

Структура, обобщенные параметры и реологические свойства эпоксидных сферопластиков

А.Н. ТРОФИМОВ¹, А.Ю. ЗАРУБИНА², И.Д. СИМОНОВ-ЕМЕЛЬЯНОВ²¹ ОАО "НПО Стеклопластик", п. Андреевка, Московская обл.² Московский государственный университет тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова, г. Москва
zaroubina@yandex.ru

Исследованы и описаны реологические свойства сферопластиков на основе полых стеклянных микросфер и эпоксидных олигомеров в обобщенных параметрах дисперсно-наполненной структуры. Показано, что основными обобщенными параметрами дисперсно-наполненной структуры, определяющими значение вязкости и предела текучести, являются параметры a_{cp} и Θ , которые зависят от упаковки частиц и их содержания в композиции. Впервые представлены зависимости вязкости и предела текучести дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов в координатах обобщенных параметров и проведена классификация сферопластиков по структурному принципу.

Ключевые слова: эпоксидные олигомеры, полые стеклянные микросферы, вязкость, псевдопластичность, предел текучести, полимерные композиционные материалы, сферопластик.

The rheological properties spheroplastic based on hollow glass microspheres and epoxy oligomer in the generalized parameters of the disperse - filled structure was investigated and described. It was shown that the key generalized parameters of the disperse - filled structure defining value of viscosity and a limit of fluidity, parameters a_{cp} and Θ , which depend on packing of particles and their contents in the composition. Dependences of viscosity and a fluidity limit of the disperse - filled polymeric composite materials in coordinates of the generalized parameters are for the first time presented also classification of sferoplastik by the structural principle is carried out.

Keywords: epoxy oligomers, filler, hollow glass microspheres, viscosity, pseudo-plasticity, fluidity limit, polymer composite materials, spheroplastic.

Сферопластики уникальные полимерные композиционные материалы (ПКМ), которые широко используются в качестве наполнителей при создании армированных облегченных материалов слоистой структуры и изделий специального назначения.

Сферопластики представляют собой дисперсно-наполненные полимерные композиционные материалы (ДНПКМ), свойства которых зависят от состава и структуры, которая корректно описывается с помощью обобщенных параметров [1–5].

При разработке различных технологий получения сферопластиков, полуфабрикатов, конструкционных материалов и изделий необходимо регулировать вязкостные характеристики ДНПКМ, создавая твердые, пластичные и жидкие низковязкие композиции на основе эпоксидных связующих и полых микросфер.

В работе реологические свойства дисперсных систем на основе эпоксидиановых олигомеров с полыми стеклянными микросферами (ПСМС) изучали для разных составов, упаковки частиц и обобщенных параметров структуры.

Полимерные связующие для сферопластиков представляли собой диановые эпоксидные олигомеры (ЭО) с разной молекулярной массой, молекулярно-массовым распределением (фракционным составом), гетерогенностью и содержанием функциональных групп, а также их смеси разного состава [6–9]. В качестве полимерных связующих использовали эпоксидные олигомеры с разными молекулярными характеристиками и вязкостью марок DER-332, DER-330 фирмы "Dow Chemical" (США), ЭД-20, ЭД-16, ЭД-8 (ГОСТ 10587-84) и их смеси.

Таблица 1. Основные характеристики эпоксидных олигомеров.

Эпоксидный олигомер	ММ _{ср}	Вязкость Па·с, при 20°С	Содержание, масс. %				
			эпоксидных групп	гидроксильных групп	летучих веществ, не более	иона хлора, не более	омыляемого хлора, не более
DER-332	342-350	5-9	24,6-25,1	-	-	-	-
DER-330	352-370	7-10	23,2-24,4	0,1-0,2	-	-	-
ЭД-20	390-410	12-25	19,9-22,0	1,7	0,9	0,006	0,9
ЭД-16	600-700	15-18 (50)*	16-18	2,5	0,2	0,004	0,5
ЭД-8	1150-1250	80-90 (100)*	8-10	-	0,3	0,003	0,3

* - в скобках температура определения вязкости

Реологические свойства ЭО и их смесей приведены в работах [10–11].

Основные характеристики исходных эпоксидных олигомеров представлены в таблице 1.

В качестве наполнителей для получения сферопластиков с регулируемыми реологическими свойствами выбрали отечественные полые стеклянные микросферы (ПСМС) марки МС-ВП-А9 (ТУ 6-48-91-92) со средним диаметром частиц (d) от 54 мкм до 74 мкм и плотностью ($\rho_{сф}$) от 0,22 до 0,42 г/см³, аппретированные γ -аминопропилтриэтоксисиланом (АГМ-9).

В работе [8] приведены основные характеристики отечественных полых стеклянных микросфер марок МС-ВП-А9 (1л), МС-ВП-А9 (2), МС-ВП-А9 (4) и МС-ВП-А9 (5) (ТУ 6-48-91-92), полученных на ОАО "НПО Стеклопластик, а также данные по расчету основных и обобщенных параметров структуры сферопластиков.

Реологические, технологические и эксплуатационные свойства сферопластиков определяются полимерным связующим, содержанием ПСМС, процессом структурообразования в наполненной дисперсной системе и ее параметрами [4–6, 14–15].

Основным параметром для ПСМС, определяющим структурообразование в системе ЭО + ПСМС является коэффициент упаковки частиц ($k_{п}$) и максимальное содержание наполнителя – параметр $\varphi_{м}$, который для ПСМС разных марок составляет – 0,53–0,64 об. д.

При уплотнении под давлением и деформировании в процессе переработки при превышении критического значения давления ($P_{кр}$) ПСМС могут разрушаться (рис.1), что необ-

ходимо учитывать при проведении экспериментов и создании сферопластиков.

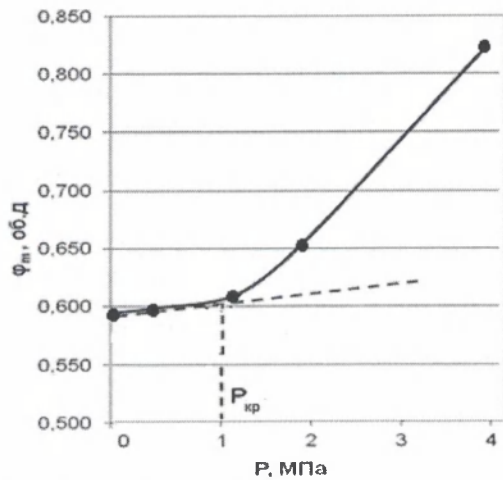


Рис. 1. Зависимость параметра φ_m от давления при уплотнении полых стеклянных микросфер марки МС-ВП-А9 с плотностью 0,22 г/см³.

При увеличении кажущейся плотности ПСМС с 0,22 до 0,42 г/см³ значение $P_{кр}$ возрастает с 1,0 до 8,5 МПа [13].

Для определения составов ДНПКМ, относящихся к разным группам материалов [4–6, 13–15], обладающих различными реологическими свойствами, рассчитывали обобщенные пара-

Таблица 2. Обобщенные параметры структуры эпоксидных сферопластиков с полыми стеклянными микросферами (диаметр- 54 мкм, плотность 0,30 г/см³, $\varphi_m \approx 0,64$ об. д., плотность эпоксидной матрицы – 1,2 г/см³).

Содержание ПСМС МС-ВП-А(9)		Обобщенные параметры структуры сферопластиков					Координационное число, Z (число касаний сфер)	Плотность упаковки, $k_{уп}$
φ_n , об.д.	φ_n , масс. д.	Θ , об. д.	B, об. д.	M, об. д.	$a_{ср}$, мкм	$a_{ср} / d$		
Разбавленные сферопластики – $1,0 > \Theta \geq 0,85$ об. д.								
0,01	0,003	0,98	0,01	0,00	318	5,9		
0,03	0,01	0,95	0,02	0,00	188	3,5		
0,065	0,02	0,90	0,04	0,00	122	2,3		
0,076	0,02	0,88	0,04	0,00	110	2,0	1	
Низконаполненные сферопластики – $0,85 \geq \Theta \geq 0,75$ об. д.								
0,10	0,03	0,85	0,05	0,00	91	1,7		
0,13	0,04	0,80	0,07	0,00	75	1,4		
0,16	0,05	0,75	0,09	0,00	63	1,2	2	
Среднезаполненные сферопластики $0,75 > \Theta \geq 0,20$ об. д.								
Группа 1 – $0,75 > \Theta \geq 0,45$ об. д.								
0,18	0,05	0,72	0,10	0,00	56	1,0		
0,22	0,07	0,65	0,13	0,00	46	0,8		
0,255	0,08	0,60	0,15	0,00	38	0,7	3	
0,28	0,09	0,55	0,16	0,00	34	0,6		
0,32	0,10	0,50	0,18	0,00	27	0,5		
0,34	0,11	0,45	0,20	0,00	25	0,5	4	
Группа 2 – $0,45 > \Theta \geq 0,20$ об. д.								
0,38	0,13	0,40	0,22	0,00	20	0,4		
0,41	0,15	0,35	0,23	0,00	17	0,3		
0,43	0,16	0,32	0,24	0,00	15	0,3	5	
0,47	0,18	0,26	0,27	0,01	12	0,2		
0,52	0,21	0,20	0,28	0,01	8	0,1	6	
Высоконаполненные сферопластики – $0,20 > \Theta \geq 0$ об. д.								
0,54	0,23	0,15	0,31	0,01	6	0,1		
0,57	0,25	0,10	0,32	0,01	4	0,1		
0,60	0,27	0,05	0,34	0,01	2,32	0,04		
0,62	0,29	0,02	0,35	0,01	1,14	0,02		
0,637	0,30	0,00	0,36	0,01	0,17	0,00	7	
Сверхвысоконаполненные сферопластики – $\Theta < 0$; $a_{ср}=0$, $\varphi_n > \varphi_m$								
0,67	0,34	-0,06*	0,38	0,01	-	-	0,67	

Примечание: отрицательное значение параметра Θ при $\varphi_n > \varphi_m$ указывает на образование пор в сферопластике.

метры структуры: $a_{ср}$ – среднестатистическое расстояние между микросферами в ДНПКМ $a_{ср} = d [(\varphi_m/\varphi_n)^{1/3} - 1]$; отношение $a_{ср}/d$; Θ – свободная полимерная часть для раздвижки частиц в ДНПКМ на расстояние $a_{ср} - [\Theta = (\varphi_m - f^3\varphi_n)/\varphi_m]$, где $f^3 = (1 + 2\delta/d)$ и δ – толщина граничного слоя; B – недоступная полимерная часть между частицами при $\varphi_m = \varphi_n$, $B = ((1 - \varphi_m)/\varphi_m)f^3\varphi$; M – доля полимера в граничном слое, где $M = (f^3\varphi_n - 1)\varphi_n$. В расчетах принимали, что толщина граничного слоя (δ) в сферопластике на основе ЭО составляет ~ 0,3мкм [16].

В таблице 2 в качестве примера приведены расчетные параметры фазовой структуры эпоксидного сферопластика, содержащего полые стеклянные микросферы с диаметром частиц 54 мкм и с $\varphi_m = 0,64$ об. д., а также их классификация по структурному принципу (по значению обобщенного параметра Θ). Аналогичные расчеты были проведены для всех марок отечественных полых стеклянных микросфер и сферопластиков.

Расчет обобщенных параметров структуры сферопластиков позволил с использованием основных положений решетчатых моделей де Жена [17] и теории перколяции, определить их составы, провести классификацию по структурному принципу и разделить материалы на 5 основных групп (см. таблицу 2).

Составы сферопластиков в обобщенных параметрах структуры представлены в таблице 2, которые можно из условия монолитности рассчитать как: $\varphi_n + \varphi_p = 1$ или при $\varphi_n = \varphi_m$ как $\varphi_m + \varphi_p = 1$; содержание полимерного связующего при $\varphi_n = \varphi_m$

будет равно $\varphi_n = 1 - \varphi_m$, а при $\varphi_n < \varphi_m$ составит $\varphi_n = (1 - \varphi_m) + \varphi_m - \varphi_n$ или в обобщенных параметрах $\varphi_n = \Theta + V + M$ и тогда для ДНПКМ $\varphi_n + (\Theta + V + M) = 1$, а при $\varphi_n = \varphi_m - \varphi_n + (V + M) = 1$. Учитывая, что разные элементы структуры полимерного связующего (Θ , V и M) выполняют различную роль в процессах структурообразования, деформирования (течения) и формирования свойств ДНПКМ, необходимо при их конструировании с требуемым уровнем характеристик варьировать их соотношением. Следует выделить составы ДНПКМ при характерных точках с координационным числом Z равным 1, 2, 3, 4, 5 и 6 и соответственно коэффициентом упаковки от 0,076 до 0,64 об. д., в которых наблюдается постепенный переход дисперсной системы от бесконечного кластера к гранецентрированной кубической упаковке и формированию квазинепрерывного каркаса в объеме ДНПКМ из жестких частиц дисперсного наполнителя.

Для дисперсных наполнителей с размером частиц менее 10 мкм значение параметра M при всех концентрациях не превышает 1–5 об. % и его можно не учитывать в расчетах.

Реологические характеристики, выбор метода и технологические режимы переработки сферопластиков существенно зависят от обобщенных параметров структуры ДНПКМ – a_{cp} и Θ , что было ранее показано для эпоксидных композиций, наполненных стеклянными шариками марки ШСО [18].

Как было установлено в работах [4–6, 14–15] только с помощью обобщенных параметров структуры удается рассчитывать и корректно прогнозировать составы и технологические свойства ДНПКМ одновременно учитывая содержание, упаковку, форму и диаметр частиц наполнителя, а также образование граничного слоя заданной толщины (δ).

Введение полых стеклянных микросфер в количестве до $\varphi_m = 64$ об. % в эпоксидные связующие приводит к увеличению вязкости и ухудшает перерабатываемость наполненных композиций.

На рис. 2 приведена зависимость относительной вязкости ($\eta_{отн}$) ЭД-20 от содержания ПСМС на примере марки МС-ВП-А9(4) с плотностью 0,3 г/см³ и $\varphi_m = 0,64$ об. д. при разных скоростях сдвига. Аналогичные зависимости были получены для наполненных систем на основе других ЭО и их смесей с ЭД-8 и с разными марками ПСМС (с плотностью от 0,22 до 0,42 г/см³).

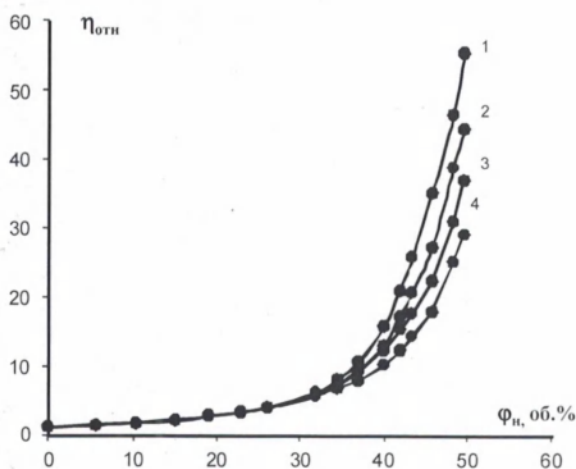


Рис. 2. Зависимость относительной вязкости ЭД-20 + ПСМС от содержания наполнителя с $\varphi_m = 0,64$ об. д. при постоянном напряжении сдвига 50 Па и разных скоростях сдвига: 1 – 0,1 с⁻¹, 2 – 0,25 с⁻¹, 3 – 0,5 с⁻¹ и 4 – 1 с⁻¹.

При введении ПСМС до ~ 34 об. % в ЭД-20, система ведет себя практически как ньютоновская жидкость, обладает низкой вязкостью, которая не зависит от скорости сдвига. Это

хорошо коррелирует с параметрами структуры, координационным числом равным 4 и плотностью упаковки 0,34, представленными в табл. 2. До содержания ПСМС в сферопластиках менее 16 об. % может происходить расслаивание компонентов с образованием верхнего слоя из легких полых микросфер и нижнего из эпоксидной матрицы, что можно использовать при создании оригинальных слоистых структур наполненных материалов.

Увеличение содержания ПСМС более 34 об. % приводит к формированию квазинепрерывного объемного каркаса из полых стеклянных микросфер, резкому росту вязкости и появлению ее зависимости от скорости сдвига (рис. 2), а система начинает проявлять псевдопластические свойства.

Установлено, что при деформировании высоконаполненных систем с содержанием ПСМС более 34 об. % под действием напряжений сдвига происходит перестройка структуры и наблюдается самоорганизация сферических частиц [18].

Приведенные на рис.2 зависимости для вязкости сферопластиков учитывают только содержание ПСМС (φ_n) и при изменении исходных параметров наполнителя (диаметра, формы, упаковки частиц и φ_m), а соответственно и структуры сферопластиков, будут происходить изменения и их свойств. В связи с этим более корректно использовать для описания структуры, состава и свойств сферопластиков обобщенные параметры ДНПКМ (a_{cp} и Θ).

На рис.3а и 3б приведены реологические свойства сферопластиков от обобщенных параметров – a_{cp} и Θ .

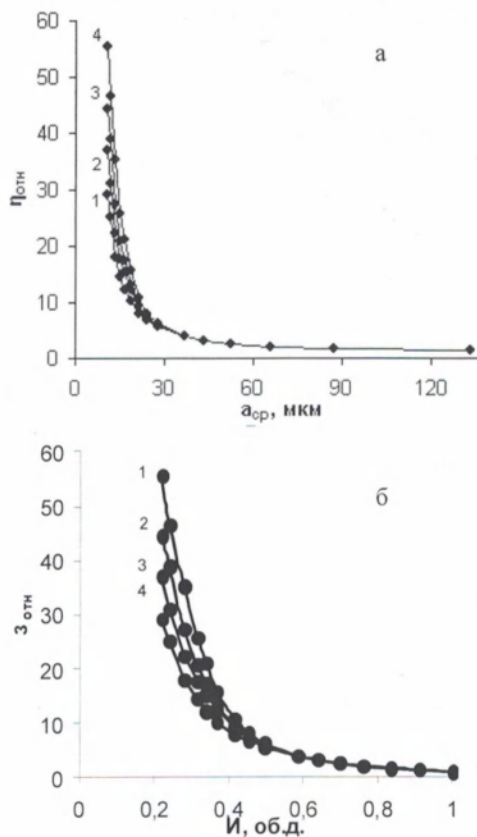


Рис. 3. Зависимость относительной вязкости ЭД-20 + ПСМС от обобщенного параметра a_{cp} (а) и Θ (б) с $\varphi_m = 0,64$ об. д., при постоянном напряжении сдвига 50 Па и скоростях сдвига: 1 – 0,1 с⁻¹, 2 – 0,25 с⁻¹, 3 – 0,5 с⁻¹, 4 – 1 с⁻¹.

Среднее расстояние между частиц (a_{cp}) и толщина полимерной прослойки (δ) между частицами уменьшается с увеличением содержания наполнителя и уменьшением диаметра частиц, а также зависит от упаковки. Для учета влияния

диаметра частиц на структуру ДНПКМ используют параметр a_{cp}/d , который как показано в работе [19], позволяет привести зависимости a_{cp} от φ_n , полученные для разных диаметров частиц к единой кривой. При диаметре частиц $> 10\mu\text{м}$ и значении параметра $M < 0,01$ об. д. зависимость $a_{cp}/d = f(\varphi_n)$ определяется практически только параметром $[(\varphi_m/\varphi_n)^{1/3} - 1]$.

При переходе сферопластиков к квазинепрерывной структуре дисперсных частиц при $\Theta \leq 0,45$ об. д. значение параметра a_{cp}/d составляет $\sim 0,5$, что хорошо коррелирует с изменением комплекса физико-механических свойств, приведенных в работе [19].

Параметр a_{cp} не учитывает для полифракционных наполнителей кривую распределения частиц по размерам, долю M и не позволяет рассчитать a_{cp} для специальных составов с плотной упаковкой частиц. В работе [4] было предложено описывать свойства дисперсных систем от обобщенного параметра Θ , который пропорционален изменению a_{cp} и по физическому смыслу практически совпадает с ним, а кривые вязкости изменяются симбатно (рис.3).

На рис. 3б приведены зависимости $\eta_{отн}$ от обобщенного параметра ДНПКМ – Θ , которые были построены с учетом содержания, упаковки, формы и диаметра частиц, а также образования граничного слоя заданной толщины (δ).

Как видно из полученных зависимостей, относительная вязкость сферопластиков до значений $\Theta \geq 0,45$ об. д. имеет низкие значения, а при $\Theta \leq 0,45$ об. д. (при $V \approx 0,20$ об. д. и $M \approx 0,00$ об. д.) проявляется зависимость вязкости от скорости сдвига, что происходит при содержании ПСМС равным ~ 34 об. % и соответствует формированию квазинепрерывного кластера в объеме системы.

Таким образом, для полых стеклянных микросфер с $\varphi_m = 0,64$ об. д., установленные параметры для ДНПКМ ($\Theta = 0,45$ об. д. и $\varphi_n = 34$ об. %), близки к теоретическим значениям образования непрерывного кластера из дисперсных шарообразных частиц в объеме наполненного материала, согласно решетчатой модели Де Жена и теории перколяции [17].

С изменением упаковки (φ_m) и диаметра частиц наполнителя обобщенные параметры ДНПКМ для образования непрерывного каркаса ($\Theta = 0,45$ об.д. и $\varphi_n = 34$ об. %), будут достигнуты при других значениях содержания частиц наполнителя.

Для регулирования параметра φ_m и увеличения максимального содержания ПСМС в сферопластиках применяют так называемые плотные составы наполнителей, состав которых можно рассчитать по непрерывной или прерывистой гранулометрии [20]. Параметр φ_m для таких наполнителей может достигать более 90 об. %. Для ПСМС разных фракций был рассчитан и экспериментально получен плотный состав с φ_m равным 0,80 об. д..

На рис. 4 приведены зависимости относительной вязкости ЭД-20 + ПСМС от содержания наполнителя (а) с разными значениями параметра $\varphi_m = 0,64$ об. д. (1) и 0,80 об. д. (2) и от обобщенного параметра Θ (б).

Увеличение параметра φ_m с 0,64 до 0,8 об.д. приводит к изменению обобщенных параметров структуры сферопластиков (Θ , V и M) при одних и тех же значениях φ_n , а следовательно и их реологических характеристик.

С ростом φ_m с 0,64 до 0,80 об.д. увеличивается протяженность области низкой вязкости (ньютоновской) ДНПКМ при введении ПСМС и реологические кривые смещаются в область больших концентраций (рис. 4). Однако для разбавленных и низконаполненных сферопластиков ($1,0 \geq \Theta \geq 0,75$ об.д. изменение параметра φ_m оказывает незначительное влияние

на их реологические характеристики, а в области больших концентраций ($\varphi_n \rightarrow \varphi_m$) его влияние возрастает. Так при содержании 50 об.% ПСМС с $\varphi_m = 0,64$ об.д. вязкость системы возрастает в 100 раз и ее переработка вызывает большие трудности, в то время как при том же содержании ПСМС с $\varphi_m = 0,80$ об.д. вязкость увеличивается всего в 5 раз, а композиция хорошо перерабатывается.

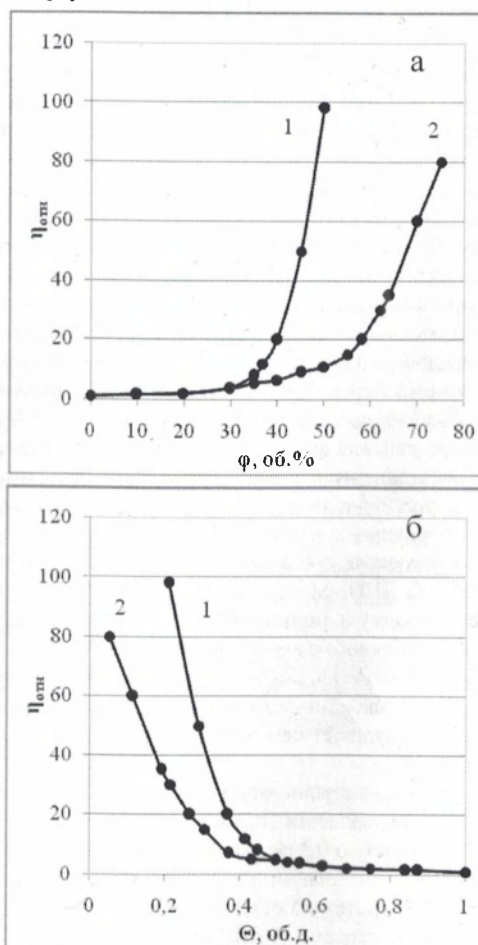


Рис. 4. Зависимость относительной вязкости системы ЭД-20 + ПСМС от содержания ПСМС (а) и обобщенного параметра Θ (б) с $\varphi_m = 0,64$ об. д. (1) и 0,80 об. д. (2).

Переход к квазинепрерывной структуре сферопластиков с $\varphi_m = 0,64$ об. д. происходит при $\Theta \approx 0,45$ об.д., $V \approx 0,20$ об.д. и $M \approx 0,0$ об. д., а для $\varphi_m = 0,80$ об.д. при $\Theta \approx 0,35$ об.д., $V \approx 0,13$ об. д. и $M \approx 0,0$ об. д..

Для сферопластиков с ПСМС диаметром $d = 54\mu\text{м}$ и $\varphi_m = 0,64$ об. д. переход к сверхвысоконаполненным системам происходит при $\varphi_n > 0,64$ об.д. ($\Theta = 0$), а для плотных составов ПСМС с $\varphi_m = 0,80$ об.д. этот переход наблюдается при $\varphi_n > 0,80$ об. д. (при $\Theta = 0$), что способствует введению большего количества ПСМС, созданию более легких (до $0,35 \text{ г/см}^3$) монолитных материалов с улучшенным комплексом технологических свойств, высокой прочностью, низкой диэлектрической проницаемостью и др.

При высоких концентрациях (более 34 об. %) зависимость вязкости от φ_n с увеличением параметра φ_m сдвигается в область больших значений φ_n и меньших значений Θ (рис. 4).

Обратное явление наблюдается при снижении параметра φ_m , что позволяет в широком интервале варьировать вязкостью дисперсно-наполненных систем. Аналогичные данные приводились для эпоксидных олигомеров с использованием природных минеральных наполнителей с известными основными параметрами.

На рис. 5а приведена зависимость $\eta_{отн} = f(\Theta)$, построенная в двойных логарифмических координатах $\lg\eta_{отн} - \lg\Theta$, которая представляет собой линейную функцию до $\Theta < 0,45$ об.д. ($\varphi_n < 34$ об.%) и затем наблюдается расхождение кривых, связанное с самоорганизацией (перестройкой) структуры при деформировании и увеличением значения φ_m с 0,64 до 0,68 об. д.

Полученные зависимости во всем интервале содержания ПСМС можно описать как:

$$\lg\eta_{отн} = -n * \lg\Theta^2 - m * \lg\Theta$$

где n, m – коэффициенты, которые зависят от скорости сдвига и самоорганизации структуры частиц наполнителя.

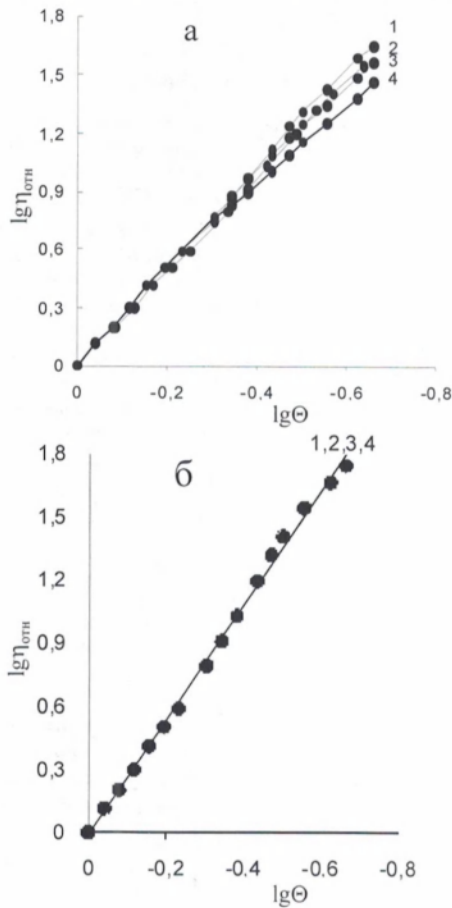


Рис. 5. Зависимость $\lg\eta_{отн}$ для систем ЭД-20 + ПСМС с $\varphi_m = 0,64$ (а) и 0,68 об.д. (б) от $\lg\Theta$ при скоростях сдвига: 1 – 0,3; 2 – 0,6; 3 – 1,6; 4 – 3,1 c^{-1} .

С учетом самоорганизации наполнителя при высоких φ_n и увеличения параметра φ_m до 0,68 об. д., зависимость $\lg\eta_{отн}$ от $\lg\Theta$ (рис. 5б) для всех скоростей сдвига можно описать линейной функцией во всем диапазоне содержания ПСМС:

$$\lg\eta_{отн} = n * \lg\Theta = 2,6 \lg\Theta$$

где n – коэффициент (тангенс угла наклона кривой).

Для приведенной зависимости значение коэффициента n равно 2,6.

Зависимость относительной вязкости дисперсно-наполненных систем от обобщенного параметра Θ можно описать с помощью предлагаемой формулы:

$$\eta_{отн} = k \Theta^m$$

где k и m – коэффициенты, которые зависят от скорости сдвига: $k \approx 1,0-1,2$ и $m \approx 1,9-2,3$

Таким образом, можно рассчитывать составы, прогнозировать реологические свойства сферопластиков или других

ДНПКМ при всех содержаниях наполнителя и известных значениях φ_m , а также обобщенных параметров структуры (Θ).

Для всех дисперсно-наполненных систем перколяционные точки и характерные свойства можно корректно прогнозировать только по обобщенному параметру Θ . Задавая требуемое значение параметра Θ и определяя содержание наполнителя с известным значением параметра φ_m , можно направленно регулировать реологические и эксплуатационные свойства ДНПКМ.

Экспериментально установлено, что начиная с определенного содержания ПСМС в ЭО и параметра Θ при заданном φ_m , система (средне-наполненная) проявляет пластические свойства и обладает пределом текучести ($\tau_{пр}$), который можно описать с помощью уравнения Кессона [21]:

$$\tau^{1/2} = \tau_{пр}^{1/2} + (\eta\dot{\gamma})^{1/2}$$

На рис. 6а и 6б приведены зависимости предела текучести ЭО от содержания ПСМС (рис. 6а) и параметра Θ (рис. 6б). Для систем ЭО + ПСМС предел текучести начинает проявляться при $\Theta \approx 0,75$ об. д. (при 16 об. % происходит формирование первого плоскостного кластера из ПСМС, $Z = 2$) и резко возрастает при $\Theta > 0,45$ об.д. (при 34 об. % – формируется объемный кластер из частиц, $Z = 4$) наполнителя с $\varphi_m = 0,64$ об. д. [17]. Перегиб кривой в двойных логарифмических координатах (рис. 6в) соответствует переходу сферопластиков из группы средненаполненных к высоконаполненным. Зависимость предела текучести ЭД-20 + ПСМС (16–64 об. %) от обобщенного параметра Θ можно описать как:

$$\lg\tau_{пр} = -4,93 * \lg\Theta^2 - 7,3 * \lg\Theta - 0,4.$$

Зависимость предела текучести ДНПКМ от обобщенного параметра Θ можно описать следующим уравнением (при ??):

$$\tau_{пр} = k_1 \Theta^{-m_1}$$

где k_1 и m_1 – коэффициенты, которые зависят от φ_m ,

$k_1 \approx 0,03-0,06$ и $m_1 \approx 6$

Таким образом, при введении 16 об. % ПСМС в систему появляется предел текучести ($\Theta \leq 0,75$ об. д.), а его резкий рост наблюдается при φ_n более 34 об. % при $\varphi_m = 0,64$ об. д. (при $\Theta \leq 0,45$ об. д., $B = 0,20$ и $M = 0,0$ об. д., $a_{cp} \approx 24$ мкм, $a_{cp}/d = 0,5$).

Для всех исследуемых систем на основе ЭО и полых стеклянных микросфер с разным φ_m (от 0,58 до 0,64 об. д.) характерно проявление псевдопластических свойств и предела текучести при $\Theta = 0,75 - 0,45$ об. д., что следует учитывать при организации технологического процесса переработки сферопластика в изделия.

Представленное в работе описание структуры сферопластиков в обобщенных параметрах позволяет прогнозировать их составы и технологические свойства при разном содержании, упаковки, формы, диаметра частиц ПСМС и толщины граничного слоя, а также сравнивать характеристики различных дисперсно-наполненных материалов с разными наполнителями при постоянных значениях обобщенного параметра Θ .

В зависимости от вязкости полимерного связующего, состава, обобщенных параметров структуры ДНПКМ сферопластики могут перерабатываться различными методами, например, разбавленные и низконаполненные (при $\Theta \approx 0,75 - 0,45$ об. д., $B \approx 0,1 - 0,20$ и $M = 0,0$ об.д., $a_{cp} \approx 24-63$ мкм и $a_{cp}/d = 0,5 - 1,2$) – заливкой.

Таким образом, расчет обобщенных параметров позволяет корректно описать дисперсно-наполненную систему, определить группу материала по структурному принципу, целена-

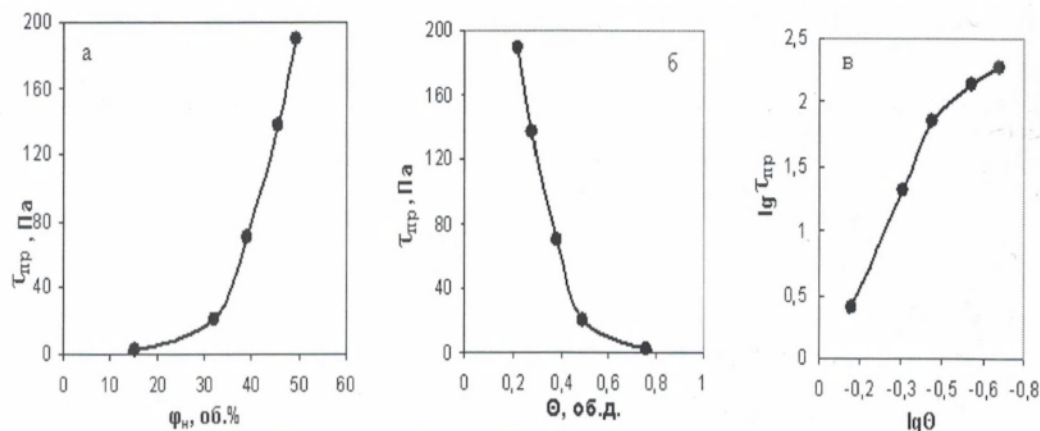


Рис. 6а, 6б и 6в. Зависимости предела текучести системы ЭД-20 + ПСМС от $\varphi_{\text{п}}$ (а), параметра Θ (б) и $\lg \tau = f(\lg \Theta)$ (в).

правленно регулировать реологические характеристики, создавать монолитные сферопластики с заданными реологическими и физико-механическими свойствами и выбирать оптимальный метод их переработки в изделия.

Литература

1. Берлин, А.А. Упрочненные газонаполненные пластмассы / А.А. Берлин, Ф.А. Шутов. - М.: Химия, 1980. - 224 с.
2. Липатов, Ю.С. Физико-химические основы наполнения полимеров / Ю.С. Липатов. - М.: Химия, 1991. - 260 с.
3. Симонов-Емельянов, И.Д. Принципы создания композиционных материалов: учебное пособие / И.Д. Симонов-Емельянов, В.Н. Кулезнев. - М.: МИХМ, 1986. - 76 с.
4. Симонов-Емельянов, И.Д. Обобщенные параметры дисперсной структуры наполненных полимеров / И.Д. Симонов-Емельянов, Л.З. Трофимичева, В.Н. Кулезнев // Пластические массы. - 1989. - № 1. - с. 19-22.
5. Симонов-Емельянов, И.Д. Параметры структуры наполненных полимеров и их классификация по перерабатываемости / И.Д. Симонов-Емельянов, Л.З. Трофимичева, В.Н. Кулезнев // Пластические массы. - 1989. - № 11. - С. 62-67.
6. Симонов-Емельянов, И.Д. Сборник аналитических и проблемных задач по курсу "Принципы создания композиционных материалов" / И.Д. Симонов-Емельянов, Л. Б. Кандырин - М.: МИХМ, 1999. - 85 с.
7. Симонов-Емельянов, И.Д. Особенности реокинетики процесса отверждения диановых эпоксидных олигомеров промышленных марок аминным отвердителем / И.Д. Симонов-Емельянов, А.Ю. Зарубина, А.Н. Трофимов, П.В. Суриков, Л.К. Щеулова // Вестник МИТХТ. - 2010 - Т.5 - №3, С.102-107
8. Симонов-Емельянов, И.Д. Обобщенные зависимости влияния молекулярных характеристик и гетерогенности структуры эпоксидных олигомеров и их смесей на вязкостные и реокинетические свойства / И.Д. Симонов-Емельянов, П.В. Суриков, А.Ю. Зарубина, Л.К. Щеулова, А.Н. Трофимов // Пластические массы. - 2010-№11.- С.14-20
9. Симонов-Емельянов, И.Д. Олигомерные эпоксидные связующие с регулируемым молекулярными характеристиками: реокинетика отверждения / И.Д. Симонов-Емельянов, П.В. Суриков, А.Н. Трофимов, Л.Б. Кандырин, А.Ю. Зарубина, Н.В. Алексимов // Клеи, герметики, технологии.-2012-№11 - С. 7 -13.
10. Симонов-Емельянов, И.Д. Олигомерные эпоксидные связующие с регулируемым молекулярными характеристиками: усадка при отверждении / И.Д. Симонов-Емельянов, П.В. Суриков, А.Н. Трофимов, Л.Б. Кандырин, А.Ю. Зарубина, Н.В. Алексимов // Клеи, герметики, технологии.- 2012 - №12. - С. 6 -10.
11. Суриков, П.В. Влияние молекулярно-массового распределения на реологические свойства эпоксидных олигомеров / П.В. Суриков, А.Н. Трофимов, Е.И. Кохан, Л.К. Щеулова, И.Д. Симонов-Емельянов // Вестник МИТХТ.- № 5.- 2009.- С.87 - 90.
12. Суриков, П.В. Влияние молекулярных характеристик эпоксидных олигомеров и их смесей на реологические свойства / П.В. Суриков, А.Н. Трофимов, Е.И. Кохан, И.Д. Симонов-Емельянов, Л.К. Щеулова, Л.Б. Кандырин // Пластические массы. - 2009.- № 9.- С. 3 -6.
13. Симонов-Емельянов, И.Д. Структурообразование в полимерных композиционных материалах с полыми стеклянными микросферами / И.Д. Симонов-Емельянов, А.Н. Трофимов, Н.В. Алексимов, С.Б. Зубков // Пластические массы. - 2012. - № 11. - С. 6-10.
14. Симонов-Емельянов, И.Д. Влияние размера частиц наполнителя на некоторые характеристики полимеров / И.Д. Симонов-Емельянов, Л.З. Трофимичева, В.Н. Кулезнев // Пластические массы. - 1989. - № 5. - с. 61-64.
15. Полимерные композиционные материалы. Состав. Структура. Свойства. Под ред. акад. А.А. Берлина, гл. 7 "Технология получения дисперсно-наполненных пластических масс" / И.Д. Симонов-Емельянов. - СПб.: Профессия, 2009. - 314-354 с.
16. Симонов-Емельянов, И.Д. Влияние исходных компонентов и границы раздела фаз наполнитель-полимер на сорбцию воды и стабильность электрофизических и прочностных характеристик стеклопластиков / И.Д. Симонов-Емельянов, В.И. Соколов, С.И. Шалгунов, Л.Г. Михеева // Пластические массы. - 2005. - № 2. - С. 15-20.
17. Бобрывшев, А. Н. Синергетика композиционных материалов / А.Н. Бобрывшев, В.Н. Козомазов, Л.О. Бабин, В.И. Соломатов. - Липецк: НПО "ОРИУС", 1994. - 153 с.
18. Суриков, П.В. Реологические свойства дисперсно-наполненных систем на основе эпоксидных олигомеров с разной упаковкой частиц / П.В. Суриков, А.Н. Трофимов, Л.Б. Кандырин, И.Д. Симонов-Емельянов // Пластические массы. - 2013. - № 5. - С. 10-16.
19. Пономарева, Н.Р. Влияние дисперсности наполнителя на форму образующихся дефектов в композитах на основе полиэтилена высокой плотности / Н.Р. Пономарева, Т.К. Байрамкулова, Е.С. Оболонкова, Г.П. Гончарук, Ю.П. Будницкий, А.И. Демьянов, О.А. Серенко // Пластические массы. - 2010. - № 10. - с. 37-42.
20. Наполнители для полимерных композиционных материалов (справочное пособие) под ред. Г.С. Каца и Д.В. Милевский - М.: Химия, 1981. - 588 с.
21. Casson N. Rheology of disperse systems / Ed. C.C. Mill. - London: Pergamon Press. 1959. 223 p.