

Влияние взрывной обработки на структуру и термомеханические свойства наполненного политетрафторэтилена

Н.А. АДАМЕНКО, Г.В. АГАФОНОВА

Волгоградский государственный технический университет,
г. Волгоград, Россия
mvpol@vstu.ru

В работе представлены исследования влияния взрывной обработки с изменением конфигурации ударного импульса и давления в ударном фронте на структуру и термомеханические свойства композиции политетрафторэтилена с 30% полиарилата.

Ключевые слова: политетрафторэтилен, полиарилат, полимерный композиционный материал, взрывная обработка, термомеханические свойства.

The paper presents a study of the effect of explosive treatment with change of the configuration of a shock pulse and pressure in the shock front on the structure and thermomechanical properties of the composition of PTFE with a 30% of polyarylate.

Keywords: polytetrafluoroethylene, polyarylate, polymer composite material, explosive treatment, thermomechanical properties.

Введение

Применением термостойких полимеров могут быть удовлетворены возрастающие требования промышленности, в том числе нефтегазовой, к показателям прочности и теплоустойчивости деталей. Одним из новых подходов к созданию суперконструкционных пластиков является использование полимер-полимерных систем на основе термопластов, таких, как политетрафторэтилен, полиимиды, ароматические полиамиды, полиарилаты, полиэферы. Совмещение данных полимеров в составе композитов позволяет создавать материалы малой плотности с повышенной тепло- (до 300°C), химической и климатической стойкостью, удельной прочностью, антифрикционными свойствами [1, 2].

Уровень эксплуатационных свойств композитов обеспечивается в первую очередь интенсивностью адгезионного взаимодействия компонентов, повысить которое удается применением механической, химической (воздействие поверхностно активных веществ) или высокоэнергетической обработки (ударная обработка, радиационное, ультрафиолетовое, ионизирующее, лазерное, ультразвуковое облучение и др.) [3–11]. Перспективным способом получения наполненных полимерных композитов (ПКМ) является взрывная обработка (ВО), позволяющая совместить процессы активации и прессования порошковой композиционной смеси. Применение взрывчатых веществ (ВВ) путем возбуждения в твердом теле высокоскоростной ударной волны, обеспечивает реализацию одновременно высоких давлений (до 10 ГПа) и температур (до 1000°C), что вызывает активацию компонентов порошковой смеси, изменение как физических, так и прочностных характеристик и появление новых свойств [8–11].

Данная работа посвящена исследованию влияния различных условий ВО на интенсивность структурных преобразований, отражающихся на термомеханических свойствах композиции ПТФЭ с жесткоцепным, стеклообразным полиарилатом ПА (полиоксibenзоил).

Методика проведения исследований

В работе проводили исследования ПКМ на основе ПТФЭ (ГОСТ 10007-80), наполненного 30 % об. ПА (ГОСТ 25288-82), полученного ВО порошковой композиционной смеси. Варьирование условий ВО достигалось созданием различных конфигураций ударного импульса (плоское нагружение скользящим ударным фронтом (УФ) и кольцевым УФ в цилиндрической ампуле) [12]. Интенсивность нагружения регулировали использованием различных типов взрывчатых ве-

ществ, что позволило изменением скорости детонации ВВ от 1800 до 3800 м/с достигать давлений от 0,9 до 4,6 ГПа. При анализе результатов ударно-волнового нагружения использовали давление в ударном фронте (P) рассчитанное с помощью компьютерной программы [12]. Полученные образцы представляли собой монолитные прессовки и при нагружении скользящей УФ давлением ВО 0,9, 2,8 и 4,6 ГПа имели форму пластины 50×100 мм, толщиной 3,0 мм.

При ВО в ампуле происходит схождение ударных волн в центральной части прессовки, где наблюдается скачкообразный рост давления ВО до 1,5 ГПа, в отличие от периферийной части где оно не превышает 0,6 ГПа [12]. Столкновение ударных волн в центре обрабатываемого материала приводит к наиболее интенсивному соударению частиц порошка, их деформации, трению и разогреву, а материал в центральной части монолитной цилиндрической прессовки диаметром 14 мм и высотой 120 мм приобретает более темный цвет, чем в периферии.

Термомеханические исследования проводили на термомеханическом анализаторе Hyperion 402 F1/F3 путем измерения глубины пенетрации индентора (диаметром 1,0 мм) в исследуемый образец размером 5×5 мм, высотой 2 мм, с нагрузкой 1 Н и скоростью нагрева 5°C/мин. Нагружение плоских образцов проводили вдоль направления ударного сжатия, а ввиду резкого отличия структуры центра и периферии цилиндрической прессовки исследовались, соответственно, образцы из различных зон прессовки путем нагружения вдоль оси ампулы. Относительную деформацию ε определяли, как отношение глубины пенетрации к исходной высоте образца. Температуры размягчения (стеклования, плавления) и текучести определяли по характерным изгибам термомеханических кривых (ТМК). Приведенные термомеханические кривые получены при аппроксимации экспериментальных данных для 3 одинаковых образцов ПКМ.

Микроструктуры ПКМ исследовали на оптическом микроскопе "Olympus" BX-61 в отраженном свете. Морфология образцов изучалась на электронном сканирующем микроскопе высокого разрешения Versa 3D.

Результаты исследований и их обсуждение

Проведенные исследования показали, что независимо от интенсивности ударно-волнового воздействия ход термомеханических кривых (ТМК) одинаков (рис. 1). После ВО скользящей ударной волной не зависимо от давления ВО до температур ниже 303–319°C, близких к плавлению кристал-

литов как ПА (335°C), так и ПТФЭ (327°C) [13] наблюдаются небольшие значения деформаций (до 1,1–1,7%), определяемые высококристаллической структурой высокоэластического ПТФЭ и жесткоцепного ПА (табл. 1). Дальнейшее повышение температуры выше температуры размягчения t_p приводит к интенсивному росту относительной деформации (4,4–6,8 %), что связано с ослаблением межмолекулярного взаимодействия в результате перехода полимеров через температуры плавления кристаллической фазы, а ПА и в высокоэластическое состояние (320°C). Последующий скачкообразный рост деформаций выше t_t (376–384°C) обусловлен вязким течением полимерного композита.

Таблица 1. Характерные температуры и деформации ПКМ ПТФЭ + 30% ПА после ВО скользящей ударной волной.

Давление ВО, ГПа	Деформация (%) при различных температурах, °C				t_p , °C	t_t , °C
	300	325	350	375		
0,9	1,3	2,8	4,4	4,7	319	384
2,8	1,3	4,9	5,3	5,4	314	378
4,6	1,7	6,8	6,8	7,9	303	376

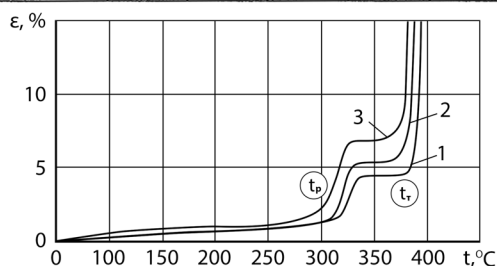


Рис. 1. Термомеханические кривые ПКМ ПТФЭ + 30% ПА после ВО давлением: 1 – $P = 0,9$ ГПа; 2 – 2,8 ГПа; 3 – 4,6 ГПа.

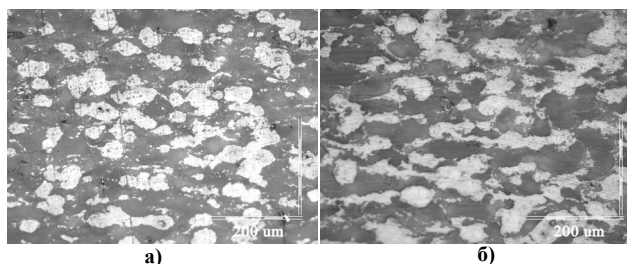


Рис. 2. Микроструктуры ПКМ 70% ПТФЭ + 30% ПА после ВО давлением: а – 0,9 ГПа, б – 2,8 ГПа, в – 4,6 ГПа; темное – ПТФЭ, светлое – ПА.

Повышение давления ВО с 0,9 до 4,6 ГПа привело к монотонному снижению t_p с 319 до 303°C и текучести t_t с 384 до 376°C и увеличению относительной деформации в 1,5 раза (рис. 1, табл. 1). Аналогичные результаты были получены при активации ПТФЭ плоской ударной волной давлением 2,1 ГПа [14], где деформации были более значительны и достигали 60 %. Различия в поведении материалов при нагреве обусловлены присутствием в исследованной композиции жесткого ПА, сдерживающего деформацию ПТФЭ, и меньшим влиянием на структуру полимеров ВО скользящей ударной волной [9–10]. Полученные результаты свидетельствуют об интенсификации фазовых превращений при нагреве, снижении вязкости исследованного композита с увеличением давления ВО в результате произошедших структурных изменений, что подтверждается при микроструктурных исследова-

ниях (рис. 2). Выявлено, что при низком давлении ВО (0,9 ГПа) частицы полимеров сохраняют свою исходную форму, их деформирование происходит квазистатически (рис. 2, а). При давлении 2,8 ГПа осуществляется переукладка подвижных порошковых частиц (структурная деформация), смятие их контактов, приконтактная деформация (рис. 2, б). После ВО наиболее высоким $P = 4,6$ ГПа в результате интенсивного взрывного воздействия наблюдается значительная пластическая деформация частиц ПТФЭ вдоль УФ, дробление стеклообразного ПА при переукладке в более плотную упаковку под действием высокого давления (рис. 2, в).

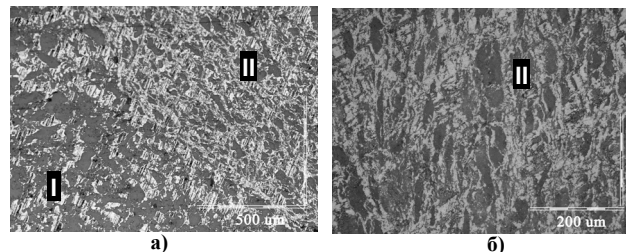


Рис. 3. Микроструктуры ПКМ ПТФЭ+30% ПА по радиусу (а) и по оси (б) ампулы: I – периферийная; II – центральная зона; темное – ПТФЭ, светлое – ПА.

Исследование микроструктуры прессовок, полученных в ампуле (рис. 3), показало резкое изменение механизма формирования структуры. Наблюдается интенсивная деформация частиц полимеров, дробление не только стеклообразного ПА, но и высокоэластичного ПТФЭ, что обусловлено его механическим стеклованием при интенсивном ударном воздействии. На электронных микрофотографиях визуализируются возникающие полосы сдвига как в ПТФЭ (рис. 4, а), так и в ПА (рис. 4, б). Наибольшие изменения происходят в центральной части прессовки с образованием непрерывной армирующей фазы из стеклообразного ПА и ориентацией структуры вдоль направления УФ, (рис. 3, б) в результате конвергенции ударных волн, что вызывает интенсивную локализованную пластическую деформацию структурных составляющих с их активацией и образование метастабильной структуры, как наблюдалось при ВО металлополимерных композиций [8].

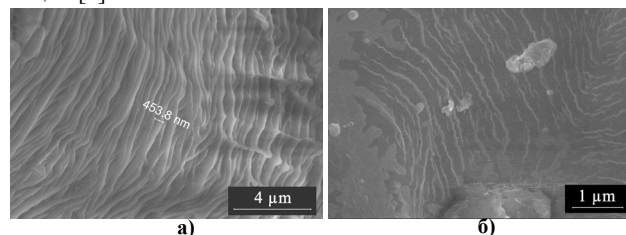


Рис. 4. ЭСМ изображения ПКМ ПТФЭ + 30% ПА: а – ПТФЭ, б – ПА.

Изменение характера структуры отражается на свойствах материалов. ТМА показал (рис. 5, табл. 2), что ВО в ампуле по сравнению с плоским нагружением скользящим УФ (рис. 1, табл. 1) приводит к увеличению деформаций при нагреве с 1,3–7,9 % до 2,8–20,6 %, снижению температур размягчения на 30–48°C и повышению температур вязкого течения материала на 11–30°C. Более низкие значения t_p как материала периферийной (271°C), так и центральной части (273°C) по сравнению с материалом, полученным ВО скользящей ударной волной (в зависимости от давления ВО: 303, 314 и 319°C) обусловлены снижением термической устойчивости кристаллической части полимеров в результате интенсивного ударного воздействия, а возможно и появлением фракций с более низкой молекулярной массой, что наблюдалось при исследовании материала ФОРУМ [14]. При этом у образцов центральной зоны деформации при нагреве увеличи-

ваются в 2,5 раза (с 7,7 до 20,6 %) по сравнению с периферией, что вызвано образованием метастабильной наиболее ориентированной структуры в этой зоне. Повышение t_r с максимумом у материала центральной зоны (406°C) свидетельствует об усилении при ВО в ампуле межмолекулярного взаимодействия, образовании межмолекулярных связей, аналогично сшивкам в сверхвысокомолекулярном полиэтилене при ударно-волновом воздействии [15], а также разрушении макромолекул с их частичной рекомбинацией и химическим взаимодействием ПТФЭ с ПА, что наблюдалось при ВО композиций ПТФЭ с Cu [11].

Таблица 2. Характерные температуры и деформации ПКМ ПТФЭ+30% ПА после ВО в ампуле.

Зона прессовки	Деформация (%) при температурах, °C				t_p , °C	t_r , °C
	300	330	360	380		
периферия	2,8	4,3	5,8	7,7	271	395
центр	9,8	14,4	17,4	20,6	273	406

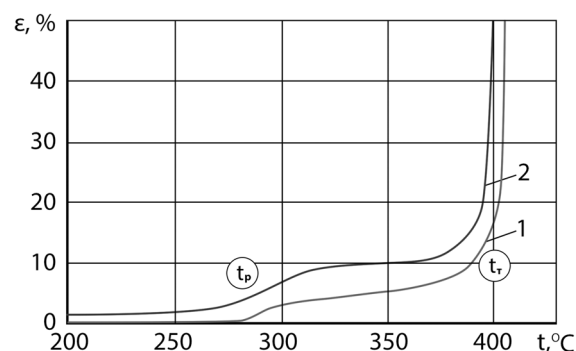


Рис. 5. Термомеханические кривые ПКМ ПТФЭ + 30% ПА после ВО в ампуле: 1 – периферийная зона, 2 – центральная зона

Выводы

1. Установлена возможность управления структурной упорядоченностью, влияющей на изменение термомеханических свойств ПКМ ПТФЭ с 30% ПА путем изменения давления в ударном фронте и конфигурации ударного импульса.

2. Повышение давления взрывной обработки с 0,9 до 4,6 ГПа при нагружении скользящей ударной волной ПКМ ПТФЭ с 30% ПА привело к структурным преобразованиям, заключающимся в усилении пластической деформации частиц полимеров вплоть до дробления стеклообразного ПА под действием наиболее высокого давления, что вызвало снижение температур размягчения с 319 до 303°C и вязкого течения материала с 384 до 376°C, увеличение термических деформаций до 6,8 %.

3. Интенсивное ударное воздействие при взрывной обработке в ампуле порошковой смеси ПТФЭ с 30% ПА с формированием метастабильной ориентированной структуры в центральной зоне прессовки позволило достигнуть более высоких термомеханических характеристик в ПКМ, что подтверждается повышением температуры вязкого течения материала на 11°C относительно периферии и на 22–30°C материала, спрессованного скользящей УВ.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №14-29-00158

Литература

1. Пугачев А.К., Росляков О.А. Переработка фторопластов в изделия. Л.: Химия, 1987.- 65с.
2. Головкин Г.С., Дмитренко В. П. Научные основы производства изделий из термопластичных композиционных материалов. М.: РУСАКИ, 2005. 472 с.
3. Ермоленко А.В., Полоник М.В. О возможности повышения эксплуатационных характеристик материалов за счет предварительной импульсной или ударной обработки //Известия РАН. Механика твердого тела. 2007. - № 4. - С. 183-192.
4. Золото- и серебросодержащий волокнисто-пористый политетрафторэтилен, полученный с использованием лазерного излучения, сверхкритического диоксида углерода и металло-парового синтеза /Васильков А.Ю. [и др.]// Российские нанотехнологии. 2009. - Т. 4. - № 11-12. - С. 128-132.
5. Зеленев Ю.В., Коптелов А.А., Шевелев А.Ю. Моделирование совместного воздействия электрического поля и ионизирующего излучения на свойства наполненных полимерных композиций //Пластические массы. 2007. - № 7. - С. 5-7.
6. Панин А.А., Лагунов В.С. Устройство для изготовления фторопластовых композитов с использованием переменного магнитного поля //Машиностроитель. 2003. - № 7. - С. 35-37.
7. High-strain, high-strain-rate flow and failure in PTFE/Al/W granular composites. / J. Cai et [all] // Materials Science and Engineering A. 2008. - Vol. 472. - P. - 308-315.
8. Адаменко Н.А., Казуров А.В., Сергеев И.В. Особенности формирования структуры в никель-фторопластовых нанокompозитах при взрывной обработке //Российские нанотехнологии. - 2012. - Т. 7, № 5-6 (май-июнь). - С. 70-74.
9. Исследование структурной неоднородности композиций фторопласта-4 с ароматом после взрывного прессования в цилиндрической ампуле / Адаменко Н.А. [и др.]// Пластические массы. - 2011. - № 1. - С. 49-52.
10. Термомеханические свойства политетрафторэтилен-полиимидных композиционных материалов, полученных ударно-волновой обработкой / Адаменко Н.А. [и др.]// Перспективные материалы. - 2014. - № 1. - С. 71-75.
11. Peculiarities of the structure of copper- and nickel-fluoropolymer composites fabricated by explosive pressing / Игнатова Л.Н. [и др.]// Journal of Fluorine Chemistry. - 2015. - Vol. 172. - С. 68-73.
12. Адаменко Н.А., Фетисов А.В., Казуров А.В.; Взрывная обработка металлополимерных композиций: монография. Волгоград: ВПЦ "Политехник", 2007. - 240 с.
13. Михайлин Ю. А. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы. СПб.: Профессия, 2006.- 624 с.
14. Термические свойства продуктов сублимации ультрадисперсного политетрафторэтилена / В. М. Бузник [и др.]. //Перспективные материалы. - 2007. - №6 :- С. 56-59
15. Адаменко Н.А., Арисова В.Н., Фетисов А.В. Структура и свойства фторопласта и сверхвысокомолекулярного полиэтилена, полученных взрывным прессованием //Пластические массы. - 2000. - №10. - С. 12-15.