ПРОЦЕССИНГОВЫЕ ДОБАВКИ И РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛИТЬЕВЫХ ФЕНОПЛАСТОВ

**П.В. Суриков[@], Н.Л. Шембель, А.А. Юркин, А.В. Петроградский,
В.Д. Севрук, И.Д. Симонов-Емельянов**

МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова), Москва 119454, Россия

[@]Автор для переписки, e-mail: plastmassy@mitht.ru

Методом капиллярной вискозиметрии получены кривые течения расплава литьевого фенопласта и его композиций со смазкой, пластификатором и их смесью. Показано, что на зависимости эффективной скорости сдвига от напряжения сдвига (кривые течения) исследованных композиций оказывает влияние размер (диаметр) канала капилляра. Подобное реологическое поведение композиций при течении связано с эффектом скольжения по поверхности стенки капилляра. По методу Муни построены зависимости эффективной скорости сдвига при заданных значениях напряжения сдвига от обратной величины радиуса капилляра. Функция скорости скольжения от напряжения сдвига на стенке капилляра охарактеризована через величину коэффициента скольжения, связывающего напряжение сдвига на стенке канала капилляра со скоростью скольжения по ней композиции. Для исследованных композиций проведено разделение общего потока через капилляр на объемные доли, одна из которых связана со сдвиговым течением, другая определяется эффектом скольжения. Показано, что введение в композицию как смазки, так и пластификатора приводит к повышению текучести композиций. При этом введение смазки увеличивает объемную долю потока скольжения. Наибольший эффект повышения текучести композиции дает применение комплексной модифицирующей добавки, содержащей и смазку, и пластификатор.

Ключевые слова: полимерная композиция, фенопласт, реологические добавки, капиллярная вискозиметрия, метод Муни, течение со скольжением.

PROCESSING ADDITIVES AND RHEOLOGICAL PROPERTIES OF MOLDED PHENOLIC PLASTICS

**P.V. Surikov[@], N.L. Shembel, A.A. Yurkin, A.V. Petrogradsky, V.D. Sevruk,
I.D. Simonov-Emelyanov**

MIREA – Russian Technological University (M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow 119571, Russia

[@]Corresponding author e-mail: plastmassy@mitht.ru

By the method of capillary viscosimetry, the melt flow curves of the molded phenolic resin and its compositions with lubricant, plasticizer and their mixture were obtained. It was shown that the size (diameter) of the capillary channel influences the dependence of the effective shear rate on the shear stress (flow curves) of the studied compositions. Such rheological behavior of the compositions during flow is associated with the effect of sliding along the surface of the capillary wall. According to the Mooney method, the dependences of the effective shear rate at given values of shear stress on the reciprocal of the capillary radius are plotted. The function of the slip velocity on the shear stress on the capillary wall is characterized in terms of the slip coefficient, which relates the shear stress on the capillary wall to the velocity of the composition along it. For the studied compositions, the total flow through the capillary was divided into volume fractions, one of which is associated with a shear flow; the other is determined by the slip effect. It has been shown that the introduction of both a lubricant and a plasticizer into the composition leads to an increase in the fluidity of the compositions. At the same time, adding of lubricant increases the volume fraction of the slip flow. The greatest effect of increasing the fluidity of the composition gives the use of complex modifying additives containing both lubricant and plasticizer.

Keywords: polymer composite, phenolic resin, rheological additives, capillary viscometry, Mooney method, slip flow.

Введение

Литье под давлением изделий из реактопластов – один из наиболее эффективных и производительных методов их изготовления. К технологическим свойствам литьевых реактопластов предъявляют повышенные требования, поскольку характеристики исходного сырья подвержены значительным колебаниям. Это затрудняет организацию производства и снижает возможности автоматизации процесса вследствие необходимости при переходе от одной партии сырья к другой изменять и технологический режим переработки [1, 2].

Существующие методы оценки технологических свойств реактопластов, хотя и применимы для литьевых реактопластов, предназначены в основном для оценки текучести композиций, перерабатываемых прессованием, и не учитывают особенности процесса литья под давлением [3]. Повышение текучести расплавов литьевых реактопластов – достаточно сложная материаловедческая задача. Ее решение необходимо, прежде всего, для получения бездефектного изделия при заполнении расплавом материала формирующей полости. В отличие от термопластов, в литьевых реактопластах в процессе течения расплава и заполнении формы проходят химические реакции, в результате чего на первых стадиях процесса происходит удлинение молекулярной цепи, а затем образование трехмерной сшитой структуры, что сопровождается резким повышением вязкости. Оптимальное сочетание температурно-временных и сило-скоростных параметров процесса литья позволяет отчасти добиться требуемой для заполнения формы текучести расплава. Возможность более тонкого регулирования процесса литья и снижения энергетических затрат связана с повышением текучести композиций. Добиться этого возможно как снижением вязкости путем введения низковязких пластифи-

цирующих компонентов, так и реологическими добавками, обеспечивающими пристенное скольжение при течении композиций в формирующих каналах [4].

Целью данной работы является исследование реологических характеристик и механизма течения расплавов композиций на основе литьевого фенопласта О250, содержащих реологические добавки различной природы.

Экспериментальная часть

Для изучения особенностей течения реактопластов на основе фенолформальдегидных олигомеров в присутствии реологических добавок в качестве объектов исследования был выбран литьевой фенопласт марки О250 (аналог литьевой марки О20-210-75СК по ТУ 6-05-1845-78) фирмы «ТОКЕМ» (г. Кемерово) и разработанные на его основе композиции [5, 6].

Фенопласт О250 – литьевой гранулированный материал общего назначения. Он представляет собой композицию черного цвета на основе модифицированной новолачной фенолформальдегидной смолы, органического и минерального наполнителей с отвердителем и смазками на основе стеариновой кислоты или стеарата кальция. При температуре 120 °С фенопласт О250 может перерабатываться методом литья под давлением.

Для исследования были выбраны следующие композиции фенопласта О250: исходный фенопласт; фенопласт с 3.0% масс. пластификатора трифенилфосфата (ТФФ); композиция с реологической добавкой – смазкой из полиэтиленового воска марки ПВ-200 в количестве 0.5% масс. и композиция, содержащая комплексную добавку – 3.0% масс. ТФФ + 0.5% масс. ПВ-200. Указанные добавки выпускаются химической промышленностью и находят применение в технологии переработки пластмасс при составлении рецептур композиций [7].

Трифенилфосфат плавится при 48 °С, хорошо совмещается с простыми и сложными эфирами целлюлозы, полимерами винилового ряда и фенол-формальдегидными олигомерами. Трифенилфосфат вводят в полимерные композиции в качестве антипирена. Его также можно отнести к пластификаторам, применяемым для снижения вязкости полимерных композиций.

ПВ-200 относится к реологическим добавкам – смазкам, которые также повышают текучесть и перерабатываемость полимерных материалов. Его молекулярная масса – 800, температура каплепадения 103 °С и вязкость при 140 °С – от 180 до 300 мПа·с. ПВ-200 плохо растворим в полимерных композициях на основе полярных полимеров. Его введение приводит к появлению эффекта скольжения композиций по стенкам формирующих каналов и, соответственно, к повышению текучести.

Технологические свойства исследуемых композиций на основе фенопласта О250 оценивали по кривым течения, которые снимали на капиллярном вискозиметре ИИРТ при температуре 120 °С и времени

предварительного прогрева материала 60 с. Ранее было установлено [8], что для исследуемых фенопластов длительность нахождения в вязкопластическом состоянии при 120 °С составляет 60–100 с. При более высоких температурах это время значительно снижается, что ограничивает возможность переработки композиций методом литья под давлением.

Эксперимент проводили при пяти различных значениях нагрузки на капиллярах длиной 8 мм и радиусами: 1.00, 1.55, 2.05, 2.50 мм. Полученные в результате эксперимента данные обрабатывали по стандартной методике для получения значений напряжения и скорости сдвига [9].

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены кривые течения расплава фенопласта О250, полученные на капиллярах с разными радиусами. Аналогичные зависимости были получены и для композиций, содержащих добавки: ПВ-200 (0.5% масс.), ТФФ (3.0% масс.) и их смесь ПВ-200 (0.5% масс.) + ТФФ (3.0% масс.).

Рис. 1. Кривые течения расплавов фенопласта О250, полученные на капиллярах с радиусами: 1 – 1.0 мм; 2 – 1.55 мм; 3 – 2.05 мм; 4 – 2.50 мм.

Как видно из зависимостей, представленных на рис. 1, эффективное значение скорости сдвига ($\dot{\gamma}$) композиций нелинейно возрастает по мере увеличения напряжения сдвига (τ). Указанные зависимости хорошо описываются степенной функцией

$$\dot{\gamma} = m \tau^n,$$

которая в координатах, представленных на рис. 1, становится прямолинейной. Индекс течения (n) в

степенном уравнении, связывающем скорость сдвига с напряжением сдвига, для исследованных композиций принимает значения, близкие к 2 (колеблется в пределах от 1.74 до 2.47).

Положение кривых течения, представленных на рис. 1, зависит от радиуса (диаметра) канала капилляра. С уменьшением диаметра канала капилляра эффективное значение скорости сдвига при той же величине напряжения сдвига возрастает, т. е. кривые

течения смещаются вверх. Это однозначно указывает на то, что при течении расплава композиции помимо потока, определяемого сдвиговым течением, дополнительно реализуется поток, связанный со скольжением по стенке канала. Кривые течения для

исследованных композиций, содержащих реологические добавки, выглядят аналогично представленным на рис. 1. Для сравнения текучести композиций на рис. 2 приведены полученные для них зависимости эффективной скорости сдвига от напряжения сдвига.

Рис. 2. Кривые течения расплавов фенопласта О250 (1) и его композиций, содержащих добавки: ПВ-200 (0.5% масс.) (2); ТФФ (3% масс.) (3); ПВ-200 (0.5% масс.) + ТФФ (3% масс.) (4), полученные на капилляре с радиусом 1.55 мм.

Из данных рис. 2 хорошо видно, что введение реологических добавок почти в два раза (оценка дается по величине объемного расхода) повышает текучесть композиций. Причем текучесть композиции, которая содержит ТФФ, несколько выше, чем текучесть композиции, в которую введена смазка ПВ-200.

Скорость пристенного скольжения полимерных материалов может быть определена по мето-

ду Муни [9], который был нами взят за основу и усовершенствован с целью получения оценки эффективности действия реологических добавок различной природы и создания высокотехнологичных литьевых и экструзионных полимерных материалов [10]. В соответствии с методом Муни на рис. 3 приведены зависимости эффективной скорости сдвига от обратного радиуса капилляра при постоянном

Рис. 3. Зависимости эффективной скорости сдвига от обратного радиуса капилляра для расплавов фенопласта О250 при напряжении сдвига: 1 – 100 кПа; 2 – 160 кПа; 3 – 250 кПа; 4 – 400 кПа.

значении напряжения сдвига для фенопласта. Как и следовало ожидать, указанные зависимости являются возрастающей функцией от обратного радиуса капилляра.

Течение композиций, в которое существенный вклад вносят пристенные эффекты, обеспечивающие скольжение, может быть охарактеризовано коэффициентом пристенного скольжения β [11], ко-

торый связывает скорость скольжения ($V_{СК}$) с напряжением сдвига на стенке формирующего канала (τ_w):

$$\beta = \frac{V_{СК}}{\tau_w}.$$

Значения коэффициента скольжения β для исследованных композиций приведены в таблице.

Значения коэффициента скольжения β и объемной доли потока скольжения $\varphi_{СК}$

Материал	$\beta \cdot 10^{-5}$ (мм/с)/Па	$\varphi_{СК}^*$
Фенопласт О250	2.1	0.82
Фенопласт О250 + 0.5% ПВ-200	3.5	0.96
Фенопласт О250 + 3% ТФФ	3.3	0.86
Фенопласт О250 + 0.5% ПВ-200 + 3% ТФФ	6.0	0.95

* Определено для капилляра с радиусом канала 1.55 мм при напряжении сдвига на стенке 160 кПа.

Из представленных в таблице данных видно, что для исходной композиции фенопласта О-250, в которой присутствует смазка в виде стеариновой кислоты, основной поток реализуется за счет скольжения. Введение в композицию смазок – как внутренней (пластификатор ТФФ), так и внешней (ПВ-200) – приводит к возрастанию коэффициента скольжения.

Объемный расход по каналу капилляра можно разделить на вклады потока, определяемого скольжением композиции – $\varphi_{СК}$, и потока, определяемого сдвиговым течением – $\varphi_{СД}$ [10]:

$$\varphi_{СК} + \varphi_{СД} = 1.$$

По скорости скольжения и объемному расходу через капилляр можно рассчитать объемную долю потока скольжения от общего потока расплава полимера в капилляре.

В таблице представлены данные об объемной доле потока $\varphi_{СК}$, определяемого скольжением, для исследованных композиций на примере капилляра с радиусом канала 1.55 мм при напряжении сдвига на стенке 160 кПа.

Как видно из представленных данных, каждая из добавок эффективна, несмотря на то, что они различаются по механизму действия. Так, введение смазки ПВ-200 обеспечивает увеличение текучести композиции, т. е. возрастание средней скорости течения за счет пристенного скольжения. Причем более заметное влияние пристенное скольжение оказывает на поток композиции в капиллярах с малым диаметром канала. При введении в фенопласт пластификатора ТФФ скорость пристенного скольжения также возрастает, однако возрастание общего потока происходит и за счет увеличения потока сдвигового течения (за счет снижения вязкости композиции). Это подтверждается относительно небольшим возрастанием доли потока, обусловленного скольжением, при одновременном увеличении коэффициента скольжения

до величины, близкой к соответствующему значению для композиции со смазкой (таблица). Комплексная добавка задействует оба механизма течения и обеспечивает значительный рост расхода, особенно при высоких напряжениях сдвига. Таким образом, для увеличения текучести композиции можно рекомендовать вводить комплексную функциональную добавку.

Выводы

1. Методом капиллярной вискозиметрии установлено, что течение расплавов фенопласта О250 и его композиций, содержащих добавки трифенилфосфата (пластификатора) и/или полиэтиленового воска (внешней смазки) реализуется как за счет сдвигового течения композиций, так и за счет скольжения по стенкам капилляра. Показано, что основной вклад в течение композиций (от 82 до 95% объемной доли потока) вносит пристенное скольжение.

2. Средняя скорость течения исследованных композиций при заданном напряжении сдвига и диаметре капилляра возрастает при введении 0.5% масс. внешней смазки – полиэтиленового воска и/или 3% масс. пластификатора – трифенилфосфата, причем максимальный эффект наблюдается при введении комплексной добавки (внешняя смазка + пластификатор).

3. Поскольку скорость скольжения зависит от напряжения сдвига на стенке капилляра, то для количественной оценки эффекта скольжения был применен коэффициент скольжения. Показано, что коэффициент скольжения композиций существенно (в 1.5–3.0 раза) возрастает при введении добавок.

Исследование проводили в рамках выполнения Государственного задания Минобрнауки РФ. Шифр «Экстрим». Код проекта № 496332017/54 от 01.02.2017/БЧ.

Список литературы:

References:

1. Леонов А.И., Басов Н.И., Казанков Ю.В. Основы переработки реактопластов и резин методом литья под давлением. М.: Химия, 1997. 216 с.
2. Деркач Я.С. Литье под давлением реактопластов // Полимерные материалы. 2005. № 1. С. 10–14.
3. Ставров В.П., Дедюхин В.Н., Соколов А.Д. Технологические испытания реактопластов. М.: Химия, 1981. 248 с.
4. Калинин Э.Л., Саковцева М.Б. Эффективное литье под давлением полимерных материалов со смазками // Полимерные материалы. 2014. № 7. С. 12–26.
5. Симонов-Емельянов И.Д., Шембель Н.Л., Лютова Л.Г., Кузнецов Д.Ю. Новые отечественные высокотекучие литьевые реактопласты. Сообщение 1 // Пластические массы. 2004. № 10. С. 13–15.
6. Симонов-Емельянов И.Д., Шембель Н.Л., Лютова Л.Г., Кузнецов Д.Ю. Новые отечественные высокотекучие литьевые реактопласты. Сообщение 2 // Пластические массы. 2005. № 1. С. 28–30.
7. Цвайфель Х., Маер Р.Д., Шиллер М. Добавки к полимерам. СПб.: Профессия, 2016. 1088 с.
8. Симонов-Емельянов И.Д., Шембель Н.Л., Лютова Л.Г., Лисица В.В., Кузнецов Д.Ю. Оценка текучести расплавов литевых фенопластов // Пластические массы. 2004. № 7. С. 16–18.
9. Малкин А.Я., Чалых А.Е. Диффузия и вязкость полимеров. Методы измерения. М.: Химия, 1979. 304 с.
10. Юркин А.А., Суриков П.В., Симонов-Емельянов И.Д. Оценка эффективности реологических добавок различной природы при переработке полимерных материалов на примере композиций из полиэтилена // Вестник МИТХТ. 2014. Т. 9. № 3. С. 86–91.
11. Янков В.И., Боярченко В.И., Первадчук В.П., Глот И.О., Шакиров Н.В. Переработка волокнообразующих полимеров. Основы реологии полимеров и течение полимеров в каналах. Москва-Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика». Институт компьютерных исследований, 2009. 264 с.

1. Leonov A.I., Basov N.I., Kazankov Yu.V. The basis of the processing of thermosets and rubbers by casting under pressure. Moscow: Khimiya Publ., 1997. 216 p. (in Russ.)
2. Derkach Ya.S. Injection molding thermosets. *Polimernyye materialy* (Polymer Materials). 2005; (1): 10-14. (in Russ.)
3. Stavrov V.P., Dedyukhin V.N., Sokolov A.D. Technological tests of thermosetting plastics. Moscow: Khimiya Publ., 1981. 248 p. (in Russ.)
4. Kalinchev A.L., Sakovtseva M.B. Efficient injection molding of polymeric materials with lubricants. *Polimernyye materialy* (Polymer Materials). 2014; (7): 12-26 (in Russ.)
5. Simonov-Emelyanov I.D., Shembel N.L., Lyutova L.G., Kuznetsov D.Yu. New national high-flowing injection molding thermosets. Message 1. *Plasticheskiye massy* (Plastics). 2004; (10): 13-15. (in Russ.)
6. Simonov-Emelyanov I.D., Shembel N.L., Lyutova L.G., Kuznetsov D.Yu. New national high-flowing injection molding thermosets. Message 2. *Plasticheskiye massy* (Plastics). 2005; (1): 28-30. (in Russ.)
7. Simonov-Emelyanov I.D., Shembel N.L., Lyutova L.G., Lisitsa V.V., Kuznetsov D.Yu. Estimation of fluidity of the melt molding of phenolic plastics. *Plasticheskiye massy* (Plastics). 2004; (7): 16-18. (in Russ.)
8. Zweifel H., Maier R., Schilller M. Plastic Additives Handbook 6E. Carl Hanser Verlag GmbH, 2009. 1248 p.
9. Malkin A.Ya., Chalykh A.E. Diffusion and viscosity of polymers. Methods of measurement. Moscow: Khimiya Publ., 1979. 304 p. (in Russ.)
10. Yurkin A.A., Surikov P.V., Simonov-Emelyanov I.D. Performance evaluation of different nature rheological additives to processing of polymeric materials. *Vestnik MITHT* (Fine Chemical Technologies). 2014; 9(3): 86-91. (in Russ.)
11. Yankov V.I., Boyarchenkov V.I., Pervadchuk V.P., Glot I.O., Shakirov N.V. Processing of fiber-forming polymers. Basics of polymer rheology and the flow of polymers in canals. Moscow-Izhevsk: SRC "Regular and chaotic dynamics". Institute for Computer Research, 2009. 264 p. (in Russ.)

Об авторах:

Суриков Павел Васильевич, кандидат технических наук, доцент кафедры химии и технологии переработки пластмасс и полимерных композитов Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86).

Шембель Нелли Леонидовна, кандидат технических наук, старший научный сотрудник кафедры химии и технологии переработки пластмасс и полимерных композитов Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86).

Юркин Александр Алексеевич, ассистент кафедры химии и технологии переработки пластмасс и полимерных композитов Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86).

Петроградский Артем Викторович, кандидат технических наук, старший научный сотрудник кафедры химии и технологии элементоорганических соединений имени К.А. Андрианова Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86).

Северук Вера Дмитриевна, кандидат технических наук, заведующая лабораторией кафедры химии и технологии переработки пластмасс и полимерных композитов Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86).

Симонов-Емельянов Игорь Дмитриевич, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой химии и технологии переработки пластмасс и полимерных композитов Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86).

About the authors:

Pavel V. Surikov, Ph.D. (Engineering), Associate Professor of the Chair of Chemistry and Technology of Plastic Processing and Polymer Composites, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia).

Nelly L. Shembel, Ph.D. (Engineering), Senior Researcher of the Chair of Chemistry and Technology of Plastic Processing and Polymer Composites, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia).

Alexander A. Yurkin, Assistant of the Chair of Chemistry and Technology of Plastic Processing and Polymer Composites, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia).

Artem V. Petrogradsky, Ph.D. (Engineering), Senior Researcher of the K.A. Andrianov Chair of Chemistry and Technology of Organoelement Compounds, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo Pr., Moscow, 119571, Russia).

Vera D. Sevruck, Ph.D. (Engineering), Head of the Laboratory of the Chair of Chemistry and Technology of Plastic Processing and Polymer Composites, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo Pr., Moscow, 119571, Russia).

Igor D. Simonov-Emelyanov, D.Sc. (Engineering), Professor, Head of the Chair of Chemistry and Technology of Plastic Processing and Polymer Composites, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo Pr., Moscow, 119571, Russia).

Для цитирования: Суриков П.В., Шембель Н.Л., Юркин А.А., Петроградский А.В., Северук В.Д., Симонов-Емельянов И.Д. Процессинговые добавки и реологические свойства литевых фенопластов // Тонкие химические технологии / Fine Chemical Technologies. 2019. Т. 14. № 1. С. 90–96. DOI: 10.32362/2410-6593-2019-14-1-90-96

For citation: Surikov P.V., Shembel N.L., Yurkin A.A., Petrogradsky A.V., Sevruck, V.D. Simonov-Emelyanov I.D. Processing additives and rheological properties of molded phenolic plastics. *Tonkie khimicheskie tekhnologii / Fine Chemical Technologies*. 2019; 14(1): 90-96. (in Russ.). DOI: 10.32362/2410-6593-2019-14-1-90-96