ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

УДК 678.743:539.2

DOI: 10.35211/1990-5297-2020-4-239-23-27

Н. А. Адаменко, Г. В. Агафонова, Д. В. Савин, А. И. Богданов, Д. А. Ан, А. В. Казуров

ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ ПОСЛЕ ВЗРЫВНОГО ПРЕССОВАНИЯ*

Волгоградский государственный технический университет

e-mail: mvpol@vstu.ru

Методом рентгеноструктурного анализа исследованы полимерные композиционные материалы на основе термопластичных полимеров сверхвысокомолекулярного полиэтилена СВМПЭ с β -сиалоном и политетрафторэтилена ПТФЭ с оксидом алюминия Al_2O_3 после статического и взрывного прессования. Исследования проведены с целью разработки технологии взрывного прессования полимерных композиционных материалов, обладающих повышенными прочностными и антифрикционными свойствами.

Ключевые слова: взрывное прессование, сверхвысокомолекулярный полиэтилен, политетрафторэтилен, β -сиалон, оксид алюминия, рентгеноструктурный анализ.

N. A. Adamenko, G. V. Agafonova, D. V. Savin, A. I. Bogdanov, D. A. An, A. V. Kazurov

RESEARCH OF THE CRYSTALLINE STRUCTURE OF POLYMERIC COMPOSITE MIXTURES AFTER EXPLOSIVE PRESSING

Volgograd State Technical University

The method of X-ray diffraction analysis was used to study polymer composites based on thermoplastic polymers of ultra-high molecular weight polyethylene UHMWPE with β -sialon and polytetrafluoroethylene PTFE with aluminum oxide Al_2O_3 after static and explosive pressing. The studies were carried out with the aim of developing explosive pressing technology for polymer composite materials with enhanced strength and antifriction properties.

Keywords: explosive pressing, ultra-high molecular weight polyethylene, polytetrafluoroethylene, β -sialon, alumina, X-ray analysis.

Введение

Наполнение полимеров можно рассматривать как физико-химическую модификацию матрицы, которая проявляется в структурировании полимера на самых различных уровнях организации, при этом большое значение имеет выбор наполнителя. Для повышения прочности и износостойкости перспективные термопласты политетрафторэтилен (ПТФЭ) и сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ) модифицируют наполнителями от 0,5 до 50 % по массе, используя кокс, графит, дисульфид молибдена, сиалон, металлические порошки, оксиды, нитриды, шпинели, цеолиты, керамики, различные волокна [1, 2]. При этом СВМПЭ имеет прочность в 5–6 раз больше, чем ПТФЭ, а введение

наполнителей повышает ее до 100 раз. Наиболее перспективны при разработке полимерных композитов (ПКМ) на основе ПТФЭ и СВМПЭ микро- и нанодисперсные наполнители, обладающие высокой структурной и химической активностью [1–3]. Однако высокая вязкость полимеров не позволяет использовать обычные и наиболее эффективные для термопластов методы переработки [4].

При создании ПКМ одновременно с низкой технологичностью матрицы существует проблема обеспечения высокой адгезии на границе раздела полимер-наполнитель. При введении наполнителей возникают технологические проблемы, такие как агломерирование микро- и наноразмерных частиц наполнителя, недоста-

© Адаменко Н. А., Агафонова Г. В., Савин Д. В., Богданов А. И., Ан Д. А., Казуров А. В., 2020.

* Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и администрации Волгоградской области в рамках научного проекта № 19-43-340004.

точная совместимость полимеров и частиц наполнителя, что не обеспечивает максимальный упрочняющий эффект наполнителя в полимерной матрице и получения полимерных композитов с однородной структурой [5].

Для улучшения адгезионного взаимодействия на границе раздела фаз, что в свою очередь способствует повышению теплофизических и механических свойств ПКМ, применяют механическую, химическую или высокоэнергетическую обработку (ударно-волновая обработка, радиационное, ультрафиолетовое, ионизирующее, лазерное, ультразвуковое облучение и др.) [6–9].

Взрывное прессование (ВП) целесообразно для композиций на основе трудноперерабатываемых и неплавких термопластичных полимеров как создающее благоприятные условия для структурных превращений, что в значительной мере определяет свойства получаемых материалов [8–14].

Материалы и методы исследования

Выбор ПТФЭ и СВМПЭ в качестве матрицы обусловлен их уникальными свойствами: способность функционировать как при криогенных (до $-269\text{ }^{\circ}\text{C}$), так и при повышенных температурах (СВМПЭ до $120\text{ }^{\circ}\text{C}$, ПТФЭ до $280\text{ }^{\circ}\text{C}$), исключительная химическая и климатическая стойкости, высокие электроизоляционные свойства, низкий коэффициент трения, а также биосовместимость и нетоксичность. Материалы на их основе являются единственно пригодными для работы в жестких условиях оборудования химического, нефтегазового и энергетического комплекса [5].

В качестве наполнителей использовали: β -сиалон – техническая керамика, оксинитрид алюминия-кремния (SiAlON), получен плазмохимическим синтезом; Al_2O_3 – оксид алюминия, продукт механохимического синтеза.

Образцы для исследований получали статическим (СП, $P = 0,1\text{ ГПа}$) и взрывным прессованием по плоской схеме нагружения скользящей ударной волной. Полученные плоские прессовки не имели следов расслоения и деструкции. ВП композиций на основе СВМПЭ осуществляли давлением $0,75\text{ ГПа}$, а на основе ПТФЭ – $2,8\text{ ГПа}$.

Структурные изменения композитов изучены после воздействия ударных волн при взрывном прессовании полимерных композиционных смесей СВМПЭ с 5 % масс. β -сиалона и ПТФЭ с различным содержанием (5, 10, 20 и 40 % масс.) Al_2O_3 .

Для проведения структурного анализа полученных композиционных прессовок, а также для оценки степени кристалличности композита, влияющей на прочность материала и его физико-механические свойства, был использован метод рентгеноструктурного анализа (РСА).

Степень кристалличности и параметры структуры определяли с использованием рентгеновского дифрактометра D8 ADVANCE (Bruker AXS GmbH, Germany), применяя фильтрованное $\text{CuK}\alpha$ излучение (длина волны $0,154\text{ нм}$), фокусировка по Брэггу-Брентано θ - 2θ – брэгговский угол). Образцы исследовали на отражение, интенсивность дифракционной картины регистрировали с помощью позиционно-чувствительного детектора SSD160 линейного типа с числом каналов 160. Фазы идентифицировали с использованием порошковой базы ICDD PDF-2 (2016). Анализ полученных дифрактограмм проводился с помощью программного обеспечения DiffraC.EVA (version 4.2.1).

Результаты исследований и их обсуждение

Результаты РСА композиции СВМПЭ с β -сиалоном после ВП давлением $0,75\text{ ГПа}$ показали, что дифрактограммы (рис. 1) исследованных образцов отражают аморфно-кристаллическую структуру смеси полимерной матрицы и оксинитрида алюминия-кремния с высокой степенью кристалличности (56–63 %). Рассеянием рентгеновских лучей аморфной фазой на дифрактограмме формируется широкое гало при 15 – 28° . Два интенсивных дифракционных максимума, принадлежащие СВМПЭ с индексами $[110]$ и $[200]$, соответствуют кристаллической фазе с орторомбической решеткой. Центр тяжести рефлекса $[110]$ находится при $2\theta = 21,4$, а $[200]$ – при $2\theta = 23,9^{\circ}$, что согласуется с литературными данными [7], а межплоскостные расстояния кристаллической решетки практически не изменяются. На дифрактограммах имеется несколько малоинтенсивных рефлексов наполнителя при углах $2\theta = 23,28^{\circ}$; $2\theta = 26,94^{\circ}$; $2\theta = 33,38^{\circ}$; $2\theta = 35,90^{\circ}$; $2\theta = 41,10^{\circ}$; $2\theta = 51,83^{\circ}$; $2\theta = 69,70^{\circ}$.

ВП приводит к появлению в структуре полимера новой моноклинной фазы, пик которой находится при $2\theta = 19,5^{\circ}$ (рис. 1, дифрактограммы 2, 3). У исходного СВМПЭ такая фаза отсутствует, а аналогичные изменения наблюдались после ВП чистого СВМПЭ [10]. Появление моноклинной фазы наблюдалось при механоактивной обработке [7] и связано с частичным перестроением орторомбической фазы при

интенсивном высокоэнергетическом воздействии. На больших углах рентгеновских отраже-

ний существенных различий у образцов, полученных разными методами, не наблюдается.

Рис. 1. Дифрактограммы композита СВМПЭ с 5 % β -сиалона:
1 – СП; 2 – ВП, верхняя часть; 3 – ВП, торцевая часть прессовки

Результаты расчета параметров кристаллической структуры композита представлены в табл. 1. После ВП, сопровождающегося значительным ростом температуры, СВМПЭ имеет более высокие значения степени кристалличности

(на 5–7 %), размера кристаллитов (на 8–14 %), а характеристики дефектности кристаллической структуры (физическое уширение рентгеновских линий, относительная деформация кристаллической структуры) ниже на 18–22 %.

Таблица 1

Характеристики структуры композиции СВМПЭ + 5 % β -сиалона

Образец	Результаты расчета				
	χ , %	D, нм	β , мрад	$\Delta d/d$, 10^{-3}	σ_n , МПа
СП	51	13,2	12,7	16,8	11,9
ВП, верхняя часть прессовки	56	15,0	9,8	13,1	9,0
ВП, торцевая часть прессовки	58	14,2	10,4	13,7	9,5

Параметры кристаллической структуры различных зон (верхняя и торцевая часть) спрессованных взрывом композиционных образцов СВМПЭ различаются в пределах статистической погрешности, что позволяет рекомендовать давление ВП 0,75 ГПа для формования изделий с однородной структурой.

Исследования образцов композитов ПТФЭ с Al_2O_3 после ВП методом РСА свидетельствуют о сохранении аморфно-кристаллической структуры полимера с высокой степенью кристалличности 63–79 %, что свойственно ПТФЭ, не зависимо от содержания наполнителя (рис. 2, табл. 2). Наблюдаются характерный интенсивный кристаллический пик $2\theta \approx 18^\circ$ и ряд менее интенсивных максимумов 2θ около 32° ; 37° ; 42° . Рефлексы, соответствующие оксиду

алюминия, находятся при углах $2\theta=25,57^\circ$; $2\theta=35,15^\circ$; $2\theta=37,77^\circ$; $2\theta=43,35^\circ$; $2\theta=52,50^\circ$; $2\theta=57,50^\circ$; $2\theta=66,52^\circ$. В исследованных композитах на основе ПТФЭ не наблюдается новых дифракционных максимумов после ВП, в отличие от композиции на основе СВМПЭ. Это свидетельствует о большей стабильности надмолекулярной структуры ПТФЭ даже при значительном ударном воздействии (2,8 ГПа). Интенсивное гало аморфной части полимера в области $2\theta = 30-50^\circ$, наблюдаемое после ВП чистого ПТФЭ уменьшается с увеличением содержания наполнителя и при 40 % его содержания почти не идентифицируется. Увеличение объемной доли Al_2O_3 в композиции закономерно приводит к увеличению его рефлексов.

Рис. 2. Дифрактограммы ПТФЭ (1) и композитов ПТФЭ с Al_2O_3 (2–5), полученных ВП, с содержанием: 2 – 5%; 3 – 10%; 4 – 20%; 5 – 40 % наполнителя

Таблица 2

Характеристики структуры ПТФЭ и композиций ПТФЭ + Al_2O_3

Образец	Результаты расчета				
	χ , %	D, нм	β , мрад	$\Delta d/d$, 10^{-3}	$\sigma_{\text{ц}}$, МПа
ПТФЭ+5%	63	21,1	7,0	11,0	4,6
ПТФЭ+5%, торцевая часть прессовки	65	21,7	6,9	10,4	4,2
ПТФЭ+10%	69	24,8	5,9	9,3	3,9
ПТФЭ+20%	73	29,5	5,0	7,8	3,3
ПТФЭ+40%	79	33,4	4,4	6,9	2,9

Увеличение содержания наполнителя приводит к росту степени кристалличности с 63 до 79 %, что свидетельствует о повышении доли регулярно упакованных молекул, одновременно наблюдается рост кристаллитов с 21,1 нм до 33,4 нм. Образование крупнокристаллической структуры закономерно снижает интегральную характеристику структурных искажений кристаллической решетки полимера – физическое уширение с 7,0 до 4,4 мрад, уменьшение которого связано, в том числе, и со снижением искажений кристаллической решетки полимера с 11,0 до 6,9 10^{-3} . Такие изменения вероятно связаны со структурообразующим влиянием частиц оксида алюминия и увеличением упорядоченной кристаллической фазы полимера.

Исследование кристаллической структуры верхней и торцевой части образцов композита

ПТФЭ с 5 % наполнителя показало формирование однородной структуры по зонам прессовки, аналогично, как и при исследовании композиции на основе СВМПЭ с 5 % β -сиалона.

Выводы

1. После ВП полимерной композиционной смеси СВМПЭ с β -сиалоном полимер сохраняет аморфно-кристаллическое строение с орторомбической кристаллической фазой и появляется новая моноклинная фаза.

2. ВП полимерной композиционной смеси ПТФЭ с Al_2O_3 не изменяет кристаллическое строение полимера, повышая с увеличением содержания наполнителя степень кристалличности с 63 % до 79 % и размер кристаллитов с 21,1 нм до 33,4 нм.

3. Установлено, что ВП позволяет получать качественные композиционные компакты СВМПЭ с оксинитридом алюминия-кремния и ПТФЭ с оксидом алюминия с формированием однородной структуры в различных зонах прессовки, что позволяет рекомендовать данный перспективный метод для промышленного применения.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Машков, Ю. К.* Композиционные материалы на основе политетрафторэтилена / Ю. К. Машков, З. Н. Овчар, В. И. Суриков, Л. Ф. Калистратова. – М. : Машиностроение, 2005. – 240 с.
2. *Gogoleva O. V., Okhlopko A. A., Petrova P. N.* Development of Self-Lubricating Antifriction Materials Based on Polytetrafluoroethylene and Modified Zeolites // *Journal of Friction and Wear*. – 2014. – Vol. 35, no. 5. – P. 383–388.
3. Tribological properties of ultra-high molecular weight polyethylene (UHMWPE) filled with copper micro-powder / Y. Ma, H. Wang, B. Bhushan, G. Pei, H. Wang, J. Tong, C. Menon // *Materialwissenschaft Und Werkstofftechnik*. – 2017. – Vol. 48, no. 2. – P. 139–150.
4. *Кербер, М. Л.* Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология : учеб. пособие / М. Л. Кербер и [др.] ; под ред. А. А. Берлина. – СПб. : Профессия. – 2008. – 560 с.
5. *Охлопкова, А. А.* Пластики, наполненные ультрадисперсными неорганическими соединениями / А. А. Охлопкова, А. В. Виноградов, Л. С. Пинчук. – Гомель : ИММС НАН Беларуси, 1999. – 162с.
6. Фторполимерные материалы / Н. А. Адаменко, Е. Н. Большасов, В. М. Бузник [и др.] ; отв. ред. академик В. М. Бузник. – Томск : Изд-во НТЛ, 2017. – 600 с.
7. Исследование структурных свойств высокоэффективных радиационнозащитных материалов / А. А. Лунькова [и др.] // *Наука и образование*. – 2012. – № 31 – С. 431–450.
8. *Адаменко, Н. А.* Влияние взрывной обработки на структуру и термомеханические свойства наполненного политетрафторэтилена / Н. А. Адаменко, Г. В. Агафонова // *Пластические массы*. – 2017. – № 1–2. – С. 9–11.
9. Свойства обработанных взрывом полимерных композиций / Н. А. Адаменко, Г. В. Агафонова, Н. Х. Нгуен, Ю. А. Калмыкова // *Пластические массы*. – 2007. – № 6. – С. 9–11.
10. Влияние взрывного прессования на свойства СВМПЭ / Н. А. Адаменко, Г. В. Агафонова, Д. А. Ан, А. В. Казуров, Д. В. Савин // *Известия ВолгГТУ : научный журнал* № 3 (213) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2018. – (Серия «Проблемы материаловедения, сварки и прочности в машиностроении»). – С. 48–51.
11. Study on structure formation in polyimide-polytetrafluoroethylene composites after explosive pressing / Adamenko N.A., Kazurov A.V., Agafova G.V. // *International Conference on Innovations and Prospects of Development of Mining Machinery and Electrical Engineering 2017, IPDME 2017* Cep. "IOP Conference Series: Earth and Environmental Science" 2017. C.
12. *Адаменко, Н. А.* Effect of explosive treatment on the structure and thermomechanical properties of filled polytetrafluoroethylene / Н. А. Адаменко, Г. В. Агафонова // *Journal: International Polymer Science and Technology*. – 2018. – Vol. 45, No. 2. – С. P. 39–42.
13. Shock Wave Treatment of Polytetrafluoroethylene: Structure and Properties / А. Э. Волкова, Н. А. Адаменко, Г. В. Агафонова, А. В. Казуров // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* Cep. "International Conference on Advanced Materials and New Technologies in Modern Materials Science 2015, AMNT 2015" 2016. C. 012010.
14. *Адаменко, Н. А.* Influence of explosive pressing on the formation of structure and properties of PTFE-based composites / Н. А. Адаменко, Г. В. Агафонова, Э. В. Седов // *Materials Today: Proceedings*. Vol. 11, 2019. – P. 276–280.