

Формирование структурно-механических свойств наномодифицированных полимерных материалов в условиях твердофазной плунжерной экструзии

Завражин Д.О.[†], Баронин Г.С.[‡], Худяков В.В.

[†]zavrazhin-do@yandex.ru; [‡]baronin-gs@yandex.ru

Тамбовский государственный технический университет, ул. Советская 106, 392000, Тамбов

Исследовано влияние нестационарного СВЧ-нагрева на процесс твердофазной плунжерной экструзии наномодифицированных полимерных материалов на основе ПА-6. Структурно-механическими и теплофизическими методами получены характеристики прочности материалов в условиях срезающих напряжений, твердости по Шору D, а также изменения удельной скорости поглощения энергии в зоне плавления образцов. Показано, что сочетание методов твердофазной плунжерной экструзии и нестационарного СВЧ-нагрева наномодифицированных материалов на основе ПА-6 позволяет получать изделия с повышенными эксплуатационными характеристиками.

Ключевые слова: твердофазная плунжерная экструзия, наномодифицированные полимерные материалы, ПА-6, СВЧ-нагрев.

Formation of structural and mechanical properties of nanomodified polymeric materials in conditions of solid-phase plunger extrusions

D.O. Zavrazhin, G.S. Baronin, V.V. Khudyakov

Tambov State Technical University, Sovetskaya St. 106, 392000, Tambov

This project studies the influence of unsteady microwave heating on solid-phase plunger extrusions processes of nanomodified polymeric materials based on nylon-6. Structural-mechanical and thermophysical methods were used to study the strength characteristics of the materials under shear stress and Shore D hardness, as well as changes of the specific energy absorption rate in the samples melting zone. This research shows that the combination of solid-phase plunger extrusions and unsteady microwave heating of nanomodified materials based on nylon-6 provides a product with improved performance characteristics.

Keywords: solid-phase plunger extrusion, nanomodified polymeric materials, nylon-6, microwave heating.

1. Введение

В настоящее время технология переработки термопластов в твердой фазе методами пластического деформирования представляет собой технологический процесс, для успешной реализации которого на практике необходимы исследования основных закономерностей процесса и разработка материалов для твердофазной обработки давлением, обладающих рядом специальных характеристик. Эти требования возможно удовлетворить совершенствованием существующих технологических процессов и оборудования, разработкой новых, более прогрессивных методов обработки материалов с целью формирования у них заданных свойств.

Переработка полимеров методами пластического деформирования в твердом состоянии заимствована из технологии обработки металлов давлением в твердой фазе. Параметрами твердофазной плунжерной экструзии являются экструзионное отношение $\lambda_{\text{эк}}$, темпера-

тура материала, необходимое давление выдавливания $P_{\text{ф}}$, угол входного конуса в капилляр, длина капилляра и наличие модифицирующих добавок [1].

Для реализации процессов твердофазной обработки давлением полимерных материалов в большинстве случаев применяется конвективный нагрев, к основному недостатку которого относится его значительная инерционность.

Альтернативой конвективному механизму теплопередачи является нагрев материала энергией электромагнитных волн сверхвысокой частоты (СВЧ). При СВЧ-нагреве тепловыделение происходит непосредственно в объеме материала. Такой нагрев является более эффективным и легко управляемым [2-4].

Недостаток системных теоретических и экспериментальных исследований воздействия СВЧ-нагрева не позволяет использовать широкие возможности твердофазной технологии и создавать новое высокопроизводительное оборудование по обработке полимеров давлением.

В настоящей работе проведено исследование пласти-

ческой деформации полимер-углеродных материалов с использованием кратковременной СВЧ-обработки на примере твердофазной плунжерной экструзии (ТФЭ) [5, 6]. Изучено влияние времени СВЧ-нагрева полимерных и модифицированных полимер-углеродных материалов на технологические параметры экструзии и формирование физико-механических и теплофизических свойств экструдатов.

2. Объекты и методы исследований

В качестве объекта исследования использовали полиамид ПА-6 (ГОСТ 7850-74Е).

В качестве модифицирующих веществ применяли углеродные нанотрубки (УНТ) «Таунит» (производства ООО «Нанотехцентр», Россия, г.Тамбов) с наружным диаметром 8...15 нм и длиной 2 и более мкм в виде сыпучего порошка.

В качестве заготовок использовали прутки диаметром 0,005 м и длиной 0,015 м, полученные жидкофазным формованием (ЖФ).

Опыты по ТФЭ проводили на экспериментальной установке типа капиллярного вискозиметра с загрузочной камерой диаметром 0,005 м. и экструзионным отношением $\lambda_{\text{экс}}=1,52$.

Частота СВЧ-излучения магнетрона 2450 МГц. Выходная мощность 700 Вт.

Зависимости изменения необходимого давления формования при ТФЭ и предел прочности при срезе $\sigma_{\text{ср}}$ исходных образцов и экструдатов, полученных в условиях ТФЭ при различном времени СВЧ-обработки, определяли на универсальной испытательной машине УТС 101-5 при скорости перемещения подвижного зажима машины – 20 мм/мин. Тисп = 298К. Срез проводили в направлении, перпендикулярном оси ориентации.

Для исследования структуры и определения удельной скорости поглощения энергии использовался модернизированный дифференциальный сканирующий калориметр DSC-2 фирмы Perkin Elmer.

3. Результаты исследований

Полученные ранее данные [2, 7, 8] показывают, что кинетика нагрева порошка УНТ (5-8°C/c) значительно превосходит темп нагрева исходных полимерных материалов (0,1-0,5°C/c). Композиты на основе ПА-6 также характеризуются низким темпом нагрева. Полимерная матрица в целом остается в твердом состоянии.

При таком виде нагрева темп нагрева составляющих частей полимерного композита определяется поляр-

ностью полимера и электропроводностью наночастиц углерода. Поскольку углерод является хорошим проводником и темп его нагрева существенно выше, чем полимерной матрицы, то наблюдается более интенсивный нагрев наночастиц. Это приводит к локальному нагреву пограничной поверхности полимерной матрицы и углеродного наноматериала вплоть до расплавления полимера вокруг наночастиц. При этом основная часть полимерного композита не успевает прогреваться и остается в твердом структурированном состоянии. Следует отметить, что при таком нагреве появляется возможность получения полимерной заготовки с локально расплавленными зонами полимерного композита, расположенными преимущественно у поверхности заготовки и достаточно холодной внутренней частью. Такой нагрев позволяет, сохраняя все преимущества твердофазного формования (ориентирование макромолекул за счет сдвиговых деформаций с соответствующим увеличением прочностных показателей готового изделия), дополнительно использовать расплавленные локальные зоны вокруг наночастиц для увеличения деформативности заготовок, определяемой структурной подвижностью полимерной матрицы. Использование данного метода нагрева позволяет снизить необходимое давление формования при ТФЭ.

Применение СВЧ-обработки в данном случае позволяет за десятки секунд прогреть заготовку, снижая необходимое давление формования на 10-50%. (рис.1).

Наряду с уменьшением необходимого давления формования при использовании СВЧ-нагрева отмечено снижение модуля упругости материалов при твердофазной плунжерной экструзии в 2-3 раза (табл.1), что свидетельствует о значительном изменении структурной подвиж-

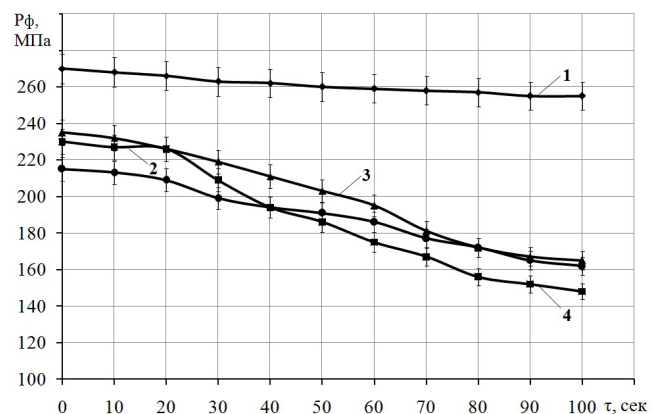


Рис. 1. Диаграмма зависимости изменения необходимого давления формования P_f при ТФЭ образцов системы ПА-6 + УНТ, от времени СВЧ нагрева: ПА-6 исх (1), ПА-6 + 0,05 масс.част.УНТ (2), ПА-6 + 0,3 масс.част.УНТ (3), ПА-6 + 1 масс.част.УНТ (4). $\lambda_{\text{экс}}=1,52$.

Таблица 1

Зависимость модуля упругости при ТФЭ от времени СВЧ-нагрева

$E \cdot 10^{-3}$, МПа		0 сек СВЧ-нагрев		100 сек. СВЧ-нагрев	
		0 сек СВЧ-нагрев	100 сек. СВЧ-нагрев	0 сек СВЧ-нагрев	100 сек. СВЧ-нагрев
	ПА-6 исходный	2210	830		
	ПА-6+0,05 масс.част. УНТ	2450	1085		
	ПА-6+0,1 масс.част. УНТ	2480	1075		
	ПА-6+0,3 масс.част. УНТ	2420	1080		
	ПА-6+0,5 масс.част. УНТ	2490	940		
	ПА-6+1 масс.част. УНТ	2565	1200		

Таблица 2

Зависимость коэффициента разбухания экструдата от объема модификатора

Полимерные системы	Коэффициент разбухания экструдатов, $\alpha = d_{\text{экс}} / d_{\text{ф}}$
	λ
ПА-6 исходный	1,06
ПА-6+0,05 масс.част. УНТ	1,06
ПА-6+0,1 масс.част. УНТ	1,06
ПА-6+0,3 масс.част. УНТ	1,06
ПА-6+0,5 масс.част. УНТ	1,06
ПА-6+1 масс.част. УНТ	1,06

ности материала при СВЧ-нагреве.

Необходимо отметить, что при переработке полимерных материалов в режиме ТФЭ следует учитывать структурные особенности полимерной матрицы: переработка полимеров с жесткой структурой при температуре окружающей среды может привести к разрушению полимерной матрицы. Используемый в работе ПА-6 характеризуется жесткой полимерной структурой и для перехода ПА-6 в высокоэластическое состояние необходимо дополнительно повысить температуру при ТФЭ. В противном случае наблюдается разрушение поверхности образцов.

Одним из параметров, которые необходимо учитывать при ТФЭ является коэффициент разбухания экструдата (α), равный отношению диаметра экструдата к проходному диаметру фильеры. Одной из основных задач при производстве изделий из полимерных материалов является высокая размерная точность изделий. Проведенные исследования показали, что внесение модифицирующих добавок не влияет на значение коэффициента разбухания образцов системы ПА-6+УНТ (таб.2). При этом влияние предварительного СВЧ-нагрева на коэффициент разбухания образцов также не обнаружено.

При оценке прочности в условиях срезающих напряжений после обработки по заданной методике отмечено повышение прочностных характеристик материала до 100 % в направлении, перпендикулярном ориентации в режиме ТФЭ (рис.2).

Оценка твердости по Шору D исходных и модифицированных материалов показала увеличение твердости материалов на 10-15% (рис.3).

Для изучения термодинамических и теплофизических свойств полученных материалов был использован метод дифференциальной сканирующей калориметрии.

На рис.4 представлены термограммы матрицы ПА-6 (1) и модифицированного материала ПА-6+1 м.ч. УНТ без СВЧ обработки (2) и при 100 сек. СВЧ-нагрева. Все кривые имеют схожий характер, типичный для кристаллизующихся полимеров. Для всех материалов на основе ПА-6 отмечен температурный интервал плавления (155-163°C) и наблюдается некоторое повышение поглощаемой удельной энергии при плавлении образцов ПА-6+1 масс.част. УНТ (100 сек. СВЧ-нагрева) в сравнении с исходным ПА-6 (до 30%).

Установлено, что СВЧ-обработка исходного ПА-6 и

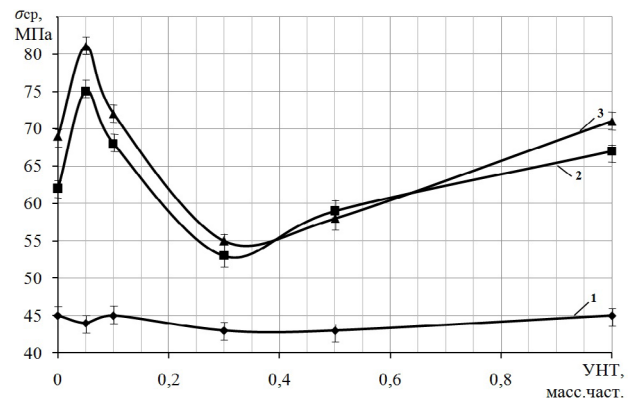


Рис. 2. Диаграмма изменения прочности в условиях срезающих напряжений тср образцов системы ПА-6 + УНТ, полученных литьем под давлением (1) и экструдированных без СВЧ (2) и при СВЧ-нагреве в течение 100 сек. (3) от содержания УНТ ($\lambda_{\text{экс}} = 1,52$).

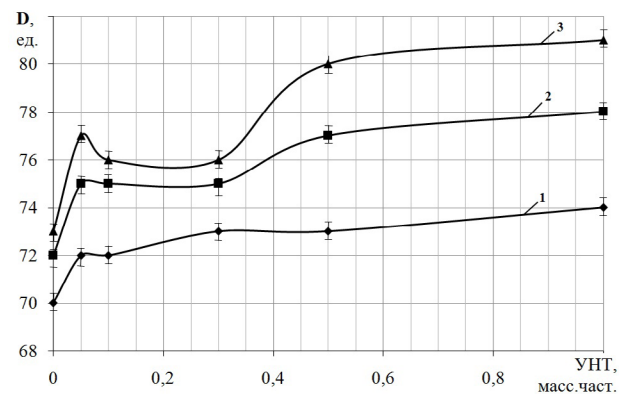


Рис. 3. Диаграмма зависимости твердости по Шору D образцов системы ПА-6 + УНТ, полученных литьем под давлением (1) и экструдированных без СВЧ (2) и при СВЧ-нагреве в течение 100 сек. (3) в зависимости от содержания УНТ ($\lambda_{\text{экс}} = 1,52$).

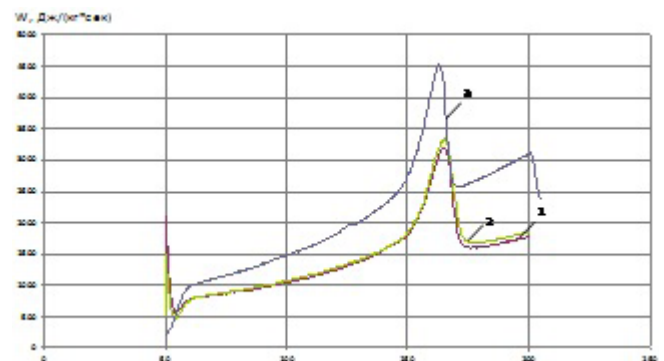


Рис. 4. Диаграмма изменения удельной скорости поглощения энергии в зоне плавления образцов, прошедших твердофазную экструзию: исходного ПА-6 (1), композита ПА-6+1 УНТ ($\lambda_{\text{экс}} = 1,52$, $T_{\text{экс}} = 295 \text{ K}$), и композита ПА-6+1 УНТ при СВЧ-нагреве в течение 100 сек. (3) ($\lambda_{\text{экс}} = 1,52$).

композитов на его основе позволяет получать материал с большей теплостойкостью.

4. Заключение

На основании результатов структурно-механических и теплофизических исследований показаны зависимо-

сти изменения от времени СВЧ нагрева необходимого давления формования Рф при твердофазной плунжерной экструзии образцов системы ПА-6 + УНТ, прочностных и теплофизических характеристик, позволяющие управлять свойствами наномодифицированных полимерных материалов в процессе их переработки в изделия различного функционального назначения (высоочастотные изоляторы, теплотехнические изделия, изделия антифрикционного назначения и др.

Сочетание методов твердофазной технологии получения изделий с объемной обработкой СВЧ-излучением позволяет ускорить процесс модификации свойств полимерных материалов по сравнению с другими методами обработки. В результате снижается необходимое давление формования P_{ϕ} в 1,5-2 раза, улучшаются эксплуатационные характеристики, в частности: повышаются прочностные показатели в условиях срезающих напряжений до 100 %, твердость по Шору D до 10 %. При этом теплофизические характеристики полученных материалов повышаются на 10-30 %.

Работа выполнена в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы (Государственное соглашение №14.В37.21.0947).

Литература

1. G. Baronin. Polymer processing in a solid phase. Physico-chemical bases: Monograph, G. Baronin etc. M.: Mashinostroenie-1. (2002) 320 p. (in Russian) [Баронин, Г.С. Переработка полимеров в твердой фазе. Физико-химические основы: Монография. Г.С. Баронин и др. М.: Машиностроение-1. (2002) 320 с.].
2. D. Zavrazhin. Kinetics and intensification of solid-phase processing technology of modified polymer - carbon materials based on microwave - heating: diss. for the degree of candidate of technical sciences. FGBOU VPO «TGTU». Tambov. (2011) (in Russian) [Д.О. Завражин. Кинетика и интенсификация процессов твердофазной технологии обработки модифицированных полимер - углеродных материалов на основе СВЧ - нагрева: дисс. на соискание ученой степени кандидата технических наук. ФГБОУ ВПО «ТГТУ». Тамбов. (2011).]
3. S. Kalganova. Electrotechnology nonthermal modification of polymer materials in the microwave electromagnetic field: diss. for the degree of Doctor of Technical Sciences. GOU VPO SGTU. Saratov. (2009) (in Russian) [С.Г. Калганова. Электротехнология нетепловой модификации полимерных материалов в СВЧ электромагнитном поле: дисс. на соискание ученой степени доктора технических наук. ГОУ ВПО СГТУ. Саратов. (2009).]
4. Yu. Archangelsky. Bulletin of the Saratov State Technical University. 4 (3c), 5 (2011). (in Russian) [Ю.С. Архангельский. Вестник Саратовского государственного технического университета. 4 (3с), 5 (2011).]
5. G. Baronin. Scientific statements Belgorod State University, Series: Mathematics. Physics, 23 (11), 123 (2011). (in Russian) [Г.С. Баронин. Научные ведомости Белгородского государственного университета. Серия: Математика. Физика. 23 (11), 123 (2011).]
6. Pat. 2361733 RF, B 29 C 39/00 Method of forming thermoplastic. G. Baronin, D. Zavrazhin, V. Dmitriev, A. Tkachev, S. Ivanov etc. GOU VPO TGTU. - № 2007128686/12, appl. 25.07.2007, publ. 20.07.2009, Bull. Number 20. (in Russian) [Пат. 2361733 РФ, В 29 С 39/00 Способ формования термопластов. Г. С. Баронин, Д. О. Завражин, В.М. Дмитриев, А.Г. Ткачев, С.А. Иванов и др. ГОУ ВПО ТГТУ. №2007128686/12, заявл. 25.07.2007; опубл. 20.07.2009, Бюл. №20.].
7. D. Zavrazhin, A. Popov Advanced Materials. 11, 389 (2011). (in Russian) [Д.О. Завражин. Перспективные материалы. 11, 389 (2011).]
8. G. Baronin, D. Zavrazhin, D. Kobzev. Machines, Technologies, Materials. The intensification of Solid-phase forming process of polymers and composites with electrophysical effects of microwave and ultrasonic fields. Year VII, 11, 41 (2013).