

Проектирование составов и типов структур литьевых дисперсно-наполненных термопластов с хорошей перерабатываемостью и высокой прочностью

Design of compositions and types of structures of injection molded dispersed filled thermoplastics with good processability and high strength

И.Д. СИМОНОВ-ЕМЕЛЬЯНОВ, Д.Д. КРЕЧЕТОВ, К.И. ХАРЛАМОВА

I.D. SIMONOV-EMELIANOV, D.D. KRECHETOV, K.I. KHARLAMOVA

ФГБОУ ВО МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий имени М. В. Ломоносова)
MIREA – Russian Technological University (Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies)
dantes-2012@mail.ru

В статье представлены данные по оценке реологических свойств дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов (ДНПКМ) в терминах обобщенных параметров дисперсной структуры.

Впервые приведены зависимости потерь давления при литье под давлением тонкостенных изделий из ДНПКМ с разным типом дисперсной структуры: разбавленные, низко-наполненные, средне-наполненные и высоконаполненные системы.

Установлено, что для получения ДНПКМ на основе термопластов с хорошей перерабатываемостью и изделий с высокой прочностью следует создавать материалы с типом средне-наполненной структуры (СНС-1) и обобщенным параметром $\Theta \approx 0,5-0,6$ об.д.

Приведен алгоритм, позволяющий рассчитывать содержание дисперсного наполнителя с известными основными характеристиками для обеспечения заданного типа структуры ДНПКМ.

Ключевые слова: полимерные композиционные материалы, структура, реологические свойства, литье под давлением

The issues on the assessment of rheological properties of dispersed filled polymer composite materials (DFPCM) in terms of generalized parameters of disperse structure are considered.

The dependences of pressure loss during injection molding of thin-walled DFPCM products with different types of disperse structure: dilute, low-filled, medium-filled and high-filled systems are given for the first time.

It has been established that to obtain DFPCM based on thermoplastics with good processing properties and products with high strength, it is necessary to create materials having medium-filled type of structure and the generalized parameter $\Theta \approx 0.5-0.6$ vol/vol.

The algorithm for calculating the dispersed filler content with known basic properties to provide a given type of DFPCM structure is proposed.

Keywords: polymer composite materials, structure, rheological properties, injection moulding

DOI: 10.35164/0554-2901-2021-5-6-10-12

Литье под давлением – один из самых распространенных методов получения изделий из полимерных материалов в промышленности [1]. С введением дисперсных жестких наполнителей в полимерные матрицы вязкость их расплавов возрастает, и при переработке дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов (ДНПКМ) в изделия возникают существенные трудности [2].

В основу проектирования литьевых композиционных полимерных материалов с хорошей текучестью и перерабатываемостью положены основные физико-химические закономерности структурообразования в ДНПКМ.

Выбор исходных компонентов, параметры, тип дисперсной структуры и состав определяют комплекс технологических и эксплуатационных свойств ДНПКМ.

Последние работы по разработке моделей [3, 4], классификации по структурному принципу [5], расчету составов ДНПКМ [6], а также проведенный комплекс исследований по реологическим свойствам наполненных полимеров и описание их в рамках обобщенных и приведенных параметров структуры [7] позволяют предложить алгоритм проектирования составов литьевых материалов с хорошей текучестью и перерабатываемостью.

Для проектирования составов литьевых полимерных материалов выбирают полимерную термопластичную матрицу с вязкостью, достаточной для переработки литьем под давлением [1].

Гетерогенность и гетерофазность ДНПКМ задается дисперсной твердой фазой непористого наполнителя, который не изменяет свои геометрические размеры в процессах смешения и переработки.

В работе [6] приведены основные характеристики наполнителей для пластмасс, которые используются для классификации по структурному принципу, расчету обобщенных и приведенных параметров структуры и составов ДНПКМ.

Каждый дисперсный наполнитель характеризуется формой (k_e), размером (d), упаковкой частиц ($k_{уп}$), максимальным содержанием (ϕ_m) и кривой распределения частиц по размерам. Важнейшим параметром дисперсного наполнителя является упаковка частиц ($k_{уп}$) и максимальное содержание наполнителя в ДНПКМ (ϕ_m , об.д.). Зная параметр ϕ_m , исследователь (технолог) получает информацию обо всех возможных содержаниях наполнителя в разрабатываемом ДНПКМ – от ϕ_{min} до ϕ_m .

Методики для определения параметра ϕ_m , об.д., для различных наполнителей известны [8] и учитывают особенности строения и поведения наполнителя, а также полимерной матрицы или связующего при создании ДНПКМ.

Установлено, что параметр ϕ_m зависит от формы, размера и распределения частиц по размерам конкретного наполнителя и, следовательно, учитывает особенности строения порошкообразного наполнителя и его упаковку.

Одновременно учесть все параметры наполнителя при проектировании структуры и составов ДНПКМ возможно, как было показано в работах [3–7], только при использовании обобщенных и приведенных параметров.

Подвижность, деформируемость, текучесть ДНПКМ определяется геометрическим обобщенным параметром структуры a_{cp} –

среднестатистическим расстоянием между частицами – и долей полимерной матрицы, заключенной между дискретными частицами – обобщенным параметром Θ , об.д. Причем чем больше параметр a_{cp} , a_{cp}/d или обобщенный параметр Θ , тем более подвижна дисперсная система, которая хорошо деформируется и обладает лучшей текучестью.

Среднестатистическое расстояние между частицами при заданном содержании наполнителя (φ_m) можно рассчитать по формуле:

$$a_{cp} = d[(\varphi_m/\varphi_H)^{1/3} - 1] \text{ или } a_{cp}/d = (\varphi_m/\varphi_H)^{1/3} - 1 \quad (1)$$

Как следует из формулы (1), геометрический обобщенный параметр a_{cp} или a_{cp}/d учитывает одновременно размер (удельную поверхность) и содержание частиц, а также параметр φ_m , который зависит от формы, размера и распределения частиц по размерам.

На рис. 1 приведена зависимость коэффициента формы (k_e) дисперсных частиц от отношения размеров эллипсоидных частиц (L/d), которая аппроксимирована выражением:

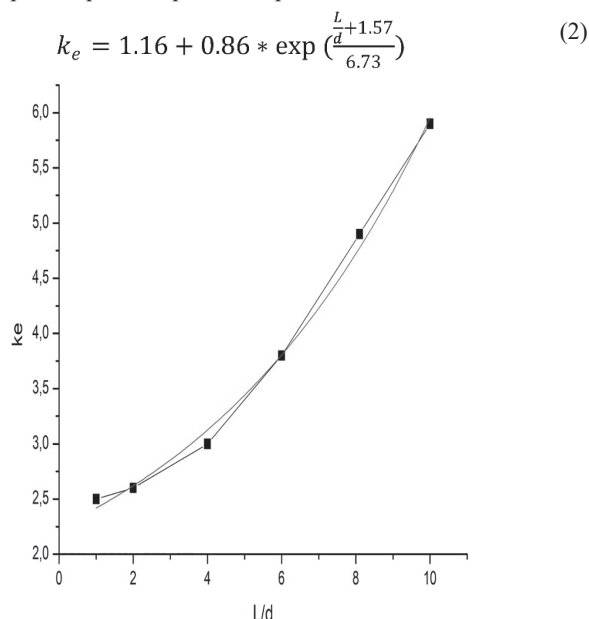


Рис. 1. Зависимость k_e от отношения размеров эллипсоидных частиц.

С увеличением анизодиаметричности частиц возрастает значение коэффициента формы частиц с 2,5 до 6,0.

На рис. 2 показана зависимость параметра φ_m от формы эллипсоидных частиц наполнителей с разным соотношением размеров ($L/d \leq 10$) и коэффициентом формы (k_e).

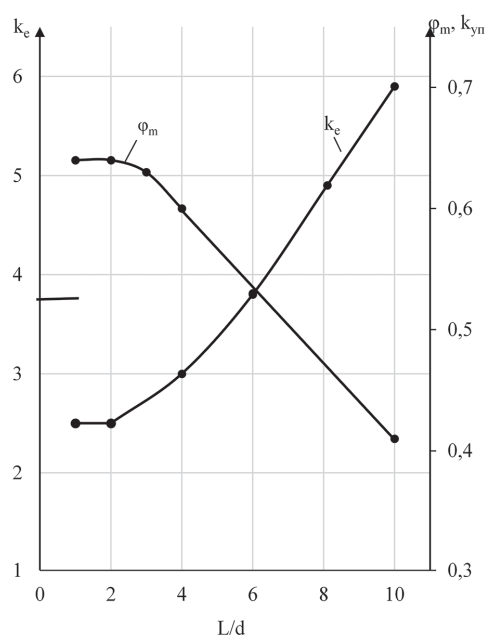


Рис. 2. Зависимость максимальной доли наполнителя φ_m и k_e от отношения размеров эллипсоидных частиц.

Зависимости параметра φ_m и k_e для дисперсных частиц от L/d (≤ 10) антибатны друг другу, причем при изменении k_e от 2,5 до

3 значение упаковки практически не изменяется и соответствует кубической с $\varphi_m \approx 0,64$ об.д. Дальнейшее увеличение отношения $L/d \geq 4-10$ приводит к уменьшению максимального содержания наполнителя с 0,64 до 0,40 об.д. (на ~25%), что существенно при создании ДНПКМ.

В работах [9, 10] экспериментально показано, что изменение формы и размера частиц приводит к изменению их удельной поверхности, поверхности раздела фаз в ДНПКМ и упаковки (φ_m , об.д.):

- наноразмерные 0,01–0,1 мкм – $\varphi_m \approx 0,05-0,20$ об.д.
- ультрадисперсные размером 0,1–1,0 мкм – $\varphi_m \approx 0,20-0,255$ об.д.
- микрочастицы размером 1,0–10 мкм – $\varphi_m \approx 0,255-0,45$ об.д.
- макрочастицы размером 10–40 мкм – $\varphi_m \approx 0,45-0,62$ об.д.
- крупные частицы размером более 50 мкм – $\varphi_m \approx 0,60-0,64$ об.д.

На рис. 3 приведена зависимость параметра φ_m от размера шарообразных частиц наполнителей узких фракций.

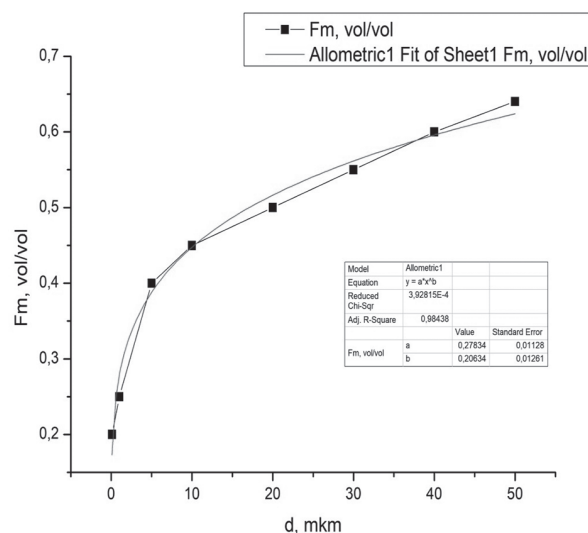


Рис. 3. Зависимость параметра φ_m от размера шарообразных частиц наполнителей узких фракций.

С уменьшением размера частиц и увеличением их удельной поверхности параметр φ_m уменьшается с 0,64 до 0,2 об.д., и для частиц диоксида кремния эту зависимость можно описать выражением: $\varphi_m \approx d^{0.2}$.

Таким образом, при проектировании составов ДНПКМ заданного типа структуры одновременно необходимо учитывать форму, размер, упаковку и содержание дисперсных частиц, что возможно только при использовании обобщенных и приведенных параметров структуры, которые были предложены в работах [3–6], и их классификации по структурному принципу [5].

Согласно классификации, все ДНПКМ можно разделить по обобщенному параметру Θ (Θ – доля полимерной матрицы между частицами наполнителя, об.д.) на: разбавленные – РС ($\Theta \geq 0,9$ об.д.), низко-наполненные – ННС ($0,90 \geq \Theta \geq 0,75$ об.д.), средне-наполненные ($0,75 \geq \Theta \geq 0,20$ об.д.) до предела текучести – СНС-1 ($0,75 \geq \Theta \geq 0,45$ об.д.) и с пределом текучести ($0,45 \geq \Theta \geq 0,20$ об.д.) и высоконаполненные системы – ВНС ($0,25 \geq \Theta \geq 0$ об.д.).

Технологические свойства и перерабатываемость литьевых ДНПКМ будут зависеть от их типа и параметров дисперсной структуры.

На рис. 4 представлены зависимости эффективной вязкости литьевых ДНПКМ на основе ПЭ и стеклянных микрошариков марки ШСО-30 с диаметром частиц ~30 мкм и разным обобщенным параметром Θ и типом дисперсной структуры от температуры переработки.

Из рис. 4 видно, что для ДНПКМ на основе ПЭНП со структурами РС, ННС и СНС-1 существенных проблем с переработкой методом литья под давлением даже при низких температурах ($T_p \approx 180^\circ\text{C}$) не происходит и вязкость не превышает ~600 Па·с. У ДНПКМ с пределом текучести (СНС-2) могут возникать проблемы при переработке в условиях низких температур – $T_p \approx 180-200^\circ\text{C}$ (вязкость – более 1500 Па·с) для тонкостенных изделий. Высоконаполненные ДНПКМ с $\Theta \leq 0,20$ об.д. и вязкостью более 2000 Па·с можно переработать только при очень высоких температурах – более 260°C , и в этом случае необходимо учитывать время термостабильности расплавов полимерной матрицы.

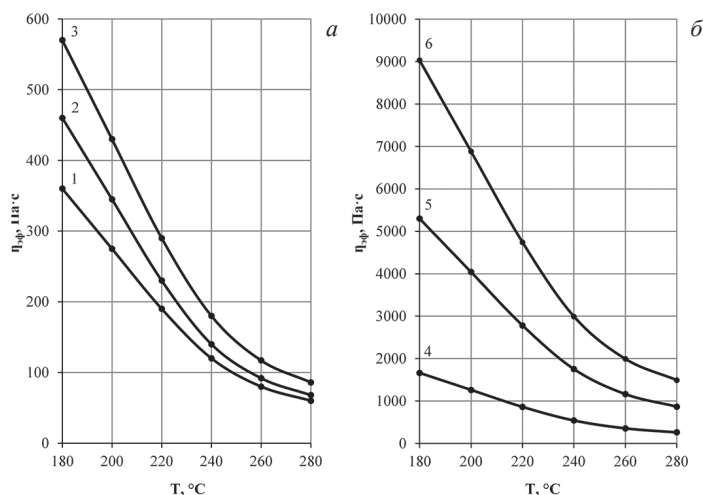


Рис. 4. Зависимость эффективной вязкости $\eta_{эф}$ ДНПКМ на основе ПЭНП + ШСО-30 от температуры переработки при разных значениях обобщенного параметра Θ : (а) – 1 – 0,98 об.д. (РС); 2 – 0,9 об.д. (ННС); 3 – 0,75 об.д. (СНС-1) и (б) – 4 – 0,45 об.д. (СНС-2); 5 – 0,2 об.д. (ВНС); 6 – 0,1 об.д. (ВНС). В скобках указан тип структуры ДНПКМ.

При заполнении литевых форм расплавами ДНПКМ начальная температура расплава T_p снижается до $T_{ср}$, которая зависит от температуры формы (T_f) и скорости заполнения, что приводит к росту потерь давления при литье.

Заполнение форм для изделий с разной толщиной (h) и отношением длины к толщине L/h расплавами ДНПКМ сопровождается потерями давления на преодоление сопротивления при течении (ΔP_f).

Для установившегося неизотермического режима течения потери давления при заполнении литевой формы для изделий разной толщины можно рассчитать как [11]:

$$\Delta P_f = \eta Q_{впр} \frac{4L}{Bh^3} \quad (3)$$

где η – вязкость расплава ДНПКМ при температуре переработки, Па·с; $Q_{впр}$ – объемная скорость впрыска, см³/с; L – длина изделия, см; B – ширина изделия, см; h – толщина изделия, см.

В зависимости от типа литевой машины значение максимального давления впрыска (литья – P_d) может изменяться в пределах от 300 до 20000 МПа, что ограничивает ее возможности по заполнению форм для изделий разных габаритных размеров.

На рис. 5 приведены зависимости потерь давления при заполнении литевой формы ΔP_f для тонкостенных изделий заданных размеров при разных температурах от обобщенного параметра структуры Θ , что позволяет их связать с типом дисперсной структуры ДНПКМ.

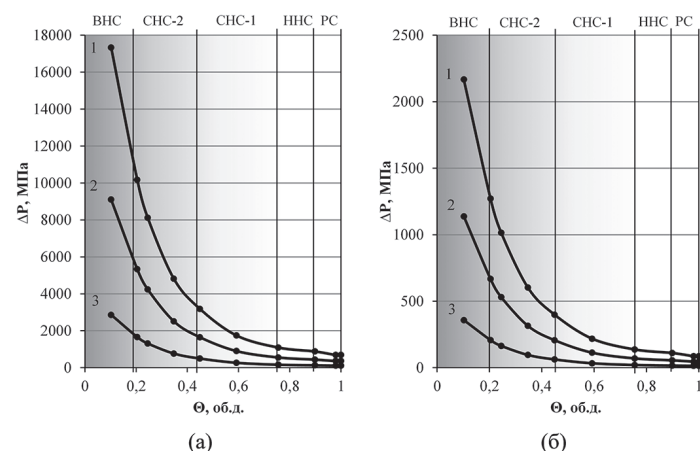


Рис. 5. Зависимость потерь давления в литевой форме при заполнении расплавами ДНПКМ на основе ПЭНП от обобщенного параметра Θ для изделий толщиной 0,5 мм (а) и 1,0 мм (б) при разных температурах переработки: 1 – 180°C; 2 – 220°C; 3 – 280°C.

Впервые приведены зависимости потерь давления при заполнении литевых форм для тонкостенных изделий (толщина – 0,5–1 мм) для расплавов ДНПКМ с разным типом дисперсной структуры (РС, ННС, СНС-1, СНС-2 и ВНС).

Как следует из расчетных данных, получить тонкостенные изделия можно, пожалуй, только из ДНПКМ со структурой РС и ННС и при достаточно высоких температурах переработки. Проблемы могут возникнуть уже для ДНПКМ со структурой СНС-1, потери давления для которых достигают в случае тонкостенных изделий с толщиной стенки 0,5 мм ~ 500–2000 МПа в области температур переработки от 180–280°C.

В связи с этим выбор литевой машины и ее возможности по заполнению литевых форм (ΔP_f) должны быть скоординированы с технологическими (реологическими) свойствами ДНПКМ при разных температурах, которые зависят от типа и обобщенных параметров структуры ДНПКМ.

В работе [12] показано, что максимальные прочностные характеристики ДНПКМ достигаются при размере дисперсных частиц наполнителя ~ 0,5–2,0 мкм и для типа структуры СНС-1 ($\Theta \approx 0,5$ –0,6 об.д.).

Таким образом, для получения ДНПКМ с хорошей перерабатываемостью (низкой вязкостью) и изделий с высокой прочностью следует проектировать составы со структурой типа СНС-1 (до предела текучести). Затем по известным формулам, согласно алгоритму, приведенному в работе [6], рассчитывать содержание конкретного наполнителя с известным параметром ϕ_m , формой, размером частиц и достаточно узким распределением частиц по размерам.

Литература

- Калинчев Э.Л., Саковцева М.Б. / Свойства и переработка термопластов // – Л.: Химия, 1983. – 288 с.; ил.
- Основы технологии переработки пластмасс: Учебник для вузов / С.В. Власов, Л.Б. Кандырин, В.Н. Кулезнев и др. – М.: Химия, 2004. – 600 с.
- Симонов-Емельянов И.Д. / Построение структур в дисперсно-наполненных полимерах и свойства композиционных материалов // Пластические массы. – 2015. – № 9–10, С. 29–36.
- Симонов-Емельянов И.Д. / Параметры решетки и структуры дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов с регулируемым комплексом свойств // Конструкции из композиционных материалов 2019. – №3, С. 37–46.
- Симонов-Емельянов И.Д. / Классификация дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов по типу решеток и структурному принципу // Клеи. Герметики. Технологии. 2020. – №1, С. 8–13.
- Симонов-Емельянов И.Д. / Расчет составов дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов с различными типами решеток и параметрами структур // Пластические массы, 2020. – №1–2, С. 4–7.
- Баранов А.Б., Андреева Т.И., Симонов-Емельянов И.Д., Пексенов О.Е. / Структура, составы и получение литевых композиционных материалов на основе стеклонанополненного полисульфона // Тонкие химические технологии. 2019. – Т. 14, №4, С. 39–44.
- Симонов-Емельянов И.Д., Шембель Н.Л., Прокопов Н.И., Ушакова О.Б., Гервальд А.Ю., Суриков П.В., Марков А.В., Пашкин И.И. / Сборник «Методы технологических свойств наполнителей и полимерных материалов». // М.: МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 2014. – 130 с.
- Кац Г.А., Милевски Д.В. / Наполнители для полимерных композиционных материалов // М.: Химия. 1981. – 736 с.
- Симонов-Емельянов И.Д., Харламова К.И. / Размер частиц наполнителя, упаковка и составы наполненных полимерных композитов с разным типом структуры и свойствами // Теоретические основы химической технологии, 2020. – том 54, №6, С. 1–7.
- Калинчев Э.Л., Калинчева Е.И., Саковцева М.Б. / Оборудование для литья пластмасс под давлением: Расчет и конструирование. – М.: Машиностроение, 1985. – 256 с., ил.
- Харламова К.И., Селезнева Л.Д., Симонов-Емельянов И.Д. / Оптимизация размеров частиц и параметров структуры для получения дисперсно-наполненных полимерных композитов с максимальной прочностью // Пластические массы, 2020. – №9–10, С. 13–18.