

ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

УДК 678.743:539.2

DOI: 10.35211/1990-5297-2024-10-293-36-39

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

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОДЕФОРМАЦИОННЫХ СВОЙСТВ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА

Волгоградский государственный технический университет

e-mail: mvpol@vstu.ru

В данной работе проведены сравнительные исследования термических и термодеоформационных характеристик прессовок ПТФЭ, полученных из исходного порошка и стружки. В работе были проведены комплексные исследования с использованием методов дифференциально-термического и термомеханического анализов. Полученные результаты имеют важное значение для разработки и усовершенствования технологий переработки полимерных отходов.

Ключевые слова: взрывное прессование, ПТФЭ, вторичный ПТФЭ, теплостойкость, термодеоформационные свойства, термостойкость

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

INVESTIGATION OF THE THERMODEFORMATION PROPERTIES OF POLYTETRAFLUOROETHYLENE

Volgograd State Technical University

In this paper, comparative studies of the thermal and thermal deformation characteristics of PTFE presses obtained from the initial powder and chips are carried out. The work carried out comprehensive studies using methods of differential thermal and thermomechanical analyses. The results obtained are important for the development and improvement of technologies for processing polymer waste.

Keywords: explosive pressing, PTFE, secondary PTFE, heat resistance, thermal deformation properties, heat resistance

Введение

В современных условиях интенсивного развития промышленности и увеличения объемов производства полимерных материалов, вопросы эффективной переработки и утилизации отходов приобретают особую актуальность [1]. Политетрафторэтилен (ПТФЭ) является одним из наиболее технологически сложных для переработки полимеров из-за его особых химических и физических свойств. Однако высокая термическая стабильность и химическая инертность, а также вязкость его расплава, создают препятствия для традиционных методов рециклинга, требующих значительных технологических и финансовых затрат [1, 2].

В этом контексте взрывное прессование (ВП) представляет собой инновационный под-

ход к вторичной переработке полимеров, позволяющий не только эффективно изменять их структуру, но и улучшать физические свойства [3–5]. Это открывает новые возможности для повторного использования ПТФЭ, что позволит снизить потребление первичных ресурсов, уменьшить воздействие на окружающую среду и сократить выбросы парниковых газов.

Данная работа посвящена сравнительному исследованию термических и термомеханических свойств политетрафторэтилена после взрывного прессования, с акцентом на возможности улучшения качества и характеристик вторичных полимерных продуктов. Такой подход может стать ключевым в решении проблемы утилизации и переработки одного из наиболее устойчивых к химическому воздействию полимеров.

Материалы и методы исследования

Образцы были получены взрывным прессованием в цилиндрической стальной ампуле порошка и стружки ПТФЭ давлением 0,4–0,6 ГПа. Для сравнительных исследований статическим прессованием давлением 100 МПа в цилиндрической пресс-форме получали прессовки из исходного порошка. Полученные полимерные прессовки спекали при температуре 380 °С с выдержкой 10 минут на каждый миллиметр толщины образца.

Структуры полученных компактов изучали на сканирующем электронном микроскопе системы FEI Versa 3D. DualBeam в среде высокого вакуума путем детектирования обратно отраженных электронов. Энергодисперсионный анализ (ЭДА) проводился на энергодисперсионном спектрометре EDAX Apollo X, установленном в виде приставки на микроскопе Versa-3D DualBeam.

Термические и деформационные свойства материала оценивались при помощи термомеханического анализа (ТМА) на установке Netzsch 402 F3 Hyperion. Процесс включал измерение глубины пенетрации индентора диаметром 1,0 мм в образец размером 5×5 мм и высотой 2 мм. Нагрузка во время измерения составляла 1 Н, а скорость нагрева составляла 5 °С/мин. Данные, полученные в результате измерений, были обработаны с использованием программного обеспечения Proteus 61. Приведенные термомеханические кривые были получены на ос-

нове экспериментальных данных трех одинаковых образцов, и их анализ позволил получить дополнительные сведения о термических свойствах и поведении материала при деформации.

Дифференциально-термический анализ проводился с использованием дериватографа системы PAULIK-PAULIK-ERDEL (ГОСТ21553–76) при скорости нагрева 10 С/мин.

Результаты исследований

Исследования на сканирующем электронном микроскопе морфологии поверхности скола всех исследованных образцов (рис. 1) показали, что после ВП структура представляет плотно спрессованные частицы (рис. 1, а) порошкового ПТФЭ и стружки вторичного полимера (рис. 1, в). При большем увеличении (рис. 1, б, г) наблюдается трансформация как порошка, так и стружки в единый сплошной массив, состоящий из плотных областей, соединенных множеством пучков слипшихся наноприбрил диаметром 50–100 нм (рис. 1, б, г) за счет частичной сварки при ВП. Такая структура сколов свойственна и исходному ПТФЭ [5, 6]. Однако по данным ЭДС наблюдается заметное отличие в элементном составе изученных образцов (табл. 1). У образца после ВП порошка отношение фтора к углероду почти не изменилось и составляет 2,2. У вторичного материала элементный состав существенно меняется ($F/C = 1,3$), что вызвано процессами карбонизации и возможно частичной деструкции полимера при ВП [3, 4].

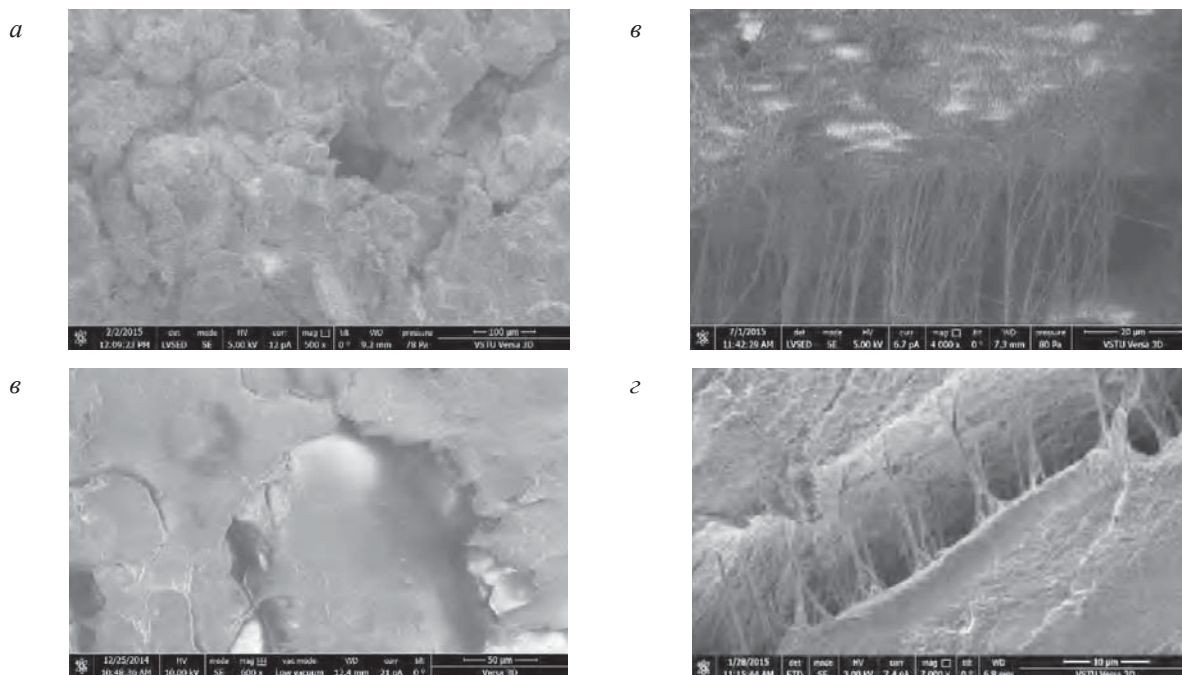


Рис. 1. СЭМ-изображения ПТФЭ после ВП порошка (а, б) и стружки (в, г)

Таблица 1

Результаты энергодисперсионного анализа

Образец	C, ат. %	F, ат. %	F/C
ПТФЭ исходный	33,2	66,8	2,0
ПТФЭ исходный после ВП	31,4	68,6	2,2
ПТФЭ стружка после ВП	43,3	56,7	1,3

Дифференциально-термический анализ ПТФЭ показал (рис. 2), что ход кривых ДТА всех исследованных образцов аналогичен: количество эндотермических и экзотермических пиков у исходного полимера и после ВП стружки совпадает.

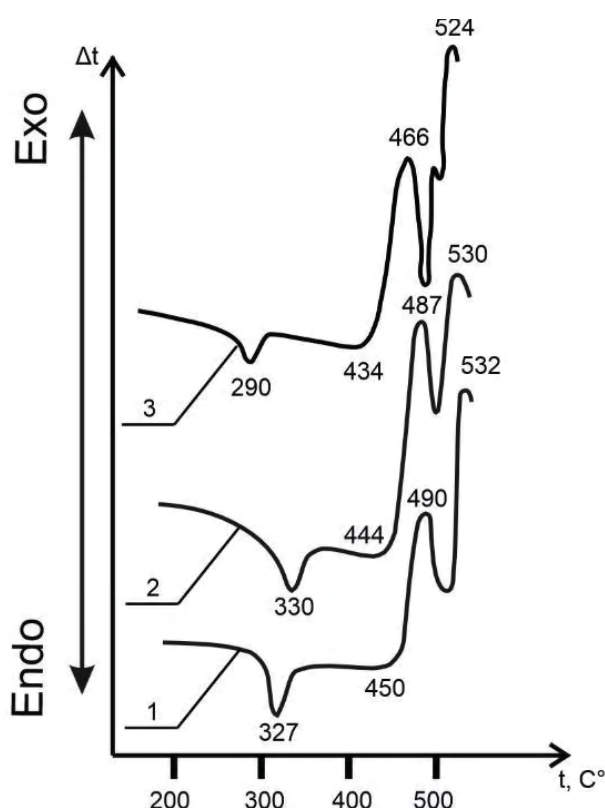


Рис. 2. Дифференциально-термические кривые ПТФЭ до (1) и после ВП порошка (2) и стружки (3)

Воздействие высокого давления ВП на исходный полимер не приводит к заметным структурным трансформациям. Это подтверждается лишь небольшими изменениями на 3–5 °С в характеристиках тепловых эффектов, что видно из сопоставления температурных показателей на графиках (рис. 2, кривые 1 и 2). Однако под влиянием энергии взрыва наблюдается расширение диапазона плавления кристаллитов. Это происходит за счет перемещения зоны предплавления в сторону более низких температур

относительно точки фазового перехода (рис. 2, кривые 2 и 3). Более существенные изменения выявлены после ВП стружки, температура плавления кристаллической фазы которой снижается на 37 °С, а температура начала разложения макромолекул уменьшается на 10 °С в сравнении с исходным полимером (рис. 1). Такие изменения обусловлены уменьшением термической стабильности кристаллитов, увеличением числа дефектов в их структуре и ростом внутренних напряжений, что с одной стороны способствует интенсификации процесса спекания вторичного ПТФЭ, лучшей «сварке» частиц, а с другой – снижению температуры начала термодеструкционных процессов.

Результаты исследования термомеханических свойств показали (рис. 3, табл. 2), что все исследованные образцы при нагреве ниже температуры плавления t_1 (327 °С) образцы испытывают небольшие деформации (0,35–3,3 %), что связано с высокоэластическим состоянием и высокой степенью кристалличности ПТФЭ.

В области температур, близких к плавлению (329–348 °С) наблюдается увеличение деформаций, обусловленное плавлением кристаллической фазы и ослаблением межмолекулярного взаимодействия в полимере, переходящего в аморфное состояние. Дальнейший нагрев в интервале t_1 – t_2 вызывает скачкообразное увеличение деформаций, максимальное значение ($\Delta\epsilon = 15,2$ %) которых наблюдается у статически спрессованного ПТФЭ, что обусловлено большим содержанием кристаллической фазы (83 %) [4], вызывающей большие объемные изменения при плавлении кристаллитов. Обращает внимание различие в термодформационном поведении в этом интервале образцов из порошка и из стружки, испытывающих деформации расширения и пенетрации, соответственно. Малые деформации внедрения вторичного полимера обеспечиваются повышенной жесткостью его макромолекул и меньшей степенью кристалличности (52 %) [7].

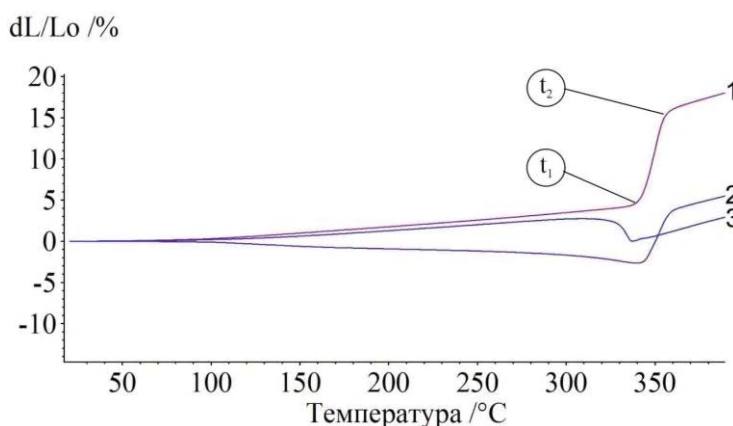


Рис. 3. Термомеханические кривые ПТФЭ после СП (1) и ВП порошка (2) и стружки (3)

Таблица 2

Термомеханические свойства ПТФЭ

Образец	Температура, °C		Относительная деформация при плавлении, %		
	$t_1 \pm 0,5$	$t_2 \pm 0,5$	$\Delta\epsilon_1 \pm 0,001$	$\Delta\epsilon_2 \pm 0,001$	$\Delta\epsilon = \Delta\epsilon_2 - \Delta\epsilon_1$
СП	347	358	2,9	16,1	15,2
ВП (исходный порошок)	348	361	-3,3	3,2	6,5
ВП (стружка)	329	340	2,6	-0,5	3,1

Анализ показателей свидетельствует о высокой теплостойкости вторичного материала (329 °C), хотя она закономерно ниже, чем у исследованных образцов из порошка (347–348 °C) и согласуется с вышеприведенными результатами ДТА.

Выводы

Путем исследования морфологии вторичного ПТФЭ установлена трансформация стружки в единый сплошной массив, состоящий из плотных областей и пучков нанотрубок.

Образцы ПТФЭ из стружки после взрывного прессования имеют температуры фазовых переходов, близкие к значениям исходного полимера, что свидетельствует о сохранении его основных свойств при незначительном снижении тепло- и термостойкости. Эти подтверждает перспективность применения взрывного прессования для переработки с сохранением эксплуатационных характеристик, что особенно актуально для условий эксплуатации при высоких температурах.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Бузник, В. М. Металлополимерные нанокомпозиты (получение, свойства, применение) : монография / В. М. Бузник, В. М. Фомин, А. П. Алхимов, Л. И. Игнать-

ева, А. К. Цветников, В. Г. Кудрявый, В. Ф. Косарев, С. П. Губин, О. И. Ломовский, А. А. Охлопова, Н. Ф. Уваров, С. В. Клинов, И. И. Шабалин. – Новосибирск : Изд-во СО РАН, 2005. – 259 с.: – ISBN 5-7692-0735-3

2. Цветников, А. К. Энерго- и ресурсосберегающие материалы на основе ультрадисперсного низкомолекулярного политетрафторэтилена / А. К. Цветников // Вестник дальневосточного отделения российской академии наук. – 2021. – № 5. – С. 79–94.

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

4. Адаменко, Н. А. Формирование структуры и свойств политетрафторэтилена при ударно-волновой обработке / Н. А. Адаменко, Г. В. Агафонова, Л. Ю. Дробот // Материаловедение. – 2023. – № 7. – С. 8–16.

5. Adamenko, N. A. Explosive Pressing of Fluoroplastic Industrial Waste / N. A. Adamenko, G. V. Agafonova, A. E. Gerasimuk // Chemical and Petroleum Engineering. – 2015. – Vol. 50, No. 11-12. – P. 819–824.

6. Khatipov, S. A., Serov, S. A., Buznik, V. M. Radiation modification of polytetrafluoroethylene. In Opportunities for Fluoropolymer. Synthesis, Characterization, Processing, Simulation and Recycling. Progress in Fluorine Science / Bruno, A., Sergey, F., Eds. // Elsevier: Amsterdam. The Netherlands. 2020 p. 137–188.

7. 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.