

А.Ф. Петрушеня, канд. техн. наук, доц.;
О.М. Касперович, канд. техн. наук, доц.;
А.Г. Любимов, канд. техн. наук, доц.;
А.В. Касперович, канд. техн. наук, зав. кафедрой;
В.Ю. Никитенко, магистрант (БГТУ, г. Минск);
С.И. Вольфсон, д-р техн. наук, зав. кафедрой
(КНИТУ, г. Казань, Российская Федерация)

ВЫСОКОНАПОЛНЕННЫЕ КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНА С МОДИФИЦИРОВАННОЙ ЗОЛОЙ РИСОВОЙ ШЕЛУХИ

При создании композиционных материалов одним из важнейших показателей высоких значений физико-механических свойств является наличие активной поверхности наполнителя. Углеродные наполнители от природы обладают низкой поверхностной активностью ($0,03-0,06 \text{ Дж/м}^2$), поэтому для активации поверхности наполнителя требуется его обработка [1].

Большинство композиционных материалов – представители термодинамически неравновесных систем, для которых характерно наличие развитой сети внутренних границ раздела и градиентов химических потенциалов элементов в матрице и армирующих элементах. Эти градиенты являются движущей силой процессов межфазного взаимодействия.

Межфазное взаимодействие в ограниченной степени необходимо для получения композиционных материалов с оптимальными свойствами, однако интенсивное взаимодействие обычно приводит к ухудшению механических свойств композиционных материалов [2].

С целью уменьшения агломерации, лучшей диспергируемости наполнителя, а также увеличения стабильности получаемых композиций используется модификация поверхности различными физическими и химическими методами.

В исследовании [3] было доказано, что активация поверхности углепластиков позволила увеличить предел прочности на растяжение в 2,2 раза и предел прочности на изгиб в 1,5 раза по сравнению с композицией с идентичным содержанием наполнителя, но без дополнительной модификации поверхности.

Зола рисовой шелухи является одним из наиболее доступных материалов в странах, выращивающих рис. Более 75 стран выращивают рис по всему миру, главным из них является Китай. Ежегодно

производится около 770 миллионов метрических тонн риса, из которых более 10% составляет шелуха.

Основным источником аморфного диоксида кремния в настоящее время служат минеральные формы. Технологические схемы выделения чистого кремнезема связаны с большими затратами на подготовку исходного сырья (дробление, растирание, обогащение) и последующую очистку от сопутствующих примесей. Диоксид кремния, получаемый из рисовой шелухи, содержащий в отличие от минерального сырья небольшой набор примесных элементов, в том числе вызывающих окрашивание, характеризуется мелкодисперсностью и аморфным состоянием, благодаря которому соединение является химически более активным, чем кристаллические формы типа кварца, кристобалита и других [4].

Таким образом тема создания высоконаполненных композиций на основе полиэтилена техническим углеродом и диоксидом кремния является довольно актуальной на сегодняшний день. Так же следует отметить, что зола рисовой шелухи является возобновляемым ресурсом, что свидетельствует об экологичности получаемой разработки.

В качестве матрицы для наполнения был выбран линейные полиэтилен низкой плотности марки ЛПЭНП М3204RUP.

Для определения наиболее рационального метода переработки исходного материала и полученных композиций было произведено испытание на показатель текучести расплава методом А согласно ГОСТ 11645-2021 при грузе 2,16 кг и температуре в 190°C.

Были получены значения, представленные в таблице 1.

Таблица 1 – Показатель текучести расплава полученных композиций и исходного полимерного материала

Вещество	Значение ПТР, г/10 мин
Исходный ПЭ (0 % масс)	4
Композиция 1 (ПЭ 60 Р 40)	2,09
Композиция 2 (ПЭ 50 Р 50)	1,33
Композиция 3 (ПЭ 40 Р 60)	0,44

При содержании наполнителя в 40 масс. % наблюдается снижение значения ПТР в 1,9 раза по сравнению с ПТР исходного полимера. С последующим увеличением содержания наполнителя на 10 масс. % и 20 масс. % показатель текучести расплава ожидаемо продолжил снижаться в 3 и 9 раз соответственно по сравнению со значением ПТР исходного полимерного материала.

Данные значения позволяют сделать вывод о пригодности переработки методом литья под давлением и экструзии только композиции 1 (ПЭ 60 Р 40). Композиция 2 (ПЭ 50 Р 50), композиция 3 (ПЭ 40

Р 60) пригодны для переработки только методом экструзии.

Но для оценки технических свойств материалов недостаточно только значения ПТР, т.к. в большей степени вывод делается на основании реологии полимера.

Представление о течении полученных композиций мы можем получить из зависимости эффективной вязкости расплава от скорости сдвига.

Для определения эффективной вязкости были использованы грузы массами 2.16, 5, 10 кг рекомендуемые для испытания полиэтилена согласно ГОСТ 11645-2021 при рекомендуемой температуре 190°C согласно тому же ГОСТ.

Само испытание и расчет производились согласно разработанной методике предприятия ООО «Рыбинсккабель» по определению реологических характеристик полимеров на приборе ИИРТ-АМ.

Согласно данной методике были получены следующие графические зависимости, представленные на рисунке.

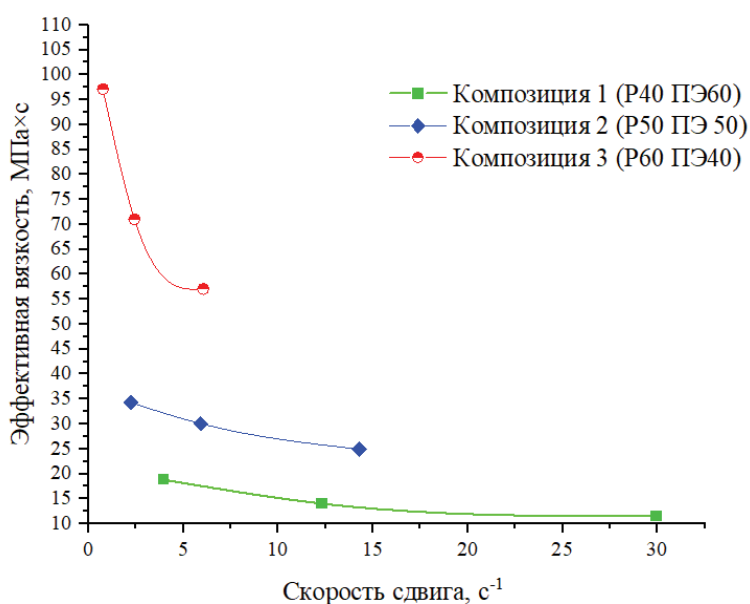


Рисунок – Зависимость эффективной вязкости полученных композиций от скорости сдвига

При скорости сдвига в 5 с^{-1} значения эффективной вязкости для композиции 1 (ПЭ 60 Р 40) составило $18 \text{ МПа}\times\text{с}$. С последующим увеличением содержания наполнителя на 10 масс. % и 20 масс. % эффективная вязкость увеличилась в 1,6 и 3,3 раза и составляет 31 и 60 $\text{МПа}\times\text{с}$ (видно из рисунка) по сравнению со значением композиции 1 (ПЭ 60 Р 40).

В виду своей высокой вязкости композиция 2 (ПЭ 50 Р 50) и 3 (ПЭ 40 Р 60) не могут быть переработаны методом литья под давлением, следовательно, получение образцов для испытания их на растя-

жение является невозможным.

Ниже в таблице 2 представлены результаты испытания на растяжение только для композиции 1 и сопоставление этих значений с исходным полимерным материалом.

Для определения физико-механических свойств исходного материала и композиции 1 (ПЭ 60 Р 40) были произведены испытания на растяжение при скорости растяжения 50 мм/мин.

Таблица 2 – Физико-механические свойства полученной композиции и исходного материала

Показатель	Исходный полимер	Композиция 1 (ПЭ 60 Р 40)
Предел текучести, МПа	14,93	17,44
Прочность при разрыве, МПа	14,14	16,81
Деформация при разрыве, %	1093,7	8,3
Модуль упругости при растяжении (V=50), МПа	248	835

Как видно из таблицы 2 с увеличением содержания наполнителя предел текучести увеличился на 16,8% по сравнению с исходным полимером; прочность при разрыве увеличилась на 18,9%; деформация при разрыве уменьшилась в 131,8 раз; модуль упругости при растяжении увеличился в 3,37 раза.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мешкова И. Н., Ушакова Т. М., Гульцева Н. М. Модификация полиолефинов – современное направление создания полиолефиновых материалов с новым комплексом свойств. Москва, 2008. С. 1985–1999.
2. Липатов Ю. С. Физико-химические основы наполнения полимеров. Москва, 1991. 266 с.
3. Морозов С. В., Ананьин С. В. Влияние модификации поверхности углеродных волокон на физико-механические характеристики углепластиков. Барнаул, 2022. 171 с.
4. Патент РФ 2488558 МПК С01В 33/12. Способ получения аморфного микрокремнезема высокой чистоты из рисовой шелухи. ООО «Русилика». Заявка: 2011136382/05, 01.09.2011. Опубликовано: 27.07.2013 Бюл. № 21.