

Полимерные композиционные материалы на основе связующего из возобновляемого сырья: влияние наполнителя на физико-механические свойства

Polymer composite materials based on a binder from renewable raw materials: the effect of a filler on the physical and mechanical properties

Д.С. ПЕТРЕНКО, В.А. КЛУШИН, А.А. ПЕТРЕНКО, А.А. УЛЬЯНКИНА, Н.В. СМЕРНОВА

D.S. PETRENKO, V.A. KLUSHIN, A.A. PETRENKO, A.A. ULYANKINA, N.V. SMIRNOVA

Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова, г. Новочеркасск, Россия

Platov South-Russian State Polytechnic University (NPI), Novocherkassk, Russia

anya-barbashova@yandex.ru

Разработаны полимерные композиционные материалы с использованием полиэфируретанакрилатной смолы на основе 2,5-фурандикарбоновой кислоты, полученной из растительной биомассы, и ряда синтетических (угле-, стекло- и арамидное волокно) и минеральных (базальт) волокнистых наполнителей. Продemonстрированы высокие эксплуатационные характеристики полученных ПКМ. Исследовано влияние гибридизации синтетических волокон природными целлюлозными волокнами (хлопок) на физико-механические свойства полимерных композиционных материалов. Показано увеличение предела прочности при растяжении с одновременным снижением плотности ПКМ при использовании гибридного наполнителя углеволокно/хлопок.

Ключевые слова: растительная биомасса, 2,5-фурандикарбоновая кислота, полиэфируретанакрилат, полимерные композиционные материалы, арамидное волокно, углепластик, стеклопластик, базальтовое волокно, натуральные волокна

Polymer composite materials have been developed using polyester-urethane-acrylate resin based on 2,5-furandicarboxylic acid obtained from plant biomass and a number of synthetic (carbon, glass, and aramid fibers) and mineral (basalt) fibrous fillers. The high operational characteristics of the obtained PCMs are demonstrated. The effect of hybridization of synthetic fibers with natural cellulose fibers (cotton) on the physical and mechanical properties of polymer composite materials has been studied. An increase in tensile strength with a simultaneous decrease in the density of PCM using a carbon fiber/cotton hybrid filler is shown.

Keywords: plant biomass, 2,5-furandicarboxylic acid, polyether urethane acrylate, polymer composite materials, aramid fiber, carbon fiber, fiberglass, basalt fiber, natural fibers

DOI: 10.35164/0554-2901-2024-01-40-43

Введение

Развитие современных технологий в различных отраслях экономики, в том числе медицине, автомобилестроении, строительстве, пищевой промышленности, невозможно без полимеров и полимерных композиционных материалов (ПКМ), потребность в которых растет с каждым годом [1, 12]. Для их получения используют главным образом ископаемое углеводородное сырьё, что приводит к возникновению серьезных экологических проблем, связанных с загрязнением воздуха и необходимостью утилизации большого количества полимерных отходов после истечения срока их эксплуатации.

В последние годы во всем мире наблюдается всплеск исследований в области полимеров и композитов на биологической основе (биополимеров и биокомпозитов), благодаря возможности использовать возобновляемые ресурсы для их производства, в том числе отходы различных отраслей, таких как сельское и лесное хозяйство, пищевая и бумажная промышленности [4, 17]. Биокомпозитные материалы, содержащие и полимерную матрицу, и наполнитель на основе сырья растительного происхождения, характеризуются низкой стоимостью, экологичностью, низкой плотностью, хорошими удельными прочностными характеристиками [15, 20]. Однако применение таких материалов зачастую ограничено производством декоративных изделий и различных низконагруженных конструкций для внутреннего использования, что связано с вопросами их долговечности, влагопоглощения и недостаточными механическими свойствами [9, 10]. Перспективы использования биокомпозитов значительно возрастают за счет создания гибридных композиционных материалов путем введения в полимерную матрицу двух или более типов армирующих волокон [10, 16]. В работе [6] было продемонстрировано значитель-

ное снижение стоимости и веса гибридных композитов на основе стекловолокна и натуральных волокон кенафа наряду с сохранением достаточной механической прочности для изготовления изогнутых труб. Гибридные композиты на основе полипропиленовой матрицы, армированной конопляным волокном и стекловолокном, обладают улучшенными эксплуатационными свойствами, что позволяет использовать их во внутренней отделке автомобиля [13]. На данный момент полиуретановые матрицы для ПКМ получили большое распространение благодаря хорошим эксплуатационным характеристикам изделий из них [19].

В настоящей работе были изготовлены гибридные ПКМ с использованием полиэфируретанакрилатной (ПЭУА) смолы, частично полученной из растительной биомассы в качестве полимерной матрицы [15]. Проведено сравнение характеристик полученных ПКМ, армированных синтетическими/минеральными и гибридными волокнами.

Экспериментальная часть

Образцы ПКМ изготавливали путем пропитки волокнистых и тканых наполнителей ПЭУА смолой методом ручной выкладки. В качестве наполнителей использовали углеродное волокно (UMT45, ЮМАТЕКС), стекловолокно (ЕС16 4800Н-4С(600), ОАО «ПолOCK-Стекловолокно») и арамидные волокна (РУСЛАН-ВМ-600, АО «Каменскволокно»), базальтовую (ТБК-100(100), ОАО «ПолOCK-Стекловолокно») и хлопчатобумажную (бязь гладкокрашенная, ООО «Мосспецткань») ткани. Волокна, пропитанные связующим, укладывали параллельно друг другу в плоскости укладки, чередуя продольные и поперечные слои. В гибридных композитах продольные волокна чередовались с хлопчатобумажной тканью, уложенной с одним направлением нитей. В случае использования базальтовой ткани слои чередовались

по направлению нитей. Прессование образцов осуществлялось под давлением 100 кг/см². Отверждение проводили при температуре окружающей среды в течение 24 часов.

Термические свойства полученных ПКМ исследовали методами термогравиметрии (ТГ) с использованием прибора синхронного термического анализа STA 449 F5 (Netzsch, Германия). Испытания ПКМ на растяжение проводили в соответствии с ГОСТ Р 56785–2015 «Композиты полимерные. Метод испытания на растяжение плоских образцов». Испытания ПКМ на изгиб проводили в соответствии с ГОСТ Р 56810–2015 «Метод испытания на изгиб плоских образцов». Испытания композитов на растяжение и изгиб проводили на универсальной испытательной машине РЭМ-20 (Россия). Образцы для испытаний на разрыв представляли собой прямоугольные пластины размером 15×250×1 мм с закрепленными на концах накладками, скорость перемещения активного захвата машины – 5 мм/мин. Для испытаний на изгиб подготавливали образцы в виде полосы прямоугольного сечения с размерами 1,5×12×51 мм, скорость нагружения 5 мм/мин. Для всех испытаний проводили 5 параллельных опытов, за конечный результат брали среднеарифметическое значение. Для измерения водопоглощения образцы вырезали в форме квадрата со стороной, равной 50 мм, и толщиной, равной толщине образцов на изгиб. Исследование проводили при 23°С в соответствии с ГОСТ 4650–2014 «Пластмассы. Методы определения водопоглощения» и рассчитывали по уравнению (1):

$$M_t = \frac{W_t - W_0}{W_t}, \quad (1)$$

где W_0 – масса испытуемого образца перед погружением в воду, г; W_t – масса испытуемого образца после выдержки в воде, г.

Плотность образцов определяли по ГОСТ Р 57713–2017 «Композиты полимерные. Методы определения плотности и относительной плотности по вытесненному объему жидкости» и рассчитывали по уравнению (2):

$$\rho = \frac{g_1}{g_1 - (g_2 - g_3)} * \rho_0, \quad (2)$$

где g_1 – масса образца на воздухе, г; g_2 – масса образца в воде, г; g_3 – масса проволоки в воде, г; ρ_0 – плотность воды, г/см³.

Таблица 1. Термические свойства ПЭУА связующего и композитов на его основе.

Армирующий компонент	$T_{5\%}, ^\circ\text{C}$	$T_{50\%}, ^\circ\text{C}$	$T_{\max 1}, ^\circ\text{C}$	$T_{\max 2}, ^\circ\text{C}$	$T_{\max 3}, ^\circ\text{C}$	A при 600°С, %
Чистая отвержденная ПЭУА смола	201	374	284	–	402	9,6
Базальтовая ткань	253	–	282	–	397	72,5
Бязь/ Базальтовая ткань	232	408	284	357	398	42,6
Углеволокно	247	–	274	–	389	60,7
Бязь/ Углеволокно	215	371	284	355	397	33,6
Стекловолоконно	279	–	277	–	372	82,9
Бязь/ Стекловолоконно	201	–	289	358	404	58,7
Арамидное волокно	234	514	279	–	399	35,7
Бязь/ Арамидное волокно	245	375	299	352	402	25,1

Термическая стабильность является важнейшей характеристикой, определяющей режимы изготовления и дальнейшей эксплуатации изделий из ПКМ [19]. На рис. 1а и 1б представлены ТГ-ДТГ кривые отвержденного ПЭУА и композиционных материалов на его основе. При 200–250°С сшитый ПЭУА начинает термически разлагаться за счет испарения летучих компонентов и непрореагировавших мономеров, присутствующих в полимере. Потеря массы в интервале 250–300°С, в основном, обусловлена разложением полиакрилатных звеньев ПЭУА. Потеря массы в диапазоне 300–450°С может быть связана с разложением уретановых связей [14]. При температуре выше 450°С происходит полное разрушение поперечных связей и термическая деградация смолы. Результаты

оценки термической стабильности ПЭУА смолы, полученной на основе 2,5-фурандикарбоновой кислоты из возобновляемого сырья, согласуются с результатами, представленными в литературе для полиуретан-акрилатных полимеров на основе биополиолов [8].

Ключевые параметры оценки термической стабильности ПЭУА связующего и композиционных материалов приведены в таблице 1. Максимальный пик на ДТГ кривых образцов гибридных композитов при температуре $T_{\max 2}$ 355–358 °С связан с разложением целлюлозы как основного компонента натурального хлопкового волокна [2].

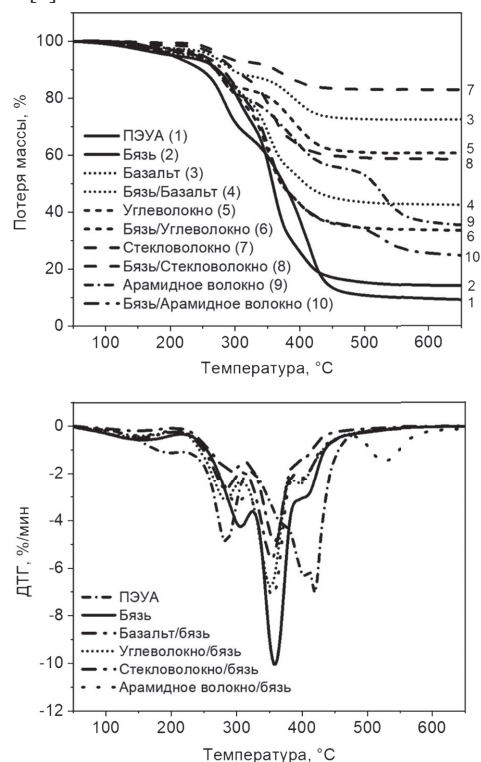


Рис. 1. ТГ (а) и ДТГ (б) кривые ПЭУА и композитов на его основе. Условия съемки: атмосфера азота, скорость нагрева 10°С/мин.

Механическая прочность любого полимерного композиционного материала во многом определяется адгезионным взаимодействием армирующего волокна и полимерной матрицы. Установлено, что для ПКМ на основе синтезированной ПЭУА смолы, армированных синтетическими и минеральными волокнами, значения прочности при растяжении и изгибе (таблица 2) сопоставимы со значениями, приведенными в литературе, для ПКМ на основе ряда других полимерных связующих, таких как эпоксидная смола [3, 21] и полиэфирная смола на основе 2,5-фурандикарбоновой кислоты [22].

Таблица 2. Характеристика композиционного материала на основе полиэфируретанаакрилата и наполнителей различного типа.

Армирующий компонент	Прочность при растяжении, МПа	Прочность при изгибе, МПа	Водопоглощение, %	Плотность, г/см ³
Базальт	231,6	142,1	8,2	1,6318
Базальт/бязь	147,4	131,9	15,0	1,3252
Углеволокно	489,9	495,5	9,7	1,2832
Углеволокно/бязь	747,8	453,7	17,6	1,2590
Стекловолоконно	291,5	529,7	6,3	1,7742
Стекловолоконно/бязь	322,0	424,5	15,6	1,4719
Арамидное волокно	833,0	303,0	13,6	1,1300
Арамидное волокно/бязь	537,0	152,7	20,7	1,1019

Методом сканирующей электронной микроскопии показано, что достаточно высокая механическая прочность композитов обусловлена хорошей совместимостью смолы и наполнителя наряду с равномерным распределением связующего в композите (рис. 2).

Однако гибридализация стекловолокна и углеволокна хлопчатобумажной тканью обеспечивает увеличение предела прочности при растяжении на 11,0 и 53,0%, соответственно. При этом механические свойства, достигаемые для композита углеволокно/бязь, сопоставимы с характеристиками ПКМ, армированного арамидным волокном. Ранее для композита лен/углеволокно было показано, что армирование целлюлозным волокном способствует улучшению показателей ударной вязкости за счет предотвращения распространения трещин, тогда как углеродное волокно вносит вклад в повышение термо- и водостойкости, а также общей прочности и жесткости гибридных композитов [7]. Визуальный анализ зоны повреждения при растяжении образцов ПКМ с использованием минеральных и синтетических наполнителей свидетельствует о преимущественном характере их разрушения в виде отслоения волокон от полимерной матрицы. В случае создания гибридных композитов путем введения целлюлозных волокон в угле- и стекловолокнистые наполнители основная нагрузка распределяется между наполнителем и монолитными частями композита, содержащими целлюлозные волокна, в связи с их более высокой адгезией к ПЭУА связующему [15], что приводит к увеличению прочности композита. При увеличении приложенной нагрузки преимущественно развивается зона повреждения в виде разрывов волокон.

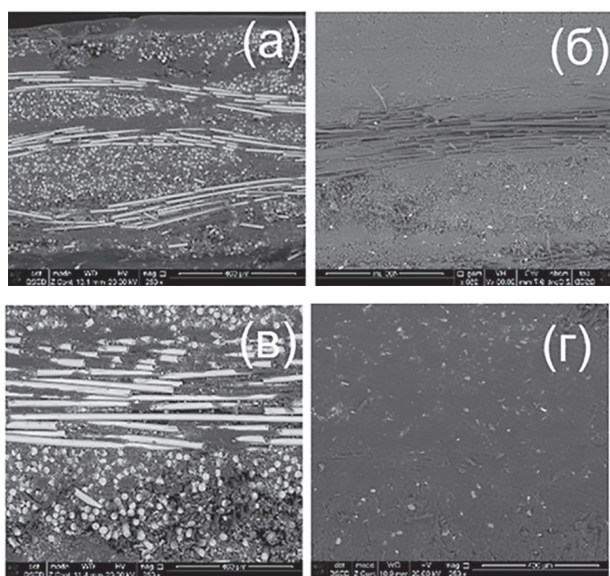


Рис. 2. СЭМ изображения торцов композитов, изготовленных с использованием базальтового (а), угле- (б), стекло- (в) и арамидного (г) волокон в качестве наполнителя.

Одним из важнейших физико-механических свойств ПКМ является его водопоглощение, которое учитывается при дальнейшем изготовлении деталей и конструкций на его основе. Как ожидалось, при добавлении целлюлозного волокна в полимерную композицию водопоглощение гибридного композита возрастает, что связано с большей гидрофильностью природных волокон по сравнению с синтетическими [18]. Водопоглощение ПКМ с гибридным наполнителем углеволокно/бязь, продемонстрировавшего наилучшие прочностные характеристики, составило 17,6%, что характерно и для других гибридных композитов с добавлением натуральных волокон [5, 11].

К основным преимуществам использования гибридных ПКМ относят возможность сочетания низкой плотности с сохранением высокой прочности. Снижение плотности композита позволяет уменьшить вес изделий, изготовленных из композитов, и освободить часть мощности двигателя для полезной нагрузки в автомобильной и авиационной технике. Показано, что плотность гибридных композитов с использованием синтезированной ПЭУА смолы в качестве полимерного связующего снижается по сравнению с моноволоконными композитами на 2–20% в зависимости от типа используемого волокна (таблица 2).

Выводы

Разработаны полимерные композиционные материалы с использованием полиэфируретанакрилатной смолы, частично полу-

ченной из биомассы, в качестве связующего и ряда синтетических (угле-, стекло- и арамидное волокно) и минеральных (базальт) волокон в качестве армирующих волокнистых наполнителей. Продемонстрированы высокие эксплуатационные характеристики полученных ПКМ. Показана возможность создания гибридных композитов, обладающих меньшей плотностью и снижающих негативное влияние на окружающую среду, путем комбинирования синтетических и природных целлюлозных волокон (хлопчатобумажной ткани). Гибридализация углеволокна хлопчатобумажной тканью обеспечивает увеличение предела прочности при растяжении на 53,0% и одновременное снижение плотности ПКМ. Таким образом, разработка новых полимерных композиционных материалов на основе возобновляемого растительного сырья вносит значительный вклад в развитие технологий углерод-нейтральной экономики.

Благодарности

Работа выполнена в рамках реализации национального проекта «Наука и университеты» при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ, проект № 075–03-2021-016/4 «Разработка нового поколения композиционных и функциональных материалов со специальными свойствами» в лаборатории «Новые композиционные и функциональные материалы со специальными свойствами».

Литература

1. Adekomaya, O. Industrial and biomedical applications of fiber reinforced composites / O. Adekomaya, T. Majozi // *Fiber Reinforced Composites*. – 2021. – P. 753–783.
2. Thermal stability of natural fibers and their polymer composites / M. Asim, M. T. Paridah, M. Chandrasekar [et al.] // *Iranian Polymer Journal*. – 2020. – V. 29, №7. – P. 625–648.
3. Mechanical, morphological, and thermal characteristics of epoxy/glass fiber/cellulose nanofiber hybrid composites / T. Azhary, M. Kusmono, W. Wildan [et al.] // *Polymer Testing*. – 2022. – V. 110. – P. 107560.
4. Natural fiber eco-composites / G. Bogoeva-Gaceva, M. Avella, M. Malinconico [et al.] // *Polymer Composites*. – 2007. – V. 28, №1. – P. 98–107.
5. Environmental durability of carbon/flax fiber hybrid composites / M. Cheng, Y. Zhong, U. Kureemun [et al.] // *Composite Structures*. – 2020. – V. 234. – P. 111719.
6. Properties and performances of various hybrid glass/natural fibre composites for curved pipes / G. Cicala, G. Cristaldi, G. Recca [et al.] // *Materials & Design*. – 2009. – V. 30, №7. – P. 2538–2542.
7. Development of flax/carbon fibre hybrid composites for enhanced properties / H. N. Dhakal, Z. Y. Zhang, R. Guthrie [et al.] // *Carbohydrate Polymers*. – 2013. – V. 96, №1. – P. 1–8.
8. A novel polyfunctional polyurethane acrylate prepolymer derived from bio-based polyols for UV-curable coatings applications / J. Huang, Y. Xiong, X. Zhou [et al.] // *Polymer Testing*. – 2022. – V. 106. – P. 107439.
9. Review on natural plant fibres and their hybrid composites for structural applications: Recent trends and future perspectives / S.O. Ismail, E. Akpan, H.N. Dhakal // *Composites Part C: Open Access*. – 2022. – V. 9. – P. 100322.
10. Recent developments and challenges in natural fiber composites: A review / P. Jagadeesh, M. Puttegowda, P. Boonyasopon [et al.] // *Polymer Composites*. – 2022. – V. 43, №5. – P. 2545–2561.
11. Kushwaha, P.K. The Studies on Performance of Epoxy and Polyester-based Composites Reinforced with Bamboo and Glass Fibers / P.K. Kushwaha, R. Kumar // *Journal of Reinforced Plastics and Composites*. – 2010. – V. 29, №13. – P. 1952–1962.
12. Marmol, G. Automotive and construction applications of fiber reinforced composites / G. Marmol, D. P. Ferreira, R. Figueiro // *Fiber Reinforced Composites*. – 2021. – P. 785–819.
13. Panthapulakkal, S. Injection-molded short hemp fiber/glass fiber-reinforced polypropylene hybrid composites – mechanical, water absorption and thermal properties / S. Panthapulakkal, M. Sain // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2007. – V. 103, №4. – P. 2432–2441.
14. Passauer, L. A case study on the thermal degradation of an acrylate-type polyurethane wood coating using thermogravimetry coupled

- with evolved gas analysis / L. Passauer // *Progress in Organic Coatings*. – 2021. – V. 157. – P. 106331.
15. Natural fiber reinforced biomass-derived poly(ester-urethane-acrylate) composites for sustainable engineering applications / D. Petrenko, V. Klushin, A. Zelenskaya [et al.] // *Journal of Polymer Research*. – 2022. – T. 29, №12. – С. 503.
16. Tensile properties hybrid effect of unidirectional flax/carbon fiber hybrid reinforced polymer composites / A. Wang, X. Liu, Q. Yue [et al.] // *Journal of Materials Research and Technology*. – 2023. – V. 24. – P. 1373–1389.
17. Bio-based Polymeric Materials Synthesized from Renewable Resources: A Mini-Review / Y. Xie, S. Gao, D. Zhang [et al.] // *Resources Chemicals and Materials*. – 2023. – V.2. – P. 223–230.
18. Towards green composites: Bioepoxy composites reinforced with bamboo/basalt/carbon fabrics / K. Yorseng, S. Mavinkere Rangappa, J. Parameswaranpillai [et al.] // *Journal of Cleaner Production*. – 2022. – V. 363. – P. 132314.
19. Реактопласты на основе бис-фталонитрилов в качестве термостойких матриц для полимерных композиционных материалов / В.А. Булгаков, О.С. Морозов, И.А. Тимошкин [и др.] // *Высокомолекулярные соединения (серия С)*. – 2021. – Т. 63, №1. – С. 54–59.
20. Композиционный материал на основе полиолефинов и модифицированных растительных наполнителей / А.В. Горбачев, И.З. Файзуллин, С.И. Вольфсон [и др.] // *Пластические массы*. – 2023. – Т. 1, №1–2. – С. 48–52.
21. Изучение влияния модифицированных волокон на свойства эпоксидного композита. / Л.В. Корчина, Н.Г. Зубова, В.М. Герасимова, Т.П. Устинова // *Пластические массы*. – 2017. – Т. 1–2. – С. 44–45.
22. Композитные материалы на основе биовозобновляемых полиэфирмалеинатов. / Д.С. Петренко, В.А. Клушин, А.Н. Яценко [и др.] // *Известия вузов. Северо-Кавказский регион. Серия: Технические науки*. – 2021. – Т. №4 (212).