

Реологическое поведение бинарной полимерной композиции

Rheological behavior of binary polymer compositions

В.И. КОРЧАГИН, Л.Н. СТУДЕНИКИНА, М.В. ШЕЛКУНОВА

V.I. KORCHAGIN, L.N. STUDENIKINA, M.V. SCHELKUNOVA

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет инженерных технологий» (ВГУИТ), Воронеж, Россия

Federal State Budget Educational Institution of Higher Education «Voronezh State University of Engineering Technologies» (FSBEI HE «VSUET»)

lubov-churkina@yandex.ru

В статье приведены результаты исследования реологического поведения бинарных композитов на основе серийного полиэтилена марки ПВД 15803-020 с различным содержанием микроцеллюлозы марки Filtracell в диапазоне температур и скоростей сдвига при деформировании через капилляр диаметром 1 мм и длиной 5 и 30 мм. Устойчивый режим течения проявляется в температурной области от 160 до 200°C для композитов, содержащих микроцеллюлозу в количестве 30 мас.%, а ее частичная замена на отработанную микроцеллюлозу (отход производства растительных масел) позволяет снизить показатель эффективной вязкости до 20%, но при этом верхний предел температурной области ограничен выпотеванием примесей (190°C). Проведена коррекция Бэгли, рассчитаны коэффициенты уравнений, описывающих зависимости истинного напряжения сдвига независимо от длины капилляра.

Ключевые слова: полиэтилен, микроцеллюлоза, композит, реологические свойства

The article presents the results of a study of the rheological behavior of binary composites based on serial polyethylene grade LDPE 15803-020 with different content of microcellulose grade Filtracell, in a wide range of temperatures and shear rates during deformation through a capillary diameter of 1 mm and a length of 5 and 30 mm. Stable flow regime is manifested in the temperature range from 160 to 200°C for composites containing microcellulose in an amount of 30 wt.%, and its partial replacement with spent microcellulose (waste production of vegetable oils) can reduce the effective viscosity to 25%, but the upper limit of the temperature range is limited to the exudation of impurities (190°C). The Bagley correction is carried out, the coefficients of the equations describing the dependences of the true shear stress, regardless of the capillary length, are calculated.

Keywords: polyethylene, microcellulose, composite, rheological properties

DOI: 10.35164/0554-2901-2019-9-10-52-55

Введение

Бинарные композиты, включающие целлюлозосодержащие полимеры растительного происхождения, применяются в строительной и мебельной индустрии [1–3]. В качестве основы бинарных композитов используют серийные синтетические термопласты (ПЭ, ПП, ПВХ и др.), которые обладают недостаточной совместимостью с полимерами природного происхождения, в частности, с полисахаридами. Основным эксплуатационным свойством таких композитов должна быть стойкость к действию климатических и биологических факторов. Однако полисахариды по своей природе обладают гигроскопичностью и биодеструкционной способностью, что требует модификации композитов антимикробными, водоотталкивающими и другими добавками [4].

Существует спектр областей, где целесообразно сохранение природных свойств целлюлозосодержащего наполнителя в термопластичном композите, например, при получении материалов с заданными параметрами водопоглощения и влагоудержания, биодеструкции, иммобилизационной способности и проч. Представляется перспективным применение таких композитов, в первую очередь, в качестве экоупаковки [5], а также материалов-носителей биомассы для очистки сточных вод, например, аналога немецкой загрузки BioChip [6, 7].

Использование микроцеллюлозы (МЦ) с размером частиц 5–20 мкм в бинарных полимерных композициях в сравнении с порошковой целлюлозой (древесной мукой), размер частиц которой 20–200 мкм [8], имеет ряд преимуществ:

- получение изделий с высокими прочностными показателями;
- изготовление тонкостенных изделий и материалов;
- формование композиций с высоким содержанием полисахаридов;
- экструзионная переработка композиции в высокоскоростном оборотном.

С учетом представленных преимуществ использование в полимерных композициях МЦ, полученной из вторичных сырьевых источников растительного происхождения [9, 10], предпочтительно даже в сравнении с более дешевой древесной мукой.

В этой связи научно-практический интерес при компаундировании плохо совместимых полимеров затрагивает проблему подбора технологических добавок, обеспечивающих хорошую перерабатываемость бинарного композита (пластифицирующих, компатибилизирующих и проч.), но не ухудшающих при этом заданных свойств (способности к иммобилизации, биодеструкции, водопоглощению и т.д.).

Применение отработанной микроцеллюлозы (ОМЦ) – отхода стадии винтеризации производства рафинированных и дезодорированных растительных масел, образующейся при их фильтровании через чистую микроцеллюлозу, привлекательно для модификации «экокомпозитов» с заданными свойствами, т.к. в ее состав входят такие ценные компоненты как жирные кислоты, воски и др. [11], а объемы образования микроцеллюлозы в Воронежской области превышают 2 тыс. тонн в год.

Несмотря на явную перспективу развития данной отрасли, в научно-технических источниках недостаточно информации о технологических и эксплуатационных свойствах высоконаполненных полисахаридами полиолефинов (бинарных композитов), а также способах их модификации без потери функциональности.

Цель работы – изучение реологического поведения бинарной композиции на основе ПЭ с различным содержанием МЦ, а также с частичной заменой МЦ на ОМЦ.

Объекты и методы исследования

В качестве объекта исследования использовали бинарную композицию, включающую ПЭ марки ПВД-158030-020 и МЦ марки Filtracell.

Содержание МЦ в бинарной композиции варьировали от 0 до 40,0 мас.% с пошаговым интервалом 10,0 (мас.%). Кроме того, были исследованы композиты ПЭ:МЦ при соотношении 70:30 мас.% с частичной заменой на ОМЦ, т.е. ПЭ:(МЦ+ОМЦ) = 70:(25–5; 20–10 и 15–15) мас.%.

Образцы получали методом компаундирования с использованием двухшнекового экструдера марки STR-50D-40/600 при температуре 170°C. Совмещение гранул ПЭ и порошка МЦ осуществляли в лопастном смесителе до получения смеси с равномерно распределенными компонентами.

Реологические свойства материала исследовали методом капиллярной вискозиметрии с помощью реометра Smart RHEO-1000 в диапазоне скоростей сдвига 100–300 с⁻¹ в температурном интервале 160–200°C при использовании капилляров диаметром $d = 1,0$ мм длиной $l = 5,0$ и 30,0 мм. Обработка данных осуществлялась с помощью программного обеспечения CeastVIEW 5.94 4D. Показатель текучести расплава (ПТР) определяли по ГОСТ 11645-73 с помощью прибора ИИРТ-5.

Результаты эксперимента

Содержание полисахарида (ПС) в расплаве полиолефина (ПО) при переработке в одношнековых традиционных агрегатах ограничено не более 20 мас.% из-за высокой вязкости расплава [12], неравномерного распределения компонентов, отсутствия системы дегазации и т.д.

В данной работе изготовление бинарной композиции с повышенным содержанием ПС проводили при использовании двухшнекового экструдера, обладающего высокой смешивающей способностью практически при любых соотношениях компонентов. Результаты по оценке ПТР и показателя эффективной вязкости бинарных композитов «ПЭ:МЦ», полученных с применением двухшнекового экструдера при различном содержании наполнителя, представлены в таблице 1.

Таблица 1. Технологические показатели бинарных композитов при различном содержании МЦ.

Показатель	Значение показателей бинарного композита при различном содержании МЦ, мас.%				
	0	10	20	30	40
ПТР, г/10 мин, $t = 160^\circ\text{C}$	2,1	1,9	1,7	1,6	1,4
Показатель эффективной вязкости, Па·с, $t = 160^\circ\text{C}$, $\gamma = 100 \text{ с}^{-1}$, капилляр $d/l = 1/5$ мм	595	626	672	721	779

Из табл. 1 видно, что пошаговое повышение содержания МЦ на каждые 10,0 мас.% (10,0; 20,0; 30,0 и 40,0 мас.%) в композиции сопровождается снижением ПТР на 9, 19, 24 и 33% соответственно и повышением вязкости расплава на 5, 11, 17 и 24% соответственно, что согласуется с известными данными [13].

Кривые течения бинарного композита ПЭ:МЦ в соотношении 70:30 мас.% для капилляров различной длины при температуре 180°C и диапазоне скоростей сдвига 100–300 с⁻¹ представлены на рис. 1.

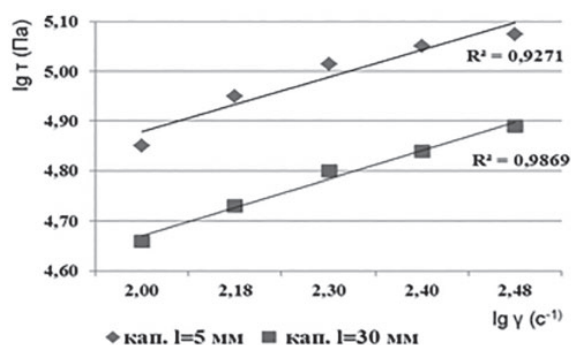


Рис. 1. Кривые течения бинарного композита ПЭ:МЦ (70:30 мас.%) при температуре 180°C и деформировании через капилляры длиной 5,0 и 30,0 мм.

В результате установлено, что кривые течения для бинарной композиции с содержанием 30,0 мас.% регистрируются с достаточной степенью погрешности, которая составляла для капилляров длиной 5 мм и 30 мм – $R^2 = 0,9271$ и $R^2 = 0,9869$ соответственно.

Следует отметить, что для бинарной композиции с содержанием МЦ свыше 30,0 мас.% при деформировании через капилляр длиной 5,0 мм наблюдается плавное отклонение зависимости напряжения сдвига от скорости сдвига при $\lg \gamma = 2,48 \text{ с}^{-1}$ или 300 с⁻¹, что, по-видимому, связано с неявным проявлением эластической составляющей при деформировании через капилляр меньшей длины, т.к. напряжение сдвига приближается к критическому значению $\lg \tau = 5,3$ Па. Однако при деформировании через капилляр длиной 30,0 мм зависимость напряжения сдвига от скорости сдвига регистрируется с необходимой степенью погрешности, что обусловлено более глубокими структурными разрушениями на входе в длинный капилляр, и, как следствие, снижением показателя вязкости при течении через формирующий канал.

Применение модифицирующих добавок, обладающих пластифицирующим действием, позволяет снизить напряжения сдвига при деформировании в капилляре полиолефинов, наполненных жесткоцепными полисахаридами [13]. В литературных источниках довольно широко описано применение для получения композитов ПО:ПС (чаще всего – для крахмалонаполненных ПО) различных модифицирующих добавок, например, лаурилсульфатнатрия [14], сорбитола [15], фуза, соапстока [16] и проч.

В этой связи целесообразно использование ОМЦ, содержащей жировые и восковые примеси, которые способствуют пластифицирующему эффекту, что позволит обеспечить переработку при высоких скоростях сдвига в широком температурном интервале.

В таблице 2 представлены технологические показатели для бинарных композитов с различным содержанием ОМЦ – 5,0; 10,0 и 15,0 мас.%. С пошаговым увеличением содержания ОМЦ на 5,0 мас.% в бинарной композиции повышается ПТР на 11, 20 и 33% соответственно, а показатель эффективной вязкости снижается на 5, 12 и 17% соответственно, что подтверждает пластифицирующий эффект примесей, содержащихся в ОМЦ.

Таблица 2. Технологические показатели бинарных композитов при частичной замене МЦ на ОМЦ (соотношение ПЭ:(МЦ + ОМЦ) = 70:(25 + 5*; 20 + 10* и 15 + 15*).

Показатель	Значение показателей при частичной замене МЦ на ОМЦ для бинарного композита при соотношении компонентов ПЭ:МЦ = 70:30			
	30	25 + 5*	20 + 10*	15 + 15*
ПТР, г/10 мин, $t = 160^\circ\text{C}$	1,6	1,8	2,0	2,4
Показатель эффективной вязкости, Па·с, $t = 160^\circ\text{C}$ и $\gamma = 100 \text{ с}^{-1}$	721	685	632	598

Примечание: * – содержание ОМЦ (мас.%) в композиции при замене.

Частичная замена в составе бинарного композита МЦ на ОМЦ способствует образованию более гомогенной структуры материала.

На рис. 2 представлены фотографии образцов композитов, различающихся по составу, мас.% – ПЭ:МЦ = 70:30 (а) и ПЭ:МЦ:ОМЦ = 70:15:15 (б). Отличительной особенностью композитов, включающих ОМЦ, является менее шероховатая поверхность при отсутствии включений в виде агломератов МЦ. Морфологические характеристики данных образцов (ПЭ:МЦ и ПЭ:МЦ:ОМЦ соответственно) следующие: плотность материала – 0,48 и 0,55 г/см³, шероховатость поверхности (по отношению min и max толщины) – 3,1 и 2,0, пористость – 70 и 50%.

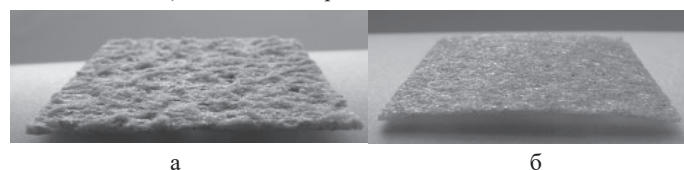


Рис. 2. Фотографии образцов композитов при соотношении компонентов, мас.% – ПЭ:МЦ = 70:30 (а) и ПЭ:МЦ:ОМЦ, 70:15:15 (б).

Введение технического воска при изготовлении композиции, мас.% – ПЭ:МЦ:воск = 70:25,0:5,0 (что эквивалентно количеству примесей в композиции, мас.% – ПЭ:МЦ:ОМЦ = 70:15:15), способствует снижению шероховатости и гомогенному распределению МЦ, при этом плотность материала отмечается порядка 0,53 г/см³, шероховатость поверхности – 2,3.

Дальнейшее изучение реологического поведения бинарных композитов, различающихся по составу, мас.% – ПЭ:МЦ = 70:30 и ПЭ:МЦ:ОМЦ = 70:20:10 мас.% проводили при различной температуре переработки – 160°C, 180°C и 200°C.

Из рис. 3 видно, что для бинарной композиции, мас.% – ПЭ:МЦ = 70:30 отмечается устойчивое течение расплава композиции в температурном диапазоне от 160 до 200°C на капиллярах длиной 5 и 30 мм, при этом на представленных графических зависимостях отмечается инвариантность кривых течения. Введение МЦ в ПЭ не снижает термостабильности композита в параметрических диапазонах переработки полиолефинов, в отличие, например, от высоконаполненного крахмалом ПЭ, для которого установлен температурный предел переработки 190°C [13].

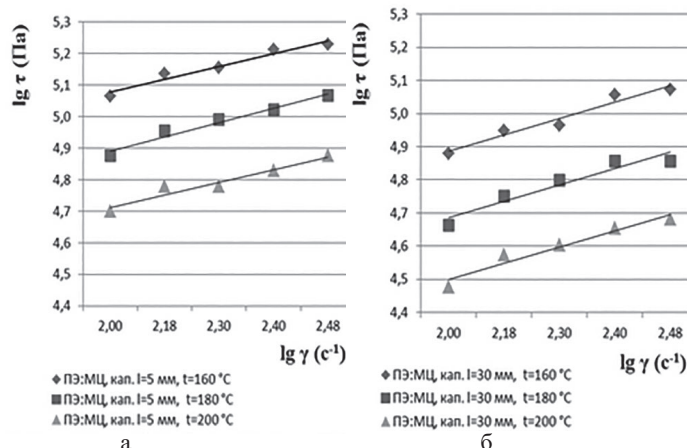


Рис. 3. Кривые течения композита ПЭ:МЦ (70:30 мас.%) при деформировании через капилляр длиной $l = 5$ мм (а) и $l = 30$ мм (б) при $t = 160^\circ\text{C}$, 180°C , 200°C .

Деформирование бинарной композиции через капилляр длиной 5 мм при температуре ниже 160°C и скорости сдвига более $\lg \gamma \dot{\gamma} = 2,0$ с⁻¹ сопровождается достижением критического сдвигового напряжения $\lg \tau = 5,3$ Па, что ограничивает температурную область экструзионной переработки.

Известно [17], что наличие низкомолекулярных органических компонентов способствует снижению показателя эффективной вязкости, что при переработке на высокоскоростном шнековом оборудовании требует корректировки температурных и скоростных режимов.

Введение ОМЦ, содержащей жировые и восковые примеси, из расчета получения композиции с соотношением компонентов, мас.% – ПЭ:МЦ:ОМЦ = 70:20:10, способствует снижению показателя эффективной вязкости не менее, чем на 15%. Однако расположение зависимостей напряжений сдвига от скорости сдвига при температуре переработки 200°C отличается от зависимостей, которые были получены при температуре 160°C и 180°C, что отражено на рис. 4.

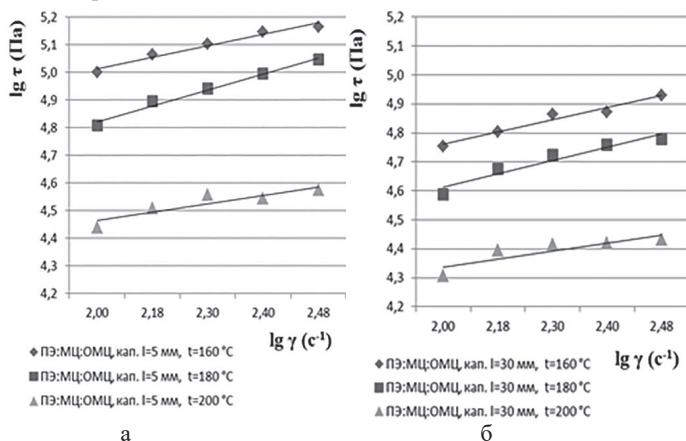


Рис. 4. Кривые течения композита ПЭ:МЦ:ОМЦ (70:20:10 мас.%) при деформировании через капилляр длиной $l = 5$ мм (а) и $l = 30$ мм (б) при $t = 160^\circ\text{C}$, 180°C , 200°C

Из рис. 4 (а и б) видно, что при температуре 200°C снижается угол наклона кривых течения, при этом отмечается резкое падение

значений напряжений сдвига, что указывает на изменение механизма течения в капилляре независимо от его длины. Данное изменение характерно для «пробкового» течения, когда в материале при деформировании не наблюдается слоевого перемещения, а выпотевающие низкомолекулярные компоненты из ОМЦ выполняют роль смазки. Отсюда следует, что температурная область переработки бинарных композитов, содержащих ОМЦ, ограничена наличием низкокипящих примесей.

На рис. 5 представлены графические результаты коррекции Бэгли для композитов ПЭ:МЦ (70:30 мас.%) и ПЭ:МЦ:ОМЦ (70:20:10 мас.%), выполненные с помощью программного обеспечения CeastVIEW 5.94 4D.

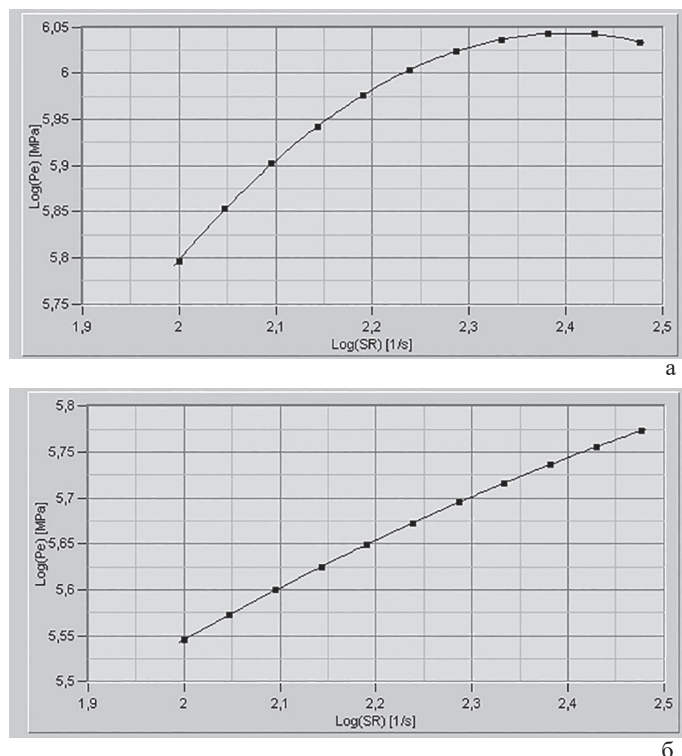


Рис. 5. Коррекция Бэгли: а) для бинарного композита ПЭ:МЦ (70:30 мас.%), б) для композита ПЭ:МЦ:ОМЦ (70:20:10 мас.%).

С помощью программы Vizard получены коэффициенты уравнений, описывающих зависимости изменения истинного напряжения сдвига от скорости сдвига, которые представлены в табл. 3.

Таблица 3. Коэффициенты уравнения $y = a_0 + a_1x + a_2x^2$, где $y = \lg(\text{PE})$, $x = \lg(\text{SR})$, описывающего зависимости изменения истинного напряжения от скорости сдвига.

Состав композита, мас.%	Коэффициенты уравнения		
	a_0	a_1	a_2
ПЭ:МЦ = 70:30	-2,8409	7,4054	-1,5432
ПЭ:МЦ:ОМЦ = 70:20:10	3,4134	1,5399	-0,2370

Выводы

Исследовано реологическое поведение бинарных композитов на основе серийного полиэтилена марки ПВД 15803-020 с различным содержанием микроцеллюлозы марки Filtracell в широком диапазоне температур и скоростей сдвига при деформировании через капилляр диаметром 1 мм и длиной 5 и 30 мм соответственно.

Устойчивый режим течения проявляется в температурной области от 160 до 200°C для композитов, содержащих микроцеллюлозу в количестве 30 мас.%, а ее частичная замена на отработанную микроцеллюлозу позволяет снизить показатель эффективной вязкости до 20%, но при этом верхний предел температурной области ограничен выпотеванием примесей (190°C).

Частичная замена в бинарной композиции микроцеллюлозы на отработанную микроцеллюлозу позволяет получить образцы с более высокими морфологическими характеристиками, что обусловлено идеальным распределением частиц жировых и восковых примесей на поверхности отработанной микроцеллюлозы, адсорбированных при очистке растительных масел.

С помощью программы Vizard получены зависимости изменения "истинного" напряжения сдвига от скорости сдвига, по которым возможно спрогнозировать изменение вязкости в условиях реальной переработки.

Литература

1. Касперович О.М., Яценко В.В., Лосик Е.С. Разработка технологии производства высоконаполненных древесно-полимерных композитов. Труды БГТУ. Химия, технология органических веществ и биотехнология. 2012. №4. С.142–144.
2. Щербинина Е. Производство древесно-полимерных композитов. ЛесПромИнформ. №5 (119), 2016 г.
3. Мороз П.А., Аскадский Ал.А., Мацевич Т.А., Соловьева Е.В., Аскадский А.А. Применение вторичных полимеров для производства древесно-полимерных композитов. Пластические массы. 2017. №9–10. С.56–62.
4. В. В. Глухих, Н. М. Мухин, А. Е. Шкуро, Бурындин В. Г. Получение и применение изделий из древесно-полимерных композитов с термопластичными полимерными матрицами: учебное пособие / Екатеринбург: Урал. гос. лесотехн. ун-т, 2014. – 85 с.
5. Saba N., Jawaid M., Sultan M.T.H., Alothman O.Y. Green Biocomposites for Structural Applications. Green Energy and Technology. 2017. 1-27 p DOI 10.1007/978-3-319-49382-4_1
6. Гаврилова С.А. Биозагрузка Mutag BioChip для очистных сооружений. Экология производства. – 2018. №8.
7. Студеникина Л.Н., Корчагин В.И., Шелкунова М.В., Дочкина Ю.Н., Протасов А.В. Модификация полиэтилена микроцеллюлозой для повышения его иммобилизационной способности. Вестник ВГУ. Серия: Химия. Биология. Фармация, 2018, № 3. С. 23–29.
8. Щербакова Т.П., Котельникова Н.Е., Быховцева Ю.В. Сравнительное изучение образцов порошковой и микрокристаллической целлюлозы различного природного происхождения. Физико-химические характеристики. Химия растительного сырья. 2011. №3. С. 33–42.
9. Disha Mishra, Puja Khare, M. R. Das, Shilpa Mohanty, D. U. Bawan Kule, P. V. Ajaya Kumar. Characterization of crystalline cellulose extracted from distilled waste of cymbopogon winterianus // Cellulose Chem. Technol., 52(9–2), 9–17(2018)
10. Zeni M, Favero D, Pacheco K. Preparation of Microcellulose (Mcc) and Nanocellulose (Ncc) from Eucalyptus Kraft Ssp Pulp. Polym Sci. 2015, 1:1.
11. Студеникина Л., Попова Л., Корчагин В. Утилизация оксо-неустойчивых отходов в производстве полимерных композиций. Экология и промышленность России. 2019. №3. С.4–8. doi.org/10.18412/1816-0395-2019-3-4-8
12. Корчагин В.И., Студеникина Л.Н. Реологическое поведение высоконаполненного крахмалом полиэтилена. Фундаментальные исследования. 2012. №4. С.123–127.
13. Студеникина Л.Н. Получение высоконаполненного крахмалом полиэтилена с использованием модифицирующих добавок: диссертация ... кандидата технических наук : 05.17.06. Воронеж. гос. ун-т инж. технологий – Воронеж, 2012. – 159 с.
14. Bagdi K. Thermoplastic starch/layered silicate composites: structure, interaction, properties. Period. polytechn. Chem. Eng. 2007. 51, №2. С.76.
15. A. P. Mathew, W. Thielemans, A. Dufresne. Mechanical properties of nanocomposites from sorbitol plasticized starch and tunicin whiskers. J. Appl. Polym. Sci. – 2008. 109, №6. С.4065–4074.
16. Баймурзаев А.С., Студеникина Л.Н., Балакирева Н.А. Биоразлагаемые высоконаполненные композиции на основе полиэтилена. Экология и промышленность России. 2012. №3. С. 9–11. doi.org/10.18412/1816-0395-2012-3-9-11
17. Корчагин В.И., Протасов А.В., Ерофеева Н.В. Реологическое поведение прооксидантов на основе стеарата железа. Пластические массы. 2016. № 9–10. С.37–42.