УДК 691.175.3:678.58:629.33

**Исследование физико-механических и реологических свойств**

**наполненных рублеными волокнами композиций**

**на основе биополиамида 1010**

Вольфсон С.И. 1, д.т.н.; Никифоров А.А. 1;
Охотина Н.А. 1, к.т.н.; Ринберг Р. 2

Volfson S.I., Nikiforov A.A., Okhotina N.A.,

Dr.-Ing. R. Rinberg, Univ.-Prof. Dr.-Ing. habil. L. Kroll

*antonnikifor@gmail.com*

1*Казанский национальный исследовательский технологический университет, 420015, Казань, Карла Маркса 68,*1*Kazan National Research Technological University, Kazan. 420015, Russia*

2Хемницкий технический университет, 09111, Хемниц, Германия, штрассе де Национе, 62

2*Technische Universität Chemnitz, Chemnitz, 09111, Germany*

***Аннотация***:

Изучено влияние рубленых целлюлозных, углеродных, стеклянных волоконных наполнителей на физико-механические свойства композиций на основе биобазированного полиамида 1010. Показана возможность улучшения свойств композитов при использовании комбинации углеволокна с целлюлозными короткими волокнами. Показана зависимость реологических характеристик от содержания волокна. Определено распределение изменение длины волокон в процессе переработки композиций со стекловолокном.

***Ключевые слова****:*

полиамид 1010, композиты, стекловолокно, углеволокно, целлюлозное волокно.

***Abstract:***

Influence of cut cellulose, carbon, glass fibers on physical-mechanical properties of composites based on bio-based polyamide 1010 was studied. The possibility of improving composite properties reinforced with carbon fibers, by using combination of short carbon and cellulose fibers was shown. Influence of fiber content on rheological characteristics was shown. Fiber length distribution of glass reinforced composites was estimated.

***Keywords:***

polyamide 1010, composites, glass fibers, carbon fibers, cellulose fibers.

***Реферат:***

Получены композиции на двухшнековом экструдере биополиамида 1010 с рублеными стеклянными, углеродными, и целлюлозными волокнами. Определены физико-механические и реологические характеристики полученных композитов. Исследовано влияние процесса переработки на длину волокна у композиций со стекловолокном путем выжигания полимерной матрицы и измерения длин оставшихся волокон. Также в работе определяли температуру изгиба под нагрузкой, и показано что композиты могут использоваться при температурах выше 150°С. Композиции со стекловолокном имеют наиболее высокие физико-механические характеристики, но если учитывать плотность материала, то композиции с углеволокном и целлюлозным волокном имеют более высокие характеристики.

**Введение**

В последние десятилетия в связи с постоянно растущими экологическими проблемами большое внимания уделяется замене ископаемого сырья на возобновляемые источники сырья, в частности растительного происхождения. Полимерные материалы, получаемые на основе растительного сырья, называются биополимерами или биобазированными полимерами и представляют самостоятельный интерес как основной материал, и как матрица для биокомпозитов [1].

Биобазированные полиамиды на основе полимеризующихся растительных масел известны достаточно давно. Это продукты поликонденсации диаминов или триаминов с относительно высокомолекулярными двухосновными кислотами (себациновой, линолевой), которые получаются при термической полимеризации диеновых кислот или эфиров, выделяемых из растительных масел (соевого, хлопкового, кукурузного, касторового) [2].

Наиболее известны биобазированные полиамиды, выпускаемые фирмами Evonik Industries AG – полиамиды ПА 610, ПА 1010, ПА 1012, фирмой Arkema – ПА 11, полифталамид, а также фирмой DSM – ПА 410. Эти полиамиды получены как частично, так и полностью из возобновляемого сырья [3]. Полиамид 1010 получен полностью из возобновляемого сырья.

Полиамид 1010 имеет полукристаллическую структуру, технически интересные механические свойства и хорошую химическую стойкость, низкое водопоглощение, способствующее незначительному снижению механических свойства материала при изменяющейся влажности окружающей среды, пониженную температуру переработки. Ограничивающей особенностью ПА 1010 является склонность к сшиванию при высоких температурах переработки [4].

Возможность получения биокомпозитов на основе полиамида 1010 с волокнами различной природы показана в ряде работ [5–9].

Для получения биокомпозитов большой интерес, в первую очередь, представляют целлюлозные волокна, но они не всегда обеспечивают необходимый комплекс физико-механических свойств. Известно, что в ряде случаев удается изменить свойства полимерных композитов при использовании комбинации наполнителей различного типа. В литературе отсутствует информация о композитах такого типа на основе полиамида 1010.

В настоящей работе исследованы свойства композитов из био-полиамида 1010, наполненных короткими стекло-, угле- и целлюлозными волокнами, полученных на двухшнековом экструдере с гравиметрической дозировкой волокон. Поскольку при переработке волокнонаполненных композитов под воздействием сдвиговых нагрузок происходит разрушение волокна [10-11], проведена оценка изменения длины волокон после экструдирования и определены реологические характеристики композитов.

**Данные о методике исследования**

В качестве полимерной основы для получения волокнонаполненных композиций был использован биобазированный полиамид 1010 типа Vestamid Terra DS (производство компании Evonik Industries AG). Это продукт поликонденсации 1,10-деканметилендиамина и 1,10-декандиовой кислоты (себациновой кислоты), полученных из касторового масла, с температурой плавления 200°С и плотностью 1050 кг/м3.

В качестве наполнителя использовались: рубленое стекловолокно CS7928 с длинной 4,5 мм и диаметром 11 мкм (производство компании Lanxess AG); короткое рубленое углеволокно марки Sigrafil C30 S003PUT со средней длиной 3 мм и диаметром 7 мкм (производство компании SGL carbon SE); рубленое волокно типа вискоза марки Danufil, со средней длиной 5 мм производства Kelheim fibers GmbH.

Смешение полиамида со стекловолокном проводилось в двухшнековом экструдере Noris Plastic с диаметром шнека 25 мм и длиной шнека в 40 диаметров при температуре 190–250°С. Приготавливались композиты с содержанием волокна от 10 до 40% (мас.). Волокно дозировалось гравиметрически через боковой дозатор.

Для удаления адсорбированной полиамидом влаги композиты перед литьем образцов просушивались в течение четырех часов при 80°С осушенным воздухом. Лопатки для испытаний отливались на литьевой машине Arburg All Drive 370.

Для определения степени изменения средних размеров стеклянных волокон после экструзии использован метод выжигания связующего в муфельной печи при 625°С в среде азота. Остатки волокон после сжигания трех параллельных проб усреднялись, рассыпались по рабочей площадке сканера «Epson Perfection 4990 Photo» и полученные снимки обрабатывались с помощью компьютерной программы «Fibershape» для измерения длины волокна. С целью обеспечения статистически надежных результатов для каждого образца обрабатывали в совокупности минимум 10 тыс. волокон.

Определение вязкости композиций полиамида 1010 со стекловолокном проводили на лабораторном двухшнековом экструдере «HAAKE MiniLab II» с диаметром шнека 14 мм и длиной 109,5 мм при температуре 230°С. Образцы сушили перед переработкой в течение 4 часов при 80°С.

При проведении физико-механических испытаний определялись модуль упругости и предел текучести композиций при растяжении
(ISO 527) и при изгибе (ISO 178), температуру изгиба под нагрузкой
(ISO 75) а также ударная вязкость по Шарпи без надреза и с надрезом образца (ISO 179).

**Экспериментальная часть**

Результаты исследования влияния дозировки волоконных наполнителей на модуль упругости и предел текучести композиций в условиях деформации растяжения представлены на рис. 1 *а* и *б*.

Из рисунка следует, что модуль упругости и предел текучести, для композиций со стекло- и углеволокном возрастают с увеличением содержания всех типов волокон. Можно отметить некоторое понижение предела текучести для композиции с содержанием 40% (мас.) углеволокна, что можно объяснить следующим: углеродное волокно имеет более низкую поперечную прочность по сравнению со стекловолокном, поэтому сдвиговые нагрузки при переработке снижают среднюю длину волокна. Вследствие более низкой плотности углеродного волокна, увеличивается объем, занимаемый волокном в композиции и, следовательно, возникают повышенные сдвиговые нагрузки. Учитывая, что углеродное волокно имеет более низкую поперечную прочность по сравнению со стекловолокном, эти нагрузки более значительно влияют на степень разрушения волокна и конечную прочность композита. В диапазоне более высоких концентраций стекловолокна также идет менее интенсивное увеличение прочности композиций. Подобный эффект был отмечен у композиций полиамида 66 со стекловолокном [12].

Что касается свойств композиций с комбинацией углеродного и целлюлозного волокон, из рис. 1 видно, что комбинация углеволокна с волокном вискозы 35/5 имеет прочностные характеристики средние между свойствами композиций, содержащих 30 и 40% (мас.) углеволокна. Свойства композиции с соотношением волокон 20/20 близки свойствам композиции с 20% (мас.) углеволокна, но можно отметить некоторое увеличение модуля упругости. Аналогичные закономерности наблюдаются для показателей, полученных при испытаниях на изгиб.

|  |  |
| --- | --- |
|  |  |
| *а* – модуль упругости при растяжении | *б* – предел текучести при растяжении |

Рис. 1 – Свойства композиций на основе полиамида 1010:

оранжевый – без волокон; голубой – стекловолокно, серый – углеволокно,
зеленый – смесь углеродных и целлюлозных волокон

Ударная вязкость является важной характеристикой при разрушении материалов. Результаты испытаний на ударную вязкость приведены на
рис. 2 *а* и *б*, из которых видно, что композиции с содержанием стекловолокна 30 и 40% мас. имеют наибольшую ударную вязкость. Уменьшение размеров волокон наполнителя и уменьшение разброса по длине волокна снижает вероятность появления в композитах трещин, «псевдопор», возникающих в процессе нагружения при отслоении матрицы от частиц наполнителя в зоне критических напряжений. Этим, вероятно, можно объяснить некоторое возрастание ударной вязкости композиций со стекловолокном для образцов без надреза и с надрезом (рис. 2), хотя при увеличении содержания жесткого наполнителя должно происходить существенное снижение ударной вязкости. Такие же результаты были установлены для стеклонаполненного полиамида 66 [12].

|  |  |
| --- | --- |
|  |  |
| *а* – ударная вязкость с надрезом | *б* – ударная вязкость без надреза |

Рис. 2 – Ударная вязкость композиций на основе полиамида 1010:

оранжевый – без волокон; голубой – стекловолокно, серый – углеволокно,
зеленый – смесь углеродных и целлюлозных волокон

Волокнонаполненные композиты на основе полиамидов предназначаются для использования в автомобилестроении. Вблизи от автомобильного двигателя температура может кратковременно подниматься до 150°С, что может привести к изменению формы деталей, находящихся в непосредственной близости. Устойчивость к деформации при повышенной температуре можно оценить по температуре изгиба под нагрузкой, то есть температуре, при которой изделие изменяет свой форму под действием определенной нагрузки в трех точках (метод А, нагрузка
1,8 МПа, метод В, нагрузка 0,45 МПа). Зависимость температуры изгиба под нагрузкой от состава композиции представлена в табл. 1.

Таблица 1

Температура изгиба под нагрузкой и плотность композиций полиамида 1010 с рублеными волокнами

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Наполнитель | Содержаниеволокна,% мас. | Температуратепловой деформации, °С (метод А, под нагрузкой 1,8 МПа) | Температуратепловой деформации, °С (Метод В, под нагрузкой 0,45 МПа) | Плотность, кг/м3 |
| – | – | 45 | 85 | 1050 |
| Стекловолокно | 10 | 105 | 173 | 1120 |
| 20 | 153 | 183 | 1190 |
| 30 | 165 | 187 | 1280 |
| 40 | 172 | 191 | 1370 |
| Углеволокно | 10 | 154 | 182 | 1100 |
| 20 | 170 | 189 | 1140 |
| 30 | 175 | 191 | 1200 |
| 40 | 177 | 193 | 1270 |
| Углеволокно+ вискоза | 35/5 | 171 | 189 | 1240 |
| 20/20 | 165 | 184 | 1210 |

Как и следовало ожидать, температура изгиба под нагрузкой возрастает с увеличением содержания волокна, причем углеволокно в большей степени, чем стекловолокно, повышает тепловую стабильность композиций, комбинация волокон также дает хороший эффект.

Для оценки влияния степени наполнения на вязкость композиций на основе ПА 1010 были проведены испытания на лабораторном двухшнековом экструдере, позволяющем измерять вязкость высоконаполненных композиций при 230°С. Изменение вязкостных характеристик, представленное на рис. 3, показало существенное влияние содержания стекло- и углеволокна на вязкость композиций. При сравнении этих рисунков видно, что углеволокно оказывает большее влияние на вязкость композиций при одинаковом массовом содержании. Это обусловлено более низкой плотностью углеволокна, а следовательно большим объемным содержанием в композиции.

|  |  |
| --- | --- |
|  |  |
| *а* – со стекловолокном | *б* – с углеволокном |

Рис. 3 – Кривые течения композиций на основе полиамида 1010 со стекловолокном
и с углеволокном при температуре 230°С

Для оценки изменения длины стекловолокна при деформировании подходит метод выжигания полимерной матрицы, поскольку температура плавления стекловолокна значительно выше, чем температура выжигания полимера.

Нами была исследована степень измельчения рубленого стекловолокна с исходной длиной волокон 4500 мкм и диаметром 11 мкм в зависимости от содержания волокна в композициях. Результаты статистической обработки результатов экспериментов с помощью программы «Fibershape» представлены на рис. 4 в виде данных о фракционном составе стекловолокна в полиамиде после экструзии. В связи с электропроводностью углеродной волокна, данный метод нельзя было использовать для оценки его длины.

Известно что, когда длина волокна в композите ниже критической матрица не может передать волокну нагрузку достаточную для его разрушения [13]. Критическую длину волокна определяли по формуле:

,

где Lcr ‒ критическая длина волокна; Df ‒ диаметр волокна; σf ‒ предел прочности волокна; τmat‒ предел текучести полимерной матрицы.

|  |
| --- |
|  |

Рис. 4 – Длина волокон после экструзии композиций на основе полиамида 1010 наполненных рубленым стекловолокном

Очевидно, что при средней начальной длине рубленых стеклянных волокон 4500 мкм при приготовлении композиций происходит практически десятикратное уменьшение их длины при всех дозировках стекловолокна. На рисунке 4 показано, что наиболее интенсивное разрушение волокна происходит при наибольшем содержании стекловолокна. Процент волокон с длиной ниже критической увеличивается от 60% до 86,6%, также значительно снижается содержание волокон длиннее 750 мкм, с содержанием стекловолокна от 10 до 40 % мас. Скорее всего, этим явлением и объясняется снижением темпов роста предела текучести для композиций содержащих стекловолокно.

**Выводы и рекомендации**

Таким образом, проведенные исследования показывают, что композиции на основе биобазированного полиамида 1010, наполненного рублеными стеклянными, углеродными и целлюлозными волокнами, показывают конкурентоспособные физико-механические характеристики. Композиции, наполненные стекловолокном, имеют более низкий уровень модуля упругости при растяжении и изгибе по сравнению с композициями, содержащими углеволокно, но превышают их по показателям предела текучести, особенно при высоких степенях наполнения. Для композиций с углеволокном характерен достаточно высокий уровень прочностных свойств и более высокая устойчивость к тепловой деформации. Композиции с комбинацией целлюлозных и углеволокон имеют промежуточные свойства и привлекательны с точки зрения снижения веса и стоимости конструкций.

Показаны зависимости вязкости от содержания углеродного и стеклянного волокна в композиции. А также что большее содержание волокна способствует увеличению количества волокон с длиной ниже критической для стеклонаполненных композиций.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках проектной части государственного задания в сфере научной деятельности 10.863.2014/К*

Литература

1. Faruk O. et al. Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000–2010 //Progress in Polymer Science. – 2012. – Т. 37. – №. 11. – С. 1552–1596.

2. Gesner B. D. Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Vol. 10 //Interscience, New York. – 1969. – с. 694.

3. Michael Niaounakis, Biopolymers: applications and trends, (Elsevier Inc., 2015) – с. 604

4. Yang J. et al. Crystallization and crosslinking of polyamide‐1010 under elevated pressure //Journal of applied polymer science. – 2002. – Т. 83. – №. 12. С. 2522–2527.

5. Kuciel S., Koźniar P., Liber-Kneć A. Polyamides from renewable sources as matrices of short fiber reinforced biocomposites //Polimery. – 2012. – Т. 57. – №. 9. – С. 627–634.

6. Feldmann M., Bledzki A. K. Bio-based polyamides reinforced with cellulosic fibres–processing and properties //Composites Science and Technology. – 2014. – Т. 100. – С. 113–120.

7. Zhang S. L. et al. Impact properties, phase structure, compatibility, and fracture morphology of polyamide‐1010/thermoplastic poly (ester urethane) elastomer blends //Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics. – 2005. – Т. 43. – №. 10. – С. 1177–1185.

8. Feldmann M., Heim H. P., Zarges J. C. Influence of the process parameters on the mechanical properties of engineering bio composites using a twin-screw extruder //Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. – 2015 – Т. 83. – С. 113–119.

9. Feldmann, M., Ph. D. Thesis, Universität Kassel/Germany; 2013

10. Inceoglu F. et al. Correlation between processing conditions and fiber breakage during compounding of glass fiber‐reinforced polyamide //Polymer Composites. – 2011. – Т. 32. – №. 11. – С. 1842–1850.

11. Bumm S. H., White J. L., Isayev A. I. Glass fiber breakup in corotating twin screw extruder: Simulation and experiment //Polymer Composites. – 2012. – Т. 33. – №. 12. – С. 2147–2158

12. Thomason J. L. Structure–property relationships in glass‐reinforced polyamide, part 1: The effects of fiber content //Polymer composites. – 2006. – Т. 27. – №. 5. – С. 552–562.

13. Кербер М. Л. и др. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология: учеб. пособие //СПб.: Профессия. – 2008. – Т. 560.