

Динамический модуль термопластичных полимеров, перспективных для использования в оборудовании пищевой промышленности

Владимир Петрович Тощевиков

Кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник
Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
Санкт-Петербург, Россия
toshchevnikov@macro.ru
ORCID 0000-0002-0885-9958

Поступила в редакцию 07.10.2022

Принята 26.01.2023

Опубликована 15.03.2023

УДК 678.7:664.8

EDN AMOUGV

ВАК 4.3.1. Технологии, машины и оборудование для агропромышленного комплекса (технические науки)

OECD 02.11.JY FOOD SCIENCE & TECHNOLOGY

Аннотация

В последние годы особое внимание исследователей уделяется разработке термопластичных полимеров, имеющих широкие перспективы для использования в различных отраслях промышленности. В качестве примера можно привести полиэтилентерефталат, который широко используется при конструировании узловых элементов оборудования хлебопекарной промышленности. Этот полимер обладает более высокой несущей способностью и точностью при сухом скольжении, чем элементы из металлов, что открывает широкие перспективы его применения в оснащении пищевой промышленности. Для дальнейшего улучшения свойств и подбора параметров термопластичных полимеров при их использовании в конкретных приложениях необходимы теоретические подходы для описания и прогнозирования механических свойств этих материалов. В настоящей работе предложена теоретическая модель для описания важных механических характеристик – модуля накопления G' и модуля потерь G'' термопластичных полимеров – в зависимости от структурных и молекулярных характеристик этих материалов.

Ключевые слова

термопластичные полимеры, полиэтилентерефталат, механические свойства, оборудование для хлебопекарной промышленности.

Введение

Одним из важных направлений современного материаловедения является создание новых материалов для различных практических применений. В частности, особый интерес представляет разработка и дальнейшая модификация термопластичных полимеров, имеющих широкие перспективы для использования в различных отраслях промышленности. В качестве примера можно привести полиэтилентерефталат (Alshammari, 2022), который широко применяется при создании различных элементов оборудования в пищевой промышленности, в том числе в хлебопекарной. Этот полимер обладает более высокой несущей способностью и точностью при сухом скольжении, чем элементы из металла, и имеет допуск на применение в контакте с питьевой водой. Материалы на основе полиэтилентерефталата (например ZEDEX-100K PET) используются при конструировании толкателей на линии производства печенья, направляющих скольжения на производстве хлебобулочных изделий, втулок подшипников в миксерах для теста и других элементов конструкций в оборудовании

хлебопекарной промышленности. Кроме того, этот полимер широко применяется при производстве различной упаковки для продукции пищевой промышленности.

В силу широкого применения полиэтилентерефталата в различных отраслях промышленности и дальнейших перспектив его модификации для практических приложений, этот полимер остаётся в настоящее время объектом научных исследований (Barber, 2017; Burgess, 2014; Dubrovsk, 2018; Doy, 1986; Ferri, 1980; Guerrica-Echevarria, 2006; Gottlieb, 2001; Gittes, 1998). В частности, в экспериментальных работах проводились исследования механических характеристик, таких как модуль накопления G' и модуль потерь G'' этого полимера и композитов на его основе, в зависимости от структуры и состава этих материалов. Было показано, что при наполнении полиэтилентерефталата стеклянными волокнами и углеродными нанотрубками наблюдается повышение прочности и модулей упругости композитов при растяжении и изгибе, а также динамического модуля, сдвига в широком интервале температур.

Для дальнейших разработок термопластичных полимеров с целью улучшения и подбора их механических свойств для конкретных практических приложений необходимо иметь теоретические подходы, объясняющие экспериментальные данные и предсказывающие свойства этих полимеров в зависимости от их структуры. Целью настоящей работы являлось развитие теории механических свойств термопластичных полимеров, которая позволяет рассчитать G' и G'' в зависимости от молекулярной структуры этих полимеров.

Материалы и методы изучения

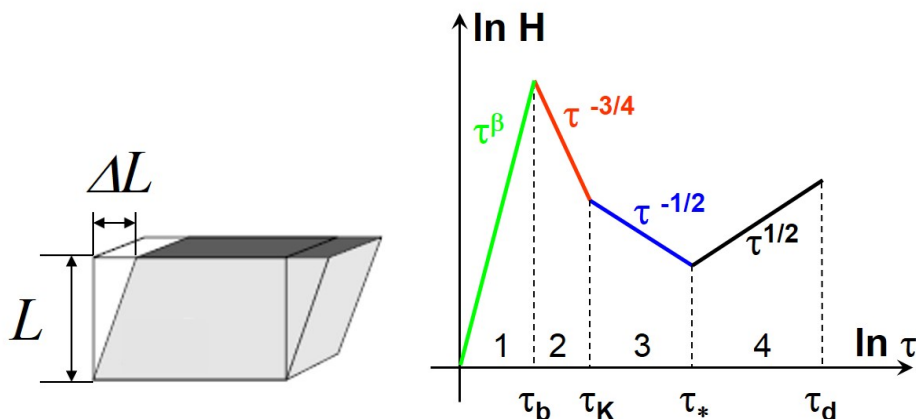
Одними из важных механических характеристик полимерных материалов, измеряемых в эксперименте, являются модуль накопления G' и модуль потерь G'' . Эти величины определяют отклик материала на осциллирующую деформацию сдвига $\Delta L / L \sim \exp[i\omega t]$, где ΔL – смещение плоскости сдвига (рисунок 1а), L – толщина образца, ω – угловая частота осцилляций, t – время. В области линейного отклика ($\Delta L / L \ll 1$) возникающее механическое напряжение сдвига σ пропорционально относительной деформации $\Delta L / L$, а коэффициент пропорциональности определяется динамическими модулями G' и G'' (Gottlieb, 1986; Imai, 2002; Morse, 1998; Pesetsky, 2020):

$$\sigma = (G' + iG'') \cdot \Delta L / L . \quad (1)$$

Модуль накопления и модуль потерь зависят от частоты осцилляций: $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$, а также от температуры.

Для описания частотных и температурных зависимостей G' и G'' в настоящей работе предложена математическая модель, в которой используется функция плотности времен релаксации $H(\tau)$. Как известно, модуль накопления и модуль потерь представляются с помощью $H(\tau)$ в следующем виде:

$$G'(\omega) = \int_0^{\infty} d \ln \tau H(\tau) \frac{(\omega\tau)^2}{1 + (\omega\tau)^2} \quad \text{и} \quad G''(\omega) = \int_0^{\infty} d \ln \tau H(\tau) \frac{\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2} , \quad (2)$$



а) б)
Рисунок 1. Деформация сдвига (а). Схематическое изображение функции плотности времен релаксации $H(\tau)$ в двойном логарифмическом масштабе (б).

где интегрирование ведется по всем временам релаксации τ молекулярной системы. Для построения функции $H(\tau)$ в настоящей работе использовались асимптотические уравнения для динамических модулей, соответствующие различным характерным масштабам сегментальной подвижности в полимерных цепях. Схематически зависимость $H(\tau)$ в двойном логарифмическом масштабе представлена на рисунке 1б.

В области коротких времен $\tau < \tau_b$ движение полимерных цепей носит характер малых колебаний, что соответствует типичным движениям в области стеклообразного состояния. Здесь τ_b – максимальное время для таких движений, соответствующее характерным колебаниям химических связей (bonds). В области стеклообразного состояния временные зависимости механического напряжения описываются дробно-экспоненциальной функцией [10, 14-16]: $\sigma(t) \sim \exp[-(t/\tau_b)^\beta]$, где β – показатель степени дробной экспоненты ($0 < \beta < 1$). При малых временах: $\exp[-(t/\tau_b)^\beta] \approx 1 - (t/\tau_b)^\beta$, что соответствует степенной зависимости функции плотности времен релаксации, используемой в настоящей работе: $H(\tau) \sim \tau^\beta$ при $\tau < \tau_b$ (рисунок 1б).

В области времен $\tau > \tau_b$ проявляются характерные движения, типичные для полимерных молекул, отвечающие объединению атомов в единую полимерную цепь. При временах $\tau_b < \tau < \tau_K$ проявляется жесткость полимерных цепей на изгиб, что приводит к степенной зависимости функции плотности времен релаксации с показателем $-3/4$ [13, 17, 18]: $H(\tau) \sim \tau^{-3/4}$. Максимальное время для этой области отвечает характерному времени для сегмента Куна макромолекулы τ_K . Используя непрерывность $H(\tau)$ в окрестности характерного времени τ_b , уравнение для $H(\tau)$ можно записать в виде:

$$H(\tau) = H_{\max} (\tau / \tau_b)^\beta \text{ при } \tau \leq \tau_b, \quad (3)$$

$$H(\tau) = H_{\max} (\tau / \tau_b)^{-3/4} \text{ при } \tau_b \leq \tau \leq \tau_K. \quad (4)$$

Здесь H_{\max} – максимальное значение функции плотности времен релаксации (рисунок 1б).

Область времен $\tau > \tau_K$ отвечает достаточно длинным масштабам движения, для которых выполняется гауссова статистика фрагментов цепей. В этой области $H(\tau) \sim \tau^{-1/2}$, что соответствует известному результату в рамках модели гауссовых субцепей Каргина-Слонимского-Рауза. С учётом непрерывности $H(\tau)$ в окрестности характерного времени τ_K , уравнение для $H(\tau)$ в третьей области времен можно записать в виде:

$$H(\tau) = H_{\max} (\tau_K / \tau_b)^{-3/4} (\tau / \tau_K)^{-1/2} \text{ при } \tau_K \leq \tau \leq \tau_*. \quad (5)$$

Максимальное время третьей области времен τ_* определяется молекулярной массой макромолекул полимера M . Отметим, что введённые выше параметры модели H_{\max} , τ_b , и τ_K не зависят от молекулярной массы полимера, а определяются локальной структурой макромолекул. Значение τ_* и последующая длинномасштабная молекулярная динамика определяются соотношением между M , молекулярной массой сегмента Куна M_K и молекулярной массой фрагмента цепи между ближайшими топологическими зацеплениями M_e . Величины M_K и M_e определены экспериментально для многих полимеров и внесены в табличные данные.

Для достаточно коротких макромолекул ($M < M_e$) топологические зацепления не проявляются, и время τ_* соответствует максимальному времени полимерной цепи τ_R в рамках модели Каргина-Слонимского-Рауза:

$$\tau_* = \tau_R \equiv \tau_K (M / M_K)^2 \text{ при } M < M_e. \quad (6)$$

В этом случае более длинные времена отсутствуют, и функция плотности равна нулю для более длинных времен:

$$H(\tau) = 0 \text{ при } \tau > \tau_* \text{ (для } M < M_e \text{)}. \quad (7)$$

Топологические зацепления проявляют существенное влияние на свойства полимера, состоящего из достаточно длинных макромолекул с $M > M_e$. В этом случае подвижность полимерных цепей соответствует так называемому репационному режиму выхода макромолекул из топологических зацеплений. Характерное время выхода макромолекул из топологических зацеплений τ_d согласно модели «трубки» Дои-Эдвардса пропорционально кубической степени молекулярной массы полимера:

$$\tau_d = \tau_e (M / M_e)^3 \text{ при } M > M_e, \quad (8)$$

где τ_e – характерное время фрагмента полимерной цепи между ближайшими зацеплениями [11]:

$$\tau_e = \tau_K (M_e / M_K)^2. \quad (9)$$

Для репационного режима функция плотности времен релаксации подчиняется степенной асимптотической зависимости с показателем $1/2$ (1970):

$$H(\tau) = G_e (\tau / \tau_d)^{1/2} \text{ при } \tau_* \leq \tau \leq \tau_d \text{ (для } M > M_e \text{)}, \quad (10)$$

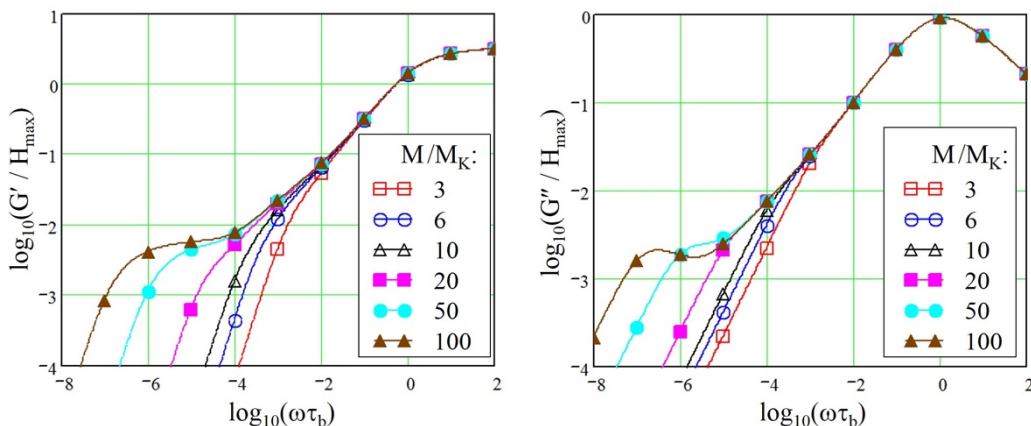
где G_e – модуль сдвига сетки из топологических зацеплений, который можно оценить из значения $H(\tau)$ в окрестности времени τ_e : $G_e \cong H_{\max} (\tau_K / \tau_b)^{-3/4} (\tau_e / \tau_K)^{-1/2}$. Время перехода τ_* между третьим и четвертым режимом можно найти из уравнений (5) и (10) с учётом непрерывности функции $H(\tau)$ в окрестности времени τ_* :

$$\tau_* = (\tau_e \tau_d)^{1/2} \text{ при } M > M_e. \quad (11)$$

После выхода макромолекул из топологических зацеплений релаксация механического напряжения завершается, поэтому $H(\tau) = 0$ при $\tau > \tau_d$ (для $M > M_e$).

Таким образом, соотношения (2)-(11) определяют частотные зависимости модуля накопления G' и модуля потерь G'' , как функции молекулярных характеристик полимера.

Отметим, что предложенная выше модель учитывает все возможные режимы подвижности макромолекул, которые в предыдущих теоретических исследованиях рассматривались отдельно. В следующем разделе представлены результаты численного расчета G' и G'' с использованием уравнений (2)-(11).



а)

б)

Рисунок 2. Частотные зависимости модуля накопления G' (а) и модуля потерь G'' (б) в двойном логарифмическом масштабе при варьировании параметра M/M_K и при следующих значениях параметров: $\tau_K/\tau_b = 100$, $\beta = 0.5$, $M_e/M_K = 10$.

Результаты и их обсуждение

На рисунках 2а и 2б представлены частотные зависимости G' и G'' в двойном логарифмическом масштабе при варьировании параметра M/M_K , который определяет влияние молекулярной массы полимера на его механические свойства. Значение параметра M_e/M_K выбрано в области значений, характерной для многих полимеров: $M_e/M_K = 10$. Значения характерных времен τ_b и τ_K могут отличаться на несколько порядков (Zhang, 2017), поэтому было выбрано характерное значение $\tau_K/\tau_b = 100$.

Из рисунков 2а и 2б видно, что при $M < M_e$ динамические модули G' и G'' монотонно возрастают при увеличении частоты в области $\omega\tau_b < 1$, при этом модуль потерь имеет максимум в окрестности значений $\omega\tau_b = 1$. В то же время, при $M > M_e$ на частотной зависимости G' появляется плато в области $\omega\tau_b < 1$, а G'' ведет себя немонотонно при изменении частоты в области $\omega\tau_b < 1$ с появлением дополнительного низкочастотного максимума. Этот результат иллюстрирует типичное поведение в области репационного движения, наблюдаемое экспериментально. С другой стороны, при высоких частотах величины G' и G'' не зависят от молекулярной массы, поскольку эти частоты отвечают локальной подвижности макромолекул. Таким образом, разработанная теоретическая модель позволяет рассчитать G' и G'' в широкой области частот с учётом всех возможных режимов молекулярной подвижности полимеров.

Важно отметить, что в рамках разработанной модели G' и G'' зависят от безразмерного параметра $\omega\tau_b$. Известно, что характерные времена релаксации полимеров уменьшаются с ростом температуры. Поскольку время релаксации τ_b уменьшается с ростом температуры, то это позволяет сделать выводы о температурных зависимостях G' и G'' , получаемых экспериментально при фиксированной частоте. С использованием рисунков 2а и 2б можно увидеть, что G' и G'' должны уменьшаться при увеличении температуры (т.е. при уменьшении $\omega\tau_b$) с проявлением плато G' и дополнительного максимума G'' , что соответствует репационной подвижности. Эти результаты находятся в согласии с экспериментальными наблюдениями.

Заключение

Разработана теория механических свойств полимеров, позволяющая рассчитывать частотные и температурные зависимости модуля накопления G' и модуля потерь G'' в широких диапазонах частот и температур в зависимости от молекулярных характеристик полимера. Результаты теоретических расчётов на основании разработанной модели находятся в согласии с имеющимися экспериментальными данными. Это открывает перспективы использования разработанной теории для прогнозирования свойств термопластичных полимеров, имеющих широкое применение в различных отраслях промышленности, в том числе для конструирования узловых элементов в оборудовании пищевой промышленности.

Список литературы

1. Alshammari B.A., Hossein M., Alenad A., Alharbi A.G., Al Otaibi B.M. // Polymers. 2022. No. 14. P. 1718.

2. Barber N.A. Polyethylene terephthalate: use, properties and decomposition // Polymer science and technology. Ed.: Nova Science Publishers, Incorporated, 2017. P. 211. ISBN: 1536120146, 9781536120141.
3. Burgess S.K., Leisen J.E., Kraftschik B.E., Mubarak C.L.R., Kriegel R.M., J. Koros V. // *Macromolecules* 2014. No. 47 (4). pp. 1383-1391.
4. Doy M., Edwards S.F. Theory of polymer dynamics. Clarendon, Oxford, 1986. p. 391.
5. Dubrovsky V.V., Shapovalov V.A., Aderikha V.N., Pesetsky S.S. *Materials today // Communications*. 2018. No. 17. pp. 15-23.
6. Ferri J. Viscoelastic properties of polymers. 3rd ed., New York: Wiley. 1980. 641 p.
7. Guerrica-Echevarria G., Eguiazabal J.I., Nazabal J. *Polymer engineering and science // ResearchGate*. 2006. No. 46 (2). pp. 172-180.
8. Gottlieb Yu.Ya., Toshchevnikov V.P. *High-molecular compounds // Ser. A*. 2001. No. 43 (5). pp. 833-843.
9. Gittes F., McKintosh F.K. *Physical Review E*. 1998. No. 58. R1241-R1244.
10. Gottlieb Yu.Ya., Darinsky A.A., Svetlov Yu.E. *Physical kinetics of macromolecules. L.: Chemistry*, 1986. 271 p.
11. Imai Y., Nishimura S., Abe E., Tateyama H., Abiko A., Yamaguchi A., Aoyama T., Taguchi H. *Chemistry of materials // ReserchGate*. 2002, No. 14 (2). pp. 477-479.
12. Morse D.K. *Macromolecules* 1998. T. 31. pp. 7044-7067.
13. Panovich R., Konarzewski M., Durejko T., Sala M., Lazinska M., Czerwinska M., Prasula P. // *Materials*. 2021. No. 14. P. 3833.
14. Pesetsky S.S., Dubrovsky V.V., Makarenko O.A. // *Reports of the National Academy of Sciences of Belarus*. 2020. No. 64 (1). pp. 103-110.
15. Rubinstein M., Colby R.H. *Physics of polymers*. Oxford University Press, Oxford. 2003. 454 p.
16. Safyannikova M., Toshchevnikov V., Gazuz I., Petri F., Westermann S., Heinrich G. *Macromolecules*. 2014. No. 47 (14). pp. 4813-4823.
17. Shore J., Zwanzig R. *Chem J. // Phys*. 1975. T. 63. pp. 5445-5458.
18. Toshchevnikov V., Smirnova V., Yudin V., Svetlichny V. *Macromolecular symposiums*. 2012. No. 316. pp. 83-89.
19. Williams G., Watts D. *Transl. Faraday Soc*. 1970, T. 66. pp. 80-85.
20. Zhang J.M., Hua C., Reynolds C.T., Zhao Y., Dai Z., Bilotti E., Tang J., Pace T. // *International Journal of Polymer Science*. 2017. No. 2781425. P. 10.

Dynamic modulus of thermoplastic polymers, promising for use in food industry equipment

Vladimir P. Toshchevnikov

Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Senior Researcher
Institute of Macromolecular Compounds of the Russian Academy of Sciences
Saint-Petersburg, Russia
toshchevnikov@macro.ru
ORCID 0000-0002-0885-9958

Received 07.10.2022

Accepted 26.01.2023

Published 15.03.2023

UDC 678.7:664.8

EDN AMOUGV

VAK 4.3.1. Technologies, machines and equipment for the agro-industrial complex (technical sciences)

OECD 02.11.JY FOOD SCIENCE & TECHNOLOGY

Annotation

In recent years, special attention of researchers has been paid to the development of thermoplastic polymers, which have broad prospects for use in various industries. An example is polyethylene terephthalate, which is widely used in the design of key elements of equipment in the baking industry. This polymer has a higher load-bearing capacity and precision during dry sliding than metal elements, which opens up broad prospects for its use in food industry equipment. To further improve the properties and select the parameters of thermoplastic polymers when used in specific applications, theoretical approaches are needed to describe and predict the mechanical properties of these materials. This work proposes a theoretical model to describe the important mechanical properties – storage modulus G' and loss modulus G'' of thermoplastic polymers depending on the structural and molecular characteristics of these materials.

Keywords

thermoplastic polymers, polyethylene terephthalate, mechanical properties, equipment for the baking industry.

References

1. Alshammari B.A., Hossein M., Alenad A., Alharbi A.G., Al Otaibi B.M. // *Polymers*. 2022. No. 14. P. 1718.
2. Barber N.A. Polyethylene terephthalate: use, properties and decomposition // *Polymer science and technology*. Ed.: Nova Science Publishers, Incorporated, 2017. P. 211. ISBN: 1536120146, 9781536120141.
3. Burgess S.K., Leisen J.E., Kraftschik B.E., Mubarak C.L.R., Kriegel R.M., J. Koros V. // *Macromolecules* 2014. No. 47 (4). pp. 1383-1391.
4. Doy M., Edwards S.F. *Theory of polymer dynamics*. Clarendon, Oxford, 1986. p. 391.
5. Dubrovsky V.V., Shapovalov V.A., Aderikha V.N., Pesetsky S.S. *Materials today* // *Communications*. 2018. No. 17. pp. 15-23.
6. Ferri J. *Viscoelastic properties of polymers*. 3rd ed., New York: Wiley. 1980. 641 p.
7. Guerrica-Echevarria G., Eguiazabal J.I., Nazabal J. *Polymer engineering and science* // *ResearchGate*. 2006. No. 46 (2). pp. 172-180.
8. Gottlieb Yu.Ya., Toshchevnikov V.P. *High-molecular compounds* // *Ser. A*. 2001. No. 43 (5). pp. 833-843.
9. Gittes F., McKintosh F.K. *Physical Review E*. 1998. No. 58. R1241-R1244.
10. Gottlieb Yu.Ya., Darinsky A.A., Svetlov Yu.E. *Physical kinetics of macromolecules*. L.: Chemistry, 1986. 271 p.
11. Imai Y., Nishimura S., Abe E., Tateyama H., Abiko A., Yamaguchi A., Aoyama T., Taguchi H. *Chemistry of materials* // *ReserchGate*. 2002, No. 14 (2). pp. 477-479.
12. Morse D.K. *Macromolecules* 1998. T. 31. pp. 7044-7067.
13. Panovich R., Konarzewski M., Durejko T., Sala M., Lazinska M., Czerwinska M., Prasula P. // *Materials*. 2021. No. 14. P. 3833.
14. Pesetsky S.S., Dubrovsky V.V., Makarenko O.A. // *Reports of the National Academy of Sciences of Belarus*. 2020. No. 64 (1). pp. 103-110.
15. Rubinstein M., Colby R.H. *Physics of polymers*. Oxford University Press, Oxford. 2003. 454 p.
16. Safyannikova M., Toshchevnikov V., Gazuz I., Petri F., Westermann S., Heinrich G. *Macromolecules*. 2014. No. 47 (14). pp. 4813-4823.
17. Shore J., Zwanzig R. *Chem J.* // *Phys*. 1975. T. 63. pp. 5445-5458.

18. Toshchevnikov V., Smirnova V., Yudin V., Svetlichny V. Macromolecular symposiums. 2012. No. 316. pp. 83–89.
19. Williams G., Watts D. Transl. Faraday Soc. 1970, T. 66. pp. 80-85.
20. Zhang J.M., Hua C., Reynolds C.T., Zhao Y., Dai Z., Bilotti E., Tang J., Pace T. // International Journal of Polymer Science. 2017. No. 2781425. P. 10.