

ПОЛИМЕРНЫЕ И ПОРОШКОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ

УДК 678.743:539.2

DOI 10.35211/1990-5297-2023-10-281-21-24

*Н. А. Адаменко, Г. В. Агафонова, Л. Ю. Дробот,
Д. Е. Ефремов, Д. А. Дорошенко, Н. А. Палагин*

ВЛИЯНИЕ ВЗРЫВНОЙ ОБРАБОТКИ НА ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТРУКТУРУ ВТОРИЧНОГО ФТОРОПЛАСТА-4

Волгоградский государственный технический университет

e-mail: mvpol@vstu.ru

С целью разработки технологии переработки трудноутилизируемого Ф-4 в работе были исследованы термомеханические свойства и кристаллическая структура вторичного фторопласта-4 (Ф-4), полученного взрывным прессованием отходов в виде промышленной стружки. Определены теплодеформационные свойства, температура фазового перехода и параметры тонкой структуры в разных зонах прессовки.

Ключевые слова: взрывное прессование, вторичный Ф-4, кристаллическая структура, рентгеноструктурный анализ, термомеханический анализ, теплодеформационные свойства.

*N. A. Adamenko, G. V. Agafonova, L. Yu. Drobot,
D. E. Efremov, D. A. Doroshenko, N. A. Palagin*

THE EFFECT OF BLAST TREATMENT ON THE THERMOMECHANICAL PROPERTIES AND STRUCTURE OF SECONDARY FLUOROPLAST-4

Volgograd State Technical University

In order to develop a technology for processing hard-to-recycle F-4, the thermomechanical properties and crystal structure of secondary fluoroplast-4 (F-4), obtained by explosive pressing of waste in the form of industrial chips, were studied. The heat-deformation properties, phase transition temperature, and fine structure parameters in different compaction zones are determined.

Keywords: explosive pressing, secondary F-4, crystal structure, X-ray diffraction analysis, thermomechanical analysis, thermal deformation properties.

Введение

Фторопласт-4 (Ф-4) широко применяется в нефтехимической и автомобильной промышленности, электротехнике, медицине и других отраслях за счет своих уникальных эксплуатационных свойств. Его потребление по оценкам экспертов в разных отраслях ежегодно растет на 10–20 % [1; 2]. Производство и эксплуатация изделий из Ф-4 сопряжены с образованием значительного количества отходов трех категорий: отходы производства, отходы обработки и отходы использования [2; 3]. В настоящее время нет промышленных технологий, позволяющих эффективно перерабатывать отходы Ф-4 и композитов на его основе. Это связано со сложно-

стью их измельчения и повторной термообработки [3–5].

Накопление большого количества промышленных отходов фторопластов, вызванное технологическими трудностями их утилизации, представляет серьезную экологическую проблему [4]. В связи с этим, разработка эффективной технологии переработки отходов фторопласта-4 и композитов на его основе во вторичный материал и изделия является важной технологической задачей [1; 6].

Перспективным методом переработки фторопласта-4 и композитов на его основе является взрывного прессования (ВП). Технология ВП обеспечивает кратковременное воздействие вы-

сокого давления и температур, что, как показали исследования порошков и их композитов, приводит к значительному изменению структуры и формированию высоких механических и термических свойств [7–9].

Настоящая работа посвящена исследованию влияния ВП на теплофизические свойства и структурные изменения вторичного Ф-4.

Материалы и методы исследования

Исследованные плоские образцы вторичного Ф-4, получены взрывным прессованием его отходов в виде стружки со средним размером частиц 0,5×5 мм. Взрывное нагружение проводили в цилиндрической стальной ампуле с секторными зарядами. Скорость детонации взрывчатого вещества составляла 1900 м/с. Из-за конвергенции ударной волны расчетное давление изменялось по сечению образца от 0,4 ГПа в периферийной части и достигало 1,2 ГПа в центре. Уплотненные образцы спекали в замкнутом объеме обжатой стальной ампулы при температуре 370–380 °С. Значительное изменение давления ВП может способствовать формированию неоднородных свойств по сечению образца, поэтому полученные прессовки исследовали в нижней и в верхней части, вдоль и поперек ударного фронта.

Метод термомеханического анализа (ТМА) был использован для оценки термических свойств исследуемых образцов. Используя установку ТМА Netzsch 402 F3 Hyperion, по стандартной методике было произведено исследование деформации по измерению глубины проникновения индентора диаметром 1,0 мм в образец размером 5×5 мм и высотой 2 мм при нагрузке 1 Н и скорости нагрева 5 °С/мин до температуры 390 °С. Термомеханические кривые были построены и анализированы с помощью программного обеспечения Proteus 61, встроенного в установку ТМА. Приведенные термомеханические кривые были получены путем аппроксимации экспериментальных данных для трех одинаковых образцов.

Для анализа структуры полученных композиционных прессовок и оценки их кристалличности, влияющих на физико-механические свойства, был использован метод рентгеноструктурного анализа (РСА). Для проведения исследования был использован рентгеновский дифрактометр D8 ADVANCE от Bruker AXS

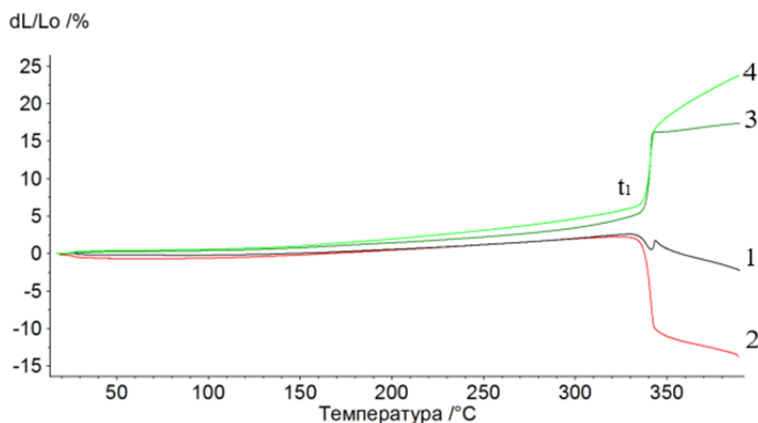
GmbH (Германия), работающий на фильтрованном $\text{CuK}\alpha$ излучении с длиной волны 0,154 нм и фокусировкой по Брэггу-Брентано (θ - 2θ – брэгговский угол). Дифракционная картина была зарегистрирована при помощи позиционно-чувствительного детектора SSD160 линейного типа с числом каналов 160. Для идентификации фаз использовалась порошковая база ICDD PDF-2 (2016). Анализ полученных дифрактограмм проводился с использованием программного обеспечения Diffraction.EVA версии 4.2.1. В соответствии со стандартной методикой [10] были рассчитаны параметры кристаллической структуры.

Результаты исследований

Взрывным прессованием в ампуле с секторными зарядами и последующей термообработкой были получены монолитные образцы без следов расслоения и разрушения, плотностью 2160–2180 кг/м³. Результаты исследований термомеханических свойств образцов после ВП методом ТМА показали, что при нагреве до температуры плавления кристаллической фазы (t_1) все исследованные образцы испытывают незначительные (0,18–4 %) положительные деформации (рисунок, табл. 1), что связано с высокоэластическим состоянием и высокой степенью кристалличности Ф-4.

В области фазового перехода (t_1) наблюдается скачкообразный рост тепловых деформаций не зависимо от давления ВП и направления ударного фронта (УФ), обусловленный плавлением кристаллической фазы и ослаблением межмолекулярного взаимодействия в полимере, перешедшего в аморфное состояние. При этом образцы из периферийной части прессовки после ВП давлением 0,4 ГПа испытывают отрицательные деформации, происходит внедрение индентора (рисунок, кривые 1, 2), связанное с плавлением кристаллической фазы полимера и переходом его в высокоэластическое состояние, а из центральной части ($P=1,2$ ГПа) – положительные, вызванные расширением полимера в результате интенсивной релаксации напряжений предельно сжатого ориентированного образца (рисунок, кривые 3, 4).

Температура фазового перехода t_1 полимера увеличивается до 335–339 °С, по сравнению с исходным Ф-4 (327 °С) [4]. Вероятно, ее повышение вызвано карбонизацией полимера, что наблюдалось нами ранее у вторичного Ф-4 [11].



Термомеханические кривые вторичного Ф-4 после ВП давлением: 0,4 ГПа (1, 2) и 1,2 ГПа (3, 4); вдоль УФ (1, 3), поперек УФ (2, 4)

Необходимо отметить, что большие изменения термдеформационных свойств наблюдаются у материала центральной части прессовки после ВП давлением 1,2 ГПа: деформации при нагреве в 1,5–2 раза больше, чем после ВП давлением 0,4 ГПа, а t_1 максимальна и составляет 338–339 °C.

Изменение свойств по направлению распространения УФ незначительно и заметно проявляется только выше температуры фазово-

го перехода. Величина тепловых деформаций выше t_1 в зависимости от направления УФ после ВП давлением 1,2 ГПа различается на 1,5–4,0 % (рисунок, кривые 3, 4), а после обработки $P = 0,4$ ГПа – в 7,5–8,5 раз (рисунок, кривые 1, 2). Эти изменения вызваны развитием ориентации при взрывном прессовании $P=1,2$ ГПа и недостаточным межмолекулярным и межчастичным взаимодействием после ВП меньшим давлением.

Таблица 1

Зависимость термомеханических свойств вторичного Ф4, полученного ВП

Давление ВП, ГПа	Направление пенетрации индентора	Деформации (%) при температуре				t_1 °C
		200	250	300	350	
0,4	Вдоль УФ	0,2	0,96	1,8	1,36	335
	Поперек УФ	0,18	0,95	1,75	11,13	338
1,2	Вдоль УФ	1,03	2,5	4,0	17,56	338
	Поперек УФ	1,0	1,72	2,6	16	339

Исследования методом РСА свидетельствуют о сохранении аморфно-кристаллической структуры вторичного полимера после ВП стружки, свойственного исходному Ф-4. Расчет дифрактограмм показал (табл. 2), что вторичный полимер имеет высокую степень кристалличности 69,7–80,7 %, что характерно для исходного полимера [12].

После ВП давлением 0,4 ГПа параметры тонкой структуры полимера в зависимости от направления УФ близки (табл. 2) и составляют: физическое уширение $\beta = 3,1\text{--}3,4$ мрад; размер

кристаллитов $D = 43\text{--}45$ нм; относительная деформация кристаллической решетки $\Delta d/d = 5,0\text{--}5,1 \cdot 10^{-3}$.

После ВП $P = 1,2$ ГПа различия структурных параметров в зависимости от направления ударного сжатия весьма заметны. Поперек УФ выявлено уменьшение β и $\Delta d/d$ в $\sim 1,3$ раза и увеличение D в 1,5 раз по сравнению с со значениями структурных параметров вдоль УФ (табл. 2), что свидетельствует о формировании ориентированной текстуры и согласуется с результатами ТМА.

Таблица 2

Расчет параметров тонкой структуры

Параметр	Направление съемки	Давление ВП	
		0,4 ГПа	1,2 ГПа
χ , %	вдоль УФ	80,0	80,7
	поперек УФ	69,7	74,8
β , мрад	вдоль УФ	3,1	3,2
	поперек УФ	3,4	2,5
$\Delta d/d$, 10^{-3}	вдоль УФ	5,0	5,1
	поперек УФ	5,6	3,9
D, нм	вдоль УФ	45	43
	поперек УФ	41	59

Выводы

В результате проведенных исследований установлено, что взрывное прессование давлением 0,4 и 1,2 ГПа в ампуле с секторными зарядами обеспечивает получение плоских монолитных образцов с плотностью 2160–2180 кг/м³, теплостойкостью 335–338 °С и степенью кристалличности 69,7–80,7 %.

Взаимодополняющими методами ТМА и РСА выявлено формирование однородных структуры и термдеформационных свойств вторичного Ф-4 в различных направлениях ударного сжатия при нагружении давлением 0,4 ГПа, что позволяет рекомендовать данный режим взрывного прессования для переработки отходов трудноутилизируемого Ф-4.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Ecological problems of waste processing of fluoroplasts S. V. / Khitrin, S. L. Fuchs, S. V. Devyaterikova, V. Yu. Zakharov, S. N. Rodnikov // Theoretical and Applied Ecology. 2011. No. 1. P. 76–79. doi: 10.25750/1995-4301-2011-1-076-079
2. Экологические проблемы переработки отходов фторопластов / С. В. Хитрин, С. Л. Фукс, С. В. Девятерикова и др. // Теоретическая и прикладная экология. – 2011. – № 1. – С. 76–79.
3. Хитрин, С. В. Вопросы утилизации отходов фторопластов / С. В. Хитрин, Э. А. Имамалиев, С. Л. Фукс // Экология родного края: проблемы и пути их решения : Материалы XV Всероссийской с международным участием научно-практической конференции, Киров, 18 мая 2020 года. Книга 1. – Киров : Вятский государственный университет, 2020. – С. 77–80. – EDN VOZFRV.
4. Михайлин, Ю. А. Конструкционные полимерные композиционные материалы / Ю. А. Михайлин. – СПб. : Научные основы и технологии, 2010. – 820 с.
5. Пугачев, А. К. Методы измельчения отходов фторопластов / А. К. Пугачев // Новые технологии инжиниринг. – 2011. – С. 8–13.
6. Виллемсон, А. Л. Современное состояние и перспективы мирового рынка фторполимеров / А. Л. Виллемсон // Междунар. новости мира пластмасс. – 2008. – № 11–12. – С. 20–23.
7. Адаменко, Н. А. Взрывная обработка термостойких полимеров : монография / Н. А. Адаменко, Г. В. Агафонова, А. В. Казуров ; ВолгГТУ. – Волгоград, 2020. – 240 с.
8. Структура и свойства наполненного коксом вторичного фторопласта после взрывной обработки / Н. А. Адаменко, Г. В. Агафонова, Л. Ю. Дробот, И. А. Молодцова // Известия ВолгГТУ : научный журнал № 2 (273) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2023. – (Серия «Проблемы материаловедения, сварки и прочности в машиностроении»). – С. 32–36. - DOI: 10.35211/1990-5297-2023-2-273-32-36.
9. Formation of the structure and properties of polyvinylidene fluoride and composites based on it, prepared by explosive pressing / Н.А. Адаменко, Л.Н. Игнатъева, Г.В. Агафонова и др. // Journal of Fluorine Chemistry. - 2021. - Vol. 249 (September). – Article 109852
10. Мартынов, М. А. Рентгенография полимеров / М. А. Мартынов, К. А. Вылежанина. – М. : Химия, 1972. – 98 с.
11. Исследование структурной неоднородности вторичного политетрафторэтилена после взрывной обработки в цилиндрической ампуле / Н. А. Адаменко, Г. В. Агафонова, В. Н. Арисова, А. Э. Герасимук, М. В. Прохновский // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 5 (160) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2015. – (Серия «Проблемы материаловедения, сварки и прочности в машиностроении»). – С. 43–47.
12. Влияние взрывного прессования на структуру вторичного фторопласта-4 / Н. А. Адаменко, Г. В. Агафонова, А. И. Богданов, А. В. Казуров, Д. В. Савин // Известия ВолгГТУ : научный журнал № 4 (227) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2019. – (Серия «Проблемы материаловедения, сварки и прочности в машиностроении»). – С. 31–35.