

Реологические свойства полимерных материалов с разными типами структур на основе сэвилена и органического наполнителя

Rheological properties of polymer materials with different types of structures based on EVA and organic filler

Ч.Н. НГУЕН, И.Д. СИМОНОВ-ЕМЕЛЬЯНОВ, А.А. ПЫХТИН

TR.N. NGUYEN, I.D. SIMONOV-EMEL'YANOV, A.A. PIHTIN

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

“MIREA – Russian Technological University” (Institute of Fine Chemical Technologies named after M.V. Lomonosov), Moscow, Russia

nanocntpolimer@gmail.com

Проведены исследования по влиянию структуры дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов (ДНПКМ) на основе сэвилена (СЭВА) марки 11306–075 и порошка из рисовой соломы (ПРС) с диаметром частиц 250 мкм на комплекс реологических свойств.

Впервые определена количественная связь обобщенных параметров, типа структуры и решеток с реологическими свойствами дисперсных систем на основе СЭВА + ПРС. Установлено, что при переработке ДНПКМ с типом структуры РС, ННС и СНС-1 традиционными методами (экструзия, литье под давлением и т.д.) практически не возникает технологических сложностей. Системы с типом структуры СНС-2 и ВНС обладают повышенной по сравнению с сэвиленом вязкостью (~ в 7–15 раз), и в связи с этим их переработка традиционными методами практически невозможна.

Предложенный подход позволяет проектировать составы ДНПКМ с регулируемыми параметрами структуры и комплексом свойств, а также выбирать методы и технологические параметры переработки их в изделия с заданными формой, конфигурацией и размерами.

Ключевые слова: дисперсные системы, реологические свойства, сополимер этилена с винилацетатом, порошок рисовой соломы, структура

A study on the effect of the structure of disperse-filled polymer composite materials (DFPCM) based on EVA grade 11306-075 and rice straw powder (RSP) with a particle diameter of 250 μm on the complex of rheological properties has been carried out.

For the first time, a quantitative relationship of generalized parameters, type of structure and lattices with the rheological properties of dispersed systems based on EVA + RSP has been determined. It has been established that during the processing of DFPCM with the DS, LFS, and MFS-1 structure types by traditional methods (extrusion, injection molding, etc.), there are practically no technological difficulties. Systems with the type of structure MFS-2 and HFS have an increased viscosity (~7–15 times) in comparison with unfilled EVA; therefore, they cannot be processed.

The results of the experiments and the approach developed in this work makes it possible to design DFPCM compositions with adjustable structural parameters and a set of properties, as well as to choose methods and technological parameters for processing them into products with a given shape, configuration, and dimensions.

Keywords: disperse systems, rheological properties, ethylene-vinyl acetate copolymer, rice straw powder, structure

DOI: 10.35164/0554-2901-2023-3-4-5-8

Дисперсно-наполненные полимерные композиционные материалы (ДНПКМ) широко применяются в различных отраслях народного хозяйства [1–4]. С целью обеспечения экологической безопасности и охраны природы отходы сельского хозяйства в виде дробленной рисовой соломы широко используются в качестве дисперсных наполнителей при создании полимерных композиционных материалов [5–9].

В работе [10] рассмотрены теоретические основы и разработана технология получения высоконаполненных полимерных композиционных материалов на основе поливинилацетата (ПВА) и деформирующегося под высоким давлением (до ~500 МПа) наполнителя – порошка рисовой соломы (ПРС). Показано, что частицы ПРС под высоким давлением (более ~120 МПа) деформируются, и в дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалах (ДНПКМ) можно достичь максимального содержания дисперсного наполнителя (параметр φ_m) – до ~90 об.% и практически решить проблему утилизации отходов сельского хозяйства в виде рисовой соломы.

Однако такие высоконаполненные полимерные материалы характеризуются высокой вязкостью, практически не текут и могут

перерабатываться только методами прессования, или штрэнг-прессования, или пресс-литья, что существенно ограничивает номенклатуру изделий и область их применения.

Как было показано в работе [10], согласно кривой уплотнения ПРС под давлением, на практике можно получать наполненные системы с различными типами дисперсной структуры: разбавленные (РС), низконаполненные (ННС), средненаполненные (СНС, до предела текучести – СНС-1 и с пределом текучести – СНС-2) и высоконаполненные (ВНС) системы. В этом случае ДНПКМ получают и перерабатывают традиционными методами (литья, экструзии и т.д.), причем параметр φ_m не является функцией давления, а частицы ПРС не деформируются.

В зависимости от максимальной упаковки частиц (параметр φ_m) содержание наполнителя в ДНПКМ с разными типами структур будет изменяться, что позволяет варьировать вязкость наполненных систем в достаточно большом диапазоне [11] и расширяет возможности их переработки в изделия различной формы и назначения.

Целью данной работы является изучение реологических свойств ДНПКМ с разными типами структур на основе сополимера этилена

с винилацетатом и ПРС при различных температурах, напряжениях и скоростях сдвига.

В качестве полимерной матрицы был выбран сополимер этилена с винилацетатом марки СЭВА 11306–075 (ПАО «Казаньоргсинтез», Россия) с массовой долей винилацетата $\omega_{\text{ВА}} = 10\text{--}14$, плотностью $\rho_{\text{СЭВА}} = 0,93 \text{ г/см}^3$, температурой плавления $T_{\text{пл}} = 80\text{--}95^\circ\text{C}$ и показателем текучести расплава ПТР = 5,0–10,0 г/10 мин.

Дисперсный наполнитель представляет фракцию ПРС со средним диаметром частиц $d_{\text{ср}} \approx 250 \text{ мкм}$ и истинной плотностью $\rho_{\text{ПРС}} = 1,50 \text{ г/см}^3$.

Для проектирования составов ДНПКМ с заданным типом структуры по кривой уплотнения ПРС определяли параметр ϕ_m , который составляет $\phi_m = 0,45$ об.д. и не зависит от давления (до ~25 МПа).

Содержание ПРС в ДНПКМ с разными типами структур рассчитывали по формуле:

$$\phi_n = (1 - \theta) \phi_m, \text{ об.д.} \quad (1)$$

где: ϕ_n – объёмная доля ПРС в ДНПКМ, об.д.; $\phi_m = 0,45$ – максимальная объёмная доля ПРС в ДНПКМ, об.д.; θ – доля полимерной фазы-матрицы (связующее) для формирования прослойки между частицами наполнителя.

Обобщенный параметр (θ) для различных типов структур ДНПКМ рассчитывали по формуле, приведенной в работе [12], а тип решетки определяли по данным работы [13].

Составы ДНПКМ на основе СЭВА+ПРС с разным типом дисперсной структуры приведены ниже: РС с содержанием ПРС $\phi_n = 0,045$ об.д.; ННС с $\phi_n = 0,11$ об.д.; СНС-1 с $\phi_n = 0,18$ об.д.; СНС-2 с $\phi_n = 0,25$ об.д.; ВНС $\phi_n = 0,36$ и $0,40$ об.д.

В таблице 1 представлены данные по составам, обобщенным параметрам структуры и типам решеток для ДНПКМ на основе СЭВА + ПРС с различными типами дисперсной структуры.

Таблица 1. Параметры и тип структуры, тип решетки и составы ДНПКМ.

№ п/п	Тип структуры ДНПКМ	Обобщенный параметр структуры (θ), об.д.	Содержание ПРС (ϕ_n), об.д.	Параметр решетки		Тип решетки
				Z	$k_{\text{уп}}$	
1	РС	0,90	0,045	≤ 1	$\leq 0,076$	ГР
2	ННС	0,75	0,11	2	0,16	БК
3	СНС-1	0,60	0,18	3	0,255	ТР
4	СНС-2	0,45	0,25	4	0,34	ТР
5	СНС-2	0,25	0,3	5	0,43	ТР
6	ВНС	0,20	0,36	6	0,52	КР
7	ВНС	0,11	0,4	6	0,52	КР

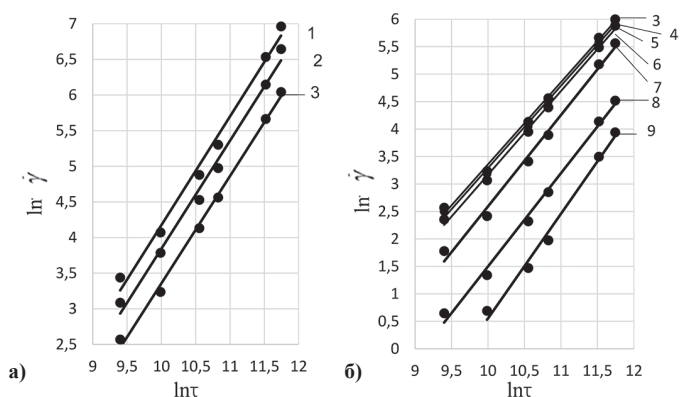


Рис. 1. Кривые течения СЭВА (а) при 200°C (1), 180 (2) и 160°C (3) и ДНПКМ (б) при $T = 160^\circ\text{C}$ с разными значениями обобщенного параметра θ и типом структуры: 4 – РС с $\theta = 0,90$ об.д.; 5 – ННС с $\theta = 0,75$ об.д.; 6 – СНС-1 с $\theta = 0,60$ об.д.; 7 – СНС-2 с $\theta = 0,45$ об.д.; 8 – ВНС с $\theta = 0,20$ об.д. и $\theta = 0,11$ об.д.

ДНПКМ на основе СЭВА + ПРС разных составов получали в смесителе Brabender при 160°C и скорости вращения роторов 60 об/мин в течение 10 минут.

Для СЭВА и всех полученных составов ДНПКМ были определены на приборе ИИРТ 5М и вискозиметре Dynisco LCR 7001 значения вязкости в широкой области скоростей и напряжений сдвига при 160–200°C.

На рис. 1 приведены кривые течения СЭВА и ДНПКМ составов СЭВА + ПРС при разных температурах и напряжениях сдвига.

По полученным данным для СЭВА и ДНПКМ были построены кривые течения (рис. 1 а, б) и зависимость вязкости от напряжения сдвига при разных температурах в логарифмических координатах (рис. 2 а, б).

При напряжении сдвига менее $\tau \leq 17 \text{ кПа}$ расплав СЭВА проявляет свойства ньютоновской жидкости, и значение вязкости не зависит от напряжения сдвига. При напряжении сдвига $\tau \geq 17 \text{ кПа}$ вязкость полимерной матрицы СЭВА снижается с увеличением напряжения сдвига, и расплав СЭВА проявляет свойства псевдопластичной жидкости.

Энергия активации вязкого течения для СЭВА марки 11306–075 составила $E_{\text{ак}} = 35,55 \text{ кДж/моль}$, что хорошо совпадает с данными работы [11].

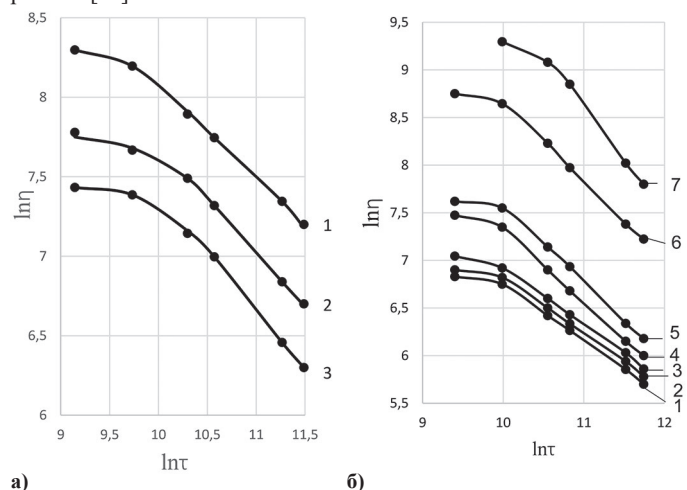


Рис. 2. Зависимость вязкости СЭВА (а) при 160°C (1), 180°C (2), 200°C (3) и ДНПКМ (б) при $T = 160^\circ\text{C}$ с разными значениями обобщенного параметра θ и типом структуры от напряжения сдвига в логарифмических координатах. 1 – $\theta = 1,00$ об.д.; 2 – РС $\theta = 0,90$ об.д.; 3 – ННС $\theta = 0,75$ об.д.; 4 – СНС-1 $\theta = 0,60$ об.д.; 5 – СНС-2 $\theta = 0,45$ об.д.; 6 – ВНС $\theta = 0,20$ об.д.; 7 – ВНС $\theta = 0,11$ об.д.

При низких напряжениях сдвига ($\tau \leq 22 \text{ кПа}$) ДНПКМ на основе СЭВА + ПРС течет как ньютоновская жидкость.

Из рис. 2 видно, что в области ньютоновского течения наблюдается два скачка вязкости ДНПКМ: первый – при переходе от ННС с $\theta = 0,75$ к СНС-1 с $\theta = 0,60$ об.д. и второй – от СНС-2 с $\theta = 0,45$ к ВНС с $\theta = 0,20$ об.д., что связано с увеличением числа контактов дисперсных частиц и формированием из них тетраэдрической и кубической решеток в полимерном связующем.

С увеличением напряжения сдвига ($\tau \geq 22 \text{ кПа}$) ДНПКМ представляет собой псевдопластичную жидкость, и вязкость снижается с увеличением напряжения сдвига.

На рис. 3 а, б приведены зависимости вязкости ДНПКМ при 160°C при фиксированных значениях напряжения сдвига от содержания наполнителя и обобщенного параметра структуры θ .

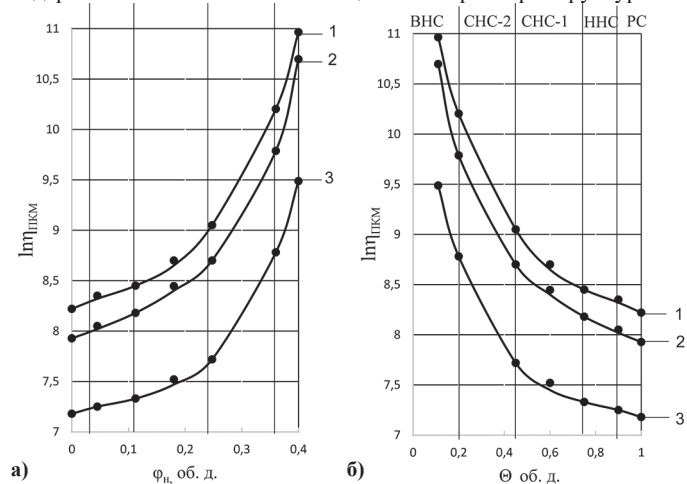


Рис. 3. Зависимости вязкости ДНПКМ от содержания ПРС ϕ_n (а) и обобщенного параметра θ (б) при разных значениях напряжений сдвига: 17 кПа (1); 30 кПа (2); 98 кПа (3).

В традиционных координатах $\eta = f(\varphi_n)$ с увеличением содержания наполнителя вязкость ДНПКМ возрастает (рис. 3а), однако судить о зависимости вязкости от типа дисперсной структуры не представляется возможным.

Такая возможность появляется при построении зависимости вязкости ДНПКМ от обобщенного параметра структуры Θ [11, 13].

В таблице 1 приведены данные по обобщенным параметрам, типам (РС, ННС, СНС-1, СНС-2, ВНС) структуры ДНПКМ и параметрам (Z , $k_{уп}$) и типам решеток (ГР, БК, ТР и КР), построенных из частиц дисперсного наполнителя в полимерном связующем. Это позволило связать полученные результаты по вязкостным характеристикам ДНПКМ с обобщенным параметром и типом дисперсной структуры и решеток (гипотетическая решетка – ГР, бесконечный кластер – БК, тетраэдрическая решетка – ТР и кубическая решетка – КР).

Показано, что формирование из жестких частиц дисперсного наполнителя различных типов решеток (ТР и КР) сопровождается существенным ростом вязкости расплавов ДНПКМ.

На рис. 4 приведена зависимость относительной вязкости расплавов ДНПКМ при постоянном напряжении сдвига (30 кПа) для разных типов структуры от обобщенного параметра Θ .

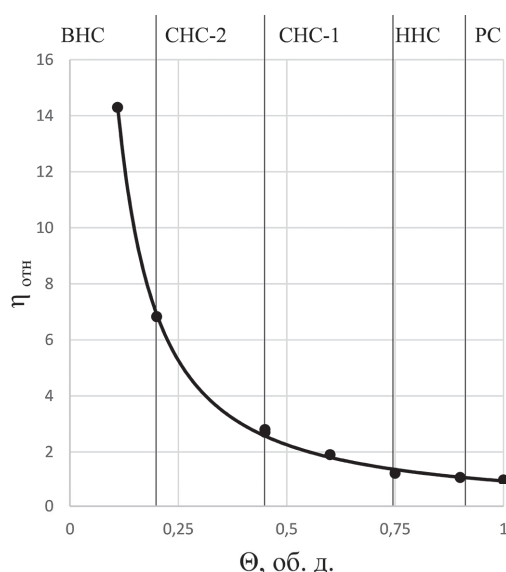


Рис. 4. Зависимость относительной вязкости расплавов ДНПКМ при 160°C и $\tau = 30$ кПа от обобщенного параметра Θ .

Установлено, что для РС с $0,99 \geq \Theta \geq 0,90$ об. д., $Z \leq 1$ и $k_{уп} \leq 0,076$ и ННС с $0,90 \geq \Theta \geq 0,75$ об. д. $Z = 1-2$ и $k_{уп} = 0,076$ (переход структуры от ГР к БК) вязкость расплава возрастает в $\sim 1,1-1,5$ раза по отношению к вязкости сэвилена (рис. 4). ДНПКМ со структурой РС и ННС можно перерабатывать традиционными методами, как и расплавы полимеров, т.к. повышение вязкости расплава при введении дисперсного наполнителя практически не оказывает существенного влияния на технологические параметры процесса переработки или их можно компенсировать незначительным повышением температуры на 5–10°C.

В средненаполненных системах СНС с $0,75 \geq \Theta \geq 0,20$ об. д., $Z = 3-5$ и $k_{уп} = 0,255-0,43$ (переход структуры от БК к ТР) формируются два различных типа структуры в ДНПКМ:

- до предела текучести – СНС-1 с $0,75 \geq \Theta \geq 0,45$ об. д., $Z = 3-4$ и $k_{уп} = 0,255-0,34$ и вязкостью в $\sim 1,5-2,5$ раза выше вязкости сэвилена; - с пределом текучести – СНС-2 с $0,45 \geq \Theta \geq 0,2$ об. д. с $Z = 4-5$ и $k_{уп} = 0,34-0,43$ и вязкостью в $\sim 2,5-7,0$ раз выше вязкости сэвилена.

Переработка ДНПКМ с типом структуры СНС-1 возможна традиционными методами при повышении температуры на $\sim 15^\circ\text{C}$ и более, с учетом времени термостабильности расплава полимера, как показано в работе [11].

Предел текучести у ДНПКМ появляется при $\Theta \leq 0,45$ и $Z \geq 4$, когда первая тетраэдрическая структура в объеме полимерного связующего (матрицы) создает квазинепрерывный каркас из дисперсных частиц наполнителя, что сопровождается резким ростом вязкости в ~ 7 раз.

Для типа структуры СНС-2 (с пределом текучести) при переработке необходимо повышать давление и температуру расплава

одновременно, практически до предельных значений, с учетом конструкции изделия и возможностей оборудования.

В этом случае при проектировании составов ДНПКМ следует использовать различные реологические и технологические добавки.

В области высоконаполненных систем ВНС с $0,20 \geq \Theta \geq 0,0$ об. д., $Z = 6-8$ и $k_{уп} = 0,52-0,68$ (переход структуры от ТР к КР) вязкость ДНПКМ в $\sim 7-15$ раз выше сэвилена.

Компенсировать такое повышение вязкости (в ~ 15 раз) расплава ДНПКМ в результате изменения только параметров процесса переработки не удастся, и необходимо, как правило, выбирать другой метод формования изделий – прессование, штранг-прессование, пресс-литье с высокими давлениями переработки.

Заключение

Впервые установлена количественная связь обобщенных параметров, типа структуры и решеток в ДНПКМ с реологическими характеристиками систем на основе СЭВА + ПРС.

Установлено, что для ДНПКМ с дисперсными структурами типа РС, ННС и СНС-1 практически не возникает трудностей при их переработке традиционными методами (экструзия, литье под давлением и т.д.).

Для ДНПКМ с дисперсными структурами типа СНС-2 и ВНС вязкость систем резко возрастает (в $\sim 7-15$ раз) и получить изделия традиционными методами практически не удастся.

Полученные результаты позволяют направленно проектировать составы ДНПКМ на основе СЭВА + ПРС с заданным типом дисперсной структуры и решеток по разработанному алгоритму, выбирать метод и режимы переработки при получении изделий различной формы, конфигурации и типоразмера.

Представленные экспериментальные данные имеют фундаментальный характер и могут быть использованы при проектировании составов ДНПКМ с различными типами дисперсной структуры, термопластичными полимерными матрицами и наполнителями разной природы.

Литература

1. Тужилин С.П., Лопатина Ю.А., Свиридов А.С. Переработка полимерных материалов методом свободного литья в вакууме // Вестник БГТУ имени В. Г. Шухова. 2020. №7.
2. Фатоев И.И., Исмаев С.С., Аслонов Б.Б. Прочность и дефектность наполненных полимерных материалов // Universum: технические науки. 2021. №4–4 (85).
3. Донецкий К.И., Быстрикова Д.В., Караваев Р.Ю., Тимошков П.Н. Полимерные композиционные материалы для создания элементов трансмиссий авиационной техники (обзор) // Труды ВИАМ. 2020. №3 (87). Ст. 09.
4. Сорокин А.Е., Сагомонова В.А., Петрова А.П., Соловьянич Л.В. Технологии получения полимерных композиционных материалов на основе термопластичной матрицы (обзор) // Труды ВИАМ. 2021. №3 (97).
5. Шернаев А.Н., Гулямов Г., Мирзакулов Ж.К., Разакова Л.С. Технологии получения экологически чистых антифрикционных древесно-полимерных композиционных материалов // МВМ. 2022. №6. С.76–80.
6. Базунова М.В., Ахметханов Р.М., Захаров В.П. Оценка фотоокислительной устойчивости красителей в композитах на основе вторичного полипропилена, наполненного природными компонентами растительного происхождения // Вестник Башкирск. ун-та. 2021. С. 93–97.
7. Кузьмин А.М., Водяков В.Н., Котина Е.А. Модификация термопластичных композитов с растительным наполнителем минеральными тонкодисперсными частицами // Вестник Казанского технологического университета. 2017. №2. С.74–77.
8. Мирзаев О.О.У., Камалдинов Р.Э., Долгих С.А. Древесно-пластиковая композитная технология // Вопросы развития современной науки и техники. 2021. №1. С. 37–43.
9. Меняйло-Басистая И.А. Изучение процесса получения целлюлозосодержащих полуфабрикатов из тресты льна масличного // Вестник ВГТУ. 2013. №2 (25). С. 37–41.
10. Нгуен Ч.Н., Пыхтин А.А., Симонов-Емельянов И.Д. Деформирующиеся дисперсные частицы, расчет составов и технология получения высоконаполненных полимерных композиционных материалов. Пластические массы. 2022; №5–6, С. 39–44. <https://doi.org/10.35164/0554-2901-2022-5-6-39-44>.

11. Кречетов Д.Д., Ковалева А.Н., Симонов-Емельянов И.Д. Реологические свойства дисперсно-наполненных термопластов с разным типом структур при температурах переработки. Пластические массы. 2020. №9–10. С. 19–22. <https://doi.org/10.35164/0554-2901-2020-9-10-19-22>.
 12. Simonov-Emel'yanov, I.D. Classification of Disperse-Filled Polymer Composite Materials on the Basis of Lattice Type and Structure Principle. Polym. Sci. Ser. D 13, 265–269 (2020). <https://doi.org/10.1134/S199542122003017X>.
 13. 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.
 14. Баранов А.Б. Проектирование дисперсной структуры и технология получения высокотехнологичных литевых композиционных материалов на основе отечественного полисульфона / Диссертация кандидата наук. РТУ-МИРЭА. 2022 г. 118 с.
-