

УДК 678.6/.7, 541.64/.68

Э.М. Нуруллаев, А.С. Ермилов, А.В. Даровских

Пермский национальный исследовательский политехнический университет

РЕОЛОГО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАПОЛНЕННЫХ ДИСПЕРСНЫМИ ЧАСТИЦАМИ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

С использованием комбинаторно-мультипликативного метода, как наиболее оптимального, разработана компьютерная программа для проведения расчетов таких реологических свойств полимерных композиционных материалов, наполненных дисперсными частицами, как коэффициент пористости, коэффициент динамической вязкости, начальный модуль вязкоупругости. Рассчитаны зависимости коэффициента пористости, относительной динамической вязкости, относительного начального модуля вязкоупругости от объемных долей фракций наполнителей.

На основании полученных компьютерных данных по моделированию реологических свойств наполненных дисперсными частицами полимерных композиционных материалов синтезирован реальный композиционный полимерный материал и исследованы его реологические свойства. Показано, что переход от частиц округлой формы (600 мкм, 240 мкм) к частицам угловатой формы, получаемым в результате измельчения (1 мкм, 5 мкм, 15 мкм), приводит к уменьшению величины предельного объемного наполнения, оптимальное соотношение указанных фракций обеспечивает соответствующее снижение динамического коэффициента вязкости полимерной суспензии в десятки, сотни раз по сравнению с композициями, содержащими только одну из фракций. Поверхность отклика симплекс-решетчатого планирования расчета и эксперимента в проекции на треугольную диаграмму Гиббса «состав – свойство» при $\phi = 0,65$, полученная по разработанной компьютерной программе, наглядно демонстрирует зависимость величины E_r / E_0 исследованного наполненного эластомера от объемного соотношения указанных трех фракций диоксида кремния, различающихся по среднемассовому размеру частиц.

Ключевые слова: реология, коэффициент пористости, модуль начальной вязкоупругости, динамическая вязкость, комбинаторно-мультипликативный метод, наполнитель, полимер, композиционный материал, объемная доля наполнителя, поверхность отклика, моделирование.

E.M. Nurullaev, A.S. Ermilov, A.V. Darovskikh

Perm National Research Polytechnic University

RHEOLOGICAL PROPERTIES OF POLYMER COMPOSITE MATERIALS FILLED WITH DISPERSED PARTICLES

Using combinatorial multiplier method as the most optimum, the computer program for carrying out calculations of such rheological properties of the polymeric composite materials filled with disperse particles as porosity coefficient, coefficient of dynamic viscosity, the initial module of viscoelasticity is developed. Dependences of porosity coefficient, relative dynamic viscosity, the relative initial module of viscoelasticity on volume fractions of fractions of fillers are calculated.

On the basis of the obtained computer data on modeling of rheological properties of the polymeric composite materials filled with disperse particles the real composite polymeric material is synthesized and its rheological properties are investigated. It is shown that the transition from the round particles (600 micron, 240 micron) to the particles of an angular shape, obtained by grinding (1 micron, 5 micron, 15 micron) leads to a decrease of limit volume filling. The optimum ratio of the specified fractions provides the corresponding decrease in dynamic coefficient of viscosity of polymeric suspension in tens, hundreds times in comparison with the compositions containing only one of fractions. Response surface of simplex-lattice planning of theory and experiment in the projection of the triangular diagram of Gibbs "composition-property" when $\varphi = 0,65$ obtained by the developed computer program demonstrates the dependence E_f / E_0 of the studied filled elastomer on a volume ratio of the three fractions of silica, which differ in the average weight of particle size.

Keywords: rheology, porosity coefficient, initial module of viscoelasticity, dynamic viscosity, combinatorial multiplier, filler, polymer, composite material, volume fraction of filler, response surface, modeling.

В отличие от полимерных композиционных материалов, армированных волокнами и изготавливаемых методом намотки, реологические свойства полимеров, наполненных твердыми дисперсными частицами и перерабатываемых в режиме сдвигового течения, имеют важное технологическое значение. Потребительское качество и эксплуатационная надежность, например, эмалей, мастик, герметиков, резинотехнических изделий, строительно-отделочных материалов, существенно зависят от реологических свойств изготавливаемых материалов и изделий на их основе.

В инженерной практике прогноза реологических характеристик разрабатываемых композиций и технологического контроля промышленной продукции наиболее часто используется динамический коэффициент вязкости, определяемый при стандартных скорости сдвига и температуре.

Ввиду многочисленности физико-химических и структурных факторов, влияющих на увеличение вязкости полимерной суспензии при повышении объемной доли (φ), предложенные различными авторами соответствующие концентрационные зависимости относительной вязкости носят эмпирический характер. Исключение составляет теоретическая формула Эйнштейна [1] для разбавленных суспензий:

$$\eta_r = \frac{\eta_f}{\eta_0} = 1 + 2,5\varphi, \quad (1)$$

где η_r – относительная вязкость, а индексы f и 0 соответствуют наполненному и свободному состояниям полимерного связующего.

Наиболее часто цитируемые в научно-технической литературе формулы, удовлетворительно описывающие концентрационные зависимости относительной вязкости, следующие.

Эйлерс [2] предложил формулу для концентрированных суспензий, наполненных различными твердыми частицами:

$$\eta_r = \left(1 + \frac{k\varphi}{1 - s\varphi}\right)^2, \quad (2)$$

где параметры k и s зависят от рецептурных факторов.

Величина k может изменяться в интервале от 0,75 до 1,25; значение s для сферических частиц варьируется при этом в диапазоне 1,20–1,35. Последующие исследования подтвердили связь $s = 1/\varphi_m$, где φ_m – предельная степень объемного наполнения.

Муни [3] пользовался зависимостью

$$\eta_r = \exp\left(\frac{k\varphi}{1 - s\varphi}\right), \quad (3)$$

в которой параметры k , s также определяются физико-химическими особенностями конкретной композиции.

Фёдорс [4] обобщил многочисленные эксперименты с различными суспензиями и наполненными эластомерами формулой, основанной на выражении (2), предложенном ранее Эйлерсом:

$$\eta_r = \left(1 + 1,25 \frac{\varphi / \varphi_m}{1 - \varphi / \varphi_m}\right)^2, \quad (4)$$

где $k = 1,25 / \varphi_m$; $s = 1 / \varphi_m$; $\varphi_{\text{eff}} = \varphi / \varphi_m$ – эффективная степень объемного наполнения полимерного связующего твердыми частицами.

Приведенные зависимости отличаются сильной нелинейностью используемых функций, что обеспечивает удовлетворительную аппроксимацию опытных данных вплоть до предельной объемной концентрации дисперсного наполнителя в полимерной суспензии.

Коэффициент увеличения вязкости ($R_f = \eta_r = \eta_f / \eta_0$), выражаемый формулой (4), обоснован авторами данной работы аналитически.

Исходные посылки следующие. Твердые частицы наполнителя считаются произвольными по форме и фракционному составу. Наполнитель хаотично, но макрооднородно распределен в полимерном связующем в результате смешения в соответствующем технологическом аппарате. Учитывается также степень иммобилизации (связывания) различных по физико-химической природе молекул полимера и пла-

стификатора на поверхностях частиц наполнителя, приводящая к увеличению вязкости.

В первом приближении отношение η_f/η_0 пропорционально отношению объемной доли наполнителя к объемной доле связующего – $\varphi/(1-\varphi)$. Однако из-за конечных размеров частиц наполнителя значение коэффициента R_f обращается в бесконечность при $\varphi = \varphi_m$, а не при $\varphi = 1$. Поэтому для R_f как искомой функции аргументом должно выступать отношение

$$z = \frac{\varphi / \varphi_m}{1 - \varphi / \varphi_m}. \quad (5)$$

Примем параметр z в качестве новой переменной искомой зависимости. Это позволяет составить в следующем приближении дифференциальное уравнение, описывающее концентрационную «скорость» изменения коэффициента увеличения вязкости

$$\frac{dR_f}{dz} = C_1 + C_2 z, \quad (6)$$

где C_1 и C_2 – неизвестные коэффициенты линейной части уравнения общей формы. При варьировании φ / φ_m от 0 до 1 величина z как дробно-линейной функции меняется от 0 до ∞ . Неопределенное интегрирование

$$R_f = \int (C_1 + C_2 z) dz \quad (7)$$

приводит к соответствующему алгебраическому выражению:

$$R_f = C_0 + C_1 + 0,5C_2 z^2. \quad (8)$$

Учитывая граничные условия ($C_0 = R_f = 1$ при $z = 0$), а также принимая интуитивно вспомогательные равенства ($C_1 = 2K$ и $C_2 = 2K^2$), из формулы (8) как полинома второй степени можно получить квадратное уравнение с объединенным параметром K :

$$R_f = 1 + 2Kz + K^2 z^2 = (1 + Kz)^2, \quad (9)$$

которое, с учетом принятых обозначений совпадает по форме с эмпирической формулой (4), предложенной ранее Фёдорсом:

$$R_f = \eta_r = \frac{\eta_f}{\eta_0} = \left(1 + K \frac{\varphi / \varphi_m}{1 - \varphi / \varphi_m} \right)^2. \quad (10)$$

Таким образом, теоретическая зависимость (10) соответствует формуле (4), которую, с учетом экспериментальных данных различных авторов [1, 4–5], рекомендуется использовать для расчета коэффициента усиления каучуков и резин твердыми частицами дисперсного наполнителя.

Результаты экспериментов, полученные с использованием выражения (11), в форме зависимости $(\sqrt{R_f} - 1)^{-1} = f(\varphi)^{-1}$ применительно к относительному коэффициенту динамической вязкости ($\eta_r = R_f$) для композиций низкомолекулярного полибутадиенового каучука СКД-КТР с концевыми карбоксильными группами, наполненного диоксидом кремния (SiO_2) различной степени среднемассовой дисперсности: 1 – 1 мкм; 2 – 5 мкм; 3 – 15 мкм; 4 – 240 мкм; 5 – 600 мкм; 6 – смеси из 2, 3 фракций, взятых в оптимальном соотношении с точки зрения минимальной пористости, в исходном виде представлены авторами в работе [6].

Экспериментальные данные с различными полимерными связующими, наполненными диоксидом кремния (SiO_2) различной степени среднемассовой дисперсности, позволили авторам также подтвердить правильность выбора уравнения (4) и найти значение K , равное 1,25.

Обобщение опытных данных в координатах

$$(\sqrt{R_f} - 1)^{-1} \rightarrow \varphi^{-1}$$

линеаризованной формы концентрационной зависимости вязкости (10)

$$\frac{1}{\sqrt{R_f} - 1} = -\frac{1}{K} + \frac{\varphi_m}{K\varphi} \quad (11)$$

показало, что указанная величина параметра K определяется «полусом» сходящихся прямых ($\varphi_m = \text{vario}$) (рис. 1).

Приведенные на рис. 1 данные относятся к низкомолекулярному полибутадиеновому каучуку с концевыми карбоксильными группами, наполненными диоксидом кремния в виде отдельных фракций, а также в виде их смесей различного соотношения. Переход от частиц округ-

лой формы (600 мкм, 240 мкм) к частицам угловатой формы, получаемым в результате измельчения (1 мкм, 5 мкм, 15 мкм), приводит к уменьшению величины предельного объемного наполнения.

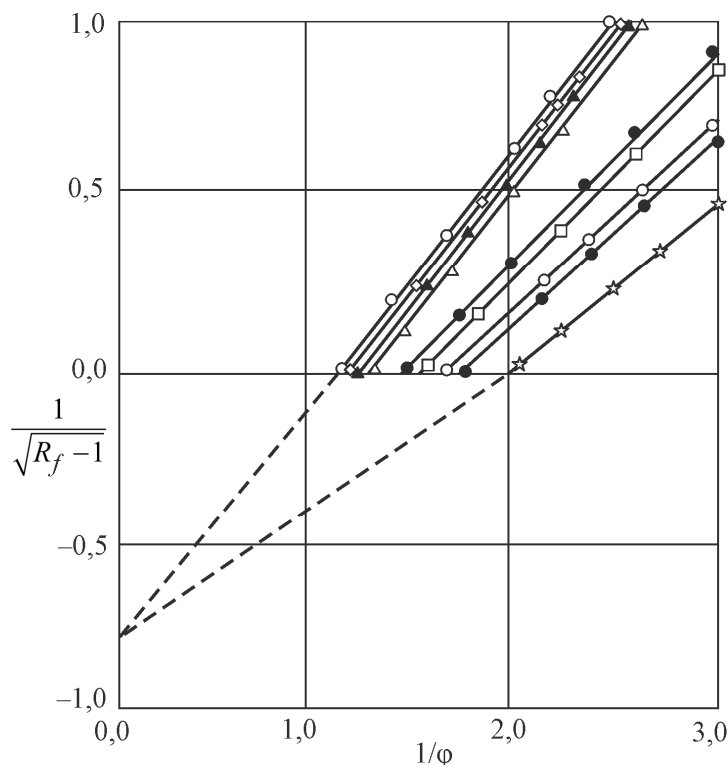


Рис. 1. Зависимость $1/(\sqrt{R_f} - 1) = f(1/\phi)$ для полибутадиена, наполненного частицами диоксида кремния с размером (мкм): ☆ – 1; ● – 5; ○ – 15; □ – 240; ● – 600; △, ○, ▲, ◇ – различные смеси из этих фракций

Инженерное прогнозирование коэффициента динамической вязкости η , начального модуля вязкоупругости E композиций типа резин на основе каучуков, трехмерно сшивающихся в процессе изготовления материала или изделия, в зависимости от эффективной степени объемного наполнения ϕ/ϕ_m имеет большое значение при разработке и технологическом освоении новых полимерных композиционных материалов (ПКМ). Известно, что степень влияния объемной доли твердых частиц дисперсного наполнителя ϕ связана с предельной объемной долей наполнителя ϕ_m , определяемой формой и фракционным составом

частиц, а также их физико-химическим взаимодействием с полимерным связующим [7].

В обзоре Рутгерса [8] проанализировано около 100 эмпирических формул концентрационной зависимости коэффициента динамической вязкости различных суспензий, носящих частный характер.

Рассматриваются твердые частицы, произвольные по форме и фракционному составу, хаотично распределенные макрооднородно в матрице-связующем полимерного типа. С повышением объемной концентрации в процессе смешения компонентов меньшие по размеру частицы вытесняются в промежутки между большими по размеру частицами. При этом возрастает влияние плотности упаковки частиц исходного полифракционного дисперсного наполнителя на среднестатистический размер прослойки полимерного связующего между частицами.

Проверка формулы (4) в части усиления начального модуля вязкоупругости полимерного композита эластомерного типа проводилась нами также на примере материала морозостойкого гидроизоляционного покрытия асфальта автомобильных дорог.

Сшивающими агентами (отвердителями) служили соединения, имеющие антиподные функциональные группы, способные образовывать необходимые химические связи. Некоторые полимерные основы содержали пластификатор.

Необходимо заметить, что формирование упругой и вязкостной составляющих начального модуля при одноосном растяжении образцов осуществлялось следующим образом. Концентрация поперечных химических связей в трехмерно сшитой полимерной основе связующего определяла упругую компоненту модуля, а степень полярности молекулярных групп компонентов связующего, включая пластификатор, – вязкостную компоненту модуля. При этом, как известно [7], в отличие от упругой составляющей вязкостная компонента модуля обратимо зависит от температуры и скорости растяжения, что связано с природой межмолекулярного взаимодействия.

В качестве дисперсного наполнителя применялась смесь из трех фракций диоксида кремния (кварцевого песка), взятых в оптимальном соотношении 600 : 30 : 1 мкм = 50 : 30 : 20. Фракция 1 мкм была получена измельчением кварцевого песка в помольно-вакуумной установке.

На рис. 2 показаны расчетная зависимость $E_r = E_f / E_0 = f(\varphi / \varphi_m)$ и экспериментальные данные для наполненных эластомеров на основе указанных полимеров. Видно, что результат экспериментальной проверки теоретического подхода хорошо согласуется с данными Фёдорса [4], а также Чонга с сотрудниками [5] как по относительному коэффициенту динамической вязкости, так и в части относительного начального модуля вязкоупругости различных полимерных композиций.

Использование формулы усиления каучуков и резин (4) позволяет, наряду с расчетными методами, например, при минимальном числе опытов надежно оценивать величину предельного наполнения полимерного связующего как отдельными фракциями наполнителя, так и смесями на их основе [9].

Действительно, преобразование выражения (4) относительно φ_m дает формулу

$$\varphi_m = \frac{1,25\varphi + (\sqrt{\eta_f / \eta_0} - 1)\varphi}{\sqrt{\eta_f + \eta_0}}, \quad (12)$$

позволяющую определять величину φ_m вискозиметрическим методом. Это обеспечивает более точную оценку предельного наполнения в сравнении с определением плотности упаковки исходных частиц в насыпном виде.

Известно [7], что физические свойства и химическое строение полимерной основы, как и пластификатора, связующего влияют на его межмолекулярное взаимодействие с поверхностью частиц используемого наполнителя различной природы. В результате иммобилизующего эффекта подвижность молекул связующего в зоне их контакта с поверхностью наполнителя уменьшается, что снижает величину предельного объемного наполнения при прочих равных условиях. Менее полярные молекулы компонентов связующего обеспечивают более высокие значения φ_m .

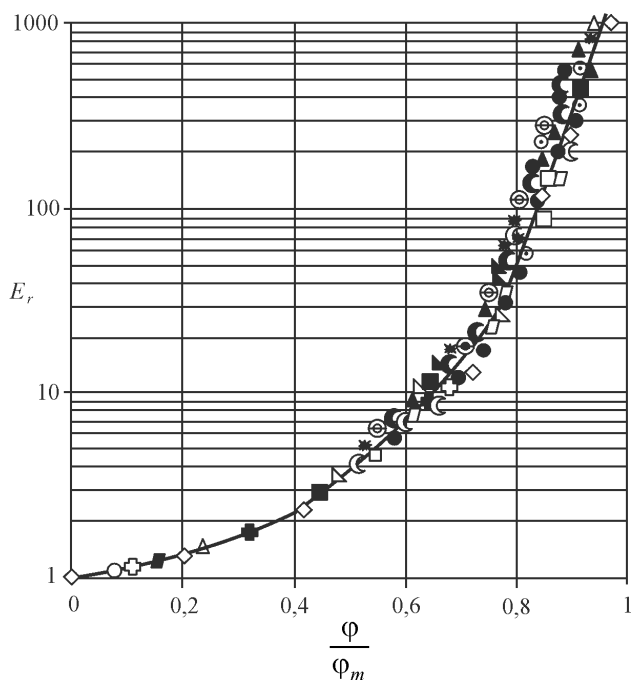


Рис. 2. Расчетная по формуле (1) зависимость $E_r = E_f / E_0 = f(\varphi / \varphi_m)$ и опытные данные для эластомерных композиций на основе наполненных полифракционным диоксидом кремния: $\square, \square, \square, \triangle$ – полиэтилбутилформаль; $\blacksquare, \blacksquare, \blacksquare$ – полиэфируретана; \star – полибутадиена; $\blacktriangle, \triangle, \blacktriangle$ – полиизопренбутила; \odot, \ast, \bullet – полиизопренбутила; $\mathcal{C}, \mathcal{C}, \mathcal{C}$ – полидиенэпоксидуретана

Корреляционный анализ позволил установить, что наиболее вероятное значение (при $P = 0,95$) объединенной константы K в «полусе» сходящихся прямых равно 1,25. Это позволяет рекомендовать для инженерного применения искомую зависимость

$$R_f = \frac{\eta_f}{\eta_0} = \left(1 + 1,25 \frac{\varphi / \varphi_m}{1 - \varphi / \varphi_m} \right)^2. \quad (13)$$

Величина φ определяется рецептурой полимерной композиции, а значение предельного объемного наполнения (φ_m) может быть найдено методом оптимизации, основанном на данных, полученных с помощью компьютерной программы [10], основанной на использовании результата преобразования формулы (13) в вид

$$\Phi_m = \frac{1,25\varphi + \left(\sqrt{\eta_f / \eta_0} - 1\right)\varphi}{\sqrt{\eta_f / \eta_0}}. \quad (14)$$

На рис. 3, 4 приведены параметры фракций наполнителя, оптимизированные значения объемных долей наполнения, значение предельного наполнения, коэффициент усиления.

Интересно, что формула (14) переходит в известное выражение Эйнштейна для разбавленных суспензий при $\varphi \rightarrow 0$.

Расчет | Оптимизация | Моделирование

Параметры фракций наполнителя

	Размер частиц	Пористость	Объемная доля
1	1	0,465	0,2
2	30	0,386	0,3
3	600	0,360	0,5

Параметры

Количество фракций: 3
Общее наполнение: 0,7

Считать

Результаты

Предельное наполнение: 0,845164360572108
Коэффициент усиления: 49,387868588842

Рис. 3. Параметры фракций наполнителя

Расчет | Оптимизация | Моделирование

Объемные доли фракций

Не активно

Оптимальные значения

	Объемная доля
1	0,14256038597329
2	0,143532212675949
3	0,713907401350761

Точность расчета

0,001
 0,0001
 0,00001
 0,000001

Считать

Результаты

Предельное наполнение: 0,885654099501939
Коэффициент усиления: 19,7833701144537

Рис. 4. Оптимизация значений

Определение предельного объемного наполнения с применением компьютерной программы основано на использовании формулы (14). В качестве «эталонного» полимерного связующего можно выбрать, например, низкомолекулярный полибутадиеновый каучук марки СКД-КТР с концевыми карбоксильными группами средней степени полярности. Далее определяются динамические коэффициенты вязкости (рис. 5, 6) каучука и композиции с исследуемым наполнителем. Уровни скоростей сдвига и температуры опыта назначаются с учетом практической целесообразности отраслевой науки и промышленности.

Расчет Оптимизация Моделирование

Трёхфракционная система

	Размер частиц	Пористость
1	1	0,465
2	30	0,386
3	600	0,360

Параметры фракций

Пределное наполнение
 Коэффициент пористости
 Коэффициент динамической вязкости
 Начальный модуль вязкоупругости

Общее наполнение

Точность (шаг)

Считать

Двухфракционная система

	Размер частиц	Пористость
1	<input type="text"/>	<input type="text"/>
2	<input type="text"/>	<input type="text"/>

Тип зависимости

3D - $Z(\varphi_1, d_1/d_2)$
 2D - $Z(\varphi_2)$

Параметры фракций

Пределное наполнение
 Коэффициент пористости
 Коэффициент динамической вязкости
 Начальный модуль вязкоупругости

Общее наполнение

Точность (шаг)

Считать

Рис. 5. Расчет коэффициента динамической вязкости

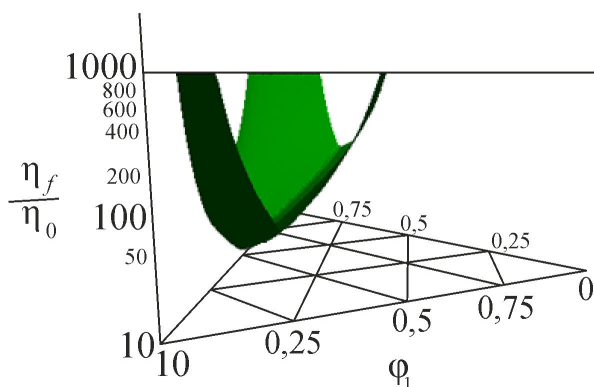


Рис. 6. Трёхмерное графическое изображение зависимости относительной динамической вязкости от объемных долей фракций наполнителей

Влияние фракционного состава дисперсного наполнителя на реологические свойства полимерных композиций, особенно высоконаполненных суспензий, имеет важнейшее значение с точки зрения их рецептурного регулирования. Так, если сферическая форма частиц наполнителя является однозначно наилучшей для понижения вязкости, то возможности использования смесей нескольких фракций с большим различием в размерах частиц оказываются очень плодотворными. Причем с увеличением объемной доли наполнителя ϕ зависимость относительного динамического коэффициента вязкости $\eta_r = \eta_f / \eta_0$ от фракционного состава наполнителя становится более резкой. Вероятность контакта частиц возрастает; увеличивается и влияние фактора заполнения промежутков между крупными зернами частицами более мелкого размера. При этом полимерное связующее вытесняется мелкими частицами в зоны максимального сближения крупных частиц наполнителя. Естественно, что это благоприятствует ускорению течения суспензии в целом.

Отмеченная закономерность подтверждается данными, показанными на рис. 7. В качестве крупной фракции применялся диоксид кремния (600 мкм); в качестве мелкой фракции – диоксид кремния (1–30 мкм). Видно, что оптимальное соотношение указанных фракций обеспечивает соответствующее снижение динамического коэффициента вязкости полимерной суспензии в десятки, сотни раз по сравнению с композициями, содержащими только одну из фракций.

На рис. 5, 6 представлена связь относительной вязкости полимерных суспензий от соотношения объемных долей трех фракций наполнителя. Исследовались композиции также на основе пластифицированного низкомолекулярного полидиенэпоксидуретана. Рецептуры включали диоксид кремния в виде различных смесей из трех фракций – 600; 240; 15 мкм. На рис. 8, 9 представлен расчет начального модуля вязкоупругости и трехмерное графическое изображение зависимости относительного начального модуля вязкоупругости от объемных долей фракций наполнителей (расчетные и экспериментальные зависимости).

При постоянном объемном содержании дисперсного наполнителя ($\phi = 0,65$) было исследовано два уровня одинаковых значений относительного начального модуля упругости в зависимости от объемного соотношения указанных фракций.

Поверхность отклика симплекс-решетчатого планирования расчета и эксперимента в проекции на треугольную диаграмму Гиббса «состав – свойство» (см. рис. 7) при $\varphi = 0,65$, полученная нами по разработанной компьютерной программе [10], наглядно демонстрирует зависимость величины E_f / E_0 исследованного наполненного эластомера от объемного соотношения указанных трех фракций диоксида кремния, различающихся по среднему размеру частиц. На этом же рисунке нанесены экспериментальные точки, соответствующие двум уровням изозначений относительного модуля вязкоупругости и ее минимальной величине. При этом минимальное значение относительного начального модуля вязкоупругости соответствует оптимальному соотношению фракции (округленно): $600 : 30 : 1 \text{ мкм} = 50 : 30 : 20$. Необходимый для этого в соответствии с формулой (1) комбинаторно-мультипликативный расчет [9] соответствующих предельных объемных наполнений φ_m через коэффициенты пористости различных смесей фракций осуществлялся с использованием коэффициентов пористостей отдельных фракций, определенных вискозиметрическим методом [6], который автоматически учитывает физико-химическое взаимодействие на границе «наполнитель – связующее».

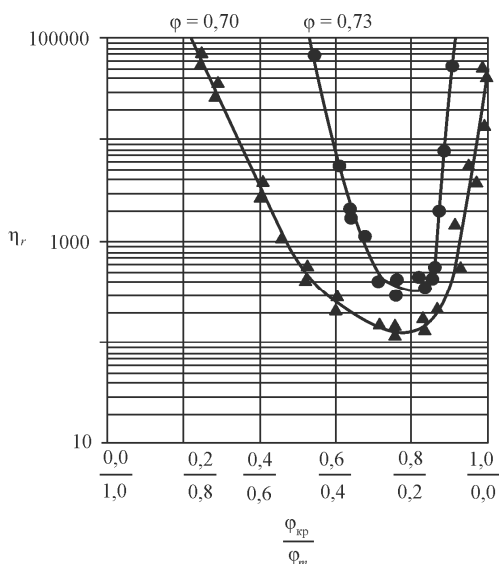


Рис. 7. Влияние соотношения крупной и мелкой фракций диоксида кремния на относительную вязкость суспензии на основе полидиенэпоксидуретана, пластифицированного диоктилсебацнатом

Расчет		Оптимизация		Моделирование	
Трехфракционная система					
	Размер частиц			Пористость	
1	1			0,465	
2	30			0,386	
3	600			0,360	
Параметры фракций					
<input type="radio"/> Предельное наполнение <input type="radio"/> Коэффициент пористости <input type="radio"/> Коэффициент динамической вязкости <input checked="" type="radio"/> Начальный модуль вязкоупругости					
Общее наполнение		0,7			
Точность (шаг)		0,05			
<input type="button" value="Считать"/>					
Двухфракционная система					
	Размер частиц			Пористость	
1					
2					
Тип зависимости					
<input checked="" type="radio"/> 3D - $Z(\varphi_1, d_1/d_2)$ <input type="radio"/> 2D - $Z(\varphi_2)$					
Параметры фракций					
<input checked="" type="radio"/> Предельное наполнение <input type="radio"/> Коэффициент пористости <input type="radio"/> Коэффициент динамической вязкости <input type="radio"/> Начальный модуль вязкоупругости					
Общее наполнение		<input type="text"/>			
Точность (шаг)		<input type="text"/>			
<input type="button" value="Считать"/>					

Рис. 8. Расчет относительного начального модуля вязкоупругости

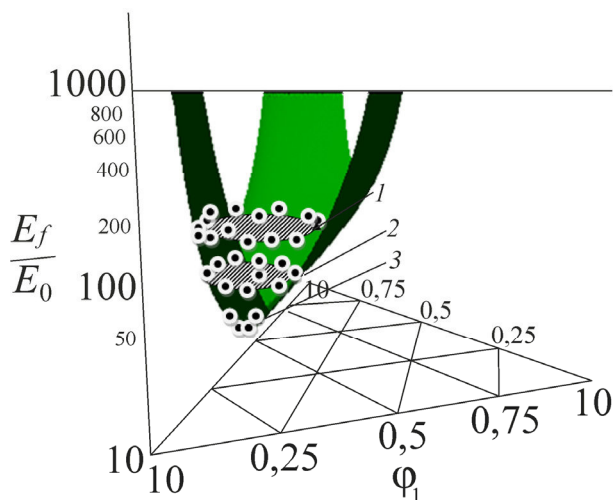


Рис. 9. Расчетная зависимость относительного модуля вязкоупругости (E_f / E_0) исследованного эластомера, наполненного диоксидом кремния при различном объемном соотношении фракций ($\varphi_1 : \varphi_2 : \varphi_3$). Экспериментальные данные (круглые значки) соответствуют уровням E_f / E_0 : 1 – 200; 2 – 100; 3 – минимальному

На основании проведенного исследования можно сделать следующие выводы:

1. С использованием нелинейного программирования разработан метод (алгоритм) расчета оптимального фракционного состава частиц исходного дисперсного наполнителя полимерных композиций, существенно влияющего на начальный модуль вязкоупругости и энергию механического разрушения трехмерно сшитых эластомерных композитов.

2. Практическая эффективность и инженерная полезность предлагаемого метода экспериментально подтверждены на конкретном трехмерно сшитом эластомерном композите с использованием треугольной диаграммы Гиббса «состав – свойство». Показано существенное влияние эффективной степени объемного наполнения при неизменном объемном содержании твердых частиц на энергию механического разрушения эластомерного композита и возможность увеличения его эксплуатационного ресурса.

Библиографический список

1. Einstein A. Viscosity of the dilution Suspensions // *Kolloid. Zeitschrift.* – 1920. – Vol. 27, № 55. – P. 137–139.

2. Eilers H. Die Zähigkeit eine konzentrieren Suspensionen // *Kolloid. Z.* – 1941. Band 97. – S. 313–317.

3. Moony M. Rheology of concentration Suspensions // *J. Coll. Sci.* – 1951. – Vol. 6. – P. 162–156.

4. Fedors R. Effect of Filler on the mechanical Behaviour of Elastomers. Relationships between the small strain Modulus and the Type and Concentration of Filler // *Polymer.* – 1979. – Vol. 20, № 3. – P. 324–328.

5. Chong J.S., Christiansen E.B., Boer A.D. Rheology of concentrated suspensions // *J. Appl. Polym. Sci.* – 1971. – Vol. 15. – P. 2007–2021.

6. Ermilov A.S., Nurullaev E.M. The concentration dependence of the gain and rubber particulate napolnitelems // *Russian Journal of Applied Chemistry.* – 2012. – Vol. 85, № 8. – P. 1671–1610.

7. Нильсен Л. Механические свойства полимеров и полимерных композиций – М.: Химия, 1978. – 312 с.

8. Rutgers J.R. Relative viscosity and concentration // *Rheological Acta.* – 1962. – Vol. 2, № 4. – P. 305–348.

9. Ермилов А.С., Федосеев А.М. Комбинаторно-мультипликативный метод расчета предельного наполнения композиционных материалов твердыми дисперсными частицами // *Журнал прикладной химии.* – 2004. – Т. 77, вып. 7. – С. 1218–1220.

10. Ермилов А.С., Нуруллаев Э.М., Дурегин К.А. Программное обеспечение определения и оптимизации плотности упаковки твердых дисперсных наполнителей полимерных композиционных материалов (реология): свид-во об офиц. регистрации программы для ЭВМ 2012613349 Рос. Федерация; – № 2012610880; заявл. 14.02.2012; зарег. 09.04.2012.

References

1. Einstein A. Viscosity of the dilution Suspensions. *Kolloid. Zeitschrift*, 1920, vol. 27, no. 55, pp. 137-139.

2. Eilers H. Die Zahigkeit eine konzentrieren Suspensionen. *Kolloid. Z.*, 1941, band 97, pp. 313-317.

3. Moony M. Rheology of concentration Suspensions. *J. Coll. Sci.*, 1951, vol. 6, pp. 162-156.

4. Fedors R. Effect of Filler on the mechanical Behaviour of Elastomers. Relationships between the small strain Modulus and the Type and Concentration of Filler. *Polymer*, 1979, vol. 20, no. 3, pp. 324-328.

5. Chong J.S., Christiansen E.B., Boer A.D. Rheology of concentration Suspensions. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1971, vol. 15, pp. 2007-2024.

6. Ermilov A.S., Nurullaev E.M. The concentration dependence of the gain and rubber particulate napolnitelems. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2012, vol. 85, no. 8, pp. 1671-1610.

7. Nielsen L. *Mekhanicheskie svoystva polimerov i polimernykh kompozitsiy* [Mechanical properties of polymers and polymer compositions]. Moscow: Khimiya, 1978, 312 p.

8. Rutgers J.R. Relative viscosity and concentration. *Rheological Acta*, 1962, vol. 2, no. 4, pp. 305-348.

9. Yermilov A.S., Fedoseev A.M. *Kombinatorno-multiplikativnyy metod rascheta predelnogo napolneniya kompozitsionnykh materialov tverdymi dispersnymi chastitsami* [Combinatorial multiplicative method of calculation of the limit filling of composite materials with solid dispersion particles]. *Zhurnal prikladnoy khimii*, 2004, vol. 77, iss. 7, pp. 1218-1220.

10. Yermilov A.S., Nurullaev E.M., Duregin K.A. Software determine and optimize the packing density of the solid dispersion of fillers polymer composite materials (rheology). Certificate of official registration of the computer 2012613349 RF; № 2012610880; appl. 02/14/2012; registered 04/09/2012.

Об авторах

Нуруллаев Эргаш Масеевич (Пермь, Россия) – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры «Прикладная физика» ФГБОУ ВПО ПНИПУ (614990, г. Пермь, Комсомольский пр., д. 29, e-mail: ergnur@mail.ru).

Ермилов Александр Сергеевич (Пермь, Россия) – доктор технических наук, профессор, завкафедрой «Технология полимерных материалов и порохов» ФГБОУ ВПО ПНИПУ (614990, г. Пермь, Комсомольский пр., д. 29, e-mail: ermilov@tpmp.perm.ru).

Даровских Анна Владимировна (Пермь, Россия) – студентка 4-го курса кафедры «Технология полимерных материалов и порохов» ФГБОУ ВПО ПНИПУ (614990, г. Пермь, Комсомольский пр., д. 29, e-mail: darrow.a.91@gmail.com).

About the authors

Nurullaev Ergash Maseevich (Perm, Russian Federation) – Candidate of Physical and Mathematical Science, Associate Professor, Department of Applied Physics, Perm National Research Polytechnic University (29, Komsomolsky av., Perm, 614990, Russian Federation, e-mail: ergnur@mail.ru).

Ermilov Alexander Sergeevich (Perm, Russian Federation) – Doctor of Technical Sciences, Professor, Head of Department of Technology of Polymer Materials and Powders, Perm National Research Polytechnic University (29, Komsomolsky av., Perm, 614990, Russian Federation, e-mail: ermilov@tpmp.perm.ru).

Darovskikh Anna Vladimirovna (Perm, Russian Federation) – 4-th year student, Department of Technology of Polymer Materials and Powders, Perm National Research Polytechnic University (29, Komsomolsky av., Perm, 614990, Russian Federation, e-mail: darrow.a.91@gmail.com).

Получено 14.03.2013