

DOI: 10.12737/22762

¹Черкашина Н.И., канд. техн. наук, доц.,²Прут Э.В., д-р хим. наук, проф.,¹Матюхин П.В., канд. техн. наук, доц.¹Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова²Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН

ВЛИЯНИЕ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ ПРЕССОВАНИЯ ПРИ СИНТЕЗЕ НА ИЗМЕНЕНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ*

natalipv13@mail.ru

В данной работе представлены данные по разработке полимерных композиционных материалов методом горячего прессования на основе термопластичных эластомеров и влияния давления прессования смеси наполнителя и матрицы на конечные физико-механические характеристики полученных высоконаполненных композитов. В работе рассматривали диапазон давлений от 100 МПа до 1 ГПа. Изучаемыми параметрами композита, зависящими от давления, были плотность и предел прочности при растяжении. Исследования проводили для композита оптимального состава, содержащего 30 % термопластичного эластомера и 70 % легкого высокодисперсного наполнителя – кремнегеля диметилполисилоксана. Показано, что при увеличении величины удельного давления от 200 до 800 МПа плотность композита возрастает на 10 % и далее не изменяется. При увеличении величины удельного давления от 200 до 700 МПа предел прочности при растяжении увеличивается на 5 %. В работе установлено, что при увеличении давления, начиная от 700 МПа, предел прочности при растяжении не изменяется, и кривая выходит на плато. Из проведенных исследований по изучению влияния давления прессования на конечные физико-механические характеристики полученных высоконаполненных композитов можно утверждать, что для синтеза композита с наилучшими свойствами необходимо использовать давление прессования не менее 800 МПа.

Ключевые слова: термопластичные эластомеры, метод горячего прессования, метод динамической вулканизации, сжатие твердых тел.

Введение. Важнейшая проблема создания композиционных материалов – технологии получения материала и изделия из него. Поэтому весьма важной задачей является разработка технологий, ориентированных на изготовление определенных типов изделий: корпусов двигателей, турбинных насадок, профилей переменного сечения. В зависимости от особенностей свойств матричных материалов разработано значительное число различных технологических приемов, позволяющих изготовить достаточно широкий круг изделий [1].

Одним из наиболее перспективных способов синтеза композиционных материалов является метод горячего прессования [2–5]. Метод горячего прессования широко применяется для изготовления изделий из терморезистивных пластмасс и некоторых видов термопластов, обладающих ограниченной пластичностью [6]. Этот метод представляет собой нагрев и прессование компонентов композита при высоком удельном давлении. Непосредственным результатом действия давления является сжатие вещества, то есть изменение его объема вследствие изменения межмолекулярных (межмолекулярных) расстояний. Способность вещества изменять свой объем под действием давления характери-

зуется сжимаемостью. С увеличением давления плотность газов растет и при давлении порядка сотен МПа приближается к плотности жидкостей. При 1 ГПа плотность большинства жидкостей возрастает на 20–30 % по сравнению с плотностью при нормальном давлении. Для многих металлов при 10 ГПа плотность возрастает на 6–15 %, для других твердых тел – на 15–25 % [7].

Главное преимущество метода горячего прессования – возможность получить материалы с плотностью с мелкозернистой и однородной структурой и регулировать размер кристаллитов условиями горячего прессования, в том числе параметрами давления. Основная трудность при использовании методов горячего прессования – это выбор материалов для изготовления пресс-форм, которые должны обладать высокой огнеупорностью, жаропрочностью, термической стойкостью, хорошей тепло- и электропроводностью [8].

В данной работе представлены данные по разработке полимерных композиционных материалов на основе термопластичных эластомеров методом горячего прессования, а также влияние давления прессования смеси наполнителя и матрицы на конечные физико-механические харак-

теристики полученных высоконаполненных композитов.

Методология. В работе использовали термопластичные эластомеры (ТПЭ) на основе полиолефинов (полиэтилена, полипропилена и их сополимеров) и эластомеров, которые являются одними из перспективных материалов для практического использования [9–12]. В качестве матрицы для синтеза композита использовали термопластичный эластомер, полученный путем динамической вулканизации при смешении этилен–пропилен–диенового эластомера с изотактическим полипропиленом. В качестве исходных материалов для синтеза матрицы были выбраны следующие компоненты: изотактический ПП марки Ставролен PPG 1035 – 08 (Производитель ООО «Лукойл–Нефтехим») и тройной этилен–пропилен–диеновый эластомер, не содержащий масла Buna 6470 фирмы «Bayer» (Германия) (СКЭПТ). Диеновым компонентом в составе СКЭПТ являлся этилиденнорборнен в количестве 4–5 %. Динамическую вулканизацию эластомера проводили с использованием элементной серы.

В качестве наполнителя полимерных композиционных материалов использовали кремнегель диметилполисилоксана. Синтез наполнителя осуществлялся по золь-гель технологии согласно [13].

Вначале происходил синтез матрицы (термопластичного эластомера). После получения гомогенной смеси термопластичного эластомера, не выгружая композицию в смеситель, дополнительно загружали синтезированный наполнитель, и происходило дополнительное перемешивание используемых компонентов в течение 10 мин. Далее композицию выгружали, охлаждали и измельчали.

На следующей стадии синтеза полученную смесь матрицы и наполнителя загружали в пресс–форму, нагревали до температуры (190 – 200 °С) и поддерживали ее в течение часа. После нагрева происходило прессование с диапазоном давления от 100 МПа до 1 ГПа.

Основная часть. При сжатии твердых тел возникающие в объеме тела напряжения обычно распределяются неравномерно. В этом случае под давлением в данной точке понимают среднее арифметическое нормальных напряжений, действующих в трех взаимно перпендикулярных направлениях.

Давление условно делят на низкие, умеренные, высокие и сверхвысокие. Диапазон давлений, называемых высокими, различен в разных областях науки и техники. В химии обычно высокими считают давление свыше 100 МПа. Различают статические давления, существующие при длительных режимах сжатия, и динамические, действующие кратковременно, например при взрыве.

В данной работе изучали влияние давления прессования смеси наполнителя и матрицы на конечные физико–механические характеристики полученных высоконаполненных композитов.

В работе рассматривали диапазон давлений от 100 МПа до 1 ГПа. Изучаемыми параметрами композита, зависящими от давления, были плотность и предел прочности при растяжении. Исследования проводили для композита оптимального состава, содержащего 30 % термопластичного эластомера и 70 % легкого высокодисперсного наполнителя – кремнегеля диметилполисилоксана. На рисунке 1 представлена зависимость плотности композита от величины удельного давления прессования. Время сохранения давления во всех экспериментах было одинаковым – 60 с.

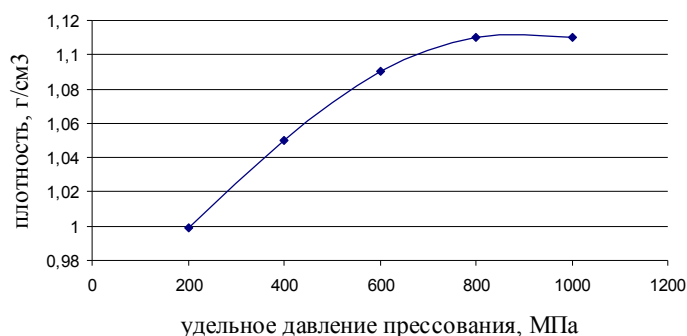


Рис. 1. Зависимость плотности композита от величины удельного давления прессования

Анализ рисунка 1 показал, что при увеличении величины удельного давления от 200 до 800 МПа плотность композита возрастает на 10 %. Это связано с тем, что используемый наполнитель – кремнегель диметилполисилоксана обладает высокой дисперсностью и пори-

стостью, размер его частиц находится в нанодиапазоне. При прессовании высокодисперсных материалов под действием давления происходит сближение частиц в результате снижения первоначальной пористости [14], что тем самым приводит к увеличению плотности материала. Так-

же из рисунка 1 следует, что при увеличении давления, начиная от 800 МПа, плотность не изменяется – кривая выходит на плато.

На рисунке 2 представлена зависимость предела прочности при растяжении композита

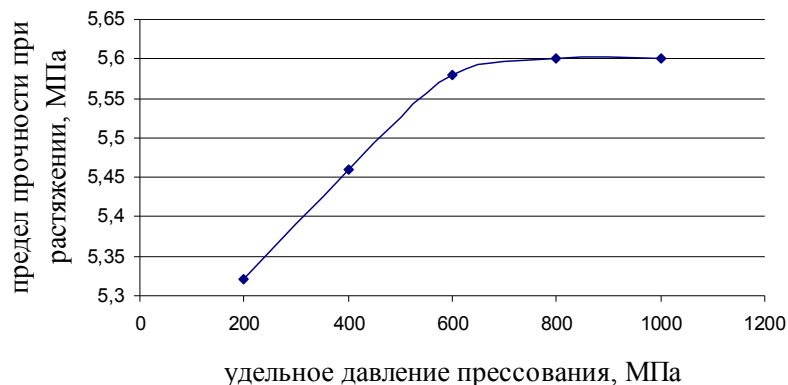


Рис. 2. Зависимость предела прочности при растяжении композита от величины удельного давления прессования

Анализ рисунка 2 показал, что при увеличении величины удельного давления от 200 до 700 МПа предел прочности при растяжении композита возрастает на 5 %. Как отмечено в работе [15], силы капиллярного давления являются основным фактором, влияющим на прочность материала. Капиллярное давление зависит от содержания в композитах тонкодисперсных частиц и, главным образом, частиц коллоидных размеров. Поэтому повышение прочности композита связано с наличием в нем высокодисперсных частиц наполнителя. Эти частицы уплотняют структуру композита.

Также из рисунка 2 можно видеть, что при увеличении давления, начиная от 700 МПа, предел прочности при растяжении не изменяется – кривая выходит на плато.

Из проведенных исследований по изучению влияния давления прессования на конечные физико–механические характеристики полученных высоконаполненных композитов можно утверждать, что для синтеза композита с наилучшими свойствами необходимо использовать давление прессования не менее 800 МПа.

Выводы: В данной работе изучено влияние давления прессования смеси наполнителя и матрицы на конечные физико–механические характеристики исследуемых композитов. Рассматривали диапазон давлений от 100 МПа до 1 ГПа. Изучаемыми параметрами композита, зависящими от давления, были плотность и предел прочности при растяжении. Исследования проводили для композита оптимального состава, содержащего 30 % термопластичного эластомера и 70 % легкого высокодисперсного наполнителя – кремнегеля диметилполисилоксана.

Установлено, что при увеличении величины удельного давления от 200 до 800 МПа плот-

от величины удельного давления прессования. Время сохранения давления во всех экспериментах было одинаковым – 60 с.

ность композита возрастает на 10 %. Это связано с тем, что используемый наполнитель – кремнегель диметилполисилоксана обладает высокой дисперсностью и пористостью, размер его частиц находится в нанодиапазоне. Также можно сказать, что при увеличении давления, начиная от 800 МПа, плотность не изменяется – кривая выходит на плато.

Показано, что при увеличении величины удельного давления от 200 до 700 МПа предел прочности при растяжении композита возрастает на 5 %. Повышение прочности композита связано с наличием в нем высокодисперсных частиц наполнителя. Эти частицы уплотняют структуру композита. Также установлено, что при увеличении давления, начиная от 700 МПа, предел прочности при растяжении не изменяется – кривая выходит на плато.

Из проведенных исследований по изучению влияния давления прессования на конечные физико–механические характеристики полученных высоконаполненных композитов можно утверждать, что для синтеза композита с наилучшими свойствами необходимо использовать давление прессования не менее 800 МПа.

Дальнейшие исследования необходимо направить на оценку радиационной стойкости разработанных композиционных материалов.

**Работа выполнена в рамках гранта РФФИ по договору № 16–38–50095/16 от 23 марта 2016 г.*

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Карпов Я.С., Ивановская О.В. Композиционные материалы: компоненты, структура, переработка в изделия. Харьков: Изд-во Нац. аэрокосм. Ун-та, 2001. 153с.

2. Калашников И.Е., Болотова Л.К., Кобелева Л.И. Получение композиционных материалов на основе баббита 683 методом горячего прессования // В сборнике: Современные научные исследования: теоретический и практический аспект, Сборник статей Международной научно-практической конференции. Ответственный редактор: Сукиасян Асатур Альбертович. 2016. С. 49–52.
3. Кольцова Т.С., Шахов Ф.М., Возняковский А.А., Ляшков А.И., Толочко О.В., Насибулин А.Г., Рудской А.И., Михайлов В.Г. Получение компактного материала алюминий – углеродные нановолокна методом горячего прессования // Журнал технической физики. 2014. Т. 84. № 11. С. 47–51.
4. Горбачева Т.Е., Галунов Н.З., Лазарев И.В., Косинов Н.Н., Вягин О.Г., Малюкин Ю.В. Сцинтилляционные свойства и особенности структуры поликристаллов стиблена, полученных методом горячего прессования // Журнал прикладной спектроскопии. 2014. Т. 81. № 1. С. 165–168.
5. Кульков С.Н., Гнусов С.Ф., Мельников А.Г., Севостьянова И.Н. Структура и свойства молибдена, полученного методом горячего прессования // Перспективные материалы. 2004. № 1. С. 81–85.
6. Глазов Г.А. Скобников К.М. Технология металлов и других конструкционных материалов. Изд-во: Л.: Машиностроение, 1972. 520 с.
7. Колосов В.Н., Орлов В.М. Влияние давления прессования на прочность и электропроводность прессовок из танталовых порошков // Тяжелое машиностроение. 2007. № 10. С. 27–29.
8. Третьяков Ю.Д., Олейников Н.Н., Граник В.А. Физико-химические основы термической обработки ферритов. М.: МГУ, 1973. – 200 с.
9. Прут Э.В. Термопластичные эластомеры: инновации и потенциал // Инноватика и экспертиза. 2013. выпуск 1(10). С. 68–75.
10. Prut E.V., Nedorezova P.M., Klyamkina A.N., Medintseva T.I., Zhorina L.A., Kuznetsova O.P., Chapurina A.V., Aladyshev A.M. Blend polyolefin elastomers based on a stereoblock elastomeric PP // Polymer Science. Series A. 2013, Volume 55, Issue 3, pp. 177–185.
11. Prut E.V., Medintseva T.I., Kochanova O.V., Erina N.A., Zhorina L.A., Kuleznev V.N. Influence of cross-linked system on morphology and properties of thermoplastic vulcanizates based on isotactic polypropylene and ethylene propylene diene monomer // Journal of Thermoplastic Composite Materials. 2015, Vol. 28, No 8, 1202–1216.
12. Калинин В. Термопластичные эластомеры: особенности переработки // Пластикс №11 (93) 2010 С. 50–51.
13. Павленко В.И., Черкашина Н.И., Павленко З.В. Синтез нанодисперсного наполнителя для полимерных композиционных материалов терморегулирующего назначения // Нанотехнологии в строительстве. 2016. Том 8. № 5. С. 21–37.
14. Володченко А.А. Влияние давления прессования на свойства безавтоклавных силикатных материалов на основе глинистых пород // Инновации в науке: сб. ст. по матер. XXXIII междунар. науч.- практ. конф. № 5(30). Новосибирск: СибАК, 2014.
15. Володченко А.А. Давление прессования как фактор повышения физико-механических свойств силикатных материалов на основе песчано-глинистых пород // Актуальные вопросы современной науки. 2014. № 34. 158–167.

Cherkashina N.I., Prut E.V., Matyukhin P.V.

EFFECTS OF HIGH PRESSURE ON THE PRESS IN THE SYNTHESIS CHANGING THE PHYSICAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF POLYMER COMPOSITES BASED THERMOPLASTIC ELASTOMER

This paper presents data on the development of polymer composites by hot pressing based thermoplastic elastomers and the effect of pressure and compressing the mixture a filler matrix final physical and mechanical characteristics of the highly filled composites. The paper deals with the pressure range from 100 MPa to 1 GPa. Composite studied parameters depending on the pressure, density and were tensile strength. Studies conducted for the optimal composite composition comprising a thermoplastic elastomer, 30 % and 70 % of fine filler lung - dimethylpolysiloxane of silica gel. It has been shown that increasing the value of specific pressure of 200 to 800 MPa, the density of the composite is increased by 10 % or more is not changed. By increasing the value of the specific pressure of 200 to 700 MPa tensile strength is increased by 5 %. The paper found that with increasing pressure ranging from 700 MPa, the tensile strength does not change in tension, and the curve flattens out. From conducted research on the impact of compaction pressure on the final physical and mechanical characteristics of the highly filled composites can be argued that for the synthesis of the composite with the best features you want to use compression pressure of at least 800 MPa.

Key words: thermoplastic elastomers, hot pressing method, the dynamic vulcanization method, compression of solids.

Черкашина Наталья Игоревна, кандидат технических наук, доцент кафедры теоретической и прикладной химии.

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова.

Адрес: Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

E-mail: nataliy13@mail.ru

Прут Эдуард Вениаминович, доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией ИХФ им. Н.Н. Семенова РАН

Адрес: Россия, 119334, г. Москва, ул. Косыгина, д.4

E-mail: evprut@mail.ru

Матюхин Павел Владимирович, кандидат технических наук, доцент кафедры теоретической и прикладной химии. Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова.

Адрес: Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

E-mail: mpvbgtu@mail.ru