера.

Предел текучести 2D-ориентированного ПП (кривая 3) характеризуется по пересечению линейной части и второй линейной части деформационной кривой. Эти прямые пересекаются в точке $\sigma = 17.3$ МПа и $\epsilon = 17\%$. Деформация значительная, поэтому необходимо учесть уменьшение поперечного сечения образца, полагая, что при растяжении объем не изменится. Истинное напряжение текучести оценивается как $\Sigma = 17.3 \times 1.17 = 20.2$ МПа. Предел текучести исходного

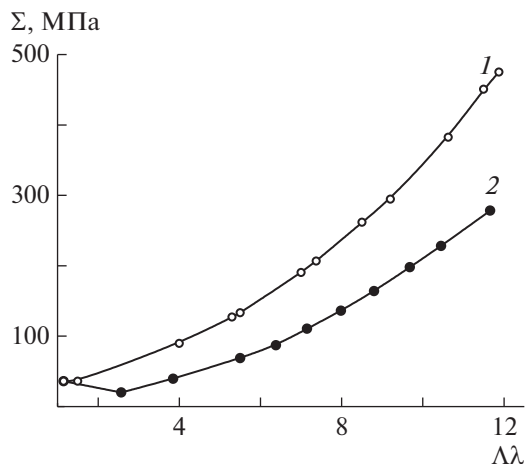


Рис. 4. Зависимость истинного напряжения Σ от произведения степени предварительной ориентации Λ на степень вытяжки λ для одноосно-ориентированного (1) и 2D-ориентированного (2) ПП.

образца достигается при $\epsilon = 10\%$, и аналогично можно получить $\Sigma_0 = 32.3 \times 1.10 = 35.5$ МПа. После 2D-ориентации предел текучести снизился на 43%. Таким образом, плоскостная вытяжка ПП привела к значительному снижению предела текучести. Эффект неожиданный, поскольку интуитивно ожидалось, что будет происходить упрочнение, как при одноосной вытяжке. Модуль упругости до и после плоскостной вытяжки равнялся 520 и 480 МПа соответственно. После 2D-ориентации наблюдается небольшое снижение жесткости полимера.

На рис. 4 приведены зависимости истинного напряжения Σ от произведения степени предварительной ориентации Λ на степень вытяжки λ для одноосно- и двусосно-ориентированного ПП. Произведение $\Lambda\lambda$ – общая степень холодной вытяжки при предварительной ориентации и последующем осевом растяжении при испытании. Это произведение определяет степень растяжения макромолекул, на макроуровне – всего полимера. При одноосном удлинении можно сразу вытянуть полимер в 4 раза, можно и в два приема – вдвое, а потом еще раз вдвое. Предполагается, что конечные свойства должны быть одинаковыми. Напряжение текучести зависит от способа ориентации. В одноосно-ориентированном материале напряжение выше, чем в 2D-ориентированном. Дополнительная вытяжка в перпендикулярном направлении приводит к снижению напряжения текучести. Отметим, что предел текучести на кривой 2 возвращается к исходному значению только при $\Lambda\lambda = 3.8$.

Неориентированные композиты

Деформационное поведение композитов, содержащих 1% частиц различного размера, продемонстрировано на рис. 5а. Все неориентированные композиты, за исключением наполненного крупными частицами размером 20 мкм, пластичны, причем в случае частиц размером 200 нм удлинение при разрыве достигает ~1000%. (Диаграмма деформирования материала, наполненного наночастицами размером 500 нм, практически такая же, поэтому не приведена.) Эти материалы разрушаются при распространении шейки, что предшествует охрупчиванию при дальнейшем увеличении содержания наполнителя [12]. При размере частиц 20 мкм композит рвется хрупко. Частицы размером больше некоторого критического значения, определяемого вязкостью разрушения полимера, инициируют рост трещин [13, 14]. Для ПП критический размер составляет ~20 мкм [13], и такое поведение естественно.

При повышении содержания частиц до 10% (рис. 5б) все композиты разрушаются при формировании шейки. В результате, деформация при разрыве падает в ~50–100 раз. Наибольшую деформацию при разрыве сохраняют композиты с наночастицами размером 200 нм.

Показано влияние размера частиц на модуль упругости неориентированного композита ПП/SiO₂ со степенью наполнения $\phi = 10$ об. %:

Размер частиц, мкм	Чистый ПП	0.15	0.5	20.0
Модуль упругости, МПа	550	860	620	570

Модуль композита выше, чем у матрицы. Происходит снижение модуля упругости при размере частиц 20 мкм. Влияние размера частиц на модуль упругости полистирола, наполненного частицами стекла, было обнаружено авторами работы [31]. Эффект объясняется изменением морфологии полимера вблизи поверхности частиц. К снижению модуля упругости может привести и частичное отслоение частиц до достижения предела текучести, что типично для неполярных ПП и ПЭВП, имеющих слабую адгезию к неорганическим наполнителям размером ~10 мкм [11].

Модуль упругости композита описывают множеством формул, которые при небольших степенях наполнения предполагают довольно близкие значения. Например, можно использовать эмпирическую формулу Гута–Смолвуда $E = E_m(1 + 2.5\phi + 14.1\phi^2)$ или формулу Эйлера–Ван–Дийка [32]. Они предсказывают увеличение модуля на 31–39% при $\phi = 0.1$, что близко к формуле Эйнштейна [33], описывающей вязкость жидкости, содержащей коллоидные включения сферической формы $\eta = \eta_0(1 + 2.5\phi) = 1.25$. Связано это с тем, что уравнения теории упругости похожи на уравнения, описывающие ламинарное течение жидкости.

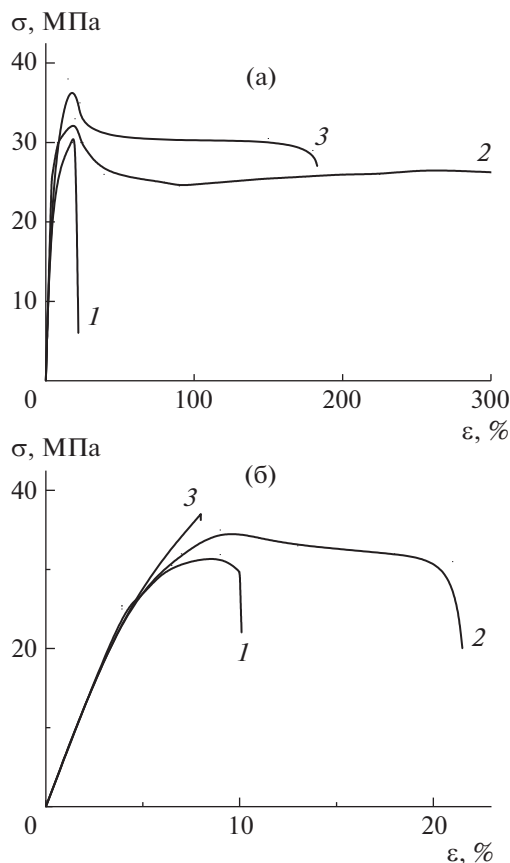


Рис. 5. Диаграммы деформирования инженерное напряжение σ –деформация ϵ композитов, содержащих 1 (а) и 10% (б) частиц размером 20 мкм (1), 200 нм (2) и аэросил (3).

Ориентированные композиты

На рис. 6 продемонстрировано влияние размера частиц на деформационное поведение 2D-ориентированных ПП и композитов ПП/SiO₂ 10% при $\Lambda = 2.2$. Все ориентированные композиты пластичны. Напряжение текучести зависит от размера частиц. В случае микрочастиц диаметром 20 мкм при небольших деформациях напряжение выше, чем в чистом ПП. Частицы усиливают полимер, что возможно только при наличии адгезионной связи. При увеличении деформации наклон кривой деформирования снижается, и напряжение становится ниже, чем в ненаполненном ПП. Это свидетельствует об отслоении частиц от матрицы. В ориентированном композите частицы не инициируют рост трещин. Критический размер частиц, вблизи которых образуется ромбовидная микротрещина, определяется трещиностойкостью матрицы [13, 14]: $D_c = \frac{G_{lc}}{\sigma_y(\lambda - 1)}$, где G_{lc} – вязкость разрушения полимера, σ_y – его предел текучести, λ – степень удлинения при растяжении.

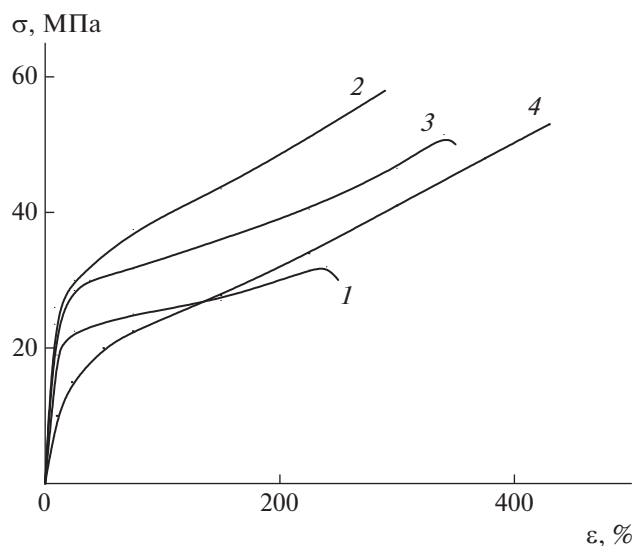


Рис. 6. Диаграмма деформирования инженерное напряжение σ —деформация ϵ композита ПП/SiO₂ 10% при размере частиц 20 мкм (1), 200 нм (2) и аэросил (3); для сравнения приведена диаграмма ненаполненного ПП (4). Степень предварительной 2D-ориентации $\Lambda = 2.2$.

Пластичность композита на основе микрочастиц размером 20 мкм свидетельствует об увеличении вязкости разрушения в результате ориентации.

Иначе ведут себя композиты на основе наночастиц размером 200 нм. В отличие от микрочастиц, наночастицы усиливают полимер даже при пластическом течении. Это означает, что они не отслаиваются вплоть до разрушения и ведут себя аналогично наночастицам сажи в резине. Увеличение предела текучести в результате введения наночастиц отмечали и раньше [34–37], но мы наблюдаем упрочнение даже при развитом пластическом течении композита. В случае частиц аэросила напряжение вначале выше, чем в полимере, но при больших деформациях наклон кривой уменьшается, что свидетельствует, видимо, об агрегации частиц. Лучшие механические свойства имеют композиты, наполненные частицами диаметром ~200 нм. Поэтому, если содержание частиц не отмечено особо, ниже приводятся свойства именно этого композита.

Влияние степени ориентации

Влияние степени предварительной 2D-ориентации на диаграммы напряжение σ —деформация ϵ ПП/SiO₂ 1% при диаметре частиц ~200 нм показано на рис. 7. Для сравнения приведена диаграмма неориентированного композита, в котором распространялась шейка вплоть до разрыва. Неориентированный композит вел себя как ненаполненный ПП. При степени предварительного де-

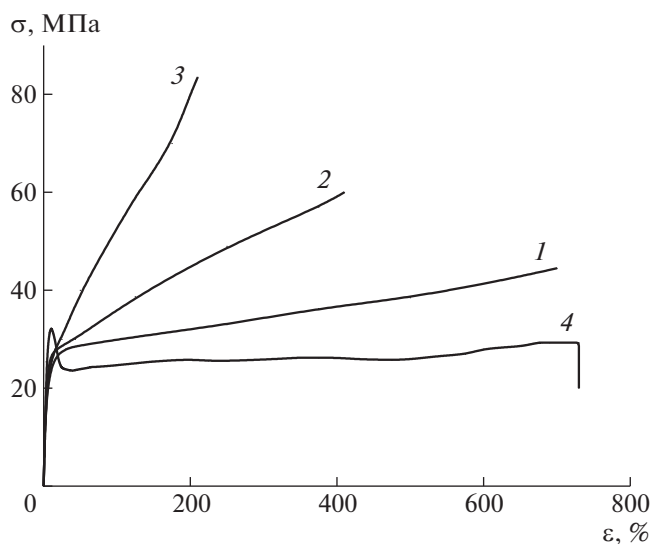


Рис. 7. Диаграмма деформирования инженерное напряжение σ —деформация ϵ 2D-ориентированного композита ПП/SiO₂ 1% при $\Lambda = 1.5$ (1), 2.2 (2) и 3.3 (3); для сравнения приведена кривая неориентированного композита $\Lambda = 1$ (4).

формирования $\Lambda = 1.5$ шейка не появлялась, и течение композита было однородным. Наклон кривых $\sigma(\epsilon)$ при увеличении Λ возрастает вследствие молекулярной ориентации и деформационного упрочнения полимера.

Также можно наблюдать снижение предела текучести в 2D-ориентированных композитах (27–28 МПа) по сравнению с неориентированными композитами (33–35 МПа). Предел текучести снизился на ~20%, что заметно ниже, чем в ненаполненном ПП. Тем не менее снижение предела текучести после плоскостной ориентации заметно и в композите.

Сравнение 2D-одноосной ориентации

На рис. 8 показано влияние способа предварительной ориентации Λ на диаграммы напряжение σ —деформация ϵ ПП, наполненного частицами SiO₂ диаметром 200 нм. Для сравнения приведена диаграмма ненаполненного ПП. Частицы усиливают полимер, причем увеличение их содержания от 1 до 10% приводит лишь к небольшому усилению композита. В одноосно-ориентированном композите напряжение заметно выше, чем в 2D-ориентированном материале. Такое же поведение наблюдается и в ненаполненном ПП.

Влияние степени ориентации Λ на предел прочности σ^* ПП/SiO₂ 1% при одноосной и двuosной ориентации показано на рис. 9. Наклон кривой 1 равен 32.5 МПа, что близко к прочности неориентированного композита 31.5 МПа. Таким образом, при одноосной ориентации прочность

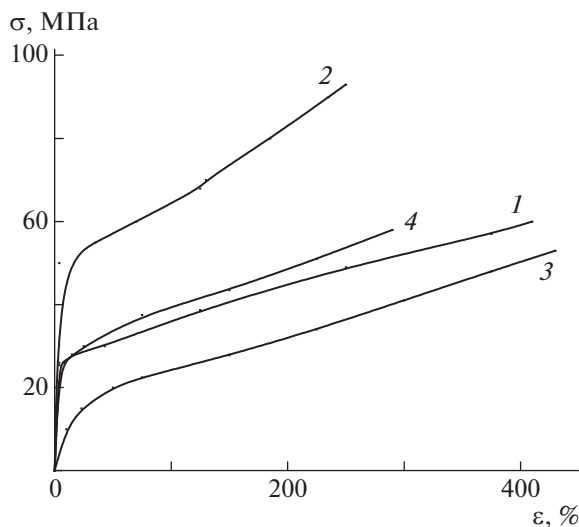


Рис. 8. Диаграмма деформирования инженерное напряжение σ –деформация ε композита ПП/SiO₂ 1% при 2D-ориентации $\Lambda = 2.2$ (1) и одноосной ориентации $\Lambda = 2.5$ (2). Для сравнения приведена диаграмма деформирования для чистого ПП при 2D-ориентации $\Lambda = 2.2$ (3) и композита ПП/SiO₂ 10% при 2D-ориентации $\Lambda = 2.2$ (4).

равна прочности неориентированного композита, умноженной на степень ориентации Λ , что типично и для ненаполненных полимеров [22]. Композит ведет себя аналогично матрице. Если предварительно растянуть композит в Λ раз, а потом довести до разрыва, растянув еще в λ раз, то его прочность в расчете на начальное сечение равна прочности исходного материала. Однако поведение предварительно ориентированного композита имеет важное отличие от поведения неориентированного материала. В таком композите не образуется шейка, поэтому он не охрупчивается. В случае плоскостной ориентации (кривая 2) прочность ниже, чем при одноосном растяжении.

Наполненные нанокомпозиты ведут себя во многом аналогично микрокомпозитам. Например, 2D-ориентация всего лишь до $\Lambda = 1.5$ позволяет получить пластичный композит ПП/SiO₂ вне зависимости от содержания частиц. Однако есть и принципиальные отличия, причем существенные. Отметим два неожиданных результата.

Первый результат, 2D-ориентирование полимера приводит к снижению предела текучести чистого ПП на ~40%. Интуитивно ожидалось, что должно происходить упрочнение, как при осевой вытяжке, а не размягчение материала. Попробуем объяснить этот эффект.

Полипропилен является аморфно-кристаллическим полимером с температурой стеклования примерно -15°C [38], а степень кристалличности ~60% [25]. После плоскостной деформации сетка

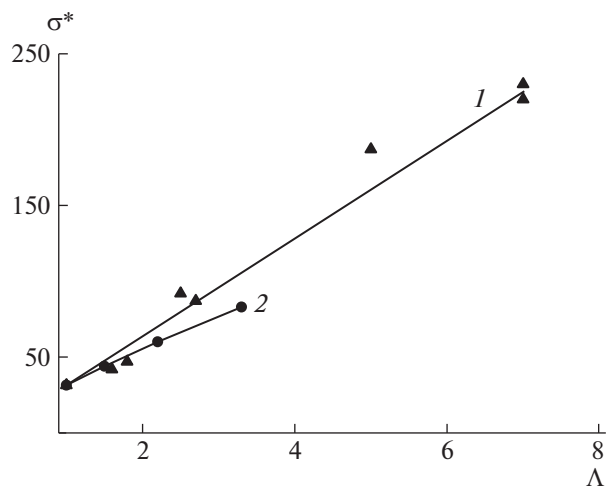


Рис. 9. Влияние степени предварительной ориентации Λ на предел прочности σ^* одноосно- (1) и 2D-ориентированного композита ПП/SiO₂ 1% (2). Диаметр частиц 200 нм.

зацеплений аморфной фазы растягивается, но кристаллиты не позволяют напряжению полностью отрелаксировать. Сетка зацеплений растянута, что компенсируется сжатием кристаллической фазы. В результате, макронапряжения отсутствуют. Но кристаллическая фаза сжата, и при последующем растяжении материала его течение описывается критерием Треска [39]:

$$\tau = \frac{\sigma_I - \sigma_{II}}{2}, \quad (1)$$

где I — ось растяжения, II — перпендикулярное направление в плоскости образца. Величина σ_{II} отрицательная, и поэтому течение начинается при растягивающем напряжении $\sigma_I = \sigma_y - |\sigma_{II}|$. Снижение предела текучести объясняется растяжением сетки зацеплений аморфной фазы, появляющимся при 2D-ориентации полимера. При последующем растяжении поперечное напряжение сжатия приводит к снижению предела текучести. Напротив, при одноосной ориентации эти же значения напряжения приводят к возрастанию предела текучести, т.е. деформационному упрочнению. По своей структуре ПП аналогичен разогретому асфальту, состоящему из вязкого битума и гравия. Если резиновую цилиндрическую трубу наполнить асфальтом под давлением, растянув трубу, то предел текучести асфальта при продольном растяжении снизится, поскольку растянутая труба будет выдавливать асфальт в осевом направлении.

При горячей 2D-ориентации пленки этот эффект наблюдаться не должен, поскольку в этом случае будет происходить релаксация растяжения сетки. Этот вопрос требует дальнейшего исследования. Видимо, обнаружить эффект удалось бла-

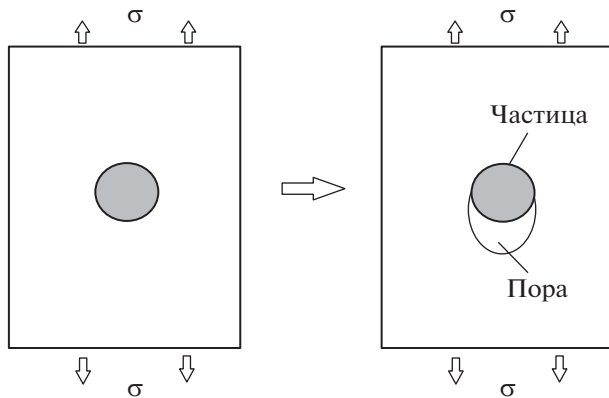


Рис. 10. Отслоение адгезионно-связанной частицы от матрицы под нагрузкой и образование поры.

годаря применению новой методики холодной 2D-ориентации.

Второй новый результат состоит в обнаружении различного характера адгезии частиц разного размера. Микрочастицы размера ~ 20 мкм при растяжении отслаиваются от матрицы и ослабляют ее. Как правило, это происходит на стадии упругого деформирования, т.е. до достижения пика текучести. В результате, предел текучести снижается. Если же матрица полярная и частицы имеют высокую адгезию с микрочастицами, то они отслаиваются в процессе пластического течения. Наночастицы размером 200 нм (см. рис. 7, кривые 2 и 3) проявляют себя принципиально иначе и усиливают полимер даже при пластическом течении. Они ведут себя аналогично наночастицам сажи в резине.

Для объяснения влияния размера частиц на их отслоение применим энергетический подход. Рассмотрим одну шарообразную частицу радиусом R , адгезионно-связанную с упругой матрицей. При отслоении частицы в процессе растяжения матрица вблизи частицы разгружается (рис. 10), и энергия упругой деформации уменьшается. Отслоение приводит также к образованию новой поверхности, что требует энергии. Отслоение частицы энергетически выгодно, если уменьшается общая энергия системы. Предположим, что частица отслаивается от матрицы на половину своей площади, как показано на рис. 10. Площадь половины шара $S = \frac{2}{3}\pi R^2$ и энергия отслоения равна:

$$W_d = \frac{2\pi}{3} GR^2 \quad (2)$$

Здесь G – энергия образования одного квадратного метра новой поверхности, т.е. вязкость адгезионного разрушения.

Теперь определим изменение упругой энергии при отслоении жесткой шарообразной частицы от упругого матричного материала. Энергия полимера с адгезионно-связанной частицей найдена ранее в рамках теории упругости. Воспользуемся решением Кернера, который из упругой энергии рассматриваемой задачи определил модуль упругости композита, наполненного шарообразными частицами. При этом взаимодействие упругих частиц не учитывалось, что соответствует большому расстоянию между ними. Полученное решение имеет вид [32]:

$$E_c = \frac{E_f A_k + B_k}{E_m A_k + B_k} E_m \quad (3)$$

$$A_k = \frac{\phi}{(7 - 5\mu)E_m + (8 - 10\mu)E_f} \quad (4)$$

$$B_k = \frac{1 - \phi}{15(1 - \mu)}, \quad (5)$$

где ϕ – объемная доля частиц, E_m и μ – модуль упругости и коэффициент Пуассона матрицы и E_f – модуль упругости частиц. Для $\phi \ll 1$ линейным разложением (3) в ряд получаем:

$$E_c = \frac{A_k(E_f - E_m)}{B_k} E_m \quad (6)$$

В этой формуле A_k пропорционально ϕ , а влиянием доли частиц на B_k в линейном приближении можно пренебречь:

$$E_c = \left[1 + \frac{15(1 - \mu)(E_f - E_m)}{(7 - 5\mu)E_m + (8 - 10\mu)E_f} \phi \right] E_m \quad (7)$$

или

$$E_c = (1 + \alpha\phi) E_m \quad (8)$$

Здесь $\alpha = \frac{15(1 - \mu)(E_f - E_m)}{(7 - 5\mu)E_m + (8 - 10\mu)E_f}$ – константа.

После отслоения частицы модуль упругости также описывается формулой (7), но в этом случае $E_f = 0$ – модуль упругости поры. Аналогично, записываем

$$E_c = (1 - \alpha_p\phi) E_m, \quad (9)$$

где $\alpha_p = -\frac{15(1 - \mu)}{(7 - 5\mu)}$ – константа. Определим изменение упругой энергии при отсутствии внешней работы, т.е. при постоянной деформации. Плотность упругой энергии $\rho = \varepsilon^2 E_c / 2$ и уменьшение упругой энергии ΔU_e при отслоении частицы равно $\Delta U_e = (\alpha - \alpha_p)\phi\Omega$, где Ω – объем материала с частицей. Произведение $\phi\Omega$ – это объем частицы

$\frac{4}{3}\pi R^3$ и полное изменение энергии при отслоении частицы равно:

$$\Delta U = -\frac{2\pi R^3(\alpha - \alpha_p)\varepsilon^2 E_m}{3} + \frac{2\pi}{3}GR^2 \quad (10)$$

Для ПП $E_m = 0.55$ ГПа и $\mu = 0.36$ [40], а для кварца $E_f = 70$ ГПа [41]. На рис. 11 представлена зависимость параметров α , $-\alpha_p$ и разницы $\alpha - \alpha_p$ от коэффициента Пуассона матрицы μ при $E_m = 0.55$ ГПа и $E_f = 70$ ГПа. В интервале $\mu = [0, 0.5]$ разница $\alpha - \alpha_p$ очень близка к четырем. Считая $\alpha - \alpha_p = 4$, получаем:

$$\Delta U = -\frac{8\pi R^3\varepsilon^2 E_m}{3} + \frac{2\pi}{3}GR^2 \quad (11)$$

Энергетически отслоение возможно, если уменьшается общая энергия системы. Переходя от деформации к напряжению, из условия $\Delta U < 0$ имеем:

$$\sigma > \sqrt{\frac{E_m G}{4R}} \quad (12)$$

Это условие аналогично критерию Гриффита [42], описывающему начало роста трещины. Критерий отслоения записывается в виде

$$R > \frac{E_m G}{4\sigma^2} \quad (13)$$

Согласно (13), при данном напряжении σ частицы размером меньше критического значения отслоиться не могут. Напротив, крупные частицы могут отслаиваться. Критический размер частиц равен

$$R^* = \frac{E_m G}{4\sigma^2} \quad (14)$$

Энергия адгезионного разрушения пары стекло–ПП неизвестна. Она зависит от того, происходит ли пластическая деформация вблизи поверхности разрушения. На микро- и тем более наноуровне вкладом пластических деформаций в работу разрушения можно пренебречь. Вязкость разрушения можно оценить из вязкости разрушения стекла, равной 6 Дж/м^2 [43]. Очевидно, для пары стекло–ПП эта энергия в разы меньше. Считая, что G лежит в пределах от 1 до 6 Дж/м^2 , можно оценить критический размер как 0.14 – 0.80 мкм . Заметим, что при значительном пластическом деформировании для оценки условий отслоения в качестве σ нужно использовать истинное растягивающее напряжение Σ , которое значительно возрастает при больших деформациях (см. рис. 4).

Для несжимаемой матрицы $\mu_m = 1/2$ и при $E_m \ll E_f$ $E_c = \left(1 + \frac{5}{2}V\right)E_m$, что совпадает с форму-

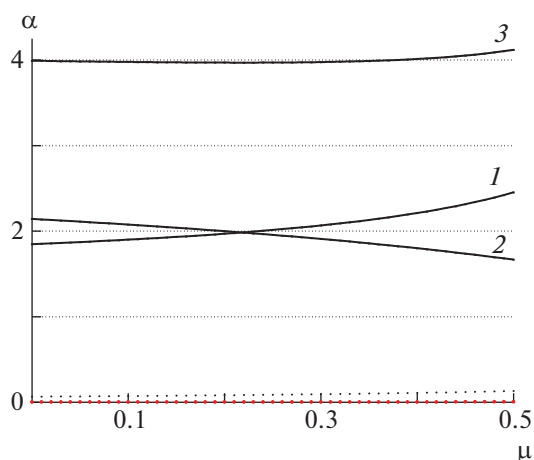


Рис. 11. Зависимость параметров α (1), $-\alpha_p$ (2) и разницы $\alpha - \alpha_p$ (3) от коэффициента Пуассона матрицы μ .

лой Эйнштейна для вязкости жидкости, наполненной сферическими частицами [30].

В данной работе был использован новый метод холодной ориентации, состоящий в деформировании пленки композита между двумя толстыми пластинами сплава свинец–олово, когда деформация композита определялась деформацией сплава.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, уменьшение размера частиц изменяет их адгезионные характеристики под нагрузкой. Частицы размером около 20 мкм в процессе деформирования отслаиваются от полимерной матрицы. Иначе ведут себя наночастицы размером 100 – 200 нм , которые не отслаиваются даже при пластическом деформировании композита вплоть до разрушения.

Двуосная ориентация приводит к снижению предела текучести ПП примерно на 40% и примерно на 20% в композитах, содержащих нанокompозиты размером 0.15 – 1.0 мкм .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Нильсен Л. Механические свойства полимеров и полимерных композиций. М.: Химия, 1978.
2. Курин С.В., Шафигуллин Л.Н., Ляхно А.В., Бобрышев А.А. Полимерные композиты с высокими упругопрочностными характеристиками. Пенза: ПГУАС, 2016.
3. Guseva M., Gerasin V., Shklyaruk B. // J. Appl. Polym. Sci. 2016. V. 133. № 34. P. 43819.
4. Castillo J., Lozano T., Garcia R., Morales-Zamudio L., López-Barroso J., Lafleur P.G., Karami S., Sanchez-Valdes S., Martínez-Colunga G., Rodríguez F., Perez-Be-rumen C., Flores S., García A. // J. Appl. Polym. Sci. 2020. V. 137. № 10. P. 48258.

5. *Seaglar J., Rousseau C.-E.* // Mater. Sci. Eng. C. 2015. V. 49. № 1. P. 727.
6. *Nadirov K.S., Zhantasov M.K., Bimbetova G.Z., Sadyrbayeva A.S., Orynbasarov A.K., Sarsenbayev K.A., Yesentayeva A.A., Sakibayeva S.A., Issayeva R.A., Shingisbayeva Z.A.* // J. Pipeline Systems Eng. Practice. 2020. V. 11. № 1. P. 04019048.
[https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)PS.1949-1204.0000430](https://doi.org/10.1061/(ASCE)PS.1949-1204.0000430)
7. *Nikzad M., Masood S.H., Sbarski I.* // Mater. Design. 2011. V. 32. № 6. P. 3448.
8. *Quillt J., Smith M.K., Zhou T.* // Appl. Comp. Mater. 2018. V. 25. P. 1205.
9. *Comptom B.G., Lewis J.A.* // Adv. Mater. 2014. V. 26. P. 5930.
10. *Точин В.А., Шупак Е.Н., Туманов В.В., Кулачинская О.Б., Гай М.И.* // Механика композит. материалов. 1984. № 4. С. 635.
11. *Тополкараев В.А., Товмасын Ю.М., Дубникова И.Л., Петросян А.И., Мешкова И.Н., Берлин Ал.Ал., Гомза Ю.П., Шилов В.В.* // Механика композит. материалов. 1987. № 4. С. 616.
12. *Bazhenov S.L., Fillers* // Plast. Additives Comp. 1998. P. 252.
https://doi.org/10.1007/978-94-011-5862-6_28
13. *Bazhenov S.L., Serenko O.A., Dubnikova I.L., Berlin A.A.* // Dokl. Phys. 2003. V. 48. № 11. P. 640.
14. *Serenko O.A., Bazhenov S.L., Nasrullaev I.N., Berlin Al.A.* // Polymer Science A. 2005. V. 47. № 1. P. 49.
15. *Allison S.W., Ward I.M.* // J. Appl. Phys. 1967. V. 18. P. 1151.
16. *Ward I.M.* The Mechanical Properties of Solid Polymers. New York: Wiley, 1984.
17. *Roesler J., Harders H., Baeker M.* Mechanical Behavior of Engineering Materials. New York: Springer, 2007.
18. *Osswald T.A., Menge G.* Materials Science of Polymers for Engineers. München: Hanser Verlag, 2003.
19. *Турецкий А.А., Баранов А.О., Чвалун С.Н., Ерина Н.А., Зубов Ю.А., Прут Э.В., Бакеев Н.Ф., Ениколопан Н.С.* // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 10. С. 2141.
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. *Serenko O.A., Goncharuk G.P., Bazhenov S.L., Efimov A.V.* // Polymer Science A. 2005. V. 47. № 1. P. 44.
22. *Tyunkin I.V., Bazhenov S.L., Kechekyan A.S., Efimov A.V., Timan S.A.* // Polymer Science A. 2011. V. 53. № 8. P. 715.
23. *Bazhenov S.L., Grinev V.G., Kudinova O.I., Novokshonova L.A.* // Polymer Science A. 2010. V. 52. № 5. P. 549.
24. *Kechek'yan P.A., Kechek'yan A.S., Bazhenov S.L.* // Polymer Science A. 2018. V. 60. № 3. P. 373.
25. *Efimov A.V., Nedorezova P.M., Bazhenov S.L., Palaznik O.M., Grokhovskaya T.E., Polshikov S.V.* // Polymer Science A. 2020. V. 62. № 3. P. 260.
26. *Stöber W., Fink A., Bohn E.* // J. Coll. Int. Sci. 1968. V. 26. P. 62.
27. [fafcf97c053985395c7221a8e7af0c18](https://doi.org/10.1007/978-94-011-5862-6_28)
28. *Lazzeri A., Thio Y.S., Cohen R.E.* // J. Appl. Polym. Sci. 2004. V. 91. P. 925.
29. *Pawlak A., Galeski A.* // Macromolecules. 2008. V. 41. P. 2839.
30. *Lu Y., Wang Y., Chen R., Zhao J., Jiang Z., Men Y.* // Macromolecules. 2015. V. 48. P. 5799.
31. *Vollenberg P.H.T., de Haan J.W., Van de Ven J.M., Heikens D.* // Polymer. 1989. V. 30. № 9. P. 1656.
32. *Курин С.В., Шафигуллин Л.Н., Ляхно А.В., Бобрышев А.А.* Полимерные композиты с высокими упруго-прочностными характеристиками. Пенза: ПГУАС, 2016.
33. *Einstein A.* // Ann. Physik. 1906. V. 19. P. 289.
34. *Liu H.Y., Wang G.T., Mai Y.W., Zeng Y.* // Composites. B. 2011. V. 42. № 8. P. 2170.
35. *Chen C., Justice R.S., Schaefer D.W., Baur J.W.* // Polymer. 2008. V. 49. № 17. P. 3805.
36. *Mahrholz T., Stängle J., Sinapius M.* // Composites. A. 2009. V. 40. № 3. P. 235.
37. *Islam M.S., Masoodi R., Rostami H.* // J. Nanoscience. 2013. V. 2013. Article ID 275037.
38. *Чирков Н.М., Пирогов О.М.* Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия, 1977. С. 208. Т. 3.
39. *Реслер И., Хардерс Х., Бекер М.* Механическое поведение конструкционных материалов. Долгопрудный: Интеллект, 2011.
40. <https://polymerdatabase.com/polymer%20physics/Poisson%20Table.html>
41. *Кадобнова Н.В., Братковский А.М.* Физические величины. Справочник / Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. М.: Энергоатомиздат, 1991. С. 46.
42. *Griffith A.A.* // Proceedings of the 1-th Intern. Conf. on Applied Mechanics. Holland: Delft, 1924. P. 55.
43. *Hatty V., Kahn H., Heuer A.H.* // J. Microelectromech. Systems. 2008. V. 17. № 4. P. 943.