

## Материаловедение. Нанотехнологии

УДК 620.2-022.532

# ОСОБЕННОСТИ ТЕХНОЛОГИИ КОМБИНИРОВАННОЙ ТВЕРДОФАЗНОЙ ЭКСТРУЗИИ, ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ФТОРПОЛИМЕРОВ

В. Л. Полуэктов<sup>1</sup>, В. М. Бузник<sup>2</sup>, Г. С. Баронин<sup>1,3</sup>, В. В. Худяков<sup>1,3</sup>

*Научно-образовательный центр ТамбГТУ – ИСМАН*

*«Твердофазные технологии» (1); poluektovslava@mail.ru;*

*Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН, г. Москва (2);  
кафедра «Техническая механика и детали машин», ФГБОУ ВПО «ТГТУ» (3)*

**Ключевые слова и фразы:** наночастицы металлические и керамические; пластическая деформация; политетрафторэтилен; прочностные и теплофизические свойства; твердофазная экструзия.

**Аннотация:** Рассмотрены особенности реализации двух методов твердофазной экструзии полимеров за один технологический цикл. В качестве объектов исследования использованы композиты на основе политетрафторэтилена в виде порошка. В результате проведенных исследований по оценке технологических и эксплуатационных характеристик полученных образцов сделан вывод о характере и степени влияния предлагаемого твердофазного метода переработки на структуру полимерных материалов на основе политетрафторэтилена и возможности регулирования их свойств. Проведен анализ возможностей практической реализации предлагаемого устройства и метода комбинированной твердофазной экструзии полимеров.

### Введение

Разработка нового класса композиционных полимерных материалов конструкционного и функционального назначения и научных основ их получения в условиях интенсивного развития отечественной промышленности общепризнанно относят к ключевым аспектам основы экономического потенциала государства.

Одним из приоритетных направлений создания материалов с новым комплексом физико-химических свойств является структурная модификация термопластов специальными наноразмерными наполнителями. Концентрация наполнителя в полимерной матрице может варьироваться в очень широком диапазоне, в зависимости от ожидаемого результата и специфики перерабатываемого материала. Однако применение отдельных из них не всегда целесообразно с экономической и практической точки зрения. Поэтому помимо физико-химических методов модификации свойств полимеров, широко используются технологические методы структурной модификации материала для получения изделий в твердом агрегатном состоянии, обеспечивающие создание высокоориентированного состояния в результате развития интенсивной пластической деформации материала.

К технологическим методам модификации структуры полимеров, наряду с традиционными методами объемной и листовой штамповок, относятся твердофазная плунжерная и гидростатическая экструзии. Твердофазная экструзия (ТФЭ) является одним из эффективных технологических процессов структурной модификации в области переработки пластических масс, которые сопровождаются резким повышением производительности используемого оборудования за счет сокращения технологических циклов производства, улучшением эксплуатационных характеристик, а также качества поверхности получаемых изделий.

### Экспериментальная часть

Целью настоящей работы является развитие и совершенствование технологических процессов формирования структуры и свойств композиционных полимерных материалов в результате комбинации двух методов экструзии, где наряду с твердофазной равноканальной угловой последовательно реализуется плунжерная экструзия. По результатам экспериментальных исследований дана оценка эффективности применения данного способа переработки полимерных материалов.

Процесс твердофазной комбинированной экструзии полимерных композитов осуществлялся в специально изготовленной ячейке высокого давления (рис. 1), с загрузочной камерой диаметром 5 мм и набором сменных фильтров с различной степенью деформации материала при температуре ниже температуры плавления. С ее помощью оцениваются технологические свойства исследуемых полимерных систем, а также оптимальные режимные параметры самого процесса формования [1].

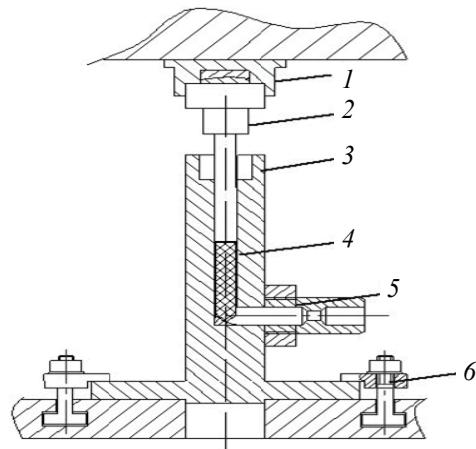
В качестве объекта исследования использовали политетрафторэтилен (ПТФЭ) (ГОСТ 10007–08) в виде порошка. Модифицирующими добавками служили следующие материалы:

- кремний-фтороганический порошок (**КФП**), полученный конденсацией продуктов пиролиза шихты, содержащей ультрадисперсный ПТФЭ и легко разлагаемые неорганические аммонийные фториды  $(\text{NH}_4)\text{F}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{HF}_2$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  [2];

- титан-фтороганический порошок (**ТФП**), полученный перегонкой шихты ПТФЭ 97 % масс и  $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$  3 % масс. при температуре 575 °C с последующей десублимацией раствором аммиака – композит ПТФЭ с  $\text{TiO}_2$  [2];

- кобальт-фтороганический порошок (**КоФП**), полученный путем посадки на микрочастицы фторполимерных порошков наноразмерных кобальтсодержащих кластеров [3].

Процесс твердофазной обработки в режиме комбинированной экструзии фторполимерных композитов проводился при температуре окружающей среды 22 °C. Образцами служили монолитные прутки цилиндрического сечения диаметром 5 мм и длиной 20 мм. Композиты получены предварительным смешением в электромагнитном смесителе порошкооб-

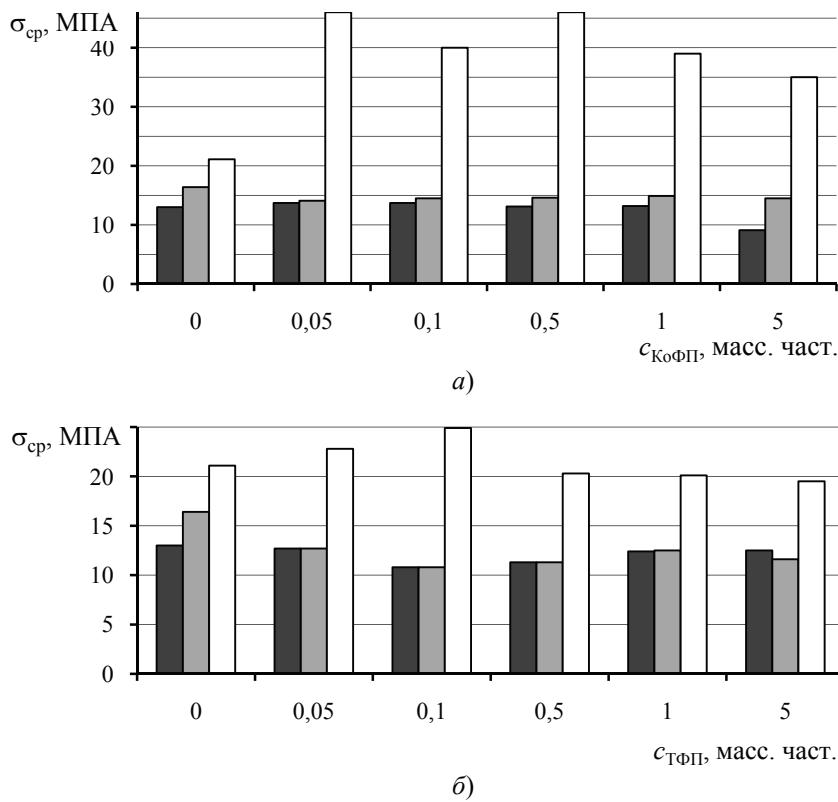


**Рис 1. Схема экспериментальной ячейки для комбинированной экструзии полимерных материалов:**  
1 – фиксатор пуансона; 2 – пуансон; 3 – матрица; 4 – заготовка полимера;  
5 – фильтра; 6 – фиксатор экспериментальной ячейки

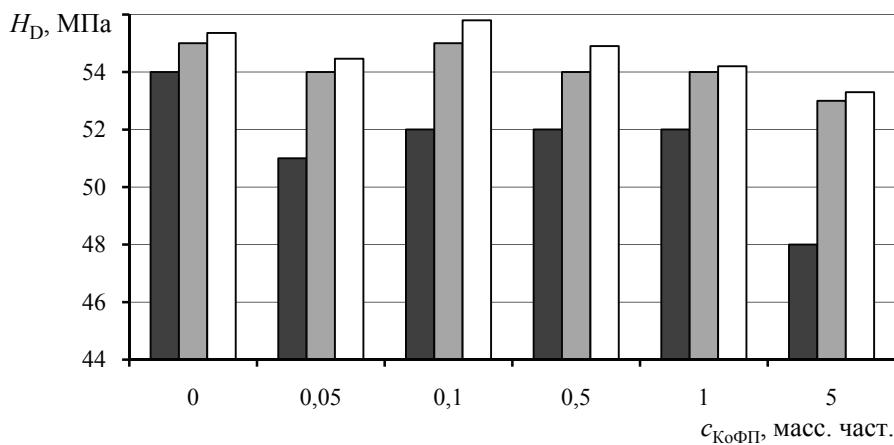
разного ПТФЭ с наноразмерными наполнителями КФП, ТФП и КоФП с последующим таблетированием и спеканием полученных заготовок.

Оценка прочностных характеристик модифицированных образцов ПТФЭ, обработанных комбинированной твердофазной экструзией (КТЭ) в условиях срезывающих напряжений, проводилась на машине УТС 101-5 (ГОСТ 17302-71) [4]. Изменение прочностных характеристик термопластов в режиме КТЭ возможно объяснить с позиции развивающихся представлений о механизме пластической деформации в условиях высоких давлений, где прочность экструдатов (образцов) в значительной мере определяется присутствием в нем различного рода дефектов, особенно в исходных жидкофазных образцах и снижением их концентрации (микротрецин, микропор) в объеме образцов, прошедших КТЭ.

На диаграммах представлены данные изменения величины разрушающего напряжения в условиях поперечного среза исходных и модифицированных образцов на основе ПТФЭ (рис. 2). По полученным экспериментальным данным отмечена степень влияния вносимой добавки и предлагаемой обработки на прочность заготовок в условиях срезывающих напряжений. Например, у композита ПТФЭ+0,1ТФП  $\sigma_{cp}$  превышает более чем в 2 раза характеристики образцов, переработанных жидкофазной технологией (ЖФТ) или твердофазной плунжерной экструзией. Для композита ПТФЭ+0,05КоФП отмечена та же тенденция – аналогичные характеристики  $\sigma_{cp}$  повышаются в 3 раза по сравнению с исходным материалом и образцами, полученными в режиме плунжерной ТФЭ [5].



**Рис. 2. Диаграммы изменения разрушающего напряжения  $\sigma_{cp}$  в условиях срезов полимерных композитов ПТФЭ + КоФП (а) и ПТФЭ+ТФП (б) в зависимости от содержания массовых частей КоФП  $c_{KoFP}$  и ТФП  $c_{TFP}$**   
**и технологии переработки:**  
█ – ТФЭ; █ – ЖФТ; █ – КТЭ



**Рис. 3. Диаграмма изменения величины твердости  $H_D$  полимерного композита ПТФЭ+КоФП, определенной по дюрометру Шора типа D, в зависимости от технологии переработки:**  
█ – ТФЭ; █ – ЖФТ; █ – КТЭ

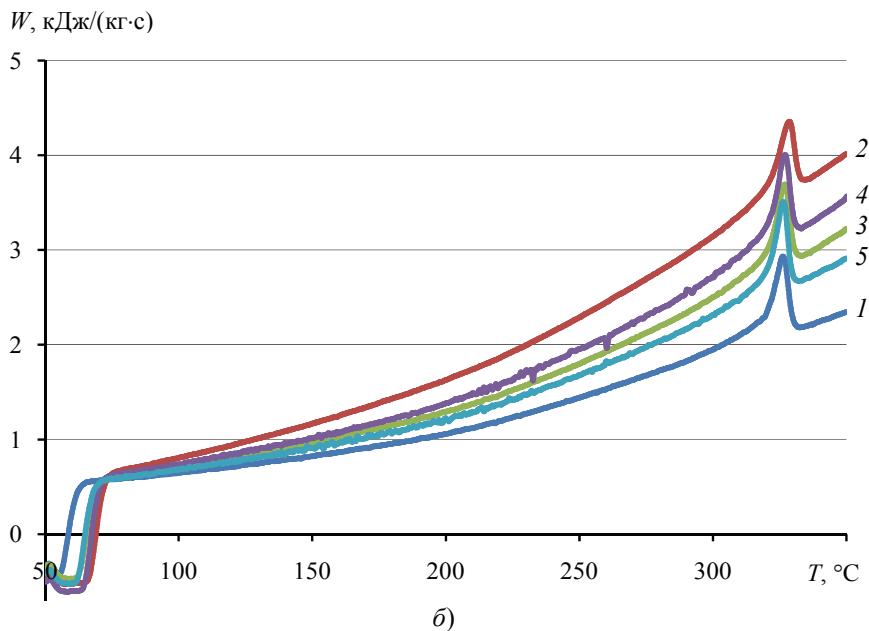
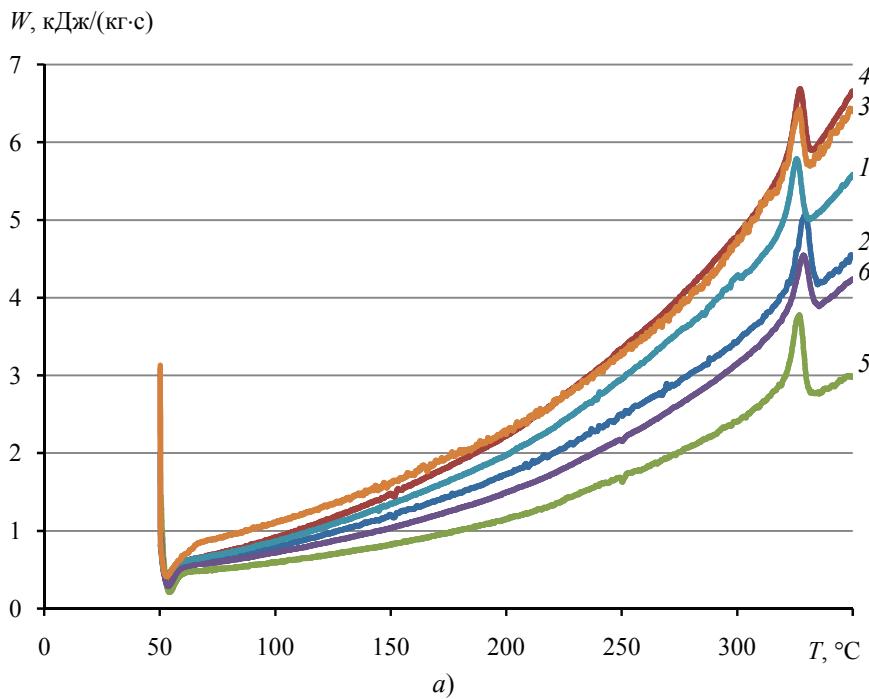
Экспериментально установлено (рис. 3), что полимерный материал, прошедший комбинированную экструзию, обладает более высокой твердостью (ГОСТ 24621–91, твердость по Шору D).

Для практического анализа поведения материала в условиях комбинированной экструзии, оценки влияния пограничных слоев «полимер – наполнитель» и достаточно обоснованного заключения об интенсификации процесса деформации и выявления физического механизма проведены исследования тепловых эффектов методом дифференциальной калориметрии, которые показали зависимость максимальной скорости поглощения энергии образцов полимерной системы в области плавления ПТФЭ от содержания наноразмерных композитов ТФП, КоФП (рис. 4).

Наибольший эффект во всех используемых методах исследования проявляется при малых долях вносимых модификаторов, а именно 0,05 и 0,1 масс. част. на 100 масс. част. ПТФЭ. Комбинированная экструзия позволяет улучшить качество поверхности получаемых образцов вследствие разогрева материала (повышения пластичности) на первой стадии твердофазной обработки в процессе протекания интенсивной пластической деформации.

Теплостойкость и уровень внутренних напряжений являются одними из важнейших эксплуатационных характеристик, определяющих рамки практического применения полученных изделий (рис. 5). Для их нахождения использован метод построения диаграмм изометрического нагрева [6]. Исследования проводились на экспериментальной установке с использованием специально разработанной программы сбора данных [7, 4].

Для практической реализации предлагаемого метода переработки полимеров планируется разработка комплекта рецептур композиционных материалов на основе термопластов, которые будут обладать свойствами, отвечающими различным условиям эксплуатации изделий в зависимости сферы их применения. Использование в технологической схеме твердофазной обработки формующей фильтры позволяет получать не только упрочненные заготовки различной формы и размеров, но и профилированные изделия с регламентированным набором



**Рис. 4. Графики зависимостей удельной скорости поглощения энергии  $W$  образцов полимерных композитов ПТФЭ+ТФП (а) и ПТФЭ+КоФП (б) от температуры при различном содержании массовых частей ТФП и КоФП:**

1 – 0; 2 – 0,05; 3 – 0,1; 4 – 0,5; 5 – 1; 6 – 5

характеристик. На основе проведенных исследований сделан вывод, что реализация данного устройства является перспективной для организации и успешной деятельности новых и повышения конкурентоспособности существующих производств за счет внедрения энергоэффективных твердофазных технологий.

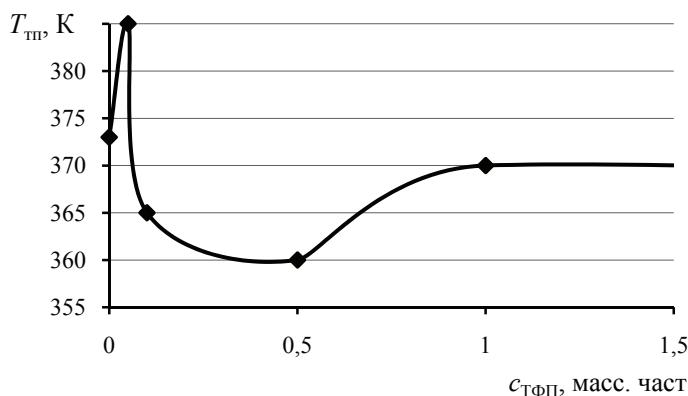


Рис. 5. График зависимости деформационной теплостойкости  $T_{tp}$  образцов полимерного композита ПТФЭ+ТФП от содержания ТФП

### Заключение

В результате теоретического и практического анализа изменения свойств композитов на основе ПТФЭ в условиях КТЭ сделано заключение об интенсификации процесса деформации как структурной модификации материала в результате последовательного процесса интенсивного пластического течения, протекающего на различных структурных уровнях (nano-, микро- и макро-), масштаб которых определяется геометрией образца и размерами структурных дефектов (неоднородностей), а наблюдаемые изменения свойств и характера дефектной структуры определяются спецификой условий и видом нагружений [8].

*Работа выполнена при финансовой поддержке со стороны Минобрнауки в рамках базовой части Госзадания № 2014/219, код проекта 2079.*

### Список литературы

1. Полуэктов, В. Л. Комбинированная твердофазная экструзия фторполимерных молекулярных композитов / В. Л. Полуэктов Г. С. Баронин // Современные твердофазные технологии: теория, практика и инновационный менеджмент : материалы V Междунар. науч.-инновац. молодеж. конф., 31 окт. – 1 нояб. 2013 г., Тамбов / ФГБОУ ВПО «Тамб. гос. техн. ун-т» [и др.]. – Тамбов, 2013. – С. 135 – 138.
2. Металлополимерные нанокомпозиты (получение, свойства, применение) / В. М. Бузник [и др.]. – Новосибирск : Изд-во СО РАН, 2005. – 260 с. – (Интеграц. проекты СО РАН / Рос. акад. наук, Сиб. отд-ние ; вып. 2).
3. Синтез и структура композитов на основе ПТФЭ и кобальтсодержащих наночастиц с «core-shell» структурой / Г. Ю. Юрков [и др.] // Все материалы. Энцикл. справ. – 2011. – № 11. – С. 7 – 14.
4. Баронин, Г. С. Твердофазная технология переработки полимерных наноматериалов / Г. С. Баронин, М. Л. Кербер, К. В. Шапкин / Вестн. Тамб. гос. техн. ун-т. – 2005. – Т. 11, № 2А. – С. 432 – 438.
5. Полуэктов, В. Л. Особенности комбинированной твердофазной экструзии фторполимерных молекулярных композитов / В. Л. Полуэктов Г. С. Баронин // Вестн. Тамб. ун-та. Сер. Естеств. и техн. науки. – 2013. – Т. 18, вып. 4-2. – С. 1978 – 1980.
6. Установка для определения остаточных напряжений в ориентированных термопластах / Ю. М. Радько // Завод. лаб. – 1980. – № 7. – С. 669 – 670.

7. Шапкин, К. В. Совершенствование твердофазной технологии обработки композиционных материалов на основе математического моделирования : дис. ... канд. техн. наук : 05.17.08, 05.13.18 / Шапкин Кирилл Вячеславович. – Тамбов, 2008. – 87 с.

8. Панин, В. Е. Структурные уровни пластической деформации и разрушения / Панин В. Е., Гриняев Ю. В. – Новосибирск : Наука, Сиб. отд-ние, 1990. – 255 с.

---

## The Features of Combined Solid-Phase Extrusion Technology, Structure and Properties of Formation of Fluoropolymer-Based Nanocomposites

V. L. Poluektov<sup>1</sup>, V. M. Buznik<sup>2</sup>, G. S. Baronin<sup>1</sup>, V. V. Khudyakov<sup>1,3</sup>

*Research and Educational Center*

*TSTU – ISMAN “Solid-phase Technologies”, (1); poluektovslava@mail.ru;*  
*Baikov Institute of Metallurgy and Material Science of RAS (IMET RAS, Moscow)(2);*  
*department “Engineering Mechanics and Machine Elements”, TSTU (3)*

**Key words and phrases:** metal and ceramic nanoparticles; plastic deformation; polytetrafluoroethylene; solid-phase extrusion; strength and thermo-physical properties.

**Abstract:** This paper discusses the features of the implementation for two methods of polymers solid-phase extrusion in a single process cycle. The test objects were polytetrafluoroethylene composites as a powder. This research allows us to estimate the technological and operational characteristics of used samples. This leads to the conclusion about the nature and impact of the proposed solid-phase method of processing on the structure of polymeric materials based on polytetrafluoroethylene and the possibility of regulating their properties. The analysis was performed to evaluate practical implementation possibilities of the device and combined solid-state polymer extrusion method.

### *References*

1. Poluektov V.L., Baronin G.S. *Sovremennye tverdofaznye tekhnologii: teoriya, praktika, innovatsionnyi menedzhment* (Modern solid-state technology: theory, practice, innovation management), Proceedings of the V International scientific and innovative youth conference, Tambov, 31 October 1 November 2013, Tambov, 2013, pp. 135-138.
2. Bouznik V.M., Fomin V.M., Alhimov A.P. at al. Metalpolymer nanocompositions, Novosibirsk: Publishing House of Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, 2005, 260 p.
3. Jurkov G.Yu., Buznik V.M., Shishilov O.N., Sozinkin A.V., Bolbukh Y.N., Ovchenkov E.A., Ponca O.V., Kuznetsova V.Y., Kosobudsky I.D. *Vse Materialy. Entsiklopedicheskij Spravochnik*, 2011, no. 11, p. 7-14.
4. Baronin G.S., Kerber M.L., Shapkin K.V. *Transactions of the Tambov State Technical University*, 2005, vol. 11, no. 2A, pp. 432-438.
5. Poluektov V.L., Baronin G.S. *Tambov University Review. Series: Natural and Technical Sciences*, 2013, vol. 18, no. 4-2, pp. 1978-1980.
6. Radko Y.M., Minkin E.V., Kerber ML, Akutin M.S. *Zavodskaya laboratoriya*, 1980, no. 7, pp. 669-670.
7. Shapkin K.V. *PhD Dissertation (Engineering)*, Tambov, 2008, 87 p.
8. Panin V.E., Grinyaev Yu.V. *Strukturnye urovni plasticheskoi deformatsii i razrusheniya* (Structural levels of plastic deformation and fracture), Novosibirsk: Nauka, Sibirskoe otdelenie, 1990, 255 p.

## **Besonderheiten der Technologie der kombinierten Hartphasenextrusion, der Bildung der Struktur und der Eigenschaften von Nanokompositen auf der Grundlage der Fluoropolymers**

**Zusammenfassung:** Im Rahmen der angebotenen Arbeit sind die Besonderheiten der Realisierung zwei Methoden der Hartphaseextrusion betrachtet. Als Objekte der Forschung wurden der Verbundwerkstoff auf Grundlage des Polytetrafluorethylen in Form vom Pulver betrachtet. Als Ergebnis der durchgeföhrten Forschungen nach der Schätzung der technologischen und Betriebscharakteristiken der bekommenen Muster ist die Schlussfolgerung über den Charakter und die Stufe des Einflusses der Methode der Überarbeitung auf die Struktur der polymeren Materialien auf der Grundlage des Polytetrafluorethylen und der Möglichkeit der Regulierung ihrer Eigenschaften gezogen. Es ist die Analyse der Möglichkeiten der praktischen Realisierung der angebotenen Einrichtung und der Methode der kombinierten Hartphasenextrusion der Polymere durchgeföhrte.

---

### **Particularités de la technologie de l'extrusion combinée de deux phases, de la formation de la stucture et des propriétés des nanocomposites à la bases des photoéléments**

**Résumé:** Sont examinées les particularités de la réalisation de deux méthodes de l'extrusion de phases solides des polymères pendant un cycle technologique. En qualité d'objets de l'étude sont utilisés les composites à la base de polytetrafluoroethylene en poudre. Est effectuée la conclusion sur le caractère et degré de l'influence de la méthode proposée sur la structure des matériaux et les possibilités du réglage des propriétés.

---

**Авторы:** Полуэктов Вячеслав Леонидович – научный сотрудник научно-образовательного центра ТамбГТУ – ИСМАН «Твердофазные технологии»; Бузник Вячеслав Михайлович – доктор химических наук, академик РАН, советник генерального директора ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов», главный научный сотрудник Института металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН, г. Москва; Баронин Геннадий Сергеевич – доктор технических наук, профессор кафедры «Техническая механика и детали машин» ФГБОУ ВПО «ТГТУ», директор научно-образовательного центра ТамбГТУ – ИСМАН «Твердофазные технологии»; Худяков Владимир Владимирович – аспирант кафедры «Техническая механика и детали машин» ФГБОУ ВПО «ТГТУ», лаборант научно-образовательного центра ТамбГТУ – ИСМАН «Твердофазные технологии».

**Рецензент:** Лазарев Сергей Иванович – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Прикладная геометрия и компьютерная графика», ФГБОУ ВПО «ТГТУ».

---