

М. В. Базунова, К. В. Набутова, Г. С. Яхина

## ВЛИЯНИЕ СИЛИКАТСОДЕРЖАЩИХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ НА ПЕРЕРАБАТЫВАЕМОСТЬ И СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДА

*Ключевые слова:* поливинилиденфторид, перерабатываемость, показатель текучести расплава, реологические характеристики.

При создании полимерных композитов для трубопроводов тепловых сетей и горячего водоснабжения, доступным термостойким термопластом, который можно использовать в качестве основы, является поливинилиденфторид, который применяется в областях, где требуется устойчивость к растворителям, кислотам, углеводородам и высочайшая чистота. Помимо этого, поливинилиденфторид отличается высокой химической стойкостью и обладает совместимостью с другими термопластичными материалами. В данной статье рассматривается модификация поливинилиденфторида путем введения армирующих неорганических компонентов, таких как стекловолокно и алюмосиликатные микросферы, для улучшения его эксплуатационных и технологических характеристик. Целью работы являлось улучшение физико-механических и термических характеристик поливинилиденфторида. Совмещение компонентов полимерных композиций осуществлялось на лабораторной станции Plastograh, приготовление образцов для дальнейших исследований проводилось методом литья под давлением. Показано, что наполнение поливинилиденфторида приводит к повышению жесткости и прочности, а также к снижению коэффициента термического расширения и увеличению температуры размягчения. Однако, увеличение содержания наполнителей ухудшает перерабатываемость материала, что подтверждается снижением показателя текучести расплава. Установлено, что однородное смешение компонентов с достаточно равномерным распределением армирующих добавок в объеме материала достигается при следующих условиях совмещения: температура в камере пластографа 200°C, скорость вращения роторов не менее 30 об./мин, время смешения 15 мин, нагрузка 200 Н, содержание измельченного стекловолокна или алюмосиликатных микросфер не более 5% мас. С точки зрения перерабатываемости, возможности экструзионной переработки, физико-химических, физико-механических и теплофизических свойств, поливинилиденфторид является перспективным материалом для изготовления трубопроводов тепловых сетей.

M. V. Bazunova, K. V. Nabutova, G. S. Yakhina

## EFFECT OF SILICATE-CONTAINING FILLERS ON THE PROCESSABILITY AND PROPERTIES OF POLYVINYLIDENE FLUORIDE-BASED POLYMER COMPOSITIONS

*Key words:* polyvinylidene fluoride, processability, melt flow index, rheological characteristics.

Polyvinylidene fluoride (PVDF) is an affordable, heat-resistant thermoplastic suitable for use as a base material in the creation of polymer composites for heating and hot water pipelines. It is used in applications requiring resistance to solvents, acids, and hydrocarbons, as well as high purity. Furthermore, PVDF boasts high chemical resistance and is compatible with other thermoplastic materials. This article discusses the modification of PVDF by introducing reinforcing inorganic components, such as fiberglass and aluminosilicate microspheres, to improve its operational and process properties. The aim of the study was to improve the physical, mechanical, and thermal properties of PVDF. The polymer composite components were combined at the Plastograh laboratory station, and injection molding was used to prepare samples for further research. It was shown that PVDF filling increases rigidity and strength, reduces the coefficient of thermal expansion, and increases the softening point. However, increasing the filler content reduces the material's processability, as evidenced by a decrease in the melt flow rate. It has been established that homogeneous mixing of components with a fairly uniform distribution of reinforcing additives in the volume of material is achieved under the following combining conditions: temperature in the plastograph chamber is 200°C, rotor speed is not less than 30 rpm, mixing time is 15 min, load is 200 N, the content of crushed glass fiber or aluminosilicate microspheres is not more than 5% mas. In terms of processability, extrusion capabilities, and its physicochemical, physicomechanical, and thermal properties, polyvinylidene fluoride is a promising material for the manufacture of heating network pipelines.

### Введение

Использование доступных полимерных материалов в изготовлении трубопроводных сетей не представляется возможным из-за высокого давления и температуры в магистральных трубопроводных сетях. Для увеличения срока безаварийной работы тепловых сетей, в которых температура достигает 150°C, используют трубы и запорную арматуру из полимерных материалов и их композитов [1-2]. В таком случае необходимо использовать полимеры, обладающие высокими термостойкими свойствами. Стойкость таких полимеров высока и для того, чтобы по-

лучить полимерный материал с высокой температурой размягчения, наполняют полимерную матрицу различными армирующими наполнителями.

С точки зрения легкости переработки более предпочтительной полимерной основой для создания пластиковых трубопроводов тепловых сетей являются термопласты. Ненаполненные термопласты являются плохими проводниками тепла, так как в их структуре практически отсутствуют свободные электроны, которые могут участвовать в теплопереносе. Введение неорганических наполнителей в термостойкие полимеры может изменить их теплопровод-

ность, что необходимо как при переработке полимерных материалов в изделия, так и при направленном изменении тепло- и термостойкости [3].

Наполнение полимеров армирующими или дисперсными наполнителями неорганического происхождения способствует изменению не только теплофизических, но и физико-механических свойств композитов. [4-5]. Перспективным материалом в качестве наполнителя полимерных композитов являются алюмосиликатные полые микросферы (АСМ). Они имеют вид стеклокристаллических алюмосиликатных шариков, диаметр которых варьируется в интервале от 10 до нескольких сотен микрон. Внутренняя полость таких частиц заполнена азотом или диоксидом углерода. Частицы АСМ имеют низкую плотность, что позволяет использовать их, обеспечивая легкость в смешивании, снижение транспортных затрат, легкий процесс обработки способом резания и сверления.

Еще одним широко известным неорганическим наполнителем является стекловолокно (СВ). Данный наполнитель обладает высокопрочными свойствами, а также имеет термическую стабильность, устойчивость к ударам и воздействию химических веществ, трению и износу. Помимо перечисленных свойств, стекловолокно также обладает небольшим весом, огнестойкостью и высокими экологическими характеристиками [6].

При создании полимерных композитов для трубопроводов тепловых сетей, доступным термостойким термопластом, который можно использовать в качестве основы, является поливинилиденфторид (ПВДФ), который применяется в областях, где требуется устойчивость к растворителям, кислотам, углеводородам и высочайшая чистота. Помимо этого, ПВДФ обладает совместимостью с термопластичными материалами [7-10].

Целью данной работы является изучение влияния степени наполнения рядом добавок неорганического происхождения (СВ и АСМ) на перерабатываемость и свойства материалов на основе ПВДФ.

### Экспериментальная часть

В работе использованы следующие материалы:

- ПВДФ производства ООО НПК «Элмика».
- Стекловолокно (АО «Стеклолит», Уфа) плотностью 2,5 г/см<sup>3</sup>.
- Алюмосиликатные микросферы (ООО «ПКФ «Сфера», Челябинск) плотность 0,5803 г/см<sup>3</sup>.

Совмещение компонентов полимерных композиций осуществлялось на лабораторной станции Plastograph Brabender (ФРГ) в интервале температур 160–180 °С.

Приготовление образцов полимерных композиций осуществлялось методом литья под давлением на инженерной формовочной машине Babyplast 6/10P (Rambaldi Group, Италия) при температуре 225 °С, давлении впрыска 65 бар, объеме впрыска 15 см<sup>3</sup> и усилении смыкания 65 кН.

Определение ПТР проводилось на экструзионном пластометре mi2.2 (Gottfert, ФРГ) при температуре 200 °С и использовании груза массой 2,16 кг. Предварительный нагрев полимера в экструзионной камере

осуществлялось в течении 5 минут, далее деление композиции на отрезки производилось каждые 30 секунд.

Исследование физико-механических свойств полимеров проводили в виде испытаний на одноосное растяжение и на статический изгиб. Испытание на одноосное растяжение представляет собой исследование образцов с размерами согласно ГОСТ 11262-2017 (тип 5) на универсальной испытательной машине AGS-X10kN (Shimadzu, Япония).

Для определения температуры размягчения был использован метод по Вика на VICAT/HTD тестере (GOTECH Testing Machines INC и UNGLAB Testing Equipment) (Gotech, Тайвань).

Коэффициент термического расширения (КТР) определяли с помощью термомеханического анализатора TMA 402 F1 Hyperion (NETZSCH, Германия) в интервале температур 24,2–123 °С, со скоростью нагрева 4 К/мин.

### Обсуждение результатов

С целью определения оптимальных режимов получения и рецептуры композитов ПВДФ-неорганический наполнитель (СВ, АСМ), обеспечивающих удовлетворительные эксплуатационные и технологические характеристики материалов [11] было произведено установление условий совмещения компонентов композиций на лабораторной станции «Plastograph» и последующего горячего прессования на автоматическом гидравлическом прессе.

Установлено, что при увеличении скорости вращения роторов до 30 оборотов в минуту происходит понижение величины максимального крутящего момента  $M_{\text{макс}}$  (рис.1) ненаполненного ПВДФ, что соответствует уменьшению вязкости расплава полимера при повышении скорости сдвига. Дальнейшее увеличение скорости вращения роторов (более 30 об./мин) приводит к повышению величины максимального крутящего момента, вероятно вследствие возрастания гидравлического сопротивления расплава.

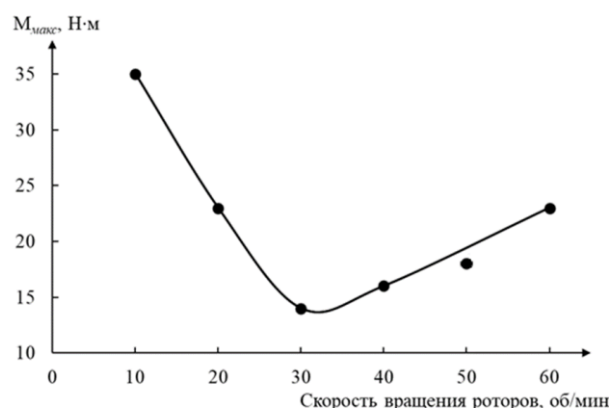
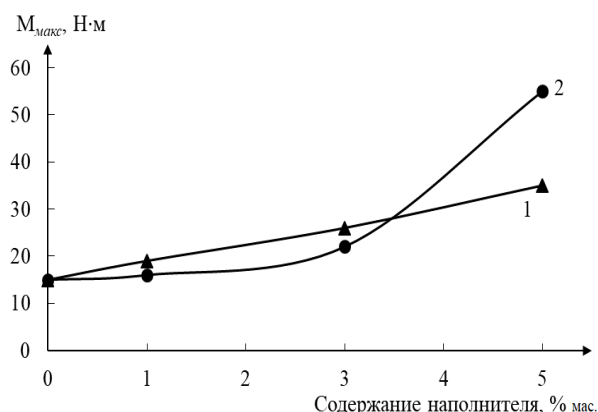


Рис. 1 – Зависимость максимального крутящего момента расплава индивидуального ПВДФ от скорости вращения роторов (температура в камере пластографа 160 °С)

Fig. 1 – Dependence of the maximum torque of the individual PVDF melt on the rotor speed (temperature in the plastograph chamber 160 °C)

Показано, что увеличение содержания армирующего наполнителя неорганического происхождения (как измельченного СВ, так и АСМ) в полимерном композите приводит к увеличению максимального крутящего момента при вращении роторов в камере смешения пластографа по сравнению со значением максимального крутящего момента ПВДФ без наполнителя (рис. 2), а следовательно, и к некоторому усложнению переработки материала [12-14]. В случае композитов, содержащих АСМ, увеличение содержания наполнителя более существенно сказывается на повышении максимального крутящего момента.



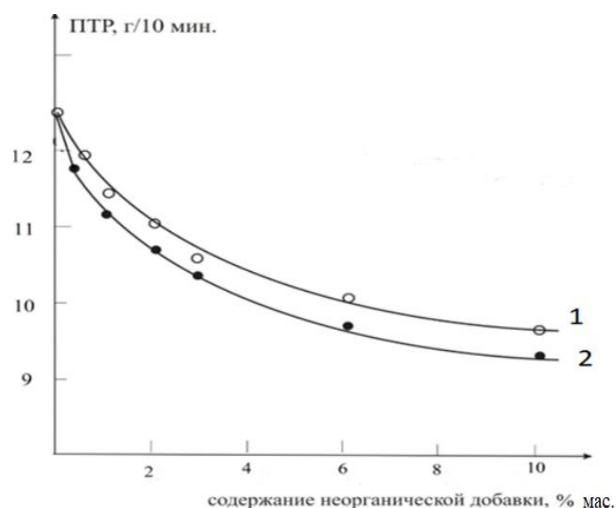
**Рис. 2 – Зависимость максимального крутящего момента композитов на основе ПВДФ и измельченного СВ (1) / АСМ (2) от содержания неорганической добавки в композиции (скорость вращения ротора 30 об/мин)**

**Fig. 2 – Dependence of the maximum torque of composites based on PVDF and ground fiberglass (FG) (1) / aluminosilicate hollow microspheres (ASM) (2) on the content of inorganic additive in the composition (rotor speed 30 rpm)**

Однако, необходимо отметить, что добиться визуально однородного смешения компонентов с достаточно хорошо воспроизводимыми физико-механическими свойствами полученных материалов можно при следующих условиях смешения: температура в камере пластографа 200°C, скорость вращения роторов не менее 30 об./мин, время смешения 15 мин, нагрузка 200 Н, содержание измельченного стекловолокна или алюмосиликатных микросфер не более 5% мас.

При лабораторных исследованиях термопластов целесообразно определение показателя текучести расплава (ПТР), т.к. величина ПТР является характеристикой, определяющей выбор способа переработки термопласта. Так, при исследовании реологических параметров методом относительной реометрии (определение показателя текучести расплава) полученных композитов на основе ПВДФ было установлено, что в любом случае с увеличением содержания неорганической добавки (СВ или АСМ) в композиции происходит снижение показателя текучести расплава (рис. 3) [15]. Очевидно, что введение неорганического наполнителя приводит к увеличению

вязкости композиций в связи с повышением доли нетекучего компонента. Также введение наполнителя в полимерную матрицу однозначно приводит к возникновению в системе фазовой гетерогенности. При увеличении содержания наполнителя возрастает вероятность контакта частиц наполнителя друг с другом вплоть до агломерации, что может привести к изменению перерабатываемости полимерной композиции и ее деформационно-прочностных характеристик.



**Рис. 3 – Зависимость ПТР композитов на основе ПВДФ в присутствии СВ (1) / АСМ (2) от содержания неорганической добавки в композиции**

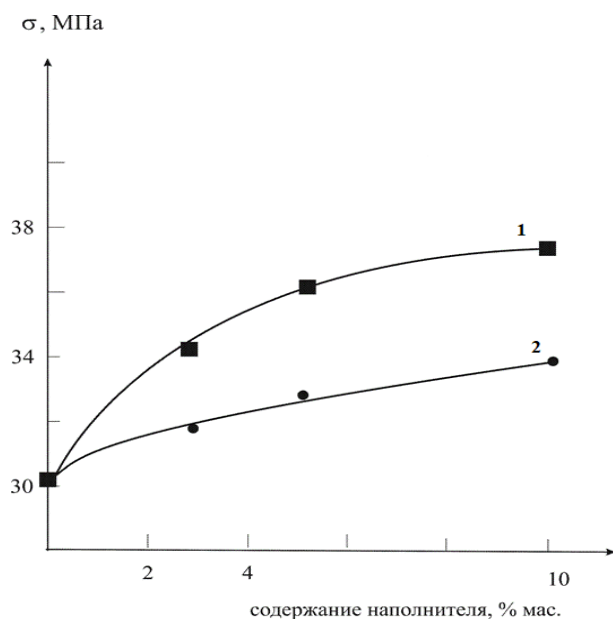
**Fig. 3 – Dependence of the PTR of PVDF-based composites in the presence of FM (1) / ASM (2) on the content of inorganic additives in the composition**

Немаловажным является тот факт, что значения ПТР исследуемых композиций находятся в интервале, который допустим для переработки методом экструзии.

Для композитных материалов на основе ПВДФ были проведены исследования физико-химических свойств в виде одноосного растяжения. Выявлено, что разрывное напряжение растет по мере наполнения полимеров во всех случаях, т.е. прочность увеличивается (рис. 4). При этом наблюдается заметное уменьшение значений относительного удлинения (рис. 5).

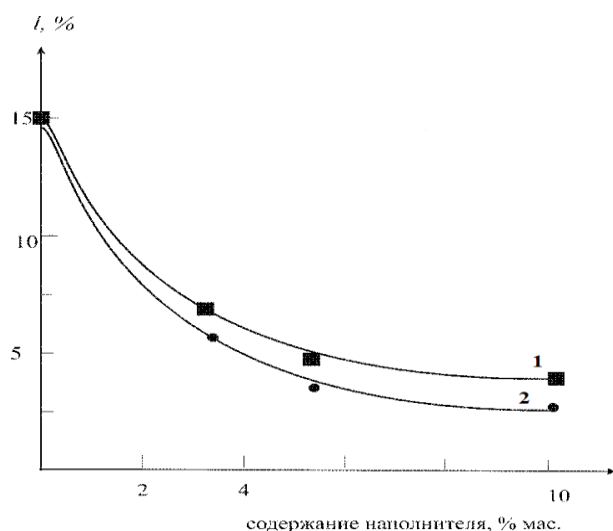
Так, при наполнении ПВДФ стекловолокном и АСМ увеличиваются температура размягчения с 140 °C для чистого образца до 143,4 °C при добавлении 5% мас. СВ, и до 142,4°C при 5% мас. АСМ, а коэффициент термического расширения уменьшается на 52,6% при наполнении 5% мас. АСМ и СВ.

Таким образом, можно сделать вывод, что с точки зрения перерабатываемости, возможности экструзионной переработки, физико-механических и теплофизических свойств, наполненный ПВДФ является перспективным материалом для изготовления трубопроводов тепловых сетей.



**Рис. 4 – Зависимость разрывного напряжения для композиций на основе ПВДФ в присутствии СВ (1) / АСМ (2), полученных методом литья под давлением, от содержания наполнителя в композиции**

**Fig. 4 – Dependence of tensile strength for PVDF-based compositions in the presence of FG (1) / ASM (2), obtained by injection molding, on the filler content in the composition**



**Рис. 5 – Зависимость разрывного удлинения для композиций на основе ПВДФ в присутствии СВ (1) / АСМ (2), полученных методом литья под давлением, от содержания наполнителя в композиции**

**Fig. 5 – Dependence of tensile elongation for PVDF-based compositions in the presence of FG (1) / ASM (2), obtained by injection molding, on the filler content in the composition**

## Закключение

1. Установлено, что визуально однородное смешение компонентов армирующих добавок (СВ или АСМ) в объеме материала достигается при следующих условиях совмещения: температура в камере пластографа 200°C, скорость вращения роторов не менее 30 об./мин, время смешения 15 мин, нагрузка 200 Н, содержание измельченного стекловолокна или алюмосиликатных микросфер не более 5% мас.

2. Ненаполненный ПВДФ характеризуется удовлетворительными физико-механическими свойствами и достаточно высокой температурой размягчения, но высоким коэффициентом термического расширения ( $160,7 \cdot 10^{-6} \text{ 1/K}$ ).

3. Наполнение ПВДФ АСМ или СВ приводит к увеличению прочности на 14,3% при содержании СВ 5% и на 11,8% МПа при содержании АСМ 5%, и уменьшению относительного удлинения на 61,5% при наполнении СВ и на 69,2% в случае АСМ.

4. При наполнении ПВДФ стекловолокном и АСМ увеличиваются температура размягчения с 140 °С для чистого образца до 143,4 °С при добавлении 5% СВ, и до 142,4°C при 5% АСМ, а коэффициент термического расширения уменьшается на 52,6% при наполнении 5% АСМ и СВ.

5. Установлено, что с увеличением содержания неорганической добавки (измельченного СВ или АСМ) в композиции происходит снижение показателя текучести расплава и усложнение перерабатываемости.

*Работа выполнена при финансовой поддержке АНО «УК НОЦ РБ» (договор № ЦДП-РФ-ЛАБ-1/24 от 20.09.2024)*

## Литература

1. Глазков А.С., Гарифуллин А.А., Фассахов М.А., Насибуллин Т.Р., Гулин Д.А. *Транспорт и хранение нефтепродуктов и углеводородного сырья*. 5-6, 40-45 (2020).
2. А. И. Ермилова, В. В. Битт, Е. В. Калугина, П. В. Осипов. *Полимерные трубы*. № 4 (58), 62-67 (2017). EDN YMCPQO.
3. А. И. Ткачук, Т. А. Гребенева, Л. В. Чурсова, Н. Н. Панина. *Труды ВИАМ*. № 11,7, (2013).
4. Н.В. Афанасьев. *Термостойкость полимерных материалов*. Самар, гос. аэрокосм. университет, Самара, 1995. 24 с.
5. Хоу, Б. Пан, Ю. Т.; Сонг, П. *Микроструктуры*, 3 (2023).
6. А. А. Псянчин, Е. М. Захарова, М. В. Базунова, В. П. Захаров. *Бутлеровские сообщения*, 75, 9, 33-39 (2023).
7. В. В. Damdinov, V. A. Danilova, A. V. Minakov, M. I. Pryazhnikov. *Journal of Siberian Federal Universit. Mathematics and Physics*, 14, 3, 265-272 (2021). DOI 10.17516/1997-1397-2021-14-3-265-272.
8. В.М. Бузник. *Современное материаловедение на примере фторполимеров*. Томский государственный университет, Томск, 2012, 42 с.
9. А.В. Лосев. *Труды ВИАМ*. № 4 (2023). DOI:10.18577/2307-6046-2023-0-4-81-89.
10. С. М. Лебедев, О. С. Гефле. *Известия Вузов., Физика*. 60, 1, 98-103 (2017).
11. М.А. Мельниченко, О.В. Ершова, Л.В. Чупров *Молодой ученый*, 16 (96), 199-202 (2015).

12. М.В. Базунова, А. В. Смирнов, А. Р. Садритдинов. *Вестник Башкирского университета.*, **26**, 1, 79-83 (2021). DOI 10.33184/bulletin-bsu-2021.1.13. – EDN CPHDTU.
13. М. В. Базунова, К. В. Набутова, Г. С. Яхина. *Химия и химическая технология: достижения и перспективы: материалы I международной VII Всероссийской конференции* (Кемерово, Россия, 27–29 ноября 2024). Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева, Кемерово, 2025. С. 315.1-315.3.
14. И.А. Волков, Д.Д. Примак. *Вестник магистратуры.*, **1**, 6(33), 39-41 (2014).
15. Л. И. Бондалетова, В. Г. Бондалетов *Полимерные композиционные материалы. Ч.2: учебное пособие. Томский политехнический университет*, Томск, 2020. 130 с.

## References

1. A.S. Glazkov, A.A. Garifullin, M.A. Fassakhov, T.R. Nasibullin, D.A. Gulin. *Transport and Storage of Oil Products and Hydrocarbon Raw Materials.*, No. 5-6, 40-45 (2020).
2. I. Yermilova, V. V. Bitt, E. V. Kalugina, P. V. Osipov. *Polymer Pipes*. No. 4 (58), 62-67 (2017). EDN YMCPQO.
3. A. I. Tkachuk, T. A. Grebeneva, L. V. Chursova, N. N. Pannina. *Proceedings of VIAM.* No. 11.7, (2013).
4. N.V. Afanasyev. *Thermal resistance of polymer materials*. Samara State Aerospace University. Samara, 1995, 24 p.
5. Hou, B. Pan, Y. T.; Song, P. *Microstructure*, **3** (2023).
6. A. A. Psyanchin, E. M. Zakharova, M. V. Bazunova, V. P. Zakharov. *Butlerov Communications.*, **75**, 9, 33-39 (2023).
7. B. B. Damdinov, V. A. Danilova, A. V. Minakov, M. I. Pryazhnikov. *Journal of Siberian Federal University. Mathematics and Physics.*, **14**, 3, 265-272 (2021). DOI 10.17516/1997-1397-2021-14-3-265-272. – EDN TLKHUQ.
8. V.M. Buznik. *Modern Materials Science on the Example of Fluoropolymers*. Tomsk State University, Tomsk, 2012, 42 p.
9. A.V. Losev. *Proceedings of VIAM*, No. 4 (2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-4-81-89
10. S. M. Lebedev, O. S. Gefle. *Izvestiya Vuzov. Fizika.*, **60**, 1, 98-103 (2017). EDN XWVHUB.
11. M. A. Melnichenko, O. V. Ershova, L. V. Chuprova. *Molodoy Uchenyy.*, 16 (96), 199-202 (2015).
12. M.V. Bazunova, A. V. Smirnov, A. P. Sadritdinov. *Bulletin of Bashkir University.*, **26**, 1, 79-83 (2021). DOI 10.33184/bulletin-bsu-2021.1.13. – EDN CPHDTU.
13. M. V. Bazunova, K. V. Nabutova, G. S. Yakhina. *Chemistry and Chemical Technology: achievements and prospects: proceedings of the I International VII All-Russian Conference* (Kemerovo, Russia, November 27-29, 2024). Kuzbass State Technical University named after T.F. Gorbachev, Kemerovo, 2025. pp. 315.1-315.3.
14. I.A. Volkov, D.D. Primak. *Vestnik magistratury.*, **1**, 6(33), 39-41 (2014).
15. L. I. Bondaletova, V. G. Bondaletov *Polymer Composite Materials. Part 2: Textbook*. Tomsk Polytechnic University, Tomsk 2020. 130 p.

© **М. В. Базунова** – доцент кафедры Высокмолекулярных соединений и общей химической технологии, Уфимский университет науки и технологий (УУНТ), Уфа, Россия, mbazunova@mail.ru; **К. В. Набутова** – магистрант 2 года обучения, УУНТ, nabutovak@gmail.com; **Г. С. Яхина** – магистрант 1 года обучения, УУНТ, yahinagulnur@mail.ru;

© **М. V. Bazunova** – Associate Professor of the Department of Macromolecular Compounds and General Chemical Technology, Ufa University of Science and Technology (UUST), Ufa, Russia, mbazunova@mail.ru; **K. V. Nabutova** – Master-student of 2nd year of study, UUST, nabutovak@gmail.com; **G. S. Yakhina** – Master-student of 1st year of study, UUST, yahinagulnur@mail.ru

Дата поступления рукописи в редакцию – 07.10.25.

Дата принятия рукописи в печать – 11.11.25.