УДК 541.64:536

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ НАПОЛНИТЕЛЯ ПРИРОДНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ НА РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСПЛАВА ВТОРИЧНОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА С ЦЕЛЮ ВЫБОРА ОПТИМАЛЬНОГО СООТНОШЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ ПОЛИМЕРНОГО КОМПОЗИТА

© Р. Ю. Лаздин¹, Р. К. Фахретдинов², Л. Р. Галиев², В. П. Захаров^{1*}

¹Башкирский государственный университет

Россия, Республика Башкортостан, 450076 г. Уфа, ул. Заки Валиди, 32.

²ООО «Завод пластмассовых изделий "Альтернатива"»

Россия, Республика Башкортостан, 452615 г. Октябрьский, ул. 8 Марта, 9а.

Тел.: +7 (347) 272 61 05.

*Email: zaharovvp@mail.ru

В работе изучены реологические свойства полимерной композиции на основе двух образцов вторичного полипропилена (ПП), соответствующих первичным ПП марки FF/3350 и ПП 8348, и наполнителей природного происхождения. Показано, что анализируемые расплавы вторичного полипропилена представляют собой типичные псевдопластичные жидкости, ни для одного из образцов вторичного ПП в указанном диапазоне скоростей сдвига не наблюдается эффекта Вайсенберга. Установлено, что введение наполнителя, во-первых, приводит к увеличению динамической вязкости композиции, а во-вторых, в ряде случаев наблюдается аномальная зависимость напряжения от скорости сдвига, что говорит о появлении у расплава полимера упругих свойств (эффект Вайсенберга).

Ключевые слова: реология, вторичный полипропилен, природный наполнитель, полимерная композиция.

Введение

Формование изделий из полимеров осуществляют в процессе их вязкого течения, сопровождающегося пластической деформацией [1–2]. При этом тонкий слой материала, соприкасающийся с неподвижной стенкой инструмента, имеет нулевую скорость сдвига (неподвижен), а слой, находящийся дальше от неподвижной стенки – большую скорость сдвига. Процесс пластического течения осуществляется в определенном температурном интервале. Для кристаллических полимеров – это область выше температуры плавления, т.е. область, где с точки зрения агрегатного состояния полимер ведет себя как жидкость.

В режиме установившегося течения жидкостей вязкость η , в соответствии с законом Ньютона, не должна зависеть от скорости сдвига (рис. 1а, кривая 1), напряжение сдвига τ при этом линейно

возрастает с ростом скорости сдвига (рис. 1б, кривая 1) [3].

Но зачастую течение жидкостей не подчиняется закону Ньютона. Например, при течении дилатантных жидкостей вязкость растет с ростом скорости сдвига (рис. 1а, кривая 2), а напряжение сдвига зависит от скорости сдвига как $\tau \sim \dot{\gamma}^n$, где $n > 1$ (рис. 1б, кривая 2). Для псевдопластичных жидкостей, напротив, характерно уменьшение вязкости с увеличением скорости сдвига, а значение показателя n в степенной зависимости напряжения сдвига от скорости сдвига имеет значения $n < 1$ (кривые 3 рис. 1). Т.е. в случае псевдопластичных жидкостей напряжение сдвига растет медленнее, чем скорость сдвига. Свойствами псевдопластичных жидкостей обладает большинство растворов и расплавов полимеров [3].

Рис. 1. Реологические кривые вязкости (а) и течения (б) ньютоновских (1), дилатантных (2) и псевдопластичных (3) жидкостей.

Однако в случае формования изделий из наполненных полимеров, наполнитель, вводимый в композицию, и являющийся активным компонентом системы, способен привести к изменению молекулярной и надмолекулярной структуры полимера (степени его кристалличности, размера, формы и распределение структурных единиц для кристаллизующихся полимеров и т.д.), что в свою очередь, может привести к изменению характера течения полимеров. Например, существует вероятность того, что расплав полимера перестанет вести себя как вязкая жидкость, а будет вести себя как вязкоупругая жидкость. В этом случае наполнение полимера приведет к возникновению определенных сложностей в переработке, обусловленных появлением нормальных (т.е. направленных по нормали к поверхности) напряжений при течении расплава, свидетельствующем о появлении у расплава упругих свойств (так называемый эффект Вайсенберга) [4].

Данная работа посвящена изучению реологических свойств полимерной композиции на основе вторичного полипропилена и наполнителей природного происхождения с целью поиска оптимального с точки зрения переработки соотношения компонентов полимерного композита.

Экспериментальная часть

В работе использовали два образца вторичного ПП (образец №1 и образец №2), соответствующих первичным ПП марки FF/3350 и ПП 8348. Образцы вторичного ПП представляли собой дробленый материал из некондиционных изделий, производимых методом литья под давлением в технологическом производстве ООО «ЗПИ Альтернатива» (Россия, Республика Башкортостан, г. Октябрьский). В качестве наполнителей для композиций использовали древесную муку, рисовую шелуху, лузгу гречихи и мякину. Перед смешением наполнители подвергали сушке в термощкафу при 100⁰С в течение 5 ч.

Моделирование процесса переработки полимерных материалов осуществляли в расплаве на лабораторной станции (пластограф) «PlastographEC» (Brabender, Германия) в течение 15 мин

при нагрузке 200 Н при температуре 180⁰С. Количество загружаемого полимера составляло 25 г. Реологические измерения расплава ПП и композиционно наполненных материалов на его основе проводили на модульном динамическом реометре HaakeMarsIII при 220⁰С. В качестве измерительной ячейки использовалась система плоскость – плоскость с размером 20 мм и толщиной зазора 1 мм. Кривые вязкости были получены в режиме непрерывного сдвигового деформирования в диапазоне скоростей сдвига от 0.01 до 10 с⁻¹.

Результаты и их обсуждение

На рис. 2 представлены кривые вязкости и течения исследуемых вторичных образцов полимеров. Видно, что вязкость расплава не является постоянной величиной и уменьшается при увеличении скорости сдвига. Напряжение сдвига при этом растет, но не по линейному закону, а по степенному: $\tau \sim \dot{\gamma}^n$, где $n < 1$. По характеру изменения вязкости и напряжения при изменении скорости сдвига, можно говорить о том, что анализируемые системы представляют собой типичные псевдопластичные жидкости. При этом ни для одного из образцов вторичного ПП в указанном диапазоне скоростей сдвига не наблюдается эффекта Вайсенберга, свидетельствующего о появлении в системе нормальных напряжений вследствие проявления полимерными расплавами упругости.

Введение наполнителя приводит к изменениям в структуре полимера, что находит свое отражение в реологических характеристиках материала. На рис. 3 в качестве примера представлены кривые вязкости для наполненных образцов вторичного ПП. В качестве наполнителя была использована мякина. Из представленных данных видно, что введение наполнителя для обоих используемых образцов ПП приводит к увеличению вязкости. Аналогичные кривые были получены и при использовании других наполнителей. Совокупные данные по изменению динамической вязкости, определенной в сдвиговом режиме, для образцов наполненного вторичного ПП, представлены на рис. 4.

Рис. 2. Кривые вязкости (а) и течения (б) для образца №1 (1) и образца №2(2).

Рис. 3. Реологические кривые вязкости полимерных композиций на основе образца №1 (а) и образца №2 (б), ненаполненных (1) и наполненных мякиной в количестве 2 м.ч. (2) и 30 м.ч. (3).

Рис. 4. Зависимость динамической вязкости от содержания наполнителя для образца № 1 (а) и образца № 2 (б), наполненных рисовой шелухой (1), древесной мукой (2), гречневой лузгой (3) и мякиной (4).

Рис. 5. Кривые течения полимерных композиций на основе образца №1 (а) и образца №2 (б), ненаполненных (1) и наполненных мякиной в количестве 2 м.ч. (2) и 30 м.ч. (3).

Из рисунков хорошо видно, что по мере увеличения содержания наполнителя в композиции закономерно растет динамическая вязкость. Наибольшие значения вязкости имеют композиты, наполненные рисовой шелухой и древесной мукой. Наполнители лузга гречихи и мякина повышают вязкость ПП приблизительно одинаково.

Однако наполнители не только повышают вязкость расплава ПП, но и в ряде случаев приводят к изменению характера течения (рис. 5).

Так, если для образца №1 введение всех наполнителей (рисовой шелухи, древесной муки, мякины и лузги гречихи) в изучаемом диапазоне скоростей сдвига не приводит к усилению упругих свойств расплава полимера (рис. 5а), то в случае образца №2 ситуация принципиально иная. Из рис. 5б видно, что введение наполнителя приводит к аномальной зависимости напряжения от скорости сдвига, что говорит о появлении у расплава полимера упругих свойств (эффект Вайсенберга). При этом, чем больше наполнителя в композиции, тем сильнее проявлялся этот эффект. Аналогичная ситуация наблюдалась и в том случае, когда в качестве наполнителя использовалась лузга гречихи. При введении в полимерную композицию древесной муки и рисовой шелухи упругие свойства проявлялись на уровне самого исходного полимера, как и в случае образца №1.

Заключение

На основании проделанного эксперимента при скоростях сдвига от 0.01 до 10 с⁻¹ для обоих анализируемых образцов вторичного ПП максимальные

значения вязкости имеют место при использовании в качестве наполнителя рисовой шелухи и древесной муки, а минимальные – для мякины и лузги гречихи. Для наполненных композитов на основе образца №1, соответствующего первичному ПП марки FF/3350 характерны большие значения вязкости, чем для образца №2, соответствующего первичному ПП 8348. Несмотря на это оптимальными с точки зрения переработки компонентами получения полимерного композита на основе вторичного ПП и наполнителей растительного происхождения следует признать образец №1 и наполнители рисовую шелуху и древесную муку, поскольку для них не выявлено увеличения упругих свойств расплава, а следовательно, переработка этих композитов не будет сопровождаться ростом нагрузки на привод перерабатывающего оборудования (экструдер, литьевая машина и т.д.).

Статья подготовлена в рамках выполнения научно-исследовательской работы в ФГБОУ ВО «Башкирский государственный университет» при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (договор №03.G25.31.0275).

ЛИТЕРАТУРА

1. Алпатова О. А. Технология пластмасс. Павлодар, 2006. 96 с.
2. Галыгин В. Е., Баронин Г. С., Таров В. П., Завражин Д. О. Современные технологии получения и переработки полимерных и композиционных материалов. Тамбов: изд-во ФГБОУ ВПО «ТГТУ», 2012. 180 с.
3. Шрамм Г. Основы практической реологии и реометрии. М.: КолосС, 2003. 312 с.
4. Freeman S. M., Weissenberg K. // Nature. 1948. V. 162. P. 320–323.

Поступила в редакцию 01.03.2018 г.

**A STUDY OF THE INFLUENCE OF THE FILLER OF NATURAL ORIGIN
ON RHEOLOGICAL PROPERTIES OF MELTING OF SECONDARY
POLYPROPYLENE FOR THE PURPOSE OF THE OPTIMUM RELATION
OF POLYMER COMPOSITE COMPONENTS**

© R. Yu. Lazdin¹, R. K. Fakhretdinov², L. R. Galiev², V. P. Zakharov^{1*}

¹*Bashkir State University*

32 Zaki Validi Street 450076 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.

²*Plant of Plastic Products "Alternativa"*

9A 8 Marta Street, 452615 Oktyabrsky, Republic of Bashkortostan, Russia.

Phone: +7 (347) 272 61 05.

**Email: zaharovvp@mail.ru*

In the work, rheological properties of polymeric composition on the basis of two secondary polypropylene samples corresponding to primary polypropylene of the brand FF/3350 and polypropylene 8348 and fillers of natural origin are studied. As the fillers for compositions, wood flour, rice peel, buckwheat husk, and chaff were used. Rheological measurements of polypropylene melt and of its compositions with filling materials were carried out on a modular dynamic rheometer HaakeMarsIII at 220 °C. Curves of viscosity were received in the mode of continuous shift deformation in the range of speeds of shifting from 0.01 to 10 s⁻¹. It is shown that the analyzed melts of secondary polypropylene represent typical pseudo-plastic liquids. For one of the samples of secondary polypropylene, the Weissenberg effect was not observed in the specified range of speeds of shifting. It is established that introduction of filler leads to increase in dynamic viscosity of composition and in some cases to the abnormal dependence of tension on shift speed; that speaks about emergence of elastic properties in polymer melt (the Weissenberg effect).

Keywords: rheology, secondary polypropylene, natural filler, polymeric composition.

Published in Russian. Do not hesitate to contact us at bulletin_bsu@mail.ru if you need translation of the article.

REFERENCES

1. Alpatova O. A. Tekhnologiya plastmass [Technology of plastics]. Pavlodar, 2006.
2. Galygin V. E., Baronin G. S., Tarov V. P., Zavrazhin D. O. Sovremennye tekhnologii polucheniya i pererabotki polimernykh i kompozitsionnykh materialov [Modern technologies of production and processing of polymeric and composite materials]. Tambov: izd-vo FGBOU VPO «TGTU», 2012.
3. Shramm G. Osnovy prakticheskoi reologii i reometrii [Basics of practical rheology and rheometry]. Moscow: KolosS, 2003.
4. Freeman S. M., Weissenberg K. Nature. 1948. Vol. 162. Pp. 320–323.

Received 01.03.2018.