

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

Tensile rheological properties of melts of dispersion-filled polymer composites based on polyethylene containing glass microbeads

К.З. ФАМ, П.В. СУРИКОВ

Q.D. PHAM, P.V. SURIKOV

ФГБОУ ВО МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий имени М. В. Ломоносова),
Москва, Россия

MIREA Russian Technological University (Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow, Russia
mitht.plastmassy@yandex.ru

В настоящей статье представлены результаты исследования реологических свойств расплавов дисперсно-наполненных полимерных материалов на основе полиэтилена, содержащего стеклянные микрошарики, проявляемых при растяжении в термостатирующей ванне. Построены зависимости кратности растяжения от времени нагружения, представлены модели, описывающие процессы растяжения и последующей релаксации, получена оценка величины относительной вязкости композиционных материалов.

Ключевые слова: полиэтилен, стеклянные микрошарики, полимерные композиционные материалы, реологические свойства при растяжении, релаксация, относительная вязкость, остаточная деформация

The paper presents the results of the study of rheological properties of melts of dispersion-filled polymer materials based on polyethylene containing glass microbeads manifested under tensile stress in a thermostating bath. The dependences of tensile multiplicity on loading time are plotted, models describing the processes of stretching and subsequent relaxation are presented, the value of relative viscosity of composite materials is obtained.

Keywords: polyethylene, glass microbeads, polymer composite materials, rheological properties under uniaxial tension, relaxation, relative viscosity, permanent deformation

DOI: 10.35164/0554-2901-2022-5-6-16-19

Актуальность работы

Во многих процессах переработки полимеров, например, таких, как пневмовакуумформование или экструзия рукавных пленок, реализуется течение растяжения (элонгационное течение) расплава. Для характеристики способности полимерного материала перерабатываться в пленки и волокна в режиме элонгационного течения была разработана методика оценки величины показателя растяжения расплава (ПРР) [1]. За величину ПРР принимали время достижения полимерным образцом заданной длины при растяжении его с фиксированной постоянной нагрузкой в ванне с термостатирующей жидкостью. Данная методика позволяет объективно оценить в указанном аспекте технологические свойства полимерного материала и провести сравнительный анализ различных марок [2]. Однако для более полного описания явлений, связанных с растяжением расплава, требуется применение математических моделей, которые устанавливают связь между напряжением и деформацией при течении. Корректно построенная модель с экспериментально определенными коэффициентами обеспечивает возможность прогнозирования поведения материалов и оптимизацию процессов их переработки. Одной из задач, решаемых в данной работе, является оценка возможности количественного описания процесса одноосного растяжения полимерного материала при фиксированной нагрузке в ванне с термостатирующей жидкостью. В настоящее время количество работ по изучению течения полимеров при растяжении гораздо больше, чем аналогичных исследований по полимерным композиционным материалам (ПКМ) [3]. Решение задач, связанных с исследованием реологического поведения композиций, является актуальной темой, которая позволяет расширить спектр методов управления их технологическими и эксплуатационными свойствами. Одним из способов решения этой проблемы является

создание ПКМ, наполненных стеклянным дисперсным наполнителем с частицами сферической формы. Данная работа продолжает исследование реологических свойств ПКМ, опубликованное в работе [4].

Как известно, реологические свойства ПКМ связаны с параметрами их структуры, а именно с формой и диаметром частиц, плотностью их упаковки, координационным числом частиц (т.е. количеством касаний одной частицы с другими) и размерами граничного слоя. Если использовать подход решеточных моделей, то существует обобщенный параметр, называемый долей полимерной фазы-матрицы (Θ , об.д.), по которой 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 ($\Theta < 0$) [5]. Θ является одним из важнейших обобщенных параметров структуры систем, его рассчитывают через объемную долю наполнителя (φ) и объемную долю (φ_m), которая соответствует его плотной упаковке. В данной работе рассмотрено реологическое поведение ПКМ, относящихся к первым трем группам.

Объекты исследования

В качестве полимерной матрицы была выбрана литейная марка полиэтилена высокой плотности BorPure MB6561, выпускаемая компанией Borealis AG, Австрия. Этот материал имеет плотность в твердом состоянии 0,955 кг/м³. Показатель текучести расплава, измеренный при температуре 190°C и нагрузке 2,16 кг, составил 1,5 г/10 мин.

В качестве наполнителя использованы стеклянные микрошарики марки ШСО-30, выпускаемые ЗАО «Русстек», Россия, по ТУ 5951-015-00204949-97. ШСО-30 представляют собой твердые

частицы сферической формы со средним диаметром 30 мкм, истинной плотностью (ГОСТ 18995.1-73) 2400 кг/м³ и насыпной плотностью (ГОСТ 11035.1-93) 1370 кг/м³. Максимальная объемная доля наполнителя, определяемая при его уплотнении, составила 0,63 об.д.

Приготовление композиций

Композиции на основе полиэтилена высокой плотности со стеклянными наполнителями получали на плаграфе BRABENDER с рабочей камерой объемом 52 см³ при температуре 210°C. Полиэтиленовые гранулы загружали в нагретую камеру. После их полного расплавления в камеру постепенно добавляли микрошарики. Компоненты перемешивали вращающиеся фигурные роторы. Внутри камеры формировали ПКМ с высокой гомогенностью за счет большой реализуемой величины сдвига. После 10 минут смешения композиции извлекали из камеры и разрезали на гранулы с частицами размером не более 3 мм. Из полученных материалов были приготовлены образцы для испытаний, имеющие вид цилиндрических прутков со средним диаметром 2,4 мм и длиной 70 мм.

Готовые композиции имели следующие составы: $\phi = 0,05$ об.д. (разбавленная система); $\phi = 0,1$ об.д. (низконаполненная система); $\phi = 0,2, 0,3$ и $0,4$ об.д., (средненаполненные системы) и $\phi = 0,5$ об.д. (что соответствует области перехода между средненаполненной и высоконаполненной системами).

Оборудование и методы исследования

Одним из методов исследования реологических свойств полимерных материалов является испытание на растяжение и релаксацию в термостатирующей ванне, заполненной термостойкой жидкостью. Преимущество такого метода заключается в его простоте и доступности. При проведении испытаний нагретая кремнийорганическая жидкость обеспечивает стабильность и равномерность температуры образцов. Однако есть и недостатки – отсутствие режимов постоянного продольного напряжения и постоянной скорости растяжения. На рис. 1 показана схема установки для проведения экспериментов. Образец (1), цилиндрической формы, закреплен двумя стальными колпачками на концах. При проведении испытаний держатели (2) и (3) обеспечивали затопленное в термостатирующей жидкости состояние образца. Температуру термостатирующей жидкости контролировали система управляющего блока (5), термопары (7), мешалки (6) и электронагреватель (8). Все эксперименты были проведены в режиме постоянной силы растяжения с нагрузкой (4), изменение длины образца по времени фиксировали с помощью линейки. После достижения определенной величины растяжения образец разрезали и измеряли зависимость длины образца от времени до практически полного завершения процесса релаксации при свободном сокращении.

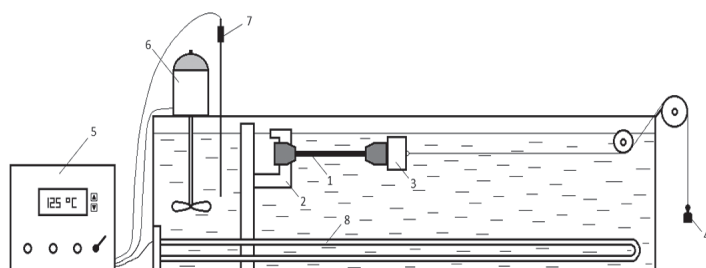


Рис. 1. Схема установки для исследования процесса растяжения и релаксации.

Результаты и их обсуждения

Реологическое поведение ПЭ марки BorPure MB6561 и стеклонаполненных ПКМ на его основе исследовали при температуре 125°C. Процесс растяжения полимерных расплавов может быть описан временной зависимостью деформации Генки, определяемой как:

$$\varepsilon(t) = \ln(l/l_0) \quad (1)$$

где l_0 и l – первоначальная длина и длина образца в момент времени t соответственно.

На рис. 2 приведены кривые зависимости деформации Генки от времени (кривые ползучести и релаксации) полиэтилена и композиции на его основе, наполненной стеклянными микрошариками с содержанием $\phi = 0,2$ об.д.

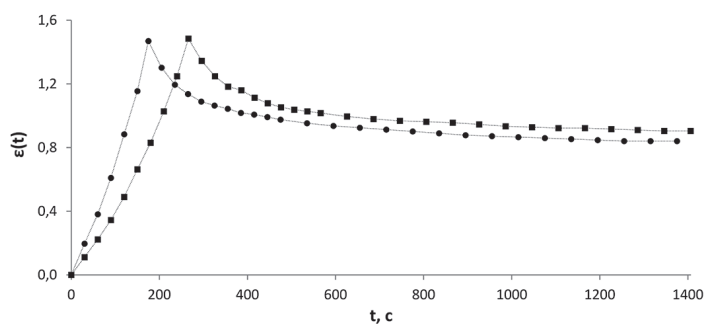


Рис. 2. Кривые растяжения и релаксации ПЭ и его композиции, содержащей стеклянные микрошарики. ● – $\phi = 0$ об.д., ■ – $\phi = 0,2$ об.д.

Как видно из рис. 2, при растяжении длина образцов с течением времени увеличивается, причем для наполненного микрошариками ПЭШО-30 полиэтилена достижение ее максимально возможного в условиях эксперимента значения требует более длительного времени, что связано с влиянием стеклянных частиц на вязкость ПКМ. Кроме того, обе кривые ползучести изгибаются в сторону более высоких деформаций, что показывает увеличение скорости деформирования от времени нагружения. Если образцы не разгружать, а продолжать растягивать, то через некоторое время у них образуется «шейка», и они быстро разрушаются.

Экспериментальные данные показывают, что при одноосном растяжении образцов с фиксированным усилием растяжения такие параметры, как напряжение и скорость деформации, не являются постоянными величинами, а нелинейно возрастают с увеличением времени растяжения. Это не позволяет напрямую оценить величины продольной вязкости исследованных композиций. Описание подобных нелинейных зависимостей, характерных для вязкоупругих жидкостей, каковыми являются полимерные жидкости, требует привлечения достаточно сложных реологических моделей. Одним из приемлемых вариантов является подход, разработанный М. Вагнером [6], который позволяет учесть наличие упругого потенциала, реализуемого при деформации. В случае одноосного растяжения расплавов полимерных материалов при постоянной величине приложенной силы зависимость напряжения от скорости растяжения может быть аппроксимирована степенной зависимостью [7]:

$$\sigma(t) = \mu \left[\frac{d\varepsilon(t)}{dt} \right]^\beta \quad (2)$$

где $\sigma(t)$ – напряжение растяжения; μ – коэффициент, характеризующий текучесть материала; β – степенной показатель.

Для процесса растяжения образцов при постоянной приложенной силе F_0 напряжение растяжения связано прямо пропорциональной зависимостью с относительным удлинением:

$$\sigma(t) = \sigma_0 \frac{l}{l_0} = \sigma_0 e^{\varepsilon(t)} \quad (3)$$

где σ_0 – начальное напряжение растяжения, равное F_0/S_0 , S_0 – площадь поперечного сечения образцов до растяжения.

Деформация при постоянной нагрузке растяжения в рамках модели Вагнера связана со временем растяжения образца зависимостью [8]:

$$\varepsilon(t) = -\beta \ln \left[1 - \frac{t}{t_\infty} \right] \quad (4)$$

где t_∞ – время достижения бесконечного удлинения или нулевого поперечного сечения.

Параметр t_∞ связан непосредственно с величиной коэффициента текучести, входящего в степенную зависимость:

$$t_\infty = \beta \left(\frac{\mu}{\sigma_0} \right)^{\frac{1}{\beta}} \quad (5)$$

Представленные соотношения позволяют по экспериментальным данным оценить параметры, входящие в степенную модель.

На рис. 3 представлены экспериментальные данные, полученные для полиэтилена и его композиций, и приведены кривые, построенные в соответствии со степенной моделью. Параметры степенной зависимости оценивали методом нелинейной регрессии.

Из данных, представленных на рис. 3, видно, что полученные экспериментальные значения зависимости деформации Генки от времени растяжения хорошо согласуются с расчетными величинами.

Коэффициент текучести μ зависит от содержания стеклянных наполнителей и при увеличении ϕ от 0 до 0,5 об.д. снижается почти в 10 раз ($\lg \mu$ изменяется от 7,30 до 6,29). Степенной показатель β с увеличением содержания наполнителя также практически линейно снижается. Для полиэтилена он равен 1,89; в случае ПКМ с $\phi = 0,3$ об.д. β снижается до 1,35; а для ПКМ с $\phi = 0,5$ об.д. он равен 1,10. Поскольку показатель степени в законе течения превышает 1, то для течения при растяжении композиций в условиях, при которых проводили эксперимент, характерно возрастание величины эффективной продольной вязкости по мере развития процесса растяжения [9].

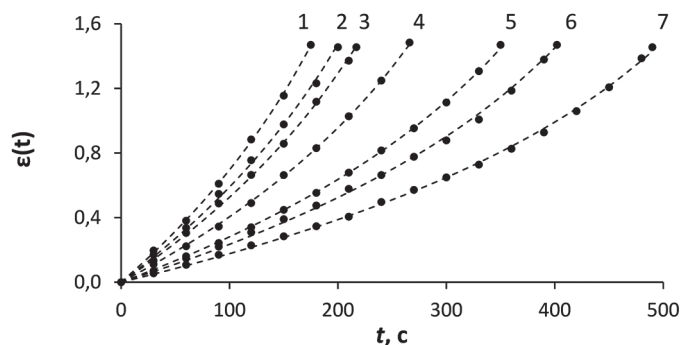


Рис. 3. Временные зависимости деформации и кривые степенной модели (пунктирные линии) для ПЭ и его композиций, содержащих стеклянные микрошарики. 1 – $\phi = 0$ об.д.; 2 – $\phi = 0,05$ об.д.; 3 – $\phi = 0,1$ об.д.; 4 – $\phi = 0,2$ об.д.; 5 – $\phi = 0,3$ об.д.; 6 – $\phi = 0,4$ об.д.; 7 – $\phi = 0,5$ об.д.

На рис. 4 представлены зависимости «напряжение растяжения – скорость деформации» исследуемых материалов.

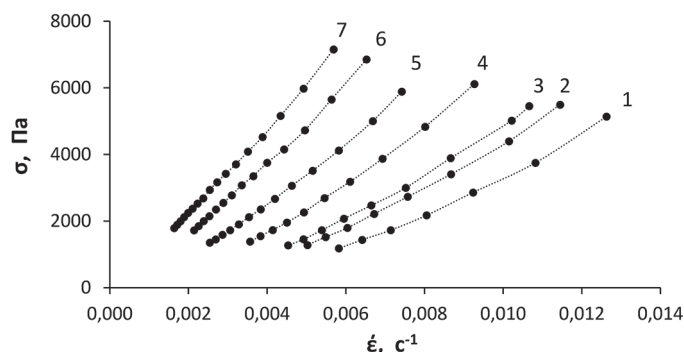


Рис. 4. Зависимость напряжения растяжения от скорости деформации ПЭ и его композиций. 1 – $\phi = 0$ об.д.; 2 – $\phi = 0,05$ об.д.; 3 – $\phi = 0,1$ об.д.; 4 – $\phi = 0,2$ об.д.; 5 – $\phi = 0,3$ об.д.; 6 – $\phi = 0,4$ об.д.; 7 – $\phi = 0,5$ об.д.

Из указанных графиков видно, что растяжение образцов ПКМ с различным содержанием микрошариков при постоянном приложенном усилии проходило в различных диапазонах скоростей деформации и соответствует различным диапазонам длительности проведения эксперимента. Например, для полиэтилена $\dot{\epsilon} = 0,006 \div 0,013 \text{ с}^{-1}$ (~ 3 мин.), а для композиции с $\phi = 0,5$ об.д. $\dot{\epsilon} = 0,002 \div 0,006 \text{ с}^{-1}$ (~ 8 мин.). Таким образом, степенной показатель модели, описывающей кривые растяжения, в отличие от степенной модели, описывающей сдвиговое течение исследованных расплавов композиций [4], сильно зависит от диапазона скоростей деформирования и времени проведения эксперимента.

Результаты эксперимента по растяжению расплавов показывают, что у ПЭ и его композиций проявляется т.н. «деформационное упрочнение». При деформационном упрочнении наблюдается интенсивное нарастание продольной вязкости при растяжении с увеличением длительности (или скорости) деформирования [3, 10]. При переработке полимеров методами, при которых реализуется растяжение материала, деформационное упрочнение позволяет повысить устойчивость процесса. Увеличение вязкости с ростом деформации приводит к более высокому сопротивлению растягивающему потоку и снижению величины неравномерности распределения деформации. В итоге формируются изделия (волокна, пленки) с равномерной толщиной и более точным соответствием заданному размеру.

Несмотря на то, что наблюдаемый процесс растяжения расплавов не выходит на стационарный режим и определяется, в основном, вязкоупругими свойствами, можно, формально рассматривая

их в качестве вязких жидкостей, дать оценку величин эффективной вязкости.

На рис. 5 приведены зависимости продольной вязкости исследованных композиций от напряжения растяжения.

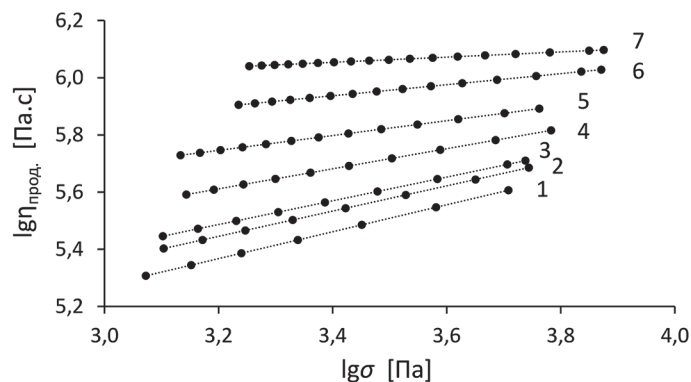


Рис. 5. Зависимость продольной вязкости от напряжения растяжения для композиций ПЭ и стеклянных микрошариков. 1 – $\phi = 0$ об.д.; 2 – $\phi = 0,05$ об.д.; 3 – $\phi = 0,1$ об.д.; 4 – $\phi = 0,2$ об.д.; 5 – $\phi = 0,3$ об.д.; 6 – $\phi = 0,4$ об.д.; 7 – $\phi = 0,5$ об.д.

Как видно из рис. 5, для ПКМ с различными концентрациями стеклянных частиц продольная вязкость увеличивается с повышением напряжения растяжения. При этом зависимости $\lg \eta_{\text{прод.}}$ от $\lg \sigma$ при различных степенях наполнения являются прямолинейными, что дает возможность выделить влияние объемной доли наполнителя при заданном постоянном напряжении растяжения.

На рис. 6 приведены графики зависимости натурального логарифма относительной продольной вязкости композиций от объемной доли стеклянных наполнителей при различных напряжениях растяжения. Указанные графики зависимостей $\ln \eta_{\text{прод.}}$ от содержания наполнителя подтверждают возможность адекватного описания их экспоненциальной моделью Аррениуса [11]:

$$\eta_{\text{отн}} = e^{K \cdot \phi} \quad (6)$$

где K является угловым коэффициентом для прямых, аппроксимирующих зависимость $\ln \eta_{\text{отн}} - \phi$.

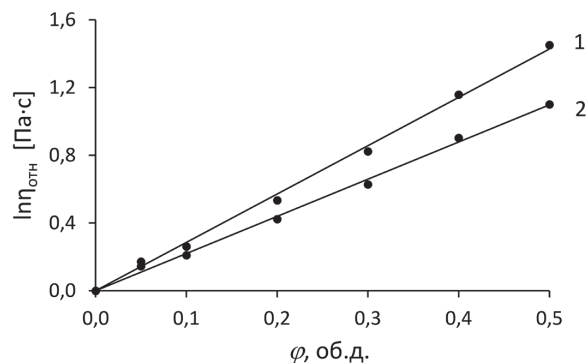


Рис. 6. Зависимость относительной продольной вязкости ПКМ от содержания наполнителя при $\sigma = 2 \text{ кПа}$ (1) и 5 кПа (2).

Как видно из рис. 6, для случая течения при растяжении угловой коэффициент K модели Аррениуса при возрастании напряжения растяжения снижается. В интервале $\sigma = 2 \div 5 \text{ кПа}$ зависимость $K - \lg \sigma$ хорошо описывается прямой $K = a \lg \sigma + b$ с коэффициентами $a = -1,648$ и $b = 8,295$.

Таким образом, зависимость относительной продольной вязкости ПКМ на основе ПЭ с наполнителем ШСО-30 при постоянных напряжениях растяжения, так же, как для сдвигового течения, адекватно описывается экспоненциальной моделью с коэффициентом, являющимся функцией напряжения – $f(\sigma)$.

Представленные на рис. 2 зависимости имеют участки, полученные в процессе свободного сокращения образцов. На первом этапе сокращения протекает с высокой скоростью и длина образцов быстро уменьшается. Далее процесс сокращения замедляется и через ~ 20 мин. практически полностью завершается. Конечная длина образцов определяет величину остаточной деформации.

На рис. 7 представлены результаты эксперимента по релаксации растянутых образцов при разных содержаниях стеклянных микрошариков.

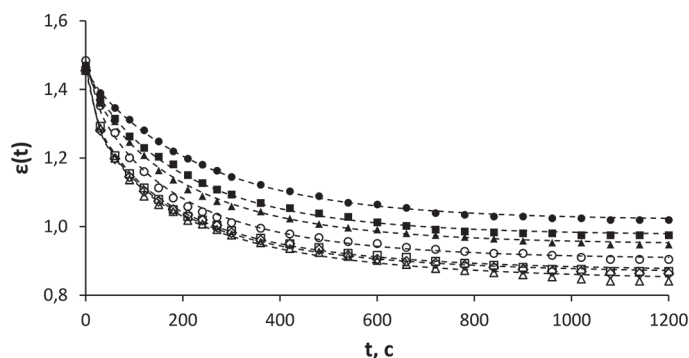


Рис. 7. Данные процесса релаксации композиций ПЭ, содержащих стеклянные микрошарики и расчетные кривые модели Кольрауша (пунктирные линии). Δ – $\phi = 0$ об.д.; $\diamond$ – $\phi = 0,05$ об.д.; $\square$ – $\phi = 0,1$ об.д.; $\circ$ – $\phi = 0,2$ об.д.; $\blacktriangle$ – $\phi = 0,3$ об.д.; $\blacksquare$ – $\phi = 0,4$ об.д.; $\bullet$ – $\phi = 0,5$ об.д.

Анализ набора экспериментальных данных, полученных при исследовании процесса свободного сокращения образцов материалов после растяжения, позволил сделать заключение, что для описания релаксации деформации целесообразно использовать модель Кольрауша [12] в виде:

$$\frac{\lambda(t) - \lambda_{\infty}}{\lambda_{\max} - \lambda_{\infty}} = e^{-\left(\frac{t}{\tau}\right)^{\alpha}} \quad (7)$$

где $\lambda = l/l_0$; $\lambda_{\max}$ – максимальная деформация; λ_{∞} – остаточная деформация; t – время от момента начала сокращения; τ – время релаксации; α – степенной показатель.

Учитывая, что $\epsilon = \ln \lambda$, из уравнения (5) получаем:

$$\epsilon(t) = \ln \left[\lambda_k e^{-\left(\frac{t}{\tau}\right)^{\alpha}} + \lambda_{\infty} \right] \quad (8)$$

где $\lambda_k = \lambda_{\max} - \lambda_{\infty}$.

На рис. 7 в виде линий представлены расчетные зависимости, построенные по модели Кольрауша. Как видно из рисунка, экспериментальные данные по релаксации деформации ПКМ на основе полиэтилена с наполнителем ШСО-30 хорошо описываются моделью Кольрауша в течение всего процесса свободного сокращения. При повышении ϕ от 0 до 0,5 об.д. значения τ увеличиваются почти в 2 раза (от 109 до 204 с), а α возрастает от 0,60 до 0,88. Это связано с тем, что введение в полиэтилен частиц ШСО-30 приводит к росту вязкости материала и повышению времени достижения максимальной длины экспериментальных образцов. Увеличение продолжительности процесса релаксации при растяжении приводит к возрастанию необратимой остаточной деформации. Как видно из данных, представленных на рис. 8, образцы высоконаполненных композиций после разгрузки имеют большую остаточную деформацию.

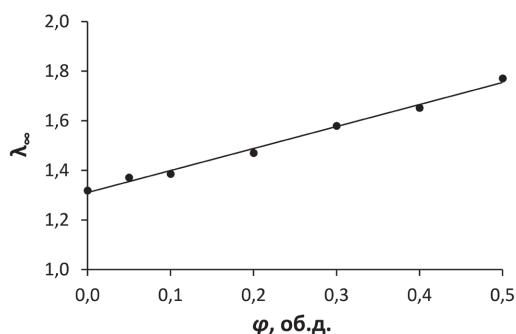


Рис. 8. Зависимость остаточной деформации от содержания наполнителя.

С увеличением ϕ от 0 до 0,5 об.д. величина λ_{∞} возрастает от 1,32 до 1,77 и в исследованном интервале содержания наполнителя может быть представлена в виде линейной зависимости.

Выводы

На основе методики исследования реологических свойств полимерных материалов при растяжении с постоянным усилием в ванне с термостатирующей жидкостью проведено исследование реологического поведения полиэтилена высокой плотности и его композиций со стеклянными наполнителями.

Показано, что процесс одноосного растяжения (ползучести) полиэтилена и его композиций может быть адекватно описан в рамках модели Вагнера с применением степенной аппроксимации зависимости «напряжение растяжения – скорость растяжения».

По результатам исследования реологического поведения ПКМ на основе полиэтилена и стеклянных микрошариков установлено, что зависимость эффективного значения относительной продольной вязкости от содержания наполнителя адекватно описывается экспоненциальной моделью Аррениуса. Продемонстрирована возможность учета влияния напряжения растяжения в обобщающей зависимости эффективной продольной вязкости ПКМ от содержания наполнителя.

Показано, что процесс свободного сокращения образцов (релаксации деформации) после растяжения адекватно описывает модель Кольрауша.

Литература

1. Fridman M.L., Sevruck V.D. Extension of molten polymers. // *Advances in Polymer Science*, 1990. v. 93, P. 1–40.
2. Сабсай О.Ю., Чалая Н.М. Технологические свойства термопластов (обзор) // *Пластические массы*. – 1992, №1. – С. 5–13.
3. Münstedt H. Extensional Rheology and Processing of Polymeric Materials // *International Polymer Processing*, 2018, Vol.3, N5, p. 594–618.
4. Фам К.З., Суриков П.В. Реологические свойства дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов на основе полиэтилена, содержащего стеклянные микрошарики // *Пластические массы*. – 2021, № 7–8. – С. 35–38.
5. Симонов-Емельянов И.Д. Построение структур в дисперсно-наполненных полимерах и свойства композиционных материалов // *Пластические массы*. – 2015. – №9–10. – С. 29–36.
6. Малкин А.Я., Исаев А.И. Реология: концепции, методы, приложения. Пер. с англ. – СПб.: Профессия. – 2007. – 560 с.
7. Wagner M.H. Elongational behaviour of polymer melts in constant elongation-rate, constant tensile stress, and constant tensile force experiments // *Rheologica Acta*, – 1979. – Vol. 18, N6. – P. 681–692.
8. Raible T., Stephenson S.E., Meissner J., Wagner M.H. Constant force elongation flow of low-density polyethylene melt – experiment and theory // *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*. – 1982. – Vol. 11, N3–4. – P. 239–256.
9. Wagner M.H., Rolon-Garrido V.H. Constant force elongation flow of polymer melts: Experiment and modelling / *Journal of Rheology*. – 2012. – Vol. 56, N5. – P. 1279–1297.
10. Реология термопластичных полимеров / Intertech Corp. // *Пластические массы*. – 2020, №1–2. – С. 57–63.
11. Дж. Хаппель. Гидродинамика при малых числах Рейнольдса. Пер. с англ. – М.: Мир. – 1976. – 537 с.
12. Аскадский А.А. Деформация полимеров. – М.: Химия. – 1973. – 448 с.