

УДК 691.175.2

ОБОБЩЕННАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ВЯЗКОСТИ ДИСПЕРСНО-НАПОЛНЕННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ С РАЗНЫМИ ТИПАМИ СТРУКТУР

© 2023 г. И. Д. Симонов-Емельянов^а, П. В. Суриков^{а, *}

^аФГБОУ ВО МИРЭА – Российский технологический университет,
Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

*e-mail: surikov@mirea.ru

Поступила в редакцию 18.04.2023 г.

После доработки 05.06.2023 г.

Принята к публикации 06.06.2023 г.

Проведен анализ моделей, используемых для описания реологических свойств дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов, с точки зрения их структуры. На примере модельной системы на основе полиэтилена низкого давления, содержащей стеклянные микрошарики, предложена математическая модель, которая связывает относительную вязкость с параметрами дисперсной структуры. Впервые рассмотрены реологические свойства дисперсно-наполненных композиционных материалов с позиций формирования гетерогенности из частиц дисперсного наполнителя в пространстве и построения полимерной матрицы в свободном пространстве в виде трех функциональных составляющих (Θ , B и M). Применение в технологической практике данного подхода позволяет по параметрам заданного типа структуры дисперсно-наполненного полимерного композиционного материала, связанного с содержанием дисперсного наполнителя, оценить значения вязкости расплавов.

Ключевые слова: полиэтилен, стеклянные микрошарики, дисперсно-наполненные-полимерные композиционные материалы, реологические свойства, относительная вязкость

DOI: 10.31857/S0040357123040115, **EDN:** VFDQOS

ВВЕДЕНИЕ

Реологические свойства дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов (ДНПКМ) практически всегда необходимы для разработки высокоэффективных технологий переработки и получения полимерных материалов и изделий [1, 2].

Полимерная матрица, дисперсная структура и ее параметры определяют вязкостные характеристики ДНПКМ. Структуру дисперсных систем следует рассматривать, как единое целое, которое состоит из трех принципиально различных взаимосвязанных структур:

Структура дисперсной фазы (наполнитель), построенной в пространстве (гетерогенность);

Структура свободного пространства, созданного гетерогенностью (фаза дисперсного наполнителя);

Структура полимерной матрицы в виде трех функциональных составляющих, которые при создании монолитных материалов заполняют свободное пространство, созданное гетерогенностью.

Формирование гетерогенности в пространстве дисперсным наполнителем достаточно полно представлено в рамках модели Шкловского–Де Жена и теории протекания (перколяция) с образованием из дискретных частиц в объеме различного типа решеток (теория решеток, упаковок) [3, 4].

Текущее ДНПКМ зависит как от значения эффективного коэффициента вязкости полимерной матрицы, находящейся в свободном пространстве структуры дисперсной фазы (наполнителя), так и самой пространственной структуры формируемой дисперсной фазой наполнителя в полимерной матрице, которая сдерживает деформацию полимерной составляющей.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Описание построения гетерогенности в пространстве представлено в работах Шкловского и Де Жена [3, 4] и предложена модель построения различных структур и типов решеток: гипотетическая решетка (ГР), бесконечный кластер (БК), тетраэдрическая (ТР) и кубическая (КР) с различными параметрами Z и k_p (Z – координационное

число или число касаний частиц в единице объема, k_p – коэффициент плотности упаковки).

При построении гетерогенности ДНПКМ в пространстве авторы практически не учитывают того факта, что образующаяся гетерогенная структура формирует свое свободное пространство, которое при создании монолитных композиционных материалов заполняется полимерной матрицей (или металлической, керамической и т.д.).

В связи с этим, структура ДНПКМ не рассматривается как система двух взаимосвязанных структур и перенести в полном объеме основные закономерности, полученные Шкловским и Де Женом на структурообразование ДНПКМ, не удастся.

Структура гетерогенной дисперсной системы непосредственно связана с распределением частиц дискретного наполнителя и зависит от их формы, размера, распределения по размерам, удельной поверхности, плотности упаковки и содержания частиц, а также от технологии и качества смешения.

При создании ДНПКМ следует учитывать, что все переменные, связанные с размером (d), формой (K_e), упаковкой (k_p , ϕ_m), распределением частиц по размерам и их содержанием (ϕ_n) оказывают влияние на гетерогенность и построение дисперсной структуры.

В первую очередь при исследовании реологических характеристик ДНПКМ следует представлять зависимости от содержания дисперсного наполнителя в объемных единицах (об. д. и об. %), а не в массовых (мас. д., или мас. %). Содержание наполнителя в массовых единицах не позволяет оценить тип и параметры структуры ДНПКМ, а приводимые зависимости невозможно связать с параметрами дисперсной структуры и параметрами наполнителей. Представленные данные, в этом случае, носят частный характер (верны для конкретной наполненной системы и содержания в ней дисперсного наполнителя), которые нельзя сравнивать с другими ДНПКМ и не отражают основных параметров дисперсной структуры.

Нами в работе [2] предложен системный подход к структурообразованию и обобщенная модель ДНПКМ, включающая построение свободного пространства в гетерогенной структуре дисперсного наполнителя и функционального деления полимерной матрицы на три составляющие в свободном пространстве гетерогенной системы.

Обобщенная модель и ее описание в обобщенных и приведенных параметрах [2, 5], а также структура ДНПКМ рассматривается, как единое целое, различных взаимосвязанных структур: структуры гетерогенности в пространстве (дисперсный наполнитель с объемной долей ϕ_n), структуры свободного пространства и полимер-

ной матрицы (связующее) с объемной долей ϕ_n в свободном пространстве.

Учитывая структуру свободного пространства, полимерная матрица (связующее) в обобщенной модели представлена в виде трех функциональных составляющих:

$$\phi_n = \Theta + B + M, \quad (1)$$

где Θ – доля полимерной фазы-матрицы для формирования прослойки между частицами наполнителя; B – доля полимерной фазы-матрицы для заполнения объема между плотноупакованными частицами; M – доля полимерной фазы-матрицы в граничных слоях с толщиной (δ).

Анализ построения свободного пространства и деление полимерной матрицы на три функциональные составляющие показывает, что в ДНПКМ доля полимерной матрицы Θ формирует объем непрерывную, а B и M – дискретную фазы. Можно предположить, что объемная доля Θ полимерной матрицы непрерывная в объеме будет определять деформирование и текучесть ДНПКМ.

Для расчета обобщенных параметров Θ , B и M используются основные параметры дисперсной фазы наполнителя, характеризующие гетерогенность системы, что указывает на их четкую связь между собой [6].

В работе [2] была предложена классификация всех дисперсно-наполненных систем по структурному принципу (по обобщенному параметру Θ): разбавленные (РС) с $0.99 \geq \Theta \geq 0.90$, низко-наполненные (ННС) с $0.90 \geq \Theta \geq 0.75$, средне-наполненные (СНС) с $0.75 \geq \Theta \geq 0.20$; СНС-1 до предела текучести с $0.75 \geq \Theta \geq 0.45$; СНС-2 с пределом текучести с $0.45 \geq \Theta \geq 0.20$ и высоконаполненные системы (ВНС) с $0.20 \geq \Theta \geq 0.0$.

Такая классификация на количественном уровне и деление ДНПКМ по разным типам учитывает построение гетерогенности и формирование различных типов структур в пространстве. Установлена прямая корреляция между типами решеток и их параметрами (Z и k_p) и обобщенным параметром Θ , а также с типами структур ДНПКМ: ГР → РС, БК → ННС, ТР → СНС и КР → ВНС [6], что, несомненно, важно для рассмотрения комплекса реологических свойств ДНПКМ.

Для построения гетерогенности в пространстве для реального наполнителя необходимо экспериментально определить параметр ϕ_m – максимальное содержание дисперсного наполнителя (плотная упаковка) в объеме, который одновременно учитывает форму, размер, удельную поверхность, распределение частиц по размерам, состояние поверхности и т.д. Параметр ϕ_m определяют экспериментально для каждого конкретного дисперсного наполнителя по разработанным методикам [7].

Содержание дисперсного наполнителя (φ_n), которое обеспечивает формирование заданного типа дисперсной структуры (РС, ННС, СНС-1, СНС-2 и ВНС) в ДНПКМ можно рассчитать как:

$$\varphi_n = (1 - \Theta)\varphi_m \text{ об. д.}, \quad (2)$$

где φ_m – максимальная доля наполнителя в монолитном ДНПКМ, об. д.

Таким образом, при исследовании реологических характеристик ДНПКМ следует учитывать не только вязкостные характеристики полимерной матрицы и ее построение в свободном пространстве гетерогенной системы в виде трех функциональных составляющих (Θ , B , M), которые вносят различный вклад в деформирование (течение) дисперсных систем с разным типом структур, а также параметры (Z и k_p) и тип решетки (ГР, БК, ТР, КР) дисперсного наполнителя в пространстве.

Разработка математических моделей с позиций формирования различных типов структур и функционального деления полимерной матрицы для описания вязкостных свойств ДНПКМ, является актуальной проблемой, направленной на прогнозирование реологического поведения дисперсных систем при проектировании процессов переработки и конструировании технологической оснастки.

ВЯЗКОСТЬ И СТРУКТУРА ДИСПЕРСНО-НАПОЛНЕННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

К настоящему времени разработаны различные подходы к конструированию математических моделей, описывающих реологические свойства ДНПКМ. Для этого привлекают различные гидродинамические представления о течении, учитывают поведение дисперсной частицы при взаимодействии с окружающей ячейкой, в которой она находится, проводят анализ диссипативных процессов и т.д. [8, 9]. обстоятельный обзор различных точек зрения на реологическое поведение дисперсных систем приведен в обзоре [10]. В монографии [11] рассмотрены примеры реологического описания разнообразных дисперсных систем, имеющих прикладное значение. Наличие многочисленных моделей [8, 9, 12, 13], проработанных с разной степенью достоверности, обобщений и с учетом различного взаимодействия частиц наполнителя, не означает, что полученные результаты и выводы являются надежным инструментарием для технологов-переработчиков.

В технологической практике достаточно применение простых адекватных моделей, которые с допустимой погрешностью предоставляют технологу необходимую информацию о связи реологических свойств ДНПКМ с его структурой и содер-

жанием дисперсной фазы (наполнителя). Из множества переменных, влияющих на вязкость ДНПКМ, необходимо выделить необходимый минимум основных структурных параметров, достаточных для адекватного описания вязкостных свойств с технологической точки зрения.

Известно [8, 9], что реологическое поведение разбавленных дисперсных систем (РС), в которых практически отсутствует контакт между частицами наполнителя ($Z \leq 1$) при деформировании, а их размеры не позволяют проявиться эффектам броуновского движения, хорошо описывается линейной зависимостью вязкости (η) от объемного содержания частиц наполнителя (уравнение Эйнштейна):

$$\eta = \eta_0(1 + K_e\varphi_n), \quad (3)$$

где K_e – коэффициент формы частиц (коэффициент Эйнштейна), η_0 – вязкость полимерной матрицы, φ_n – объемная доля наполнителя.

На рис. 1 приведена экспериментальная зависимость, полученная в работе [14], а также расчетные данные по разным уравнениям, связывающих относительную вязкость дисперсных систем на основе полиэтилена низкого давления (ПЭНД) с объемным содержанием стеклянных микрошариков диаметром 30 мкм и с параметром $\varphi_m \approx 0.50$ об. д.

Как видно из рис. 1, расчетная зависимость относительной вязкости по уравнению (3) (прямая 2) хорошо описывает экспериментальные данные только до содержания наполнителя ~ 0.07 об. д., что характерно для типа структуры РС и гипотетической решетки (ГР) с $Z \leq 1$.

Для технологической практики применение уравнения (3) ограничено разбавленными системами РС с $0.99 \geq \Theta \geq 0.90$, причем содержание дисперсного наполнителя с $\varphi_m = 0.64$ об. д. в ДНПКМ не превышает ~ 0.064 об. д.

В большинстве работ по реологии параметр φ_m принимают равным ~ 0.64 , что характерно для плотной кубической упаковки шаров в объеме. В работах [1, 5] показано, что параметр φ_m зависит от размера частиц, что связано с образованием устойчивых агломератов. Так для частиц нанометровых размеров, значение φ_m не превышает 0.10–0.20 об. д. и в области РС при $\Theta = 0.90$ содержание наночастиц составляет не более ~ 0.01 об. д., а для крупных частиц (более 50 мкм) параметр φ_m составляет ~ 0.60 – 0.62 и содержание наполнителя достигает ~ 0.06 – 0.062 об. д., что в 6 раз больше по сравнению с наночастицами. Это указывает на то, что не корректно сравнивать вязкостные характеристики разных дисперсных систем при постоянном содержании наполнителя с разными значениями параметра φ_m .

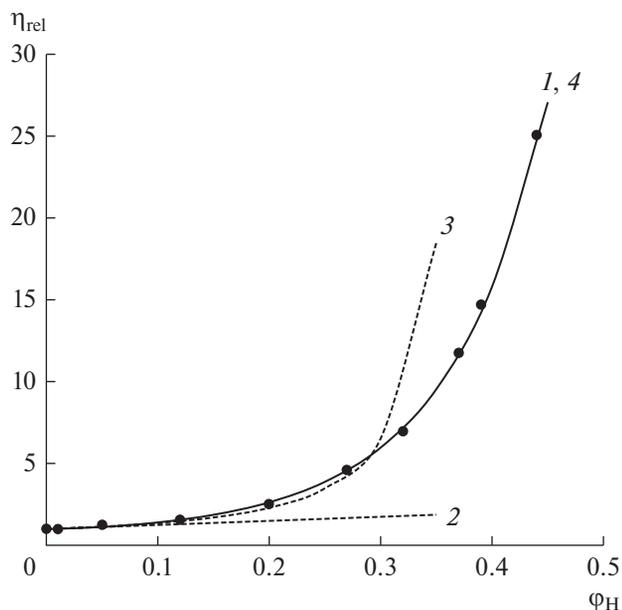


Рис. 1. Зависимость относительной вязкости ДНПКМ на основе ПЭНД и стеклянных микрошариков от содержания наполнителя.

1 — экспериментальная зависимость; 2 — расчет по уравнению Эйнштейна (3); 3 — расчет по уравнению Муни (5); 4 — расчет по уравнению (12).

Дальнейшее развитие модельных представлений для адекватного описания зависимости вязкости ДНПКМ было направлено на учет возрастающего взаимодействия дисперсных частиц между собой при течении с увеличением содержания наполнителя и числа контактов между частиц (Z). Для расширения концентрационного диапазона наполнителя были предложены различные варианты эмпирических уравнений. Из уравнений, нашедших применение на практике, необходимо отметить уравнение Гута—Симхи, которое адекватно описывает зависимость относительной вязкости ДНПКМ от содержания наполнителя до $\varphi_n \approx 0.15$ об. д. [8]:

$$\eta = \eta_0 \left(1 + K_e \varphi_n + K_n \varphi_n^2 \right), \quad (4)$$

где коэффициент $K_n = 12.6$, учитывающий взаимодействие частиц.

Наибольшую известность у технологов для описания вязкости ДНПКМ получил подход, основанный на эмпирическом уравнении Муни [1, 15], в котором в числитель входит константа K_e , (коэффициент формы частиц), а для учета увеличения числа контактов между частицами в знаменателе дроби учитывается параметр φ_m для дисперсных наполнителей:

$$\eta_{rel} = \exp \left(\frac{K_e \varphi_n}{1 - \varphi_n / \varphi_m} \right), \quad (5)$$

где η_{rel} — относительная вязкость ДНПКМ, равная отношению вязкости дисперсной системы (η) к вязкости полимерной матрицы (η_0), φ_m — максимальная упаковка наполнителя в объеме, об. д.

Уравнение Муни хорошо описывает вязкостные свойства ДНПКМ с содержанием дисперсной фазы до ~ 0.30 об. д. При более высоком содержании наполнителя, расчетные данные приводят к завышенным результатам, так как не учитывается увеличение числа контактов частиц между собой.

Анализ уравнения Муни показал, что реологические свойства хорошо описываются для типов дисперсных структур — РС, ННС и СНС-1 при $\Theta \geq 0.45$, а для типов структуры СНС-2 с $0.45 \geq \Theta \geq 0.20$ при $Z = 4$ и 5 и ВНС с $0.20 \geq \Theta \geq 0.0$ при $Z = 6-8$ наблюдается резкое возрастание вязкости. Это связано с формированием при координационном числе $Z = 3-5$ из дисперсных частиц первой тетраэдрической решетки (ТР) в пространстве и кубической решетки с $Z = 6-8$, а также существенным ростом числа контактов между частиц.

Максимальная концентрация дисперсного наполнителя до которой можно использовать уравнение Муни (5) зависит от плотности упаковки дисперсных частиц и при кубической упаковке шаров в объеме с $\varphi_m \sim 0.64$ об. д., φ_n составляет не более ~ 23 об. %. Следует учитывать, что параметр φ_m является функцией формы, размера, удельной поверхности, фракционного состава и распределения по размерам твердых частиц в полимерной матрице и его значение может изменяться в пределах от 0.05 до 0.90 об. д. [2].

Таким образом, описание зависимости вязкости ДНПКМ от содержания дисперсного наполнителя с учетом только параметра φ_m ограничено типом структуры СНС-1 с тетраэдрической решеткой с $Z = 3$ и соответствующим содержанием наполнителя φ_n , т.е. содержание конкретного наполнителя для ДНПКМ в области ННС и СНС-1 технолог может рассчитать по уравнению (5) при известном значении параметра φ_m .

Объемная доля дисперсного наполнителя является только составной частью обобщенного параметра структуры ДНПКМ, которая формирует гетерогенность в пространстве с образованием структуры свободного пространства, которое занимает полимерная матрица [5]. Однако φ_m также представляется одним из важных структурных параметров, характеризующих фазу наполнителя, который используется при расчете обобщенных параметров и построении структуры полимерной матрицы (связующего) в ДНПКМ.

Нами предлагается для описания зависимости вязкости ДНПКМ во всем диапазоне concentra-

ций дисперсной фазы (до ϕ_m) использовать обобщенную модель дисперсной структуры, ее описание в обобщенных и приведенных параметрах с делением полимерной матрицы на три функциональные составляющие (Θ , B и M), каждая из которых, вносит свою долю вклада в течение (деформирование) системы, а также образование из дисперсных частиц различных типов решеток. В этом случае прослеживается количественная связь вязкости с обобщенными и приведенными параметрами обобщенной модели дисперсной структуры [14].

Таким образом, реологические свойства ДНПКМ зависят от сложной организации структуры полимерной матрицы в свободном пространстве (три составляющие – Θ , B и M), а также от структуры дисперсного наполнителя (тип решетки) при разном его содержании.

Параметр Θ можно рассчитать при разных значениях содержания дисперсного наполнителя ϕ_n с известным параметром его плотной упаковки – ϕ_m , при условии, что небольшая доля полимера в граничном слое (M) в расчетах не учитывается:

$$\Theta = \left(\frac{\phi_m - \phi_n}{\phi_m} \right) \text{ или } \Theta = (1 - \phi_n / \phi_m). \quad (6)$$

Для дисперсной системы на основе ПЭНП с стеклошариками марки ШСО-30 диаметром ~ 30 мкм параметр M не превышает $\sim 2\%$.

Рассматривая конструкцию уравнения Муни (5) видно, что знаменатель дроби, входящей в экспоненту, соответствует обобщенному параметру дисперсной структуры Θ .

Следовательно, на первом этапе построения структуры дисперсной системы от РС до СНС-1 доля вклада обобщенного параметра Θ (непрерывная в объеме полимерная составляющая) в реологические свойства, согласно уравнению Муни (5), является определяющей.

Обобщенный параметр Θ уменьшается с увеличением содержания дисперсной фазы и при определенном его значении достигается равенство отдельных составляющих полимерной матрицы – $\Theta = B$, а затем доля B становится больше Θ и в этой области уравнение Муни неадекватно описывает зависимость относительной вязкости от содержания наполнителя.

Для СНС-2 и ВНС типов структур подвижность частиц при деформировании обеспечивается не столько долей полимерной матрицы Θ , сколько долей полимерной матрицы B , которая не участвует в образовании полимерной прослойки между частицами. При этом, организация структуры из дисперсных частиц наполнителя и число касаний между ними в пространстве (коор-

динационное число Z) приводит к формированию первой тетраэдрической с $Z = 3, 4$ и 5 , а затем кубической решетки с $Z = 6, 7$ и 8 , что способствует резкому повышению вязкости дисперсных систем.

Для этого случая при описании зависимости вязкости ДНПКМ от обобщенных параметров структуры необходимо учитывать параметр B , который можно рассчитать как:

$$B = [(1 - \phi_n) / \phi_m] f^3 \phi_n, \quad (7)$$

где $f^3 = (1 + 2\delta/d)$ – коэффициент, учитывающий отношение толщины граничного слоя (δ) к диаметру (d) дисперсных частиц. Поскольку в нашем случае доля M не превышает 2% , то параметр $f^3 \approx 1$.

На рис. 2 приведены зависимости обобщенных параметров структуры Θ и B ДНПКМ от содержания ϕ_n при $\phi_m = 0.64$.

На представленных на рис. 2 зависимостях Θ и $B = f(\phi_n)$ можно выделить три характерные области с разными типами структур и соотношением Θ/B : область 1 – параметр $\Theta \gg B$ и образуются структуры ДНПКМ типа РС, ННС и СНС-1; область 2 – переходная с $\Theta \approx B$, структура типа СНС-2; область 3 – $B > \Theta$, тип структуры ВНС.

С увеличением концентрации наполнителя обобщенный параметр Θ снижается с 1 до нуля, а B возрастает с 0 до 0.36 при $\phi_m = 0.64$ об. д.

О соотношении различных составляющих полимерной матрицы в ДНПКМ при увеличении содержания наполнителя можно судить по зависимости $B/\Theta = f(1 - \Theta)$ (рис. 3).

Как видно из данных, представленных на рис. 3, в области 1 при небольшом содержании наполнителя доля обобщенного параметра B невелика и практически текучесть ДНПКМ определяет обобщенный параметр Θ . В области 2 указанные обобщенные параметры B и Θ сопоставимы по величине и только в области 3 обобщенный параметр B становится преобладающей величиной.

Таким образом, в соответствии с рис. 2 и 3 для систем РС, ННС и СНС-1 наибольший вклад в течение ДНПКМ осуществляет доля полимерной матрицы Θ , которая составляет не менее 0.45 об. д. и значительно превышает значение B . До точки (А) параметр Θ по величине превосходит параметр B , в точке (А) при концентрации дисперсной фазы 0.47 об. д. значение Θ равно B (~ 0.26), а затем с увеличением содержания наполнителя более ~ 0.55 об. д. – $B > \Theta$. Дальнейшее увеличение ϕ_n приводит к снижению значения Θ с 0.25 до 0.0 и возрастанию доли B до максимального значения ~ 0.36 .

Обобщенный параметр Θ структуры ДНПКМ линейно связан с координационным числом Z

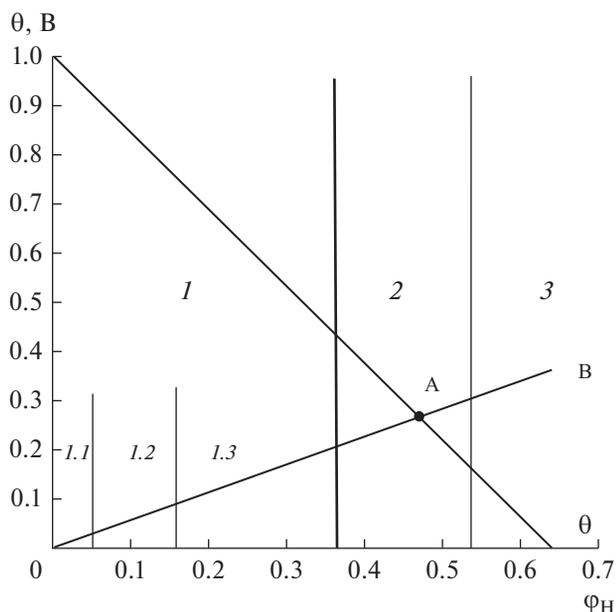


Рис. 2. Зависимость обобщенного параметра Θ и B в структуре ДНПКМ от содержания дисперсной фазы при $\phi_m = 0.64$.
1.1 – РС; 1.2 – ННС; 1.3 – СНС-1; 2 – СНС-2; 3 – ВНС.

(рис. 4) и каждому типу упаковки частиц в объеме соответствует свой тип дисперсной структуры: ГР → РС, БК → ННС, ТР → СНС-1 и СНС-2; КР → ВНС [6].

При возрастании содержания дисперсной фазы формируется собственная структура дисперсного наполнителя, начиная с $Z = 3$ – тетраэдрическая решетка, что соответствует типу дисперсной структуры СНС-1. Формирование квазинепрерывного каркаса из дисперсных частиц наполнителя при $Z = 4$ и 5 и структур типа СНС-2 приводит к появлению предела текучести ДНПКМ, а далее образуется плотная кубическая решетка с $Z = 6, 7, 8$ – тип структуры ВНС.

Для систем со структурой, в которой жесткие частицы наполнителя контактируют с большим числом ($Z > 4$) окружающих частиц (СНС-2 и ВНС) характерно появление предела текучести и резкое повышение значения вязкости ДНПКМ [16].

Для построения зависимости между параметрами обобщенной модели структуры дисперсной среды и вязкостью ДНПКМ, которая охватывает описанные выше области соответствующих типов структур, можно расширить область применения уравнения (3).

Уравнение (3), описывает линейную зависимость вязкости разбавленной системы от содержания небольшого количества наполнителя. Для более концентрированных систем аналогичный подход позволяет вместо значения η_0 принять

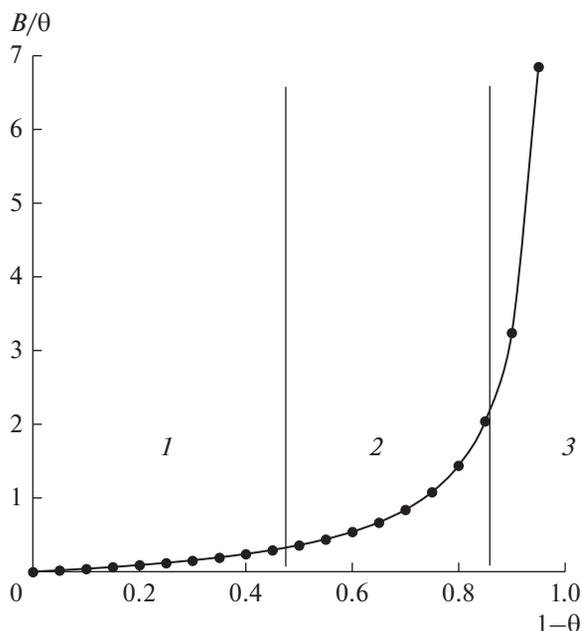


Рис. 3. Зависимость B/Θ для ДНПКМ при $\phi_m = 0.64$ от параметра $(1 - \Theta)$.

значение вязкости, соответствующее вязкости для системы типа РС.

Согласно модели Аррениуса [8] уравнение (3) в этом случае переходит в дифференциальное уравнение, имеющее решение в виде экспоненциальной функции (8):

$$\eta_{\text{rel}} = \exp(K\phi_n), \quad (8)$$

где $\eta_{\text{rel}} = \frac{\eta}{\eta_{\text{pc}}}$ – относительная вязкость дисперсной системы, а K – коэффициент пропорциональности, оцениваемый экспериментально и определяемый структурой дисперсно-наполненного полимерного материала.

В отличие от модели Эйнштейна (3) модель Аррениуса (8) учитывает взаимодействие частиц наполнителя при течении ДНПКМ в величине K , которая соответствует тангенсу угла наклона линейной аппроксимации зависимости $\ln(\eta_{\text{rel}}) = f(\phi_n)$, полученной экспериментально.

Однако в этих моделях не используются обобщенные параметры ДНПКМ и функциональное деление полимерной матрицы на три составляющие, которые определяют реологическое поведение дисперсных систем.

С учетом деления полимерной матрицы в ДНПКМ на три функциональные составляющие основным параметром, определяющим вязкость для структур в области 1 (рис. 2), т.е. для РС, ННС и СНС-1, является обобщенный параметр структуры Θ .

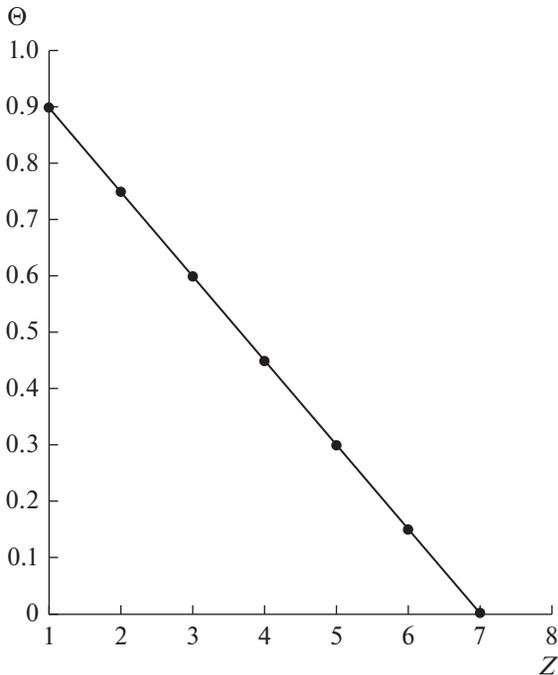


Рис. 4. Зависимость обобщенного параметра Θ структуры ДНПКМ от координационного числа Z .

Тогда для этой области содержаний наполнителя и типа структур РС, ННС и СНС-1 (тип решетки – ГР, БК и ТР) реологическое уравнение можно записать с использованием обобщенного параметра Θ и перевести в форму, удобную для графического представления в виде линейной зависимости:

$$\ln \eta_{rel} = K_1(1 - \Theta), \quad (9)$$

где K_1 – коэффициент, определяемый экспериментально для структур дисперсных систем типа РС, ННС, СНС-1.

На рис. 5 в координатах уравнения (9) по экспериментальным данным работы [12] приведена зависимость натурального логарифма относительной вязкости ДНПКМ на основе ПЭНД, содержащего стеклянные микрошарики марки ШСО-30, от параметра $(1 - \Theta)$.

С учетом зависимостей, представленных на рис. 2 и 3, можно на рис. 5 выделить три характерные области изменения вязкости в зависимости от типа структуры ДНПКМ.

Как следует из данных рис. 5 в области 1 для разбавленных РС ($0.99 \geq \Theta \geq 0.90$), низко-наполненных ННС ($0.90 \geq \Theta \geq 0.75$) и СНС-1 ($0.75 \geq \Theta \geq 0.45$) систем эта зависимость является линейной, соответствующей уравнению (9) с тангенсом угла наклона, который определяет значение коэффициента $K_1 \approx 2.0$

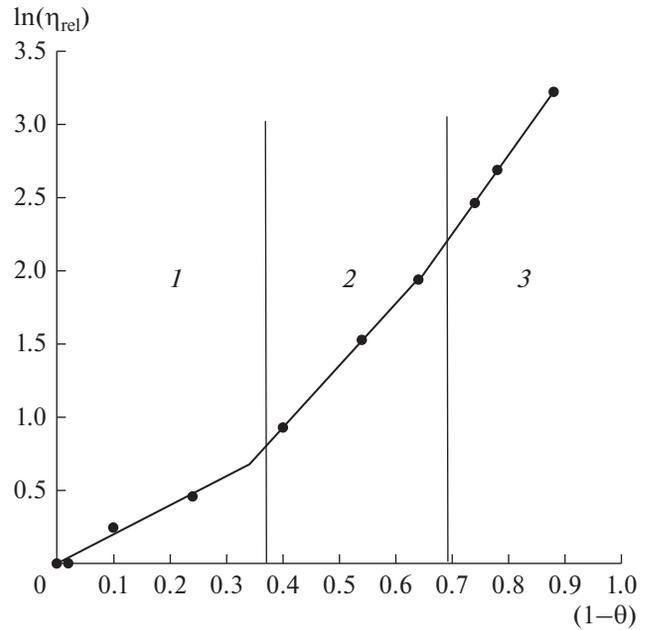


Рис. 5. Зависимость относительной вязкости ДНПКМ на основе ПЭНД + ШСО-30 от параметра $(1 - \Theta)$.

Для ДНПКМ со структурой СНС-2 ($0.45 \geq \Theta \geq 0.20$) зависимость также является линейной, однако тангенс угла наклона на данном участке существенно выше ($K_2 \approx 4.25$). Это связано с тем, что для течения средне-наполненных систем с $Z = 4$ и 5 (тетраэдрическая структура) необходимо разрушить решетчатую структуру (ТР) из частиц наполнителя, что соответствует возрастанию вязкости системы.

В области 3 при переходе к более совершенной плотной кубической упаковке частиц и типу структуры ВНС тангенс угла наклона зависимости и значение коэффициента возрастает до 5.4, причем $K_3 > K_2$ (рис. 5).

Необходимо отметить, что в области 2 (рис. 2) определяющим фактором подвижности структуры ДНПКМ кроме параметра Θ становится сопоставимый с ним по величине параметр B . Данное обстоятельство определяет характер течения расплава ДНПКМ и требует включения в реологическое уравнение двух параметров – Θ и B :

$$\ln \eta_{rel} = K_2'(1 - \Theta)B, \quad (10)$$

где $K_2' = 7.5$

Для участка зависимости в области 3 (рис. 3) вязкость расплава ДНПКМ для ВНС определяется долей полимерной матрицы B :

$$\ln \eta_{rel} = K_3'B, \quad (11)$$

где $K_3' = 10.5$.

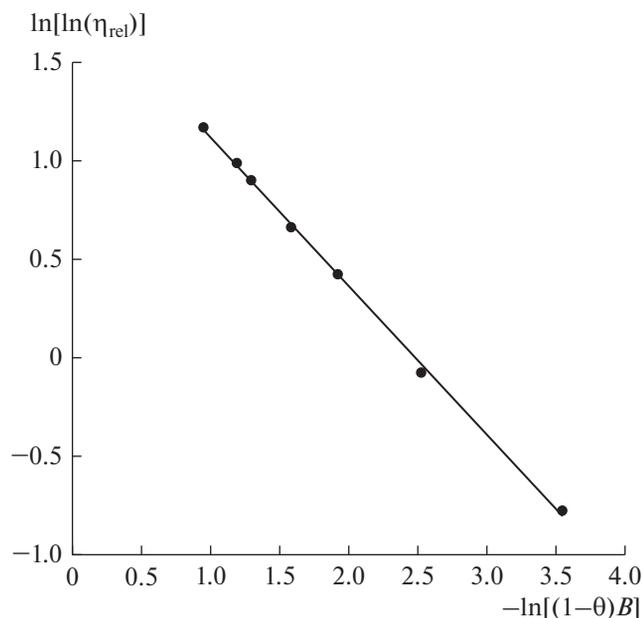


Рис. 6. Зависимость относительной вязкости ДНПКМ от обобщенных параметров Θ и B структуры в логарифмических координатах уравнения (12).

Вид зависимостей (8, 9, 10), соответствующих разным типам структур – РС, ННС, СНС-1, СНС-2 и ВНС отвечает единому подходу, связывающему в рамках модели Аррениуса (уравнение (8)) коэффициент относительной вязкости расплава ДНПКМ с обобщенными параметрами его структуры, что позволяет предложить уравнение для описания вязкости дисперсных систем с всеми типами структур от РС до ВНС с использованием обобщенных параметров Θ и B во всем интервале содержаний дисперсного наполнителя – от $\Phi_{мин}$ до Φ_m .

При анализе возможных вариантов построения единой модели необходимо учитывать, формирование кластеров (агломератов) из случайно распределенных в пространстве полимерной матрицы частиц дисперсного наполнителя.

Известно, что распределение по размерам кластеров частиц, образованных в результате касаний, и распределения числа касаний в объеме носят фрактальный характер [17]. Известно, что распределение подобного типа хорошо описывается статистическим распределением Вейбулла [17], что позволяет связать относительную вязкость и обобщенные параметры структуры ДНПКМ в рамках данной статистической обобщенной модели:

$$\ln \eta_{rel} = K [(1 - \Theta) B]^n, \quad (12)$$

где K – коэффициент ($K \approx 5.80$)

Уравнение (12) позволяет установить связь относительной вязкости, характеризующей реоло-

гические свойства ДНПКМ, с параметрами и типом дисперсной структурой для РС, ННС, СНС и ВНС и соответствующими обобщенными параметрами структуры Θ и B во всем интервале содержаний дисперсного наполнителя.

На рис. 6 приведена зависимость относительной вязкости ДНПКМ на основе ПЭНП + ШСО-30 в координатах уравнения (12).

Как видно из рис. 6, представленная зависимость относительной вязкости (уравнение (12)), адекватно описывает экспериментальные результаты для всех типов решеток, структур ДНПКМ и содержаний дисперсного наполнителя.

Тангенс угла наклона линейной зависимости, представленной на рис. 6 соответствует показателю степени $n = 1.75$.

Величина коэффициента множественной корреляции [18] для математической модели (уравнение (12)), представленной на рис. 6, равна 0,999, что демонстрирует ее адекватность для разбавленных, низко-, средне- и высоконаполненных дисперсных систем.

Представленная на рис. 1 экспериментальная зависимость относительной вязкости ДНПКМ от содержания стеклянных микрошариков (кривая 1) хорошо описывается во всем интервале концентраций дисперсного наполнителя зависимостью, рассчитанной (кривая 4) по уравнению (12).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, впервые получены уравнения, описывающие связь обобщенной относительной вязкости расплавов наполненных полимеров с параметрами и типом структуры дисперсного наполнителя (ГР, БС, ТР и КР), структуры свободного пространства, построения полимерной матрицы (связующего) в виде трех составляющих (Θ , B и M) для всех типов (РС, ННС, СНС и ВНС) структур в монолитных ДНПКМ.

Показано, что в области 1 для разбавленных, низко-наполненных и средне-наполненных систем (СНС-1) определяющее влияние на вязкость оказывает обобщенный параметр Θ , для средне-наполненных систем (СНС-2) в области 2 – совместно обобщенные параметры $\Theta + B$, а для высоконаполненных систем (область 3) – обобщенный параметр B .

Установлено, что во всем исследованном диапазоне структур ДНПКМ (разбавленных, низко-, средне- и высоконаполненных систем), математическая модель, связывающая относительную вязкость с обобщенными параметрами структуры ДНПКМ, соответствует распределению Вейбулла и включает в себя в качестве аргументов параметры ДНПКМ – Θ и B .

Следует отметить, что, работа имеет как теоретический характер, так и практическую направленность, поскольку применение обобщенного уравнения (12) в технологической практике позволит рассчитывать вязкость расплавов ДНПКМ с разными типами структур и содержаний наполнителя, что существенно сократит объем экспериментальных работ.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

Θ	доля полимерной фазы-матрицы, формирующей прослойку между частицами наполнителя
V	доля полимерной фазы-матрицы, заполняющей объем между плотноупакованными частицами
M	доля полимерной фазы-матрицы в граничных слоях
Z	координационное число или число касаний частиц в единице объема
k_p	коэффициент плотности упаковки
δ	толщина граничного слоя
d	размер частиц
f^s	коэффициент учитывающий отношение толщины граничного слоя к диаметру дисперсных частиц
φ	доля дисперсной фазы
η	вязкость
K_e	коэффициент формы частиц (коэффициент Эйнштейна)
K	коэффициент пропорциональности, соответствующий тангенсу угла наклона линейной аппроксимации экспериментальной зависимости логарифма относительной вязкости от параметров структуры

ИНДЕКСЫ

m	максимальная доля
min	минимальная доля
n	объемная доля дисперсного наполнителя
p	объемная доля полимера
o	вязкость полимерной матрицы
rel	относительная вязкость

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Основы технологии переработки пластмасс: Учебник для вузов / С.В. Власов, Л.Б. Кандырин, В.Н. Кулезнев и др. М.: Химия, 2004.
2. Симонов-Емельянов И.Д. Технология получения дисперсно-наполненных пластических масс / в кн. Полимерные композиционные материалы: струк-

тура, свойства, технология / Под ред. А.А. Берлина. СПб.: Профессия, 2008. С. 314.

3. Шкловский Б.И., Эфрос А.Л. Теория протекания и проводимость сильно неоднородных сред // Успехи физических наук. 1975. Т. 117. № 3. С. 401.
4. Де Жен П. Идеи скейлинга в физике полимеров. М.: Мир, 1982.
5. Симонов-Емельянов И.Д. Расчет составов дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов с различными типами решеток и параметрами структур / Пластические массы. 2020. № 1–2. С. 4.
6. Симонов-Емельянов И.Д. Классификация дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов по типу решеток и структурному принципу // Клеи. Герметики. Технологии. 2020. № 1. С. 8.
7. Симонов-Емельянов И.Д., Харламова К.И., Дергунова Е.Р. Маслосемкость дисперсных порошков и определение максимального содержания наполнителей в полимерных композиционных материалах // Клеи. Герметики. Технологии. 2022. № 3. С. 18.
8. Ханпель Дж. Гидродинамика при малых числах Рейнольдса. М.: Мир, 1976.
9. Мошев В.В., Иванов В.А. Реологическое поведение неньютоновских суспензий. М.: Наука, 1990.
10. Матвеев В.Н., Кирсанов Е.А. Вязкость и структура дисперсных систем // Вестн. Моск. ун-та. серия 2. Химия. 2011. Т. 52. № 4. С. 243.
11. Кирсанов Е.А., Матвеев В.Н. Неньютоновское поведение структурированных систем. М.: ТЕХНОСФЕРА, 2016.
12. Kandyrin L.B., Kuleznev V.N. Dependence of viscosity on the composition of concentrated dispersions and the free volume concept of disperse systems // Advances in Polymer Science. 1992. V. 103. P. 103.
13. Физические и химические процессы при переработке полимеров / Кербер М.Л. и др. СПб: Научные основы и технологии, 2013.
14. Кречетов Д.Д., Ковалева А.Н., Симонов-Емельянов И.Д. Реологические свойства дисперсно-наполненных термопластов с разным типом структур при температурах переработки // Пластические массы. 2020. № 9–10. С. 19.
15. Mooney M. The viscosity of a concentrated suspension of spherical particles // J. Colloid Sci. 1951. V. 6 № 2. P. 162.
16. Малкин А.Я., Куличихин В.Г. Дилатансия и динамическое стеклование концентрированных суспензий: состояние проблемы // Коллоидный журн. 2016. Т. 78. № 1. С. 3.
17. Кулак М.И. Фрактальная механика материалов. Минск: Вышэйшая школа, 2002.
18. Новицкий П.В., Зограф И.А. Оценка погрешностей результатов измерений. Л.: Энергоатомиздат, 1991.