

Краевая научно-практическая конференция
учебно-исследовательских работ учащихся 9-11 классов
«Прикладные и фундаментальные вопросы математики»

Прикладные вопросы математики

Исследование реологических свойств наполненных композиций

Юркин Станислав Андреевич,
11 кл., МБОУ «Лицей №1», г. Пермь,
Ухин Константин Олегович,
аспирант ИМСС.

Пермь. 2014.

Введение

Полимерные материалы находят широкое применение в различных областях народного хозяйства. Наиболее распространенными промышленными способами переработки их в изделия являются: свободное литье, литье под давлением, экструзия, прессование и др. При формовании полимерных материалов основное значение имеют процессы течения в условиях сдвигового деформирования. При любой скорости переработки существует взаимосвязь между температурой, давлением всестороннего сжатия, приложенным напряжением, с одной стороны, и вязкостью, эластичностью и другими свойствами полимеров, с другой. Изучением всех аспектов деформирования материалов под влиянием приложенных напряжений занимается специальный раздел механики – реология.

Реология (от греч. rheos-течение, поток и logos-слово, учение), наука, изучающая деформационные свойства реальных тел.

В процессе переработки полимерных материалов происходит их деформирование, которое сопровождается структурными превращениями и изменением реологических свойств полимеров.

Одним из эффективных способов модификации полимерных материалов является их наполнение – введение твердых, жидких или газообразных веществ – наполнителей, которые равномерно распределяясь в объеме получающейся композиции. Введение наполнителей приводит к изменению практически всех свойств полимерных материалов. Поэтому очевидна важность изучения влияния модификации поверхности наполнителя на физико-механические свойства наполненных систем.

Цель работы – исследование влияния температуры, размера частиц наполнителя и его поверхностной модификации на реологические свойства наполненных полимерных систем.

Материалы и методика эксперимента

Для решения поставленной задачи использовали композицию на основе смеси низкомолекулярных каучуков и алюминия, частицы алюминия покрывали слоем стеариновой кислоты, в количестве 5 % от массы алюминия.

Структурная ф-ла стеариновой кислоты- $C_{18}H_{36}O_2$.

Компоненты исследуемой композиции готовили следующим образом. Раствор пассивирующего реагента добавляли к порошкам алюминия и перемешивали в течение 2х часов. Температура пассивирования поддерживалась на уровне 30 ± 5 °С. Отгонку растворителя, проводили путем выпаривания при атмосферном давлении.

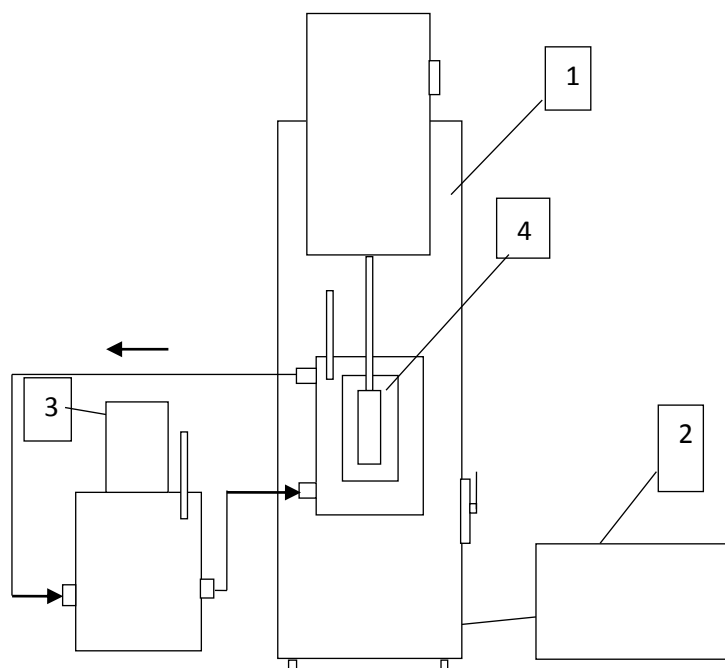
Таблица № 1 – Составы исследуемых композиций

№ композиции	Обозначение композиции	Вид покрытия	Размер частиц наполнителя
1	PDI	–	–
2	PDI-nAl	Без покрытия	100-130 нм
3	PDI-nAl-SA	Стеариновая к.	100-130 нм
4	PDI-mAl	Без покрытия	2-8 мкм
5	PDI-mAl-SA	Стеариновая к.	2-8 мкм

Реологические свойства композиций, наполненных частицами алюминия, определяли на ротационном вискозиметре Rheotest 2.1 (Германия) с измерительным модулем «конус-плита» в режиме контролируемой скорости сдвига. Скорость сдвига изменяли в пределах 648 – 5832 с⁻¹. Температура измерений варьировалась от 40 до 60 °С.

Описание установки

Установка для исследования реологических свойств (рис. 1) состоит из следующих частей:



1 – ротационный вискозиметр типа «РЕОТЕСТ 2.1»; 2 – блок измерений вискозиметра; 3 – термостат; 4 – измерительное устройство
Рисунок 1 – Установка для определения реологических свойств

Таблица № 2 – Общие технические данные ротационного вискозиметра «РЕОТЕСТ 2.1»

Диапазон значений измеряемых вязкостей	1 - $1,8 \cdot 10^8$ мПа·с
Диапазон значений измеряемых сдвигающих напряжений	$1,6 - 3 \cdot 10^3$ Па
Диапазон устанавливаемых скоростей сдвига	$0,02 - 1,3 \cdot 10^3$ с ⁻¹
Диапазон числа оборотов	1/36 - 243 мин ⁻¹
Максимальный момент вращения для:	
диапазона I	$98,1 \cdot 10^{-4}$ Нм
диапазона II	$981 \cdot 10^{-4}$ Нм

РЕОТЕСТ 2.1 является ротационным вискозиметром, он пригоден как для определения динамической вязкости ньютоновских жидкостей, так и для проведения более точных реологических исследований неньютоновских жидкостей. С помощью «РЕОТЕСТА 2.1» можно измерять: структурную вязкость, дилатансию, пластичность (предел текучести), тиксотропию, реопексию. Исследуемый материал можно испытывать на его реологические характеристики, либо при помощи цилиндрических измерительных устройств (рис. 2), либо при помощи конусо-пластичного измерительного устройства (рис. 3).

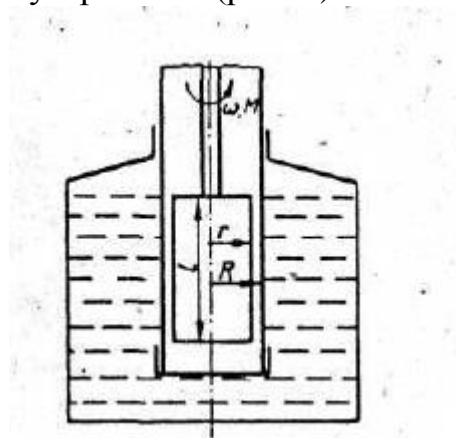


Рисунок 2 – Коаксиальная цилиндрическая система

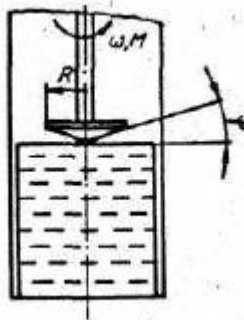


Рисунок 3 – Система конус-пластина

У конусо-пластинного устройства измеряемый материал помещается в клинообразный зазор, образующейся между неподвижной пластиной и конусом радиусом R , вращающимся с постоянной скоростью. Угол конусности системы конус-пластина является относительно малым и составляет $0,3^\circ$. Исследование материала при определенной температуре достигается непосредственным поддержанием температуры пластины путем питания термостатирующей камеры системы конус-пластина от жидкостного циркуляционного термостата.

Рабочий диапазон конусо-пластинного измеряемого устройства охватывает температуры от -60°C до $+150^\circ\text{C}$, а с защитной камерой до $+300^\circ\text{C}$.

Принцип действия вискозиметра основан на измерении момента сопротивления сдвигу испытываемого материала, помещенного в зазор между воспринимающими элементами, при вращении одного из них с постоянной угловой скоростью, путём преобразования угла закручивания упругого элемента во временной интервал, пропорциональный вязкости.

Результаты и обсуждения

Изучение температурной зависимости вязкости полимерных наполненных композиций необходимо для понимания механизма процесса их течения и выяснения связи между структурой полимера и наполнителя и их поведением при деформировании.

Для вычисления динамической вязкости вязкости (η) в $\text{мПа}\cdot\text{с}$ мы использовали формулу:

$$\eta = \frac{\tau_r}{D_r} \cdot 100, \quad (1)$$

где: τ_r – сдвигающее напряжение, 10^{-1} Па;

D_r – скорость сдвига, с^{-1} (выбирается согласно табличным данным).

Сдвигающее напряжение (τ_r) в 10^{-1} Па равно произведению постоянной цилиндра на отчитываемое значение шкалы на индикаторном приборе:

$$\tau_r = z \cdot \alpha, \quad (2)$$

где: z – постоянная цилиндра, указанная в паспорте прибора, 10^{-1} Па/дел. шкалы;

α – отсчитываемое значение шкалы на индикаторном приборе, дел. шкалы.

Пример вычисления реологических параметров:

Измерение динамической вязкости ненаполненной полимерной основы при $t=40^\circ\text{C}$.

Измерения проводили в интервале скоростей сдвига от 648 c^{-1} до 5932 c^{-1} . Значения α фиксируются на индикаторном приборе вискозиметра для каждой скорости сдвига.

Скорость, c^{-1}	α	диапазон
1) 648	75	1
2) 972	11,5	2
3) 1080	13,2	2
4) 1620	20,4	2
5) 1944	24,5	2
6) 2916	37,5	2
7) 3240	42	2
8) 5932	75,5	2

Согласно справочным данным, величина постоянной цилиндра (z) для первого диапазона равна 82,2, для второго 822,7.

$$\eta = (z \cdot \alpha / D_r) \cdot 100$$

- 1) $\eta = (82,2 \cdot 75 / 648) \cdot 100 = 951,4$
- 2) $\eta = (822,7 \cdot 11,5 / 972) \cdot 100 = 973,4$
- 3) $\eta = (822,7 \cdot 13,2 / 1080) \cdot 100 = 1005,5$
- 4) $\eta = (822,7 \cdot 20,4 / 1620) \cdot 100 = 1036,0$
- 5) $\eta = (822,7 \cdot 24,5 / 1944) \cdot 100 = 1036,8$
- 6) $\eta = (822,7 \cdot 37,5 / 2916) \cdot 100 = 1058,0$
- 7) $\eta = (822,7 \cdot 42 / 3240) \cdot 100 = 1066,5$
- 8) $\eta = (822,7 \cdot 75,5 / 5832) \cdot 100 = 1065,0$

В данном случае, с увеличением скорости сдвига, вязкость увеличивается.

Зависимость вязкости исследуемых композиций от скорости сдвига, температуры и размера частиц наполнителя представлена на рисунках 4-6.

Из рисунков следует, что введение непокрытого микро- и наноразмерного алюминия приводит к увеличению вязкости системы. Это обусловлено необходимостью дополнительных затрат энергии на создание потоков вокруг частиц алюминия. Также необходимо отметить, что при всех исследуемых температурах размер частиц оказывает значительное влияние на величину вязкости при одинаковой его концентрации в системе. Так введение наноразмерного алюминия приводит к увеличению вязкости системы в среднем в 1,5 раза, а микроразмерного алюминия в 2,7 по сравнению с вязкостью полимерной основы.

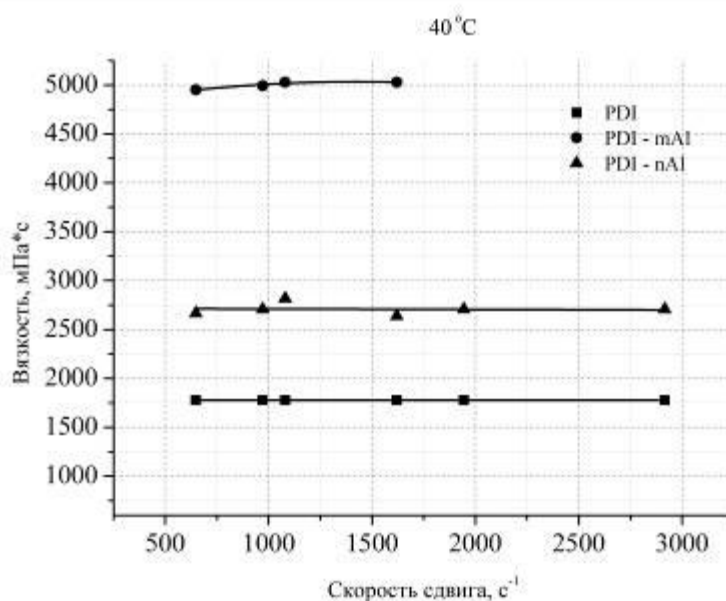


Рисунок 4 – Зависимость динамической вязкости η от скорости сдвига Dr для полимерных композиций с различным видом алюминия. Температура 40 °C

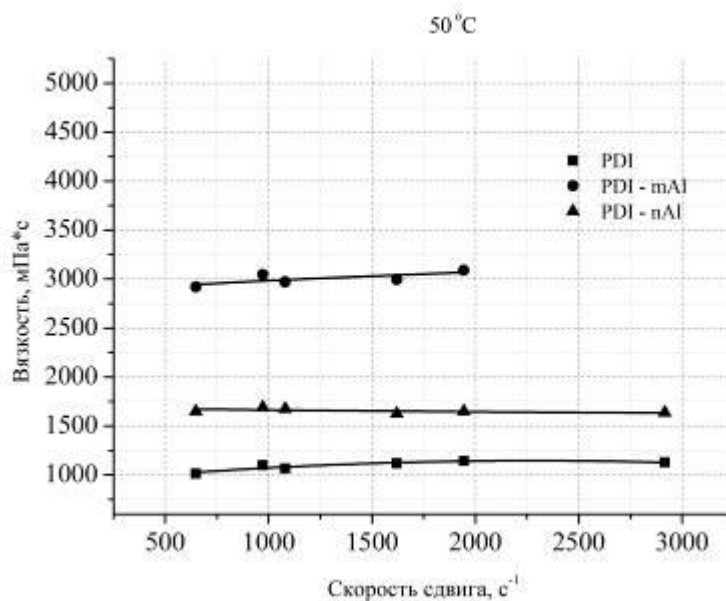


Рисунок 5 – Зависимость динамической вязкости η от скорости сдвига $D\dot{\gamma}$ для полимерных композиций с различным видом алюминия. Температура 50 °С

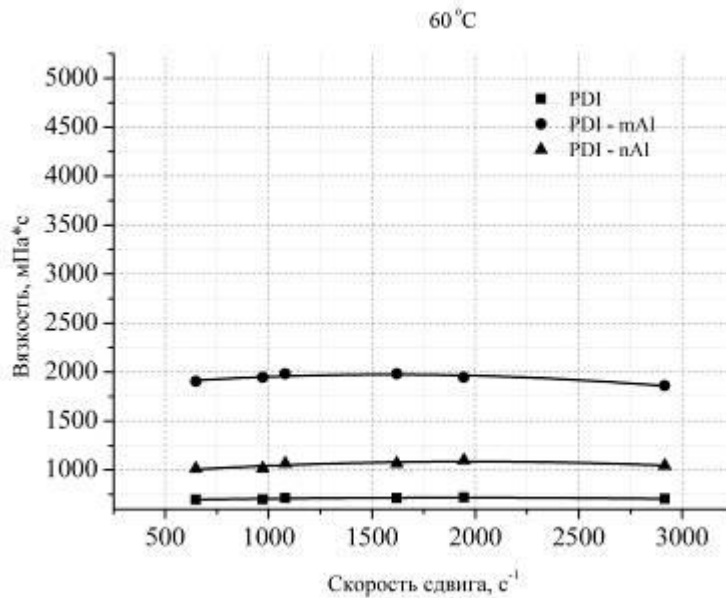


Рисунок 6 – Зависимость динамической вязкости η от скорости сдвига $D\dot{\gamma}$ для полимерных композиций с различным видом алюминия. Температура 60 °С

Исследования зависимости вязкости от скорости сдвига композиций с модифицированным микронным алюминием, в температурном интервале 40-60 °С показали, что наличие покрытия оказывает положительное влияние на реологическое поведение наполненных композиций. Поверхностная модификация частиц микронного алюминия стеариновой кислотой позволяет снизить вязкость составов в указанном диапазоне температур в среднем на 30% (рис 7-9).

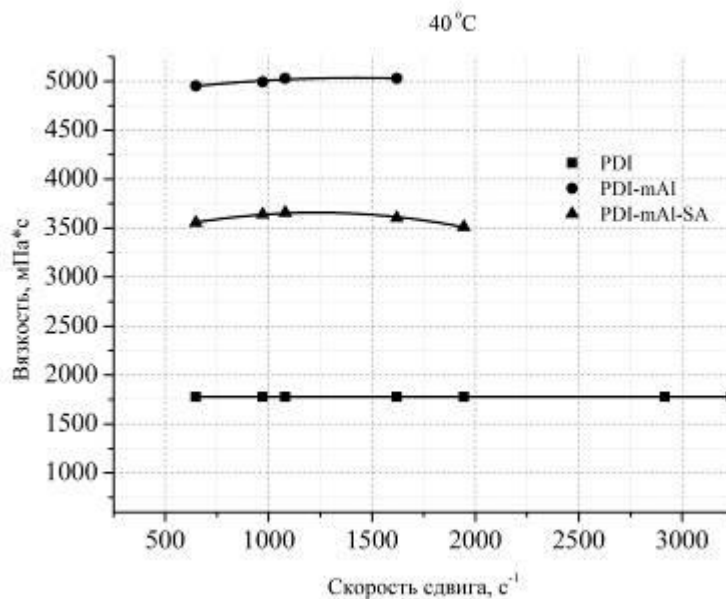


Рисунок 7 – Зависимость динамической вязкости η от скорости сдвига $D\dot{\gamma}$ для полимерных композиций с микронным алюминием, модифицированным стеариновой кислотой.
Температура 40 °С

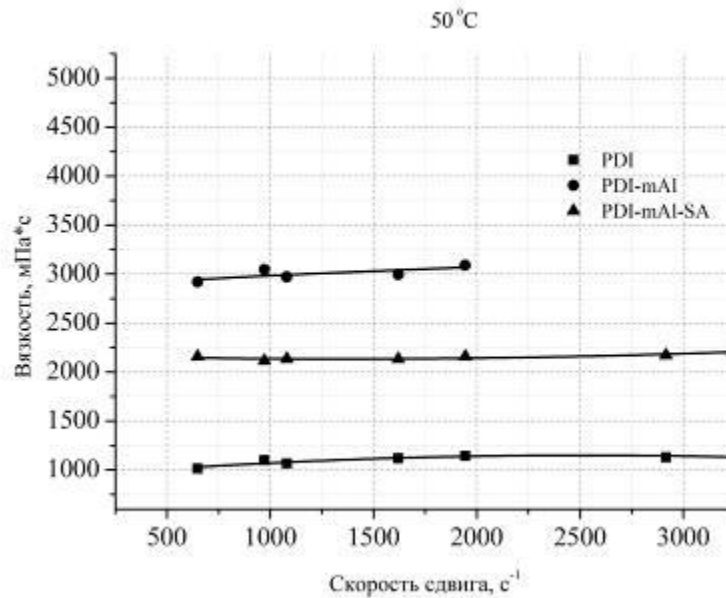


Рисунок 8 – Зависимость динамической вязкости η от скорости сдвига $D\dot{\gamma}$ для полимерных композиций с микронным алюминием, модифицированным стеариновой кислотой.
Температура 50 °С

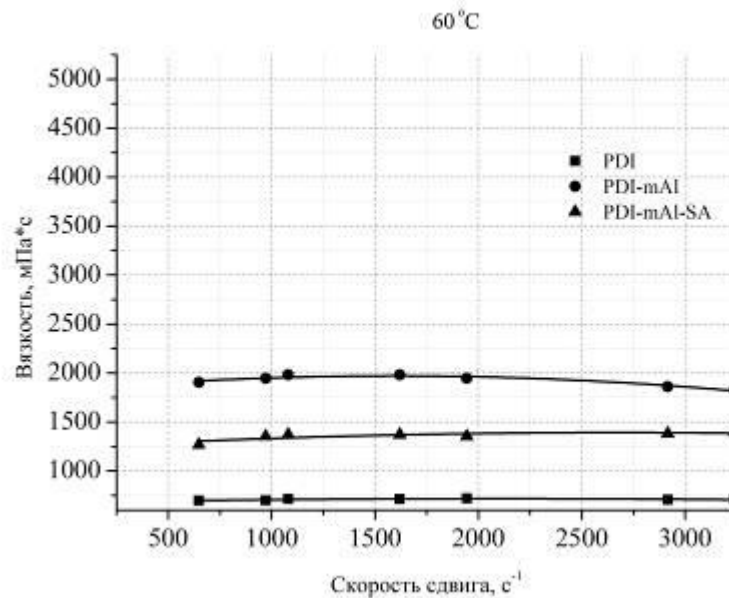


Рисунок 9 – Зависимость динамической вязкости η от скорости сдвига $D\dot{\gamma}$ для полимерных композиций с микронным алюминием, модифицированным стеариновой кислотой.
Температура 60 °С

Противоположный эффект наблюдается для композиций содержащих наноразмерный алюминий. Из графиков видно, что поверхностная обработка порошка алюминия приводит к увеличению вязкости композиции во всём температурном диапазоне исследований. При этом влияние поверхностной обработки особенно сильно сказывается при малых скоростях сдвига до 1000 c^{-1} (рис. 10-12), что прежде всего должно оказывать существенное негативное влияние на растекаемость наполненных олигомерных композиций.

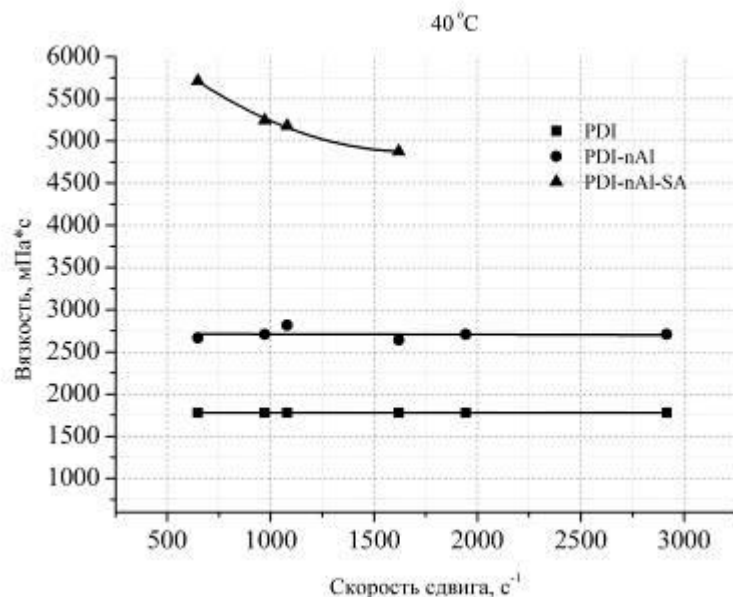


Рисунок 10 – Зависимость динамической вязкости η от скорости сдвига $D\dot{\gamma}$ для полимерных композиций с наноразмерным алюминием, модифицированным стеариновой кислотой.
Температура 40 °C

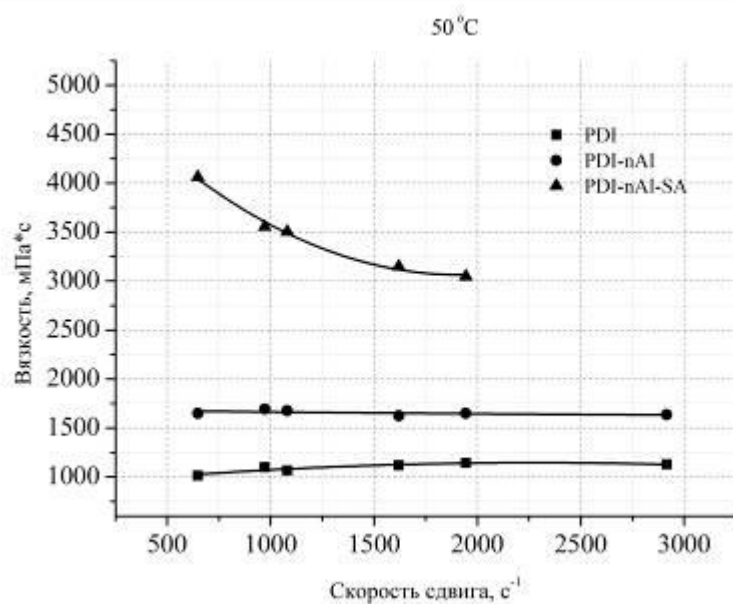


Рисунок 11 – Зависимость динамической вязкости η от скорости сдвига $D\dot{\gamma}$ для полимерных композиций с наноразмерным алюминием, модифицированным стеариновой кислотой.
Температура 50 °C

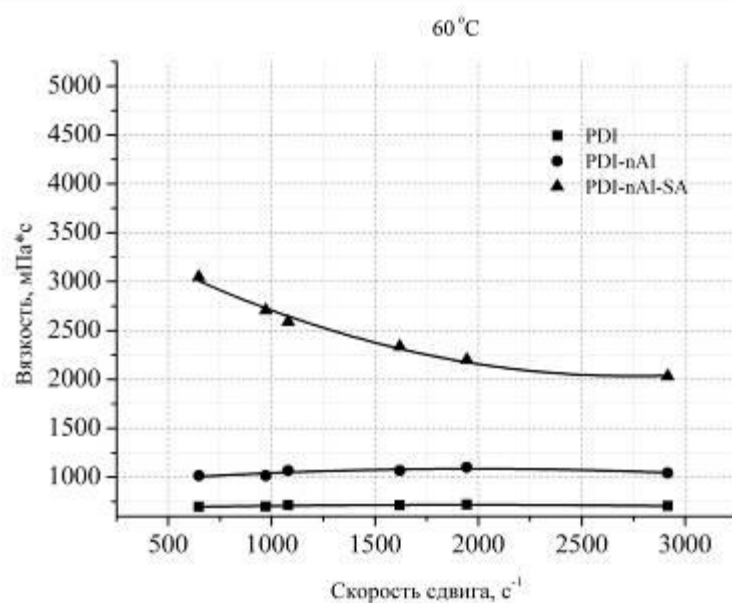


Рисунок 12 – Зависимость динамической вязкости η от скорости сдвига $D\dot{\gamma}$ для полимерных композиций с наноразмерным алюминием, модифицированным стеариновой кислотой.
Температура 60 °C

Выводы

Установлено, что реологические свойства наполненных композиций зависят от размера частиц наполнителя и вида покрытия, наносимого на его поверхность. Показано, что применение стеариновой кислоты в качестве защитного покрытия наноалюминия приводит к увеличению вязкости наполненных композиций, причем с увеличением скорости сдвига вязкость уменьшается. В случае микроалюминия заметных изменений не происходит.

Список использованных источников:

1. Химия и физика полимеров (Кулезнёв В.Н., Шершнев В. А.)
2. Структура и механические свойства полимеров (Гуль В.Е., Кулезнев В.Н.)
3. Реология (Рейнер М.).