

ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ВВЕДЕНИЯ ГРАФЕНА НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТЕРМОЭЛАСТОПЛАСТА

© 2023 г. М. В. Тимошенко¹, *, С. В. Балабанов¹, М. М. Сычев^{1, 2}

¹Институт химии силикатов им. И.В. Гребенникова, РАН,
наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия

²Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
Московский пр., 26, Санкт-Петербург, 190013 Россия

*e-mail: timoshe-mikhail@mail.ru

Поступила в редакцию 24.04.2023 г.

После доработки 25.05.2023 г.

Принята к публикации 08.06.2023 г.

В данной работе разработана методика армирования компаунда на основе бутадиен-стирольного термоэластопласта. Исследованы механические характеристики армированных компаундов. Проведен сравнительный анализ различных методов введения нанонаполнителя в полимерную матрицу. Разработанная методика показывает прирост прочности композиции при сжатии на 50%, а также прочности на растяжение на 20%.

Ключевые слова: термоэластопласт, графен, ТЭП, армирование, физико-механические характеристики, УЗ, ультразвук, распределение

DOI: 10.31857/S0132665123600243, **EDN:** OMVKWX

ВВЕДЕНИЕ

Термопластичные эластомеры (ТЭП) — это гибридные материалы, обычно изготовленные из термопластов и эластомеров, с низкой твердостью относительно других пластиков, которые могут выдерживать большие деформации без разрушения [1–3]. Это специализированные полимеры, которые привлекли интерес научного сообщества благодаря своей уникальной эластичности и термопластичной обрабатываемости [4].

Графен — двумерная модификация углерода, образованная слоем атомов углерода толщиной в один атом. Графен имеет гексагональную двумерную кристаллическую решетку, а также обладает большой механической жесткостью.

Углеродные и графитовые волокна не только исследуются, но и применяются как армирующие наполнители в полимерных матрицах, для создания высокоточных характеристик, а также повышения твердости и жесткости композитов.

В первых попытках упрочнения термопластов, углеродные частицы были смешаны с полимерами. Даже на малых концентрациях было замечено усиление прочностных характеристик термопластов. Согласно измерениям вязкости расплавов, графен изменяет конформацию макромолекул [5], в результате улучшаются механические характеристики композита.

Эластомеры представляют собой аморфные полимеры, обладающие высокой упругой деформацией и восстанавливающие свою первоначальную форму после снятия деформирующей силы. Они широко используются в современной жизни, особенно в автомобильной промышленности (шины, тормозные системы, шасси, детали инте-

Таблица 1. Влияние степени наполнения графена на прочностные характеристики композита

Показатели	Наполнение графеном, мас. %				
	0	1	2	4	6
Предел прочности при растяжении при 20°C, МПа	1.62	1.81	2.10	2.70	2.92
Удлинение при разрыве при 20°C	182	173	163	176	124
Предел прочности при растяжении при 125°C, МПа	0.86	0.89	1.45	1.43	1.70
Удлинение при разрыве при 125°C	59	50	41	54	47
Прочность на разрыв, кгс/см	7.4	7.6	11.0	11.7	11.9

рьера и т.д.). Во многих случаях для продления срока службы эластомеров и дальнейшего расширения сферы их применения требуется улучшение их механических свойств. Улучшенные механические свойства, такие как прочность сцепления, разрыв и износостойкость, были зарегистрированы для различных наполненных углеродными волокнами эластомеров, включая фторированные эластомеры и каучуки [6].

При добавлении углеродных материалов увеличивается прочность при растяжении и сопротивление деформации при нагружении. Включение нанонаполнителя в эластомеры является перспективным, но недостаточно изученным подходом, который может дать материалы с повышенной износостойкостью и сопротивлением разрыву и в то же время демонстрировать более высокие значения деформации при разрушении.

При введении графена в полимерную матрицу можно значительно улучшить физические свойства полимеров носителей, при весьма небольших нагрузках. На сегодняшний день существует две проблемы, с которыми связано отсутствие промышленного применения графена, как наполнителя. Низкая эффективность современных методов его получения и высокая цена.

По результатам экспериментов, проведенных в [7] на бутадиен-нитрильном каучуке, была установлена зависимость прочностных характеристик от степени наполнения его графеном (табл. 1)

Как видно из табл. 1, значения предела прочности композиционного материала увеличиваются почти в два раза с увеличением содержания графена, а также прочности на разрыв в полтора раза. Это обеспечивает лучшие эксплуатационные характеристики. Прочностные характеристики зависят от локальных центров натяжения, которые, благодаря введению графена, выдерживают большую нагрузку. Чем больше эти значения, тем меньше дефектов в композиционной структуре, и тем больше срок службы готового изделия. Рост значения может быть связан с тем, что частицы графена заполняют объем пустот полимера и тем самым уменьшают количество локальных центров натяжения и, соответственно, снижается вероятность образования трещин в объеме композиционного материала.

Введение графена в матрицу термоэластопласта благотворно влияет на структуру полимера [8]. Микроструктура характеризовалась сканирующей электронной микроскопией и количественно определялась с помощью поляризованной рамановской спектроскопии. Графен был хорошо распределен, и ориентация частиц по сечению отлитых под давлением образцов соответствовала профилю скорости сдвига механизма фонтанного потока. Механические свойства нанокомпозитов были оценены путем испытаний на растяжение, и было обнаружено, что частицы графена способствовали значительному улучшению как по жесткости, так и по прочности.

Таблица 2. Характеристики компаунда

Наименование характеристики	Методика испытания	Значение
Плотность, г/см ³	ISO 2781:2008	0.96
Показатель текучести расплава 190°C 5кг, г/10 мин	ISO 1133-1:2011	15.3
Условное напряжение при 100% удлинении, МПа	ISO 37-2013	2.4
Условное напряжение при 300% удлинении, МПа	ISO 37-2013	5.1
Условная прочность при растяжении, МПа	ISO 37-2013	12.3
Относительное удлинение при разрыве, %	ISO 37-2013	660
Остаточная деформация после разрыва, %	ISO 37-2013	32
Напряжение при 20% сжатия, МПа	ISO 815-1-2019	2.27
Напряжение при 50% сжатии, МПа	ISO 815-1-2019	5.04
Напряжение при 80% сжатии, МПа	ISO 815-1-2019	23.8
Остаточная деформация при сжатии, %	ISO 815-1-2019	18.1

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Армирование материала на основе ТЭП является актуальной задачей для дальнейшего развития отрасли, поскольку позволит создавать из него изделия с уникальными полезными свойствами.

Однако армирование в расплаве является очень сложной задачей, поскольку вязкость материала очень высока и требуются большое усилие сдвига и время распределения. В качестве армирующего наполнителя использовался графен марки ГПС производства компании “ПКФ Альянс” с массовым содержанием графена 99.8%, числом слоев от 2 до 5, толщиной от 1.5 до 3.5 нм и диаметром от 1 до 10 мкм.

Рецептура компаунда, использованного для армирования:

СБС Л 7420 — 70 мас. %,

Полистирол общего назначения 525 — 20 мас. %,

Масло базовое VHV-4 — 10 мас. %.

Исследованные физико-механические характеристики представлены в табл. 2.

В данной работе проведено исследование шести различных способов введения нанонаполнителя в матрицу термоэластопласта.

Для изготовления композиции термоэластопласта использовался двухшнековый компаундер Corelion ZSK 18 со шнеками, вращающимися сонаправленно, фильерой диаметром 2 мм и тянущим элементом с резаком для измельчения экструдата. Рабочие температуры использовали от 160 до 180°C, все компоненты подавались через дозатор, работающий по системе “loss in weight”, расплавлялись и перемешивались в материальном цилиндре компаундера благодаря перемешивающим шнековым элементам, далее смесь продавливалась через отверстие фильеры и, проходя через ванну с водой, остывала и нарезалась на гранулы.

Для наливки СБС использовался турбомеситель Labtech LMX 5-VS в который помещался термоэластопласт и нанонаполненное масло, смесь перемешивалась при 1400 об./мин в течение 20 мин.

Для проведения испытаний изготавливали стандартные лопатки первого типоразмера по ISO37-2013¹, а также цилиндры по ISO 815-1:2019² тип А диаметром 29 мм и

¹ ISO 37-2013 Rubber, vulcanized or thermoplastic — Determination of tensile stress-strain properties. Published 2016-01-01. 2014. P. 28.

² ISO 815-1:2019 Rubber, vulcanized or thermoplastic — Determination of compression set — Part 1: At ambient or elevated temperatures Published 2019-11-01. 2019. P. 20.

толщиной 12,5 мм. Лопатки вырубались ножом из плоского листа из ТЭП, полученного методом термопрессования при 170°C, цилиндры получались путем прямого термопрессования материала в форму с требуемыми размерами для стандартных испытаний.

Испытания были проведены на разрывной машине Zwick Roell Z5.0 с максимальной силой разрыва 5000 Н. Для лопаток использовалась скорость активного захвата 500 мм/мин при температуре окружающей среды $23 \pm 2^\circ\text{C}$ по ISO37-2013, а для цилиндров скорость активного захвата была выбрана 10 мм/мин при температуре окружающей среды $23 \pm 2^\circ\text{C}$ по ISO 815-1:2019 метод D.

Для подготовки дисперсии нанонаполнителя было подготовлено масло в количестве, необходимом для испытания согласно рецептуре, в него добавлен соответствующий процент наполнителя от общей массы, после чего наполнитель размешивался в масле.

Смешение масла с графеном на лопастной мешалке и введение в ТЭП.

В данном способе нанонаполнитель перемешивался в масле в течение 2 ч благодаря лопастной мешалке, далее масло смешивали с СБС, помещали в турбосмеситель. По окончании напитки маслом добавляли полистирол общего назначения (ПСОН) и компаундировали.

Двойное прохождение этапа компаундирования.

Компаунд, полученный первым способом, после гранулирования направлялся повторно для прохождения этапа компаундирования, где он снова плавился, перемешивался, продавливался через фильеру, остужался и гранулировался.

Напитка эластомера маслом и опудривание графеном.

СБС смешивали с маслом в пакете и, не доводя до полного поглощения масла, опудривали смесь графеном и помещали в турбосмеситель до полного поглощения масла. Далее добавляли ПСОН и компаундировали.

Опудривание графеном сухого СБС с последующей напиткой маслом.

Эластомер опудривали графеном, затем добавляли масло и перемешивали в турбосмесителе до полного поглощения масла, далее добавляли ПСОН и компаундировали.

Отдельный ввод графена в ПСОН с последующим смешением с остальными компонентами.

Полистирол опудривали графеном, компаундировали, затем наполненный ПСОН смешивали с остальными компонентами, перемешивали в турбосмесителе и вновь компаундировали.

Смешение масла с графеном в ультразвуке и смешение с остальными компонентами.

Наполнитель смешивали с маслом и помещали в ультразвуковую ванну на 2 ч, далее масло вводили в СБС и перемешивали в турбосмесителе. По окончании напитки маслом добавляли полистирол и компаундировали.

Результаты физико-механических испытаний различных способов смешения приведены в табл. 3.

Также было исследовано влияние технологических параметров компаундирования на физико-механические параметры наполненных термоэластопластов. Были исследованы температурные режимы 150 и 180°C. Для проведения испытания подготавливали смесь СБС с графеном и компаундировали при различных температурах. Результаты физико-механических испытаний приведены в табл. 4.

Исходя из результатов испытаний было принято решение исследовать более расширенно физико-механические характеристики, используя оптимальные технологические параметры в комбинации с ультразвуковым диспергированием нанонаполнителя в масле (табл. 5).

Таблица 3. Физико-механические характеристики исследованных образцов шести различных способов

Наименование показателя	Способ 1		Способ 2		Способ 3		Способ 4		Способ 5		Способ 6	
Наполнение графеном, мас. %	0.1	0.5	0.1	0.5	0.1	0.5	0.1	0.5	0.1	0.5	0.1	0.5
Условное напряжение при 100% удлинении, МПа	3.4	3.5	3.4	3.5	3.2	3.0	3.4	3.5	3.2	3.1	2.8	3.7
Условное напряжение при 300% удлинении, МПа	6.2	6.2	6.2	6.2	6.0	6.7	6.2	6.2	5.2	5.7	6.6	6.9
Условная прочность при растяжении, МПа	11.6	11.5	11.6	11.5	11.7	11.2	11.7	11.0	10.7	11.0	12.9	12.6
Относительное удлинение при разрыве, %	630	640	630	640	520	510	520	540	520	540	630	680
Остаточная деформация после разрыва, %	16	16	16	16	18	18	16	19	16	19	20	20

Таблица 4. Физико-механические характеристики исследованных образцов при разных температурах компаундирования

Наименование показателя	Наполнение графеном		
	0%	0.1 мас. % 180°C	0.1 мас. % 150°C
Условное напряжение при 100% удлинении, МПа	1.1	1.2	3.1
Условное напряжение при 300% удлинении, МПа	2.4	3.2	5.7
Условная прочность при растяжении, МПа	15.0	15.2	16.1
Относительное удлинение при разрыве, %	820	720	840
Остаточная деформация после разрыва, %	9	6	6

Таблица 5. Расширенные физико-механические характеристики исследованных образцов

Наименование показателя	0%	0.1 мас. % ГПС	0.25 мас. % ГПС	0.5 мас. % ГПС
ПТР при 190°C, г/10 мин (прогрев 4 мин, груз 5 кг)	15.3	19.2	19.2	18.8
Условное напряжение при 100% удлинении, МПа	2.4	2.4	2.4	2.4
Условное напряжение при 300% удлинении, МПа	5.1	5.5	5.6	5.7
Условная прочность при растяжении, МПа	12.3	14.5	14.1	12.6
Относительное удлинение при разрыве, %	660	640	660	610
Остаточная деформация после разрыва, %	20	20	21	19
Сопротивление раздиру, кН	70	78	72	74
Эластичность по отскоку, % 23°C	45	49	47	47
Потеря объема при истирании по Шоппер—Шлобаху, мм 3 (Метод Б)	105	97	112	117
Потеря объема при истирании по Шоппер—Шлобаху, мм 3 (Метод А)	72	65	69	78
Напряжение при 20% сжатии	2.27	2.22	2.66	1.62
Напряжение при 50% сжатии	5.04	5.88	6.27	4.36
Напряжение при 80% сжатии	23.8	34.4	35.2	28.7

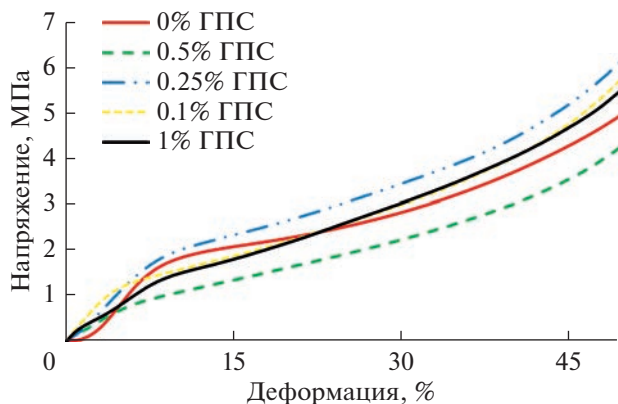


Рис. 1. Деформационные кривые испытания образцов на сжатие до 50% деформации.

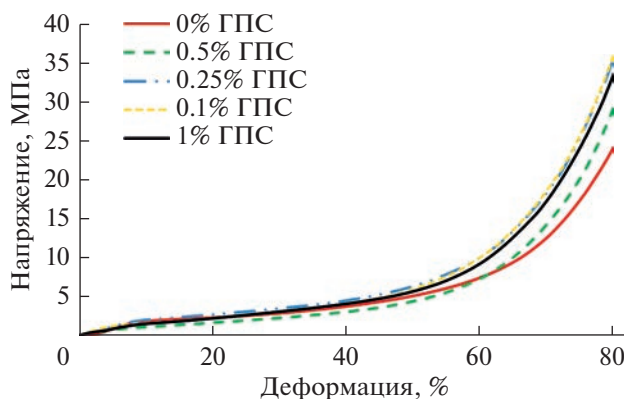


Рис. 2. Деформационные кривые испытания образцов на сжатие до 80% деформации.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

По результатам испытаний были получены физико-механические характеристики материалов, полученных шестью различными способами смешения компаунда. Установлено, что прочность при растяжении для лопаток, выполненных с ультразвуковой диспергацией нанонаполнителя в масле показывает наилучший результат, однако повышение физико-механических характеристик незначительно, менее 10%.

На рис. 1 и 2 представлены деформационные кривые образцов при сжатии материала. Напряжение при 20% сжатия для материала с наполнением 0, 0.1, 0.25, и 0.5 мас. % составило 2.27, 2.22, 2.66 и 1.62 МПа соответственно, лучший результат показал образец с наполнением 0.25 мас. %, напряжение выше на 50% (рис. 3).

Испытание на сжатие проводилось по трем образцам, далее результат усреднялся, отклонение составило 3%. Испытание на разрыв проводилось по пяти образцам, далее результат усреднялся, отклонение составило 5%. Данное отклонение указано на рис. 3 и 4 диапазоном возможных значений.

Напряжение при одинаковом удлинении у материала с содержанием 0.25 мас. % графена выше по всей длине деформационной кривой, напряжение при сжатии на

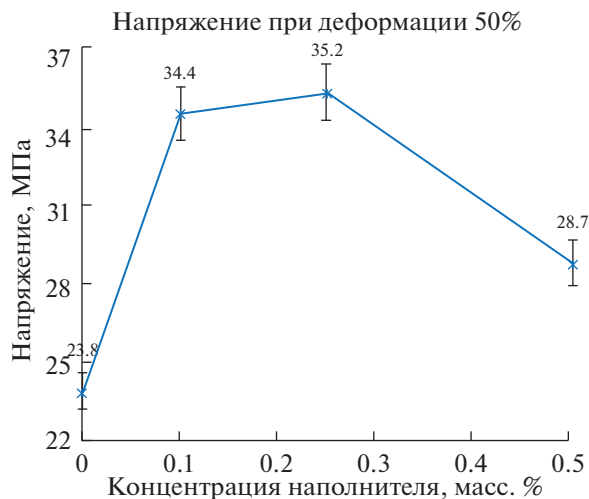


Рис. 3. Зависимость напряжения при 50% деформации сжатия от концентрации наполнителя.

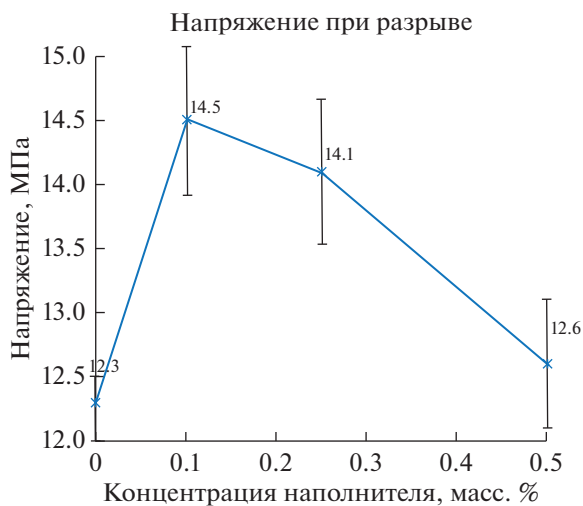


Рис. 4. Зависимость прочности при растяжении от концентрации наполнителя.

50% выше на 25%, а при сжатии на 80% напряжение выше на 50%, что свидетельствует о большей прочности материала по сравнению с ненаполненным образцом.

Из рис. 4 видно, что прочность при растяжении для образца с 0.1 и 0.25 мас. % ГПС выше на 18 и 15% соответственно. Такой результат получен благодаря увеличению площади разрыва за счет огибания углеродных частиц.

Отметим также, что в компаунде с содержанием 0.1 мас. % графена наблюдается рост сопротивления истираемости и раздиру на 10%.

Для образца с наполнением 0.5 мас. % наполнителя прочность на разрыв и напряжение при 20% сжатии меньше, чем у ненаполненного образца, это связано с тем, что превышен порог оптимальной концентрации по данному наполнителю. При большей

концентрации, предположительно, графен имеет большую агломерацию частиц, что приводит к значительному укрупнению частиц и негативно сказывается на прочностные характеристики термоэластопласта, поскольку крупные агломераты имеют меньшую поверхность соприкосновения с матрицей полимера.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам исследований, наилучшие результаты распределения графена в полимерной матрице демонстрирует сочетание ультразвуковой диспергации нанонаполнителя и высокие сдвиговые нагрузки при пониженной температуре переработки в компаундере, которые показывают повышение на 50% напряжение при сжатии и на 20% прочности при растяжении.

Стоит отметить, что образцы с введением графена 0.1 и 0.25 мас. % имеют прочность, превосходящую ненаполненный материал за счет эффекта ориентации молекул, а также выдерживаемое напряжение на всем протяжении деформационной кривой. Можно сделать вывод о том, что при одинаковом воздействии на изделие, данные образцы будут меньше деформироваться, что продлевает срок его службы.

Таким образом, несмотря на небольшой ввод графена, материал демонстрирует значительный рост прочности по сравнению с ненаполненным ТЭП, и может быть рассмотрен для применения в аддитивных технологиях как перспективный материал для различных отраслей промышленности.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-73-10171).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Banerjee S.S., Bhowmick A.K.* High-temperature thermoplastic elastomers from rubber–plastic blends: A state-of-the-art review // *Rubber Chem. Technol.* 2017. V. 90. P. 1–36.
2. *Banerjee S.S., Bhowmick A.K.* Novel nanostructured polyamide 6/fluoroelastomer thermoplastic elastomeric blends: Influence of interaction and morphology on physical properties // *Polymer*. 2013. V. 54. P. 6561–6571.
3. *Coran A.Y., Patel R.* Rubber-Thermoplastic Compositions. Part IV. Thermoplastic Vulcanizates from Various Rubber-Plastic Combinations // *Rubber Chem. Technol.* 1981. V. 54. P. 892–903.
4. *Banerjee S.S., Kumar K.D., Sikder A.K., Bhowmick A.K.* Nanomechanics and Origin of Rubber Elasticity of Novel Nanostructured Thermoplastic Elastomeric Blends Using Atomic Force Microscopy // *Macromol. Chem. Phys.* 2015. V. 216. P. 1666–1674.
5. *Mochalin V.N., Gogotsi Y.* Nanodiamond–polymer composites // *Diamond and Related Materials*. 2015. V. 58. P. 161–171.
6. *Dolmatov V.Y.* Composite materials based on elastomer and polymer matrices filled with nanodiamonds of detonation synthesis // *Nanotechnol. Russ.* 2009. V. 4. P. 556–575.
7. *Voznyakovskii A.P., Neverovskaya A.Yu., Otvalko Ja.A., Gorelova E.V., Zabelina A.N.* Facile synthesis of 2D carbon structures as a filler for polymer composites // *Nanosystems: physics, chemistry, mathematics*. 2018. V. 9 (1). P. 125–128.
8. *Liu M., Papageorgiou D.G., Li S., Lin K., Kinloch I.A., Young R.J.* Micromechanics of reinforcement of a graphene-based thermoplastic elastomer nanocomposite // *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2018. V. 110. P. 84–92.