На правах рукописи

Мягкова Кристина Зурабовна

Влияние деформации в матрице из пластичного металла на механические свойства полимерных композиционных материалов

1.4.7 – высокомолекулярные соединения

АВТОРЕФЕРАТ диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук

Москва – 2023

Работа выполнена в лаборатории структуры полимерных материалов Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук» (ИСПМ РАН)

Научный руководитель:	Баженов Сергей Леонидович				
	Локтор	физико-математических	наук.	про	

Доктор физико-математических наук, профессор, ведущий научный сотрудник ФГБУН Федерального исследовательского центра химической физики им. Н.Н. Семенова РАН (ФИЦ ХФ РАН), г. Москва

Официальные оппоненты: Алентьев Александр Юрьевич

доктор химических наук, профессор, ведущий научный сотрудник лаборатории № 29 Мембранного подразделения ФГБУН Института нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН (ИНХС РАН), г. Москва

Ефимов Александр Валерьевич

кандидат химических наук, доцент, старший научный сотрудник Кафедры высокомолекулярных соединений Химического факультета Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, г. Москва

Ведущая организация: ФГБУН Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук (ИБХФ РАН), г. Москва

Защита состоится «____» _____ 2023г. в _____ часов: на заседании диссертационного совета 24.1.116.01 в ФГБУН Институт синтетических полимерных материалов им. Н. С. Ениколопова РАН по адресу: 117393, Москва, ул. Профсоюзная, 70.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института синтетических полимерных материалов им. Н. С. Ениколопова РАН и на сайте института: <u>https://ispm.ru/</u>

Автореферат разослан «____» ____ 2023 г.

Ученый секретарь диссертационного совета 24.1.116.01 (Д 002.085.01)

Thomas

Борщев О.В.

доктор химических наук

Актуальность проблемы. Потребность в полимерных материалах со специальными свойствами с развитием техники постоянно возрастает. Удовлетворение этой потребности может достигаться двумя разными способами: разработкой новых материалов или направленным модифицированием материалов, уже освоенных и выпускающихся в промышленном масштабе. Как правило, только часть разработанных новых полимерных материалов, по разным причинам, доходит до стадии промышленного производства, тогда как модифицирование материалов имеет существенно лучшие перспективы, связанные, прежде всего, с более низкими затратами. При этом возможности физического модифицирования полимеров общего назначения далеко не исчерпаны. Как известно, для увеличения модуля упругости материала, износостойкости при трении, придания ему специальных свойств: теплостойкости, тепло- и электропроводности, магнитных свойств, и т.д., обычно проводят наполнение полимеров жесткими неорганическими частицами, с получением полимерных композиционных материалов (ПКМ). Однако такой способ модификации полимеров часто сопровождается потерей других необходимых свойств, в частности, они становятся хрупкими, что ограничивает области их применения. Для решения проблемы повышения прочности, пластичности и эластичности, в ПКМ можно вводить пластификаторы. Действительно, такой подход решает проблему хрупкости ПКМ, но при этом, как правило, он изменяет другие эксплуатационно-важные свойства материала. Поэтому актуальным является создание методов улучшения механических свойств как полимерных материалов, так и ПКМ, без кардинального изменения их состава. Помимо ПКМ, проблема снижения хрупкости является также актуальной и для многих индивидуальных полимеров.

Решение этой задачи может быть достигнуто изменением деформационного поведения полимерных материалов и ПКМ посредством определенного физико-механического воздействия на них на начальных стадиях переработки в те или иные формы и изделия.

<u>Цель работы</u>. Основная цель работы заключалась в исследовании влияния деформации в матрице из пластичного металла на деформационное поведение полимерных материалов и композитов на их основе.

Основные задачи работы:

- Изучение влияния деформации в матрице из пластичного металла на механикопрочностные свойства полимеров в зависимости от деформационных мод.
- Исследование влияния деформации в матрице из пластичного металла на поведение дисперсно-наполненных композиционных материалов в зависимости от деформационных мод.

Научная новизна работы.

1. Впервые проведено систематическое исследование влияния деформирования в матрице из пластичного металла на механико-прочностные свойства полимерных материалов различной фазовой морфологии и композитов на их основе.

2. Установлено, что структура и физико-механические характеристики полимеров и ПКМ, модифицированных предварительной деформацией в матрице из пластичного металла, существенно различаются в зависимости от деформационной моды: однонаправленная трехмерная деформация при сжатии приводит к сильному деформационному размягчению таких полимеров, как полиэтилентерефталат, поликарбонат, полипропилен и ПКМ на его основе; однонаправленная трехмерная деформация при растяжении и двухмерная деформация приводят к деформационному упрочнению этих же полимеров и ПКМ на основе ПП.

3. Впервые, на примере трехмерно деформированного при сжатии в металлической матрице композита на основе полипропилена, наполненного SiO₂ показано, что при уменьшении характеристического размера частиц наполнителя до некоторого порогового значения, частицы перестают отслаиваться от полимерной матрицы при деформации материала по термодинамическим причинам. Критический пороговый размер частиц определяется вязкостью адгезионного разрушения, и для ПКМ полипропилен-SiO₂ составляет примерно 1 мкм.

4. Трехмерное деформирование при сжатии полибутиленсукцината-адипината (торговая марка «Бионол») подавляет образование шейки, что в частности, проявляется, при его последующем растяжении, в исчезновении автоколебаний, обычно сопровождающих растяжение «Бионола», который не подвергался предварительному трехмерному деформированию при сжатии.

5. Впервые экспериментально подтверждено, что предварительная обработка полимеров деформированием в матрице из пластичного металла, приводящая к отсутствию шейки в ненаполненном полимере, приводит к появлению пластичности для ПКМ.

Практическая значимость работы. Показано, что проведение деформации в матрице из пластичного металла полимеров и наполненных композитов на их основе позволяет подавить хрупкость полимерных изделий, что представляет практический интерес для различных процессов их переработки.

<u>Личный вклад автора.</u> Автор принимал активное участие во всех этапах работы, в том числе - участвовал в планировании и выполнении эксперимента, обсуждении и оформлении полученных экспериментальных результатов, анализе и обобщении литературных данных по теме диссертационной работы.

<u>Достоверность результатов исследования.</u> В ходе работы были использованы приборы и измерительные средства необходимой точности. Достоверность настоящей работы

4

подтверждена воспроизводимостью экспериментальных данных. Основные результаты данной работы опубликованы в профильных рецензируемых научных журналах, входящих в перечень базы данных «Web of Science».

Апробация работы. Основные результаты работы были представлены в качестве стендовых и устных докладов на 6 российских и международных конференциях: XXVI Симпозиум «Современная химическая физика» (Туапсе, 20 сентября – 1 октября 2014 г.); XXII международная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов - 2015» (Москва, 13 – 17 апреля 2015 г.); V Всероссийская с международным участием конференция и школа для молодых ученых «Макромолекулярные нанообъекты и полимерные нанокомпозиты» (Москва, 4 – 9 октября 2015 г.); XXIV международная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов - 2017» (Москва, 10 – 14 апреля 2017 г.); Х международная конференция молодых учёных по химии «Менделеев 2017» (Санкт-Петербург, 4 – 7 апреля 2017 г.); VII Международная конференция «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов» (Москва, 7 – 10 ноября 2017 г.).

<u>Публикации.</u> Основные результаты диссертации изложены в печатных работах, из них 4 статьи в научных журналах, индексируемых в базах данных «Scopus» и «Web of Science».

<u>Объем и структура работы.</u> Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка литературы. Диссертация изложена на 131 странице, включает 72 рисунка, 2 таблицы и 1 приложение. Список литературы состоит из 145 наименований.

Выносится на защиту:

1. Исследование возможностей деформации полимерных материалов в матрице из пластичного металла как метода улучшения их механических свойств. В частности, достижимости равномерной деформации материала с гетерогенным строением, исходно деформирующегося неоднородно; деформируемости хрупких полимерных материалов.

2. Исследовано влияние различных деформационных мод (однонаправленная трехмерная деформация при растяжении, двухмерная деформация, однонаправленная трехмерная деформация при сжатии) в матрице из пластичного металла на полимеры разной фазовой морфологии и композитов на их основе. Установлено, что в результате однонаправленной трехмерной деформации при сжатии образцов наблюдается сильное деформационное размягчение всех исследованных полимеров - полипропилена, полиэтилентерефталата и поликарбоната, за исключением «Бионола» и композитов на его основе. Однонаправленная трехмерная деформация при растяжении и двухмерная деформация приводят к деформационному упрочнению всех исследованных полимеров.

3. Впервые, на примере трехмерно деформированного при сжатии в металлической матрице композита на основе полипропилена, наполненного SiO₂, показано, что при уменьшении характеристического размера частиц наполнителя до некоторого порогового значения, частицы перестают отслаиваться от полимерной матрицы при деформации материала по термодинамическим причинам. Критический пороговый размер частиц определяется вязкостью адгезионного разрушения и для ПКМ полипропилен-SiO₂ составляет примерно 1 мкм.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении дано обоснование актуальности диссертационной работы, указаны ее цель и задачи, научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

Глава 1 является литературным обзором, в котором приведены данные по исследованию деформирования полимерных материалов. Рассмотрена природа пластического течения. Охарактеризованы методы изменения механических свойств материалов. Рассмотрено деформационное поведение дисперно-наполненных полимерных материалов и модели, описывающие их поведение. Описано влияние концентрации наполнителя на механические свойства композиционных материалов и влияние размера частиц наполнителя на деформационные свойства композитов. Выполнен анализ использования различных способов ориентации полимерных материалов с целью изменения их механических характеристики и свойств

В главе 2 описана экспериментальная часть работы.

В качестве объектов исследования были выбраны полимеры с различным химическим строением и фазовой структурой, такие как кристаллический мелкосферолитный полипропилен (ПП, степень кристалличности, по данным ДСК, 35%); частично-кристаллический полибутиленсукцинат адипинат (торговая марка «Бионол, степень кристалличности 35-45%); частично-кристаллический полиэтилентерефталат (ПЭТФ, степень кристалличности 15%, при плотности 1,35 г/см³); аморфный поликарбонат (ПК). Дисперно-наполненные композиционные материалы получали на основе «Бионола» с микро- и наночастицами, которые различались между собой по химической структуре и адгезии к полимерной матрице: ZnO, FeO, Al₂O₃, SiO₂, TiO₂. Для приготовления модельной серии композитов на основе мелкосферолитного ПП был выбран один тип частиц SiO₂, средние размеры которых варьировались в широком диапазоне от 10-30 нм до 15-20мкм. Композиционный материал получали смешением гранул полимера с частицами наполнителя на двушнековом микрокомпаундере «DACA» с рабочим объемом 4 см³. Пленки толщиной 0,1 мм получали прессованием при температуре выше температуры плавления полимера, прикладывая давление 25 MPa. После выдержки материала под давлением

6

в течение 10 минут, образец извлекали на воздух. ПЭТФ использовали в виде промышленных изотропных пленок толщиной 0,1 мм.

Метод деформации в матрице из пластичного металла.

В настоящей работе в качестве основного метода физико-механического воздействия на полимеры и ПКМ использовали разработанный А.С. Кечекьяном метод холодной деформации полимеров и композитов на их основе в матрице из пластичного металла, позволяющий получить материал с однородной деформацией, возможностью управления степенью деформации, разделением деформационных мод, изменением механических свойств материалов. Суть метода заключается в том, что полимерный материал помещается внутри объема пластичного металла, который может подвергаться деформации различного вида: продавливанию через коническую фильеру, раздавливанию между металлическими дисками, деформации в так называемом «мёртвом канале», в котором ограничение боковыми стенками заставляет материал деформироваться только в двух измерениях. Деформация полимерного материала во всех этих случаях протекает однородно. При такой обработке хрупких вследствие наполнения полимерных материалов, а также материалов, хрупких по своей природе (некоторых стекол, крупносферолитных полимеров) достигается значительное улучшение механических свойств: возрастают разрывное напряжение и удлинение, а хрупкие до обработки материалы приобретают способность к пластической деформации.

Однородность деформации

Известно, что твердые полимеры деформируются крайне неоднородно. С использованием в данной работе метода холодной деформации полимеров и композитов на их основе в матрице из пластичного металла, полимерный материал деформируется совместно с однородно и равномерно деформируемой пластичной металлической матрицей, деформация которой определяется конфигурацией соответствующих пресс-форм и приспособлений. Полимерный образец помещают в серединной части металлической матрицы, объем которой значительно превышает размеры образца. В этой части отсутствует влияние пристеночного трения, и деформация металла с включенным в него образцом достаточно однородна.

Управление степенью деформации

Другой особенностью используемого в работе метода деформации является возможность получения набора образцов с любой, непрерывно меняющейся, степенью деформации, вплоть до максимально возможной для данного материала. Регулирование степени деформации металлической матрицы, например – посредством изменения диаметра фильеры или степени деформации при сжатии, изменяет степень деформации заключенного внутри нее полимерного образца. Таким способом может быть получен однородный материал в тех степенях деформации, которые обычно недоступны для исследования вследствие

7

неоднородности деформации, как это имеет место, в частности, внутри узкой пространственнолокализованной переходной зоны (шейки) при одноосной ориентации полимерных материалов.

С использованием метода холодной деформации полимеров и композитов на их основе в матрице из пластичного металла оказывается возможным достигнуть степени ориентационной вытяжки более высокой, чем при простой вытяжке, так как при растяжении образцы разрушаются по дефектам, не всегда достигая деформации, предельно возможной для данного материала.

Разделение деформационных мод

В работе были использованы следующие методы (рисунок 1) деформации в матрице из пластичного металла – (а) трехмерная деформация при растяжении (ТДР), (б) двухмерная деформация (ДД), (в) однонаправленная трехмерная деформация при сжатии (ТДС). Данные методы могут обеспечить разные деформационные моды.



Рисунок 1 (а) – метод трехмерной деформации при растяжении (ТДР); (б) – метод двухмерной деформации (ДД): 1 – плунжер, 2 – две пленки тефлона, 3 – сплав свинец–олово, 4 – ориентируемый композит; (в) – Метод трехмерной деформации при сжатии (ТДС): 1 – стальная плита, 2 – две пленки тефлона, 3 – диск из сплава свинец–олово, 4 – ориентируемый композит, 5 – стальное ограничительное кольцо.

ТДР. В этом случае строго одноосное растяжение (трехмерная деформация, при которой происходит возрастание размера вдоль главной оси деформируемого образца при уменьшении его размера по перпендикулярным осям) осуществляется продавливанием металлического цилиндра с заключенным внутри него образцом через коническую фильеру кругового сечения. При этом образец любой формы подвергается строго одноосной вытяжке (рисунок 1а).

ДД. При деформировании пластичной массы выдавливанием плунжером из канала с ограниченными боковыми стенками (так называемый «мертвый канал») осуществляется

двухмерная плоскостная деформация: при удлинении вдоль канала в n раз, во столько же раз уменьшается высота (рисунок 16). Ширина, ограниченная стенками канала, остается неизменной. Помещенный в серединной части образец претерпевает строго плоскостную двухмерную деформацию. Располагая плоский образец горизонтально или вертикально, возможно получить образцы с разным расположением их плоскости к плоскости деформации, что облегчает морфологические и структурные исследования, позволяя избежать сложного препарирования (срезы и др.) при исследовании, которые часто оказывается невозможным при использовании очень тонких объектов (рисунок 2).

Горизонтальное расположение образца

Вертикальное расположение образца





Рисунок 2 – ДД полимерного образца в матрице из пластичного металла для различного расположения плоскости образца относительно плоскости деформации

ТДС. Прессовкой пластичных дисков с заключенным между ними плоским образцом осуществляется трехмерная однонаправленная деформация сжатия (ТДС), при которой происходит уменьшение размера по главной оси при возрастании размеров по перпендикулярным осям в \sqrt{n} раз (рисунок 1в).

Изменение механических свойств

Деформация полимерных материалов в металлической матрице вызывает существенные изменения их механических свойств. Даже незначительная деформация в металлической матрице изначально хрупких полимерных материалов (хрупких по своей природе, вследствие добавления наполнителя или смешивания с другим полимером и т.п.), как правило, приводит к исчезновению хрупкости материалов и проявлению способности к высоким степеням деформации, что сопровождается значительным возрастанием разрывной прочности материалов.

<u>Выбор металла</u>. Важным условием является правильный выбор материала матрицы. Металл должен быть пластичным, но не слишком мягким, во избежание проскальзывания в пресс-форме в процессе деформирования. Экспериментально установлено, что вышеизложенным требованиям удовлетворяет сплав свинца и олова (1:1), обладающий оптимальным отношением жесткости к пластичности и мелкокристаллической структурой. <u>Исследование образцов</u>. Из изотропного или деформированного плоского образца, с помощью специальной делительной машины, изготавливали полоски шириной 2-3 мм, которые испытывали на растяжение со скоростью 10 мм/мин (при длине образца 10-20 мм) на универсальных машинах Hounsfield H1KS (Великобритания), Shimadzu Akg-N10 (Япония). Полученные результаты усредняли по результатам испытания 5 образцов.

Известно, что при традиционном методе испытания полную деформационную кривую пластической деформации полимеров, в большинстве случаев, получить невозможно. Так, при испытании образца в форме «лопатки», по достижении больших напряжений, расширенные участки лопатки вовлекаются в деформацию и восходящий (т.н. третий) участок деформационной кривой искажается. В свою очередь, при испытании образца в виде полоски, образцы на этом участке пластически деформируются внутри зажимов, также искажая результаты. Получить неискаженную кривую третьего участка, в принципе, возможно, деформировав (оттянув) кончики полоски и поместив их под зажимы. Однако в этом случае теряется начальный участок деформации.

В настоящей работе, для получения полной деформационной кривой, испытания образцов проводили дважды. Первое испытание, для образца в виде полоски, позволяло получить без искажений начальный участок деформационной кривой, второе – испытание с оттянутыми кончиками – третий участок. Точность определения удлинения проверяли по изменению расстояния между метками, предварительно нанесёнными на образец.

Структуру полимерных материалов исследовали на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) высокого разрешения «JSM-6000PLUS» фирмы «JEOL». Рентгеноструктурные исследования в больших углах рассеяния проводились на рентгеновской станции Bruker NANOSTAR U с двумерным координатным газовым детектором HI-STAR, источником рентгеновского излучения на характеристической линии λ (Cu_K α)=1.542Å и точечной схемой коллимации первичного пучка.

В Главе 3 представлены результаты исследования.

Глава 3.1. Влияние деформационной моды на механические свойства индивидуальных полимеров.



В разделе 3.1.1. показано влияние метода деформации в матрице из пластичного металла – ТДР – на механическое поведение мелкосферолитного ПП. ТДР является наиболее распространенным видом деформации в практике научных исследований и переработки полимерных материалов. При ТДР мелкосферолитного ПП в матрице из пластичного металла наблюдается

деформационное упрочнения полимера, которое возрастает по мере увеличения степени деформации (рисунок 3)

10



Рисунок 3 – Деформационные кривые изотропного (Л=1) и подвергнутого ТДР (Л>1) ПП в матрице из пластичного металла



В разделе 3.1.2. рассматривается влияние ДД в матрице из пластичного металла на механические свойства исследуемых полимеров. На рисунке 4 показано влияние ДД на ПЭТФ – аморфного полимера, который способен кристаллизоваться. Образец располагали в

горизонтальном и вертикальном положениях в металлической матрице. Отметим, что изотропный полимер при одноосном растяжении деформируется путём распространения шейки. В кончиках образцов, зажатых в зажимах испытательной машины, шейка уже сформирована, и деформирование происходит путём ее распространения вдоль образца. В результате зуб текучести на кривых отсутствует. При распространении шейки инженерное напряжение постоянно, и на диаграмме напряжение – деформация наблюдается «плато». Длина образца увеличивается за счёт сокращения изотропной части полимера, а в области перехода в шейку уменьшается поперечное сечение. После перехода всего образца в шейку деформирование становится однородным и наблюдается рост напряжения. Увеличение ДД в матрице из пластичного металла приводит к сокращению протяжённости «плато» и возрастанию наклона конечного участка деформационной кривой. Это означает, что уменьшается степень вытяжки в шейке и усиливается ориентационное упрочнение. Так из рисунка 4 видно, что при ДД в матрице из пластичного металла при А~2.6 в горизонтальном или вертикальном положениях образца, шейка не образуется и полимер деформируется однородно.



Рисунок 4 – Деформационные кривые изотропного (Λ=1) и подвергнутого ДД (Λ>1) ПЭТФ в матрице из пластичного металла. Горизонтальное (а) и вертикальное (б) положения образца

По мере увеличения степени деформирования, наблюдается увеличение деформационного упрочнения. Это можно объяснить тем, что при ДД в металлической матрице развивается ориентация материала. Также по мере увеличения степени ДД возрастает прочность, которая практически пропорциональна Λ , что видно из рисунка 4.

На рисунке 5 показано как меняется структура деформируемого материал при ДД для горизонтального и вертикального положений образца ПЭТФ при кратности деформации Λ =1.82 в матрице из пластичного металла. Для вертикального положения образца наблюдается четкая сетка сдвигов под углом в 60 градусов. Сдвиги видны только для вертикального положения образца, тогда для горизонтального положения образца видны лишь, так называемые муаровые полосы. Фоторентгенограммы образцов ПЭТФ с кратностью деформирования Λ =1.82 после ДД в матрице из пластичного металла для двух взаимно перпендикулярных положений образца при деформации, регистрируют приблизительно одинаковую степень ориентации.



горизонтальное положение образца ПЭТФ при ДД

Вертикальное положение образца ПЭТФ при ДД



Рисунок 5 – Микрофотографии и фоторентгенограммы ПЭТФ с кратностью деформирования Λ = 1.82 после ДД в матрице из пластичного металла



При ДД также наблюдается деформационное упрочнение ПП и ПК (рисунки 6,7).

Рисунок 6 – Деформационные кривые изотропного(Л=1) и подвергнутого ДД (Л>1) ПП в матрице из пластичного металла (горизонтальное положение образца) Рисунок 7 – Деформационные кривые изотропного (Λ=1) и подвергнутого ДД (Λ>1) ПК в матрице из пластичного металла (горизонтальное положение образца) В разделе 3.1.3 изложены результаты по изучению влияния деформации в матрице из пластичного металла – ТДС. На рисунке 8 представлены деформационные кривые деформированного ПП при различных степенях ТДС. Изотропный ПП имеет выраженный предел текучести, который по мере увеличения степени ТДС в матрице из пластичного металла постепенно сглаживается. При достижении кратности Λ =1.7, деформация становится макрооднородной, и шейка исчезает.



Рисунок 8 - Деформационные кривые изотропного(Λ =1) и подвергнутого ТДС (Λ >1) ПП в матрице из пластичного металла (а); увеличенная область начала деформационных кривых (б)

На рисунке 9 представлена зависимость истинного напряжения от суммарной вытяжки ПП (произведение степени деформации в металлической матрице на степень вытяжки при испытании).



Рисунок 9 – Зависимость истинного напряжения от суммарной вытяжки для ПП (a); увеличенная область начала деформационных кривых (б)

ТДС изменяет вид начального участка деформационной кривой (рисунок 9). При небольшой степени деформации в матрице из пластичного металла образцы имеют широкий зуб текучести, но с повышением степени ТДС до Λ =1.37, 1.49 и 1.7, на деформационных переход в режим пластической деформации проявляется более резко.

ТДС сопровождается снижением предела текучести («размягчение») ПП. Это явление можно объяснить тем, что деформация в матрице из пластичного металла происходит трехмерно, формируя соответствующие полосы скольжения. Эти полосы служат каналами деформации при последующем механическом испытании, образец ориентируется по уже сформированным в металлической матрице полосам скольжения. Деформационное размягчение при ТДС наблюдается также для ПК и ПЭТФ (рисунки 10,11).





Рисунок 10 – Деформационные кривые изотропного (Л=1) и подвергнутого ТДС (Л>1) ПК в матрице из пластичного металла

Рисунок 11 – Деформационные кривые изотропного (Л=1) и подвергнутого ТДС (Л>1) ПЭТФ в матрице из пластичного металла

Представленные выше результаты показывают, что ТДС вызывает деформационное размягчение аморфного ПК, аморфного, но способного кристаллизоваться ПЭТФ и кристаллического ПП. Заметим, что обнаруженное деформационное размягчение ПП при ТДС, само по себе, является необычным явлением, поскольку оно вообще нехарактерно для кристаллических полимеров.

Таким образом, ТДС вызывает деформационное размягчение всех исследованных в работе полимеров, за исключением единственной системы – частично-кристаллического «Бионола», в котором оно не наблюдается.

Действительно, на рисунке 12 изображены деформационные кривые «Бионола». Здесь, как и для других полимеров отмечается изменение начального участка деформационной кривой при ТДС. При растяжении изотропного образца «Бионола» наблюдается переход материала в

шейку по автоколебательному механизму. Деформация неустойчива, происходит путем чередования скачков и остановок фронта шейки (рисунок 12). По мере распространения шейки вдоль образца, при очередном скачке происходит разрушение пленки. При степени деформации Λ =1.4 и 2.07 образец деформируется однородно по всей длине, не образуя шейки. В результате, влияние ТДС «Бионола» в матрице из пластичного металла подавила две неустойчивости деформирования: 1) подавлено образование шейки и 2) подавлено возникновение автоколебаний при её развитии. Однако при этом не произошло деформационного размягчения, как для ТДС ПП, ПЭТФ и ПК. Одной из вероятных причин такого необычного поведения «Бионола» могут являться его уникальные механические свойствами в первую очередь – аномально высокое время релаксации.



Рисунок 12 – Диаграммы деформирования изотропного (Λ=1) и подвергнутого ТДС (Λ>1) «Бионола» в матрице из пластичного металла

В разделе 3.1.4. приведены результаты электронно-микроскопического исследования (СЭМ) образцов изотропных и деформированных материалов. Исследовали сколы образцов, полученные при температуре жидкого азота, поверхность которых напыляли золотом. Исследования проводили на растровом электронном микроскопе.

Поверхности сколов изотропных ПЭТФ и ПП не обнаруживают каких-либо структурных образований. В случае аморфного стеклообразного ПЭТФ (рисунок 13 а) это вполне ожидаемо. На поверхности сколов изотропного ПП, построенного из сферолитов диаметром 2мкм, (рисунок 13 б) они не наблюдаются, хотя оптические микроскопические исследования фиксируют их наличие.



Рисунок 13 – СЭМ сколов изотропных ПЭТФ (а) и ПП (б)



При ТДР ПЭТФ в матрице из пластичного металла (рисунок 14 а) деформационные сдвиги хорошо проявляются. При ТДР ПП они выражены слабее (рисунок 14 б). Степень ТДР в обоих случаях Λ ~1.7.







Рисунок 14 – СЭМ сколов подвергнутых ТДР ПЭТФ (а) и ПП (б) в матрице из пластичного металла, степень деформации Л~1.7



При ДД ПЭТФ в матрице из пластичного металла (рисунок 15 а) наблюдаются сдвиги под углом приблизительно 45 град. Отмечается плоскостное расслоение, что вызвано, вероятно, двухмерностью деформации. При ДД ПП (рисунок 15 б) расслоение выражено значительно

сильнее и сдвиги заметны лишь по краям образовавшихся лепестков. Степень ДД в обоих случаях Λ ~1.7.

17



Рисунок 15 – СЭМ сколов подвернутых ДД ПЭТФ (а) и ПП (б) в матрице из пластичного металла, степень деформации Л~1.7



ТДС ПЭТФ в матрице из пластичного металла приводит к расслоению материала в направлении, далеком от 45 градусов (рисунок 16 а). В отличие от рассмотренных выше случаев, происходит разделение элементов на значительно более мелкие составляющие – на рисунке 16 б можно различить элементы

толщиной 0,2 мкм (200 нм) и менее. Подобная картина наблюдается и при ТДС ПП в матрице из пластичного металла (рисунок 16 в). Степень деформации Л~1.7.



Рисунок 16 – СЭМ сколов ТДС ПЭТФ(а), (б) и ПП (в) в матрице из пластичного металла. Степень деформации Л~1.7.

На основании ЭМ наблюдений можно заключить, что морфология деформированного материала зависит, главным образом, от деформационной моды и, в меньшей степени, от природы полимерного объекта. При ТДР и ДД наблюдаются полосы (плоскости) сдвига в соответствии с ожиданиями, основанными на известных представлениях о напряженном состоянии тела в этих случаях. Некоторые различия в случаях ПЭТФ и ПП связаны, вероятно, с

различием надмолекулярной структуры: сдвиги в полимерном стекле, однородном на надмолекулярном уровне развиваются строго по направлению максимальных касательных напряжений, а в неоднородном сферолитном материале в некоторой степени зависят от этой неоднородности.

В случае ТДС наблюдается расслоение материала на тонкие, нанометрового уровня элементы. Это необычное явление требует отдельного изучения и не является предметом исследования в настоящей работе.

Завершая главу 3.1. можно заключить, что при трёхмерной деформации при сжатии (ТДС) индивидуальных полимеров с различной фазовой морфологией, происходит сильное деформационное размягчение, в отличие от ДД и ТДР, при которых деформационное размягчение. В случае ТДС значительное размягчение наблюдается даже в аморфнокристаллическом ПП, хотя раньше считалось, что размягчение наблюдается лишь в аморфных полимерах. Исключение составляет «Бионол», в силу своих особенных свойств.

В литературе обсуждались два механизма деформационного упрочнения полимеров. Согласно первому, возрастание напряжения текучести обусловлено сеткой зацеплений и связано с появлением дополнительного напряжения, необходимого для растяжения этой сетки:

$$\Sigma = nkT(\Lambda^2 - 1/\Lambda)$$
⁽¹⁾

Здесь n – концентрация цепей в сетке.

Это объяснение деформационного упрочнения соответствует термину «вынужденная высокоэластичность», введённому Каргиным. Особенностью этого объяснения упрочнения является то, что экспериментальные данные часто спрямляются в координатах теории высокоэластичности Σ - (Λ^2 -1/ Λ). Недостатком её является неясность, почему в стеклообразном полимере напряжение может описываться формулой теории высокоэластичности.

Модуль упругости в теории высокоэластичности описывается формулой E = 3nkT. Эта теория не объясняет роста модуля упругости в процессе растяжения, наблюдаемый в лабораторных экспериментах.

Второе объяснение упрочнения основано на рассмотрении ориентации полимерных макромолекул. В отсутствие ориентации предел текучести и модуль упругости полимера лимитируются слабыми межмолекулярными взаимодействиями. В процессе деформации в испытательной машине или в матрице из пластичного металла происходит постепенный переход, при котором начинают работать сильные ковалентные связи в ориентированных молекулах. Настоящая работа подтверждает, что за деформационное упрочнение ответственна, в значительной мере, именно ориентация. В частности, деформация в матрице из пластичного

металла приводит к изменению ориентации полос сдвига (рисунок 5). Сдвиговые напряжения при растяжении описываются формулой:

$$\tau = \frac{\sum \sin 2\theta}{2} \tag{2},$$

где $\theta = 21.5^{\circ}$ – угол между полосами сдвига на рисунке 5. Наблюдаемое в эксперименте уменьшение этого угла при неизменном сдвиговом напряжении текучести т требует роста растягивающего напряжения Σ . Помимо этого дополнительным аргументом в пользу второго механизма упрочнения является увеличение модуля упругости после деформации в металлической матрице (рисунок 17). Согласно первому механизму, основанному на теории высокоэластичности модуль в этом случае, должен оставаться постоянным.



Рисунок 17 – Зависимость модуля упругости от степени вытяжки Л при ТДС ПЭТФ и ДД ПЭТФ для горизонтального и вертикального расположения образца

Глава 3.2. Влияние деформационной моды на механические свойства композиционных материалов.

Практически важным применением предложенного метода может оказаться влияние деформации в металлической матрице не только на механические свойства индивидуальных полимеров, но и композитов на их основе. Полимерной матрицей для композитов были выбраны полимеры со сходной фазовой морфологией – частично-кристаллические полимеры ПП и «Бионол», но с разным эффектом влияния деформации в матрице из пластичного металла.

В разделе 3.2.1. в качестве полимерной матрицы был использован частичнокристаллический «Бионол», для которого было исследовано влияние ТДС в матрице из пластичного металла на механические свойства композита Бионол-ZnO в зависимости от концентрации наполнителя. На рисунке 18 (а) представлены зависимости деформации при разрушении изотропного и ТДС композита Бионол-ZnO от объемной доли наполнения, со степенью деформации Λ =1.6. На кривой изотропного композита видно, что он становится хрупким при степени наполнения V=5 об. %. Последующее увеличение концентрации наполнителя практически не влияет на разрушающую деформацию, что обусловлено неустойчивым пластическим деформированием полимера, из-за чего частицы, являющиеся дефектами, приводят к хрупкому разрушению полимерного материала. Деформированный в матрице из пластичного металла композит Бионол-ZnO остается пластичным до V=10 об. %. Также наблюдается увеличение модуля упругости ТДС композита при наполнении 10 об. % (18 б).



Рисунок 18 – Влияние объемной доли частиц на разрушающую деформацию (а) и модуль упругости (б) изотропного и ТДС композита Бионол-ZnO со степенью деформации Λ =1.6

Степень критического наполнения можно определить по соотношению:

$$\mathbf{V}_{\mathrm{f}}^{*} = \left(\frac{\boldsymbol{\sigma}_{\mathrm{m}} - \boldsymbol{\sigma}_{\mathrm{dm}}}{1,21\boldsymbol{\sigma}_{\mathrm{m}}}\right)^{3/2} \tag{4},$$

где σ_m и σ_{dm} - прочность и нижний предел текучести ненаполненной полимерной матрицы.

«Бионол» не обнаруживает деформационного упрочнения, и согласно соотношению (4), степень критического наполнения $V_f *= 0.022$, где $\sigma_m = 31$ МПа и $\sigma_{dm} = 28$ МПа, чем объясняется хрупкое поведение изотропного композита уже при 5 об. %. Таким образом, метод ТДС в матрице из пластичного металла позволяет повысить механические свойства композита Бионол-ZnO до наполнения 10 об. %. Выше наполнения 10 об. % механические свойства композита композита практически не изменяются.

Таким образом, при наполнении частицами ZnO матрицы, весьма чувствительной к влиянию дефектов и подвергнутой TДC в матрице из пластичного металла, возможно получить пластичный композит. Для подтверждения этого вывода, «Бионол» наполняли частицами, разными по структуре и величине адгезии к полимерной матрице – FeO, Al₂O₃, SiO₂ и TiO₂. Результаты этих испытаний приведены в таблице 1. Разрушающая деформация зависит от типа частиц, но при этом, при TДC в матрице из пластичного металла ($\Lambda = 1.6$), композит становится пластичным во всех случаях.

Таблица 1 – Деформация при разрыве «Бионола» наполненного микро- и наночастицами различных наполнителей. Степень ТДС в матрице из пластичного металла $\Lambda = 1.6$

	Размер частиц	Степень наполнения, %	Деформация при разрыве, % Л=1	Деформация при разрыве, % Л=1.6
ПБС чистый	_	0	157	265
FeO	10–20 нм	25	8	125
SiO ₂	5–10 мкм	15	7	92
TiO ₂	100 нм	20	4	33
Al ₂ O ₃	1–10 мкм	15	3	22
ZnO	40–100 нм	25	7	13

Помимо описанных выше экспериментов было исследовано влияния ТДС разных степеней на композит «Бионола», наполненного 10 об. % частиц ZnO. Данная концентрация была выбрана как предкритическая степень наполнения для «Бионола», при котором в охрупченом полимере еще сохраняется возможность очень незначительной пластической деформации. В изотропном композите (Λ =1) частицы наполнителя инициируют хрупкое разрушение уже при деформации 7% (рисунок 19). При деформации в матрице из пластичного металла Λ =1.58 и выше, композит становится пластичным. Здесь, как и для ненаполненного «Бионола» (рисунок 12) наблюдается деформационное упрочнение при ТДС в матрице из пластичного металла. Но стоит отметить, что данный эффект нестандартен и обусловлен изменением механизма разрушения полимерной матрицы «Бионола».



Рисунок 19 – Диаграмма деформирования подвергнутого ТДС «Бионола», наполненного 10 об. % частиц ZnO

В разделе 3.2.2. в качестве полимерной матрицы использовали мелкосферолитный ПП. В качестве наполнителя был выбран один тип наполнителя - SiO₂, но с разным размером частиц. Для начала было исследовано влияние размера частиц SiO₂ на механические свойства изотропного композита. На рисунке 20 (а) продемонстрированно деформационное поведение композитов, содержащих 1 об. % частиц SiO₂ разного размера. Все изотропные материалы кроме ПП, наполненного частицами размером ~20 мкм обнаруживают пластическое поведение, особенно ярко выраженное в случае частиц размером 200 нм, где разрывное удлинение достигает ~1000%. Механические свойства композитов, наполненных наночастицами SiO₂ размером 200 и 500 нм сходны, поэтому в дальнейшем мы будем рассматривать композит, наполненный 200 нм частицами. Композит, наполненный частицами ~20 мкм, разрушается хрупко. Снижение деформации при разрыве при увеличении размера частиц наполнителя обусловлено тем, что крупные частицы являются дефектами, которые инициируют преждевременное разрушение полимерного материала. Известно, что частицы, размер которых больше некоторого критического значения, определяющегося вязкостью разрушения полимера, вызывают рост трещин. В случае ПП критический размер частиц составляет ~20 мкм.

При повышении концентрации SiO₂ до 10 об. % все композиты разрушаются при формировании шейки до выхода на нижний предел текучести (рисунок 20 б). В результате чего, деформация при разрыве падает в ~50-100 раз по сравнению с композитом, наполненным 1 об. % SiO₂. Как уменьшение, так и увеличение размера частиц наполнителя в сравнении с оптимальным диаметром приводит к хрупкому разрушению при наполнении 10 об. %. Частицы размером 20 мкм являются дефектами, а мелкие частицы плохо отслаиваются от полимерной матрицы, что тоже способствует хрупкому разрушению. Критическая степень наполнения ПП

рассчитанная по соотношению (4) составляет $V_f *= 0.046$, где $\sigma_m=32$ МПа и $\sigma_{dm}=27$ МПа. Экспериментально только композиты, наполненные наночастицами размером ~200 нм, сохраняют наибольшую деформацию при разрыве при наполнении 10 об. %. Так как целью исследования являлось изучение влияния размера частиц наполнителя на механические характеристики композита, дальнейшее увеличение степени наполнения не имело смысла.



Рисунок 20 – Деформационные кривые композитов на основе ПП, наполненных частицами SiO₂ размером ~20 мкм, ~200 нм, ~30 нм, содержащих 1(а) и 10(б) об. % наполнителя

На следующем этапе работы было исследование влияния ТДС в матрице из пластичного металла на механические свойства композита ПП-SiO₂ 10 об. % в зависимости от размера частиц наполнителя. Данная концентрация наполнителя выбрана с целью показать влияние ТДС, где в изотропном состоянии композита пластическое поведение практически отсутствует. Из данных рисунка 21 следует, что все исследованные композиты ПП-SiO₂, подвергнутые ТДС, приобретают пластичность. Напряжение предела текучести зависит от размера частиц. Так в случае микрочастиц, размером ~20 мкм, композит уже при небольших деформациях демонстрирует повышение напряжения в сравнении с ненаполненным ПП. Из этого следует, что частицы усиливают полимер, что возможно лишь в случае адгезионной связи. При этом при повышении деформации наклон деформационной кривой снижается, что свидетельствует о постепенном отслоении частиц от полимерной матрицы. При деформировании композита в матрице из пластичного металла, частицы не инициируют рост трещин.

В настоящей работе выведен энергетический критерий, позволяющий определить критерий отслоения частиц:

$$\mathbf{R} > \mathbf{E}_{\mathrm{m}}\mathbf{G} / 4\sigma^2 \tag{5},$$

где E_m – модуль упругости полимерной матрицы, G – энергия образования одного квадратного метра новой поверхности, т.е. вязкость адгезионного разрушения. Этот критерий похож на критерий Гриффита, описывающий начало роста трещины.

Исходя из соотношения (5), частицы меньше критического значения $R^* = E_m G / 4\sigma^2$ отслоиться не могут, тогда как крупные частицы, наоборот, отслаиваются. Вязкость разрушения композита ПП-SiO₂ можно оценить из вязкости разрушения стекла, которая равна 6 Дж/м². Очевидно, что для композита ПП-SiO₂ вязкость в разы меньше, но если считать, что она лежит в пределах от 1 до 6 Дж/м², то критический размер частиц наполнителя оценивается как 0.14 – 0.8 мкм.



Рисунок 21 – Деформационные кривые подвергнутого ТДС композита ПП-SiO₂ 10 об. % с разным размером частиц. Для сравнения приведена кривая ТДС ПП. Степень деформации в матрице из пластичного металла $\Lambda = 1.5$

По-другому ведут себя композиты на основе наполнителя, частицы которого имеют размер ~200 нм (рисунок 21). При пластическом течении наночастицы усиливают полимер, в отличии от микрочастиц. Это говорит о том, что частицы не отлаиваются, вплоть до разрушения, и ведут себя подобно наночастицам сажи в резине. После введения наночастиц возрастает предел текучести и наблюдается упрочнение даже при развитом течении композиционного материала. В случае же частиц, размер которых ~30 нм, напряжение вначале деформационной кривой выше, чем в чистом полимере, но при больших деформациях наклон кривой начинает снижается, что говорит, скорее всего, об агрегации частиц.

Наиболее интересные механические свойства показывает композит, наполненный наночастицами с размером ~200 нм, поэтому на следующем этапе работы исследовали влияние степени ТДС на механические свойства композита ПП-SiO₂ 1 об. %, с размером частиц ~200 нм. На рисунке 22 видно, что при ТДС в матрице из пластичного металла на начальном участке

деформационной кривой наблюдается деформационное размягчение. Такое же деформационное размягчение мы наблюдали и для ненаполненного ТДС ПП (рисунок 8).



Рисунок 22 – Деформационные кривые изотропного и подвергнутого ТДС композита ПП-SiO₂ 1 об. %, с размером частиц ~200 нм

Дополнительно было исследовано влияние ДД и ТДР в матрице из пластичного металла на механическое поведение этого же композита. Оказалось, что введение наполнителя приводит к увеличению разрывной прочности композита (рисунок 23). И здесь, как и для индивидуальных полимеров, при ДД и ТДР наблюдается деформационное упрочнение.



Рисунок 23 – Деформационные кривые подвергнутых ТДС (Λ =2.2), ДД (Λ =2.5) и ТДР (Λ =2.6) композита ПП-SiO₂ 1 об. %. Для сравнения приведена деформационная кривая ТДС ПП (Λ =2.2)

По материалам главы 3.2 можно заключить, что при ТДС наблюдается деформационное размягчение композита на основе ПП, а при ДД и ТДР деформационное упрочнение этого композита. Такая же закономерность наблюдается и для всех исследованных в работе индивидуальных полимеров, за исключением «Бионола» и композитов на его основе.

выводы

1. Впервые, на основании систематических наблюдений, показано что деформация в матрице из пластичного металла является эффективным методом подавления хрупкого разрушения полимеров и полимерных композитов.

2. Установлено, что структура и физико-механические характеристики полимеров и ПКМ, модифицированных предварительной деформацией в матрице из пластичного металла, существенно различаются в зависимости от деформационной моды. Однонаправленная трехмерная деформация при сжатии приводит к сильному деформационному размягчению всех исследованных в работе полимеров - полиэтилентерефталата, поликарбоната, полипропилена и композитов на его основе, за исключением «Бионола» и композитов на его основе. Трехмерная деформация при растяжении и двухмерная деформация приводят к деформационному упрочнению.

3. В работе на примере композита полипропилен-SiO2, трехмерно деформированного при сжатии в металлической матрице, впервые показано что при уменьшении характеристического размера частиц наполнителя до некоторого порогового значения, они, по термодинамическим причинам не способны отслаиваться при деформации от полимерной матрицы. Оцененный пороговый размер частиц для ПКМ полипропилен-SiO2 составляет примерно 1 мкм. Критический пороговый размер частиц определяется вязкостью адгезионного разрушения.

4. Впервые экспериментально подтверждено, что предварительная обработка полимеров деформированием в матрице из пластичного металла, приводящая к отсутствию шейки в ненаполненном полимере, приводит к появлению пластичности для ПКМ.

СПИСОК РАБОТ ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ:

1. The influence of planar orientation on mechanical properties of filled poly (butylene succinate) / **Monakhova (Myagkova) K.Z.**, Kechek'yan A.S., Bazhenov S.L. // Polymer Science. – Series A. – 2019. – T. 61. – N_{24} . – C. 499-503. (WoS, IF = 1.143).

2. Unstable necking due to deformation softening of poly (butylene succinate) / Kechek'yan A.S., **Monakhova (Myagkova) K.Z.**, Bazhenov S.L. // Doklady Physical Chemistry. – 2019. – T. 485. – $N_{23.}$ – C. 317-320. (WoS, IF = 0.638).

Strain softening of polypropylene films during biaxial orientation / Kechek'yan A.S., Monakhova (Myagkova) K.Z., Bazhenov S.L. // Doklady Physical Chemistry. – 2021. – T. 499. – №1. – C. 67-69. (WoS, IF = 0.638).

4. Effect of the size of particles on their adhesion in composite polypropylene/SiO₂ / Monakhova (Myagkova) K.Z., Kechek'yan A.S., Meshkov I.B., Bazhenov S.L. // Polymer Science. – Series A. – 2021. – T. 63. – №2. – C. 162-171. (WoS, IF = 1.143).

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор работы выражает безграничную благодарность Кечекьяну Александру Степановичу за переданные знания и практические навыки, а также за <u>огромное терпение</u> и помощь при написании работы.

Автор благодарит научного руководителя Баженова Сергея Леонидовича за помощь в работе, объяснение и обсуждение некоторых теоретических вопросов, и ценные консультации по интерпретации результатов работы.

Автор благодарит Мешкова Ивана Борисовича за синтез частиц наполнителя, используемых в работе.

Автор выражает признательность всем сотрудникам лаборатории структуры полимеров за отклик и помощь в решении самых разнообразных вопросов!