

## Физико-механические свойства полимерных материалов с разными типами структур на основе сэвилена и порошка рисовой соломы

### Physical and mechanical properties of polymer materials with different types of structures based on EVA and rice straw powder

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

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

«МИРЭА – Российский технологический университет» (Институт тонких химических технологий имени М. В. Ломоносова)  
“MIREA – Russian Technological University” (Institute of Fine Chemical Technologies named after M.V. Lomonosov)  
nanocntpolimer@gmail.com

В работе приведены результаты исследований зависимости физико-механических характеристик дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов (ДНПКМ) на основе сэвилена (СЭВА) марки 11306–075 и порошка из рисовой соломы с размером фракции  $\sim 250$  мкм (ПРС) от обобщенных параметров их структуры. Проведен расчет обобщенных параметров и классификация ДНПКМ по типу структур.

Показано, что при наполнении сэвилена марки 11306–075 частицами ПРС в зависимости от типа структуры прочность при растяжении ДНПКМ снижается  $\sim 2$  раза (с 9,4 до 4,51 МПа), деформация при растяжении – более чем в  $\sim 10$  раз (с 275 до 8%), и значение модуля упругости при растяжении возрастает  $\sim 18$  раз (с 42 до 750 МПа).

Для получения ДНПКМ на основе сэвилена, наполненного порошком рисовой соломы, с оптимальными физико-механическими свойствами рекомендуется вводить ПРС в концентрационном интервале от 0,18 до 0,45 об.д.

**Ключевые слова:** структура дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов, физико – механические свойства, сополимер этилена с винилацетатом (СЭВА), порошок рисовой соломы

The results of investigation of dependence of physical and mechanical characteristics of disperse-filled polymer composite materials (DFPCM) based on EVA grade 11306-075 and rice straw powder with particle size of  $\sim 250$  microns (RSP) on generalized parameters of their structure are presented. The calculation of the generalized parameters and the classification of DFPCM according to the type of structures were carried out.

It has been shown that when filling EVA grade 11306–075 with RSP particles, depending on the type of structure, the tensile strength of DFPCM decreases by  $\sim 2$  times (from 9.4 to 4.51 MPa), the tensile strain by more than  $\sim 10$  times (from 275 up to 8%), and the value of the tensile modulus increases by  $\sim 18$  times (from 42 to 750 MPa).

To obtain DFPCM based on EVA filled with rice straw powder with optimal physical and mechanical properties, it is recommended to introduce RSP in the concentration range from 0.18 to 0.45 vol.p.

**Keywords:** structure of particulate-filled polymer composite materials, physical and mechanical properties, ethylene-vinyl acetate copolymer (EVA), rice straw powder

DOI: 10.35164/0554-2901-2023-3-4-9-11

Дисперсно-наполненные полимерные композиционные материалы (ДНПКМ) получили широкое применение в различных областях современной полимерной промышленности [1–4].

Для повышения экологической безопасности и охраны окружающей среды переработка отходов сельского хозяйства в виде порошка рисовой соломы (ПРС) может успешно использоваться для получения дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов (ДНПКМ) с регулируемым комплексом свойств [5–9].

В работе [10] было показано, что на практике можно получать наполненные системы с различными типами дисперсной структуры: разбавленные (РС), низконаполненные (ННС), средненаполненные (СНС, до предела текучести – СНС-1 и с пределом текучести – СНС-2) и высоконаполненные (ВНС) системы.

В зависимости от максимальной упаковки частиц (параметр  $\phi_m$ ) содержание наполнителя в ДНПКМ с разными типами структур изменяется, что позволяет варьировать комплекс физико-механических свойств.

Следует учитывать, что дисперсный порошок рисовой соломы под давлением уплотняется, и параметр  $\phi_m$  возрастает до предельных значений 0,90–0,99. Это позволяет получать при высоких давлениях формования (более  $\sim 120$  МПа) высоконаполненные дисперсные полимерные материалы с содержанием наполнителя до  $\sim 90$  об.% [10], что практически решает вопрос об утилизации отходов сельского хозяйства. Однако такие высоконаполненные полимерные композиционные материалы не обладают текучестью,

и в процессах их переработки возникают значительные трудности, что существенно ограничивает номенклатуру изделий и области их применения.

Целью данной работы является исследование комплекса физико-механических характеристик для ДНПКМ с разными типами структур на основе сополимера этилена с винилацетатом и ПРС, полученных при достаточно низких давлениях (не более 25 МПа) и в условиях переработки, когда частицы ПРС не деформируются.

В качестве полимерной матрицы был выбран сополимер этилена с винилацетатом марки СЭВА 11306–075 (ПАО «Казаньоргсинтез», Россия) с массовой долей винилацетата  $\omega_{ВА} = 10–14$ , плотностью  $\rho_{СЭВА} = 0,93$  г/см<sup>3</sup>, температурой плавления  $T_{пл} = 80–95^\circ\text{C}$ , показателем текучести расплава ПТР = 5,0–10,0 г/10 мин, прочностью при растяжении  $\sim 9,4$  МПа, модулем упругости  $\sim 42$  МПа и относительным удлинением при разрыве  $\sim 275\%$ .

Порошок рисовой соломы, который был использован в данной работе, представлен фракцией со средним диаметром частиц  $d_{ср} \approx 250$  мкм и истинной плотностью частиц –  $\rho_{ПРС} = 1,50$  г/см<sup>3</sup>.

Для проектирования составов ДНПКМ с заданным типом структуры согласно кривой уплотнения ПРС определяли параметр  $\phi_m$ , который составил  $\phi_m = 0,45$  об.д. (не зависит от давления переработки, до  $\sim 25$  МПа).

Содержание ПРС в ДНПКМ с разными типами структур рассчитывали по формуле [10]:

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

где:  $\varphi_n$  – содержание ПРС в ДНПКМ, об.д.,  $\varphi_m = 0,45$  – максимальное содержание ПРС в ДНПКМ, об.д.,  $\theta$  – доля полимерной фазы-матрицы (связующее) для образования прослойки между частицами наполнителя.

Составы ДНПКМ на основе СЭВА+ПРС с разным типом дисперсной структуры приведены ниже: для РС с содержанием ПРС  $\varphi_n = 0,045$  об.д.; ННС с  $\varphi_n = 0,11$  об.д.; СНС-1 с  $\varphi_n = 0,18$  об.д.; СНС-2 с  $\varphi_n = 0,25$  об.д. и ВНС с  $\varphi_n = 0,36$  и  $0,4$  об.д.

В таблице 1 представлены данные по составам, обобщенным параметрам структуры, типам решеток и различными типами дисперсной структуры ДНПКМ на основе севилена и порошка рисовой соломы.

**Таблица 1. Параметры и тип структуры, составы и тип решетки ДНПКМ.**

№ п/п	Тип структуры ДНПКМ	Обобщенный параметр структуры $\theta$ , об.д.	Содержание ПРС ( $\varphi_n$ ), об.д.	Параметр решетки		Тип решетки
				Z	$k_{уп}$	
1	РС	0,90	0,045	$\leq 1$	$\leq 0,053$	ГР
2	ННС	0,75	0,11	2	0,11	БК
3	СНС-1	0,60	0,18	3	0,18	ТР
4	СНС-2	0,45	0,25	4	0,24	ТР
5	СНС-2	0,25	0,34	5	0,31	ТР
6	ВНС	0,20	0,36	6	0,37	КР
7	ВНС	0,11	0,4	6	0,37	КР

Согласно работам Шкловского и Де Жена [11, 12] при координационном числе (число касаний сфер)  $Z < 1$  и плотности упаковки  $k_{уп} < 0,053$  образуется структура ДНПКМ с гипотетической решеткой (ГР), при  $Z = 1-2$  и  $k_{уп} = 0,053-0,11$  формируется структура бесконечного кластера (БК), при  $Z = 2-3$  и  $k_{уп} = 0,11-0,18$  формируется переходная область от бесконечного кластера к первой тетраэдрической решетке (ТР). При дальнейшем увеличении содержания наполнителя соответствует  $Z = 3,4,5$  и  $k_{уп} = 0,18-0,24-0,31$  формируется структура ТР. При  $Z = 5-6$  и  $k_{уп} = 0,31-0,37$  формируется переходная область от ТР к кубической решетке (КР) и при дальнейшем увеличении содержания наполнителя соответствует  $Z = 6, 7, 8$  и  $k_{уп} = 0,37-0,45$  формируется кубическая решетка (простая, гранцентрированная, объемно-центрированная) [13].

Формирование разных типов структур должно привести к изменению комплекса физико-механических характеристик ДНПКМ. Ранее в работе [14] было показано, что увеличение содержания крупных частиц наполнителей в полимерных матрицах приводит к снижению прочностных характеристик.

Дисперсно-наполненные полимерные композиционные материалы на основе СЭВА 11306–075 с ПРС получали в смесителе Brabender при температуре  $160^\circ\text{C}$  в течение  $t = 10$  минут, с учетом термостабильности органического наполнителя.

Далее методом литья под давлением на машине Babyplast 610P Standard ф. Rambaldi Group (давление при выдержке  $P = 60$  МПа,  $T = 160^\circ\text{C}$ , время охлаждения  $t_{охл.} = 24$  с, время выдержки под давлением  $t_{в.} = 5$  с) были получены образцы для исследования физико-механических характеристик (лопатки тип I, ГОСТ11262–80) из ДНПКМ с разными типами структур на основе СЭВА + ПРС.

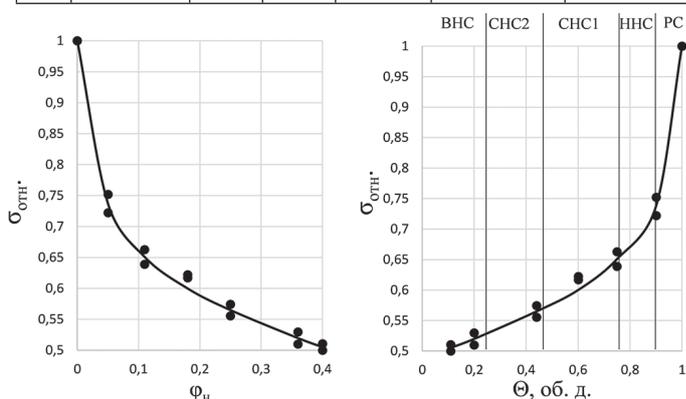
Прочность при растяжении полученных образцов ДНПКМ с разными типами структур и содержанием ПРС определяли в соответствии с ГОСТ 11262 на универсальной испытательной машине И1140М «ТОЧПРИБОР-КБ» (Россия).

Результаты определения комплекса физико-механических характеристик для образцов на основе СЭВА + ПРС разного состава и типа структуры приведены в таблице 2.

Результаты исследований прочности при растяжении ДНПКМ на основе СЭВА и порошка рисовой соломы (рис.1) представлены в виде традиционных зависимостей относительной прочности ( $\sigma_{отн} = \sigma_{ДНПКМ} / (\sigma_{СЭВА})$ ) от содержания ПРС, а также от обобщенного параметра структуры  $\theta$ . На рис. 1 приведены зависимости относительной прочности при растяжении от содержания ПРС (а) и от обобщенного параметра  $\theta$  (б).

**Таблица 2. Физико-механические характеристики образцов ДНПКМ на основе СЭВА + ПРС.**

№ п/п	Тип структуры ДНПКМ	Параметры структуры ДНПКМ		Прочность при растяжении $\sigma_{\text{макс}}$ , МПа	Относительное удлинение при разрыве $\varepsilon_r$ , %	Модуль упругости, E, МПа
		$\theta$ , об.д.	$\varphi_n$ , об.д.			
1	–	1	–	9,4	275	42
2	РС	0,9	0,05	7,15	210	64
3	ННС	0,75	0,11	6,23	110	112
4	СНС-1	0,6	0,18	5,75	28	176
5	СНС-2	0,44	0,25	5,40	18	283
6	ВНС	0,2	0,36	4,98	11	450
7	ВНС	0,11	0,4	4,80	8	750



**Рис. 1. Зависимость относительной прочности ( $\sigma_{отн}$ ) при растяжении ДНПКМ от содержания ПРС (а) и от обобщенного параметра структуры  $\theta$  (б).**

При введении 0,40 об. д. ПРС в СЭВА прочность при растяжении ДНПКМ снижается в ~2 раза с 9,4 до 4,5 МПа.

Ниже приведены данные по снижению прочности ДНПКМ на основе СЭВА +ПРС для разных типов структур:

- в разбавленных системах (РС) (гипотетическая решетка) с  $0,99 \geq \theta \geq 0,90$  об. д. ( $0,001 \leq \varphi_n \leq 0,045$  об.д.) прочность образцов ДНПКМ снижается ~ в 1,0–1,3 раза (с 9,4 до 7,15 МПа) по сравнению с СЭВА;
- в низко-наполненных системах ННС (бесконечный кластер) с  $0,90 \geq \theta \geq 0,75$  об.д. ( $0,045 \leq \varphi_n \leq 0,11$  об.д.) прочность образцов ДНПКМ уменьшается до ~6,23 МПа (~ в 1,3–1,5 раза);
- для средне-наполненных систем СНС (тетраэдрическая решетка) для СНС-1 (до предела текучести) с  $0,75 \geq \theta \geq 0,45$  об.д. ( $0,11 \leq \varphi_n \leq 0,25$  об.д.) снижается до ~ 5,4 МПа (~ в 1,75 раз) и СНС-2 с  $0,45 \geq \theta \geq 0,2$  об.д. ( $0,25 \leq \varphi_n \leq 0,36$  об. д.) снижается до 4,98 МПа (~ в 1,88 раз);
- для ВНС (кубическая решетка) с  $0,20 \geq \theta \geq 0,0$  об.д. ( $0,36 \leq \varphi_n \leq 0,45$  об.д.) прочность образцов ДНПКМ снижается в ~ 2 раза.

Значения прочности при растяжении ДНПКМ на основе СЭВА + ПРС для разных типов структур по своему уровню практически не уступают по прочности полиэтилену низкой плотности ( $\sigma_{\text{макс}} = 7-10$  МПа).

Одним из чувствительных параметров к введению дисперсных наполнителей в термопластичные матрицы с низким модулем упругости является деформация при растяжении. Результаты исследований относительного удлинения при разрыве для ДНПКМ на основе СЭВА +ПРС от содержания ПРС и обобщенного параметра  $\theta$  приведены на рис. 2.

На рис. 2 б можно выделить три характерные области: область 1-РС-СНС-1 ( $1,0 \geq \theta \geq 0,60$  об. д.), область 2 – СНС-1 – СНС-2 ( $0,60 \geq \theta \geq 0,40$  об.д.) и область 3 – СНС-2 – ВНС ( $0,40 \geq \theta \geq 0,11$  об.д.). В области 1 происходит разрушение ДНПКМ по пластическому механизму (снижение деформации с 275 до 28%), вторая

область является переходной от пластического к хрупкому механизму деформации, и в области 3 – хрупкое разрушение (деформация практически не изменяется и при  $\theta = 0,11$  составляет ~8%).

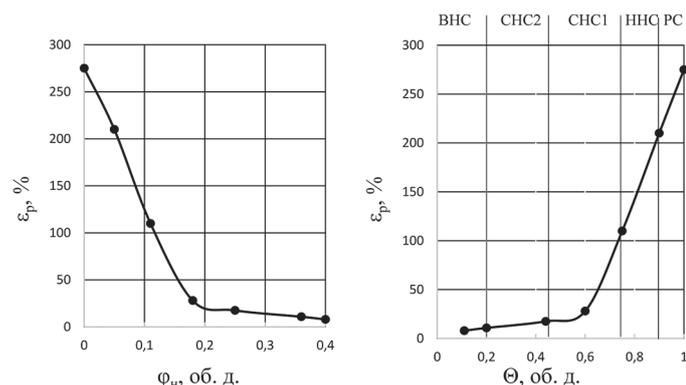


Рис. 2. Зависимость относительного удлинения при разрыве  $\epsilon_p$  образцов ДНПКМ на основе СЭВА+ПРС от содержания ПРС (а) и обобщенного параметра  $\theta$  (б).

Таким образом, показано, что введение крупных частиц ПРС приводит к уменьшению деформации ДНПКМ в ~10 раз, причем основное снижение достигается при значении  $\theta \leq 0,60$  (СНС-1) и в дальнейшем изменяется незначительно.

При снижении деформационной способности ДНПКМ происходит возрастание модуля упругости. Результаты исследований модуля упругости при растяжении для ДНПКМ на основе СЭВА + ПРС приведены в виде зависимости от содержания наполнителя (а) и от обобщенного параметра  $\theta$  (б) (рис. 3).

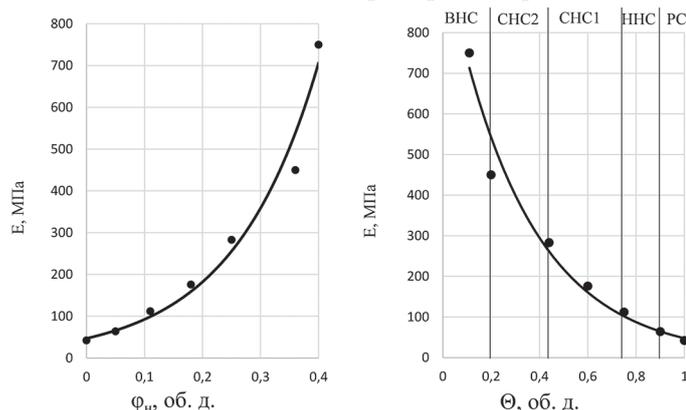


Рис. 3. Зависимость модуля упругости при растяжении ДНПКМ на основе СЭВА + ПРС от содержания ПРС (а) и от обобщенного параметра  $\theta$  (б).

При изменении типа структуры ДНПКМ от РС (гипотетическая решетка,  $\theta \leq 0,99$  об.д.) до ВНС (кубическая решетка  $\theta = 0,11$  об.д.) модуль упругости возрастает с 42 МПа (СЭВА) до 750 МПа при  $\theta = 0,11$  об.д. (в ~18 раз).

Зависимость модуля упругости ДНПКМ от обобщенного параметра  $\theta$  (рис. 3) можно описать экспоненциальной функцией типа:

$$E = 960e^{-2.94 \times \theta} \quad (2)$$

Для разбавленных систем РС (гипотетическая решетка) с  $0,99 \geq \theta \geq 0,90$  об.д. ( $0,001 \leq \phi_{PPS} \leq 0,045$  об.д.) модуль упругости систем СЭВА +ПРС увеличивается в ~1,5 раза по сравнению с модулем упругости СЭВА.

В области ННС (бесконечный кластер)  $0,90 \geq \theta \geq 0,75$  об.д. ( $0,045 \leq \phi_{PPS} \leq 0,11$  об.д.) модуль упругости возрастает ~ в 1,5–2,7 раза.

Для средне-наполненных систем СНС  $0,75 \geq \theta \geq 0,20$  об.д. или  $0,11 \leq \phi_{PPS} \leq 0,36$  об.д. модуль упругости образцов ДНПКМ возрастает ~ в 2,7–10,7 раза.

При этом для СНС-1 (до предела текучести) с  $0,75 \geq \theta \geq 0,45$  об.д. значение модуля упругости растет в ~2,7–5,8 раза, а для СНС-2 (с пределом текучести)  $0,45 \geq \theta \geq 0,20$  об.д. ~ в 5,8–10,7 раза по отношению к СЭВА.

Для ВНС (кубическая решетка) с  $0,20 \geq \theta \geq 0,0$  об.д. ( $0,36 \leq \phi_{PPS} \leq 0,45$  об.д. модуль упругости ДНПКМ достигает максимальных значений и возрастает ~ в 11–18 раз.

Таким образом, при введении в термопластичную матрицу СЭВА порошка рисовой соломы наблюдается снижение прочности при растяжении, деформации и значительный рост модуля упругости.

Полученные ДНПКМ на основе СЭВА + ПРС обладают достаточным уровнем физико-механических характеристик, и их можно использовать для получения изделий разного назначения и различными методами переработки.

#### Заключение

Получены данные о влиянии обобщенных параметров и типа дисперсной структуры на физико-механические характеристики ДНПКМ на основе СЭВА и крупных частиц порошка рисовой соломы.

Впервые установлена количественная связь обобщенных параметров, типа структуры и решеток в ДНПКМ с физико-механическими характеристиками систем на основе СЭВА +ПРС.

Установлено, что при введении ПРС в термопластичную матрицу СЭВА происходит снижение прочности при растяжении ДНПКМ ~ в 2 раза (с 9,4 до 4,51 МПа), деформации – в ~10 раз (с 275 до 8%) и резкий рост модуля упругости – в ~18 раз (с 42 до 750 МПа).

Для получения ДНПКМ на основе СЭВА и крупных частиц порошка рисовой соломы с оптимальными физико-механическими свойствами содержание ПРС должно составлять от 0,18 до 0,45 об.д.

#### Литература

- Колобков А.С. Полимерные композиционные материалы для различных конструкций авиационной техники (обзор) // Труды ВИАМ. 2020. №6–7 (89). С.38–44.
- Дориомедов М.С., Дасковский М.И., Скрипачев С.Ю., Шейн Е.А. Полимерные композиционные материалы в железнодорожном транспорте России (обзор) // Труды ВИАМ. 2016. №7 (43). С.113–118.
- Баурова, Н.И. Применение полимерных композиционных материалов в машиностроении / Н. И. Баурова, В. А. Зорин. – Москва: Общество с ограниченной ответственностью «Научно-издательский центр ИНФРА-М», 2018. – 301 с.
- Клименко О.Н., Валуева М.И., Рыбникова А.Н. Полимерные и полимерные композиционные материалы в спорте (обзор) // Труды ВИАМ. 2020. №10 (92). С.81–89.
- Кузьмин А.М., Водяков В.Н. Производство термопластичных композиционных материалов на основе растительных отходов АПК // Инновационные технологии и оборудование. 2015. №1. С. 26–29.
- Готлиб Е.М., Садыкова Д.Ф., Кожевников Р.В., Твердов И.Д., Мишагин К.А. Поливинилхлоридные композиции для линолеума с добавками наполнителей на основе рисовой шелухи // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология. 2023. №2. С. 114–119.
- 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.
- 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.
- Меняйло-Басистая И.А. Изучение процесса получения целлюлозосодержащих полуфабрикатов из тросты льна масличного // Вестник ВГУ. 2013. №2 (25). С. 37–41.
- Нгуен Ч.Н., Пыхтин А.А., Симонов-Емельянов И.Д. Деформирующиеся дисперсные частицы, расчет составов и технология получения высоконаполненных полимерных композиционных материалов. Пластические массы. 2022; №5–6, С. 39–44.
- Де Жен П. Идеи скейлинга в физике полимеров. М.: Мир. 1982. с. 368.
- Шкловский Б.И. / Теория протекания и проводимость сильно неоднородных сред // Успехи физических наук. – 1975 – Т. 117. – Вып. 3 с. 401.
- 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.
- Серенко О.А., Баженов С.Л., Насруллаев И.Н., Берлин А.А. Влияние размера частиц на форму образующихся дефектов в дисперсно наполненном композите // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 2005. – Т. 47, № 1. – С. 64–72.