

## МЕХАНИЗМЫ РАЗРУШЕНИЯ БИОРАЗЛАГАЕМЫХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ В УСЛОВИЯХ УДАРНОГО НАГРУЖЕНИЯ

<sup>1</sup>Долбин И.И., <sup>2</sup>Козлов Г.В., <sup>1</sup>Кудров Ю.В., <sup>1</sup>Давыдова В.В., <sup>2</sup>Долбин И.В.\*

<sup>1</sup>Российский государственный университет туризма и сервиса

<sup>2</sup>Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова

\*i\_dolbin@mail.ru

**Аннотация.** В рамках фрактального анализа исследован процесс разрушения двух биоразлагаемых композитов на основе полилактонной кислоты, армированных разными типами природных волокон. Основным фактором, определяющим резкое повышение ударной вязкости этих биокомпозитов, является фрактальная размерность их структуры, контролирующая тип разрушения и, как следствие, величину поглощаемой в условиях ударного нагружения энергии. Условием перехода от квазихрупкого к квазипластичному разрушению служит достижение фрактальной размерностью структуры биокомпозита величины 2,7. Межфазные взаимодействия налагают ограничения на поглощаемую в процессе ударного нагружения механическую энергию, снижая ударную вязкость. При больших размерностях структуры биокомпозитов ( $>2.87$ ) в них реализуется эффект сверхпластичности, т. е. образец деформируется, но не разрушается в условиях ударных испытаний.

**Ключевые слова:** биокомпозит, природное волокно, фрактальная размерность, ударная вязкость, межфазная адгезия, механизм разрушения, сверхпластичность

## THE FAILURE MECHANISMS OF BIODEGRADABLE POLYMER COMPOSITES IN THE CONDITIONS OF IMPACT LOADING

<sup>1</sup>Dolbin I.I., <sup>2</sup>Kozlov G.V., <sup>1</sup>Kudrov Yu.V., <sup>1</sup>Davydova V.V., <sup>2</sup>Dolbin I.V.

<sup>1</sup>Russian State University of Tourism and Service

<sup>2</sup>Kh.M Berbekova Kabardino-Balkarian State University

**Abstract.** The failure process of two biodegradable composites on the base of polylactic acid, reinforced with two types of different natural fibers was studied within the framework of fractal analysis. The fractal dimension of their structure, controlling failure type and as consequence, the value of energy, adsorbed in conditions of impact loading, is the main factor, defining sharp enhancement of impact toughness of these biocomposites. The condition of transition from quasibrittle to quasiductile failure serves achievement by fractal dimension of structure of biocomposite the value of 2.7. Interfacial interactions are imposed restrictions on adsorbed in process of impact loading mechanical energy, reducing impact toughness. At large dimensions of biocomposites structure ( $>2.87$ ) in them the effect of superplasticity, i.e. sample is deformed, but not failed in the conditions of impact tests.

**Keywords:** biocomposite, natural fiber, fractal dimension, impact toughness, interfacial adhesion, failure mechanism, superplasticity

### Введение

В последние годы применение традиционных полимеров и композитов на их основе, наполненных стекловолокном, углеродными и арамидными волокнами, подвергается сильной критике из-за быстрорастущей загрязненности окружающей среды [1]. Особенность эта проблема очевидна в области при-

менения упаковочной тары. Поэтому резко возрос интерес к использованию в этой области биоразлагаемых полимеров и композитов на их основе, наполненных природными волокнами (полученными на базе льна, хлопка, вискозы, конопли и т.п.) [2]. Такие полимерные материалы принято называть «зелеными композитами» из-за возможности их быстрой и естественной утилизации.

Однако такие «зеленые композиты» обладают низкими механическими свойствами, по сравнению с традиционными полимерными композитами и особенно с нанокомпозитами [2]. Следует выделить в этом отношении такое свойство полимерных материалов, как пластичность, высокий уровень которой является обязательным в случае применения их в качестве упаковочной тары [3]. Одной из наиболее важных характеристик этого свойства служит ударная вязкость  $A_p$ . Авторы [2] получили биоразлагаемый композит полилактонной кислоты/вискозы, где вискоза использована в форме волокон, для которых величина  $A_p$  более чем в четыре раза превышает соответствующий показатель для исходного матричного полимера (72 и 16 кДж/м<sup>2</sup>, соответственно). Однако в работе [2] не дано детального количественного анализа этого важного для биоразлагаемых полимерных композитов показателя. Поэтому целью настоящей работы является теоретическое описание влияния природных волокон на ударную вязкость биоразлагаемых композитов на основе полилактонной кислоты [2].

### Материалы и методы

Полилактонная кислота (ПЛК) марки Polymer 6202D производства фирмы Cargil Dow LLC (США) использована в качестве матричного полимера. Этот термопластичный полимер имеет плотность 1240 кг/м<sup>3</sup>, температуру стеклования – 333–338 К и температуру плавления – 433–443 К. Его механические характеристики были следующими: модуль упругости – 3,11 ГПа, прочность при растяжении – 44,5 МПа и ударную вязкость – 16,1 кДж/м<sup>2</sup> [2].

В качестве наполнителей использованы два типа природных волокон на основе льна и вискозы. Первый тип представлен волокном марки Holstein HO-0401b, имеющим прочность 87,4 МПа и модуль упругости 14,6 ГПа. Средний диаметр пучка волокон составлял 31 мкм. Вискозное волокно марки Cordenka 700, поставленное фирмой Cordenka, Обернбург (ФРГ), использовано в качестве второго наполнителя. Его модуль упругости равен 20 ГПа, прочность – 83,3 МПа. Исследованы образцы с содержанием указанных волокон 10, 20 и 30 масс. % [2].

Смешивание компонентов выполнено методом инжекционного литья на приборе марки UNILOG 4000 фирмы Battenfeld (ФРГ) при температуре в зоне инжекции 453 К и давлении 10 МПа [2].

Все механические испытания выполнены при температуре 296 К и влажности 50 % окружающей среды. Испытания на растяжение проводили на приборе Zwick/Roell, Ульм (ФРГ) при скорости ползуна 10 мм/мин на образцах в форме двухсторонней лопатки с поперечными размерами 4×10 мм и базовой длиной 80 мм. Ударные испытания по методу Шарпи на образцах без надреза с размерами 4×10×80 мм (расстояние между опорами прибора 60 мм) были выполнены согласно стандарту DIN EN 150 179. Использован маятниковый прибор для ударных испытаний Thwing-Albert FRANK, Вальдбюттельбронн (ФРГ) [2].

### Результаты и обсуждение

Авторы [2] получили сильно различающиеся результаты для биокомпозитов ПЛК/льна и ПЛК/вискозы: если для первых величина  $A_p$  варьируется в диапазоне 9,97–11,13 кДж/м<sup>2</sup>, то для вторых – в интервале 43,44–72,24 кДж/м<sup>2</sup>. Между этими интервалами  $A_p$  наблюдаются два качественных различия. Во-первых, для композитов ПЛК/льна величина  $A_p$  меньше соответствующего показателя для матричного ПЛК, тогда как для композитов ПЛК/вискозы – существенно (примерно в 2,5–4,5 раз) больше. Во-вторых, значения  $A_p$  порядка 10 кДж/м<sup>2</sup> типичны для хрупких полимеров (например, полистирола), а порядка 60 кДж/м<sup>2</sup> – для вязких полимеров (например, поликарбоната) [4]. Это позволяет предположить, что композиты ПЛК/льна в ударных испытаниях подвергаются хрупкому разрушению, а ПЛК/вискозы – вязкому.

Далее авторы [2] выделили три механизма поглощения механической энергии в ударных испытаниях рассматриваемых композитов – разрыв связей на межфазной границе наполнитель-полимерная матрица, выдергивание волокон из матрицы и их разрушение. В этом случае предполагается, что энергия деформации, которая расходуется на разрыв связей и разрушение волокна, пропорциональна длине разрыва. Поэтому был сделан вывод, что слабая адгезия между волокном и полимерной матрицей при-

водит к повышенному поглощению энергии удара [5]. Этот постулат вызывает определенные сомнения, поскольку чем слабее межфазная адгезия, тем меньше энергии требуется на разрушение контакта наполнитель-полимерная матрица и тем меньше должна быть величина  $A_p$ . Кроме того, в работах [2, 5] не учитывается энергия, затраченная на деформацию и разрушение полимерной матрицы, хотя ее доля в общей энергии разрушения и, следовательно, в ударной вязкости достаточно велика [6].

Выполним оценку изменения ударной вязкости  $A_p$  рассматриваемых биокомпозитов в рамках фрактального анализа. Величину фрактальной размерности их структуры  $d_f$  можно определить с помощью следующего уравнения [6]:

$$\sigma_p^k = 84(d_f - 2), \quad (1)$$

где  $\sigma_p^k$  – напряжение разрушения композита, задаваемое в МПа.

Теоретический анализ в рамках фрактальной концепции пластичности [7] продемонстрировал, что значение коэффициента Пуассона в точке текучести  $\nu_T$  можно оценить так:

$$\nu_T = \nu\chi + 0,5(1 - \chi), \quad (2)$$

где  $\nu$  – величина коэффициента Пуассона в области упругих деформаций,  $\chi$  – относительная доля упруго деформированного полимерного материала.

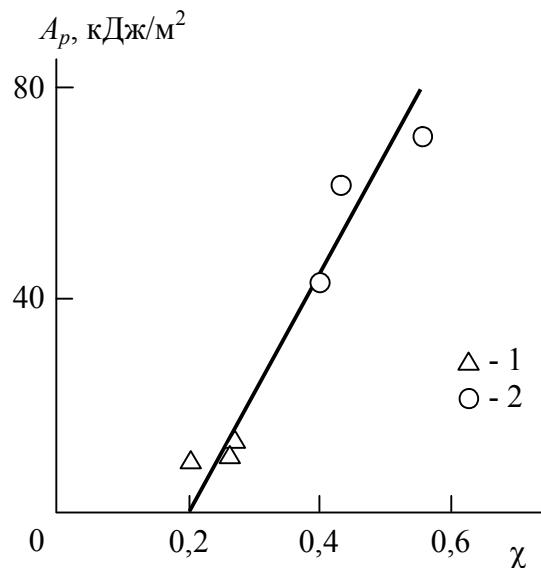
Величина  $\nu_T$  принята равной 0,45 [6], а значения  $\nu$  определены с помощью уравнения [8]:

$$d_f = (d - 1)(1 + \nu), \quad (3)$$

где  $d$  – размерность евклидова пространства, в котором рассматривается фрактал (очевидно, в нашем случае  $d=3$ ).

На *рис. 1* показана зависимость ударной вязкости  $A_p$  от относительной доли упруго деформированного материала для рассматриваемых биокомпозитов, которая оказалась линейной и может быть аппроксимирована следующим уравнением:

$$A_p = 225(\chi - 0,2), \text{ кДж/м}^2. \quad (4)$$



*Рис. 1.* Зависимость ударной вязкости  $A_p$  от относительной доли упруго деформированного материала  $\chi$  для биокомпозитов ПЛК/льна (1) и ПЛК/вискозы (2)

Из уравнения (2) следует, что при  $\nu=\nu_T$  величина  $\chi=1,0$ , а уравнение (4) показывает, что максимальная величина ударной вязкости  $A_p^{\max}$  для рассматриваемых биокомпозитов составляет 180 кДж/м<sup>2</sup>. Отметим также, что нулевая величина  $A_p$  достигается при  $\chi=0,20$ , что согласно уравнению 2 соответствует  $\nu=0,25$  и согласно уравнению 3 –  $d_f=2,5$ . Указанная величина  $d_f$  соответствует идеально хрупкому

разрушению материала, когда образец такого материала разрушается практически без поглощения механической энергии [8].

Определить долю механической энергии  $\eta_d$ , поглощаемой при разрушении, можно согласно следующему уравнению [9]:

$$\eta_d = 1 - \Lambda_i^{-\beta_p}, \quad (5)$$

где  $\Lambda_i$  – коэффициент автомодельности структуры полимерного композита,  $\beta_p$  – дробная часть фрактальной размерности поверхности разрушения  $d_p$ .

Как отмечалось выше, композиты ПЛК/лен разрушаются квазихрупко, а ПЛК/вискозы – квазивязко. Поэтому величина  $d_p^{xp}$  для первых определяется согласно уравнению [6]

$$d_p^{xp} = \frac{10(1+v)}{7-3v}, \quad (6)$$

а для вторых – согласно формуле [6]:

$$d_p^{vz} = \frac{2(1+4v)}{1+2v}. \quad (7)$$

Как показано в работе [6], коэффициент автомодельности структуры композита  $\Lambda_i$  равен размерности областей локализации избыточной энергии  $D_f$ , связанной с размерностью структуры  $d_f$  следующим образом:

$$D_f = 1 + \frac{1}{d - d_f}. \quad (8)$$

На рис. 2 приведена зависимость  $\eta_d(\chi)$  для рассматриваемых биокомпозитов, которая показала линейный рост доли диссирированной в процессе ударного разрушения механической энергии  $\eta_d$  по мере увеличения относительной доли упруго деформированного материала  $\chi$ , что аналитически можно выразить так:

$$\eta_d = 2,40(\chi - 0,2). \quad (9)$$

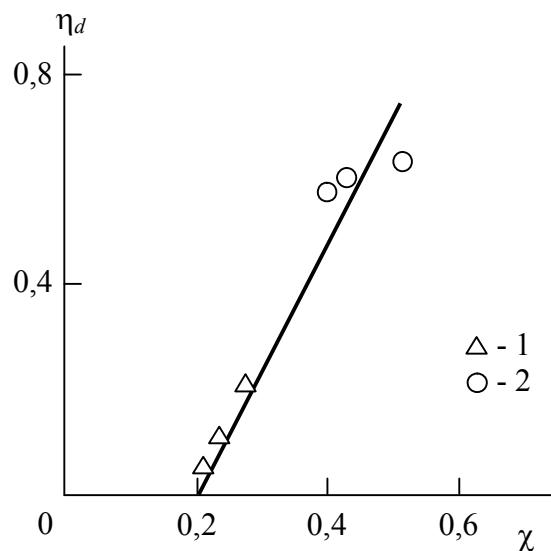


Рис. 2. Соотношение относительных долей поглощаемой при разрушении механической энергии  $\eta_d$  и упруго деформированного материала  $\chi$  для биокомпозитов ПЛК/льна (1) и ПЛК/вискозы (2)

Уравнение (9) демонстрирует, что при  $d_f=2,5$  или переходе к идеально хрупкому разрушению  $\eta_d=0$ , что. При максимальной величине  $\eta_d=1,0$  наибольшее значение  $\chi$  ( $\chi^{\max}=0,617$ ) и согласно уравнениям 2 и 3 –  $v^{\max}=0,418$  и  $d_f^{\max}=2,836$ . Последнее значение  $d_f^{\max}$  соответствует эффекту сверхпластичности материала, т. е. условию  $\eta_d=1,0$ , когда вся приложенная к образцу механическая энергия поглощается упруго деформированными областями его структуры [8].

Далее вернемся к изложенному выше постулату, предполагающему увеличение поглощения механической энергии при ослаблении межфазной адгезии. Уровень последней можно охарактеризовать безразмерным параметром  $b_\alpha$ , величина которого определяется с помощью следующего соотношения [10]:

$$\frac{E_\kappa}{E_m} = 1 + 11(c b_\alpha \phi_h)^{1,7}, \quad (10)$$

где  $E_\kappa$  и  $E_m$  – модули упругости композита и матричного полимера, соответственно (отношение  $E_\kappa/E_m$  принято называть степенью усиления композита),  $c$  – коэффициент, показывающий соотношение толщины межфазного слоя и диаметра волокна и равный для рассматриваемых биокомпозитов  $\sim 1,20$  [10].

На рис. 3 приведена зависимость  $\eta_d(b_\alpha)$ , которая показала ожидаемое снижение  $\eta_d$  по мере увеличения  $b_\alpha$ , что аналитически можно описать следующим эмпирическим уравнением:

$$\eta_d = 1 - 0,51b_\alpha. \quad (11)$$

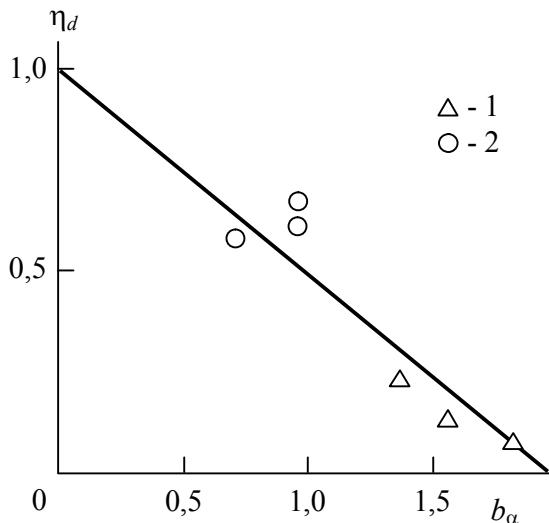


Рис. 3. Зависимость относительной доли поглощаемой при разрушении механической энергии  $\eta_d$  от уровня межфазной адгезии  $b_\alpha$  для биокомпозитов ПЛК/льна (1) и ПЛК/вискозы (2)

Таким образом, график рис. 3 и уравнение (11) демонстрируют сдерживающее действие межфазной адгезии на долю механической энергии, поглощаемой образцом в ударных испытаниях, и эта доля равна 1,0 только при условии  $b_\alpha=0$ , т. е. при отсутствии межфазной адгезии. Вероятно, этот эффект обусловлен снижением относительной доли упруго деформированного материала из-за ограничений, налагаемых межфазными взаимодействиями. Из уравнения (11) следует, что условие  $\eta_d=0$  реализуется при  $b_\alpha=1,96$ . Это не означает нулевую величину  $A_p$ , а определяет переход механизма поглощения энергии удара – от упруго к пластически деформированным областям структуры полимерного материала [6].

### Выводы

Таким образом, результаты настоящей работы продемонстрировали, что основным механизмом, позволяющим существенно повысить ударную вязкость биокомпозитов, является переход от хрупкого к вязкому разрушению. Условием такого перехода служит достижение фрактальной размерностью структуры биокомпозитов величины  $\sim 2,7$ . При значении указанной размерности  $\leq 2,5$  реализуется идеально хрупкое разрушение без заметного поглощения прилагаемой механической энергии. Межфазные взаимодействия «полимерная матрица-наполнитель» налагают определенные ограничения на долю упруго деформированных областей структуры, долю поглощаемой при разрушении механической энергии и, соответственно, величину ударной вязкости. При полном поглощении указанной механической энергии в биокомпозитах реализуется эффект сверхпластичности. Следовательно, поведение биокомпозитов в ударных испытаниях контролируется их структурным состоянием, характеризуемым фрактальной размерностью структуры.

### **Библиография**

1. Mohanty A.K., Misra M., Hinrichsen G. Biofibres, biodegradable polymers and biocomposites: an over-view // Macromolecular Materials and Engineering. 2000. V. 276/277, N 1. P. 1–24.
2. Bax B., Müssig J. Impact and Tensile Properties of PLA/Cordenka and PLA/Flax Composites // Composites Science and Technology. 2008. V. 68, N 7. P. 1601–1607.
3. Le Duigou A., Kervoelen A., Le Grand A., Nardin M., Baley C. Interfacial properties of flax fibre-epoxy resin systems: existence of a complex interphase// Composite Science and Technology. 2014. V. 100. P. 152–157
4. Калинчев Э.Л., Саковцева М.Б. Свойства и переработка термопластов. Л.: Химия, 1983. 288 с.
5. Thomason J.L., Vlug M.A. Influence of fibre length and concentration on the properties of glass fibre-reinforced polypropylene: 4. Impact properties // Composite. Part A. 1997. V. 28, N 3. P. 277–288.
6. Козлов Г.В. Фрактальная механика полимеров. М.: «Спутник +», 2016. 351 с.
7. Баланкин А.С., Бугримов А.Л., Козлов Г.В., Микитаев А.К., Сандитов Д.С. Фрактальная структура и физико-механические свойства аморфных стеклообразных полимеров // Доклады АН. Т. 326, № 3. С. 463-466.
8. Баланкин А.С. Синергетика деформируемого тела. М.: Изд-во Министерства Обороны СССР, 1991. 404 с.
9. Баланкин А.С., Иванова В.С., Бреусов В.П. Коллективные эффекты в кинетике разрушения металлов и спонтанное изменение фрактальной размерности диссипативной структуры при вязкохрупком переходе // Доклады АН. 1992. Т. 322, № 6. С. 1080–1085.
10. Микитаев А.К., Козлов Г.В., Заиков Г.Е. Полимерные нанокомпозиты: многообразие структурных форм и приложений. М.: Наука, 2009. 278 с.