УДК 678.743:539.2

DOI:10.35211/1990-5297-2021-2-249-30-33

*Н. А. Адаменко, Г. В. Агафонова, Д. А. Ан, А. В. Казуров, В. С. Пироженко***ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СВМПЭ И ЕГО КОМПОЗИТА С КГП ПОСЛЕ ВЗРЫВНОГО ПРЕССОВАНИЯ*****Волгоградский государственный технический университет**

e-mail: mvpol@vstu.ru

Для разработки технологии взрывного прессования сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) и его порошковых композиционных смесей с неорганическими наполнителями исследованы термомеханические свойства ненаполненного полимера и композита, содержащего 3 % коксографитового порошка (КГП) после взрывного прессования. Установлено, что взрывное прессование давлением 0,25–1,3 ГПа обеспечивает высокую теплостойкость СВМПЭ и исследованного композита (154–156 °С), а наполнитель сдерживает термодформационное расширение полимера, что связано с усилением межмолекулярного, а также адгезионного взаимодействия на границе фаз.

Таким образом, метод взрывного прессования может быть рекомендован для промышленной переработки СВМПЭ и его композиционной смеси с 3 % КГП.

Ключевые слова: взрывное прессование, сверхвысокомолекулярный полиэтилен, коксографитовый порошок, композит, термомеханический анализ.

*N. A. Adamenko, G. V. Agafonova, D. A. An, A. V. Kazurov, V. S. Pirozhenko***RESEARCH OF THERMOMECHANICAL PROPERTIES OF UHMWPE AND ITS COMPOSITE WITH QGP AFTER EXPLOSIVE COMPRESSION****Volgograd State Technical University**

To develop the technology of explosive pressing of ultrahigh molecular weight polyethylene (UHMWPE) and its powder composite mixtures with inorganic fillers, the thermomechanical properties of an unfilled polymer and a composite containing 3% coke graphite powder (KGP) after explosive pressing were studied. It was found that explosive pressing with a pressure of 0.25–1.3 gpa provides high heat resistance of UHMWPE and the studied composite (154–156 °C), and the filler restrains the thermal deformation expansion of the polymer, which is associated with increased intermolecular and adhesive interaction at the phase boundary.

Thus, the method of explosive pressing can be recommended for industrial processing of UHMWPE and its composite mixture with 3 % KGP.

Keywords: explosive pressing, ultrahigh molecular weight polyethylene, coke graphite powder, composite, thermomechanical analysis.

Введение

Сверхвысокомолекулярный полиэтилен – линейный, аморфно – кристаллический полимер с молекулярной массой 1,5–11,5 миллионов. Ввиду своей исключительно высокой молекулярной массы, в значительной степени определяющей свойства, полимер является одним из наиболее перспективных, прочных и износостойких материалов в мировом потреблении полимеров [1, 2]. Создание композиционных материалов на основе СВМПЭ позволяет достигнуть более высокого уровня свойств, например, кратно повысить износостойкость изделий, в том числе тяжелонагруженных [1–3].

Сложный процесс переработки СВМПЭ в готовые изделия, а также повышение адгезионной прочности при создании композитов

требуют применения различных методов модификации полимера и его композиций. В последние годы широко разрабатываются различные методы модификации СВМПЭ: механическая активация, обработка холодной плазмой, ультразвуковая обработка, введение различных добавок и т. д. [4–6].

Перспективным способом получения заготовок из трудноперерабатываемых полимеров с высокими физико-механическими свойствами является взрывное прессование (ВП). Специфические особенности взрывного прессования полимерных порошков создают благоприятные условия для их активации за счет протекания различных структурных превращений и физико-химических процессов под воздействием высоких ударных давлений и температур [6–9].

© Адаменко Н. А., Агафонова Г. В., Ан Д. А., Казуров А. В., Пироженко В. С., 2021.

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

В работе проводили сравнительные исследования термомеханических свойств чистого СВМПЭ и наполненного коксографитовым порошком после взрывного прессования.

Материалы и методы исследования

В работе проводили исследования плоских прессовок чистого СВМПЭ и его композита с КГП после ВП давлением 0,25–1,3 ГПа. Исследуемые материалы были получены взрывным прессованием по плоской схеме нагружения скользящей ударной волной исходного порошка полимера и порошковой смеси 97 % об. СВМПЭ и 3 % КГП. Изменение интенсивности взрывного воздействия достигалось применением различных взрывчатых веществ со скоростью детонации от 1680–2950 м/с.

Термомеханические исследования проводили на анализаторе Netzsch 402 F3 Hyperion путем измерения глубины пенетрации индентора в исследуемый образец размером 5x5 мм, высотой 2 мм, с нагрузкой 1 Н и скоростью нагрева 5 °С / мин в атмосфере азота до 220 °С.

Результаты исследования

Исследования показали, что плотность полученных образцов близка к теоретической 0,91–0,92 г/см³.

В результате термомеханических исследований чистого СВМПЭ установлено (рис. 1, табл. 1), что с изменением давления ВП от 0,25

до 0,6 ГПа общий вид термомеханических кривых (ТМК) не меняется. Образцы незначительно деформируются при нагреве и испытывают наибольшие деформации 4,3–4,7 % при температуре 145 °С. Такие деформации, обусловленные разрыхлением структуры, свойственны полимеру как после традиционной технологии статического прессования, так и после ВП [6]. В интервале температур 75–140 °С незначительно более высокие деформации испытывают полимерные прессовки после ВП давлением 0,6 ГПа (рис. 1, кривая 2), что вызвано процессом релаксации более сжатых макромолекул.

Дальнейший нагрев образцов вызывает фазовый переход полимера в интервале температур 144,7–156,2 °С, обусловленный плавлением его кристаллической фазы. На ТМК (рис. 1) независимо от давления ВП выявляется два пика t_1 и t_2 , что свидетельствует о наличии двух кристаллических: орторомбической и моноклинной фаз, и подтверждает ранее проведенные исследования кристаллической структуры СВМПЭ после ВП [10]. Температура переходов t_1 и t_2 почти не зависит от давления ВП, а величина тепловых деформаций, особенно в области t_2 , где они ниже в 1,5 раза после обработки более высоким давлением, свидетельствует об усилении межмолекулярного взаимодействия и интенсификации структурных изменений при более интенсивном ударном воздействии.

Рис. 1. Термомеханические кривые СВМПЭ после ВП давлением:
1 – 0,25 ГПа; 2 – 0,6 ГПа

Таблица 1

Термические характеристики СВМПЭ

Давление ВП, ГПа	t_1 , °C	ε_1 , %	t_2 , °C	ε_2 , %
0,25	145,4	4,7	154,3	5,3
0,6	144,7	4,3	156,2	3,5

Исходя из вышеприведенных данных и ранее проведенных исследований по ВП наполненных термопластов [7, 9, 10] для ВП композиции СВМПЭ + 3 % КГП были выбраны давления 0,6–1,3 ГПа.

Установлено, что у композита вид ТМК (рис. 2) аналогичен чистому СВМПЭ только после ВП давлением 0,6 ГПа. При нагреве не зависимо от давления ВП у всех образцов наблюдаются деформации, обусловленные разрыхлением структуры полимера. Эти деформации закономерно увеличиваются с повышением температуры, максимум значений которых соответствует фазовому переходу полимера ($\varepsilon = 2,9$ –13,5 %).

После ВП давлением 0,6 ГПа термические деформации композита (рис. 2, кривая 1) меньше в 0,8–5 раз, чем у образцов, полученных более высоким давлением (рис. 2, кривые 2, 3) и при температуре плавления t_1 в 2 раза меньше, чем у чистого СВМПЭ после ВП таким же давлением. Влияние на термодформационное поведение полимера после ВП давлением 0,6 ГПа оказывает наполнитель, сдерживающий деформацию полимера при нагреве. Модифицирующее действие КГП наблюдается и при более высоком давлении 0,9–1,3 ГПа: при нагреве до температуры 140 °C величина деформации композита соответствует деформации ненаполненного СВМПЭ, полученного более низким давлением 0,25–0,6 ГПа (рис. 1), что свидетельствует о высоком межмолекулярном и адгезионном взаимодействии фаз. Таким образом, наполнитель сдерживает разрыхление структуры полимера, обусловленное малой тепловой подвижностью макромолекул полимера большой молекулярной массы, а возможно и релаксацию предельно сжатых макромолекул.

Рис. 2. Термомеханические кривые СВМПЭ + 3 % КГП после ВП давлением:
1 – 0,6 ГПа; 2 – 0,9 ГПа; 3 – 1,3 ГПа

В области фазового перехода давление ВП оказывает существенное влияние на термодформационное поведение композита. После ВП давлением 0,6 ГПа, как и после ВП чистого СВМПЭ (рис. 1) у композита наблюдается (рис. 2, кривая 1) два пика плавления кристаллической фазы и t_2 , что говорит о сохранении двух кристаллических фаз, температура плавления кото-

рых близка к температуре плавления фаз чистого полимера (рис. 1, 2, табл. 1, 2). Более высокое давление ВП 0,9–1,3 ГПа вызывает у композита при нагреве выше 140 °C резкое повышение термических деформаций до 11,7–13,5 % при температуре фазового перехода, что обусловлено интенсивной релаксацией сильно сжатого полимера, которая сдерживалась на-

полнителем при более низких температурах нагрева и исчезает кристаллическая фаза с более низкой температурой плавления (t_1). Таким образом ВП давлением 0,9–1,3 ГПа способствует высокому межмолекулярному и адгезионному взаимодействию фаз в исследованном композите, что позволяет достичь высокой теплостойкости композита 155–156 °С, величина которой соответствует ненаполненному полимеру после ВП давлением 0,25–0,6 ГПа.

Таблица 2

Термические характеристики СВМПЭ, наполненного КГП

Давление ВП, ГПа	t_1 , °С	ε_1 , %	t_2 , °С	ε_2 , %
0,6	147,2	2,6	155,2	4,9
0,9	–	–	155,2	11,7
1,3	–	–	156,0	13,5

Выводы

1. Установлено, что ВП позволяет получить монолитные прессовки СВМПЭ ($P = 0,25–0,6$ ГПа) и композита СВМПЭ + 3 % КГП ($P = 0,6–1,3$ ГПа) с плотностью, соответствующей монолитному материалу.

2. Выявлено два фазовых перехода, обусловленных наличием двух кристаллических фаз в ненаполненном СВМПЭ и в композите СВМПЭ + 3 % КГП.

3. После ВП давлением 0,6 ГПа происходит снижение термических деформаций в 0,8–5,0 раз, уровень которых после ВП давлением 0,9–1,3 ГПа соответствует деформациям ненаполненного СВМПЭ, полученного более низким давлением 0,25–0,6 ГПа, что подтверждает высокое межмолекулярное и адгезионное взаимодействие фаз в композите.

4. ВП обеспечивает высокую теплостойкость (154–156 °С) как у ненаполненного СВМПЭ, так и у композита СВМПЭ + 3 % КГП.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Osswald, T. A. Materials Science of Polymers for Engineers / Osswald T.A. and Menges G Hanser. - Munich, 1995. – 475 p.
2. Распопова, Л. Н. Сверхвысокомолекулярный полиэтилен. Синтез и свойства / Л. Н. Распопова, Г. П. Беглов // Пластические массы. – 2008. – № 5. – С. 13–19.
3. Михайлин, Ю. А. Сверхвысокомолекулярный полиэтилен / Ю. А. Михайлин // Полимерные материалы. – 2003. – № 7. – С. 16–19.
4. Deng, M. (2000). Long-term γ irradiation effects on ultrahigh molecular weight polyethylene / M. Deng, S. W. Shalaby // Journal of Biomedical Materials Research – 2000. – № 54(3), p. 428–435.
5. Гордиенко, В. П. Механохимическое влияние на структуру и износостойкость термопластичных систем: полиэтилен – карбиды / В. П. Гордиенко, Г. Н. Ковалева // Пластические массы. – 2017. – № 1–2. – С. 40–43.
6. Исследование термических свойств и структуры композитов СВМПЭ с бета-сиалоном после взрывного прессования / Н. А. Адаменко, Г. В. Агафонова, Д. В. Савин, и др. // Известия ВолгГТУ : научный журнал № 10 (245) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2020. – (Серия «Проблемы материаловедения, сварки и прочности в машиностроении»). – С. 30–34.
7. Взрывная обработка термостойких полимеров : монография / Н. А. Адаменко, Г. В. Агафонова, А. В. Казуров ; ВолгГТУ. – Волгоград, 2020. – 250 с.
8. Adamenko, N. A. The effect of explosive treatment on the structure and thermomechanical properties of filled polytetrafluoroethylene / N.A. Adamenko, G.V. Agafonova // International Polymer Science and Technology - 2018. -T. 45. № 2. - С. 39-42.
9. Адаменко, Н. А. Структурные изменения при взрывной обработке композиции фторопласта-4 с полиоксисбензоилом / Н. А. Адаменко, Г. В. Агафонова, В. Н. Арисова, С. М. Рыжова // Материаловедение. – 2009. – № 3. – С. 18–25.
10. Влияние ударно-волновой обработки на кристаллическую структуру СВМПЭ / Н. А. Адаменко, Г. В. Агафонова, Д. А. Ан и др. // Известия ВолгГТУ : научный журнал № 9 (219) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2018. – (Серия «Проблемы материаловедения, сварки и прочности в машиностроении»). – С. 61–64.