

УДК 541.64:539.3

ВЛИЯНИЕ ДИСПЕРСНОЙ ФАЗЫ НА РЕОЛОГИЧЕСКИЕ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНО-НАПОЛНЕННЫХ КОМПОЗИТОВ

Э.В. Прут, О.П. Кузнецова, Д.В. Соломатин, М.В. Укк

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва

Исследованы реологические и механические свойства дисперсно-наполненных композитов на основе изотактического полипропилена (ПП) в качестве матрицы и резиновых порошков (РП) и шунгита как дисперсной фазы. Установлено, что при увеличении содержания резиновых порошков до 10 мас. ч. вязкость композиций уменьшается, а при дальнейшем росте концентрации РП возрастает. При наполнении ПП шунгитом вязкость монотонно увеличивается. Найдено, что модуль упругости композитов ПП/шунгит существенно отличается от модуля упругости аналогичных смесей ПП/РП, при этом не зависит от природы РП. С ростом содержания наполнителя модуль упругости композитов ПП/РП_{шин} и ПП/РП_{скэпт} снижается, в то же время для смесей ПП/шунгит модуль упругости увеличивается. Введение наполнителя в ПП независимо от его природы приводит к резкому падению предела прочности и удлинения при разрыве.

Ключевые слова: *дисперсная фаза, резиновые порошки, шунгит, реологические свойства, механические свойства.*

Важная тенденция современного развития полимерных материалов – проведение теоретических и экспериментальных исследований, позволяющих наметить новые пути получения материалов с заданными свойствами. Одним из эффективных способов получения таких материалов является создание дисперсно-наполненных композитов. Наполнение – один из наиболее распространённых способов физического модифицирования полимеров с целью придания им специфических свойств (теплостойкости, жесткости, механической прочности, сопротивления усталости и т.д.). Технологические и эксплуатационные свойства дисперсно-наполненных композитов определяются следующими факторами: химической природой полимера и наполнителя, типом наполнителя, фазовым состоянием полимера, взаимным распределением компонентов и т.д. [1].

Дисперсно-наполненные полимерные композиты характеризуются весьма сложным реологическим поведением, которое обусловлено различными по природе структурными изменениями при их деформировании. Изучение влияния наполнителя на реологические свойства по-

лимеров – довольно сложная задача, так как реологические свойства очень чувствительны к структуре и структурным превращениям. В то же время знание реологических свойств облегчает выбор перерабатывающего оборудования [2].

Вязкоупругие параметры гетерогенных композиций определяются размером и деформируемостью дисперсной фазы, поэтому реологические свойства дисперсно-наполненных композитов определяются концентрацией частиц наполнителя. В настоящей работе была изучена зависимость вязкости от содержания наполнителя методом капиллярной вискозиметрии.

В работе в качестве матрицы применяли изотактический полипропилен (ПП) [3, с. 74] и резиновые порошки (РП) различной природы, полученные методом высокотемпературных сдвиговых деформаций (ВТСД). Два типа резиновых порошков изготавливали на основе резин из протекторов шин легковых автомобилей (РП_{шин}) и вулканизатов тройного этилен-пропилен диеновый эластомера Dutral 4044 (СКЭПТ 4044) (РП_{скэпт}) четырехкратным пропуском материала, используя роторный диспергатор [4, с. 236, 5, с. 74].

Оказалось, что фракция с размером частиц $0.315 < d < 0.63$ мм является максимальной независимо от типа исходного материала, поэтому для дальнейших исследований использовали данную фракцию.

В качестве наполнителя был также использован шунгит, который имеет микрогетерогенную структуру и содержит тонкодисперсные фазы оксида кремния (~ 57%) и углерода (~ 30%) и небольшие количества оксидов алюминия, железа, магния, кальция, калия серы [6, с. 70].

На основе исходных компонентов были получены наполненные композиты: ПП/РП_{шин}, ПП/РП_{скэпт} и ПП/шунгит следующего состава: 95/5; 90/10; 85/15; 80/10; 70/30.

Композиты приготавливали смешением соответствующих компонентов в смесителе Plastograph® EC (Brabender®, Germany) при 190 °С в течение 10 мин и скорости вращения ротора 100 об/мин.

Для исследования реологических и механических характеристик композитов материал был отпрессован на лабораторном прессе Carver CH 4386.4010 (Carver Inc, USA). Пленки толщиной 1.0 мм получали при температуре 190 °С и давлении 10 МПа в течение 15 мин с последующим охлаждением под давлением со скоростью ~15 град/мин.

Реологические измерения проводили в режиме постоянной нагрузки при температуре 190 °С на капиллярном вискозиметре с отношением длины L к диаметру D , равным 16. Были получены зависимости эффективной сдвиговой вязкости η в диапазоне напряжений сдвига τ от 10^3 до 10^5 Па. Результаты экспериментов усредняли по трем измерениям и обрабатывали по общепринятой методике. Дополнительные эксперименты показали, что в данном случае входовой поправкой можно пренебречь. Погрешность не превышала 5%.

Для механических испытаний из полученных пленок были вырезаны образцы в виде двусторонних лопаток с длиной рабочей части 35 мм и шириной 5 мм.

Механические испытания проводили на испытательном комплексе «Instron 3365» (Instron, Великобритания) в режиме одноосного растяжения при скорости перемещения верхней траверсы 50 мм/мин и комнатной температуре. Из диаграмм $\sigma - \varepsilon$ определяли величины модуля упругости E по начальному участку кривой, предел прочности σ_p и относительное удлинение при разрыве ε_p . Напряжение рассчитывали на начальное сечение образца. Результаты усредняли по семи образцам.

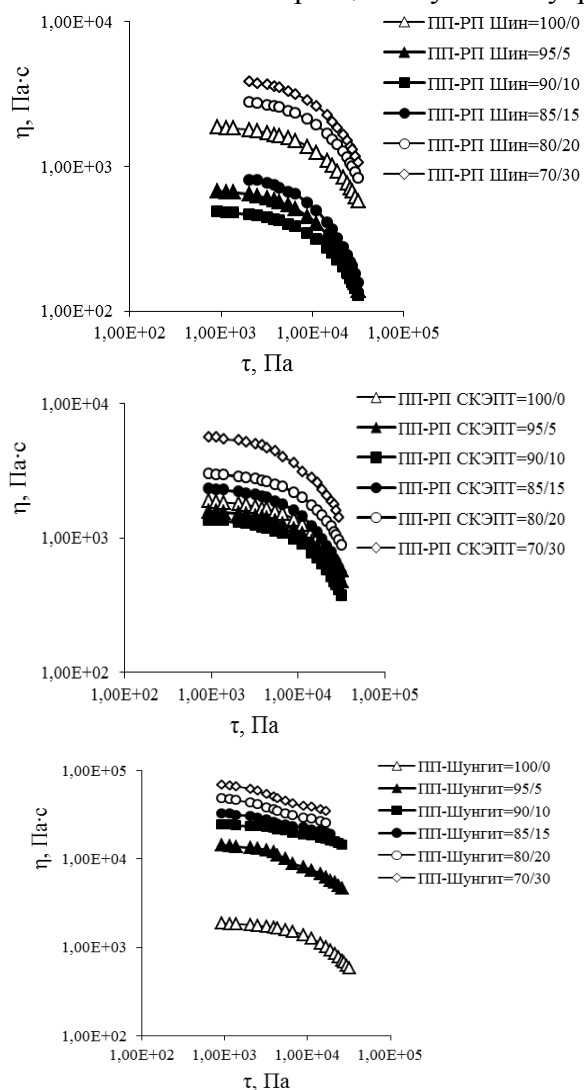
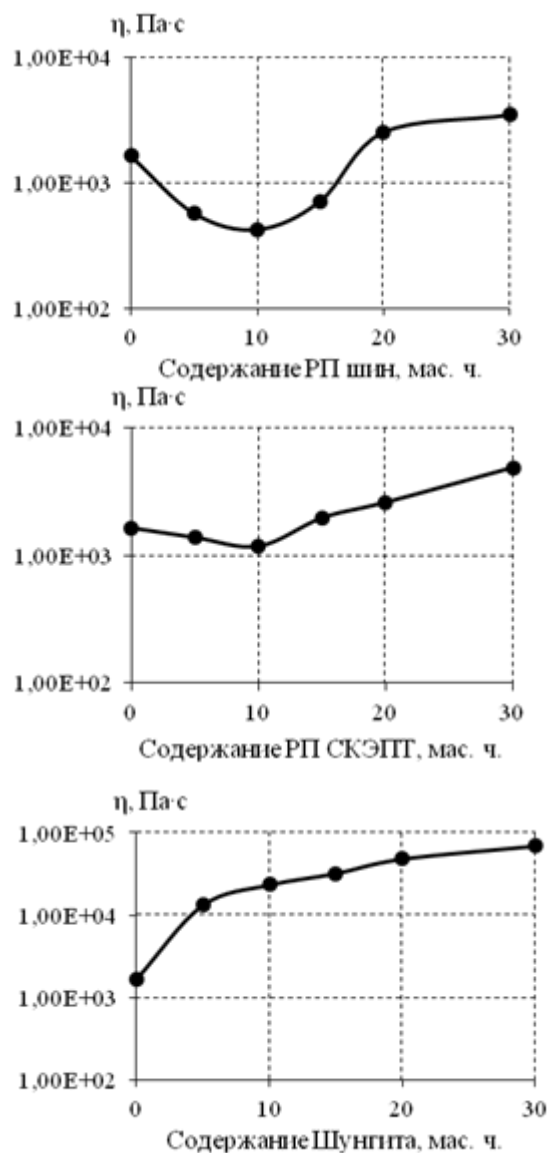


Рис. 1. Зависимость эффективной сдвиговой вязкости η от напряжения сдвига τ для композитов ПП/РП_{шин} (а), ПП/РП_{скэпт} (б), ПП/шунгит (в)

На рис. 1 приведены зависимости эффективной сдвиговой вязкости η ПП и композитов ПП/РП_{шин} (а), ПП/РП_{СКЭПТ} (б), ПП/шунгит (в) от напряжения сдвига τ . В изученном сдвиговом диапазоне вязкость как ПП, так и композитов монотонно убывает с увеличением напряжения сдвига, что характерно для неньютоновского течения. При этом с ростом содержания РП наблюдается большее отклонение от ньютоновского течения. Можно предполагать, что реологическое поведение существенно зависит от агломерации частиц наполнителя.



Р и с . 2. Зависимость эффективной сдвиговой вязкости η от содержания наполнителя для композитов ПП/РП_{шин} (1), ПП/РП_{СКЭПТ} (2), ПП/шунгит (3)

Общепринято, что простейшей зависимостью, описывающей вязкость наполненного композита, является уравнение Эйнштейна

$$\eta = \eta_0(1 + \alpha\varphi), \quad (1)$$

где η_0 – вязкость матрицы, φ – объемная доля наполнителя, α – константа,

и уравнение Гута [2]

$$\eta = \eta_0(1 + \beta\varphi + \delta\varphi^2), \quad (2)$$

где β и δ – константы.

Зависимости величин вязкости композитов от их состава приведены на рис. 2. Найдено, что реологические свойства смесей ПП/наполнитель зависят от природы наполнителя. Так, для композита ПП/РП_{шин} при добавлении 5 мас. ч. РП_{шин} эффективная сдвиговая вязкость η уменьшается по сравнению с вязкостью исходного ПП. Дальнейшее добавление РП_{шин} приводит к образованию минимума на кривой вязкость η – содержание при 10 мас. ч. РП_{шин}, после чего с увеличением содержания РП_{шин} значения вязкости возрастают.

Для композита ПП/РП_{скэпт} наблюдается аналогичная зависимость вязкости от состава композита, однако величина минимума меньше, чем для композита ПП/РП_{шин}.

Для композита ПП/шунгит добавление шунгита повышает вязкость.

Таким образом, приведенные уравнения (1, 2) не описывают экспериментальные зависимости для вязкости композитов от содержания РП. В то же время вид зависимости вязкости от содержания шунгита определяется уравнением (2).

Различие в изменении вязкостей смесей обусловлено, очевидно, структурой композита и ее изменением от состава для композитов, а также механизмом их течения. Главное отличие расплавов композитов ПП/РП от ПП/шунгит состоит в том, что при течении первых происходит необратимое деформирование частиц обеих фаз, что облегчает течение. Во втором случае твердые недеформируемые частицы наполнителя чисто гидродинамически затрудняют течение полимерной матрицы.

В работе были также изучены механические свойства смесей ПП-наполнитель (таблица).

Зависимость механических свойств от содержания наполнителя
для композитов: ПП/РП_{шин}, ПП/РП_{скэпт}, ПП/шунгит

Соотношение компонентов, мас. ч.		Модуль упругости, Е, МПа	Предел прочности, σ_p , МПа	Удлинение при разрыве, ϵ_p , %
ПП	наполнитель			
ПП/РП _{шин}				
100	0	960		
95	5	660	22.1	17
90	10	620	21.2	14
85	15	545	19.0	16
80	20	540	20.2	12
70	30	380	13.6	12
ПП/РП _{скэпт}				
100	0	960		
95	5	730	26.8	14
90	10	660	24.3	14
85	15	490	16.9	14
80	20	400	14.9	17
70	30	280	11.2	23
ПП/шунгит				
100	0	960		
95	5	890	28.5	650
90	10	900	25.5	630
85	15	940	20.9	440
80	20	950	19.4	100
70	30	1010	20.8	20

С увеличением содержания РП в смеси меняется вид деформационной кривой: от характерной для ПП кривой с образованием шейки и упрочнением на конечной стадии растяжения до кривой макрооднородного деформирования. При этом химическая природа РП слабо влияет на характер деформационных кривых.

При добавлении шунгита вид кривой растяжения практически не изменяется по сравнению с диаграммой ПП: наблюдается кривая с образованием шейки и упрочнением на конечной стадии растяжения.

Из таблицы видно, что независимо от природы наполнителя даже небольшое количество наполнителя приводит к изменению модуля упругости, предела прочности и удлинения при разрыве. При этом вид зависимости модуля упругости Е композитов ПП/шунгит существенно отличается от Е композитов ПП/РП: модуль упругости композитов ПП/РП_{шин} и ПП/РП_{скэпт} существенно снижается с ростом наполнителя, в то же время для композитов ПП/шунгит Е практически не меняется.

Следует отметить, что введение наполнителя в ПП независимо от его природы приводит к резкому падению предела прочности и удлинения при разрыве, т.е. происходит охрупчивание композиции. Это негативный фактор, сужающий область применения композитов.

Таким образом, реологическое и механическое поведение композитов ПП/наполнитель весьма чувствительно к их структуре и может быть достигнуто изменением морфологии и межфазного взаимодействия [7].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (проект № 14-13-00803).

Список литературы

1. Paul D.R., Bucknall C.B. (Ed.). *Polymer Blends*. New York; Chichester; Weinheim; Brisbane; Singapore; Toronto: Wiley, 2000.
2. Липатов Ю.С. *Физическая химия наполненных полимеров*. М.: Химия. 1977.
3. Prut E., Kuznetsova O., Karger-Kocsis J., Solomatin D. // *J. of Reinforced Plastics and Composites*. 2012. V. 31. Issue 24. P. 74–87.
4. Соломатин Д.В., Кузнецова О.П., Зверева У.Г., Прут Э.В. // *Физико-химия полимеров: синтез, свойства и структура: сб. науч.тр.* Тверь. 2015. Вып. 21. С. 236–241.
5. Prut E, Solomatin D, Kuznetsova O, Tkachenko L, Khalilov D. // *J. of Elastomers & Plastics*. 2015. V. 47. Issue 1. P. 74–87.
6. Корнев Ю.В., Яновский Ю.Г., Чиркунова С.В. // *Каучук и резина-2013: Традиции и новации: сб. тез. докл. III Всерос. конф.* Москва. 24–25 апреля 2013 г. С. 70-71.
7. Нильсен Л. *Механические свойства полимеров и полимерных композиций*. М.: Химия. 1978.

INFLUENCE OF DISPERSE PHASE ON RHEOLOGICAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF DISPERSED-FILLED COMPOSITES

E.V. Prut, O.P. Kuznetsova, D.V. Solomatin, M.V. Ukk

Semenov Institute of Chemical Physics of Russian Academy of Sciences, Moscow

The rheological and mechanical properties of the dispersed-filled composites based on isotactic polypropylene (PP) as a matrix and rubber powders (RP) and shungite as a dispersed phase were investigated. It is established that viscosity of the composition decreases when the content of rubber powders is up to 10 phr, but with a further growth in the RP concentration it increases. The viscosity of composites increases monotonically at filling PP by shungite. It is found that the elastic modulus of composites PP/shungite significantly different from the ones of similar PP/RP blends, and is not dependent on the RP nature. The elastic

modulus of composites PP/RP_{tires} and PP/RP_{EPDM} reduces with increasing of filler content, at the same time the elastic modulus of mixtures PP/shungit increases. The addition of the filler to PP whatever its nature causes a sharp drop in tensile strength and elongation at break.

Keywords: disperse phase, rubber powders, shungite, rheological properties, mechanical properties,

Об авторах:

ПРУТ Эдуард Вениаминович – профессор, доктор химических наук, зав. лабораторией, ИХФ РАН, e-mail: evprut@chph.ras.ru

КУЗНЕЦОВА Ольга Павловна – доцент, кандидат химических наук, старший научный сотрудник, ИХФ РАН, e-mail: 123zzz321@inbox.ru

СОЛОМАТИН Дмитрий Валерьевич – кандидат химических наук, научный сотрудник, ИХФ РАН, e-mail: dsoloma@mail.ru

УКК Мария Викторовна – магистр, ИХФ РАН, e-mail: ukk_m@mail.ru