ПОРОШКОВЫЕ И ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

УДК 678.743:539.2

DOI:10.35211/1990-5297-2021-4-251-34-37

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

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ СВМПЭ ПОСЛЕ ВЗРЫВНОГО ПРЕССОВАНИЯ*

Волгоградский государственный технический университет

e-mail: mvpol@vstu.ru

Исследованы термические характеристики исходного СВМПЭ и его композитов с КГП и МДФ, а также полученных взрывным прессованием (ВП). Установлено, что взрывное прессование приводит к затруднению процессов плавления и термодеструкции, что может быть связано с химическим взаимодействием, образованием меж- и внутримолекулярных сшивок, свойственных этому полимеру. СВМПЭ и его композиции с 3 % КГП после ВП имеют более высокие температуры плавления кристаллической фазы, термоокисления и термодеструкции по сравнению с исходными материалами аналогичного состава. В композиции СВМПЭ с 10 % МДФ повышения термических свойств после ВП не наблюдалось аналогично исходному фторопласту.

Ключевые слова: взрывное прессование, сверхвысокомолекулярный полиэтилен, коксографитовый порошок, фторопласт МДФ, дифференциально-термический анализ.

N. A. Adamenko, G. V. Agafonova, V. S. Pirozhenko, D. A. An, D. V. Savin, A. V. Kazurov

RESEARCH OF THERMAL PROPERTIES OF UHMWPE BASED COMPOSITES AFTER EXPLOSIVE PRESSING

Volgograd State Technical University

The thermal characteristics of the initial UHMWPE and its composites with QGP and MDF, as well as those obtained by explosive pressing (VP), have been investigated. It has been established that explosive pressing leads to hindering the processes of melting and thermal destruction, which may be associated with chemical interaction, the formation of inter- and intramolecular cross-links characteristic of this polymer. UHMWPE and its compositions with 3% CHP after VP have higher melting points of the crystalline phase, thermal oxidation and thermal destruction in comparison with the starting materials of similar composition. In the UHMWPE composition with 10% MDF, no increase in thermal properties after VP was observed, similar to the original fluoroplastic.

Keywords: explosive pressing, ultra-high molecular weight polyethylene, coke-graphite powder, fluoroplastic MDF, differential thermal analysis.

Введение

Исключительные химическая и климатическая стойкости, высокие антифрикционные свойства СВМПЭ и материалов на его основе являются приоритетными для использования в оборудовании химического, нефтегазового и энергетического комплекса [1, 2].

Достигнуть более высоких свойств СВМПЭ удастся введением различных наполнителей: кокс, графит, дисульфид молибдена, сиалон, металлические порошки, оксиды, нитриды, шпинели, цеолиты, керамики, различные во-

локна [4, 5]. Наполнение полимеров обеспечивает физико-химическую модификацию матрицы путем структурирования полимера на различных уровнях организации, что положительно влияет на свойства полимерных материалов. Однако создание композитов с СВМПЭ сопровождается рядом технологических проблем (высокая вязкость расплава полимера, недостаточная адгезионная прочность и др.) решить которые удастся применением различных высокоэнергетических методов активации компонентов порошковой смеси [5–6]. Эффективным

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

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

способом структурной модификации полимерных композитов является технология взрывного прессования (ВП), обеспечивающая реализацию одновременно высоких давлений (до 10 ГПа) и температур (до 1000 °С) [7–10].

В работе представлены результаты сравнительных исследований термических характеристик исходного СВМПЭ, его композитов с коксографитовым порошком (КГП) и фторопластом марки МДФ, и аналогичных материалов после взрывного прессования.

Материалы и методы исследования

Методом ДТА исследовали исходные порошки и после взрывного прессования. Использовали порошок СВМПЭ и его композиционные смеси с 3 % КГП и 10 % МДФ. Реализацию ударно-волнового нагружения композиционной смеси осуществляли скользящей ударной волной через металлическую пластину-ударник давлением 0,9 ГПа.

В качестве матрицы выбран СВМПЭ, пригодный для работы в жестких условиях оборудования химического, нефтегазового и энергетического комплекса [1, 4]. Антифрикционные наполнители КГП и МДФ обеспечивают снижение коэффициента трения и повышение износостойкости полимера [4].

Для проведения дифференциально-термического анализа (ДТА) использовали дериватографе Паулик-Паулик-Эрдей Q-1500. Нагрев осуществлялся до 500 °С с постоянной скоростью 10 °С/мин. По результатам исследования анализировали характерные эндо- и экзотермические максимумы, обусловленные плавлением

кристаллической фазы полимера, его термоокислением и термодеструкцией.

Результаты исследований и их обсуждение

Дифференциально-термический анализ СВМПЭ показал (рис. 1, таблица), что количество эндотермических и экзотермических пиков у исходного полимера и после ВП совпадает. Температура плавления кристаллической фазы не зависимо от вида материала составляет 148–149 °С. Однако после ВП наблюдается существенное повышение термостойкости полимера по сравнению с ненаполненным полимером, что подтверждается ростом температур термоокисления и разложения полимера: $t_{\text{окисл}}$ увеличивается на 20–26 °С, $t_{\text{дист}}$ на 26–28 °С. Такие изменения вероятно обусловлены появлением в результате ВП водородных связей и меж- или внутримолекулярных сшивок, свойственных этому полимеру, затрудняющих процессы термодеструкции. Высокое давление и разогрев молекул за счет межчастичного трения вызывает структурные и химические преобразования СВМПЭ, сопровождающиеся одновременным разрывом связи С-Н с образованием свободных радикалов и сшиванием соседних цепочек. Аналогичное явление наблюдалось при воздействии на СВМПЭ ионизирующего облучения [5].

Вероятна поверхностная деструкция полимерных частиц под воздействием взрыва с выделением перекисных радикалов [11], с последующим окислением или рекомбинацией макрорадикалов и химическим преобразованием, в основном боковых звеньев макромолекул, с образованием групп C=O и других полярных групп.

Рис. 1. Кривые ДТА СВМПЭ:
1 – исходный; 2 – ВП

Влияние наполнения на термические свойства СВМПЭ показало (рис. 2, таблица), что при введении 3 % КГП у исходного материала температура термоокисления повысилась с 200–210 °С до 218–233 °С, но она ниже, чем после ВП (222–237 °С), имеющего более высокую температуру плавления кристаллической фазы (152 °С). Таким образом, как и в ненаполненном полимере при ВП композита высока вероятность образования сшивок, протекания химических реакций, что положительно влияет на термостойкость материала. Термодеструкция композита как исходного, так и после ВП

находится в одном температурном диапазоне (рис. 1, 2, таблица), который соответствует температуре деструкции ненаполненного полимера после ВП (рис. 1, таблица). Но при этом наблюдаются качественные изменения хода самих кривых по сравнению с ненаполненным СВМПЭ – экзопики практически вырождаются, что связано с влиянием наполнителя на процесс разложения полимера. При температуре 480–491 °С у композиций происходит разрушение образованных связей (сшивок), подтверждаемое эндоэффектом.

Рис. 2. Кривые ДТА композиции СВМПЭ + 3 % КГП:
1 – исходный; 2 – ВП

Анализ кривых ДТА композиции, наполненной 10 % МДФ (рис. 3, таблица) показал, что ход кривых аналогичен композиции с 3 % КГП. При этом температуры плавления и термоокисления как у исходной смеси, так и после ВП находятся в температурном диапазоне исходного полимера (рис. 1, таблица). ВП не приводит

к повышению температурных характеристик данной композиции, наблюдается даже незначительно снижение температур термоокисления по сравнению с исходной композиционной смесью, что объясняется влиянием фторопласта, для которого характерно понижение термических характеристик после ВП [10].

Рис. 3. Кривые ДТА композиции СВМПЭ + 10 % МДФ:
1 – исходный; 2 – ВП

Прошедшие при взрывном воздействии структурные изменения в полимерах отражаются не только на их характеристических температурах, но приводят к изменению энергетических параметров тепловых процессов. Анализ результатов расчета энергия активации термодеструкции показал, что ВП приводит к ее повышению не зависимо от состава материала. Энергия активации термодеструкции СВМПЭ после ВП повышается со 118 кДж/моль до 136 кДж/моль (таблица), для наполненных композиций эти значения после ВП ниже – 48–86 кДж/моль.

Различие в поведении при нагреве исходного

полимера и наполненного обусловлено структурными изменениями, происходящими в процессе ВП, которые приводят к структурированию полимера, образованию меж- или внутри-молекулярных сшивок, адгезионных связей между полимером и наполнителями. При этом возможны и деструктивные процессы в самом СВМПЭ, а также и в межфазных слоях, в которых образовались новые связи между полимером и наполнителями. При этом разница в значениях энергии активации между ненаполненным и наполненным СВМПЭ обусловлена менее прочными связями между полимером и наполнителем, чем когезионные связи в полимере.

Термические характеристики исследованных материалов на основе СВМПЭ

Материал	Вид материала	Температура плавления, °С	Температура окисления, °С		Температура деструкции, °С	Энергия активации термодеструкции E, кДж/моль
			t _{нач}	t _{max}		
СВМПЭ	исходные	149	200	210	425	118
	ВП	148	221	236	453	136
СВМПЭ +3 % КГП	исходные	148	218	233	402	75
	ВП	152	222	237	403	86
СВМПЭ +10 % МДФ	исходные	147	206	218	423	42
	ВП	145	200	218	415	48

Выводы

1. Полученный ВП СВМПЭ и его композит с 3 % КГП характеризуются более высокой термостойкостью (на 4–28 °С) по сравнению с исходными материалами того же состава.

2. Введение 3 % КГП приводит к повышению температур плавления кристаллической фазы на 18–22 °С и термоокисления на 23–27 °С, термодеструкции на 19–20 °С с максимумом значений после ВП.

3. Наполнение СВМПЭ 10 % МДФ вызывает незначительное снижение характеристических температур после ВП, что обусловлено влиянием наполнителя и формированием не прочных адгезионных связей с инертным фторопластом.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Михайлин, Ю. А. Сверхвысокомолекулярный полиэтилен / Ю. А. Михайлин // Полим. матер. – 2003. – № 3. – С. 18–21.
2. Wang, Yu. Tribological properties of transfer films of PTFE-based composites. / Yu. Wang and F. Yan // Wear. – 2006. – Vol. 261. – P. 1359–1366.
3. Охлопкова, А. А. Износостойкие композиционные материалы на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена для эксплуатации в экстремальных условиях / А. А. Охлопкова, П. Н. Петрова, О. В. Гоголева // Материаловедение. – 2011. – № 9. – С. 10–13.

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. Tcherdyntsev V. V., Kaloshkin S. D., Lunkova A. A., Musalitin A. M., Danilov V. D., Borisova Y. V., Boykov A. A., Sudarchikov V. A. Structure, mechanical and tribological properties of radiation cross-linked ultrahigh molecular weight polyethylene and composite materials based on it. // Journal of Alloys and Compounds Volume 586, Issue SUPPL. 1, 2014, P. 443–445.

6. Зеленев, Ю. В. Моделирование совместного воздействия электрического поля и ионизирующего излучения на свойства наполненных полимерных композиций / Ю. В. Зеленев, А. А. Коптелов, А. Ю. Шевелев // Пластические массы. – 2007. – № 7. – С. 5–7.

7. Влияние взрывной обработки на структуру и термомеханические свойства наполненного политетрафторэтилена / Н. А. Адаменко, Г. В. Агафонова // Пластические массы. – 2017. – № 1–2. – С. 9–11.

8. Структурные изменения при взрывной обработке композиции фторопласта-4 с полиоксибензоилом / Н. А. Адаменко, Г. В. Агафонова, В. Н. Арисова, С. М. Рыжова // Материаловедение. – 2009. – № 3. – С. 18–25.

9. Адаменко, Н. А. Study on structure formation in polyimide-polytetrafluoroethylene composites after explosive pressing / Н. А. Адаменко, А. В. Казуров, Г. В. Агафонова // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science (EES). Vol. 87 – 2017.

10. Адаменко, Н. А. Взрывная обработка термостойких полимеров / Н. А. Адаменко, Г. В. Агафонова, А. В. Казуров ; ВолгГТУ. – Волгоград, 2020. – 240 с.

11. Строение неупорядоченных областей в ламелях линейного полиэтилена / Е. А. Егоров, В. В. Жиженков, В. А. Марихин [и др.] // ВМС. – 1983. – Т. 25. – № 4. – С. 693–701.