



УДК 66-963:67.02

ВЛИЯНИЕ СВЧ-ИЗЛУЧЕНИЯ НА ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРНО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИМЕР-УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ ТВЕРДОФАЗНОЙ ЭКСТРУЗИИ

Г.С. Баронин, Д.О. Завражин, А.Г. Попов, М.С. Толстых

Тамбовский государственный технический университет,
ул.Советская, 106, Тамбов, 392000, Россия, e-mail: zavrazhin-do@yandex.ru

Аннотация. Исследовано влияние СВЧ-излучения на процесс твердофазной экструзии полимер-углеродных нанокомпозитов. Проведена сравнительная оценка эксплуатационных характеристик композиционных материалов. Показано, что сочетание методов твердофазной технологии с дополнительной СВЧ-обработкой полимер-углеродных нанокомпозитов позволяет получать изделия с улучшенными эксплуатационными характеристиками.

Ключевые слова: твердофазная экструзия, ПЭВП, углеродные наноструктурные материалы, модифицированные полимер-углеродные материалы, СВЧ-обработка.

Введение

Переработка полимеров методами пластического деформирования в твердом состоянии заимствована из технологии обработки металлов давлением в твердой фазе. Параметрами твердофазной плунжерной экструзии являются экструзионное отношение $\lambda_{\text{экс}}$, температура материала, давление выдавливания $P_{\text{ф}}$, угол входного конуса в капилляр, длина капилляра и наличие модифицирующих добавок. [1].

В ряде работ [2, 3] показана эффективность применения углеродных наноматериалов (углеродных нанотрубок – УНТ и нановолокон - УНВ) для модификации структуры и свойств полимеров.

В процессе исследований разработана методика твердофазной экструзии модифицированных полимер-углеродных материалов с использованием предварительного СВЧ-нагрева. [4].

§1. Объекты и методы исследований

В качестве объекта исследования использовали полиэтилен высокой плотности (ПЭВП)(ГОСТ 16338-85). В качестве модифицирующих веществ применяли углеродные наноструктурные материалы (УНМ) «Таунит» (производства ООО «Нанотехцентр», Россия, г.Тамбов) в виде сыпучего порошка с размером частиц 40-100 нм и технический углерод (сажу) марки К-354 (ГОСТ 7885-86). В качестве заготовок использовали

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

Опыты по твердофазной экструзии (ТФЭ) проводили на экспериментальной установке типа капиллярного вискозиметра с загрузочной камерой диаметром 0,005 м. и экструзионным отношением $\lambda_{\text{экс}}=2,07$. Частота СВЧ-излучения магнетрона 2450 МГц. Выходная мощность 700 Вт. Для исследования структуры и определения удельной скорости поглощения энергии использовался модернизированный дифференциальный сканирующий калориметр DSC-2 фирмы Perkin Elmer.

§2. Результаты исследований

Применение СВЧ-обработки позволяет за десятки секунд прогреть заготовку до оптимальной температуры переработки, снижая необходимое давление формования на 10-20% (рис. 1). При оценке прочностных показателей в условиях срезающих напряжений после обработки по заданной методике показано повышение прочностных характеристик материала до 30 % в направлении, перпендикулярном ориентации в режиме ТФЭ (рис. 2).

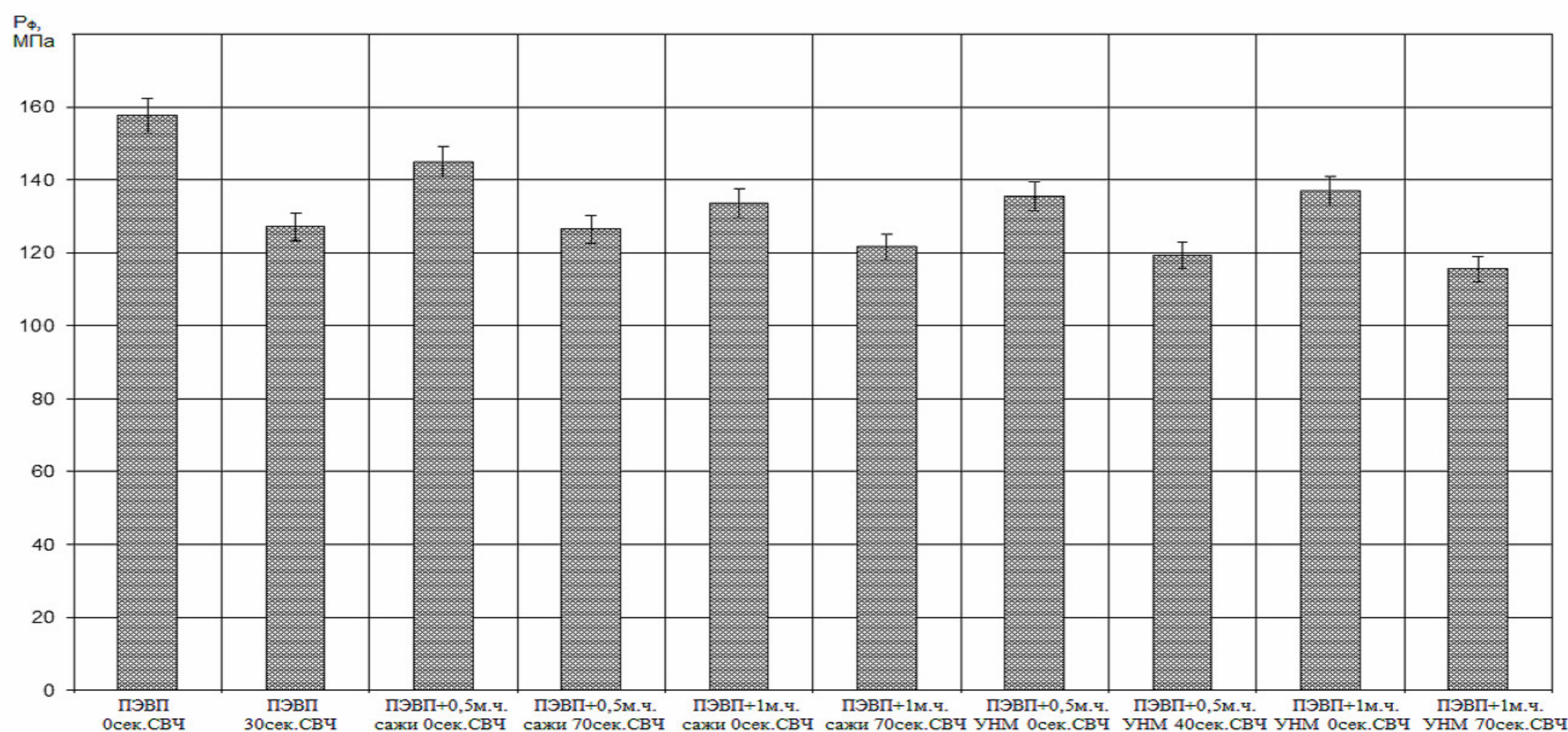


Рис. 1. Диаграмма зависимости необходимого давления твердофазного формования от времени СВЧ-нагрева. $\lambda_{\text{экс}} = 2,07$, $T_{\text{экс}} = 298$.

Сравнительные механические характеристики исходных полимеров и композитов на их основе представлены в табл. 1. Хорошо прослеживается влияние на прочностные характеристики как введение УНМ, так и комплексного воздействия модификатора, твердофазной технологии и СВЧ-излучения. В том числе, полученные полимер-углеродные

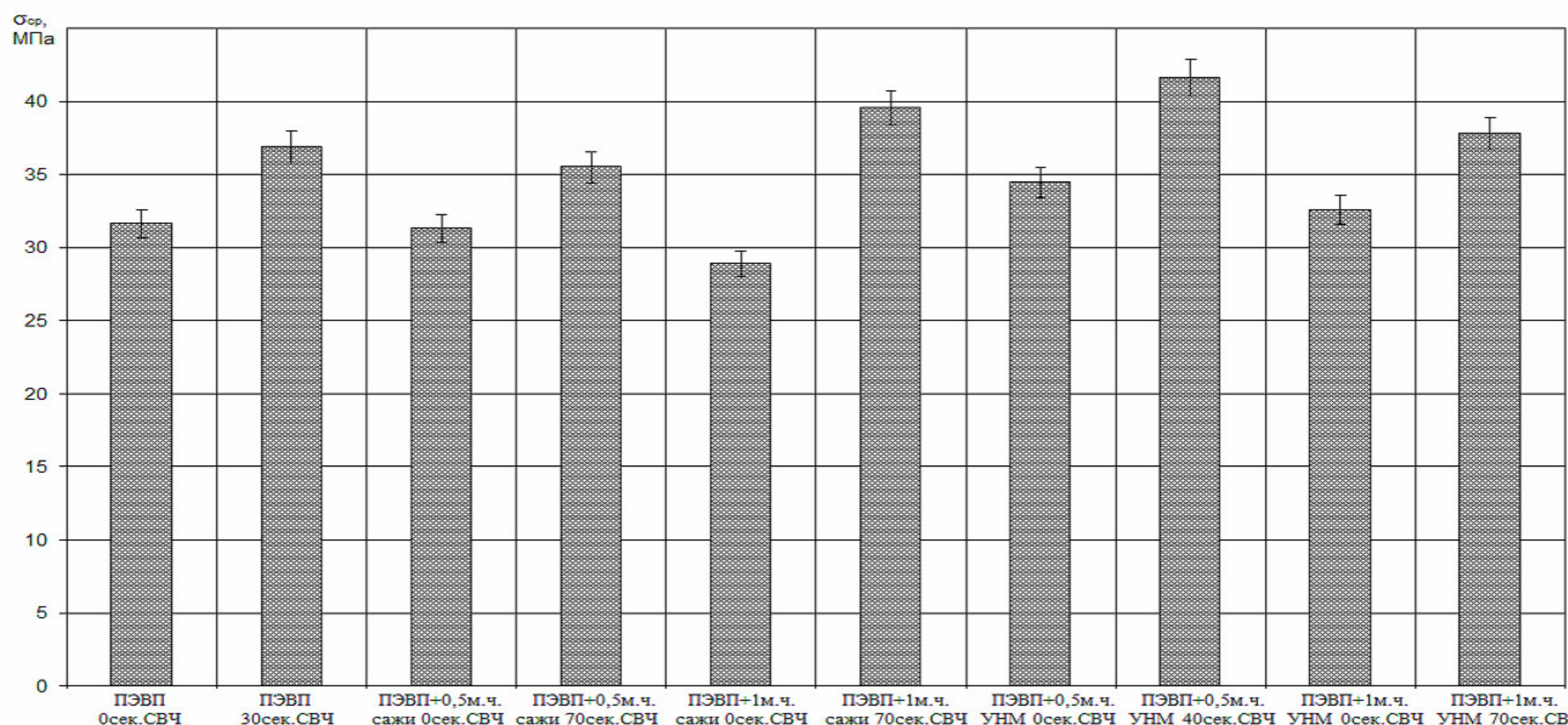


Рис. 2. Диаграмма изменения прочностных характеристик в условиях срезающих напряжений $\tau_{ср}$ в зависимости от времени СВЧ-нагрева композиций, полученных ЖФ и прошедших ТФЭ при $\lambda_{экс} = 2,07, T_{экс} = 298$.

наноконпозиты имеют более высокий модуль упругости при растяжении в сравнении с исходным полимером.

Для полимер-углеродных наноконпозитов на основе ПЭВП, прошедших твердофазное формование отмечено резкое снижение относительного удлинения при разрыве. Внесение углеродных модификаторов, вероятно, приводит к разрыхлению структуры полимерной матрицы с одновременным снижением эластичности материала. При этом, в результате модификации материала значительно повышаются его прочностные характеристики.

Для изучения термодинамических и теплофизических свойств материалов был использован метод дифференциальной сканирующей калориметрии (рис. 3).

На рис. 3 представлены термограммы исходного ПЭВП (1), исходного ПЭВП при 30 сек. СВЧ-обработки (2) и модифицированного материала ПЭВП+1 масс.част. УНМ 70 сек. СВЧ-обработки (3) и ПЭВП+1 масс.част. сажи 70 сек. СВЧ (4). Все кривые имеют схожий характер, типичный для кристаллизующихся полимеров. Для всех материалов на основе ПЭВП отмечен температурный интервал плавления (410-418 К). Отмечено некоторое снижение удельной скорости поглощения энергии саженалполненных образцов. Таким образом, саженалполненные композиты менее стойки к температурным воздействиям, в отличие от прочих исследованных.



Таблица 1

Сравнительные механические характеристики модифицированных материалов при растяжении в зависимости от состава и времени СВЧ-обработки.

	Предел текучести, σ_t , МПа	Предел прочности при разрыве, σ_p , МПа	Относительное удлинение при разрыве, ε_p , %	Модуль упругости, E , МПа
ПЭВП исх, ЖФ	23,122	14,722	3385,7	4,934
ПЭВП+1 масс.част.УНМ, ЖФ	22,862	14,202	3533,8	4,443
ПЭВП+1 масс.част.сажи, ЖФ	22,909	14,11	3756,7	5,432
ПЭВП исх, ТФЭ, 0 сек. СВЧ	33,09	25,195	4935,6	5,968
ПЭВП исх, ТФЭ, 30 сек. СВЧ	34,869	27,442	4695,8	6,248
ПЭВП+1 масс.част.УНМ, ТФЭ, 0 сек. СВЧ	36,663	36,663	2862,6	5,12
ПЭВП+1 масс.част.УНМ, ТФЭ, 70 сек.СВЧ	38,63	38,63	2567,5	5,562
ПЭВП+1 масс.част.сажи, ТФЭ, 0 сек. СВЧ	37,87	37,87	2763,1	5,237
ПЭВП+1 масс.част.сажи, ТФЭ, 70 сек.СВЧ	37,22	37,22	2761,5	5,67

Выводы

1. Применение волокнистых наноматериалов (УНТ, УНВ) в сравнении с техническим углеродом (сажей) более эффективно в связи с их высокими проводящими свойствами (однородным переносом энергии по всей длине волокна) и, как следствие, модификацией более глубоких слоев полимерной матрицы.

2. Сочетание методов твердофазной технологии получения изделий с объемной обработкой СВЧ-излучением позволяет значительно ускорить процесс модификации полимерных материалов по сравнению с другими методами обработки, при этом повышается качество готовых изделий, улучшаются эксплуатационные характеристики: повышение прочностных показателей в условиях срезающих напряжений до 30 %, повышение предела текучести до 50%, предела прочности при разрыве – до 200%. При этом теплоемкость созданных материалов остается практически неизменной.

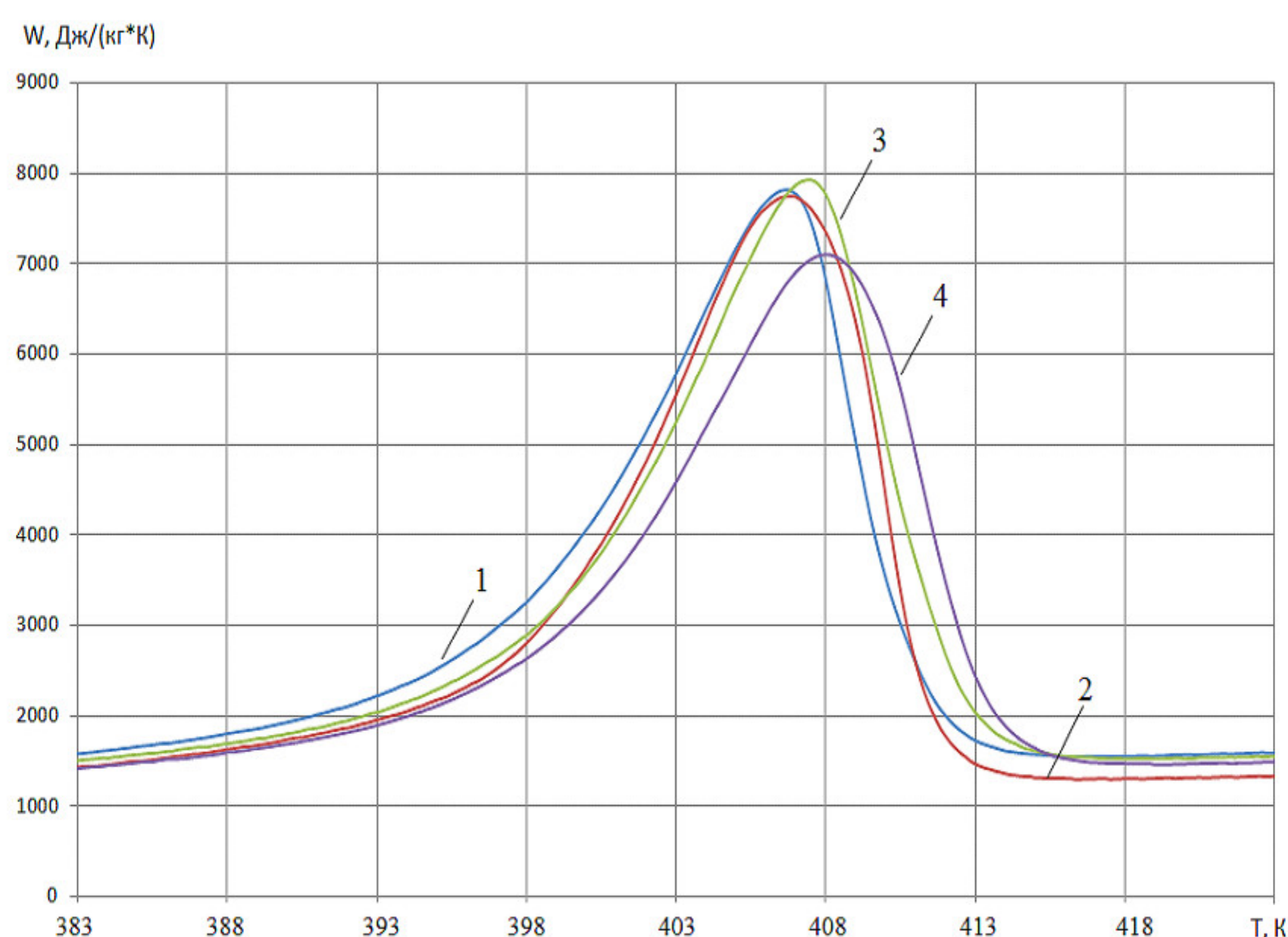


Рис. 3. Зависимость удельной скорости поглощения энергии образцов исходного ПЭВП(1), исходного ПЭВП при 30 сек. СВЧ-обработки(2) и модифицированного ПЭВП+1 масс.част. УНМ 70 сек. СВЧ-обработки(3) и ПЭВП+1 масс.част. сажи 70 сек СВЧ(4) от изменения температуры.

Исследование выполнено в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 - 2013 годы (Госконтракт № 14.740.12.0865 по обобщенной теме «Исследование новых конструкционных и функциональных материалов и технологий их обработки») на оборудовании Центра коллективного пользования «Диагностика структуры и свойств наноматериалов» НИУ «БелГУ».

Литература

1. Баронин Г.С. Переработка полимеров в твердой фазе. Физико-химические основы / Г.С. Баронин и др. – М.: Машиностроение-1, 2002. – 320 с.
2. Раков Э.Г. Волокна с углеродными нанотрубками // Рынок легкой промышленности. – 2007. – №48.
3. Елецкий А.В. Упрочнение полимеров однослойными углеродными нанотрубками // www.nanometer.ru, 2007, №9.
4. Пат. 2361733 РФ, В 29 С 39/00 Способ формования термопластов / Баронин Г.С., Завражин Д.О., Дмитриев В.М., Ткачев А.Г., Иванов С.А. и др. ГОУ ВПО ТГТУ. - №2007128686/12, заявл. 25.07.2007; опубл. 20.07.2009, Бюл. №20.



**EFFECT OF MICROWAVE RADIATION ON THE FORMATION
OF STRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES
OF MODIFIED POLYMER - CARBON MATERIALS
IN SOLID EXTRUSION**

G.S. Baronin, D.O. Zavrazhin, A.G. Popov, M.S. Tolstykh

Tambov State Technical University,
Sovetskaya St., 106, Tambov, 392000, Russia, e-mail: zavrazhin-do@yandex.ru

Abstract. The effect of microwave radiation on the process of solid-state extrusion of polymer-carbon nanocomposites. A comparative evaluation of the performance of composite materials. It is shown that a combination of methods of solid-state technology with additional microwave processing of polymer-carbon nanocomposites yields products with improved performance.

Keywords: solid- phase extrusion, HDPE, carbon nanostructured materials, polymer-modified carbon materials, microwave processing.