

Формирование структуры и свойства высоконаполненных полимерных композиционных материалов с деформирующимся дисперсным наполнителем

Formation of the structure and properties of highly filled polymer composite materials with a deformable disperse filler

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

TH.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 работе рассматриваются основные закономерности структурообразования и получения высоконаполненных полимерных композиционных материалов на основе деформирующегося дисперсного наполнителя из рисовой соломы (отходы сельскохозяйственного производства) и дисперсии поливинилацетата (ПВА) в воде.

Установлено, что при использовании деформируемого наполнителя порошка рисовой соломы можно получать под высоким давлением (до ~230 МПа) прессования ДНПКМ с типом структуры ВНС и содержанием дисперсного наполнителя до ~90% по объему и с достаточно высоким уровнем физико-механических характеристик – прочность при сжатии ~104 МПа и модуль упругости ~ 3,0 ГПа, что открывает возможности для его широкого применения и получения изделий различного назначения из материалов «зеленой химии».

Ключевые слова: дисперсный наполнитель, композиционные полимерные материалы, поливинилацетат, физико-механические свойства

The paper discusses the main patterns of structure formation and the production of highly filled polymer composite materials based on a deformable particulate filler from rice straw (agricultural waste) and a dispersion of polyvinyl acetate (PVA) in water.

It has been established that when using a deformable filler of rice straw powder, it is possible to obtain under high pressure (up to ~230 MPa) pressing DFPCM with the highly-filled type of structure and the content of dispersed filler up to ~90% by volume. Such PCM has a sufficiently high level of physical and mechanical characteristics - compressive strength ~104 MPa and elastic modulus ~ 3.0 GPa, which opens up opportunities for its wide application and production of products for various purposes from "green chemistry" materials.

Keywords: dispersed filler, composite polymer materials, polyvinyl acetate, physical and mechanical properties

DOI: 10.35164/0554-2901-2023-1-2-3-6

Отходы сельскохозяйственной деятельности в виде рисовой соломы можно с успехом использовать для получения полимерных композиционных материалов (ПКМ) с ценным комплексом свойств.

Для решения экологической проблемы необходимо создавать дисперсно-наполненные ПКМ (ДНПКМ) с максимально возможным содержанием дисперсного наполнителя, полученного, например, из рисовой соломы [1–6]. Высоконаполненные полимерные композиционные материалы широко применяются, например, в строительстве – для тепло-, электро-, звукоизоляции и т.д. [7–10].

В основу создания ДНПКМ положены основные закономерности формирования различных типов дисперсных структур, которые согласно классификации можно разделить на: разбавленные (РС), низконаполненные (ННС), средненаполненные (СНС, до предела текучести – СНС-1, с пределом текучести – СНС-2) и высоконаполненные (ВНС) структуры [11].

Максимальную упаковку (параметр φ_m) порошка рисовой соломы (ПРС) с разным размером частиц определяли по кривой уплотнения порошка под давлением [1].

С увеличением давления от 25 до 475 МПа значение параметра φ_m возрастает с 0,45 до 0,98 об.д., так как частицы ПРС под давлением деформируются и перепрофилируются (рис. 1). Установлено, что частицы ПРС характеризуются внутренней пористостью ($P_{вн}$), которую можно оценить по данным уплотнения под давлением (точка А на рис. 1) – ~20–22%. Внутренняя пористость ПРС до давления формования ~100 МПа практически

не изменяется, остается постоянной и равной 20–22%. При увеличении давления от 100 до 475 МПа внутренняя пористость ПРС снижается с 20 до 2% в результате деформации частиц, что следует учитывать при создании ДНПКМ.

В результате уплотнения и деформирования ПРС под давлением формируются высоконаполненные системы (ВНС), структура и содержание наполнителя в которых зависит от давления формования (от 0,45 до 0,95 об.д.).

Таким образом, параметр φ_m и упаковка частиц ПРС отражает не только процесс перестройки структуры в результате перемещения и уплотнения пористых частиц, а также их деформирование и уменьшение внутренней пористости под давлением.

Анализ кривой уплотнения ПРС показывает, что для создания ДНПКМ с использованием ПРС можно применить два принципиально разных способа их получения. Первый, традиционный, способ заключается в создании полимерного композита, в котором частицы ПРС практически не деформируются, и параметр φ_m достигает ~0,45 об.д. при давлении 0–25 МПа и $P_{вн} = 20–22\%$. Алгоритм создания и получения таких ДНПКМ подробно рассмотрен в работе [1].

В настоящей работе рассматривается способ формирования высоконаполненной структуры (ВНС) при достаточно высоких давлениях формования (прессования), при которых частицы ПРС уплотняются и деформируются, а доля наполнителя возрастает с 0,45 до 0,90 об.д. при давлениях от 25 до 230 МПа с уменьшением $P_{вн}$.

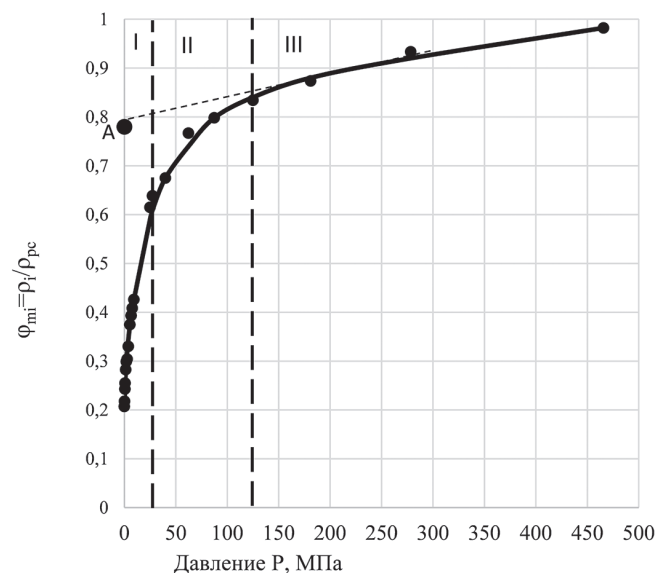


Рис. 1. Зависимость параметра ϕ_{mf} для ПРС исходной фракции со средним диаметром частиц $d_{ср} = 250$ мкм от давления уплотнения.

Представляло интерес изучить основные закономерности формирования структуры типа ВНС с разным содержанием деформирующегося наполнителя (ПРС) и оценить комплекс физико-механических характеристик ДНПКМ.

В этом случае формируется структура типа ВНС с параметром ϕ_m от 0,45 до 0,90 об.д., а монолитность и пористость ДНПКМ будет зависеть от величины давления, которое создается в процессе переработки и формования изделия различными методами. Учитывая высокие значения необходимого давления (от 25 до 230 МПа) для формования (рис. 1), можно предположить, что основными методами переработки таких ДНПКМ являются прессование под давлением, штранг-прессование, пресс-литье и плунжерная экструзия [7].

Особый интерес приобретает проектирование составов ДНПКМ с деформируемыми частицами наполнителей под давлением, у которых параметр ϕ_m в технологическом процессе получения и переработки под давлением может существенно меняться при увеличении давления, возрастая до предельных значений $\sim 0,90\text{--}0,98$ об.д.

Содержание наполнителя ПРС с разными типами структур ДНПКМ рассчитывали, как:

$$\phi_n = (1 - \theta)\phi_m, \text{ об.д.} \quad (1)$$

На рис. 2 представлена зависимость $\phi_n = f(\theta)$ для дисперсных систем с параметром $\phi_m = f(P)$.

Построение структуры в ДНПКМ с деформирующимся наполнителем ПРС происходит по двум разным механизмам: механизм 1 – до значения параметра $\phi_m \approx 0,45$ об.д. (область 1), при котором он практически не зависит от давления и обобщенный параметр θ уменьшается до $\rightarrow 0$; механизм 2 – параметр ϕ_m является функцией давления и возрастает с 0,45 до 0,90 об.д. при $P = 25\text{--}230$ МПа (область 2) согласно кривой уплотнения, при этом параметр θ равен нулю и уплотнение системы происходит в результате уменьшения значения обобщенного параметра $B_{\max} = 0,55$ (недоступная доля полимерной части для заполнения объема между частицами при $\theta = 0$ об.д. и $\phi_n = 0,5$ об.д.) от 0,55 об.д. до $\approx 0,10$ об.д. (рис. 2) и снижения $P_{вн}$ с 22 до 10%.

Таблица 1. Составы монолитных ДНПКМ с типом структуры ВНС и разным содержанием деформирующегося наполнителя ПРС, рассчитанные для разных давлений формования.

№ п/п	Давление формования, МПа	Содержание компонентов, об. д.			Содержание компонентов после удаления H_2O , об.д.		Плотность, г/см ³		Пористость ДНПКМ, %
		ПРС	ПВА	H_2O	ПРС	ПВА	$\rho_{км}$	$\rho_{экс}$	
1	25	0,35	0,23	0,42	0,60	0,40	1,41	1,38	2,35
2	50	0,45	0,19	0,35	0,70	0,30	1,45	1,42	1,90
3	60	0,52	0,17	0,31	0,75	0,25	1,46	1,44	1,70
4	90	0,60	0,15	0,25	0,80	0,20	1,48	1,46	1,35
5	150	0,67	0,12	0,21	0,85	0,15	1,50	1,49	0,95
6	230	0,76	0,08	0,15	0,90	0,10	1,52	1,51	0,66

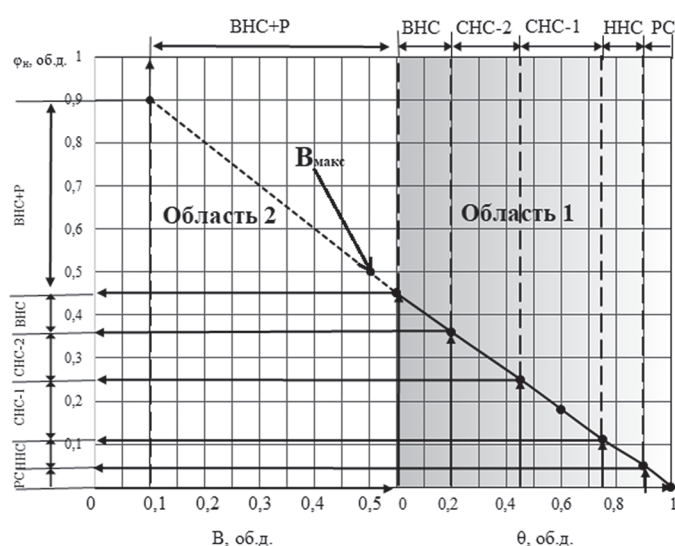


Рис. 2. Зависимость содержания деформирующегося под давлением ПРС в ДНПКМ с разными типами структур от обобщенного параметра B и θ при $\phi_n \approx f(P)$.

По механизму 1 можно получать ДНПКМ различных типов структур (РС, ННВ, СНС-1, СНС-2 и ВНС) по традиционной технологии с использованием процесса смешения исходных компонентов (полимер и деформирующийся наполнитель) и переработки различными методами (экструзия, литье под давлением, каландрование и т. д.).

По механизму 2 можно получить высоконаполненные системы (ВНС), содержание деформирующегося наполнителя и монолитность которых зависит от давления формования (P), согласно кривой уплотнения под давлением. Такие ДНПКМ практически не текут, и их получают в основном методами прессования под давлением, штранг-прессования и т.д.

Частицы ПРС, как установлено экспериментально, обладают внутренней пористостью ($P_{вн}$) $\sim 22\%$, а их начальная плотность составляет $1,21$ г/см³ (до $P \leq 100$ МПа). Начиная с давления ~ 125 МПа частицы уплотняются и значение $P_{вн}$ снижается до $\sim 10\%$ с повышением давления до $P \approx 230$ МПа. Дальнейшее повышение давления до ~ 500 МПа приводит к уменьшению внутренней пористости до $P_{вн} \rightarrow 0$, и плотность частиц ПРС достигает своего максимума – $1,55$ г/см³ (истинная плотность вещества).

При проектировании составов ДНПКМ и режимов их переработки необходимо учитывать, что внутренние поры частицы ($P_{вн}$) могут полностью или частично заполняться или не заполняться полимерным связующим (матрицей), и процесс пропитки зависит от давления получения материала или формования изделия.

Задача значительно упрощается при применении непористых частиц деформирующихся наполнителей, у которых $P_{вн} \approx 0$.

Необходимо также отметить, что при деформировании частиц накапливается упругая энергия, и снятие давления приводит к обратимой деформации, расширению системы и частичному восстановлению формы частиц, как, например, это наблюдается у резиновой крошки [12].

В качестве дисперсного наполнителя для создания ДНПКМ использовали исходную фракцию порошка рисовой соломы с диаметром частиц $d_{ср} \approx 250$ мкм и $P_{вн} = 22\%$, которые получали по разработанной ранее технологии смешения [1]. Для получения ДНПКМ применяли низковязкое полимерное связующее на

основе водной дисперсии винилацетата в воде, которое хорошо смачивает поверхность целлюлозы и может заполнять внутренние поры частиц ПРС.

По данным уплотнения частиц ПРС под давлением (рис. 1) были рассчитаны составы ДНПКМ с типом структуры ВНС и разным содержанием дисперсного наполнителя, которое можно достичь при различных давлениях формования.

Для проведения исследований использовали шесть различных составов ВНС с разным содержанием ПРС, которые достигаются при различных давлениях формования (таблица 1). Основные характеристики ПВА, используемые в работе: плотность $\rho_{\text{ПВА}} = 1,20 \text{ г/см}^3$, температура стеклования $T_{\text{ст}} = 28^\circ\text{C}$, температура плавления $T_{\text{пл}} = 70^\circ\text{C}$, температура деструкции $T_{\text{д}} = 170^\circ\text{C}$ [13], модуль упругости при растяжении $E_{\text{ПВА}} = 300 \text{ МПа}$ [14]. Плотность ПРС $\rho_{\text{ПРС}} = 1,21 \text{ г/см}^3$ (с учетом внутренней пористости), непористого ПРС – $\rho_{\text{ист.}} = 1,55 \text{ г/см}^3$ [1].

По кривой уплотнения (рис. 1) при $\phi_n \leq 0,8$ об.д. ($P \leq 90 \text{ МПа}$) внутренняя пористость ПРС $P_{\text{вн}} \approx 22\%$, тогда $\rho_{\text{ПРС}} (\phi_n \leq 0,8) = \rho_{\text{ист.}} (1 - P_{\text{вн}}) = 1,21 \text{ г/см}^3$; при $\phi_n = 0,85$ об.д. ($P = 150 \text{ МПа}$) внутренняя пористость ПРС составит $P_{\text{вн}} \approx 15\%$, тогда $\rho_{\text{ПРС}} (\phi_n = 0,85) = \rho_{\text{ист.}} (1 - P_{\text{вн}}) = 1,32 \text{ г/см}^3$; при $\phi_n = 0,90$ об.д. ($P = 230 \text{ МПа}$) внутренняя пористость ПРС $P_{\text{вн}} \approx 10 \text{ об.}\%$, тогда $\rho_{\text{ПРС}} (\phi_n = 0,90) = \rho_{\text{ист.}} (1 - P_{\text{вн}}) = 1,4 \text{ г/см}^3$.

ПРС вводили в водную дисперсию ПВА и тщательно перемешивали. Для удаления воды из состава связующего и получения порошка ПРС + ПВА полученные системы сушили в термощкафу при $T = 110^\circ\text{C}$ в течение двух часов до полного удаления влаги (до постоянной массы). Для распределения ПВА в наполненной системе проводили дополнительное смешение в смесителе типа Brabender при $T = 110^\circ\text{C}$ в течение 10 мин.

После дополнительного смешения получали порошок и для всех составов ДНПКМ определяли плотность и пористость. При расчете пористости ДНПКМ были получены отрицательные значения, что указывает на заполнение внутренних открытых пор ПРС расплавом ПВА при высоких температурах и давлениях формования ($\sim 110^\circ\text{C}$).

Образцы ДНПКМ из порошка ПРС+ПВА для определения прочности при сжатии по ГОСТ 4651-2014 получали в закрытой форме методом прессования при 100°C и давлениях: 25, 50, 60, 90, 150 и 230 МПа. Выбор давления прессования для разных составов ДНПКМ осуществляли согласно кривой уплотнения ПРС. Данные значения давлений являются необходимыми для получения монолитных составов ДНПКМ с минимальной пористостью (рис. 1). Охлаждение образцов до температуры 20°C проводили в глущой металлической форме под давлением.

Учитывая эффект заполнения пор расплавом ПВА, при расчете составов ДНПКМ можно не учитывать внутреннюю пористость частиц ПРС и их плотность принять равной $\sim 1,55 \text{ г/см}^3$. В таблице 1 приведены составы ДНПКМ с типом структуры ВНС при условии полного заполнения внутренних пор расплавом ПВА.

По завершении процесса изготовления таблетки и снятия давления происходит процесс обратимой деформации образца ДНПКМ, сопровождающийся увеличением высоты от 1,8 до 7% (при давлении прессования от 25 до 230 МПа соответственно).

Изменение высоты таблетки (Δh , %) после снятия давления и извлечения ее из формы рассчитывали, как:

$$\Delta h = \frac{h_2 - h_1}{h_1} \cdot 100\%$$

где: h_1 – высота таблетки под давлением, мм; h_2 – высота таблетки после снятия давления, мм

Однако обратимые деформации не оказывают существенного влияния на изменение структуры и конечную пористость образцов ДНПКМ.

Результаты исследований показали, что ПВА при температуре формования $T = 100^\circ\text{C}$ и при давлении 230 МПа практически полностью заполняет расплавом пространство внутренней пористости частиц ПРС.

Прочность при сжатии образцов ВНС с разным содержанием ПРС, полученных при заданных давлениях формования, определяли по ГОСТ 4651-2014 на универсальной испытательной машине ИИ140М «ТОЧПРИБОР-КБ» (Россия).

Результаты исследования комплекса физико-механических характеристик для образцов на основе ПВА + ПРС приведены в таблице 2.

Таблица 2. Характеристики ДНПКМ на основе ПВА + ПРС.

№ п/п	Состав, об.д.		Давление формования, МПа	P , %	$\sigma_{\text{сж}}$, МПа	$E_{\text{сж}}$, ГПа	$\varepsilon_{\text{сж}}$, %
	ПРС	ПВА					
1	0,60	0,40	25	2,35	48,75	1,83	18,82
2	0,70	0,30	50	1,94	64,76	2,29	14,72
3	0,75	0,25	60	1,54	70,87	2,56	12,35
4	0,80	0,20	90	1,35	82,74	2,8	10,96
5	0,85	0,15	150	0,83	94,29	2,87	10,46
6	0,90	0,10	230	0,66	103,7	3,05	10,16

Следует отметить, что с увеличением содержания дисперсного наполнителя (ПРС) в составе ДНПКМ с 0,60 до 0,90 об.д. наблюдается заметный рост физико-механических характеристик. Так, при увеличении давления с 25 до 230 МПа пористость ДНПКМ снижается с 2,35 до 0,66% при этом прочность при сжатии возрастает с 49 до 104 МПа, т.е. практически в ~ 2 раза, а модуль упругости – с 1,8 до 3,0 ГПа. Деформация ДНПКМ на основе ПРС + ПВА с типом структуры ВНС изменяется в пределах от 10 до 19%.

Таким образом, получены ДНПКМ на основе деформирующегося дисперсного наполнителя (ПРС) под высоким давлением формования с высокой прочностью и модулем упругости, в которых содержание дисперсной фазы может достигать $\sim 80\text{--}90\%$ по объему, что, несомненно, важно для утилизации отходов сельскохозяйственного производства.

Экологически чистые ДНПКМ на основе ПВА + ПРС отвечают всем параметрам «зеленой химии», биodeградируют и не загрязняют окружающую среду.

По своим физико-механическим характеристикам предлагаемые материалы могут с успехом заменить широко используемые полимерные термопласты.

Заключение

Впервые получены данные о влиянии состава и давления прессования на структуру, пористость и физико-механические характеристики ДНПКМ на основе термопластичного полимера ПВА и деформирующегося под давлением дисперсного наполнителя – порошка рисовой соломы (ПРС) из отходов сельского хозяйства.

Разработана технология создания ДНПКМ с деформирующимися частицами дисперсной фазы, характеризующейся внутренней пористостью частиц.

Показано, что при использовании деформируемого наполнителя ПРС можно получать под высоким давлением (до $\sim 230 \text{ МПа}$) прессования ДНПКМ с типом структуры ВНС, содержанием дисперсного наполнителя от 45 до $\sim 90\%$ по объему и высоким уровнем физико-механических характеристик – прочность при сжатии $\sim 104 \text{ МПа}$ и модуль упругости $\sim 3,0 \text{ ГПа}$, что открывает широкие возможности для применения и получения изделий различного назначения.

Литература

1. Нгуен Ч.Н., Пыхтин А.А., Симонов-Емельянов И.Д. / Дисперсные деформирующиеся частицы, расчет составов и технология получения высоконаполненных полимерных композиционных материалов. // Пластические массы. 2022. №5–6, С. 39–44.
2. Кузьмин А.М., Водяков В.Н. Производство термопластичных композиционных материалов на основе растительных отходов АПК // Инновационные технологии и оборудование. 2015. №1. С. 26–29.
3. Руденко Б.Д., Плотников С.М. Математическая модель прессования плит на основе измельченной соломы и термопласта // Вестник КрасГАУ. 2012. №5. С. 71–75.
4. Кузьмин А.М., Водяков В.Н., Котина Е.А. Модификация термопластичных композитов с растительным наполнителем – минеральными тонкодисперсными частицами // Вестник Казанского технологического университета. 2017. №2. С. 74–77.

5. Кузьмин А.М., Водяков В.Н. Влияние ориентации на физико-механические свойства термопластичных композитов с растительным наполнителем // Вестник Казанского технологического университета. 2017. №13. С. 58–60.
 6. Меняйло-Басистая И.А. Изучение процесса получения целлюлозосодержащих полуфабрикатов из тресты льна масличного // Вестник БГТУ. 2013. №2 (25). С. 37–41.
 7. Основы технологии переработки пластмасс: Учебник для вузов / С.В. Власов, Л.Б. Кандырин, В.Н. Кулезнев и др. – М.: Химия, 2004. – 600 с.
 8. Долинская Р.М., Прокопчук Н.Р. Использование резиновой крошки в качестве наполнителя термопластов (обзор) // Труды БГТУ. Серия 2: Химические технологии, биотехнология, геоэкология. 2022. №1 (253). С. 37–44.
 9. Старокадомский Д.С., Решетник М.Ю. Возможности самореставрации кариозных, воспалительных и травматических повреждений зубных и околозубных тканей, посредством порошковых композиций на основе диспергированных растительных фрагментов в смеси с нано-кремнезёмом и минеральными микро- и наночастицами, а также высоконаполненных эпоксидных полимерных композиций // Кронос: естественные и технические науки. 2022. №1 (39). С. 3–16.
 10. Долинская Р.М., Прокопчук Н.Р. Оценка эксплуатационной совместимости композиций на основе модельных смесей резиновая крошка – пластик // Труды БГТУ. Серия 2: Химические технологии, биотехнология, геоэкология. 2022. №1 (253). С. 48–53.
 11. 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.
 12. Yang M, Guo Z, Zhang W, Chen G and Zhang L (2020) Static and Dynamic Compressive Stress-Strain Behavior of Recycled Tire Crumb Rubber Mortar. Front. Mater. 7:552043. doi: 10.3389/fmats.2020.552043.
 13. Клей ПВА. <https://inlnk.ru/DB65Rd>. [дата обращения 26/06/2022].
 14. Geisari, N; Kalnins, M (2016). Poly (vinyl alcohol) – poly (vinyl acetate) composite films from water systems: formation, strength-deformation characteristics, fracture. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 111, 012009–. doi:10.1088/1757-899X/111/1/012009.
-