

Олигомероемкость дисперсных наполнителей и расчет их максимального содержания в полимерных композиционных материалах

Oligomer absorption and calculation of the maximum content of dispersed particles in dispersed filled polymer composites

К.И. ХАРЛАМОВА, Е.Р. ДЕРГУНОВА, И.Д. СИМОНОВ-ЕМЕЛЬЯНОВ

K.I. KHARLAMOVA, E.R. DERGUNOVA, I.D. SIMONOV-EMEL'YANOV

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

MIREA – Russian Technological University (Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow, Russia
kharlamki@gmail.com

В работе представлена методика определения максимального содержания дисперсного наполнителя (φ_m) в дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалах (ДНПКМ) по олигомероемкости.

Впервые приведены данные по значениям параметра φ_m в ДНПКМ, полученного по олигомеро- (Y , г/100 г) и маслосоемкости (X , г/100 г).

Представлены зависимости параметра φ_m от размеров частиц для наполнителей с размером частиц от 50 нм до 250 мкм.

Показано, что основным преимуществом использования нового метода определения параметра φ_m является возможность приблизить дисперсную систему к реальным условиям получения ДНПКМ и таким образом повысить надежность результатов.

Ключевые слова: олигомероемкость, маслосоемкость, дисперсные наполнители, упаковка дисперсных частиц, полимерные композиционные материалы.

The paper presents a method for determining the maximum content of dispersed filler (φ_m) in dispersed-filled polymer composite materials (DFPCM) by oligomer-absorption.

For the first time, data on the values of the parameter φ_m in the DNPCM obtained from oligomer- (Y , g/100 g) and oil absorption method (X , g/100 g) are presented.

The dependences of the parameter φ_m on the particles size for fillers with a particle size from 50nm to 250 microns are presented.

It is shown, that the main advantage of using the new method for determining the parameter φ_m is the possibility to bring the dispersed system closer to the real conditions for DFPCM production and thus, to increase the reliability of the results.

Keywords: oligomer-absorption, oil absorption, dispersed fillers, packing of dispersed particle, polymer composite materials

DOI: 10.35164/0554-2901-2022-3-4-21-24

Дисперсно-наполненные полимерные композиционные материалы (ДНПКМ) широко используются в различных областях техники.

Для создания ДНПКМ с требуемым комплексом технологических и эксплуатационных свойств используют дисперсные наполнители разной природы, размеров, формы, пористости, удельной поверхности и содержания [1–3].

В работах [4, 5] для описания дисперсной структуры ДНПКМ была предложена обобщенная модель, представленная в обобщенных и приведенных параметрах, что позволяет проводить сравнение практически всех композитов, вне зависимости от исходных характеристик наполнителей.

В обобщенной модели дисперсная система рассматривается как монолитная структура, объединяющая в единое целое гетерогенную фазу дисперсного наполнителя и полимерную матрицу (связующее), которая разделена в пространстве на три функциональные составляющие: $\varphi_n = \Theta + B + M$. Обобщенный параметр Θ (об.д.) отвечает за формирование полимерной прослойки между частицами в объеме и подвижность гетерогенной системы, а также позволяет одновременно учесть максимальную упаковку, размер, форму и содержание дисперсных частиц. Обобщенный параметр B обеспечивает монолитность системы, заполняя объем между частицами прослойками полимера, а параметр M учитывает образование граничного (межфазного) слоя и его размеры.

Впервые с использованием обобщенного параметра Θ была представлена классификация всех ДНПКМ по типам дисперсной структуры на количественном уровне: разбавленные (РС), низко-напол-

ненные (ННС), средне-наполненные (СНС), высоконаполненные (ВНС) и сверхвысоконаполненные (СВНС) [4, 5]. Установлена связь комплекса технологических и эксплуатационных характеристик ДНПКМ с типом и обобщенными параметрами дисперсной структуры.

Для расчета обобщенных и приведенных параметров дисперсной структуры и классификации дисперсных систем необходимы данные по упаковке и максимальному содержанию дисперсного наполнителя в ДНПКМ (параметр φ_m) [4, 5].

Теоретически для идеальных сферических частиц параметр φ_m можно связать с коэффициентом упаковки ($k_{уп}$) в объеме и типом решетки [6–8].

Учитывая многообразие форм, размеров, состояния поверхности частиц и т.д., параметр φ_m для реальных дисперсных наполнителей определяют экспериментально по известным методикам: по насыпной плотности, кривой уплотнения, маслосоемкости и пористости ДНПКМ (метод трех концентраций) [5].

Для частиц наполнителя разной формы с размером частиц более ~50 мкм, которые практически не агломерируют, параметр φ_m достаточно просто определить по данным насыпной и истинной плотности ($\rho_{нас}$) с использованием ГОСТ 11035.1-93:

$$\varphi_m = \rho_{нас} / \rho_{ист} \quad (1)$$

где $\rho_{ист}$ – истинная плотность наполнителя.

Значение параметра φ_m для различных дисперсных наполнителей также можно оценить по их уплотнению под давлением в области разрушения арочных структур и агломератов [5].

При получении лаков и красок широко применяется известная методика по маслосемкости для определения параметров порошковых наполнителей [9].

Целью работы является разработка новой методики определения параметра φ_m для дисперсных наполнителей, в которой в качестве рабочей жидкости используются олигомеры (олигомеросемкость), а также проведение сравнения данных, полученных по масло- и олигомеросемкости.

Определение максимального содержания дисперсных частиц (φ_m) по маслосемкости и олигомеросемкости

В работе [10], используя ГОСТ 21119.8-75, была предложена методика определения максимального содержания дисперсного наполнителя φ_m по маслосемкости.

В отличие от ГОСТ 21119.8-75, в качестве критерия по маслосемкости было рекомендовано использовать минимальный объем льняного масла, достаточный для формирования монолитного шара из дисперсных частиц наполнителя.

Выбор льняного масла в качестве рабочей жидкости обусловлен низкой вязкостью (0,929 Па·с) и плотностью (0,98 г/см³), хорошей смачиваемостью дисперсных частиц, отсутствием химической активности, низкой летучестью и стоимостью, а также безопасностью и доступностью продукта.

Для создания ДНПКМ в качестве компонентов связующего часто используются жидкие низковязкие олигомеры, которые можно предложить для замены льняного масла при определении маслосемкости и параметра φ_m .

Замена в методике [10, 11] льняного масла на жидкий низковязкий олигомер (олигомеросемкость) позволяет приблизить формируемую дисперсную систему к реальным условиям получения ДНПКМ и таким образом повысить надежность результатов.

В качестве рабочей жидкости (связующего) в работе был использован эпоксидный олигомер марки DER-330 (The Dow Chemical Company, США) с плотностью 1,16 г/см³ и вязкостью ~5 Па·с.

Олигомеросемкость дисперсных частиц разного размера

В настоящей статье приведены данные по определению параметра φ_m , который рассчитывали по данным олигомеросемкости и маслосемкости для наполнителей одной химической природы с разными размерами частиц.

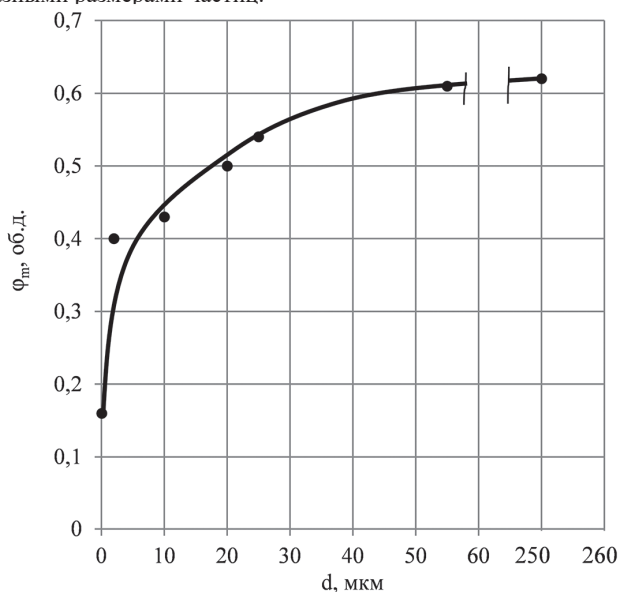


Рис. 1. Зависимость параметра φ_m для наполнителей на основе диоксида кремния разных марок от диаметра частиц.

Использовали наполнители на основе диоксида кремния (SiO₂) с диаметром частиц от 50 нм до 250 мкм различных марок: МСП-250 (микрошарики стеклянные полнотелые, товарная фракция 200–300 мкм, ООО «ИНОТЭК АКВА», Россия), МСП-55 (микрошарики стеклянные полнотелые, товарная фракция 40–70 мкм, ООО «ИНОТЭК АКВА», Россия), кварц А (кварц молотый пылевидный марки А, ООО «РГОК», Россия), кварц 20 (кварц молотый пылевидный марки 20, ГК «Минеральные наполнители», Россия), кварц 10 (кварц молотый пылевидный марки 10 (ГК «Минеральные наполнители», Россия), SIKRON SF800 (тонкомолотая квар-

цевая мука SIKRON марки SF800, ООО «Кварцверке Ульяновск») и БС-50 (белая сажа марки БС-50, ООО «БСК Содовая компания», Россия).

В качестве крупных частиц (с диаметром 55 и 250 мкм) были использованы узкие фракции наполнителей марок МСП-55 и МСП-250. Для дисперсных макро-, микро- и нанопополнителей (кварц А, кварц 20, кварц 10, SIKRON SF800 и БС-50) были получены кривые распределения частиц по размерам при помощи лазерного анализатора частиц LS 13 320 MW.

Предварительно для всех частиц дисперсных наполнителей определили параметр φ_m по кривой уплотнения под давлением. С уменьшением размера частиц максимальное содержание наполнителя в ДНПКМ снижается (рис. 1), однако для крупных частиц с диаметром 50–250 мкм и более оно остается постоянным и приближается к кубической упаковке для шаров (~0,64 об.д.).

При определении олигомеросемкости фиксировали количество олигомера (эпоксидный олигомер марки DER-330) для перевода дисперсных наполнителей в монолитную дисперсную систему в форме шара.

По полученным данным измеряли объемный расход олигомера ($V_{ол}$) на навеску дисперсных частиц (m_n) и рассчитывали олигомеросемкость (Y) в граммах на 100 г дисперсного наполнителя:

$$Y = \frac{\rho_{ол} \cdot V_{ол}}{m_n} \cdot 100 \quad (2)$$

где $\rho_{ол}$ – плотность олигомера (1,16 г/см³).

Аналогично определяли значение маслосемкости (X) для исследуемых наполнителей на основе диоксида кремния с разным диаметром частиц с использованием льняного масла.

Зависимости олигомеросемкости и маслосемкости наполнителей от диаметра дисперсных частиц приведены на рис. 2.

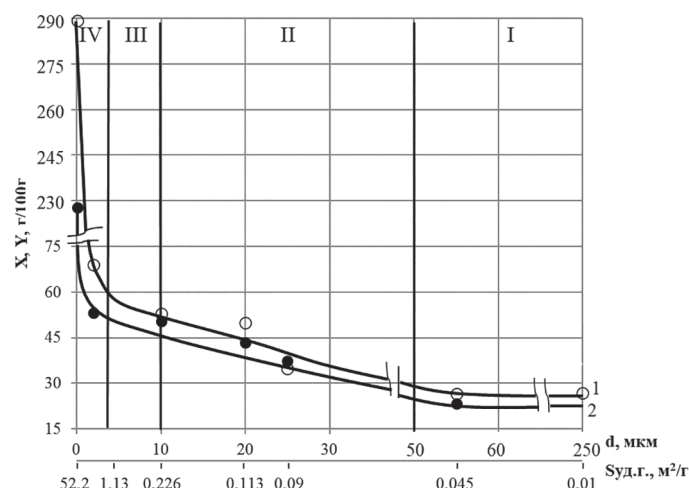


Рис. 2. Зависимость олигомеросемкости (1) и маслосемкости (2) для наполнителей на основе диоксида кремния разных марок от диаметра и удельной поверхности частиц.

На зависимости масло- и олигомеросемкости от диаметра дисперсных частиц можно выделить четыре характерные области.

В области I для крупных частиц (более 50 мкм) параметры X и Y практически имеют постоянное значение.

В области II при диаметре частиц от 10 мкм до 50 мкм наблюдается линейная зависимость увеличения масло- и олигомеросемкости – в ~2 раза.

Область III является переходной от макрочастиц к микрочастицам – от 10 до 3 мкм.

В области IV с уменьшением размера частиц от 3 мкм до 50 нм (наночастицы) происходит резкое возрастание масло- и олигомеросемкости X и Y – в ~3 раза (рис. 2).

Наблюдаемое при проведении испытаний стекание низковязкого льняного масла с крупных частиц (МСП-250) наполнителя приводит к более низким значениям параметра φ_m по маслосемкости по сравнению с олигомеросемкостью.

По данным олигомеросемкости (Y) можно рассчитать значение параметра φ_m для дисперсных наполнителей:

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

в массовых долях – $\varphi_m = \frac{100}{Y+100}$, [масс.д.]; (4)

Максимальное содержание дисперсных частиц можно также определить по известной массе (m_n), плотности (ρ_n) дисперсного наполнителя и олигомера ($m_{ол}$ и $\rho_{ол}$) по формулам:

в объемных долях – $\varphi_m = \frac{m_n/\rho_n}{m_n/\rho_n + m_{ол}/\rho_{ол}}$ [об. д.]; (5)

в массовых долях – $\varphi_m = \frac{m_n}{m_n + m_{ол}}$ [масс. д.]; (6)

Аналогично были рассчитаны значения параметра φ_m по маслосемкости (X) для исследуемых наполнителей на основе диоксида кремния с разным диаметром частиц.

В таблице 1 представлены сводные данные по значениям параметра φ_m , определенные по разным методикам: олигомероемкости, маслосемкости, кривой уплотнения и насыпной плотности для различных дисперсных наполнителей на основе диоксида кремния (SiO_2).

Значения максимального содержания дисперсного наполнителя φ_m в ДНПКМ для крупных частиц (250 мкм), полученные по насыпной плотности, кривой уплотнения, масло- и олигомероемкости, практически не различаются ($\varphi_m \approx 0,62$ об.д.), однако при использовании низковязкого льняного масла наблюдается стекание жидкости с поверхности гладких стеклянных сфер марки МСП-250, что приводит к уменьшению значения параметра φ_m по маслосемкости с 0,62 до 0,55 об.д. Представленные данные хорошо коррелируют с теоретической кубической упаковкой шарообразных частиц – 0,64 об.д.

С уменьшением размера дисперсных частиц (менее 50 мкм) значение олигомероемкости и маслосемкости возрастает, а параметра φ_m – снижается до ~0,15 об.д. (для наночастиц), что связано с увеличением поверхности частиц и формированием граничного слоя определенных размеров.

Для макро- (от 10 до 50 мкм) и микрочастиц (от 3 до 10 мкм) значения параметра φ_m , определенные по олигомероемкости, маслосемкости и кривой уплотнения, практически не отличаются друг от друга (не более ~10%), что позволяет судить о разрушении арочных структур и агломератов из исходных частиц наполнителя при проведении эксперимента данным методом и использовании различных рабочих жидкостей.

В случае наночастиц с размерами менее 100 нм наблюдается резкий рост удельной поверхности наполнителя, увеличение олигомероемкости и маслосемкости, снижение параметра φ_m до ~0,15 об.д., причем значения параметра φ_m по олигомероемкости, маслосемкости и кривой уплотнения практически не различаются.

Значения максимального содержания дисперсного наполнителя, определенные по насыпной плотности для макро-, микро- и наночастиц, не коррелируют с данными, полученными другими методами (таблица 1). Расхождение связано с образованием арочных структур и агломератов из частиц наполнителя, что не позволяет получать достоверные значения параметра φ_m .

Из полученных данных следует, что метод определения параметра φ_m по насыпной плотности практически нельзя использовать для частиц с размером менее ~50 мкм.

Анализ обобщенных данных, приведенных в таблице 1 и на рис. 1 и 2, позволяет представить зависимость параметра φ_m , определенного по масло- и олигомероемкости для исследованных

наполнителей на основе диоксида кремния с разными размерами частиц от параметров X и Y (рис. 3), в следующем виде:

$$\varphi_m = 0,85 \cdot \exp(-X/45) + 0,15; \quad (7)$$

$$\varphi_m = 0,75 \cdot \exp(-Y/60) + 0,15. \quad (8)$$

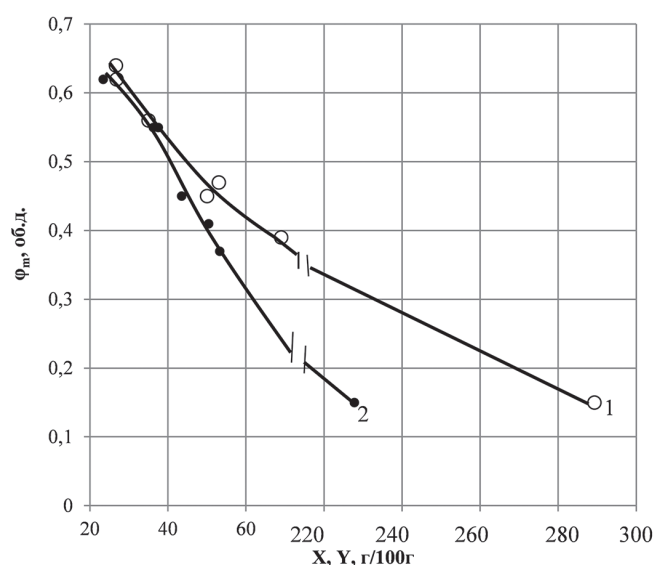


Рис. 3. Зависимость параметра φ_m для дисперсных наполнителей на основе диоксида кремния с разным размером частиц от значения олигомероемкости (1) и маслосемкости (2).

Следует отметить, что значения параметра φ_m , определенные по маслосемкости и олигомероемкости, практически для всех дисперсных наполнителей совпадают, что позволяет рекомендовать методику по олигомероемкости к практическому применению.

Таким образом, по олигомероемкости, как и по маслосемкости, можно получить надежные результаты по значению максимального содержания дисперсного наполнителя в ДНПКМ, в том числе и для крупных частиц с гладкой поверхностью, с наименьшими временными и материальными затратами.

На рис. 4 приведены экспериментальные зависимости олигомероемкости (Y), маслосемкости (X) и параметра φ_m для дисперсных наполнителей на основе диоксида кремния от диаметра частиц.

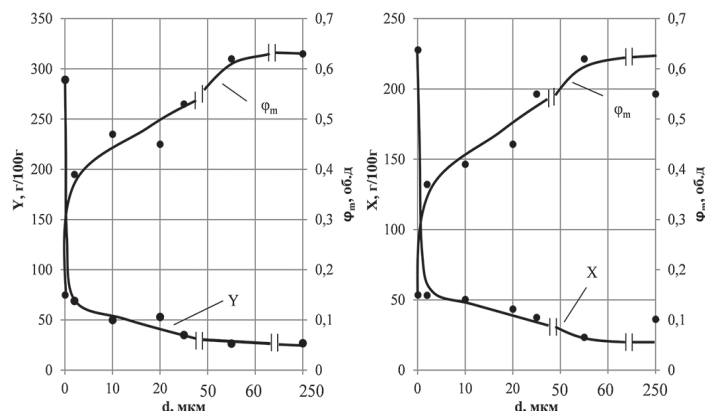


Рис. 4. Зависимость олигомероемкости Y (а), маслосемкости X (б) и параметра φ_m для дисперсных наполнителей на основе диоксида кремния от диаметра частиц.

Таблица 1. Значения параметра φ_m для дисперсных наполнителей, полученные по разным методикам, включая олигомероемкость и маслосемкость.

Наполнитель	Размер частиц, мкм	$\rho_{нас}$, г/см ³	$\rho_{ист}$, г/см ³	Значение параметра φ_m (об.д.), определенное по различным методикам			
				$\rho_{нас}$	кривая уплотнения	маслосемкость	олигомероемкость
МСП-250	250	1,47	2,45	0,62	0,62	0,55*	0,62
МСП-55	55	1,37	2,45	0,56	0,61	0,62*	0,63
Кварц А	25	1,23	2,65	0,46	0,54	0,55	0,56
Кварц 20	20	0,89	2,65	0,46	0,50	0,51	0,51
Кварц 10	10	0,73	2,65	0,28	0,43	0,41	0,47
SIKRON SF800	2	0,42	2,65	0,16	0,40	0,37	0,39
BC-50	50 нм	0,23	2,30	0,10	0,16	0,15	0,15

* Примечание: наблюдается стекание льняного масла с крупных стеклянных частиц наполнителя.

Масло- и олигомероемкость для дисперсных наполнителей снижаются с увеличением размера частиц, а максимальное содержание дисперсного наполнителя (параметр φ_m) возрастает.

Основным преимуществом использования метода определения максимального содержания дисперсного наполнителя по олигомероемкости является возможность приблизить дисперсную систему к реальным условиям получения ДНПКМ и таким образом повысить надежность результатов. Использование олигомера в методике в качестве рабочей жидкости позволяет корректно определять значение параметра φ_m для дисперсных частиц практически с любой морфологией поверхности и размеров.

По значению максимального содержания дисперсного наполнителя можно рассчитать обобщенные и приведенные параметры дисперсной структуры ПКМ, провести их классификацию и связать свойства материала с типом и обобщенными и приведенными параметрами структуры.

Алгоритм проектирования ДНПКМ с разными типами структур по данным олигомероемкости дисперсных наполнителей

1. Значение олигомероемкости Y , г/100 г, определить экспериментально с использованием ГОСТ 21119.8-75 и установленного критерия (шар) для дисперсных наполнителей [5], в качестве рабочей жидкости выбрать низковязкий олигомер, например, эпоксидный олигомер марки DER-330:

$$Y = \frac{\rho_{ол} V}{m_n} \cdot 100 = \frac{m_{ол}}{m_n} \cdot 100, \text{ [г/100 г]} \quad (9)$$

где $\rho_{ол}$ – плотность олигомера, г/см³; V – объем олигомера, см³; $m_{ол}$ – масса олигомера, г; m_n – масса наполнителя, г.

2. По значениям олигомероемкости (Y) рассчитать параметр φ_m для дисперсного наполнителя в объемных и массовых долях по соответствующим формулам:

$$\varphi_m = \frac{100 \cdot \rho_{ол}}{Y \cdot \rho_n + 100 \cdot \rho_{ол}} \quad [\text{об. д.}], \quad (10)$$

$$\varphi_m = \frac{100}{Y + 100} \quad [\text{масс. д.}] \quad (11)$$

По полученному значению параметра φ_m (об.д.) рассчитать обобщенные (Θ , B) и приведенные (Θ/B , Θ/S_n) параметры структуры и составы ДНПКМ, а также определить, согласно классификации, типы дисперсной структуры (РС, ННС, СНС-1, СНС-2 и ВНС) с реальным наполнителем на основе практически любой полимерной матрицы [4].

Выводы

В статье предлагается методика определения максимального содержания дисперсных частиц (параметр φ_m) в ДНПКМ по олигомероемкости, основанная на ГОСТ 21119.8 – 75, с установленным критерием – формирование шара. В качестве рабочей жидкости предложено использовать низковязкие олигомеры, например, эпоксидный олигомер марки DER-330 (вязкость до ~5 Па·с).

Получены экспериментальные данные по олигомероемкости (Y , г/100 г) и максимальному содержанию (параметр φ_m , об. д.) дисперсных наполнителей в ДНПКМ на основе диоксида кремния с частицами разного размера от 50 нм до 250 мкм.

Проведен сравнительный анализ значений параметра φ_m , полученных по олигомероемкости и маслосоемкости, на примере дисперсных наполнителей одной природы (диоксид кремния) и разных размеров частиц.

Установлены зависимости олигомероемкости и маслосоемкости от размера и удельной поверхности частиц наполнителей на основе диоксида кремния, а также предложены уравнения для расчета параметра φ_m как функции масло- и олигомероемкости дисперсных частиц.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП РТУ МИРЭА при поддержке Минобрнауки России.

Литература

1. Технологии получения полимерных композиционных материалов на основе термопластичной матрицы (обзор)/А.Е. Сорокин, В.А. Сагомонова, А.П. Петрова, Л.В. Соловьяничик. – М.: Труды ВИАМ. – 2021. – №3 (97).
2. Влияние состава и структуры на механические свойства перспективных эластомерных композитов с минеральными наполнителями на основе диоксида кремния и углерода: механика композиционных материалов и конструкций, сложных и гетерогенных сред / Корнев Ю.В., Валиев Х.Х., Власов А.Н., Карнет Ю.Н., Семенов Н.А. – Москва, 2021. – С. 70–76.
3. Валуйских Я.Е. Наполненные композиционные материалы на основе эпоксидной смолы //Международная научно-техническая конференция молодых ученых. – 2020. – С. 7047–7051.
4. Simonov-Emelyanov I.D., Kharlamova K.I. Filler Particle Size and Packaging and Compositions of Filled Polymer Composites with Different Types of Structures and Properties. 2020. Vol. 54, №6. P. 1290–1296.
5. Нгуен Ч.Н., Саньярова М.В., Симонов-Емельянов И.Д. Расчет составов дисперсных наполненных полимерных композиционных материалов с разной структурой // Тонкие химические технологии. 2020. Т. 15, № 1. С. 62–66.
6. Де Жен П. Идеи скейлинга в физике полимеров. – М.: Мир. 1982, – с. 368.
7. Шкловский Б.И. / Теория протекания и проводимость сильно неоднородных сред // Успехи физических наук. – 1975. – Т. 117. – Вып. 3, С. 401.
8. Кац Г.С., Милевски Д.В. Наполнители для полимерных композиционных материалов (справочное пособие). М.: Химия, 1981, 736 с.
9. Брок Т., Гротеклиус М., Мишке П. Европейское руководство по лакокрасочным материалам и покрытиям. М.: Пейнт-Медиа, 2004, 548 с.
10. Симонов-Емельянов И.Д., Харламова К.И., Дергунова Е.Р. Маслосоемкость дисперсных порошков и определение максимального содержания наполнителей в полимерных композиционных материалах. – Клеи. Герметики. Технологии. 2022, №3, С.18–24.
11. Брок Т., Гротеклиус М., Мишке П. Европейское руководство по лакокрасочным материалам и покрытиям. М.: Пейнт-Медиа, 2004, 548 с.