

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭПОКСИДНОГО ОЛИГОМЕРА, НАПОЛНЕННОГО СТЕКЛЯННЫМИ МИКРОШАРИКАМИ

Е.С. Полянская, магистр, П.В. Суриков, доцент, Л.Б. Кандырин, профессор

кафедра Химии и технологии переработки пластмасс и полимерных композитов

МИТХТ им. М.В. Ломоносова

e-mail: plastmassy@mitht.ru

Исследованы особенности течения наполненных и высоконаполненных композиций на основе эпоксидного олигомера с наполнителем монофракционного состава (стеклянные микрошарики) в двух режимах: при постоянной скорости сдвига; при постоянном напряжении сдвига.

Specific features of the flow of filled and highly filled composites with a filler having monofractional structure (glass microspheres) on the basis of epoxy oligomers were investigated in two modes: at a constant shear rate and at a constant shear stress.

Ключевые слова: стеклянные микрошарики, эпоксидные олигомеры, предел текучести, полимерные композиционные материалы, псевдопластичность.

Key words: glass microspheres, epoxy oligomers, flow limit, polymeric composite material, pseudoplasticity.

Введение

Полимерные композиты на основе эпоксидных олигомеров находят широкое применение в качестве конструкционных материалов и адгезивов. Преимуществами эпоксидных связующих являются: хорошая адгезия к армирующим элементам, отсутствие выделения летучих побочных продуктов при отверждении, пониженная усадка [1]. В настоящее время актуальной задачей является расширение спектра технологических и эксплуатационных характеристик композиционных материалов на основе эпоксидных олигомеров. Одним из вариантов решения этой задачи является создание композитов с высоким содержанием твердого наполнителя (стеклянных микрошариков) в термоактивной олигомерной матрице.

Целью данной работы является исследование особенностей течения наполненных и высоконаполненных композиций на основе жидкого эпоксидного связующего и наполнителя со сферической формой частиц. Подобные композиции часто служат основой для получения изделий из стеклопластиков.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования были выбраны: эпоксидный олигомер ЭД-20 (ГОСТ 10587-84) – эпоксидное число 20-22.5%; молекулярная масса 360, плотность при 20°C – 1150 кг/м³; динамическая вязкость 20°C – 25 Па·с; в качестве наполнителя использовали стеклянные микрошарики 125-200 ТУ (МРТУ №6-48-05786904-106-92); приблизительно равного диаметра, составляющего ~160 мкм.

Оценка величины максимальной доли наполнителя $\varphi_{\max}$ была проведена экспериментально по измерению насыпной плотности. Ее рассчитывали по отношению значений насыпной и истинной (плотность стекла $\rho_{\text{ист}}=2650$ кг/м³) плотностей [2]:

$$\varphi_{\max} = \rho_{\text{нас}} / \rho_{\text{ист}} \quad (1)$$

Максимальная доля наполнителя оказалось равной 0.64, что соответствует статистически плотной упаковке. Все исследованные композиции имели степень наполнения, не превышающую $\varphi_{\max}$.

Исследование реологических свойств дисперсно-наполненных композиций на основе эпоксидных связующих, а также самих связующих проводили методом ротационной вискозиметрии. Для этого использовали вискозиметр Брукфильда (HBDV-II) – реологический прибор, основанный на принципе проведения измерений при постоянной скорости вращения ротора. С целью исследования эффекта структурообразования был использован реометр (R/S RHEOMETER) – реологический прибор, работающий не только в режиме постоянства скорости сдвига, но и в режиме постоянства напряжения сдвига.

Результаты и их обсуждение

Экспериментальные данные представлены на рис. 1 в виде графиков зависимости относительной вязкости систем от объемной доли наполнителя.

Зависимости относительной вязкости от объемной доли стеклянных микрошариков, полученные в режиме постоянства скорости сдвига (рис. 1 а) и режиме постоянства напряжения сдвига (рис. 1 б), имеют явное сходство. При концентрациях наполнителя до 35% об. на рис. 1 наблюдается относительно небольшое возрастание вязкости. При этом, проявляется ньютоновский характер течения композиции. При дальнейшем увеличении концентрации наполнителя, вязкость резко возрастает, и жидкость показывает псевдопластические свойства, т.е. вязкость начинает зависеть от скорости и напряжения сдвига. На рис. 1 это видно по расхождению зависимостей относительной

вязкости от содержания наполнителя, полученных при различных условиях измерения.

Отклонение поведения течения композиций от ньютоновского хорошо иллюстрируют кривые течения в двойных логарифмических координатах, представленные на рис. 2. Для концентраций наполнителя менее 35% об.

тангенс угла наклона зависимостей на графиках близок к 1, что характерно для ньютоновского течения жидкостей. При дальнейшем увеличении концентрации наполнителя тангенс угла наклона зависимостей возрастает, достигая величины 3 и более, что характеризует неньютоновский характер течения композиций.

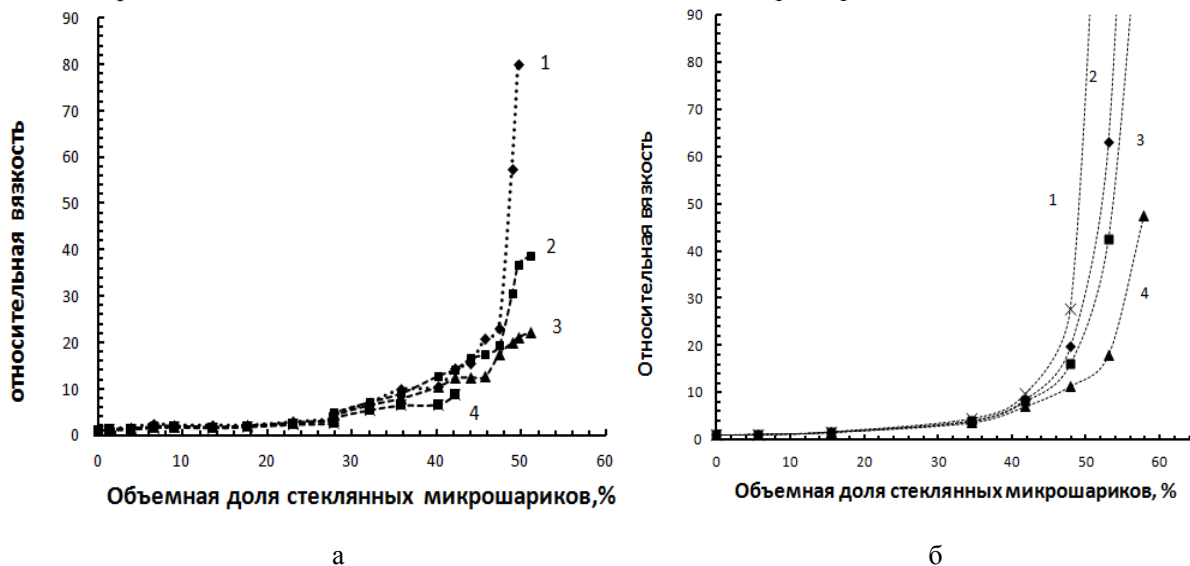


Рис. 1. Графики зависимости относительной вязкости от объемной доли микрошариков для системы ЭД-20 – стеклянные микрошарики.

а – скорости сдвига 1 – 0.1 с⁻¹; 2 – 0.25 с⁻¹; 3 – 0.5 с⁻¹; 4 – 1.0 с⁻¹;
б – напряжения сдвига 1 – 50 Па; 2 – 200 Па; 3 – 400 Па; 4 – 1000 Па.

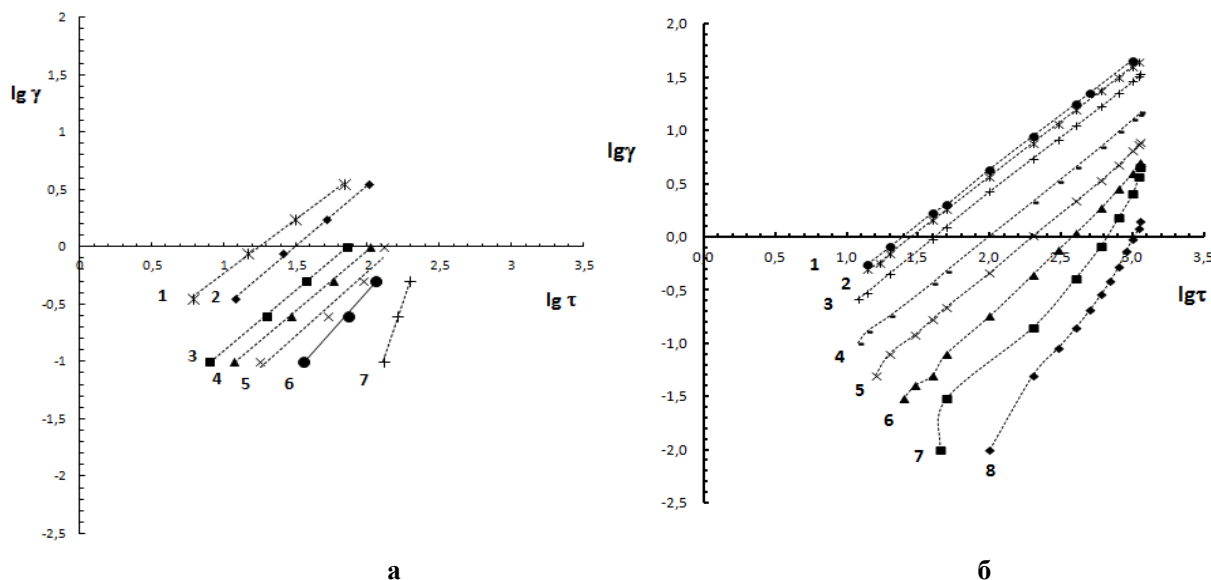


Рис. 2. Зависимость $\lg \gamma = f(\lg \tau)$ для систем ЭД-20 – стеклянные микрошарики:

а – при $\dot{\gamma}$: 1 – чистая смола, 2 – 13%; 3 – 28%; 4 – 32%; 5 – 40%; 6 – 46%; 7 – 51% ($\dot{\gamma} = \text{const}$);
б – при τ : 1 – чистая смола, 2 – 5%, 3 – 14%, 4 – 32%, 5 – 39%, 6 – 45%, 7 – 50%; 8 – 55% ($\tau = \text{const}$).

Зависимости, представленные на рис. 2 б. и полученные на реометре в режиме постоянства напряжения сдвига, в отличие от зависимостей рис. 2 а, охватывают больший диапазон скоростей и напряжений сдвига, за счет чего, кривые течения имеют более полный вид. При высоком содержании наполнителя и малых напряжениях

сдвига (рис. 2 б, кривые 5–8) зависимости отклоняются от линейных, показывая резкое падение скорости сдвига, что является указанием на появление предела текучести ($\tau_{\text{пред}}$), характерного для структурирующихся наполненных систем [3]. Причем, из рис. 2 б видно, что величина предела текучести является

функцией содержания наполнителя. Получить корректную оценку величины предела текучести по представленным на рис. 2 а зависимостям во всем исследованном диапазоне концентраций наполнителя не представляется возможным.

Для описания реологического поведения подобных структурирующихся систем можно воспользоваться уравнением Кессона [4]:

$$\tau^{1/2} = \tau_{\text{пред}}^{1/2} + (\eta_p \gamma')^{1/2} \quad (2)$$

В этом случае величина предел текучести наглядно определяется графическим построением зависимости $\tau^{1/2} = f(\gamma^{1/2})$ в координатах уравнения (2) и экстраполяции ее к $\gamma=0$. Полученные экспериментальные зависимости в координатах уравнения Кессона представлены на рис. 3.

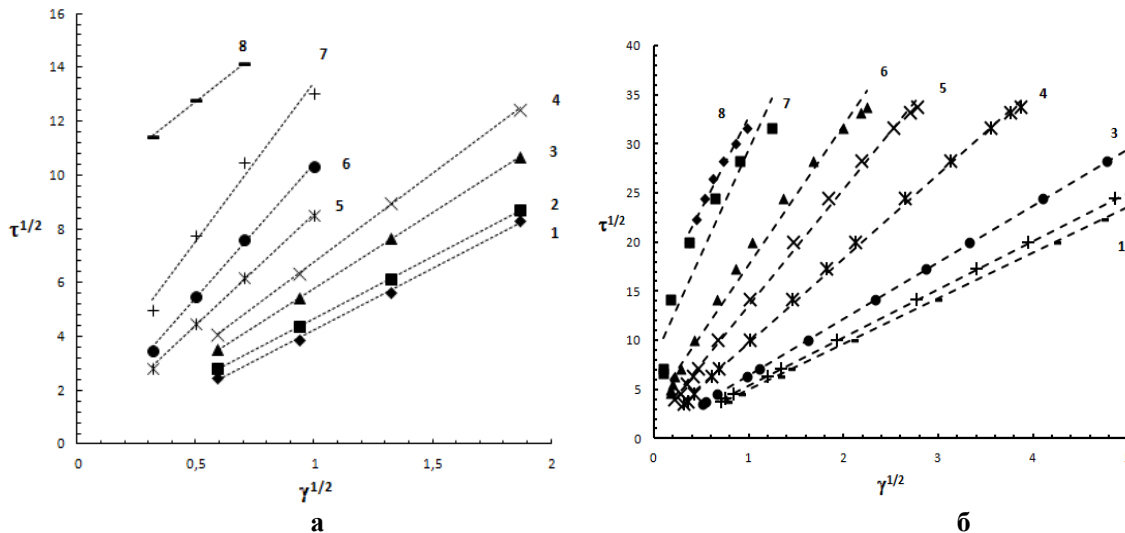


Рис. 3. Графики зависимости $\tau^{1/2} = f(\gamma^{1/2})$ для системы ЭД-20 – стеклянные микрошарики: а – при $\dot{\gamma}$: 1 – чистая смола; 2 – 1.3%; 3 – 9%; 4 – 23%; 5 – 27.8%; 6 – 32%, 7 – 42%, 8 – 51% (в режиме $\dot{\gamma} = \text{const}$); б – при τ : 1 – чистая смола, 2 – 5%, 3 – 14%, 4 – 32%, 5 – 39%, 6 – 45%, 7 – 50%; 8 – 55% (в режиме $\tau = \text{const}$).

Вблизи начала координат они носят линейный характер, причем для концентраций наполнителя до 40% об. предел текучести отсутствует. При более высоком содержании наполнителя на зависимостях, полученных как на вискозиметре, так и на реометре, появляется предел текучести. Зависимости величины пре-

дела текучести от объемной доли стеклянных микрошариков представлены на рис. 4.

Зависимости, полученные при разных режимах измерения (рис. 4 а и 4 б) согласуются между собой. Они нелинейные – при концентрации наполнителя более 50% об. наблюдается резкое возрастание предела текучести.

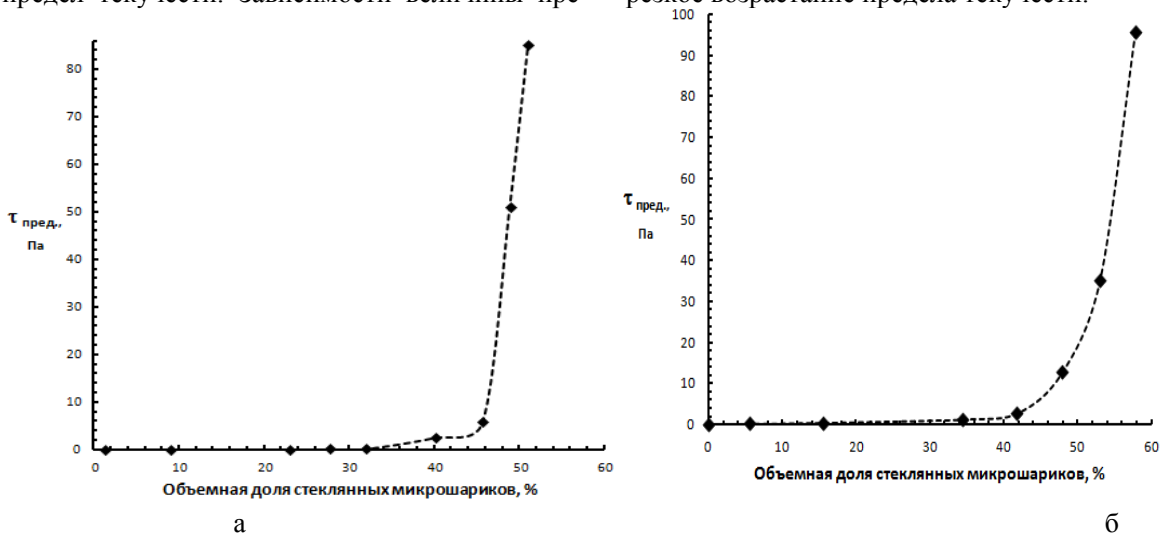


Рис. 4. Графики зависимости предела текучести от объемной доли стеклянных микрошариков: а – в режиме $\dot{\gamma} = \text{const}$; б – в режиме $\tau = \text{const}$.

Зависимости, представленные на рис. 1 и рис. 4 имеют схожий вид, что соответствует общим закономерностям изменения реологических свойств наполненных систем с увели-

чением содержания наполнителя. Росту вязкости способствует то, что твердые частицы наполнителя не деформируются вместе со слоями окружающей жидкости и препятствует

ее течению. К росту вязкости также ведут: столкновения частиц при течении; затраты энергии на их взаимное трение; изменения в структуре полимера (в слоях на поверхности раздела с твердым наполнителем возможно образование граничного адсорбционного слоя).

Все приведенные выше причины приводят к нелинейному росту вязкости от содержания наполнителя. Однако, при больших напряжениях сдвига, высоконаполненные композиции показывают псевдопластические свойства за счет возникновения и последующего разрушения случайных структур из частиц наполнителя.

Аналогичное объяснение, связанное с формированием сплошного каркаса частиц наполнителя, имеет появление у композиций предела текучести. При относительно небольших значениях напряжения сдвига композиция становится нетекучей, проявляя свойства Бингамовской жидкости. При этом, увеличение напряжения сдвига обеспечивает течение композиции при относительно невысоком росте ее вязкости (проявление эффекта псевдопластичности), что придает технологическим свойствам эпоксидного композиционного материала новое качество.

Заключение

Проведенные исследования показали, что, как метод измерения вязкости в режиме постоянства скорости сдвига, так и метод измерения вязкости в режиме постоянства напря-

жения сдвига, позволяют провести оценку реологических свойств исследованных композиций. Оба метода позволяют зарегистрировать рост вязкости с увеличением объемной доли наполнителя и установить появление псевдопластических свойств при содержании микрошариков более 35% об.

На кривых течения, полученных в режиме постоянства напряжения сдвига можно непосредственно наблюдать появление предела текучести, резко возрастающего при содержании наполнителя более 50% об. Оценка величины предела текучести высоконаполненных композиций при измерении в режиме постоянства скорости сдвига требует экстраполяции зависимости напряжения сдвига от скорости сдвига в координатах уравнения Кессона.

Появление предела текучести и возможность задания его величины изменением содержания микрошариков в олигомере позволяет регулировать технологические свойства композиционных материалов на основе эпоксидных олигомеров. В частности, это дает возможность создавать заготовки, обладающие формоустойчивостью в процессе получения изделий из стеклопластиков.

Более детальное рассмотрение причин появления предела текучести и псевдопластических свойств, а также физика этих явлений представляет научный интерес и требует дальнейшего изучения.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Кербер М.Л., Виноградов В.М., Головкин Г.С., Горбаткина Ю.А., Крыжановский В.К., Куперман А.М., Симонов-Емельянов И.Д., Халиулин В.И., Бунаков В.А. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология: учеб. пособие / Под ред. А.А. Берлина. – СПб.: Профессия, 2008. 560 с.
2. Наполнители для полимерных композиционных материалов: справочное пособие / пер. с англ. / Под ред. П.Г. Бабаевского. – М.: Химия, 1981. 736 с.
3. Малкин А.Я., Исаев А.И. Реология: концепции, методы, приложения / пер. с англ. – СПб.: Профессия, 2007. 560 с.
4. Casson N. Rheology of disperse systems / Ed. C.C. Mill. – London: Pergamon Press, 1959. 223 с.