

## **ТВЕРДОФАЗНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПЛАСТИФИЦИРОВАННЫХ УГЛЕРОДОПОЛНЕННЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИАМИДА**

**П.В. Комбарова, Г.С. Баронин, В.П. Таров, В.Л. Полуэктов**

*ФГБОУ ВПО «Тамбовский государственный технический университет», г. Тамбов*

*Рецензент д-р техн. наук, профессор В.М. Червяков*

**Ключевые слова и фразы:** нанокompозит; пластическое деформирование; полиамид; твердая фаза; твердофазная экструзия; теплофизические и релаксационные свойства.

**Аннотация:** На основе изучения физико-механических, теплофизических и релаксационных свойств полимер-углеродных материалов на основе полиамида, полученных твердофазной экструзией, выявлены закономерности формирования эксплуатационных свойств нанокompозитов.

Ведущая роль в интенсивном развитии экономики принадлежит качественно новым промышленным технологиям, обеспечивающим многократное повышение производительности оборудования и появление материалов с новыми свойствами и возможностями их применения [1, с. 3].

Разработку новых материалов и технологий их получения и обработки в настоящее время общепризнанно относят к «ключевым» или «критическим» аспектам основы экономической мощи и обороноспособности государства. Одним из приоритетных направлений развития современного материаловедения являются наноматериалы и нанотехнологии [2, с. 3].

Пластические массы и синтетические смолы, а также композиционные материалы на их основе являются относительно новыми конструкционными материалами, конкурирующими с такими традиционными материалами, как цветные металлы, сталь, древесина. Особенность физико-химических превращений, протекающих в полимерных материалах при переработке, эксплуатационные характеристики полученных изделий, обу-

---

Комбарова Полина Владимировна – аспирант, младший научный сотрудник НОЦ ТамбГТУ – ИСМАН РАН «Твердофазные технологии», e-mail: kombarova\_polina@mail.ru; Баронин Геннадий Сергеевич – доктор технических наук, профессор кафедры «Теория машин, механизмов и детали машин», директор НОЦ ТамбГТУ – ИСМАН РАН «Твердофазные технологии»; Таров Владимир Петрович – кандидат технических наук, доцент, директор Центра инженерной педагогики; Полуэктов Вячеслав Леонидович – аспирант, младший научный сотрудник НОЦ ТамбГТУ – ИСМАН РАН «Твердофазные технологии», ТамбГТУ, г. Тамбов.

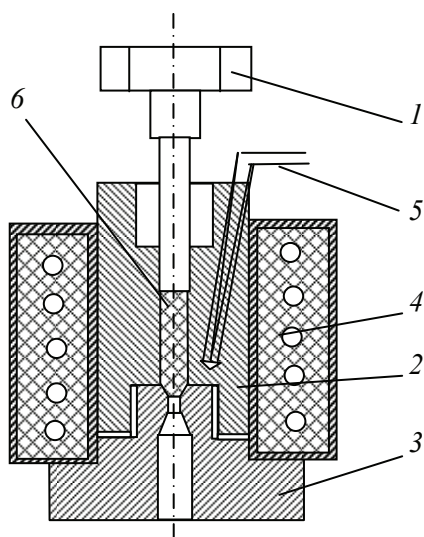
сравнивают выбор метода переработки, соответствующего оборудования и параметров технологического процесса [3, с. 4].

Дальнейший прогресс в области переработки пластических масс связан с резким повышением производительности перерабатывающего оборудования, сокращением трудоемкости в производстве изделий и повышением их качества. Решение поставленных задач невозможно без применения новых прогрессивных методов переработки, к числу которых относятся различные виды обработки полимеров давлением в твердом агрегатном состоянии (объемная и листовая штамповка, твердофазная и гидростатическая экструзия, прокатка и др.) [4]. Твердофазная экструзия является одним из технологических процессов ориентационного пластического деформирования полимеров в условиях высокого гидростатического давления. Следует отметить, что введение углеродных наноматериалов в полимерную матрицу на стадии получения заготовок для твердофазной экструзии полимерных материалов основными методами формования – литьем и экструзией [5, с. 11], приводит к получению нового структурированного композиционного материала, характеризующегося улучшенными прочностными показателями и меньшей деформативностью. Указанное явление в ряде случаев негативно отражается на процессе деформации заготовки в условиях твердофазной экструзии и штамповки, приводящее к значительному снижению качества поверхности изделия. Для устранения указанных недостатков необходимо повысить текучесть полимерного композиционного материала в областях, прилегающих к поверхности пресс-формы [6].

Снизить необходимое давление формования и улучшить качество поверхности получаемых изделий позволяет процесс предварительной пластификации. Поставленная задача достигается тем, что в способе подготовки заготовок, полученных методами литья или экструзии, добавляется стадия кратковременной поверхностной пластификации заготовок в течение 5...7 мин. При таком времени обработки полимера интенсивно пластифицируются до равновесного значения влажности только поверхностные слои материала [6].

Твердофазная экструзия (ТФЭ) при оптимальной температуре переработки имеет заниженное необходимое давление формования, при этом возрастают эксплуатационные характеристики материала (рис. 1).

Для испытаний применяли образцы заготовок из полиамида (ПА), полученные методом традиционного литья под давлением для проведения дальнейшего процесса твердофазной экструзии. Диаметр образцов составлял 5 мм при длине



**Рис. 1. Схема экспериментальной ячейки для плунжерной твердофазной экструзии полимеров:**

- 1 – пуансон; 2 – матрица; 3 – фильера;
- 4 – нагреватель; 5 – термомпара;
- 6 – заготовка полимера

10...12 мм. Пластификатором был выбран растворитель 646 (ГОСТ 18188–72). В качестве модификатора ПА использовали углеродный наноматериал (УНМ) «Таунит» (нановолокна, многостенные нанотрубки) производства ООО «Нанотехцентр», г. Тамбов, основные характеристики которого приведены ниже.

### Основные характеристики УНМ «Таунит»

Наружный диаметр, нм .....	8...100
Длина, мкм .....	10...20
Общий объем примесей, %, в том числе аморфный углерод.....	1,6
Насыпная плотность, г/см <sup>3</sup> .....	0,4
Эффективная (пикнометрическая) плотность, г/см <sup>3</sup> .....	1,6
Влажность, %.....	1,0
Обратимая сорбционная емкость по водороду, %.....	4,8
Удельная геометрическая поверхность, м <sup>2</sup> /г .....	90...130
pH водной суспензии.....	7
Электропроводность, См/см .....	10 <sup>0</sup> ...10 <sup>1</sup>
Термостабильность, °С .....	До 700

Процесс твердофазной обработки в режиме плунжерной экструзии наномодифицированных полимер-углеродных материалов проводился при температуре окружающей среды 25 °С.

В таблице 1 представлено изменение необходимого давления формирования исходных и модифицированных материалов на основе ПА. Хорошо прослеживается влияние вносимых добавок и предварительной пластификации на изменение необходимого давления формирования.

Таблица 1

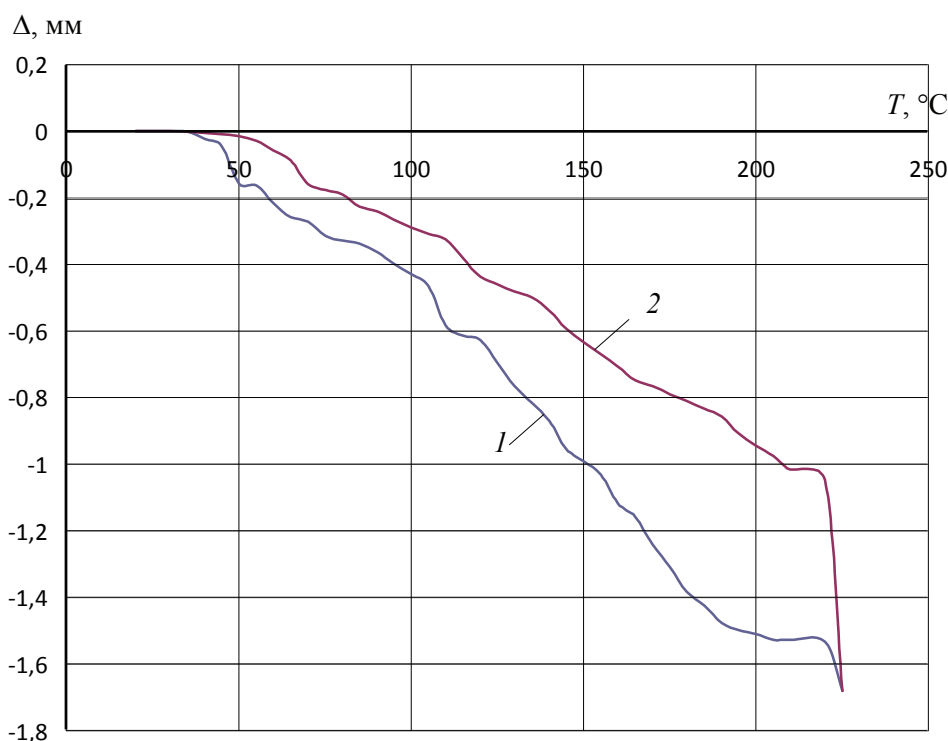
### Изменение необходимого давления формирования $P_f$ образцов системы ПА+УНМ в зависимости от содержания УНМ

Содержание УНМ, масс. част.	$P_f$ образцов	$P_f$ пластифицированных образцов
	МПа	
0	280	210
0,05	180	130
0,1	190	135
0,3	170	150
0,5	175	155
1	155	160

Примечание: Образцы экструдированы при  $\lambda_{экс} = 2,52$ , где  $\lambda_{экс}$  – экструзионное отношение (степень обжатия), которое равно частному от деления площади поперечного сечения загрузочной камеры на площадь поперечного сечения капилляра.

Установлено, что образец ПА, прошедший обработку давлением в твердой фазе с предварительной пластификацией, обладает более высокой геометрической стабильностью (рис. 2). Применение стадии поверхностной пластификации увеличивает температуру теплоустойкости (табл. 2).

Исследования теплофизических свойств методом дифференциально-сканирующей калориметрии (см. табл. 2) показали, что введение наноразмерного модификатора УНМ в матрицу ПА вызывает существенное повышение удельной скорости поглощения энергии полимерной системой ПА+УНМ в сравнении с исходным ненаполненным ПА. Дополнительное введение пластификатора позволяет повысить на 43 % суммарную скорость поглощения энергии композитом на основе полиамида с добавкой 0,05 масс. част. УНМ,



**Рис. 2. Дилатометрические кривые усадки ПА, прошедшего обработку давлением в твердой фазе:**  
*1* – без пластификации; *2* – с пластификацией

Таблица 2

**Температура теплостойкости и скорость поглощения энергии наномодифицированных полимер-углеродных материалов на основе полиамида, прошедших обработку давлением в твердой фазе**

Содержание УНМ, масс. част.	$T_{\text{тп}}$ образцов	$T_{\text{тп}}$ пластифицированных образцов	$W$ образцов	$W$ пластифицированных образцов
	°C		Дж/(кг·с)	
0	57	64	3700	3834
0,05	53	59	4700	8300
0,1	46	56	6300	6800
0,3	52	53	4300	6600
0,5	54	64	5400	6000
1	44	48	4600	5200

Примечание: Образцы экструдированы при  $\lambda_{\text{экс}} = 2,52$ , где  $\lambda_{\text{экс}}$  – экструзионное отношение (степень обжатия), которое равно частному от деления площади поперечного сечения загрузочной камеры на площадь поперечного сечения капилляра.

Таблица 3

**Твердость по Шору (шкала D) наномодифицированных полимер-углеродных материалов на основе полиамида, полученных горячим прессованием и твердофазной экструзией**

Содержание УНМ, масс. част.	Горячее прессование		ТФЭ
	Образцы	Пластифицированные образцы	Образцы
0	70	64	71
0,05	72	58	70
0,1	69	62	68
0,3	70	62	67
0,5	69	61	66
1	69	64	64

вследствие межцепного взаимодействия полимерной матрицы при введении добавок.

Поверхностная пластификация позволяет снизить твердость образцов на стадии подготовки к ТФЭ, то есть повысить пластичность материала (табл. 3) и тем самым снизить давление формования.

После обработки давлением в твердой фазе образцы приобретают первоначальную твердость (см. табл. 3).

Полученные данные будут использованы для отработки технологии твердофазной экструзии наномодифицированных полимер-углеродных материалов на основе полиамида для получения материала и изделий с повышенными эксплуатационными характеристиками.

*Работа выполнена в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы (ГК № 14.740.11.1253).*

*Список литературы*

1. Ткачев, А.Г. Промышленные технологии и инновации. Оборудование для наноиндустрии и технология его изготовления : учеб. пособие / А.Г. Ткачев, И.Н. Шубин, А.И. Попов. – Тамбов : Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2010. – 132 с.
2. Наноматериалы. Классификация, особенности свойств, применение и технологии получения : учеб. пособие / Б.М. Балоян [и др.] ; М-во образования Рос. Федерации, Международ. ун-т природы, о-ва и человека «Дубна», Фил. «Угреша». – М. : [б. и.], 2007. – 125 с.
3. Ананьева, Е. С. Прессование изделий из полимерных материалов : учеб. пособие по курсу «Оборудование в производстве наполненных пластиков» / Е.С. Ананьева. – Барнаул : Изд-во Алт. гос. техн. ун-та, 2006. – 89 с.

4. Переработка полимеров в твердой фазе (физико-химические основы) : монография / Г.С. Баронин [и др.]. – М. : Машиностроение-1, 2002. – 320 с.

5. Мак-Келви, Д.М. Переработка полимеров / Д.М. Мак-Келви ; пер. с англ. Ю.В. Зеленева, Б.П. Пашинина, Э.И. Родина. – М. : Химия, 1965. – 444 с.

6. Пат. 2446188 Российская федерация, МПК С 08 J 5/00, В 29 С 71/00. Способ подготовки заготовок из полимерных композиционных материалов для обработки давлением в твердой фазе / Баронин Г.С., Дмитриев В.М., Ткачев А.Г., Комбарова П.В., Завражин Д.О., Кобзев Д.Е. ; патентообладатель ГОУ ВПО «Тамб. гос. техн. ун-т». – 2010108492/05 ; заявл. 09.03.2010 ; опубл. 27.03.2012, Бюл. 9. – 6 с.

---

### **Solid-Phase Extrusion of Carbon-Containing Plasticized Nanocomposites Based on Polyamide**

**P.V. Kombarova, G.S. Baronin, V.P. Tarov, V.L. Poluektov**

*Tambov State Technical University, Tambov*

**Key words and phrases:** nanocomposite; plastic deformation; polyamide; solid phase; solid-phase extrusion; thermo-physical and relaxation properties.

**Abstract:** On the basis of examination of physical-mechanical, thermo-physical and relaxation properties of polymer-carbon materials based on polyamide obtained by solid-phase extrusion we have revealed the regularities of the formation of nanocomposites operational properties.

---

© П.В. Комбарова, Г.С. Баронин,  
В.П. Таров, В.Л. Полуэктов, 2012