

Деформирующиеся дисперсные частицы, расчет составов и технология получения высоконаполненных полимерных композиционных материалов

Deformable dispersed particles, calculation of compositions and technology for obtaining highly filled polymer composite materials

Ч.Н. НГУЕН, А.А. ПЫХТИН, И.Д. СИМОНОВ-ЕМЕЛЬЯНОВ

CH.N. NGUYEN, A.A. PIHTIN, I.D. SIMONOV-EMEL'YANOV

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

nanocntpolimer@gmail.com

В статье на примере деформирующихся под давлением частиц порошка рисовой соломы (ПРС) рассмотрены основные методы определения максимального содержания дисперсной фазы и проектирование составов полимерных композиционных материалов (ПКМ) с разными типами дисперсной структуры.

Показано, что разные методы определения максимального содержания ПРС в ПКМ позволяют получать данные об упаковке и внутренней пористости частиц ПРС.

Установлено, что дисперсные частицы из ПРС под давлением деформируются, и при давлении ~500 МПа их плотность практически достигает значения истинной плотности вещества (~1,55 г/см³).

Максимальное содержание ПРС с деформируемыми частицами в дисперсных ПКМ может достигать ~95 об.%, что существенно расширяет возможности полимерного материаловедения и позволяет практически решить экологическую проблему использования отходов сельского хозяйства в виде рисовой соломы.

Ключевые слова: порошок рисовой соломы, деформирующийся наполнитель, полимерные композиционные материалы, кривая уплотнения, маслосмкость, метод трех концентраций

The main methods for determining the maximum content of the dispersed phase and designing the compositions of polymer composite materials (PCM) with different types of dispersed structure are considered on the example of rice straw powder (RSP) particles deforming under pressure.

It is shown that different methods for determining the maximum content of RSP in PCM make it possible to obtain data on the packing and internal porosity of RSP particles.

It has been established that dispersed RSP particles deform under pressure, and at a pressure of ~500 MPa their density almost reaches the value of the true density of the substance (~1.55 g/cm³).

The maximum content of RSP with deformable particles in dispersed PCM can reach ~95 vol.%, which significantly expands the possibilities of polymer materials science and makes it possible to practically solve the environmental problem of using agricultural waste in the form of rice straw.

Keywords: rice straw powder, deformable filler, polymer composite materials, compaction curve, oil absorption, three-concentration method

DOI: 10.35164/0554-2901-2022-5-6-39-44

Дисперсно-наполненные полимерные композиционные материалы (ДНПКМ) наиболее широко применяются для получения изделий, деталей и элементов конструкций в автомобильной, авиационной, судостроительной, медицинской, машиностроительной и других отраслях.

В качестве наполнителей для создания ДНПКМ полимеров можно использовать практически все материалы после придания им заданной формы, размеров и структуры. Порошковые дисперсные наполнители для ДНПКМ характеризуются различной природой, формой, размером, удельной поверхностью и пористостью частиц, а также комплексом физико-химических, физико-механических, тепло- и электрофизических и других специальных характеристик [1].

Важной характеристикой для создания ДНПКМ с разным типом дисперсной структуры (разбавленная – РС, низко-наполненная – ННС, средне-наполненная – СНС и высоконаполненная – ВНС) является максимальная упаковка дисперсных частиц (коэффициент упаковки – $k_{уп}$) и их максимальная доля наполнителя в ДНПКМ (параметр φ_m). Упаковка частиц и их φ_m зависит от формы, размера, модуля упругости и способности к деформации [2].

Классификация ДНПКМ по структурному принципу (РС, ННС, СНС и ВНС) была проведена по значению обобщенного параметра Θ (доля полимерной матрицы для формирования прослоек между

дисперсными частицами наполнителя, об.д.), который можно рассчитать только при известных значениях параметра φ_m для реального наполнителя.

Параметр φ_m для дисперсных наполнителей определяют по известным методикам, и его значение учитывает форму, размер, состояние поверхности и упаковку частиц в объеме [3].

При создании ДНПКМ можно использовать жесткие (высокомодульные) непористые наполнители, которые не изменяют своих геометрических размеров (не деформируются) в технологических процессах формования под давлением, и для них параметр φ_m достигает своего предела, который можно определить экспериментально по значению насыпной плотности, кривой уплотнения или маслосмкости [3].

Построение структуры ДНПКМ для таких систем характеризуется критической точкой – максимальное содержание наполнителя в данной полимерной матрице (параметр φ_m), от которой можно построить любую дисперсную структуру при уменьшении содержания дисперсного наполнителя (φ_n) практически до минимального значения (φ_{min}) в интервале $\varphi_{min} \leq \varphi_n \leq \varphi_m$.

Для наполнителей с низким модулем упругости, способных деформироваться под давлением при разных температурах в технологическом процессе формования, параметр φ_m зависит от давления,

а частицы способны изменять свою форму, размеры, пористость, и при этом параметр $\varphi_m \rightarrow 1,0$ об.д. [3]. Известно, что параметр φ_m с уменьшением размера частиц от 50 мкм (крупные частицы) до 100 нм (наночастицы) снижается с $\sim 0,64$ до $\sim 0,20$ об.д., а с изменением формы частиц от шара (коэффициент формы $k_e = 2,5$) до эллипса с отношением $l/d = 10$ ($k_e \approx 6$) – с $\sim 0,64$ до $\sim 0,40$ об. д..

Однако это условие не выполняется для ДНПКМ с деформируемыми частицами, у которых параметр φ_m зависит от давления и их деформации под давлением.

Частицы деформирующегося наполнителя существенно расширяют возможности при создании ДНПКМ, причем содержание дисперсного наполнителя может достигать 90–95 об.%.

Наибольшее распространение для создания ДНПКМ получили частицы резиновой крошки, древесины и т.д., которые деформируются под давлением.

В настоящее время во Вьетнаме отходы сельскохозяйственного производства в виде рисовой соломы загрязняют окружающую среду, а ее сжигание можно считать неэффективным. Основная экологическая задача – как превратить отходы в целевой продукт, снизить нагрузку на природу и добиться прибыли для фермеров – является весьма актуальной для решения проблем сельского производства и использования отходов [4–7].

Анализ проблемы утилизации отходов в виде соломы разной природы показал, что наиболее рациональным является получение органических дисперсных порошков с последующим их использованием для получения полимерных композиционных материалов, мульчирования почвы, добавок в кормовые смеси и т.д.

На первом этапе работы была усовершенствована конструкция ножевой дробилки по измельчению рисовой соломы [8], а также технология получения органических порошков разной дисперсности из отходов сельского хозяйства [9, 10].

Для измельчения рисовой соломы использовали установку марки FQ30 (компания «Туан Ту», Вьетнам), основные параметры которой приведены в таблице 1.

Таблица 1. Параметры измельчительной установки марки FQ30.

Параметры	Единица измерения	Значения
Мощность двигателя	кВт	3
Рабочее напряжение	В	220
Число оборотов ротора	об/мин	2800
Габаритные размеры	мм	750×450×1060
Масса	кг	60
Диаметр сит	мм	2; 5; 10
Производительность	кг/ч	50

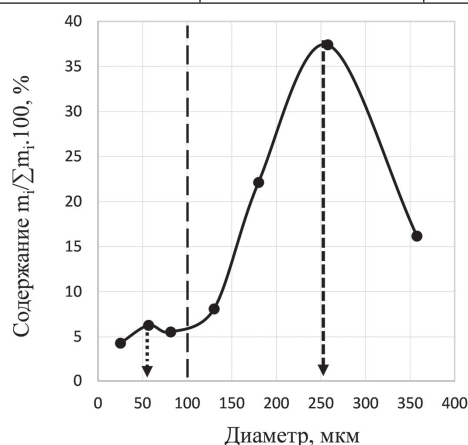


Рис. 1. Дифференциальная кривая распределения частиц исходной фракции ПРС по размерам.

Процесс получения дисперсных органических порошков из соломы разной природы включает две основные стадии:

- первая стадия – сушка соломы при температуре окружающей среды 30–40°C;
- вторая стадия – измельчение соломы на установке марки FQ30 до заданного размера дисперсных частиц.

Для изменения размера частиц специально регулируют расстояние между режущими ножами и устанавливают сита с разными размерами ячеек.

В данной статье для исследования использовали порошок из рисовой соломы (ПРС), полученный с помощью сита размером ~ 2 мм.

На установке для измельчения была получена из рисовой соломы исходная фракция с бимодальным распределением частиц по фракциям: фракция со средним диаметром ~ 50 мкм и с 250 мкм (рис. 1).

Методом рассева (ГОСТ 24236-80) на стандартных ситах получали отдельные фракции ПРС с разными диаметрами частиц: крупные с диаметром $100 \text{ мкм} \leq d \leq 350 \text{ мкм}$ и макрочастицы с диаметром менее 50 мкм и 100 мкм.

Исходную фракцию ПРС с помощью сит разделили на три основные фракции:

- крупные частицы – фракция с диаметром $200 \leq d \leq 315 \text{ мкм}$ и $d_{cp} = 260 \text{ мкм}$;
- крупные частицы – фракция с диаметром $100 \leq d \leq 160 \text{ мкм}$ и $d_{cp} = 130 \text{ мкм}$;
- макрочастицы – фракция с диаметром $d \leq 100 \text{ мкм}$ и $d_{cp} \approx 50 \text{ мкм}$.

Из фракции ПРС с диаметром частиц менее 100 мкм выделили с помощью набора сит фракцию с минимальным размером частиц с $d \leq 63 \text{ мкм}$ и $d_{cp} \approx 50 \text{ мкм}$.

Размеры частиц ПРС для фракции с диаметром менее 63 мкм определяли методом лазерной дифракции на приборе Mastersizer 3000 (Malvern Instruments Ltd., Великобритания).

На рис. 2 приведены дифференциальные кривые распределения частиц по размерам для фракции с $d_{cp} < 100 \text{ мкм}$ и $d_{cp} < 63 \text{ мкм}$.

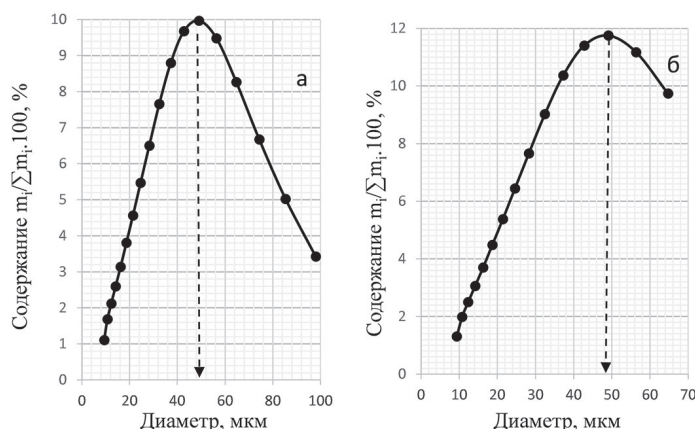


Рис. 2. Дифференциальные кривые распределения частиц ПРС по размерам для фракций $d < 100 \text{ мкм}$ (а) и $d < 63 \text{ мкм}$ (б).

На установке марки FQ30 удается получить частицы ПРС размером до ~ 2 – 3 мкм , однако содержание этих фракций не превышает $\sim 1\%$.

Для построения структуры ДНПКМ с частицами ПРС определяли их основные характеристики различными методами.

По химическому составу ПРС и плотности отдельных элементов можно рассчитать истинную плотность вещества рисовой соломы (РС).

РС содержит: 49,06 масс.% целлюлозы с плотностью $\rho_{ц} = 1,5 \text{ г/см}^3$; 21,54 масс.% лигнина с плотностью $\rho_{л} = 1,3 \text{ г/см}^3$; 14,63 масс.% гемицеллюлозы с плотностью $\rho_{гц} = 1,52 \text{ г/см}^3$ и 14,76 масс.% диоксида кремния с плотностью $\rho_{SiO_2} = 2,65 \text{ г/см}^3$. Расчетное значение истинной плотности частиц РС составляет – $\rho_{PC} = 1,55 \text{ г/см}^3$. Однако следует учитывать, что полученные частицы ПРС характеризуются внутренней (открытой и закрытой) пористостью ($P_{вн}$).

Значение параметра φ_m для всех фракций ПРС определяли четырьмя основными методами [9]:

- по насыпной плотности (ГОСТ 8735-88) $\varphi_m = \rho_{нас}/\rho_{PC}$;
- по маслосемкости [ГОСТ 21119.8-75];
- по пористости ДНПКМ на основе термопластичной матрицы (метод трех концентраций);
- по кривой уплотнения ПРС под давлением.

В таблице 2 приведены значения параметра φ_m и общей пористости частиц ($P_{общ}$) в объеме для ПРС разных фракций, которые определяли по насыпной плотности ($\rho_{нас}$) и плотности рисовой соломы $\rho_{PC} = 1,55 \text{ г/см}^3$. В этом случае насыпная плотность учитывает внутреннюю пористость частиц ($P_{вн}$) рисовой соломы.

Маслосемкость (X) ПРС определяли с использованием ГОСТ 21119.8-75 (ИСО 787-5-80), а в качестве критерия – получение шара из частиц при добавлении льняного масла к пробе ПРС [9]. Льняное масло хорошо смачивает ПРС и проникает во внутренние поры частиц.

Таблица 2. Значение параметра φ_m и $L_{\text{общ}}$ для ПРС разных фракций по насыпной плотности.

Фракция ПРС с диаметром частиц $d_{\text{ср}}$, мкм	$\rho_{\text{нас}}$, г/см ³	φ_m , об.д.	$L_{\text{общ}}$, %
50	0,24	0,16	84
130	0,22	0,14	86
260	0,28	0,18	82
Исходная фракция, 250	0,3	0,2	80

По полученным данным определяют объемный расход льняного масла (V_m) на навеску дисперсного наполнителя (m_n) и рассчитывают маслосемоткость [11] в граммах на 100 г дисперсного наполнителя по формуле:

$$X = \frac{\rho_m \cdot V_m}{m_n} \cdot 100, \quad (1)$$

где ρ_m – плотность льняного масла – 0,98 г/см³.

Значение параметра φ_m для ПРС в массовых и объемных единицах рассчитывали по экспериментальным данным по маслосемоткости [11] как:

$$\varphi_m = \frac{100}{X+100} [\text{масс. д}] \quad (2)$$

$$X = \frac{\rho_m \cdot V_m}{m_n} \cdot 100, \quad (3)$$

В таблице 3 приведены значения параметра φ_m для ПРС по маслосемоткости.

В данной работе для определения параметра φ_m для ПРС в качестве рабочей жидкости использовали также 40% водную дисперсию ПВА (Kiilto Profi D2, Россия), которая моделировала получение ДНПКМ на основе клея ПВА (таблица 3).

Для создания ДНПКМ с частицами ПРС необходимо иметь данные о параметре φ_m при использовании термопластичной полимерной матрицы, полученные методом трех концентраций по пористости композиционного материала.

В качестве полимерной матрицы выбрали сополимер на основе этилена и винилацетата (СЭВА) – Сэвилен марки 11306-75. Смешение исходных компонентов (Сэвилен + ПРС) проводили на вальцах при температуре 125°C, зазоре 2–3 мм и времени смешения 5 мин. Получены ДНПКМ с тремя разными концентрациями ПРС для частиц всех исследованных фракций, для которых пикнометрическим методом были определены значения плотности и рассчитана пористость.

На рис. 3 представлены результаты по определению параметра φ_m для ДНПКМ на основе ПРС и Сэвилена марки 11306-75 методом трех концентраций.

Для крупных частиц ПРС с диаметром 130 и 260 мкм параметр φ_m равен ~0,45 об.д., а для фракции с меньшим диаметром ~50 мкм, в исходной фракции наблюдается небольшое снижение φ_m – до 0,36 об.д. Превышение максимальных концентраций ПРС в ДНПКМ приводит к формированию пористой структуры ДНПКМ, как показано на рис. 3.

При получении на вальцах ДНПКМ с частицами ПРС расплав высоковязкой полимерной матрицы Сэвилена марки 11306-75 практически не проникает в поры внутренней структуры частиц, и в этом случае можно считать, что композиционный материал характеризуется внутренней пористой структурой, образованной порами самих дисперсных частиц.

При создании и для расчета составов ДНПКМ с деформируемыми частицами необходимо изучить кинетику уплотнения ПРС под давлением. Для пористых частиц ПРС изучали процесс уплотнения под давлением (P) на универсальной разрывной машине УМ-5А в режиме сжатия в глухой цилиндрической форме. Давление варьировали в пределах от 0,1 до 500 МПа, фиксировали высоту (h) заданной навески частиц в форме и рассчитывали изменение объема ($V_{\text{ПРС}}$), а также плотность (ρ_i) при известной массе ($m_{\text{ПРС}}$) от давления.

На рис. 4 приведена зависимость плотности ПРС и параметра φ_{mi} ($\rho_i/\rho_{\text{РС}}$) для исходной фракции от давления уплотнения. В этом случае для расчета правомерно использовать истинную плотность частиц рисовой соломы, так как в процессе уплотнения под давлением происходит деформирование частиц, и их $L_{\text{вн}} \rightarrow 0$, а плотность достигает своего максимального значения $\rho_{\text{РС}} \rightarrow 1,55$ г/см³.

Частицы ПРС под давлением уплотняются от значения насыпной плотности 0,3 г/см³ до практически истинной плотности рисовой соломы 1,55 г/см³. Так, при возрастании давления от 0,1 до 500 МПа плотность частиц ПРС увеличивается с 0,3 до 1,49 г/см³ (~5 раз), при этом остаточная пористость не превышает ~5%.

На кривой кинетики уплотнения пористых частиц ПРС под давлением можно выделить три характерных участка:

- участок I (начальный) – уплотнение при низких давлениях до $P \approx 20$ МПа – разрушение арочных структур и агрегатов (параметр $\varphi_{mi} \approx 0,45$ об. д.);

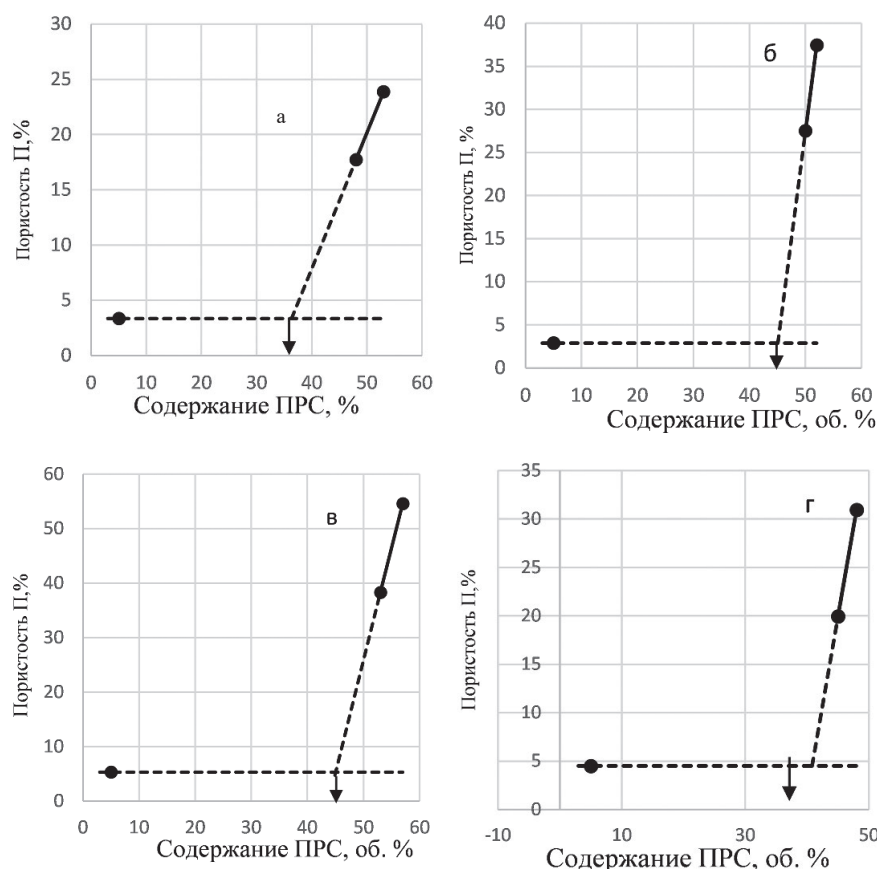


Рис. 3. Зависимость пористости (P) ДНПКМ на основе ПРС и Сэвилена 11306-75 от содержания ПРС для фракций с разными диаметрами частиц: а – 50 мкм, б – 130 мкм, в – 260 мкм и г – исходная фракция $d_{\text{ср}} = 250$ мкм.

- участок II (переходный) – уплотнение частиц ПРС при давлении от 20 до 125 МПа – деформация пористых частиц, уменьшение свободного объема между частицами;

- участок III (конечный) – уплотнение частиц ПРС под высоким давлением более 125 МПа (до 500 МПа) – деформация частиц и уплотнение за счет уменьшения внутренней пористости частиц до $P_{вн} \rightarrow 0$.

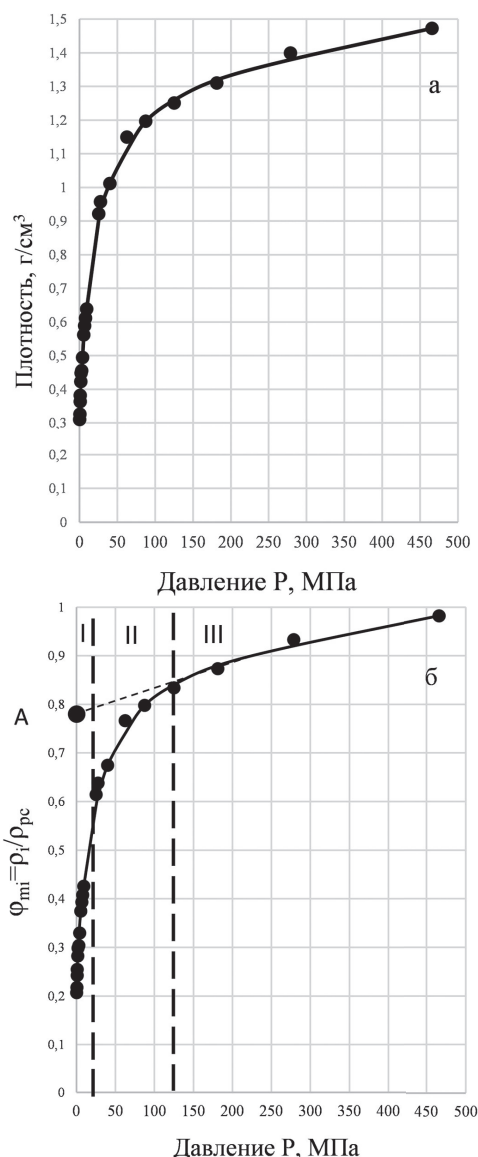


Рис. 4. Зависимость плотности ρ_i (а) и параметра $\phi_{mi} = \rho_i/\rho_{рс}$ (б) для ПРС исходной фракции от давления уплотнения. Расстояние от точки А до точки I в оси ординат – значения внутренней пористости. $P_{вн} \approx 22$ об. %.

Кинетику уплотнения ПРС под давлением (параметр ϕ_{mi}) для исходной фракции можно описать как:

$$\phi_{mi} = 0,26P^{0,24} \text{ об.д.} \quad (4)$$

На начальном участке I при повышении давления до ~ 20 МПа значение плотности увеличивается от насыпной ($0,3 \text{ г/см}^3$) до $0,6 \text{ г/см}^3$, и при этом давлении фиксируют параметр ϕ_m для частиц ПРС, рассматривая их как недеформирующиеся под давлением.

При повышении давления от 20 до 125 МПа (участок II) плотность ПРС и ϕ_{mi} возрастает ~ 2 раза (с $0,60$ до $1,25 \text{ г/см}^3$,

ϕ_{mi} – с $0,45$ до $0,82$ об.д.). На этом участке частицы начинают деформироваться и уплотняться, сохраняя свою внутреннюю пористость.

С увеличением давления со 125 до 500 МПа (участок III) плотность ПРС и ϕ_{mi} увеличивается в $\sim 1,2$ раза (с $1,25$ до $1,49 \text{ г/см}^3$, ϕ_{mi} – с $0,82$ до $0,95$ об.д.), а уплотнение происходит в результате уменьшения внутренней пористости частиц ПРС ($P_{вн} \rightarrow 0$).

Экстраполируя участок III кривой уплотнения ПРС на ось ординат можно оценить значение внутренней пористости частиц – $P_{вн} \sim 20\text{--}25\%$. Остаточная пористость частиц ПРС при 500 МПа составляет не более $\sim 5\%$.

Таким образом, внутренняя пористость частиц ПРС составляет $20\text{--}25\%$, а плотность пористых частиц из рисовой соломы соответственно $\sim 1,1 \text{ г/см}^3$.

Экспериментально установлено, что в воде крупные частицы ПРС плавают, а мелкие частицы тонут, вероятно, это связано с разрушением закрытых пор у мелких частиц.

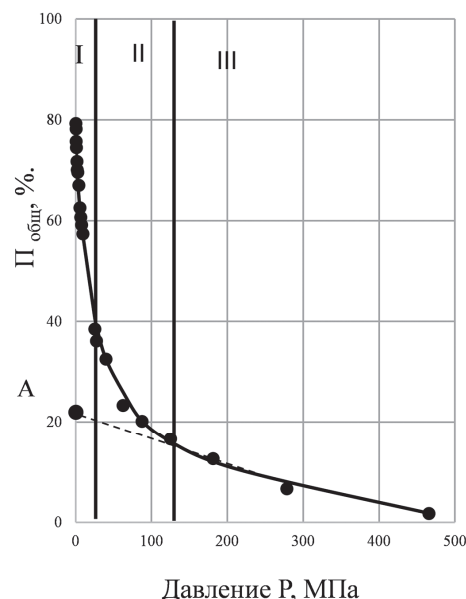


Рис. 5. Зависимость общей пористости ($\Pi_{общ}$) для исходной фракции ПРС от давления уплотнения. Расстояние от точки А до начала оси ординат – значения внутренней пористости. $P_{вн} \approx 22$ об. %.

При уплотнении частиц ПРС под давлением изменяется общая, внешняя и внутренняя пористость структуры (рис. 5), причем внешняя пористость для монолитного ДНПКМ заполняется только высоковязким полимерным связующим (матрицей), а внутренняя и внешняя – низковязкими олигомерами, растворами, полимерными дисперсиями и т.д.

Зависимость пористости ПРС при уплотнении под давлением для исходной фракции можно описать как:

$$\Pi_{общ.} = 100 - 26,3 \cdot P^{0,24} \% \quad (5)$$

Кинетику процесса уплотнения ПРС под давлением изучали для частиц разных размеров.

На рис. 6 приведены зависимости плотности (а), параметра $\phi_{mi} = \rho_i/\rho_{рс}$ (б) и общей пористости (в) для частиц ПРС с разным средним диаметром фракций от давления уплотнения.

Следует отметить, что фракции 2 и 3 с диаметром частиц $130\text{--}260 \text{ мкм}$ уплотняются практически одинаково, и отличие ($\sim 20\%$) наблюдается только для фракции с диаметром менее $\sim 50 \text{ мкм}$ (кривая 1).

Таблица 3. Значение параметра ϕ_m для ПРС разных фракций, определенное по различным методикам.

п/п	Средний диаметр частиц ПРС, мкм	Значение параметра ϕ_m (об.д.) для ПРС, определенное разными методами				
		по $\rho_{нас}$	по кривой уплотнения	по трем концентрациям	по маслоемкости	По дисперсии ПВА
1	50	0,16	0,35	0,36	0,28	0,25
2	130	0,14	0,4	0,45	0,29	0,26
3	260	0,18	0,50	0,45	0,29	0,28
4	250 (исходная фракция)	0,2	0,42	0,41	0,29	0,26
Общая пористость, %		80–86	50–65	55–64	71–72	72–75

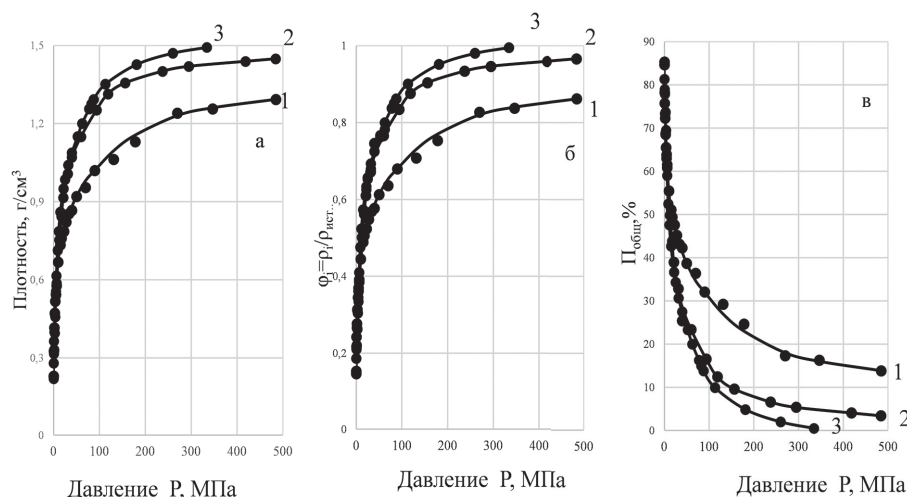


Рис. 6. Зависимость плотности (а), параметра $\varphi_{mi} = \rho_i / \rho_{ист}$ (б) и общей пористости $P_{общ}$ (в) для ПРС от давления уплотнения для частиц с разным диаметром: 1 – 50 мкм, 2 – 130 мкм и 3 – 260 мкм.

Ранее было установлено [3], что с уменьшением размера частиц процесс их уплотнения под давлением ухудшается, и параметр φ_m снижается с 0,64 об.д. для крупных частиц до 0,255 об.д. – для наночастиц.

Процесс уплотнения ПРС с разным размером частиц можно описать по изменению параметра φ_m и общей пористости ($P_{общ}$) в зависимости от давления:

- для крупных частиц с диаметром 130 и 260 мкм –

$$\varphi_{mi} = 0,26P^{0,24} \text{ об.д.} \quad (6)$$

$$P_{общ.} = 100 - 25,5 \cdot P^{0,26} \% \quad (7)$$

- для макрочастиц с диаметром 50 мкм –

$$\varphi_{mi} = 0,271P^{0,2} \text{ об.д.} \quad (8)$$

$$P_{общ.} = 100 - 27,1 \cdot P^{0,2} \% \quad (9)$$

В сводной таблице 3 приведены обобщенные данные по определению параметра φ_m и общей пористости ($P_{общ}$) для ПРС с частицами разных размеров.

Представленные в таблице 3 результаты по определению параметра φ_m и общей пористости для ПРС с разным размером пористых деформирующихся частиц разными методами существенно различаются. Это связано с наличием внутренней пористости частиц ($P_{вн}$), геометрией и структурой их поверхности, что в разной степени учитывается тем или иным методом испытания.

По данным таблицы 3 значение внутренней пористости частиц в зависимости от их размера можно оценить, и $P_{вн}$ составляет ~5–22%, что коррелирует с данными, полученными по кривой уплотнения для крупных частиц – $P_{вн} \approx 20\%$.

Анализ методов показал, что метод определения параметра φ_m по насыпной плотности для пористых частиц ПРС использовать нецелесообразно. Наиболее эффективными методами являются уплотнение под давлением и три концентрации.

Для построения структуры ДНПКМ с использованием олигомеров, способных проникать в пористую структуру дисперсных частиц ПРС, следует использовать метод маслосемкости или олигомеросемкости и т.д.

Универсальным методом для построения структур ДНПКМ с деформирующимися частицами наполнителя можно считать кривую уплотнения дисперсных порошков под давлением, по которой можно определить начальное значение параметра φ_m (при $P \approx 20$ МПа) и оценить внутреннюю пористость ($P_{вн}$) дисперсных частиц ПРС.

В этом случае с использованием кривой уплотнения можно проектировать составы ДНПКМ (до $\varphi_n \leq \varphi_m$) с разными типами дисперсной структуры (РС, ННС, СНС, ВНС) при параметре φ_m для недеформирующихся пористых частиц ПРС (P до 20 МПа) и формировать изделия при достаточно небольших давлениях.

Расчет составов ДНПКМ на основе ПРС с $\varphi_m \approx 0,45$ об.д. и разными типами дисперсной структуры на основе высоковязкой термопластичной полимерной матрицы приведены в таблице 4.

Содержание дисперсной фазы ПРС в ДНПКМ с разными типами структур (РС, ННС, СНС-1, СНС-2 и ВНС) рассчитывали как:

$$\varphi_{прс} = (1 - \Theta) \varphi_m \quad (10)$$

где Θ – доля полимерной матрицы для формирования прослоек между дисперсными частицами наполнителя, об.д.

Для проектирования составов ДНПКМ с пористыми частицами ПРС на основе олигомерных низковязких связующих (матриц) следует учитывать расход олигомера на заполнение внутренней пористой структуры частиц ($P_{вн}$).

При больших давлениях пористые частицы ПРС начинают деформироваться, и параметр φ_{mi} зависит от давления формирования – $\varphi_{mi} = f(P)$, и все монолитные высоконаполненные составы ДНПКМ можно получить только с учетом давления, согласно кривой уплотнения.

Монолитные составы ДНПКМ со структурой типа ВНС определяют по кривой уплотнения – $\varphi_{mi} = f(P \geq 20 \text{ МПа})$, где под кривой – содержание дисперсной фазы деформирующегося пористого наполнителя (φ_{mi}), а над кривой – содержание (φ_n) полимерной матрицы (связующего).

Таблица 4. Тип дисперсной структуры и составы ДНПКМ с недеформируемыми частицами ПРС при $\varphi_m \approx 0,45$ об.д.

№ п/п	Тип структуры	Обобщенный параметр Θ , об.д.	Содержание ПРС ($\varphi_{прс}$), об. д.
1	РС	< 0,90	< 0,05
2	ННС	0,9–0,75	0,05–0,11
3	СНС-1	0,75–0,45	0,11–0,25
4	СНС-1	0,6	0,18
5	СНС-2	0,45–0,20	0,25–0,36
6	ВНС	0,20–0,0	0,36–0,45

Максимально возможное содержание дисперсного деформирующегося пористого наполнителя ПРС может достигать ~95 об.%, однако в этом случае давление формирования достигает ~500 МПа, что на практике трудно достижимо в технологических процессах переработки и ограничено конструкцией прессов.

Как видно из приведенных результатов, деформирование дисперсных частиц ПРС под давлением существенно расширяет возможности получения высоконаполненных ДНПКМ с комплексом новых свойств.

По предлагаемому алгоритму аналогичные структуры композиционных материалов можно получать на различных матрицах (полимер, металл, керамика) с деформируемыми пористыми или непористыми частицами наполнителей другой природы.

Заключение

1. В работе представлено сравнение методов определения максимальной доли частиц ПРС в ДНПКМ в различных условиях.

2. Показано, что наиболее эффективными методами являются уплотнение под давлением и определение максимальной доли частиц ПРС в ДНПКМ по трем концентрациям.

3. Определены значения внутренней пористости частиц ПРС ($P_{вн}$ составляет ~5–22%) и установлена зависимость данного параметра от их размера.

4. Показано, что дисперсные частицы из ПРС под давлением деформируются при давлении ~500 МПа, и их плотность практически достигает значения истинной плотности вещества (~1,55 г/см³).

5. Экспериментально установлено, что максимальное содержание деформируемых частиц ПРС в дисперсных ПКМ может достигать до ~95 об.%, что существенно расширяет возможности полимерного материаловедения и позволяет практически решить экологическую проблему использования отходов сельского в виде рисовой соломы.

Литература

1. Polymer Science – Series D Volume 13, Issue 2, 1 April 2020, Pages 169–171. The Structure and Calculation of Compositions of Disperse-Filled Polymer Adhesives and Sealants in Mass and Volume Units(Article) Simonov-Emel'yanov, I.D. MIREA Russian Technological University, Moscow, 119454, Russian Federation/
2. Polymer Science – Series D Volume 13, Issue 3, 1 July 2020, Pages 265–269. Classification of Disperse-Filled Polymer Composite Materials on the Basis of Lattice Type and Structure Principle(Article). Simonov-Emel'yanov, I.D. MIREA – Russian Technological University, Moscow, 119454, Russian Federation
3. Нгуен Ч.Н., Саньярова М.В., Симонов-Емельянов И.Д. / Расчет составов дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов с разной структурой // Тонкие химические технологии. том 15, №1 2020 С. 62–66. DOI: 10.32362/2401-6593-2020-15-1-62-66.
4. Лам Т.В., Хунг Н.С., Зиен В.К., Булгаков Б.И., Баженова С.И., Александрова О.В. / Геополимерный бетон с использованием многотоннажных техногенных отходов // Строительство: наука и образование. Том 11. №3. С.17–37.
5. Нгия Н.Х., Зенитова Л.А., Зиен Л.К. / Комплексная переработка отходов рисового производства с одновременным получением диоксида кремния, лигнина и целлюлозы // Проблемы региональной экологии. 2019. №7, С. 5–11.
6. Логинов С.В., Масалевич А.И., Мешков С.А., Миславский Б.В. / Обзор способов и оборудования для утилизации отходов растениеводства. реализация низкотемпературного пиролиза и газификации в пилотной и мобильной установках // Известия СПбГТИ(ТУ) №55(81) 2020. С. 75–84
7. Горбунов Г.И., Расулов О.Р. / Проблемы рациональной утилизации рисовой соломы // Вестник МГСУ. №7. 2013. С. 106–113.
8. [Интернет-ресурс] Дробилка для соломы, сухое приготовление FQ30// <https://khomay.vn/may-nghien-rom-ra-fq30> [перевод с вьетнамского на русский].
9. Симонов-Емельянов И.Д., Харламова К.И. / Размер частиц наполнителя, упаковка и составы наполненных полимерных композитов с разным типом структуры и свойствами // Теоретические основы химической технологии. 2020, том 54, №6, С. 1–7. DOI:10.31857/S0040357120060214.
10. Симонов-Емельянов И.Д., Пыхтин А.А. / Кривая уплотнения порошкообразных наполнителей и расчет составов дисперсно-наполненных полимерных композитов с разной структурой и свойствами // Материаловедение. 2020, №6, С. 37–44. DOI: 10.310-44/1684-579X-2020-0-6-37-44/
11. ГОСТ 21119.8-75. Общие методы испытаний пигментов и наполнителей. Определение маслосемкости. Дата введения 1977-01-01.