

УДК 541.64:539.3+532.135

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ И МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ «НОРПЛАСТОВ» НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНА ВЫСОКОЙ ПЛОТНОСТИ

*Яновский Ю. Г., Виноградов Г. В., Геворгян М. А.,
Сивергин Ю. М.*

Исследованы динамические характеристики ПЭ высокой плотности, наполненного «норпластом» и перлитом (до 60 вес. %), в широком диапазоне частот при температурах до 220°, а также прочностные характеристики при растяжении и сжатии при 20°. Определены пределы текучести расплавов наполненных систем. Норпласты обладают высокой «активностью» как наполнители и в сотни раз сильнее по сравнению с перлитом изменяют реологические характеристики системы. Реологические и прочностные (разрывные) характеристики показывают, что оптимум свойств как в расплавах, так и в твердых системах достигается в интервале 30–40 вес. % наполнителя.

Различные виды наполненных полимеров важны для промышленности, однако изучение их реологических свойств осложнено прежде всего существованием в таких системах структурного каркаса наполнителя, который резко изменяет весь комплекс их вязкоупругих характеристик. Одна из особенностей реологического поведения таких систем – отсутствие течения до каких-то критических значений напряжений сдвига, которые обычно называют напряжением текучести или пределом текучести [1]. Другой отличительной особенностью наполненных систем, особенно в области малых значений концентраций наполнителя, является возможность сильного проявления нелинейности вязкоупругого поведения даже при относительно невысоких величинах деформации. Разумеется, это существенным образом зависит от типа наполнителя, его концентрации, температуры, полимерной матрицы и т. п. [2]. Отсюда следует, что наиболее просты в данном отношении эксперименты при минимально возможных величинах деформаций или напряжений, что легче всего осуществимо в условиях адеквативных реологических испытаний – при периодическом малоамплитудном деформировании (динамические исследования).

Динамические исследования чрезвычайно чувствительны и перспективны для оценки структурных изменений, происходящих в полимерных, в частности, наполненных системах под влиянием деформирования. Это имеет важнейшее значение как для создания общих модельных представлений о поведении таких систем при течении, так и для оценки перерабатываемости таких систем. Интерес представляет также установление определенных количественных закономерностей, учитывающих влияние наполнителя на поведение системы в том случае, когда можно регулировать характер взаимодействия наполнителя и полимерной матрицы. С этих позиций полезную информацию можно получить при сравнении динамических вязкоупругих характеристик, измеренных для систем с наполнителями различной активности по отношению к полимерной матрице. Такой системой является новый промышленно важный объект – композиционный материал «норпласт».

В ИХФ АН СССР разработаны основы новой технологии создания композиционных материалов [3], а именно метод химического (полимеризационного) наполнения, при котором высоконаполненные полимерные материалы получают непосредственно в процессе синтеза путем полимери-

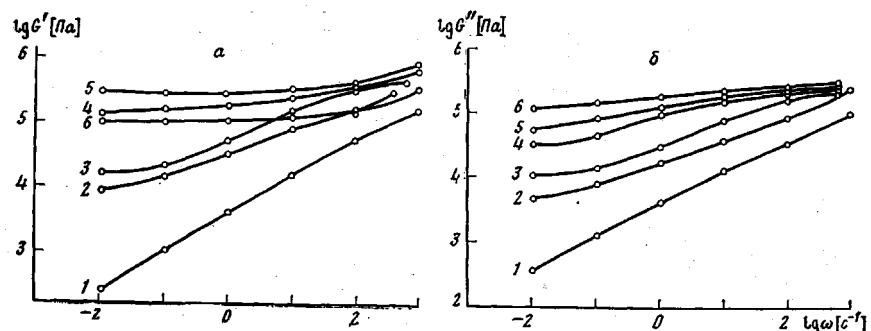


Рис. 1. Зависимости модулей накопления G' (а) и потерь G'' (б) от круговой частоты ω для композита I при 200° для смесей, содержащих 0 (1), 10 (2), 20 (3), 30 (4), 40 (5), 50 вес.% норпласта (б)

зации соответствующего мономера или смеси мономеров на поверхности наполнителя. Процесс полимеризации может быть инициирован закрепленными на поверхности наполнителя металлокомплексными катализаторами, свободными радикалами или ионами. На поверхности неорганического материала могут быть функциональные группы (например, гидроксильные), которые с помощью соответствующих реакций можно превратить в активные центры полимеризации и затем инициировать полимеризацию практически любого мономера.

Широкое внедрение полимеризационно-наполненных материалов (норпластов) требует глубокого и всестороннего изучения их физико-механических и реологических свойств. В работах [4–6] были рассмотрены некоторые аспекты механического и реологического поведения норпластов, в последнем случае эксперименты проводили при непрерывном деформировании на капиллярном реометре в режиме постоянных расходов. Следует отметить, что, к сожалению, имеющиеся данные далеко не полные, так как охватывают относительно узкий диапазон скоростей деформирования. В этих работах не удалось охарактеризовать чрезвычайно важную область — низких скоростей и напряжений деформирования, когда могут быть оценены пределы текучести наполненных композиций.

Исследовали композиционные материалы на основе ПЭВП и концентрата норпласта, представляющего собой вспученный перлит (вулканическое стекло) с привитым на его поверхности в процессе полимеризации линейным ПЭ с $M = (1,2\text{--}1,5) \cdot 10^6$. Соотношение ПЭ — перлит в норпласте составляло 12 : 88 по весу. Первую серию образцов готовили смешением норпласта с промышленным ПЭВП (шоказатель текучести расплава 3,2 г/10 мин, $M = 1,2 \cdot 10^5$), в дальнейшем эта смесь именуется композит I. Для сравнения использовали композиции такого же состава, однако наполнителем в этом случае был просто вспученный перлит, введенный по обычной технологии механического смешения; эта система будет называться композит II. Содержание перлита в композициях варьировали от 10 до 60 вес.%. Все образцы стабилизировали 0,3 вес.% Ирганокса 1010.

Реологические характеристики исследовали в условиях малоамплитудного периодического деформирования на механическом спектрометре ДХП [7] в диапазоне круговых частот $\omega = 10^{-3} \text{--} 10^3 \text{ c}^{-1}$ в интервале температур $180\text{--}220^\circ$. Определяли действительную и минимуму компоненты комплексного динамического модуля сдвига G^* : модули накопления G' и потеря G'' . Рассчитывали также абсолютные значения комплексного динамического модуля сдвига $|G^*| = \sqrt{(G')^2 + (G'')^2}$ и абсолютные значения комплексной динамической вязкости $|\eta^*| = |G^*|/\omega$. Учитывая важность проведения исследований именно в линейной области деформирования, предварительно определяли амплитудную зависимость динамических характеристик в рабочем диапазоне частот и температур. Постоянство значений G' и G'' при изменении амплитуды деформирования в несколько раз (4–6 раз) служило критерием оценки линейности проводимых измерений.

Образцы для исследования механических свойств композитов получали по методике, описанной в работе [3]. Деформационно-прочностные свойства композиционных материалов оценивали в условиях одноосного растяжения и сжатия на универсальной испытательной машине «Инстрон», при скорости деформирования 0,071, 0,87 или 0,3 мин^{-1} и 22° .

На рис. 1 представлены зависимости $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$ при 200° для исходного ПЭВП и ПЭ, наполненного разным количеством «норпласта» — от 10

до 50%. Для ПЭВП значения G' и G'' с увеличением ω возрастают, что объясняется переходом системы из текучего в высокоэластическое состояние. Однако ввиду сильной полидисперсности полимера значения G' и G'' относительно слабо изменяются с частотой. (Как известно, у полимеров с узким ММР в области текучего состояния модули G' и G'' изменяются пропорционально ω^2 и ω соответственно [1, 8]). По тем же причинам переход из текучего в высокоэластическое состояние у ПЭВП размыт, а плато высокоэластичности, по-видимому, будет наблюдаться при более высоких частотах, чем реализованные в настоящей работе.

С введением наполнителя на зависимостях $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$ при низких частотах эксперимента появляется четко выраженное плато, высота которого меняется в зависимости от содержания наполнителя. Наличие плато свидетельствует о существовании предела текучести в наполненной системе, который препятствует достижению области текучего состояния [2, 9]. С увеличением содержания наполнителя увеличивается не только высота плато, но и его протяженность в сторону более высоких частот. При этом изменяется и характер зависимостей $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$: область перехода в высокоэластическое состояние вырождается; особенно ярко это проявляется на зависимостях $G'(\omega)$. При концентрации наполнителя выше 30% область текучего состояния практически не проявляется, вязкоупругие характеристики слабо изменяются с частотой, так как наполнитель подавляет индивидуальные свойства матрицы (кривые 4–6). Более того, введение большого количества наполнителя приводит к снижению модуля упругости (кривые 6), что свидетельствует об экстремальном изменении свойств у наполненных композиций.

На рис. 2 представлены зависимости $|G^*|=f(\omega)$, рассчитанные из данных рис. 1. Хорошо известно, что для индивидуальных полимеров, расплавов и растворов, зависимости $|G^*|=f(\omega)$ количественно соответствуют кривым течения полимеров, т. е. зависимостям $\tau=f(\dot{\gamma})$, где τ и $\dot{\gamma}$ – напряжение и скорость сдвига при условии эквивалентности ω и $\dot{\gamma}$ [1, 10, 11]. Принимая во внимание, что указанная выше корреляция для наполненных полимеров количественно выполняется не всегда, а также то, что для систем с 40 и 50% норпласта текучесть подавлена (вследствие чего эксперименты в условиях установившихся режимов течения проводить невозможно), можно принять, что качественно кривые 2 и 3 (рис. 2) подобны кривым течения наполненных полимеров. Таким образом, значения $|G^*| \sim \tau$, а при минимальных частотах эксперимента эти значения $|G^*|$ отвечают пределу текучести системы $\tau_{\text{пр}}$ [1, 9].

На рис. 3 представлены зависимости $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$, а на рис. 4– $|G^*|=f(\omega)$ для исходного ПЭВП и механической смеси с перлитом при содержании последнего 30, 40 и 50%. И в этом случае наполненная композиция также имеет предел текучести, величина которого растет с увеличением доли наполнителя, однако абсолютные значения модулей G' , G'' и $|G^*|$ при этом значительно ниже, чем для образцов первой серии, т. е. ПЭВП, наполненных «норпластом» (рис. 1 и 3). На рис. 5 сопоставлены значения G' , G'' и $|G^*|$, отвечающие самым низким изученным в настоящей работе частотам, т. е. их «пределенные» значения $G_{\text{пр}}'$, $G_{\text{пр}}''$, $|G^*|_{\text{пр}}$ для композиций с норпластом и перлитом. Эти зависимости получены на основании данных, представленных на рис. 1–4. Обращает на себя внимание то, что, во-первых, «пределные значения» указанных параметров для обеих серий образцов в функции концентрации наполнителя с имеют максимум при 40%; во-вторых, значения $G_{\text{пр}}'$ и $|G^*|_{\text{пр}}$ практически совпадают, что позволяет использовать для подобных оценок только одну зависимость: либо $G_{\text{пр}}'=f(c)$, либо $|G^*|_{\text{пр}}=f(c)$; и, в-третьих, то, что различие кривых $G_{\text{пр}}'(c)$ для ПЭВП, наполненных норпластом и перлитом, позволяет оценить «активность» норпластов как наполнителей, которая оказалась в сотни раз выше, чем у механической смеси. Можно предположить, что наблюдаемые различия вызваны хорошей структурирующей способностью норпластов в результате сильного взаимодействия с полимерной матрицей частиц наполнителя. Исследования, проводимые при различных температурах (180–220°), показали, что при высоких концентрациях на-

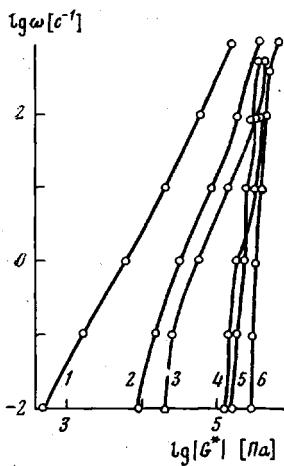


Рис. 2

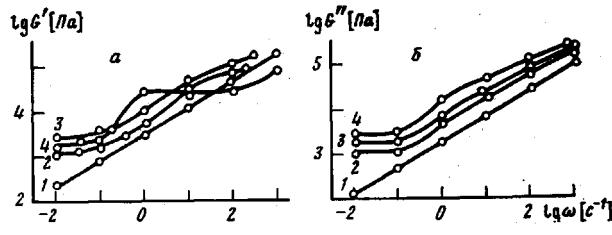


Рис. 3

Рис. 2. Зависимости абсолютного значения комплексного динамического модуля $|G^*|$ от круговой частоты ω для композита I при 200°. Обозначения кривых, как на рис. 1

Рис. 3. Зависимости модулей накоплений G' (а) и потерь G'' (б) от круговой частоты ω для композита II при 200° для смесей, содержащих 0 (1), 30 (2), 40 (3) и 50 вес.% перлита (4)

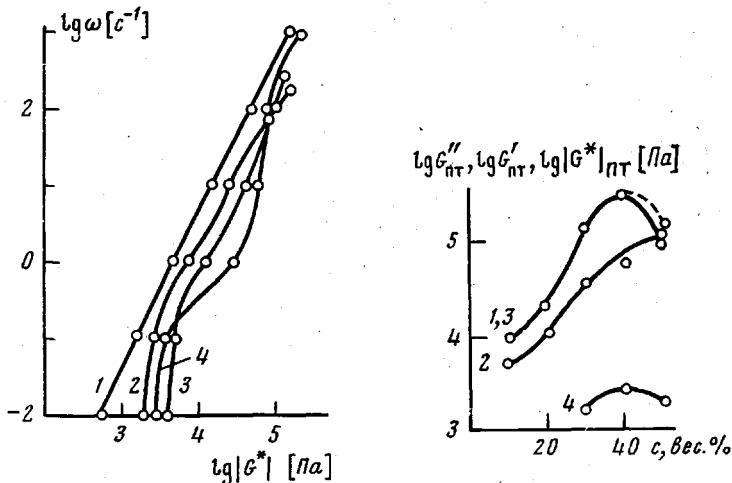


Рис. 4

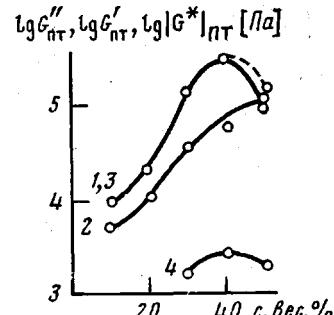


Рис. 5

Рис. 4. Зависимости абсолютного значения комплексного динамического модуля $|G^*|$ от круговой частоты ω для композита II при 200°. Обозначение кривых, как на рис. 1

Рис. 5. «Пределенные» значения динамических модулей накопления $G_{\text{нт}}'$ (1, 4), потерь $G_{\text{нт}}''$ (2), абсолютной величины комплексного динамического модуля $|G^*|_{\text{нт}}$ (3) при различных концентрациях наполнителя в композитах I (1-3) и II (4)

полнителя ($>30\%$) значения $G_{\text{нт}}'$ и $|G^*|_{\text{нт}}$ практически не изменяются с температурой. Это позволяет высказать предположение, что не только в расплаве, но и в твердом состоянии композиция ПЭВП с норпластом должна обладать повышенными физико-механическими и прочностными свойствами по сравнению с механической смесью ПЭВП и перлита.

С целью проверки последнего предположения были изучены механические свойства выше рассмотренных композитов. На рис. 6 приведена зависимость диаграмм растяжения композитов I и II в зависимости от содержания перлита. Видно, что с ростом содержания наполнителя модуль упругости E возрастает, предел прочности при растяжении σ^* проходит через максимум, а относительная деформация при разрыве ε^* уменьшается. Зна-

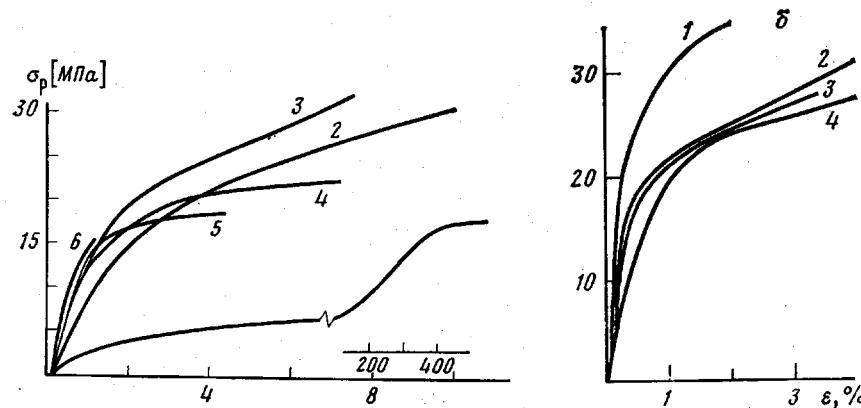


Рис. 6. Диаграммы растяжения образцов при 22°. а: композиты I с содержанием перлита 0 (1), 20 (2), 30 (3), 40 (4), 50 (5) и 60 вес. % (6). Скорость деформирования 0,071 мин⁻¹; б: композиты I (1, 2) и II (3, 4) с содержанием перлита 20 (2, 4) и 30 (1, 3) вес. %. Скорость деформирования 0,87 мин⁻¹

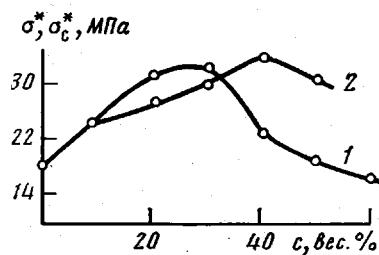


Рис. 7

Рис. 7. Разрывные значения напряжений при растяжении σ^* (1) и сжатии σ_c^* (2) образцов композита I в зависимости от содержания наполнителя при 22°

Рис. 8. Взаимосвязь между величиной прочности при сжатии σ_c^* и «предельным» значением модуля накопления G_{pt}'

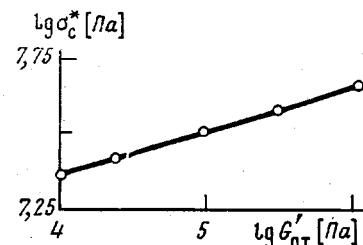


Рис. 8

чения σ^* и E для композитов I (рис. 6, б, кривые 1, 2) выше σ^* и E композитов II, (кривые 3, 4). Этот факт коррелирует с закономерностью, ожидавшейся из приведенных выше данных реологических измерений.

Из результатов реологических исследований следует также, что максимального значения прочности композитов надо ожидать в области содержания наполнителя 40 вес. %. Из рис. 7 видно, что максимальные значения прочности при растяжении и сжатии для образцов изучавшихся композитов наблюдаются, как и ожидалось, в области 30–40 вес. % наполнителя.

Известно, что прочность композиционного материала определяется рядом факторов: деформационно-упругими характеристиками наполнителя и матрицы, степенью сцепления частиц наполнителя с матрицей, расстоянием между частицами l , отношением l к диаметру частиц, содержанием, формой и размером частиц, дисперсностью наполнителя и др. Из приведенных данных следует, что упрочнение ПЭВП имеет место в случае композита I и композита II, однако для композита I этот эффект выражен сильнее, что вполне согласуется с выводом, сделанным на основании реологических исследований композитов.

Из совокупности полученных результатов следует, что упрочнение ПЭВП обусловлено двумя причинами: более сильным взаимодействием частиц норпласта с матрицей ПЭВП по сравнению с непокрытыми слоем ПЭ частицами перлита; структурирующим влиянием на матрицу ПЭВП частиц норпласта. Оптимальное сочетание этих факторов обеспечивает максимальное упрочнение матрицы и «единство структурного поведения» компонентов.

Результаты настоящей работы показывают, что на основании анализа реологического поведения композитов можно также прогнозировать некоторые их механические свойства. Так, например, между значениями модулей накопления этих систем и прочностными характеристиками наполненной системы существует определенная количественная взаимосвязь, которая может быть легко установлена по данным рис. 8, где представлена зависимость прочности при сжатии σ_c^* от «предельного» значения модуля накопления G_{pt}' .

Авторы благодарят Н. С. Ениколопяна за постановку настоящей работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Vinogradov G. V., Malkin A. Ya. Rheology of Polymers.* M.: Mir, 1980, p. 380.
2. *Onogi S., Matsumoto T. Polymer Ing. Rev.*, 1981, v. 1, № 1, p. 45.
3. Геворгян М. А., Новокшонова Л. А., Сивергин Ю. М. Рукопись деп. в ВИНИТИ. М., Деп. № 3233-80.
4. Фридман М. Л., Попов В. Л., Сабсай О. Ю., Лобкова М. Л., Геворгян М. А. Докл. АН СССР, 1980, т. 255, № 5, 1185.
5. Фридман М. Л., Попов В. Л., Сабсай О. Ю., Геворгян М. А., Тополкараев В. А. Пласт. массы, 1982, № 2, с. 17.
6. Стальнова И. О., Попов В. Л., Геворгян М. А., Брикенштейн А. А., Абрамов В. В., Максимова Т. В., Фридман М. Л. Пласт. массы, 1982, № 3, с. 15.
7. Ульянов Л. П., Неймарк В. М., Яновский Ю. Г., Сергеенков С. И. Завод. лаб., 1973, т. 39, № 11, с. 1402.
8. Яновский Ю. Г., Виноградов Г. В. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 11, с. 2567.
9. Виноградов Г. В., Яновский Ю. Г., Титкова Л. В., Рабинович Е. З., Гадиев С. Н. Коллоид. журн., 1981, № 4, с. 180.
10. Cox W. P., Merz E. H. J. Polymer Sci., 1958, v. 28, p. 619.
11. Яновский Ю. Г. В кн.: Теоретическая и инструментальная реология. Минск: ИТМО АН БССР, 1970, с. 119.

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева АН СССР

Поступила в редакцию
9.I.1984

Институт химической физики
АН СССР

RHEOLOGICAL AND MECHANICAL CHARACTERISTICS OF «NORPLASTS» ON THE BASIS OF HIGH DENSITY POLYETHYLENE

*Yanovskii Yu. G., Vinogradov G. V., Gevorgyan M. A.,
Sivergin Yu. M.*

Summary

The dynamic characteristics of HDPE filled with «norplast» and perlite (up to 60 weight %) have been studied in the wide frequency range at the temperatures up to 220° as well as the strength characteristics under stretching and compression at 20°. The flow limits of the melts of filled systems were found. «Norplasts» have the high «activity» as fillers and change the rheological characteristics of the system hundreds times stronger than perlite. Rheological and strength (breaking) characteristics show, that the optimal properties both in melts and in solid systems are attained for the samples having 30-40 weight % of a filler.