

УДК 541.64:532.135

ТЕЧЕНИЕ ВЫСОКОНАПЛНЕННЫХ КОМПОЗИЦИЙ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫЙ ПОЛИМЕР–ДИСПЕРСНЫЙ ЭЛАСТИЧНЫЙ НАПЛНІТЕЛЬ

© 1998 г. О. А. Серенко, Г. П. Гончарук, М. И. Киуянц, А. Н. Крючков

Институт синтетических полимерных материалов Российской академии наук
117393 Москва, Профсоюзная ул., 70

Поступила в редакцию 08.07.97 г.

Принята в печать 04.02.97 г.

Исследовано течение композиций на основе ПЭНП и порошков резины протекторных шин различной дисперсности. Показано, что реологические свойства расплава ПЭ, содержащего дисперсный эластичный наполнитель, определяются концентрацией и размером (площадью поверхности) частиц наполнителя. Вязкость расплава композиции зависит от гидродинамического эффекта присутствия частиц наполнителя, адсорбционного взаимодействия на границе полимер–наполнитель и от переколяционной структуры, образованной частицами наполнителя. Установлено, что композиции с дисперсным эластичным наполнителем сохраняют способность к вязкому течению без изменения фазово-агрегатного состояния компонентов в широком диапазоне составов (до 90 мас.% наполнителя). Реологические свойства данной системы определяются не только вязким течением полимерной матрицы, но и псевдопластическими свойствами дисперсного наполнителя – резинового порошка.

Использование дисперсных наполнителей позволяет создавать материалы с новыми свойствами на базе промышленно синтезируемых полимеров. Применение в качестве наполнителей для термопластичных полимеров измельченных вулканизированных каучуков открывает возможности для получения нового класса материалов – резинопластов. При поиске условий переработки и технологии получения изделий из резинопластов большое значение имеют их реологические свойства. Известно, что для дисперсно-наполненных систем, к которым можно отнести резинопласти, вязкость расплавов зависит от концентрации наполнителя, формы его частиц и взаимодействия между частицами дисперсной фазы [1]. Цель настоящей работы – исследование влияния концентрации и размера частиц дисперсного эластичного наполнителя на реологические свойства наполненного ПЭНП при сдвиговом течении.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для приготовления композиций использовали ПЭНП марки 16803-070. В качестве наполнителя применяли резиновый порошок, полученный путем измельчения (шорохования) протектора амортизованных шин. В состав полученного эластичного наполнителя входит до 50 мас.% СКИ и 30 мас.% сажи. Порошок резины просеивали на стандартном наборе сит и отбирали фракции с размерами частиц $0.1 < d < 0.2$, $0.2 < d < 0.315$, $0.315 < d < 0.4$, $0.4 < d < 0.6$ мм. Удельную площадь

поверхности частиц S определяли методом адсорбции азота на установке “Газометр ГХ-1”. Полученные величины S приведены ниже.

Размер частиц, мм	0.1–0.2	0.2–0.315	0.315–0.4
$S, \text{м}^2/\text{г}$	0.70	0.55	0.35

Полимерные композиции получали смешением в расплаве на одношnekовом лабораторном экструдере с диаметром шнека 32 мм, отношением длины шнека к диаметру $\langle L/d \rangle = 12$, имеющим две зоны обогрева и смесительную камеру. Температура в зонах обогрева составляла 120 и 150°C. Камера смешения состояла из концентрических цилиндров длиной 120 мм, зазор 1 мм; внутренний цилиндр является продолжением ротора. Концентрацию наполнителя варьировали от 1 до 90 мас.%.

Реологические измерения проводили на капиллярном вискозиметре постоянного расхода “Полимер К-1” при 120°C, задавая скорость перемещения поршня v и измеряя усилие, действующее на капилляр ΔP . Длина капилляра 32, диаметр 2.09 мм. Объемный расход, напряжение сдвига τ и кажущуюся скорость сдвига Γ у стенки капилляра рассчитывали по методике [2]. Для построения кривых течения использовали уравнение Рабиновича–Муни, устанавливающее связь между Γ и истинной скоростью сдвига у стенки капилляра $\dot{\gamma}$

$$\dot{\gamma} = \Gamma(3n + 1)/4n,$$

где производную $n = d \lg \dot{\gamma} / d \lg \Gamma$ находили графическим дифференцированием.

Электрическое сопротивление композиций определяли при 20°C на тераомметре "Tevalog T6202" с плоскопараллельными подпружиненными контактами диаметром 20 мм. Образцы для измерения сопротивления готовили следующим образом. Пластины толщиной 2 мм прессовали в течение 10 мин при температуре 150°C и давлении 10 МПа с последующим охлаждением до 22°C под давлением в течение 10 мин. Из полученных пластин вырубали образцы размером 6 × 30 мм. При расчете сопротивления учитывали площадь контакта образца при измерениях.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены кривые течения $\dot{\gamma}(\tau)$ ПЭ и его смесей с резиновым порошком разных составов. Введение в ПЭ дисперсного эластичного наполнителя не вносит изменений в характер кривых течения. Зависимости $\dot{\gamma}(\tau)$ хорошо аппроксимируются степенной функцией $\dot{\gamma} = k\tau^n$ и спрямляются в двойных логарифмических координатах. При концентрации наполнителя больше 30% прямые $\lg \dot{\gamma} - \lg \tau$ с ростом содержания дисперсной фазы смещаются в область больших напряжений сдвига. При этом меняется их угол наклона. При наполнении ПЭ до 10% кривые течения смещаются параллельно кривой течения ненаполненного ПЭ в область более низких напряжений сдвига.

На рис. 2 приведена зависимость показателя степени n уравнения $\dot{\gamma} = k\tau^n$ от состава композиции. Видно, что при содержании наполнителя до 30% значения n для композиции и ПЭ-матрицы совпадают, т.е. в этой области составов режим течения композиции полностью определяется режимом течения матрицы. При дальнейшем наполнении ПЭ величина n монотонно растет с увеличением концентрации дисперсной фазы. Изменение показателя степенного уравнения течения позволяет предположить смену механизма течения композиционных полимерных материалов. Рост n при повышении концентрации наполнителя связывают со структурообразованием частиц наполнителя в полимерной среде [3–5]. Можно предположить, что наблюдаемые изменения величины n для исследуемой нами системы в области концентраций наполнителя выше 30% также связаны со структурными изменениями расплава композиции.

При неильтоновском течении реологические свойства композиций удобнее анализировать, со-поставляя показатели степенного уравнения и величины вязостей расплавов при постоянном напряжении или скорости сдвига. На рис. 3 приведе-

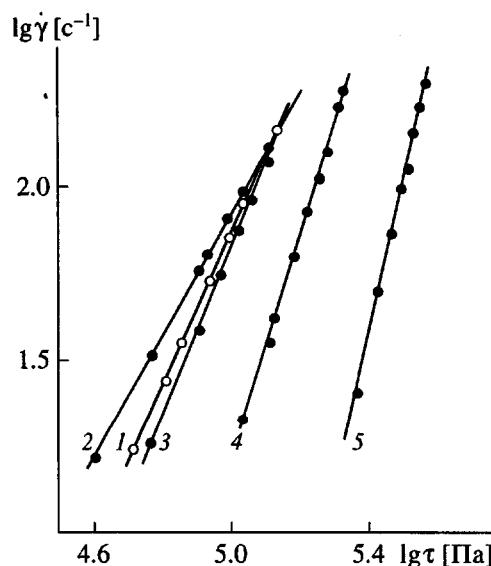


Рис. 1. Зависимости скорости сдвига $\dot{\gamma}$ от напряжения сдвига τ для композиций ПЭ–порошок резины с содержанием наполнителя 0 (1), 2 (2), 30 (3), 40 (4) и 90 мас.% (5).

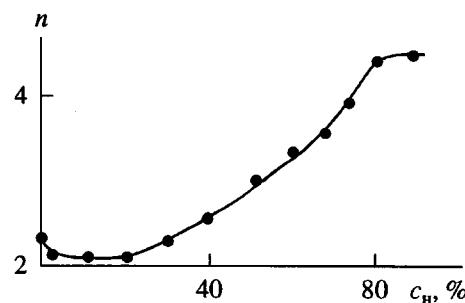


Рис. 2. Зависимость параметра режима течения n композиций ПЭ–дисперсный эластичный наполнитель от концентрации наполнителя.

на зависимость вязкости композиции от концентрации наполнителя c_n при скорости сдвига $\dot{\gamma} = 32 \text{ c}^{-1}$. Видно, что при $c_n < 3\%$ вязкость уменьшается с увеличением c_n . Затем величина вязкости несколько возрастает и при концентрациях наполнителя от 7 до 30% становится постоянной и равной вязкости чистого ПЭ. Дальнейшее повышение c_n приводит к монотонному росту вязкости.

Аномальное снижение вязкости композиций при малых степенях наполнения наблюдалось для многих минеральных наполнителей и различных полимеров, а также для полимер-полимерных смесей. Возникновение минимума вязкости связывают с образованием дополнительного свободного объема в слоях полимера на границе с частицами

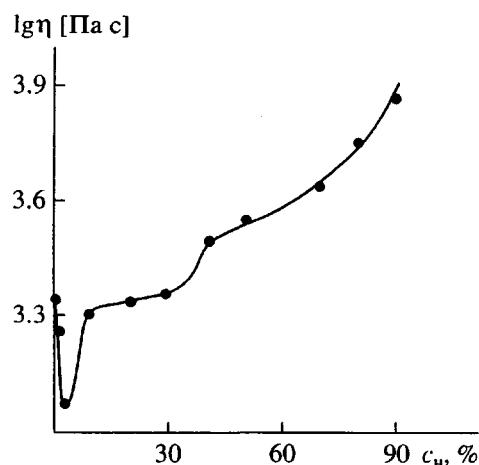


Рис. 3. Зависимость вязкости композиции ПЭ-дисперсный эластичный наполнитель от ее состава при скорости сдвига $\lg \dot{\gamma} = 1.5$ с.

наполнителя [6, 7]. Так, принимая во внимание строение граничного слоя, состоящего из двух подслоев с разными степенями упаковки, считают, что под действием сдвиговых напряжений течение в системе происходит преимущественно по разрыхленному слою, имеющему больший свободный объем. В связи с этим и наблюдается снижение вязкости расплава. При определенных концентрациях наполнителя весь полимер может оказаться вовлеченным в граничный слой, а разрыхленные подслой соседних частиц придут в соприкосновение. В данном случае вязкость расплава становится минимальной. По мере дальнейшего повышения содержания наполнителя вязкость начинает вновь возрастать. Отметим, что аномальное снижение вязкости ранее было отмечено при введении не более 1% наполнителя [1, 6]. Для исследуемых композиций ПЭ-дисперсный эластичный наполнитель снижение вязкости происходит при больших концентрациях (1–7%), минимум на кривой рис. 3 соответствует 3%.

Учитывая, что доля свободного объема в наполненном полимере при малых степенях наполнения увеличивается при росте площади поверхности частиц наполнителя [7], были приготовлены композиции, содержащие наполнитель (2 мас. %) одной химической природы, но с разными площадями поверхности. Величины вязкости при $\dot{\gamma} = 32 \text{ с}^{-1}$ для композиций с наполнителями, удельные площади поверхности которых составляют 0.55 и $0.48 \text{ м}^2/\text{г}$, равны 1175 и 1778 Па с соответственно. Таким образом, вязкость при данном составе композиции зависит от площади поверхности частиц наполнителя. Она меньше при использовании наполнителя с большей площадью поверхности, которая определяет долю свободного объема, локализованного в рыхлых подслоях граничных слоев полимера.

Полученный экспериментальный результат позволяет заключить, что аномальное снижение вязкости системы ПЭ-дисперсный эластичный наполнитель при низких степенях наполнения вызвано увеличением доли свободного объема, как и для композиций с традиционными наполнителями.

Рост вязкости композиций при дальнейшем повышении концентрации наполнителя от 3 до 10%, по-видимому, вызван гидродинамическим эффектом присутствия частиц наполнителя, поскольку показатели n для композиций и матрицы в данном диапазоне составов равны.

Любопытна область концентраций 10–30%. В ней вязкость композиций незначительно отличается от вязкости ненаполненного ПЭ. Заметим, что для традиционно используемых минеральных наполнителей [3–7] и смесей полимеров при температурах, при которых один из компонентов смеси находится в кристаллическом или стеклообразном состоянии [6], при концентрации наполнителя 30% система уже теряет способность к течению. В данном же случае такого не наблюдается. Более того, при дальнейшем повышении содержания наполнителя композиция на основе термопластичного полимера и дисперсного сшитого каучука сохраняет способность к течению. Можно предположить, что такие необычные реологические свойства связаны с особенностями реологического поведения самого эластичного дисперсного наполнителя [8].

В области концентраций наполнителя больше 30% вязкость композиций монотонно увеличивается (рис. 3), возрастает и значение показателя n (рис. 2). Выше уже выдвигалось предположение о возможном образовании новых связей и пространственной структуры наполнителя в объеме системы. Учитывая, что в объеме частиц наполнителя (дисперсный сшитый каучук) содержится сажа, обладающая электропроводящими свойствами, были измерены величины удельного электросопротивления образцов композиций разных составов. Предполагалось, что образование пространственных структур приведет к изменению электрического сопротивления образцов ρ_v [9].

На рис. 4 представлены полученные значения $\lg \rho_v$. Как видно, при $c_h < 30\%$ сопротивление композиций велико, т.е. система не обладает электропроводящими свойствами. При $c_h > 40\%$ величина $\lg \rho_v$ резко уменьшается. Дальнейшее увеличение содержания наполнителя вызывает монотонное снижение $\lg \rho_v$. Полученные экспериментальные данные хорошо аппроксимируются функцией перколяции

$$\lg \rho_v = A + B \lg(x - C)$$

при $A = 9.13$, $B = -1.60$, $C = 0.32$ и коэффициенте корреляции $R = 0.999$. Рассчитанное значение концентрации наполнителя, при которой образуется непрерывная цепь проводимости в объеме материала, составляет 32%. Таким образом, можно заключить, что при концентрациях наполнителя больше 32% в объеме композиции усиливается взаимодействие между частицами наполнителя, приводящее к образованию трехмерной цепочечной структуры (переколяционного кластера). Отметим, что, хотя электрическое сопротивление образцов композиций измеряли при температуре ниже температуры плавления ПЭ (при комнатной температуре), а реологические характеристики изучали при температуре выше температуры плавления ПЭ (при 120°C), пространственная структура частиц дисперсного наполнителя, по всей видимости, существует и при температуре течения в условиях реологических измерений в исследуемом диапазоне скоростей сдвига. Это следует из того, что зависимости $\lg \dot{\gamma} - \lg \tau$ для композиций сохраняют линейный характер в заданном диапазоне скоростей сдвига и непараллельны зависимости для ненаполненного ПЭ (рис. 1). Более того, рост показателя n (рис. 2) наблюдается при концентрациях наполнителя больше 30%, т.е. тогда, когда образуется переколяционная структура наполнителя в объеме композиции.

Возвращаясь к зависимости $\lg \eta - c_n$, можно заключить, что повышение вязкости в области концентраций больше 30% вызвано увеличением взаимодействия между частицами наполнителя и образованием переколяционной структуры наполнителя, пронизывающей весь объем материала.

На рис. 5 приведена вязкость композиций с разными степенями наполнения в зависимости от удельной площади поверхности резинового порошка. Видно, что вязкость композиции при одинаковой концентрации наполнителя возрастает с уменьшением размера частиц (увеличением площади поверхности). Так, вязкость системы, содержащей 80% наполнителя с размером частиц 0.1 мм, больше вязкости системы наполненной частицами с размером 0.6 мм при той же концентрации. Влияние площади поверхности наполнителя (или размера частиц) проявляется при содержании наполнителя больше 60% и более ярко выражено при наполнении 90%.

Свойства полимера, находящегося вблизи поверхности наполнителя, изменяются в результате образования межфазного слоя со структурой, отличной от структуры полимера в объеме [1, 6, 7]. В свою очередь границный слой неоднороден и состоит из двух подслоев с разными степенями упаковки [1]. Следовательно, и подвижности макромолекулярных цепей, включенных в эти подслои, различаются. Увеличение площади поверх-

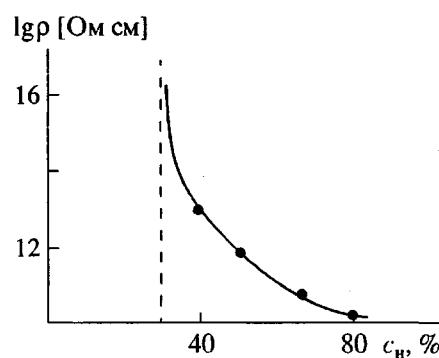


Рис. 4. Зависимость удельного объемного электрического сопротивления композиций на основе ПЭ от содержания в ней порошка резины.

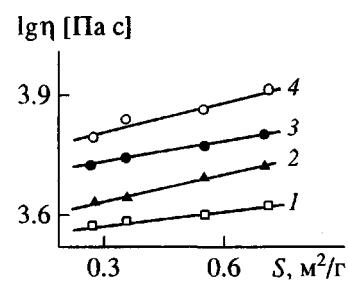


Рис. 5. Зависимость вязкости композиций ПЭ-порошок резины от удельной площади поверхности частиц наполнителя. Концентрация наполнителя 60 (1), 70 (2), 80 (3) и 90 мас.% (4).

ности или концентрации наполнителя эквивалентно возрастанию доли полимера в граничном слое и уменьшению толщины прослойки полимера между частицами. При рассмотрении эффекта аномального снижения вязкости при малых концентрациях резинового порошка отмечалось, что рост вязкости, начиная с некоторой концентрации наполнителя, может быть вызван перекрыванием рыхлых подслоев граничного слоя. При концентрациях наполнителя больше 60%, вероятно, перекрываются и более плотные подслои граничного слоя, что вызывает снижение молекуллярной подвижности полимера, определяющей его реологическое поведение.

Таким образом, повышение вязкости композиции при концентрациях наполнителя больше 60% можно связать с увеличением доли полимера, заключенного в более плотные подслои межфазных областей на границе полимер-наполнитель.

В результате проведенного исследования установлено, что реологические свойства расплава ПЭ, наполненного дисперсным эластичным наполнителем, определяются концентрацией и размером (площадью поверхности) частиц наполнителя. Вязкость расплава композиции зависит от

гидродинамических эффектов присутствия частиц наполнителя и адсорбционного взаимодействия на границе полимер–наполнитель. Частицы вулканизированного каучука при концентрациях выше 30% образуют в полимерной среде переколяционную структуру, которая также может оказывать влияние на вязкость композиции. Отличительная особенность композиций с дисперсным эластичным наполнителем от других полимерных систем заключается в том, что при наполнении 1 и 90% данная система сохраняет способность к вязкому течению.

Анализ реологических свойств композиции термопластичный полимер–дисперсный эластичный наполнитель позволяет предположить, что течение указанной системы будет определяться не только течением полимерной матрицы, но и течением самого наполнителя – резинового порошка. Такое предположение основывается и на результатах исследования деформирования и разрушения дисперсного эластичного наполнителя в условиях приложения давления и сдвига [8]. В этой работе было показано, что резиновый порошок обладает свойствами псевдопластической жидкости. Возможно, именно данное свойство наполнителя определяет столь специфические реологические свойства резинопластов. Вопрос о механизме течения чистого наполнителя, влиянии течения наполнителя на вязкостные характеристики высоконаполненных композиций является предметом дальнейших исследований.

В заключение отметим, что использование резинового порошка в качестве наполнителя для

термопластичных полимеров позволяет создать новый класс композиционных материалов с высокими степенями наполнения. К таким материалам применимы традиционные способы переработки пластмасс (например, литье под давлением), даже при содержании наполнителя 80–90%.

Авторы выражают благодарность Н.Н. Тихонову за помощь в проведении эксперимента.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Липатов Ю.С. Физико-химические основы наполнения полимеров. М.: Химия, 1991.
- Калинчев Э.Л., Саковцева М.Б. Свойства и переработка термопластов. Л.: Химия, 1983.
- Файтельсон Л.А., Якобсон Э.Э. // Механика композит. материалов. 1987. № 1. С. 112.
- Файтельсон Л.А., Якобсон Э.Э. // Механика композит. материалов. 1978. № 1. С. 172.
- Adams M.J., Briscoe B.J., Kamjab M. // Adv. Colloid Interface Sci. 1993. V. 44. P. 143.
- Физикохимия многокомпонентных полимерных систем / Под ред. Липатова Ю.С. Киев: Наукова думка, 1986. Т. 2. С. 279.
- Липатов Ю.С. Физическая химия наполненных полимеров. М.: Химия, 1977.
- Крючков А.Н., Кнунианц М.И., Першин С.А., Дорфман И.Я., Прут Э.В., Ениколопян Н.С. // Докл. АН СССР. 1987. Т. 295. № 5. С. 1167.
- Гуль В.Е., Шенфиль Л.З. Электропроводящие полимерные композиции. М.: Химия, 1984.

Flow of Highly Filled Thermoplastic-Dispersed Elastic Filler Compositions

O. A. Serenko, G. P. Goncharuk, M. I. Knunyants, and A. N. Kryuchkov

Institute of Synthetic Polymeric Materials, Russian Academy of Sciences,
Profsoyuznaya ul. 70, Moscow, 117393 Russia

Abstract—Flow of the compositions based on LDPE and rubber powders of various dispersity made of used tires was studied. It is shown that the rheological properties of PE melts containing a disperse elastic filler are governed by the concentration and the size (surface area) of the filler particles. The viscosity of the composition melt depends on the hydrodynamic effect caused by the filler particles, the adsorption interaction at the polymer–filler interface, and the percolation structure formed by the particles. It was established that compositions containing dispersed elastic filler retain their ability to viscous flow without changes in the phase state of the components within a wide range of formulations (up to 90 wt % filler). The rheological properties of a given system are determined both by the viscous flow of polymeric matrix and the pseudoplastic properties of a disperse filler (rubber powder).