

Реологические свойства дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов на основе полиэтилена, содержащего стеклянные микрошарики

Rheological properties of dispersed-filled polymer composite materials based on polyethylene containing glass microbeads

К.З. ФАМ, П.В. СУРИКОВ

Q.D. PHAM, P.V. SURUKOV

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

В настоящей статье представлены результаты исследования реологических свойств полимерных композиционных материалов на основе полиэтилена высокой плотности, содержащего стеклянные микрошарики. Методом капиллярной вискозиметрии получены кривые течения композиций. Построены простые математические модели, которые позволяют по заданному содержанию наполнителя оценивать значения вязкости расплавов композиций.

Ключевые слова: полиэтилен, стеклянные микрошарики, полимерные композиционные материалы, реологические свойства

This article presents the results of a study of the effect of the filler content on the rheological properties of polymer composite materials based on high density polyethylene containing glass microbeads. The flow curves of the compositions were obtained by the method of capillary viscosimetry. Simple mathematical models have been constructed that allow estimating the viscosity of the compositions' melts based on a given filler content.

Keywords: polyethylene, glass microbeads, polymer composite materials, rheological properties

DOI: 10.35164/0554-2901-2021-7-8-35-38

Полимерные материалы, содержащие различные дисперсные наполнители, в настоящее время широко применяют для изготовления изделий технического или иного назначения. Одним из важнейших технологических показателей расплавов перерабатываемых композиций являются реологические свойства, в частности, коэффициент эффективной вязкости. Необходимо оценить величину и выявить закономерности его изменения, связанные с введением дисперсного наполнителя, делает данную проблему достаточно актуальной. Для установления основных закономерностей были выбраны в качестве дисперсного наполнителя стеклянные микрошарики. Дисперсный наполнитель подобного типа применяют для расширения спектра эксплуатационных свойств полимерных композиционных материалов (ПКМ). Микрошарики имеют высокую твердость, гладкую поверхность и хорошо распределяются в полимерных матрицах. ПКМ, содержащие стеклянные микрошарики, обладают высокой твердостью, прочностью и технологичностью, имеют низкую величину усадки. Полимеры характеризуются неньютоновским реологическим поведением, введение же в них дисперсного наполнителя приводит к усложнению особенностей течения композиций на их основе. Для описания реологических свойств в этом случае привлекают представления о структурировании дисперсных систем [1]. Сферическая форма частиц наполнителя является упрощающим фактором, позволяющим установить влияние содержания наполнителя на реологические свойства дисперсно-наполненных полимерных материалов. Соответственно, композиционные материалы подобного типа представляют значительный интерес для исследователей [2].

Известно, что реологические свойства ПКМ связаны с их структурой, которую можно рассматривать с позиции решетчатых моделей и характеризовать такими параметрами, как форма и размер частиц, плотность их упаковки, координационное число частиц (количество касания одной частицы с другими) и размеры граничного слоя. Кроме того, существует обобщенный параметр, называемый долей полимерной фазы-матрицы (θ), которая образует прослойку между частицами наполнителя [3]. Этот параметр рассчитывают через объемную долю наполнителя (ϕ) и объем-

ную долю (ϕ_m), которая соответствует его плотной упаковке. По θ ПКМ классифицируют на пять групп: разбавленные системы ($1,0 \geq \theta \geq 0,9$), низконаполненные системы ($0,9 \geq \theta \geq 0,75$), средненаполненные системы ($0,75 \geq \theta \geq 0,2$), высоконаполненные системы ($0,2 \geq \theta \geq 0$) и сверхнаполненные системы ($\theta < 0$) [3]. В представленной работе были исследованы реологические свойства ПКМ, соответствующих первым трем группам классификации.

Объекты исследования

В качестве полимерной матрицы была выбрана литьевая марка полиэтилена высокой плотности (плотность $0,955 \text{ кг/м}^3$) BorPure MB6561, которая выпускается компанией Borealis AG, Австрия. Показатель текучести расплава данной марки, измеренный при температуре 190°C и нагрузке $2,16 \text{ кг}$, составил $1,5 \text{ г/10 мин}$.

В качестве наполнителя были использованы стеклянные микрошарики марки ШСО-30, выпускаемые в РФ по ТУ 5951-015-00204949-97. Этот наполнитель представляет собой твердые частицы сферической формы со средним диаметром 30 мкм , истинной плотностью (ГОСТ 18995.1-73) 2400 кг/м^3 и насыпной плотностью (ГОСТ 11035.1-93) 1370 кг/м^3 . Максимальная объемная доля наполнителя, определяемая при его уплотнении, составила $0,63 \text{ об.д.}$

Приготовление композиций

Композиции на основе полиэтилена высокой плотности со стеклянными микрошариками получали на пластографе BRABENDER с рабочей камерой объемом 52 см^3 при температуре 210°C . После полного плавления загруженных в нагретую камеру полиэтиленовых гранул к ним постепенно добавляли микрошарики. Вращающиеся фигурные роторы перемешивали компоненты и за счет большой реализуемой величины сдвига внутри камеры формировали ПКМ с высокой гомогенностью. Время смешения составляло 10 минут .

Методы исследования

Реологическое поведение полиэтилена марки BorPure MB6561 и стеклонаполненных ПКМ на его основе исследовали на капиллярных вискозиметрах MB-3M и DYNISCO LCR-7001. Прибор MB-3M позволял определить скорость течения расплава при

малых нагрузках, а DYNISCO LCR-7001 обеспечивал измерения при постоянных высоких скоростях течения. Применение указанных приборов позволило получить более полные данные о реологических свойствах расплавов исследованных материалов при температуре 210°C. Для измерения применяли капилляры диаметром 1 мм и 2 мм с отношением длины к диаметру отверстия $l/d = 10$ и 20 с целью учета входного эффекта.

Результаты и их обсуждение

Входные потери

Для корректного построения экспериментально получаемых кривых течения необходимо определить входные потери давления, которые появляются при течении расплава ПКМ на входе в капилляры [4]. Графики для расчета входных потерь представляют собой зависимость давления на входе ($P_{вх}$) в капилляры с одинаковым диаметром от отношения их длины к диаметру при постоянных значениях объемного расхода (Q). На рис. 1 приведены зависимости $P_{вх} - l/d$ для полиэтилена и композиции с содержанием микрошариков 0,5 об.д., полученные на капиллярах диаметром 1 и 2 мм при $Q = 6 \cdot 10^{-10} \text{ м}^3/\text{с}$. Значение потерь давления $\Delta P_{пот}$ определяется точкой пересечения оси $P_{вх}$ и графика зависимости $P_{вх}$ от l/d при l/d , стремящемся к 0.

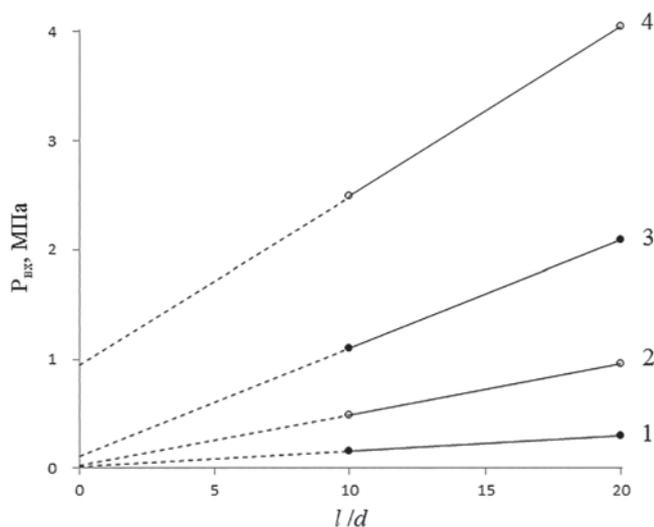


Рис. 1. Зависимость $P_{вх} - l/d$ полиэтилена и его композиций. 1, 2 – $\phi = 0$ об.д.; 3, 4 – $\phi = 0,5$ об.д.; 1, 3 – $d = 2$ мм; 2, 4 – $d = 1$ мм

На рис. 2 представлены значения потерь давления на входе в капилляры при объемном расходе расплава $Q = 6 \cdot 10^{-10} \text{ м}^3/\text{с}$ в зависимости от содержания дисперсного наполнителя.

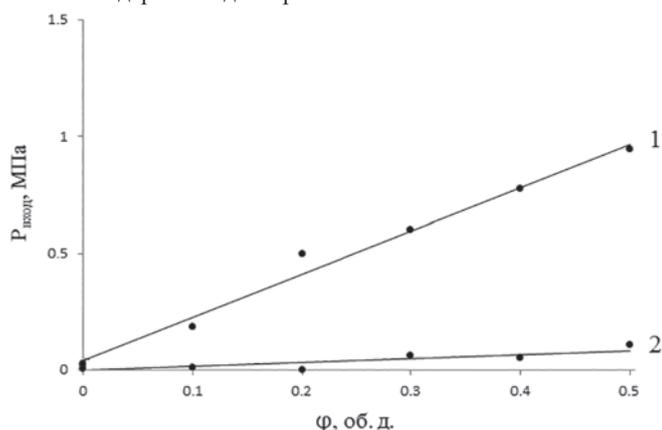


Рис. 2. Зависимость потерь давления на входе в капилляр от содержания микрошариков в композициях; 1 – $d = 1$ мм; 2 – $d = 2$ мм.

Как видно из рис. 2, у капилляров с диаметром 1 мм потери давления составили 0,02–0,95 МПа, что соответствует 2,5–25% от общего перепада давления, а у капилляров с диаметром 2 мм потери давления составили 0,0–0,1 МПа (0–7% от общего давления). При более высоких расходах расплава ($Q = 10^{-9} \text{ м}^3/\text{с}$ и $2,5 \cdot 10^{-9} \text{ м}^3/\text{с}$) входные потери для капилляров с диаметром 2 мм также находятся в указанном интервале. Т.е. на входе в капилляр с меньшим диаметром для расплава материалов требуются большие затраты энергии для перестройки профиля скоростей потока, чем для ка-

пилляра с большим диаметром. В случае течения в капиллярах с диаметром 2 мм потерями давления можно пренебречь.

Поскольку используемые в данной работе материалы являются неньютоновскими жидкостями, то для построения кривых течения была применена поправка Рабиновича-Муни [4]. На рис. 3 представлены кривые течения материалов, полученные на капиллярах с диаметром 2 мм при температуре 210°C. Вид зависимостей, полученных для наполненных композиций, отличается от соответствующей зависимости для полиэтилена без наполнителя. При относительно небольших напряжениях сдвига они явно изгибаются в сторону низких скоростей сдвига.

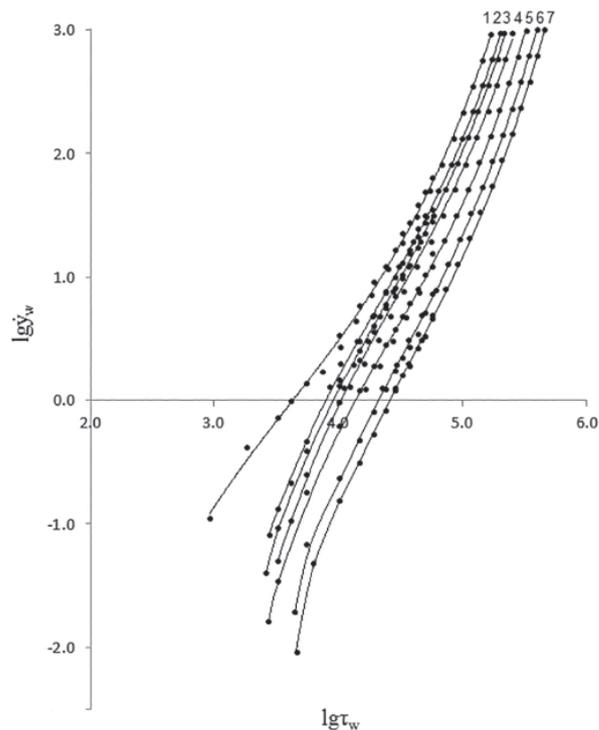


Рис. 3. Кривые течения полиэтилена и стеклонаполненных ПКМ на его основе. 1 – $\phi = 0$ об.д.; 2 – $\phi = 0,05$ об.д.; 3 – $\phi = 0,1$ об.д.; 4 – $\phi = 0,2$ об.д.; 5 – $\phi = 0,3$ об.д.; 6 – $\phi = 0,4$ об.д.; 7 – $\phi = 0,5$ об.д.

Соответственно, на зависимостях коэффициента эффективной вязкости от напряжения сдвига, представленных на рис. 4, явно наблюдается его возрастание при небольших величинах напряжения сдвига.

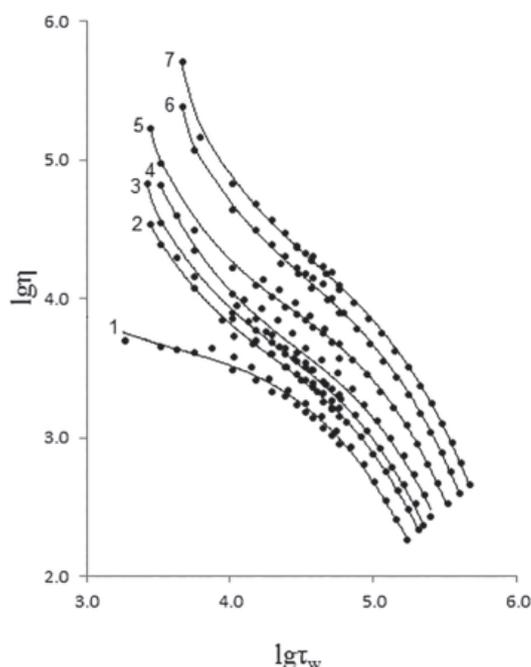


Рис. 4. Зависимость коэффициента вязкости от напряжения сдвига полиэтилена и стеклонаполненных ПКМ на его основе. 1 – $\phi = 0$ об.д.; 2 – $\phi = 0,05$ об.д.; 3 – $\phi = 0,1$ об.д.; 4 – $\phi = 0,2$ об.д.; 5 – $\phi = 0,3$ об.д.; 6 – $\phi = 0,4$ об.д.; 7 – $\phi = 0,5$ об.д.

Подобное поведение соответствует появлению у композиций свойств бингамовских (или нелинейно вязкопластичных) жидкостей, и в этом случае в качестве реологического показателя необходимо ввести предел текучести.

Предел текучести

Предел текучести материалов проявляется при низких значениях напряжения сдвига. Вискозиметр МВ-3М, который является прибором, обеспечивающим постоянное давление в рабочем цилиндре, и, соответственно, создающим постоянное сдвиговое напряжение, позволяет получить соответствующие режимы измерения. Оценить величину предела текучести можно помощью уравнения Кэссона [1]:

$$\tau^{0,5} = (\tau_{тек})^{0,5} + (\eta \cdot \dot{\gamma})^{0,5} \tag{1}$$

где $\tau, \dot{\gamma}$ – напряжение и скорость сдвига; $\tau_{тек}$ – предел текучести; η – коэффициент вязкости.

На рис. 5 представлены зависимости $\tau_w^{0,5} - \dot{\gamma}_w^{0,5}$, где τ_w и $\dot{\gamma}_w$ – напряжение и скорость сдвига на стенке капилляров, в диапазоне минимальных сдвиговых напряжений.

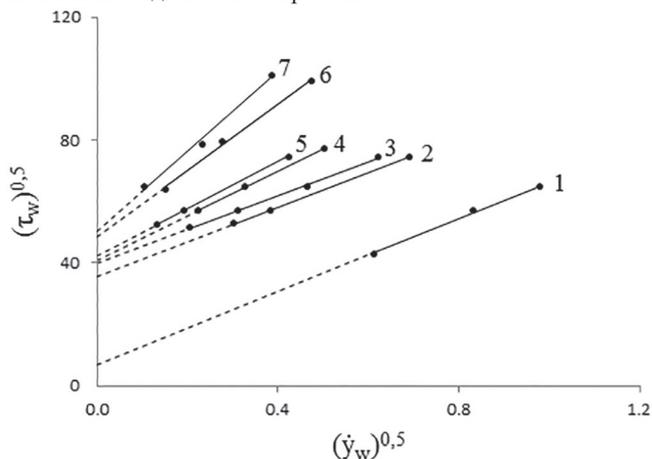


Рис. 5. Зависимость $\tau_w^{0,5} - \dot{\gamma}_w^{0,5}$ полиэтилена и ПКМ на его основе. 1 – $\phi = 0$ об.д.; 2 – $\phi = 0,05$ об.д.; 3 – $\phi = 0,1$ об.д.; 4 – $\phi = 0,2$ об.д.; 5 – $\phi = 0,3$ об.д.; 6 – $\phi = 0,4$ об.д.; 7 – $\phi = 0,5$ об.д.

Экстраполяция данных зависимостей на ось ординат позволяет определить значения предела текучести материалов. На рис. 6 показана зависимость величины предела текучести от содержания микрошариков в ПКМ.

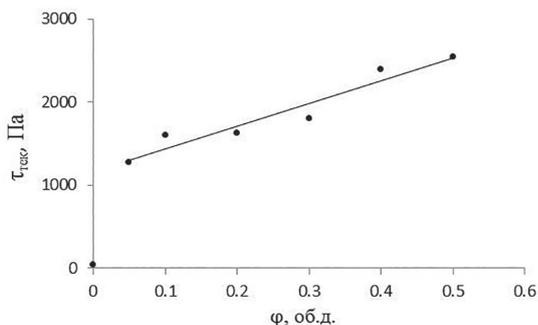


Рис. 6. Зависимость предела текучести от содержания микрошариков в ПКМ.

Расплав полиэтилена, не содержащего наполнитель, не демонстрирует наличие предела текучести. Введение в полиэтилен уже небольшого количества микрошариков (разбавленная система) приводит к появлению предела текучести, который возрастает с увеличением содержания наполнителя.

Описание реологических свойств

Для описания зависимости скорости сдвига от напряжения сдвига композиций была применена степенная модель (2), что позволило определить зависимость коэффициента вязкости от условий течения.

$$\tau = k \cdot \dot{\gamma}^n \tag{2}$$

где k – коэффициент консистентности, n – индекс течения или индекс псевдопластичности.

Уравнение степенного закона (или уравнение Оствальда-Де Вилла) является наиболее простой и популярной моделью при описании

реологических свойств неньютоновских жидкостей. Для большинства полимерных материалов логарифмическую зависимость напряжения сдвига от скорости сдвига можно представить в виде линейной функции в довольно широком диапазоне скоростей сдвига. Коэффициенты уравнения, описывающего прямолинейную аппроксимацию зависимости $\lg \tau - \lg \dot{\gamma}$, могут быть определены методом наименьших квадратов. Они характеризуют реологические свойства материала в вискозиметрическом режиме течения.

При значениях сдвигового напряжения, превышающих предел текучести, кривые течения материалов хорошо аппроксимируются прямыми, и их можно описать степенным законом в диапазоне напряжений сдвига $4 \leq \lg \tau \leq 5$ с индексом течения $n = 0,49 - 0,55$.

Аналогичные результаты получены по данным экспериментов на капиллярах диаметром 1 мм. При учете входного эффекта и предела текучести, а также внесения поправки Рабиновича-Муни, кривые течения хорошо согласуются.

Для описания реологических свойств исследованных материалов был проведен анализ влияния объемной доли наполнителя на зависимости коэффициента эффективной вязкости от скорости и напряжения сдвига. Установлено, что для случая, когда относительная вязкость ($\eta_{отн}$) определяется при постоянном напряжении сдвига, адекватно описывающей экспериментальные данные является простая модель Аррениуса [5]:

$$\eta_{отн} = e^{K \cdot \phi} \tag{3}$$

где K является тангенсом угла наклона линейной аппроксимации зависимости $\ln \eta_{отн} - \phi$.

На рис. 7 приведен график зависимости натурального логарифма относительной вязкости материалов от содержания микрошариков при постоянных напряжениях сдвига, находящихся в диапазоне $6,3 \div 100$ кПа. Как видно из данных рис. 7, в указанном интервале напряжений сдвига эта зависимость описывается прямой линией с тангенсом угла наклона $K = 5,45$. Данное значение достаточно близко к величинам, приведенным в работе [5].

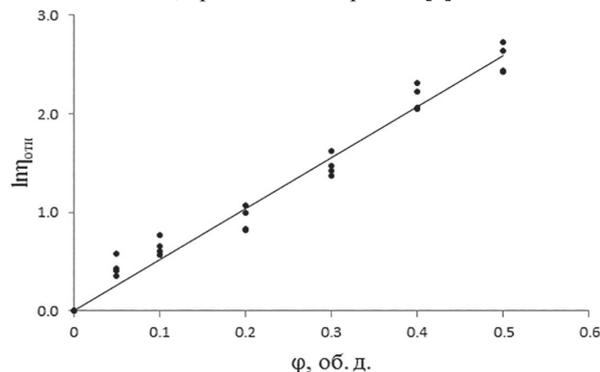


Рис. 7. Зависимость относительной вязкости композиций от содержания микрошариков при постоянных τ_w .

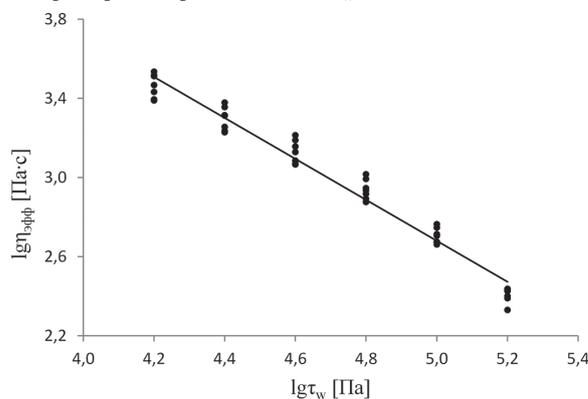


Рис. 8. Зависимость эффективной вязкости композиций от напряжения сдвига.

Таким образом, для описания зависимости эффективной вязкости композиций может быть применена функция (4):

$$\lg \eta_{комп.} = \lg \eta_{пэ} + K \cdot \phi \tag{4}$$

где $\eta_{пэ}$ – коэффициент эффективной вязкости полиэтилена при заданном напряжении сдвига, K – коэффициент модели Аррениуса, с учетом логарифмического масштаба ($K/\ln 10$).

Результат расчета дает одну обобщенную кривую для всех композиций (рис. 8).

Выводы

Исследование реологических свойств расплавов композиционных материалов на основе полиэтилена низкого давления, наполненного стеклянными микрошариками, методом капиллярной вискозиметрии позволило построить обобщенную зависимость эффективной вязкости композиций от напряжения сдвига и содержания наполнителя.

Показано, что зависимость относительной вязкости разбавленных, низконаполненных и средненаполненных ПКМ на основе полиэтилена высокой плотности со стеклянными микрошариками от содержания наполнителя хорошо описывается моделью Аррениуса.

Определена зависимость предела текучести исследованных композиций от содержания дисперсного наполнителя.

Показано, что потери давления на входе в капилляр при течении исследованных композиций зависят от диаметра капилляра и возрастают с его уменьшением. Увеличение содержания дисперсного наполнителя в композиции приводит к росту величины потерь давления на входе в капилляр.

Литература

1. Кирсанов Е.А., Матвеев В.Н. Неньютоновское поведение структурированных систем. М.: ТЕХНОСФЕРА, 2016. – 384 с.
2. Ji-Zhao Liang, R. K. Y. Li. Rheological properties of glass bead-filled low-density polyethylene composite melts in capillary extrusion // Journal of Applied Polymer Science, 1999, Vol. 73, №6, P. 1451–1456.
3. Симонов-Емельянов И.Д. Построение структур в дисперсно-наполненных полимерах и свойства композиционных материалов / Пластические массы. – 2015, №9–10. – С. 29–36.
4. Чанг Д.Х. Реология в процессах переработки полимеров. Пер. с англ. / под ред. Виноградова Г.В. и Фридмана М.Л. – М.: Химия. – 1979. – 368 с.
5. Дж. Хаппель. Гидродинамика при малых числах Рейнольдса. Пер. с англ. – М.: Мир. – 1976. – 537 с.