

УДК 541.64.539.3

Белошенко В. А.
Возняк Ю. В.
Возняк А. В.
Возняк А. А.

РАВНОКАНАЛЬНАЯ МНОГОУГЛОВАЯ ЭКСТРУЗИЯ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ С УГЛЕРОДНЫМ НАНОПОЛНИТЕЛЕМ

В настоящее время значительный научный и практический интерес вызывает возможность улучшения свойств полимеров наноразмерными материалами [1]. Графитовые наноразмерные пластины (GnPs) относятся к наиболее популярным армирующим нанонаполнителям. Благодаря высоким значениям характеристического отношения, прочности и жесткости, низкой плотности GnPs их введение в полимерную матрицу позволяет достигать существенного улучшения физических и химических свойств композитов при достаточно низком объемном содержании нанонаполнителя.

Исследования [2] показывают, что эксплуатационные качества композитов на основе GnPs зависят от многих факторов: характеристического отношения, дисперсии и ориентации GnPs в матрице, межфазного взаимодействия GnPs и матрицы, метода обработки, выбора матрицы. Из-за высоких значений удельной поверхности и межчастичного Ван-дер-Ваальсовского взаимодействия нанопластины имеют тенденцию к агрегации или кластерообразованию, что усложняет процесс эффективного диспергирования наночастиц в полимерной матрице во время обработки.

Традиционные методы изготовления GnPs/полимерных композитов включают в себя смешение в растворе, *in situ* полимеризацию и смешение в расплаве [1, 2]. Последний из них является наиболее универсальным и распространенным методом создания GnPs/полимерных композитов в промышленном масштабе. При этом процессы эксфолиации и дисперсии GnPs зависят главным образом от величины усилия сдвига в процессе смешения, которое в свою очередь определяется параметрами процесса смешения (температура, давление и т.д.), а также полярностью полимерной матрицы. В случае слабополярных полимеров наблюдается крайне низкое взаимодействие между частицами наполнителя и полимерной матрицей. Как результат, имеет место слабый усиливающий эффект от введения нанонаполнителя.

Одним из способов увеличения сдвиговых усилий и улучшения процессов эксфолиации и дисперсии нанонаполнителя может быть переработка GnPs/полимерных композитов в твердой фазе, когда вязкость полимерной матрицы в несколько миллионов раз выше, чем вязкость полимера в расплавленном состоянии. В работах [3–5] показана перспективность использования одного из методов интенсивной пластической деформации полимеров – равноканальной угловой экструзии для структурной модификации полимерных нанокомпозитов. Она способствует более однородному распределению и лучшему диспергированию частиц наполнителя в полимерной матрице по сравнению с необработанным материалом и позволяет достигать лучшего комплекса физико-механических характеристик.

Равноканальная многоугловая экструзия (РКМУЭ) – новый способ обработки полимерных материалов, находящихся в твердой фазе [6]. Он заключается в экструзии образца через матрицу, состоящую из нескольких пар каналов, имеющих одинаковое поперечное сечение. В плоскости пересечения двух каналов реализуется огромное усилие сдвига, которое приводит к пластической деформации полимерного материала. Варьируя количество пересекающихся каналов, можно достигать необходимого уровня накопленной пластической деформации, а изменение пространственного положения плоскостей пересекающихся каналов (маршрута деформирования) позволяет менять направление действия сдвига и создавать различные ориентированные состояния в полимерной матрице.

Целью настоящей работы являлось исследование возможности использования РКМУЭ для модификации структуры и свойств полимерных нанокомпозитов на основе изотактического полипропилена (ПП), полиэтилена высокой плотности (ПЭ) и GnPс с различным объемным содержанием наполнителя и его характеристическим отношением.

В случае РКМУЭ полимерная заготовка продавливается через устройство, состоящее из нескольких пар каналов одного диаметра, пересекающихся под заданными углами θ_i . Для сохранения направления движения заготовки входной и выходной каналы выполнены вертикально соосными. Наклонные каналы попарно находятся в плоскостях, положение которых в пространстве можно менять, поворачивая их относительно вертикальной оси, что позволяет реализовывать разнообразные маршруты (варианты пространственного развития) деформации. РКМУЭ проводили при интенсивности деформации $\Delta\Gamma=0.83$, величине накопленной деформации $\varepsilon=8.5$, температуре экструзии 383 К (ПЭ-матрица), 413 К (ПП-матрица) и скорости экструзии 0.6 мм/с. В качестве маршрута деформирования выбран маршрут D+C, при котором попарно соединенные наклонные деформирующие каналы лежат в перпендикулярных плоскостях, поворачивающихся вокруг вертикальной оси с шагом 90^0 , и разделены вертикальными каналами, детальное описание которого приведено в работе [7]. Указанные выше условия обработки позволяли формировать максимальные физические и механические свойства ПЭ и ПП матриц. Экструдаты, как и исходные заготовки, имели цилиндрическую форму с диаметром 15 мм, длиной 50 мм.

GnPс были предоставлены XG Sciences Company (USA, MI, EastLansing). Использовали два типа GnPс с различным внутренним диаметром (D), длиной (L) и характеристическим отношением (GnP (5), L/D = 100; GnP (10), L/D = 200).

В табл. 1 приведены средние значения микротвердости в продольном \bar{H}^{\parallel} и поперечном \bar{H}^{\perp} сечениях, величина анизотропии микротвердости ΔH , а также дисперсия микротвердости D_H в поперечном сечении для ненаполненных полимеров и композитов на их основе. Видно, что введение наполнителя, как правило, приводит к незначительному уменьшению микротвердости в обоих сечениях полимерной заготовки, что, вероятно, связано со слабым адсорбционным взаимодействием между полимером и наполнителем. При этом величина ΔH уменьшается, а D_H увеличивается. РКМУЭ обеспечивает существенный рост абсолютных значений микротвердости и более однородное ее распределение по поперечному сечению экструдатов. Повышение микротвердости может быть связано как с усилением адгезии между частицами наполнителя и полимерной матрицы, так и формированием ориентированной структуры в экструдатах. В случае композитов достигаются меньшие значения анизотропии микротвердости по сравнению с величиной анизотропии микротвердости ненаполненных полимеров.

Таблица 1

Влияние РКМУЭ на микротвердость ПЭ, ПП и композитов на их основе

	H^{\perp} , МПа	H^{\parallel} , МПа	ΔH	D_H
ПЭ	30/53	32/58	0,06/0,08	0,70/0,60
ПЭ+5%хGnP(5)	28/42	30/45	0,05/0,05	1,98/0,68
ПЭ+10%хGnP(5)	24/40	25/42	0,04/0,05	2,14/0,65
ПЭ+5%хGnP(10)	32/46	33/48	0,03/0,05	2,02/0,70
ПЭ+10%хGnP(10)	23/40	24/42	0,04/0,05	2,17/0,68
ПП	34/56	36/61	0,06/0,08	0,76/0,63
ПП+5%хGnP(5)	32/42	34/45	0,05/0,06	2,02/0,72
ПП+10%хGnP(5)	26/38	27/40	0,04/0,05	2,10/0,65
ПП+5%хGnP(10)	35/45	37/47	0,05/0,04	2,20/0,70
ПП+10%хGnP(10)	26/37	27/39	0,04/0,05	2,16/0,68

смешение в расплаве/смешение в расплаве +РКМУЭ

Результаты измерения микротвердости композитов коррелируют с данными испытаний на растяжение. РКМУЭ обуславливает незначительный рост модуля упругости (повышение усиливающего эффекта), а также увеличение предела прочности композитов. Последнее может свидетельствовать об улучшении адгезии наполнителя с полимерной матрицей. Например, для композита ПП+5%GnP(10) модуль упругости увеличивается с 400 до 410 МПа, предел прочности с 21 до 25 МПа. В случае ПЭ+5%GnP(10) указанные характеристики повышаются соответственно с 360 МПа до 380 МПа и с 20 до 24 МПа.

Пластичность экструдатов также повышается: абсолютные значения деформации разрушения ε_b увеличиваются в 1,5–2,0 раза. Лучший результат достигается при использовании GnP(10). В частности, для композита ПП+10%GnP(10) имеет место рост ε_b с 5% (исходный) до 12% (после РКМУЭ). Наблюдаемый эффект связывается с положительным влиянием биаксиальной ориентации полимерной матрицы на пластические характеристики полимерных материалов [7].

О формировании биаксиально ориентированной структуры в подвергнутых РКМУЭ композитах свидетельствуют результаты дилатометрических испытаний. Установлено, что ненаполненный полимер ведет себя обычным образом. Его длина увеличивается с ростом температуры за счет термического расширения. Введение GnP сохраняет характер температурных зависимостей относительного удлинения, при этом абсолютные значения относительного удлинения во всем исследованном интервале температур значительно ниже таковых ненаполненного полимера.

В случае РКМУЭ-обработки полимеров и композитов наблюдаются очень низкие значения относительного удлинения, которые практически не изменяются во всем исследованном температурном интервале. При этом происходит повышение температуры, нагрев до которой не изменяет величину относительного удлинения, а также уменьшение значения эффективного коэффициента линейного термического расширения (КЛТР) $\alpha_{эф}$ (табл. 2). Абсолютные значения $\alpha_{эф}$ подвергнутых РКМУЭ композитов в случае образцов, вырезанных параллельно направлению экструзии $\alpha_{эф}^{\parallel}$, и вырезанных перпендикулярно данному направлению $\alpha_{эф}^{\perp}$, во много раз меньше значений коэффициента линейного термического расширения α недеформированных композитов и приближаются к значениям α , характерным для инварных сплавов ($\alpha=(1-10)\cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$). Таким образом, у ориентированных РКМУЭ композитов можно наблюдать биаксиальный инварный эффект, для которого характерны очень низкие и слабо изменяющиеся значения относительного удлинения образцов в продольном и поперечном направлениях при их нагревании в широком интервале температур.

Существенное снижение (на 300–400%) в двух направлениях (вдоль и перпендикулярно оси образца) КЛТР композитов, подвергнутых РКМУЭ, вероятно, связано не с изменением размеров частиц нанонаполнителя или величины взаимодействия между наполнителем и матрицей, а созданием биаксиального ориентационного порядка в полимерной матрице. Согласно работе [7], причиной низких и слабо изменяющихся значений $\Delta l/l_0$, а также того, что $\alpha_{эф}^{\perp} \approx \alpha_{эф}^{\parallel} \ll \alpha$, может быть формирование в экструдатах при выбранном маршруте деформирования сетки вытянутых полимерных цепей, равномерно распределенных по двум взаимноперпендикулярным направлениям: вдоль оси экструдата и перпендикулярно к ней, и имеющих сравнимую степень молекулярной ориентации. При нагревании таких образцов происходит компенсация напряжений, возникающих при расширении полимера, напряжениями усадки вытянутых полимерных цепей.

Таблица 2

Влияние РКМУЭ на термическое расширение ПЭ, ПП и композитов на их основе

	Интервал температур	$\alpha^{\perp}, \alpha_{\phi}^{\perp} \cdot 10^6, K^{-1}$	$\alpha^{\parallel}, \alpha_{\phi}^{\parallel} \cdot 10^6, K^{-1}$	T_s, K
ПЭ	293-383 К	200/-7,4	190/-6,3	300
ПЭ+5% \times GnP(5)		150/-6,3	144/-6,1	353/370
ПЭ+10% \times GnP(5)		152/-6,3	152/-6,3	352/370
ПЭ+5% \times GnP(10)		150/-6,2	147/-6,1	354/373
ПЭ+10% \times GnP(10)		154/-6,3	153/-6,3	354/372
ПП	293-423 К	210/-6,2	205/-5,9	285
ПП+5% \times GnP(5)		153/-5,6	149/-5,5	287/350
ПП+10% \times GnP(5)		155/-5,6	153/-5,5	288/350
ПП+5% \times GnP(10)		154/-5,6	154/-5,5	289/351
ПП+10% \times GnP(10)		157/-5,6	155/-5,5	290/350

смешение в расплаве/смешение в расплаве +РКМУЭ

Известно, что РКМУЭ может влиять на такие морфологические характеристики полимерной матрицы, как толщина кристаллических ламелей и степень кристалличности. Проведенные ДСК исследования показали, что температура пика плавления и степень кристалличности композитов после РКМУЭ практически не изменяются, однако увеличивается температура начала плавления и уменьшается полуширина пика плавления. Можно предположить, что большие значения температуры начала плавления связаны с увеличением доли более крупных кристаллитов и/или степени их совершенства в экструдатах по сравнению с исходными композитами вследствие разрушения наиболее тонких кристаллитов и/или кристаллизации, индуцированной деформацией. Уменьшение ширины пиков свидетельствует об уменьшении дисперсии толщин кристаллитов.

ВЫВОДЫ

Равноканальная многоугольная экструзия является эффективным способом твердофазной структурной модификации полимерных композитов на основе ПЭ и ПП с GnP, обуславливая увеличение микротвердости, уменьшение ее дисперсии в поперечном сечении образцов и низкую анизотропию. Величина эффектов зависит от типа полимерной матрицы. Наибольший прирост микротвердости достигается при использовании в качестве полимерной матрицы ПЭ, что обусловлено его лучшей способностью к молекулярной ориентации. Выявлена возможность реализации у композитов нового функционального свойства – биаксиального инварного эффекта.

Авторы благодарят Новокшонову Л. А. и Гринева В. Г. за помощь в получении образцов для исследований.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Y.-W. Mai, Z.-Z. Yu // *Polymer nanocomposites*. – Cambridge: Woodhead Publishing Ltd, 2006. – 912 pp.
2. Jang B. Z. *Processing of nanographene platelets (NGPs) and NGP nanocomposites: a review* / B. Z. Jang, A. Zhamu // *J. Mater. Sci.*, 2008. – (43). – P. 5092–5101.
3. Weon J. I. *Effects of clay orientation and aspect ratio on mechanical behavior of nylon-6 nanocomposite* / J. I. Weon, H. J. Sue // *Polymer*, 2009. – (46). – P. 6325–6334.
4. Weon J. I. *Morphological characterization of nylon-6 nanocomposite following a large-scale shear process* / J. I. Weon, Z. Y. Xia, H. J. Sue // *J. Polym. Sci.*, 2005. – (43B). – P. 3555–3566.
5. Creasy T. S. *Fiber orientation during equal channel angular extrusion of short fiber reinforced thermoplastics* / T.S. Creasy, Y.S. Kang // *J. Thermoplast. Comp. Mater.*, 2004. – (17). – P. 205–227.
6. V.A. Beloshenko, V.N. Varyukhin, A.V. Voznyak, Yu.V. Voznyak, *Polym. Eng. Sci.*, 2010 – (50). – P. 1000–1006.

7. Beloshenko V. A. *Control of the mechanical and thermal properties of semicrystalline polymers via a new processing route of the equal channel multiple angular extrusion* / V. A. Beloshenko, A. V. Voznyak, Yu. V. Voznyak // *Polym. Eng. Sci.*, 2014 – (54) – P. 531–539.

REFERENCES

1. Y.-W. Mai, Z.-Z. Yu // *Polymer nanocomposites*. – Cambridge: Woodhead Publishing Ltd, 2006. – 912 pp.
2. Jang B. Z. *Processing of nanographene platelets (NGPs) and NGP nanocomposites: a review* / B. Z. Jang, A. Zhamu // *J. Mater. Sci.*, 2008. – (43). – P. 5092–5101.
3. Weon J. I. *Effects of clay orientation and aspect ratio on mechanical behavior of nylon-6 nanocomposite* / J. I. Weon, H. J. Sue // *Polymer*, 2009. – (46). – P. 6325–6334.
4. Weon J. I. *Morphological characterization of nylon-6 nanocomposite following a large-scale shear process* / J. I. Weon, Z. Y. Xia, H. J. Sue // *J. Polym. Sci.*, 2005. – (43B). – P. 3555–3566.
5. Creasy T. S. *Fiber orientation during equal channel angular extrusion of short fiber reinforced thermoplastics* / T.S. Creasy, Y.S. Kang // *J. Thermoplast. Comp. Mater.*, 2004. – (17). – P. 205–227.
6. V.A. Beloshenko, V.N. Varyukhin, A.V. Voznyak, Yu.V. Voznyak, *Polym. Eng. Sci.*, 2010 – (50). – P. 1000–1006.
7. Beloshenko V. A. *Control of the mechanical and thermal properties of semicrystalline polymers via a new processing route of the equal channel multiple angular extrusion* / V. A. Beloshenko, A. V. Voznyak, Yu. V. Voznyak // *Polym. Eng. Sci.*, 2014 – (54) – P. 531–539.

- Белошенко В. А. – д-р техн. наук, проф., зам. директора по научной работе ДонФТИ им. А.А. Галкина НАН Украины
- Возняк Ю. В. – канд. ф.-м. наук, с.н.с. ДонФТИ им. А. А. Галкина НАН Украины
- Возняк А. В. – канд. техн. наук, зав. каф. ОИДиО ДонНУЭТ им. М. Туган-Барановского
- Возняк А. А. – ст. преп. каф. ВМиИС ДонНУЭТ им. М. Туган-Барановского

ДонФТИ – Донецкий физико-технический институт, г. Киев.

ДонНУЭТ – Донецкий национальный университет экономики и торговли, г. Кривой Рог.

E-mail: biloshenko_va@ mail.ru, avvoznyak@mail.ru

Статья поступила в редакцию 16.03.2016 г.