УДК 678.18; 678.19

А. С. Михайлов, Ю. И. Федоров, В. А. Михайлов

ВЛИЯНИЕ СООТНОШЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ НА ВЯЗКОСТЬ ПОЛИМЕРНОЙ СИСТЕМЫ

Ключевые слова: композиционные материалы, вязкость, полимерные смеси, реология, скорость сдвига.

В технологических приложениях полимеры редко используют индивидуально. Для придания необходимого комплекса свойств реальным изделиям используют смеси полимеров. В этом случае полимерные смеси перерабатывают в изделия преимущественно в виде расплава. Реологические характеристики подобных композиций широко представлены в монографиях и периодической печати. Изучение твердоподобных систем ограничено резиносмесями. В данном исследовании представлены результаты, полученные для твердоподобных полимерных смесей, которые в процессе переработке не плавятся. Представленные в работе данные актуальны для разработчиков композиций, переработка которых имеет ограничение по температуре.

Keywords: composite materials, viscosity, polymeric mixes, rheology, speed of shift.

In technological appendices polymers seldom use individually. For giving of a necessary complex of properties to real products use mixes of polymers. In this case polymeric mixes process in products mainly in the form of a melt. Reologichesky characteristics of similar compositions are widely presented in monographies and periodicals. Studying similar firm systems is limited by rubber mixes. In the given research results received for similar firm systems polymeric mixes, which in process are presented processing will not fuse. The data presented in work are actual for developers of the compositions which processing has restriction on temperature.

Композиционные материалы (КМ) с полимерной дисперсионной средой для получения необходимого комплекса свойств содержат различные сочетания высокомолекулярных соединений разного элементного состава и функционального назначения. Вязкость таких КМ, представляющих собой высококонцентрированные суспензии, зависит от содержания дисперсной фазы и вязкости исходной полимерной матрицы [1]. Вязкость полимерной матрицы, состоящий из смеси полимеров в свою очередь будет зависеть от их соотношения. Экспериментально исследованы две полимерные смеси разного функционального назначения, в которых один полимер с аморфной структурой, а другой полимер с высокой степенью кристалличности: смеси каучука БНКС-28АНМ[1] – поливинилхлорид (ПВХ)**; каучук СКФ-32*** – фторопласт 4****.

Измерения вязкости проводили методом двух капилляров со степенью сжатия 0,8816, угол входа в измерительный канал 90º, длина короткого капилляра равна одному диаметру, длина длинного капилляра – четыре диаметра, диаметр капилляра 8,5мм. Измерения проводили на приборе QUASAR 100, с диапазоном изменения скорости деформирования $8{,}3*10^{-7} \div 3{,}3*10^{-1}$ см/с., при температуре 90 ºС.

Реологическое поведение таких смесей может отражать характерные особенности любого типа дисперсий: эмульсии, если все компоненты расплавлены; суспензии, если один из полимеров - твердая фаза; смесь твердых фаз.

При изучении реологии дисперсий применяется два подхода: макрореологический - изучение вязкости, построение кривой течения, определение характеристических параметров (например - предел текучести); микрореологический - детальный анализ движения материальной среды и её составляющих (дисперсных фаз). Макрореологические свойства являются следствием микрореологического поведения системы.

Морфология, ориентация и распределение дисперсных фаз определяются в основном процессами, протекающими на микрореологическом уровне и являются отражением действия гидродинамических сил на элементы среды. В данном исследовании использовали макрореалогический подход.

Исследовались смеси приготовленные на основе раствора каучуков: СКФ-32 в ацетоне, а БНКС -28АНМ в метиленхлориде. Перемешивание осуществлялось в стеклянной посуде с последующим удалением растворителя и измельчением полученного материала продавливанием через сетку.

Смеси полимеров, преимущественно, двухфазны. Двухфазные смеси в зависимости от соотношения полимеров характеризуются различной морфологией, определяющей их многие свойства.

Одна из фаз может быть диспергирована в другой. В этом случае свойства системы определяются фазой - матрицей. При параллельном соединении фаз в формировании свойств участвуют обе фазы пропорционально их составу в смеси. Структура такого смесевого материала анизотропна [2], так как в нормальном к течению направлении фазы располагаются последовательно.

Механические свойства большинства морфологий зависят от адгезии между фазами. При превышении перколяционного предела по одной из фаз (16,5% объёмных) предполагается, что оба компонента одновременно образуют непрерывные

---

[1] БНКС-28АНМ - это продукт сополимеризации бутадиена и стирола (27-30% связанного стирола). Макромолекула сополимера имеет в основном линейное строение. Звенья бутадиена, присоединённые в положении 1,4, имеют преимущественно *транс*-конфигурацию.

** Поливинилхлорид - $[- CH_2 - CHCl -]_n$ полимер преимущественно линейного строения. Элементарные звенья в цепях полимера расположены в основном в положении 1,2.

***СКФ-32 - - это фторсодержащий полимер, обладающий каучукоподобными свойствами. СКФ-32 – тепло- и химически стойкий сополимер винилиденфторида и трифторхлорэтилена.

****Фторопласт 4 – политетрафторэтилен, химическая формула: $[-CF_2-CF_2-]$- карбоцепной полимер; твердый молочно-белый продукт, молекулярный вес 5000000÷2000000.

пространственные структуры или взаимопроникающие сетки (ВПС), если формирование полимерной смеси происходит из раствора полимеров.

Кривые течения (зависимость вязкости от скорости сдвига) для всех исследованных композиций с разной каучуковой составляющей (БНКС-28АНМ, СКФ-32) имеют подобную форму для всех соотношений в исследованном диапазоне скоростей сдвига. Наибольшее значение вязкости получено при малых скоростях сдвига (0,39 ÷ 0,41c^{-1}, рис.1,2), так как в этом случае диссипативный разогрев за счет вязкостного трения минимален. Изменение вязкости исследованных композиций – в функции изменения содержания каучука (рис. 1,2) изменяется в пределах для системы БНКС-28АНМ – поливинилхлорид (ПВХ) от $0{,}17*10^6$ до $1{,}0*10^6$ Па*с, СКФ-32 – фторопласт 4 от $0{,}2*10^6$ до $1{,}7*10^6$ Па*с.

Экстремальный характер полученных кривых в нулевом приближении можно объяснить трансформацией дисперсий полимерной смеси как функции соотношения между ингредиентами [3,4]. Для жидкоподобных систем типа расплавов полимеров экстремальность кривых течения объясняется на основе сопоставления морфологии смесей и их реологического поведения. В зависимости от соотношения компонентов и условий деформирования реализуются два типа дисперсий: дисперсии, содержащие образования в виде капель, и дисперсии, содержащие ленточные структуры, которые при больших концентрациях трансформируются в сложные взаимопроникающие сетки. Такие дисперсии также содержат образования в виде капель, но эти капли составные - состоят из более мелких капель. Эти структуры устойчивы в поле сдвиговых напряжений даже тогда, когда поток становится турбулентным. При высоких напряжениях сдвига вязкость смеси оказывается меньше вязкости отдельных компонентов [5].

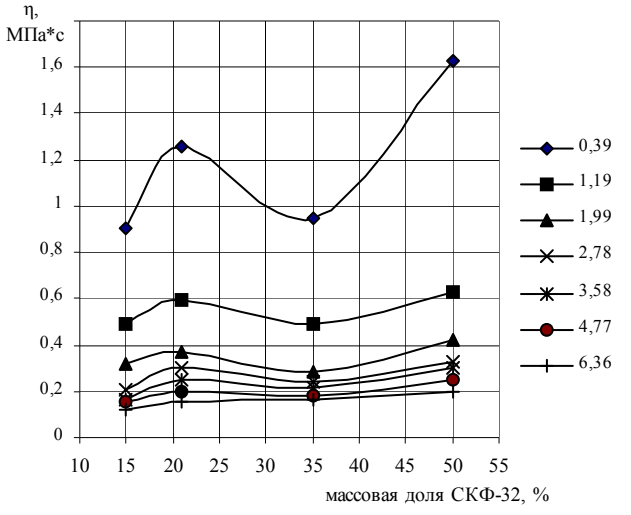

Рис. 1 – Зависимости вязкости от содержания СКФ-32 при различных скоростях сдвига (1/с)

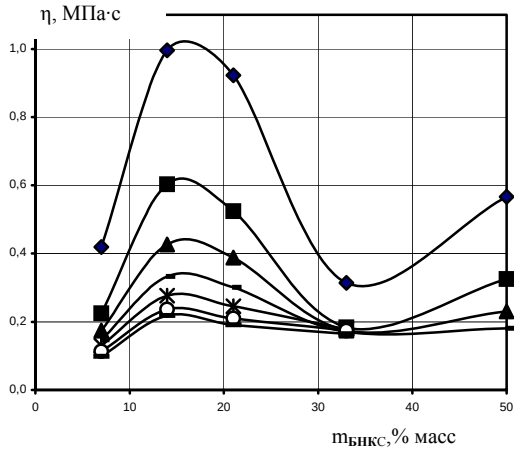

Рис. 2 - Зависимость вязкости составов от содержания БНКС-28АНМ (скорости сдвига равны скоростям сдвига представленным на рис.1)

Выводы

1. Характер полученных зависимостей изменения вязкости подобен аналогичным зависимостей для полимерных смесей в расплаве, следовательно, в процессе течения твердоподобных композиций формируется морфология подобная жидким.
2. Экстремальность полученных зависимостей может определяться для полимерных смесей инверсией фаз.
3. Представленные в работе данные актуальны для разработчиков композиций, переработка которых имеет ограничение по температуре.

Работа выполнена в соответствии с планом исследований ПНИЛ 37-12.

Литература

1. Федоров Ю.И., Вестник Казан. технол. ун-та.,24,31С (2012);
2. Каргин В.А. Краткие очерки по физикохимии полимеров /В.А. Каргин, Г.Л. Слонимский .- М.: Наука, 1967.-319с.;
3. Джейл Ф. Полимерные монокристаллы/ пер с англ // Л.: Химия,1968.-264с.;
4. Липатов Ф.С. Межфазные явления в полимерах / Ф.С. Липатов.- Киев.: Наука ,1980.-198с.;
5. Донцов А.А. Процессы структурирования эластомеров / А.А. Донцов .- М.: Химия, 1978.- 275с.;

© **А. С. Михайлов** – канд. тех. наук, доц. каф. химии и технологии гетерогенных систем КНИТУ; **Ю. И. Федоров** – асп. каф. химии и технологии гетерогенных систем КНИТУ, snchar@rambler.ru.; **В. А. Михайлов** – ведущий инженер ФКП «ГосНИИХП».