

Характеристики дисперсных частиц шунгита и проектирование составов наполненных полимерных композиционных материалов с разными типами структур и свойствами

Characteristics of shungite particles of different fractional composition and design of compositions of particulate-filled polymer composite materials with different types of structures

А.А. ПЫХТИН, И.Д. СИМОНОВ-ЕМЕЛЬЯНОВ, А.Н. КОВАЛЕВА, К.С. ЦВЕТКОВА

A.A. PYKHTIN, I.D. SIMONOV-EMEL'YANOV, A.N. KOVALEVA, K.S. TSVETKOVA

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

MIREA – Russian Technological University (Institute of Fine Chemical Technologies named after M.V. Lomonosov), Moscow, Russia
promif@mail.ru

В работе приведены результаты исследований технологических свойств (насыпная и истинная плотность, размер частиц генеральной фракции, распределение частиц по размерам, коэффициент упаковки и максимальная степень упаковки частиц наполнителя и др.) частиц шунгитных пород различных партий, производимых ООО «Надвоицкий завод ТДМ» (Карелия, РФ).

Впервые для частиц шунгита разных размеров были определены значения плотности упаковки ($k_{уп}$) и максимальное содержание дисперсной фазы (φ_m) в ДНПКМ, что позволяет рассчитать обобщенные и приведенные параметры структуры, провести классификацию по структурному принципу и проектировать составы высокотехнологичных полимерных композитов с заданными свойствами.

Представлены практически все возможные составы ДНПКМ с частицами шунгита различных размеров и разным типом дисперсной структуры.

Ключевые слова: обобщённые и приведенные параметры, максимальное содержания наполнителя, шунгит, маслосъемность, олигомероемкость, дисперсно-наполненные полимерные композиционные материал, коэффициент упаковки и максимальная степень упаковки частиц наполнителя

The paper presents the results of studies of technological properties (bulk and true density, particle size of the general fraction, particle size distribution, packing coefficient and maximum packing degree of filler particles, etc.) of shungite particles of different batches produced by LLC Nadvoitsky TDM Plant LLC (Karelia, RF).

For the first time for shungite particles of different sizes the values of packing density (k_{up}) and maximum content of dispersed phase (φ_m) in DFPCM were determined, which allows to calculate generalized and reduced structure parameters, to carry out classification by structural principle and to design compositions of high-tech polymer composites with given properties.

Practically all possible compositions of DFPCM with shungite particles of different sizes and different types of disperse structure are presented.

Keywords: generalized and reduced parameters, maximum filler content, shungite, oil capacity, oligomer capacity, dispersion-filled polymer composites, packing factor and maximum packing degree of filler particles

DOI: 10.35164/0554-2901-2024-04-31-37

В настоящее время отечественные дисперсные наполнители на основе шунгита благодаря комплексу ценных свойств нашли широкое применение в различных областях промышленности [1–6]. В результате высокой сорбционной, каталитической и бактерицидной способности данный природный материал широко применяется при изготовлении фильтров для питьевой воды, обеззараживания воды в бассейнах и производстве каталитических систем, которые способны к осаждению различного рода органических веществ, таких как фенолы, жирные высокомолекулярные кислоты, спирты, вещества лингоуглеводного комплекса, древесные и торфяные гидролизаты, водорастворимые смолы гидролиза, гуминовые вещества; а также ряда газов, разрушая органические вещества до элементарных оксидов (CO_2 , H_2O) и осаждающая (на 70–90%) из воды нерастворимые соли (карбонаты, оксалаты и др.). Кроме этого, шунгит используется в медицине: при изготовлении вакцины, как добавка в корм для животных, при физиотерапевтических процедурах и т. д.

Большой интерес представляет применение дисперсного шунгита для создания полимерных композиционных материалов

(ПКМ) со специальными свойствами, например, в качестве радиопоглощающего компонента и т.д. [1–8].

ООО «Надвоицкий завод ТДМ» (Карелия, РФ) осуществляет выпуск и поставку широкого ассортимента дробленой шунгитной породы различного размера частиц и фракционного состава.

Для проектирования и создания дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов (ДНПКМ) с заданными свойствами необходимо провести комплексное исследование основных характеристик шунгита как наполнителя (дисперсной фазы), классифицировать наполненные полимерные материалы по структурному принципу и рассчитать обобщенные параметры структуры, которая определяет весь комплекс эксплуатационных свойств композитов.

Новые теоретические подходы к созданию ДНПКМ с заданным типом структуры и свойствами в полном объеме изложены в недавно вышедшей монографии [9].

Структуру ДНПКМ можно описать с использованием обобщенных параметров, которые включают основные характеристики дисперсного наполнителя (форма, размер, фракционный состав,

удельная поверхность, упаковка частиц), формирующего гетерогенную структуру в пространстве, свободный объем в структуре наполнителя и полимерную матрицу, которая заполняет свободный объем при получении монолитного материала.

Основным параметром для проектирования всех возможных составов ДНПКМ является максимальная плотность упаковки дисперсных частиц наполнителя в пространстве ($k_{уп}$ и параметр ϕ_m). Теоретически для частиц правильных геометрических размеров (шар, куб и т.д.) плотность упаковки можно рассчитать. Так, для шара она составляет 0,64–0,68 об. долей (кубическая упаковка). Для реальных наполнителей упаковка частиц в объеме зависит от многих переменных: формы, размера, удельной поверхности, фракционного состава, состояния поверхности и т. д.

В работах [9–13] было показано, что в настоящее время теоретически рассчитать упаковку частиц для реальных наполнителей не представляется возможным, и этот параметр следует определять экспериментально разными методами [9].

Обобщенная модель структуры ДНПКМ в обобщенных параметрах и классификация по структурному принципу – высоконаполненные (ВНС), средненаполненные (СНС-1 и СНС-2), низконаполненные (ННС) и разбавленные (РС) – приведены в работе [12].

Показано, что начальной точкой (отсчета) для создания всех возможных составов ДНПКМ является структура с максимально плотной упаковкой ($\phi_n = \phi_m$, $a_{ср} = 0$) дисперсного наполнителя (высоконаполненная система – ВНС), свободный объем которой занимает доля полимерной матрицы B_m с образованием граничных слоев, доля которых равна M . Максимальная упаковка дисперсных частиц в объеме является визитной карточкой для каждого конкретного наполнителя. Все последующие типы структур (СНС, ННС и РС) формируются в результате расширения структуры дисперсного наполнителя, раздвижки дисперсных частиц наполнителя на среднее расстояние ($a_{ср}$), которое занимает полимерная матрица Θ (Θ – доля полимерной матрицы при раздвижке частиц на расстояние $a_{ср}$).

Таким образом, для проектирования составов ДНПКМ на любой полимерной (металлической, керамической) матрице с использованием в качестве дисперсного наполнителя шунгита, выпускаемого ООО «Надвоицкий завод ТДМ», в первую очередь необходимо определить значение параметра максимальной упаковки наполнителя (ϕ_m) для различных партий с разным размером частиц.

Структуру полимерной матрицы, состоящей из трех составляющих – $(B + M) + \Theta$ можно рассчитать по формулам, предложенным в работе [9]. Затем по предложенному алгоритму, задавая, согласно классификации, значение обобщенного параметра Θ , найти содержание шунгита для каждого типа структуры (ВНС, СНС-2, СНС-1, ННС и РС) по формуле:

$$\phi_n = (1 - \Theta) \phi_m \quad (1)$$

Проектируя заданную структуру ДНПКМ, можно прогнозировать комплекс технологических и эксплуатационных свойств композиций.

Целью работы является определение основных характеристик (гранулометрический состав, упаковка) дисперсных частиц наполнителя шунгита разных промышленных партий, выпускаемых ООО «Надвоицкий завод ТДМ», расчет параметров дисперсной структуры с применением обобщенных параметров, классификация ДНПКМ по структурному принципу и проектирование составов ДНПКМ с заданным типом дисперсной структуры и свойствами.

В качестве объектов исследования использовали различные партии дисперсного шунгита с разными размерами частиц: партия Ш-5 с диаметром частиц 5 мкм, Ш-10 – диаметром 10 мкм, Ш-20 – 20 мкм, Ш-70 – 70 мкм и Ш-200 – 200 мкм, согласно данным, предоставленным ООО «Надвоицкий завод ТДМ».

На первом этапе работы определили фракционный состав для всех марок дисперсного шунгита ООО «Надвоицкий завод ТДМ» с использованием лазерного дифракционного анализатора размера частиц Beckman Coulter LS 13 320 (США).

На рис. 1–3 приведены дифференциальные кривые распределения частиц по объему (1а) и размерам (1б, 2 и 3), для дисперсного шунгита различных партий. Наиболее информативными для опре-

деления фракционного состава дисперсного шунгита оказались данные по дифференциальным кривым распределения частиц по объему (рис. 1а).

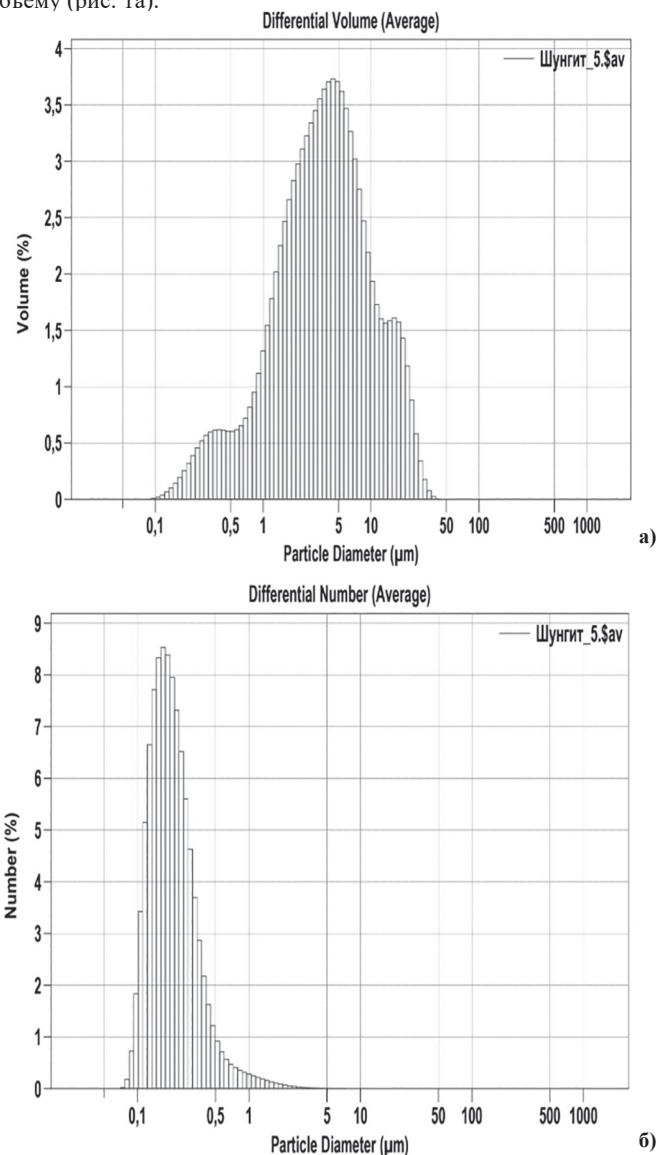


Рис. 1. Дифференциальная кривая распределения частиц шунгита партии Ш-5 по объемам (а) и размерам (б)

Анализ полученных экспериментальных данных по распределению частиц дисперсного шунгита разных партий ООО «Надвоицкий завод ТДМ» по размерам позволил сделать следующие основные выводы:

- партия Ш-5 в своем составе содержит фракции с размером частиц от 0,1 до 45 мкм, а генеральная фракция имеет размер 5 мкм;
- партия Ш-10 имеет фракционный состав с размером частиц от 0,1 до 45 мкм, с генеральной фракцией 5 мкм;
- партия Ш-20 содержит частицы с размерами от 0,05 до 110 мкм, причем две преобладающих фракции – с размерами частиц 20 и 40 мкм. Необходимо отметить, что кривая распределения частиц по объему дисперсного шунгита Ш-20 имеет более широкое распределение, чем у остальных исследованных партий;
- партия Ш-70 представлена двухфракционным составом – 20 и 40 мкм, примерно в равных соотношениях. Диапазон размеров частиц дисперсного шунгита варьируется от 0,025 до 60 мкм;
- партия Ш-200 имеет двухфракционный состав с размером частиц 400 и 800 мкм с генеральной фракцией 800 мкм. Размер частиц данной партии варьируется от 2 до 1200 мкм.

Исходя из анализа полученных данных установлено, что дисперсный шунгит партий Ш-5 и Ш-10 имеет практически одинаковый фракционный состав с частицами генеральной фракции размером ~5 мкм, что не соответствует исходным данным, предоставленным производителем; партия Ш-20 с размером частиц 20 мкм соответствует заявленным данным производителя; партия Ш-70 характеризуется двухфракционным составом с размерами

20 и 40 мкм, что не соответствует исходным данным производителя – 70 мкм, а партия Ш-200 имеет размер частиц ~800 мкм, что не соответствует данным, предоставленным производителем ~200 мкм.

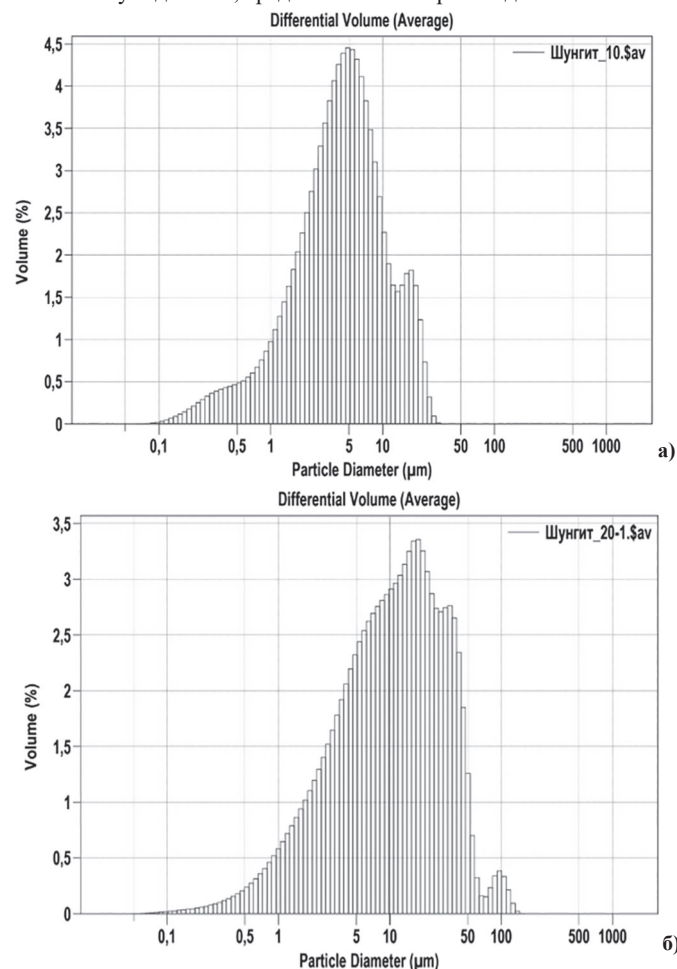


Рис. 2. Дифференциальная кривая распределения частиц шунгита по объему для партий Ш-10 (а) и Ш-20 (б).

Проведенные исследования показали, что данные, предоставленные производителем, не всегда корректны, и поэтому рекомендуется проводить входной контроль исходных партий дисперсных наполнителей.

С дисперсным шунгитом разных партий и размером частиц, предоставленным ООО «Надвоицкий завод ТДМ», можно проектировать различные составы и структуры ДНПКМ для получения заданного комплекса технологических и эксплуатационных свойств.

Так, например, для создания ДНПКМ с высокой прочностью оптимальным является размер дисперсных частиц от 0,5 до 5 мкм, и следует использовать партию дисперсного шунгита Ш-5 или Ш-10.

Если требуется ввести как можно больше шунгита в ДНПКМ, необходимо применять шунгиты с большим размером частиц – партии Ш-70 и Ш-200.

Для получения широкого ассортимента ДНПКМ можно рекомендовать партии шунгита ООО «Надвоицкий завод ТДМ» Ш-20 и Ш-70 с размером частиц 20–40 мкм.

Как было показано ранее [13], размер частиц и фракционный состав дисперсного наполнителя существенно влияет на его максимальную упаковку.

Для проектирования составов ДНПКМ с регулируемым комплексом технологических и эксплуатационных свойств, проведения расчета обобщенных параметров, классификации по типу дисперсной структуры необходимы данные о плотности упаковки частиц наполнителя ($k_{уп}$, параметр φ_m).

С учетом фракционного состава дисперсного шунгита различных партий были получены данные по максимальной плотности упаковки частиц ($k_{уп}$ и параметр φ_m) различными методами: определение насыпной плотности (ГОСТ 11035.1–93) и маслосъемности (формирование монолитного шара по модифицированной методике ГОСТ 25699.5–90) [14, 15].

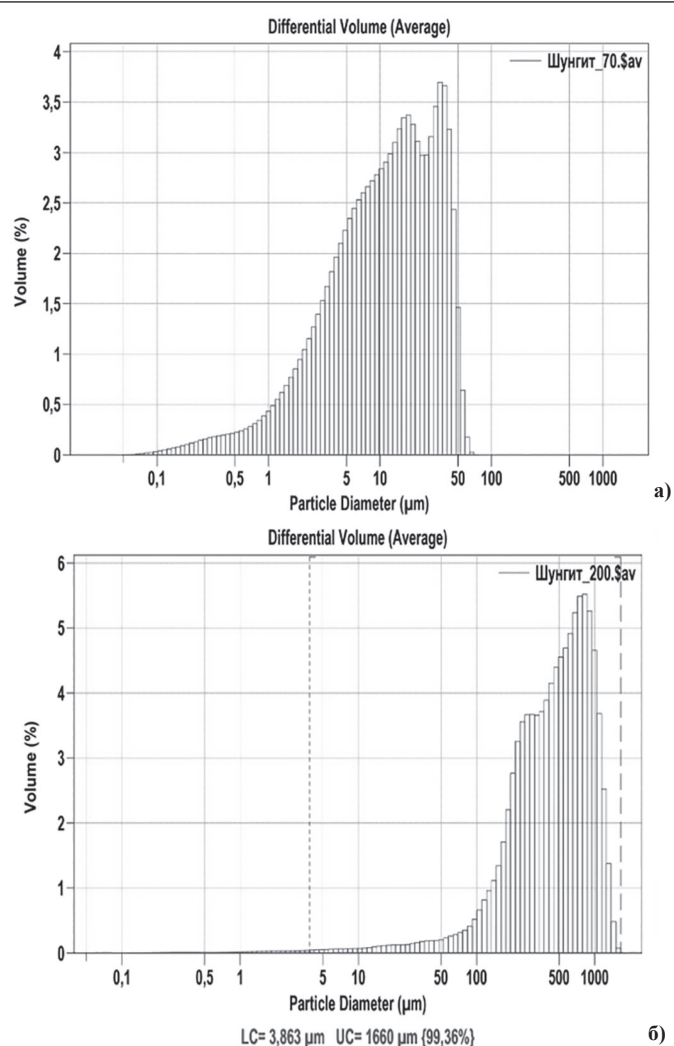


Рис. 3. Дифференциальная кривая распределения частиц шунгита по объему для партий Ш-70 (а) и Ш-200 (б).

Для частиц наполнителей шарообразной формы с диаметром более 50 мкм, которые практически не агломерируют, параметр φ_m достаточно точно можно определить по данным насыпной ($\rho_{нас}$) и истинной ($\rho_{ист}$) плотности (ГОСТ 11035.1–93)

$$\varphi_m = \frac{\rho_{нас}}{\rho_{ист}} [\text{об. д.}] \quad (2)$$

Данный метод можно использовать для определения параметра φ_m для шунгитов со средним размером частиц более 50 мкм (партия Ш-220).

Порошки шунгита с размером частиц генеральной фракции 5, 10, 20 и 40 мкм склонны к агломерации, что не позволяет получать корректные данные по максимальной плотности упаковки с использованием насыпной плотности (Ш-5, Ш-10, Ш-20 и Ш-70) (таблица 1).

Истинную плотность для дисперсных шунгитов, учитывая уникальное строение поверхности их частиц (углерод + диоксид кремния), определяли пикнометрическим методом (ГОСТ 11035.1–93) с использованием дибутилфталата (смачивание углерода).

Данные об истинной и насыпной плотности шунгита партий с разным размером частиц приведены в таблице 1.

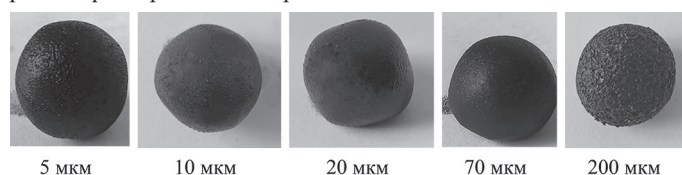


Рис. 4. Внешний вид монолитного шара, полученного для марок дисперсного шунгита с различными размерами частиц.

При определении параметра φ_m по маслосъемности необходимо учитывать химическую природу шунгита и присутствие углерода на поверхности частиц. Для дисперсного технического углерода, согласно ГОСТ 25699.5–90, при определении маслосъемности исполь-

зуется дибутилфталат (ДБФ) с плотностью 1,045–1,049 г/см³ и вязкостью 16,4 Па·с, который хорошо смачивает поверхность частиц углерода, обеспечивая формирование монолитного шара (рис. 4).

Значение параметра φ_m для шунгита партий Ш-5, Ш-10 и Ш-20, а также Ш-70 и Ш-200 определяли по сорбции ДБФ, и рассчитывали по формулам 3 и 4:

$$\text{в объемных долях} - \varphi_m = \frac{100 \cdot \rho_{\text{ДБФ}}}{X \cdot \rho_H + 100 \cdot \rho_{\text{ДБФ}}} [\text{об. д.}] \quad (3)$$

Данную формулу можно записать через массовые доли на 100 г шунгита:

$$\varphi_m = \frac{100}{X+100} [\text{масс. д.}] \quad (4)$$

Полученные экспериментальные данные представлены в виде зависимостей сорбции ДБФ (X) и параметра φ_m от среднего диаметра частиц шунгита разных партий (рис. 5).

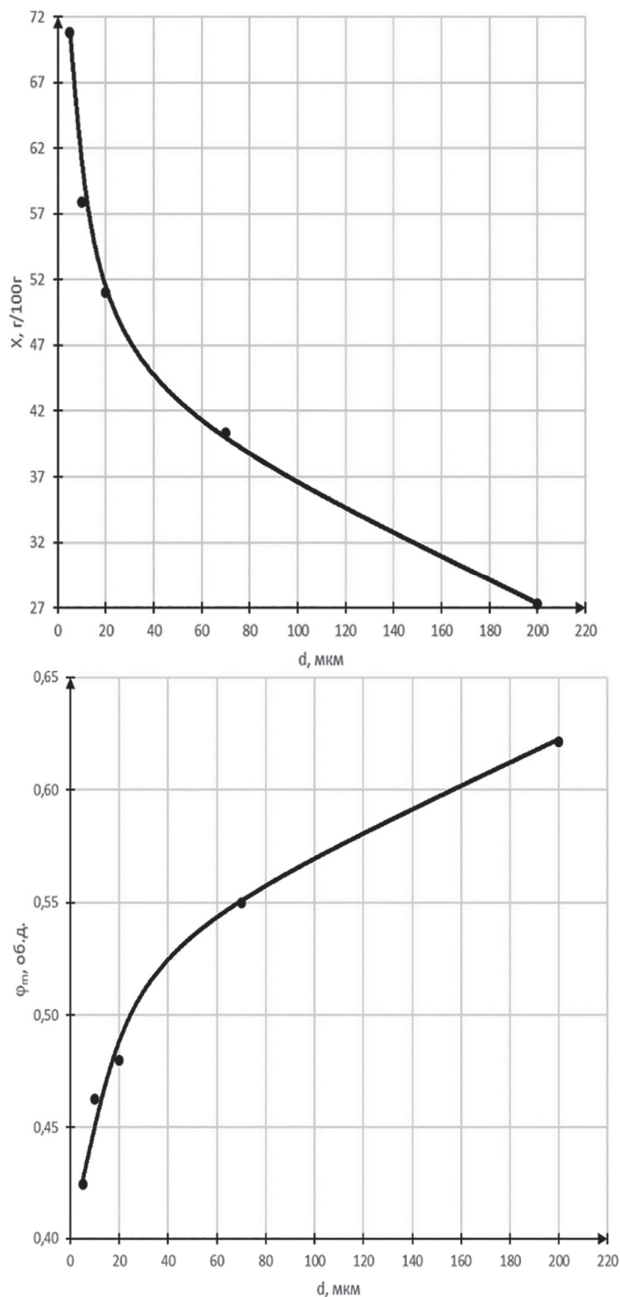


Рис. 5. Зависимость сорбции ДБФ и параметра φ_m для различных марок шунгита от диаметра частиц.

Таблица 2. Химический состав партий дисперсного шунгита с разным размером частиц.

Партия шунгита	Диаметр частиц, мкм	Содержание углерода, об. %	Содержание диоксида кремния, об. %	Содержание углерода, масс. %	Содержание диоксида кремния, масс. %
Ш-5	5	73	27	67	33
Ш-10	5	73	27	67	33
Ш-20	20	46	54	37	63
Ш-70	20 и 40	38	62	32	68
Ш-200	800	13	87	10	90

Анализ результатов, представленных на рисунке 5, показал, что при увеличении диаметра частиц шунгита происходит снижение сорбционной способности ДБФ и увеличение доли максимальной упаковки частиц дисперсного шунгита в ДНПКМ (φ_m).

Параметр φ_m снижается с 0,62 до 0,42 с увеличением сорбции ДБФ от 27 до 72 г/100 г при уменьшении размера частиц шунгита с 800 мкм до 5 мкм.

Таблица 1. Характеристики частиц шунгита разных партий.

Партия шунгита	Размер частиц, мкм	$\rho_{\text{наст}}$, г/см ³	$\rho_{\text{ист}}$ (по ДБФ), г/см ³	X , г/100г	Значение параметра φ_m (об. д.), определенное по различным методикам	
					По насыпной плотности	По сорбции ДБФ
Ш-5	5	0,33	1,96	70,8	0,17	0,38
Ш-10	5	0,33	1,96	70,7	0,17	0,39
Ш-20	20	0,62	2,12	51,0	0,29	0,47
Ш-70	20 и 40	0,75	2,17	40,3	0,35	0,54
Ш-200	800	1,34	2,32	27,3	0,57	0,62

Истинную плотность дисперсного шунгита разных партий определяли по ГОСТ 25699.5-90 с использованием в качестве рабочей жидкости дибутилфталата.

Впервые показано, что значение истинной плотности дисперсного шунгита различных партий существенно зависит от размера и химического состава частиц. В таблице 2 приведены данные, показывающие, что истинная плотность шунгитов различных партий возрастает с увеличением диаметра частиц. Вероятно, с уменьшением размера частиц происходит изменение соотношения углерод/диоксид кремния в составе дисперсного шунгита.

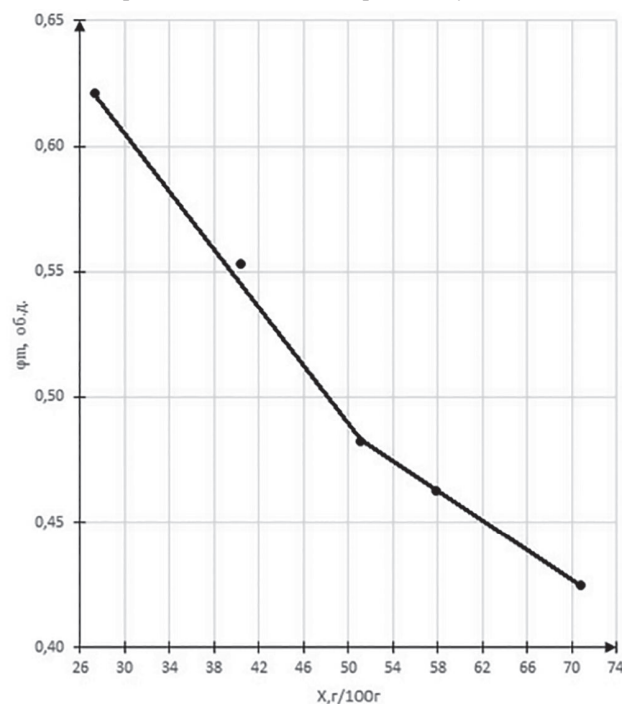


Рис. 6. Зависимость параметра φ_m для шунгита разных партий от сорбции ДБФ.

Для оценки содержания и соотношения углерод : диоксид кремния в составе шунгита разных партий и размеров были проведены расчеты истинной плотности для двухфазной системы – углерод

(плотность 1,8 г/см³) и диоксид кремния (плотность 2,4 г/см³) – и проведено сравнение расчетных и экспериментальных данных (истинная плотность по ДБФ).

Плотность дисперсного шунгита разных партий определяли с использованием уравнения аддитивности (формула 5):

$$\rho_{\text{ш}} = \varphi_{\text{SiO}_2} * \rho_{\text{SiO}_2} + \varphi_{\text{C}} * \rho_{\text{C}} = \varphi_{\text{C}} * \rho_{\text{C}} + (1 - \varphi_{\text{C}}) * \rho_{\text{SiO}_2}, \quad (5)$$

где ρ_{SiO_2} , ρ_{C} – плотность диоксида кремния (2,4 г/см³) и плотность углерода (1,8 г/см³); φ_{SiO_2} и φ_{C} – содержание диоксида кремния и углерода, соответственно, об. д.

В качестве примера представлен расчет (формула 6) плотности и состава для дисперсного шунгита партии Ш-5:

$$\begin{aligned} \rho_{\text{ш}(5)} &= \varphi_{\text{C}} * 1,8 + (1 - \varphi_{\text{C}}) * 2,4 \\ \varphi_{\text{C}} &= \frac{2,4 - \rho_{\text{ш}}}{0,6} = \frac{2,4 - 2,05}{0,6} = 0,73 \text{ об. д.} \end{aligned} \quad (6)$$

Для шунгита партии Ш-5 расчетный состав составляет: углерод – 0,73 масс.д., диоксид кремния – 0,27 масс.д.

Для всех остальных партий был проведен аналогичные расчеты, результаты которых приведены в таблице 2.

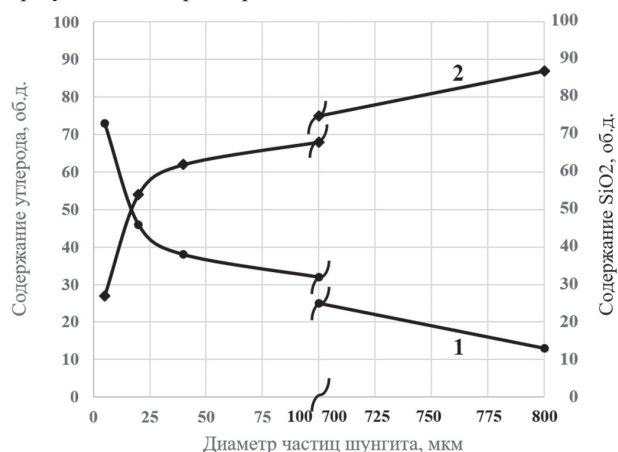


Рис. 7. Зависимость содержания углерода (1) и диоксида кремния (2) в частицах дисперсного шунгита от диаметра частиц.

Расчетным методом показано, что с уменьшением размера частиц с 800 до 5 мкм химический состав дисперсного шунгита существенно изменяется. Содержание диоксида кремния снижается с 87 об.д. (90 масс.%) до 27 об.д. (33 масс.%), а углерода – возрастает от 13 об.д. (10 масс.%) до 73 об.д. (67 масс. %). Зависимость состава дисперсного шунгита от размера частиц приведена на рисунке 7.

Таким образом, впервые представлены данные об изменении химического состава шунгитов в зависимости от размера частиц, что следует учитывать при создании ДНПКМ, а также позволяет регулировать свойства. Все исследованные характеристики дисперсных частиц шунгита приведены в таблице 3.

Таблица 3. Характеристики частиц шунгита разных партий.

№	Характеристики	Партия шунгита				
		Ш-5	Ш-10	Ш-20	Ш-70	Ш-200
1	Истинная плотность, г/см ³	1,96	2,05	2,12	2,17	2,32
2	Насыпная плотность, г/см ³	0,33	0,35	0,62	0,75	1,34
3	Форма частиц	Сферическая				
4	Коэффициент формы частиц, k_e	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
5	Диаметр частиц генеральной фракции, мкм	5	5	20	20 и 40	800
6	Значение параметра φ_m (по сорбции ДБФ)	0,38	0,39	0,47	0,54	0,62

Исходя из полученных данных, а также используя рекомендации работ [11–13], можно предложить для создания ДНПКМ дисперсный шунгит партий Ш-5 и Ш-10, которые практически одинаковы, судя по размерам генеральной фракции частиц наполнителя, равным 5 мкм.

Используя значения параметра φ_m для разных партий дисперсного шунгита (таблица 1), полученные по сорбции дибутилфталата, были рассчитаны обобщенные параметры структуры и составы ДНПКМ с разными типами дисперсной структуры, а также проведена их классификация по структурному принципу.

Как было показано в работах [9–13], параметры и тип дисперсной структуры ДНПКМ определяют комплекс технологических и эксплуатационных свойств, а также технологию переработки их в изделия. Проектирование составов ДНПКМ с разным типом дисперсной структуры (ВНС, СНС-2, СНС-1, ННС и РС) с использованием экспериментальных данных по параметру φ_m приводится ниже.

По значению параметра φ_m для дисперсного шунгита можно рассчитать обобщенные (B , M и Θ) параметры дисперсной структуры ДНПКМ, провести их классификацию и установить связь технологических и эксплуатационных свойств с обобщенными параметрами и типом структуры [13].

При содержании наполнителя $\varphi_n = \varphi_m$ формируется тип структуры ВНС, и монолитность ДНПКМ достигается за счет полимерной матрицы ($B + M$), доли компонентов которой можно рассчитать, как:

$$B = \left(\frac{1 - \varphi_m}{\varphi_m} \right) * f^3 * \varphi_n \quad (7)$$

$$M = (f^3 - 1) * \varphi_n \quad (8)$$

Все остальные типы структур (СНС, ННС и РС) и составы ДНПКМ с $\varphi_n < \varphi_m$ получают разбавлением ВНС (раздвижка частиц), и долю полимерной матрицы Θ , которая идет на раздвижку частиц на расстояние $a_{\text{ср}}$, рассчитывают по формуле:

$$\Theta = (\varphi_m - \varphi_n) / \varphi_m, \text{ об.д.} \quad (9)$$

По значению обобщенного параметра Θ проводят классификацию ДНПКМ по структурному принципу – ВНС ($0 \leq \Theta \leq 0,20$) → СНС-2 ($0,20 \leq \Theta \leq 0,45$) → СНС-1 ($0,45 \leq \Theta \leq 0,75$) → ННС ($0,75 \leq \Theta \leq 0,90$) → РС ($0,90 \leq \Theta \leq 0,99$) [14].

Для проектирования и создания ДНПКМ с заданным типом структуры и свойствами необходимо обеспечить заданное содержание дисперсного наполнителя с известным значением параметра φ_m , которое определяют при требуемом значении обобщенного параметра Θ , согласно классификации, и рассчитывают по формуле:

$$\varphi_n = (1 - \Theta) * \varphi_m, \text{ об.д.} \quad (10)$$

Например, с дисперсным шунгитом партии Ш-5 с $\varphi_m = 0,38$ об.д. для создания ДНПКМ со средненаполненной структурой при $\Theta \leq 0,60$ необходимо обеспечить содержание наполнителя, равным:

$$\varphi_n = (1 - 0,60) * 0,38 = 0,152 \text{ об.д.}$$

Для крупных фракций дисперсного шунгита – партия Ш-200 – содержание шунгита для создания того же типа структуры ДНПКМ будет составлять:

$$\varphi_n = (1 - 0,60) * 0,62 = 0,256 \text{ об.д.}$$

Поскольку для проектирования составов ДНПКМ были выбраны партии шунгитов Ш-5 и Ш-10, которые по своим свойствам по сути являются одним наполнителем, то в дальнейшем расчеты обобщенных и приведенных параметров приведены именно для частиц шунгита с диаметром 5 мкм.

На рисунке 8 приведена зависимость содержания шунгита партии Ш-5 в ДНПКМ с разным типом дисперсной структуры от обобщенного параметра Θ при условии, что параметр φ_m для данной партии равен 0,38 об.д.

В таблице 4 приведены результаты расчетов обобщенных и приведенных параметров для ДНПКМ, наполненных шунгитами партии Ш-5 с $\varphi_m = 0,38$ об.д.

Используя данные, полученные в результате расчетов обобщенных параметров дисперсной структуры ДНПКМ, наполненных шунгитом партии Ш-5, можно сформулировать основные положения алгоритма, который необходимо использовать для проектирования составов высокотехнологичных дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов с наполнителями, полученными из шунгитовых пород.

Необходимо отметить, что при создании дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов с дисперсными

шунгитами может происходить агломерация частиц наполнителя с размером менее ≤ 10 мкм, что может приводить к изменению структуры ДНПКМ и, как следствие, изменению комплекса его технологических и эксплуатационных свойств.

Таблица 4. Тип структуры и содержание шунгитов в ДНПКМ с разным типом дисперсной структуры и упаковкой частиц ($\phi_m = 0,38$ об.д.).

Тип дисперсной структуры ДНПКМ	Обобщенные параметры структуры ДНПКМ и содержание наполнителя			
	Θ , об.д.	B, об.д.	M, об.д.	ϕ_n , об.д.
ВНС	0,1	0,558	0,0253	0,317
	0,15	0,527	0,0239	0,299
	0,20	0,496	0,0225	0,281
СНС-2	0,30	0,434	0,0197	0,246
	0,38	0,3844	0,0175	0,218
	0,45	0,341	0,0155	0,194
СНС-1	0,55	0,279	0,0127	0,158
	0,58	0,2604	0,0118	0,148
	0,70	0,186	0,0084	0,106
ННС	0,75	0,155	0,0070	0,088
	0,81	0,1178	0,0053	0,067
	0,85	0,093	0,0042	0,053
РС	0,91	0,0558	0,0025	0,032
	0,95	0,031	0,0014	0,018
	0,99	0,0062	0,0003	0,004

В связи с этим при разработке составов материалов на основе полимерной матрицы, наполненных шунгитами, необходимо проводить исследование распределения и агломерации частиц наполнителя при смешении и в процессах переработки, как это показано в работах [17].

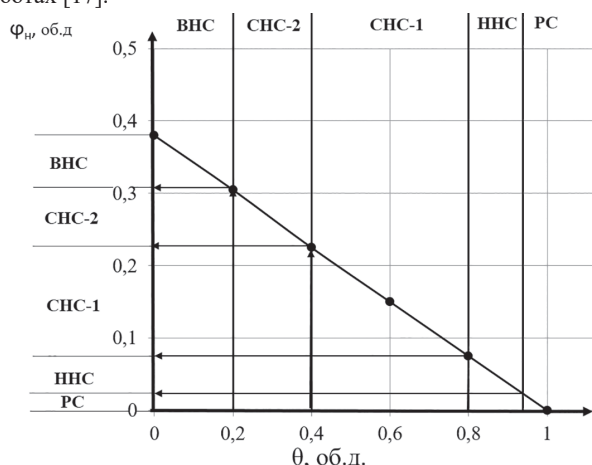


Рис. 8. Зависимость содержания шунгита партии Ш-5 (ϕ_n) с $\phi_m = 0,38$ об.д. от обобщенного параметра Θ в ДНПКМ с разными типами дисперсной структуры.

Для предотвращения процессов агломерации частиц целесообразно использовать диспергирующие добавки (ПАВ) и модификаторы, однако для определения их химической природы и содержания необходимо проведение специальных исследований.

Заключение

В работе были проведены комплексные исследования технологических свойств частиц дисперсного шунгита различных партий (таблица 4) и определены размеры генеральных фракций, которые не всегда совпадают с данными, предоставленными заводом-изготовителем.

Впервые для шунгитов с разным размером частиц генеральной фракции с использованием различных методик были определены значения их максимальной упаковки и содержания в ДНПКМ (параметр ϕ_m), что позволило провести расчеты обобщенных параметров структуры, классификацию ДНПКМ по структурному принципу (ВНС, СНС-2, СНС-1, ННС и РС), а также проектирование составов высокотехнологичных современных композиционных материалов на основе термопластичных и реактопластичных полимерных матриц.

Рассчитаны практически все возможные составы ДНПКМ с дисперсными шунгитами разных партий, фракционного состава и типом дисперсной структуры (ВНС, СНС-2, СНС-1, ННС и РС).

Анализ полученных результатов показал, что наиболее целесообразно для проектирования составов высокотехнологичных ДНПКМ выбрать дисперсный шунгит партии Ш-5 с диаметром частиц ~ 5 мкм. Для получения высокомолекулярных материалов можно использовать шунгит партий Ш-20 и Ш-70 с более крупными частицами. Для получения материалов с максимально возможным содержанием дисперсного шунгита в ДНПКМ следует применять частицы наполнителя с крупными частицами партии Ш-200.

Одним из важнейших условий для получения стабильных дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов с дисперсным шунгитом является производство дисперсных наполнителей с воспроизводимыми от партии к партии размерами и распределением частиц по размерам.

Следует также отметить, что состав частиц дисперсного шунгита зависит от их размера и изменяется с уменьшением размера частиц с 800 до 5 мкм, при этом содержание диоксида кремния снижается с 87 до 27 об.%, а содержание углерода возрастает с 13 до 73 об.%. Это следует учитывать при создании ДНПКМ и регулировании их свойств.

Данная работа выполнена в соответствии с техническим заданием НИР – 195 – ИТХТ.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП РТУ МИРЭА при поддержке Минобрнауки России в рамках Соглашения №075-15-2021-689 от 01.09.2021 г.

Литература

1. Романов В.Н., Боголюбова Н.В. Эффективность комплексного применения пробиотика целлобактерин+ и минерала шунгит в рационах бычков // Вестник РГАТУ. 2018. №2 (38). DOI: 10.25687/1996-6733.prodnimbiol.2019.2.54-63.
2. Ключникова Н.В., Пискарева А.О., Урванов К.А., Гордеев С.А., Генов И. Влияние шунгита на эксплуатационные свойства полимерного композиционного материала // Вестник БГТУ имени В.Г. Шухова. 2020. №2. DOI: 10.34031/2071-7318-2020-5-2-96-105.
3. Хачатуров А.А., Потапов Е.Э., Колесов В.В. и др. Изучение электрофизических и акустических свойств полимерных композиционных материалов на основе СКЭПТ и шунгита // Каучук и резина. 2018. Т. 77, №2. С. 96–101.
4. Потапов Е.Э., Шелухина А.А. Модификация битума с эвдиеном и шунгитом для получения кровельного материала. // Международная научно-техническая конференция молодых ученых БГТУ им. В.Г. Шухова. Белгород. 01–20 мая 2017 г. Белгород: Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова. 2017. С. 523–525.
5. Табаева Р.К. Шунгит – перспективный радиозащитный наполнитель // Актуальные проблемы строительства, ЖКХ и техно-сферной безопасности: Материалы IX Всероссийской (с международным участием) научно-технической конференции молодых исследователей. Волгоград. 18–23 апреля 2022 г. Волгоград: Волгоградский государственный технический университет. 2022. С. 75–76.
6. Беликов А.В., Гречкин П.В., Родионов В.В. Изучение поглощающих свойств композита «эпоксидная смола-шунгит» // Поколение будущего: Взгляд молодых ученых. 2022. Сборник научных статей 11-й Международной молодежной научной конференции. Курск. 10–11 ноября. 2022 г. Том 4. Курск: Юго-Западный государственный университет, 2022. С. 196–199.
7. Горбулин М.В., Мью М.Т., Родионов В.В. Особенности высокочастотного поглощения электромагнитного излучения в композиции «шунгит – гематит». // Актуальные вопросы науки, нанотехнологий, производства: сборник научных статей 2-й Международной научно-практической конференции, Курск, 09 декабря 2022 года. Курск: Юго-Западный государственный университет, 2022. С. 112–114.
8. Шека Е.Ф. Шунгит – природный источник наноразмерного восстановленного оксида графена. // Труды Карельского научно-го центра Российской академии наук. 2016. №2. С. 89–104. DOI: 10.17076/geo264.

9. Симонов-Емельянов И.Д. Дисперсно-наполненные полимерные композиционные материалы. СПб.: Профессия, 2024. 280 с.
10. Симонов-Емельянов И.Д. Структура и расчет составов дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов в массовых и объемных единицах. // Пластические массы. 2019. №5–6. С. 9–10. DOI: 10.35164/0554-2901-2019-5-6-9-10.
11. Симонов-Емельянов И.Д. Параметры решетки и структуры дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов с регулируемым комплексом свойств. // Конструкции из композиционных материалов. 2019. №3 С. 37–46.
12. Симонов-Емельянов И.Д. Расчет составов наполненных полимерных композиционных материалов с различными типами решеток и параметрами структур. // Пластические массы. 2020. №1–2. С. 4–7. DOI: 10.35164/0554-2901-2020-1-2-4-7.
13. Симонов-Емельянов И.Д. Размер частиц наполнителя, упаковка и составы наполненных полимерных композитов с разным типом структуры и свойствами. // Теоретические основы химической технологии. 2020. том 54, №6. С. 768–774. DOI: 10.31857/S0040357120060214.
14. Симонов-Емельянов И.Д., Харламова К.И., Дергунова Е.Р. Маслоемкость дисперсных порошков и определение максимального содержания наполнителей в полимерных композиционных материалах // Клеи. Герметики. Технологии. 2022. №3. С. 18–24. DOI: 10.31044/1813-7008-2022-0-3-18-24.
15. Пыхтин А.А., Симонов-Емельянов И.Д. Влияние нано- и ультрадисперсных частиц диоксида кремния (SiO_2) на ударную вязкость эпоксидных полимеров // Труды ВИАМ. 2019. №6 (78). С. 3–12. DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-6-3-12.
16. Пыхтин А. А. Высокотехнологичные эпоксидные нанодисперсии и нанокompозиты с регулируемой структурой и комплексом свойств: специальность 05.17.06 «Технология и переработка полимеров и композитов»: диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук. 2017. 125 с.
17. Пыхтин А.А. Ударная вязкость эпоксинанокompозитов, модифицированных частицами наполнителей углеродной и монтмориллонитной природы // Пластические массы. 2022. №7–8. С. 40–43. DOI: 10.35164/0554-2901-2022-7-8-40-43.