

ПОЛИМЕРНЫЕ И ПОРОШКОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ

УДК 678.743:539.2

DOI: 10.35211/1990-5297-2024-2-285-25-28

Н. А. Адаменко, Г. В. Агафонова, Л. Ю. Дробот, Н. А. Палагин, Н. О. Миронов

ВЛИЯНИЕ ВЗРЫВНОЙ ОБРАБОТКИ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ВТОРИЧНОГО ФТОРОПЛАСТА-4

Волгоградский государственный технический университет

e-mail: mvpol@vstu.ru

Данное исследование посвящено изучению влияния взрывной обработки на структуру и свойства вторичного фторопласта-4 (ВФ-4). В работе были проведены комплексные исследования с использованием методов микроструктурного, рентгеноструктурного и термомеханического анализов. Полученные результаты имеют важное значение для разработки и усовершенствования технологий переработки полимерных отходов.

Ключевые слова: взрывная обработка, вторичный фторопласт, ВФ-4, теплостойкость, термомеханические свойства, рентгеноструктурный анализ.

N. A. Adamenko, G. V. Agafonova, L. Yu. Drobot, N. A. Palagin, N. O. Mironov

INFLUENCE OF EXPLOSIVE TREATMENT ON THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF SECONDARY FLUOROPLASTICS-4

Volgograd State Technical University

This study is dedicated to investigating the influence of explosive treatment on the structure and properties of secondary fluoroplastic-4 (VF-4). Comprehensive research was conducted using microstructural analysis, X-ray structural analysis, and thermomechanical analysis methods. The obtained results are of great significance for the development and improvement of polymer waste recycling technologies.

Keywords: explosive processing, secondary fluoroplastic, VF-4, heat resistance, thermomechanical properties, X-ray diffraction analysis.

Введение

В последнее время активно проводится поиск эффективных методов переработки промышленных полимерных отходов с целью получения полезных продуктов [1]. Одним из сложноперабатываемых перспективных полимеров является фторопласт-4 (Ф-4, ПТФЭ). Ф-4 обладает уникальными химическими и физическими свойствами, которые в свою очередь создают трудности в его переработке. Например, высокая термическая стабильность и химическая инертность, высокая вязкость расплава фторопласта-4 затрудняют его растворение, переход в вязкотекучее состояние или разложение в процессе переработки. Вследствие чего рециклинг полимера затруднен, а имеющиеся способы не обеспечивают высоких свойств вторичных продуктов, требуют дорогостоящего высокотехнологического оборудования [1, 2]. Перспективным способом вторичной пере-

работки полимерных материалов является взрывная обработка (ВО), позволяющая благоприятно изменять и улучшить их свойства [3–5].

Несмотря на сложности рециклинга фторопласта-4 его переработка имеет важное значение. Во-первых, за счет повторного использования полимера будет обеспечено снижение потребления сырьевых материалов, что сократит нагрузку на природные ресурсы. Во-вторых, будет снижено негативное влияние на окружающую среду и здоровье людей путем уменьшения количества отходов Ф-4, которые могли бы попасть на свалку или быть сожжены. В-третьих, сократится выброс парниковых газов, связанный с производством новых материалов.

Целью данной работы является изучение структуры и свойств вторичного фторопласта-4, полученного взрывной обработкой промышленных отходов.

Материалы и методы исследования

Образцы вторичного фторопласта-4 были получены взрывной обработкой в цилиндрической стальной ампуле давлением 0,2–0,8 ГПа промышленной стружки. После ВО полученные полимерные прессовки спекали при температуре 380 °С с выдержкой 10 минут на каждый миллиметр толщины образца.

Микроструктура образцов была исследована с использованием оптического микроскопа OLIMPUS BX – 61. Это позволило визуально изучить структуру материала и выявить особенности его внутреннего строения.

Для проведения рентгеноструктурного анализа (РСА) и оценки степени кристалличности полимера были использованы дифрактограммы, полученные на дифрактометре D8 ADVANCE (Bruker AXS GmbH, Germany) с использованием фильтрованного $\text{CuK}\alpha$ -излучения (длина волны 0,154 нм). Интенсивность дифракционной картины была зарегистрирована с помощью позиционно-чувствительного детектора SSD160 линейного типа, который имел 160 каналов. Для идентификации фаз использовалась порошковая база ICDD PDF-2 (2016). Дифрактограммы были проанализированы с использованием программного обеспечения DiffraC.EVA (версия 4.2.1).

Термические 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 основе экспериментальных данных трех одинаковых образцов, и их анализ позволил получить дополнительные сведения о термических свойствах и поведении вторичного материала.

Результаты исследований

Изучение структуры полученных прессовок, позволило выявить ее неоднородность по сечению. В периферийной зоне ампулы ударная волна распространяется более равномерно, создавая боковое гидростатическое давление 0,2–0,4 ГПа, которое обеспечивает плотное упаковывание цепочек полимера. За счет низких градиентов давления (0,2–0,4 ГПа) и температуры в периферийной зоне прессовки формируется структурно однородный монолит (рис. 1, а). В центре ампулы ударные волны сходятся, интенсивно сжимая, деформируя материал, здесь резко возрастают давление до 0,8 ГПа и температура до 1000 °С, превышая критические значения для полимера. Это может приводить к локальной разориентации макромолекул, их деформации, разрыву и даже деструкции. Наблюдается локальная более темная зона в центральной части прессовки (рис. 1, б, в), цвет которой возможно связан с образованием остаточных графитоподобных структур в результате частичной деструкции полимера [6].

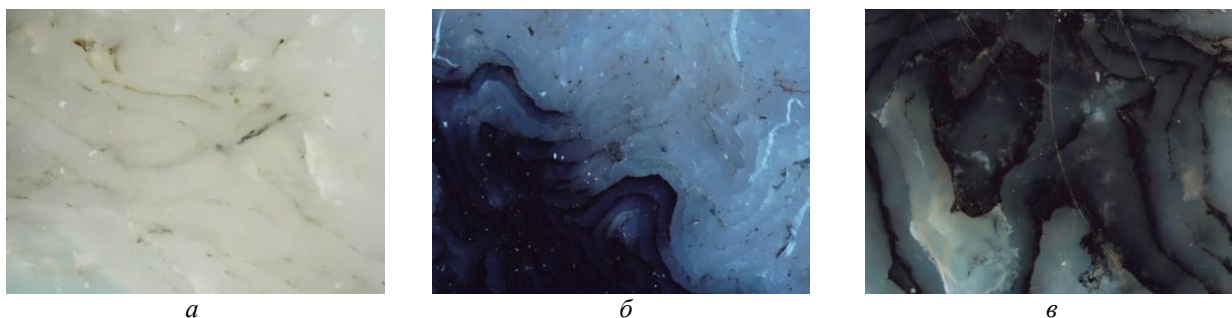


Рис. 1. Микроструктуры вторичного Ф-4:
а – периферия; б – промежуточная зона; в – центр; а, в – х100, б – х50

Исследование тонкой структуры полимера методом РСА показало (табл. 1), что полимер после ВО по всему сечению сохраняет аморфно-кристаллическую структуру с высокой степенью кристалличности 58–75 %.

Установлено, что увеличение интенсивности высокоэнергетического воздействия оказы-

вает влияние как на аморфную, так и на кристаллическую часть. Межслоевое расстояние аморфной фазы после ВО меньше, чем у исходной стружки (0,523 нм) и снижается с увеличением интенсивности взрывного воздействия с 0,519 нм до 0,515 нм. Однако ВО большее влияние оказывает на кристаллическую часть

Таблица 1

Параметры кристаллической структуры вторичного Ф4, полученного ВО

Образец	χ , %	Сам, нм	β , мрад	D, нм	$\Delta d/d \cdot 10^{-3}$
Исходная стружка	81	0,523	1,9	75	3,1
Периферия	75	0,519	2,9	49	4,6
Центр	58	0,515	3,6	41	5,7

полимера, которое возрастает с увеличением давления обработки. В периферийной части прессовки наблюдается снижение степени кристалличности с 81 до 75 %, уменьшение размера кристаллитов с 75 до 49 нм, относительная деформация кристаллической решетки возрастает с $3,1 \cdot 10^{-3}$ до $4,6 \cdot 10^{-3}$. Повышение давления в центральной части до 1,2 ГПа, привело к снижению степени кристалличности до 58 %, по сравнению с исходной стружкой в 1,4 раза и в 1,3 раза по сравнению с периферией прессовки, размер кристаллитов уменьшается до 41 нм, увеличивается относительная деформацией кристаллической решетки в 1,8 раз. Эти изменения согласуются с микроструктурными исследованиями и свидетельствуют о значительной дефектности кристаллической структуры в центральной части прессовки. Подобные изменения наблюдаются при взрывной обработке порошка ПТФЭ и его композиций с различными наполнителями [4, 6–7].

Исследования термомеханических свойств показали (рис. 2, табл. 2), что все образцы при нагреве до температуры плавления кристаллической фазы (t_1) испытывают незначительные деформации (до 1,3–3,2 %), связанные с увеличением подвижности макромолекул полимера. Несколько большие деформации исходной стружки в этом интервале температур вероятно вызваны большим содержанием аморфной фазы по сравнению с ВФ-4.

Выше температуры (t_1) образцы исходной стружки интенсивно расширяются, деформации при 350 °С достигают 11,44 %, что вызвано плавлением высококристаллического полимера ($\chi = 81$ %). После t_2 с окончанием плавления кристаллической фазы интенсивность деформации снижается.

У образцов после ВО при температуре фазового перехода t_1 деформации менее значительны: при $P=0,2-0,4$ ГПа – 2,8 %, при $P = 0,6-0,8$ % – 1,9 %. Нагрев выше t_1 приводит к интенсивному увеличению деформаций, обусловленные размягчением аморфной фазы полимера и сопровождающиеся внедрением индентора, что согласуется с величиной кристаллической фазы по данным РСА (табл. 1). У образцов периферийной части при t_2 величина деформации около 0 %, следовательно отрицательные деформации при размягчении аморфной фазы нивелируются положительными деформациями при плавлении кристаллической фазы и полимер демонстрирует высокую термическую стабильность. Пенетрация индентора максимальна (–6,9 %) при t_2 у образцов центральной части степень кристалличности которых минимальна (58 %) и характеризуется большей дефектностью кристаллической структуры. Выше t_2 образцы после ВО, аналогично исходной стружке деформируются менее значительно.

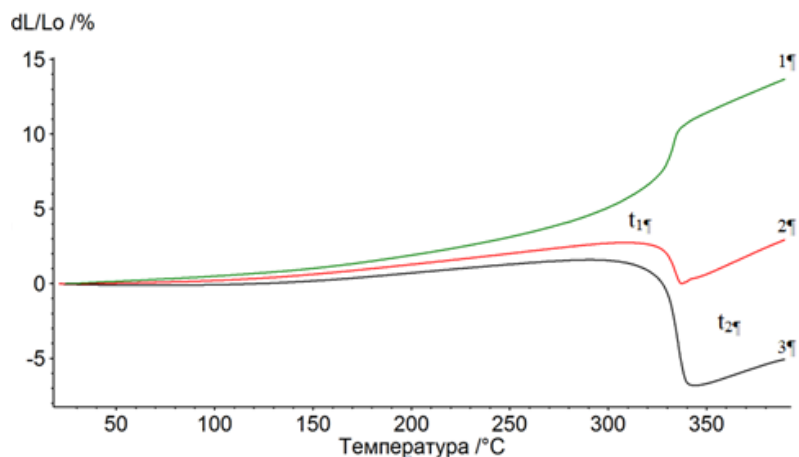


Рис. 2. Термомеханические кривые прессовки стружки Ф-4:
1 – исходны; 2 – периферия; 3 – центр

Таблица 2

Зависимость термомеханических свойств вторичного Ф4, полученного ВО

Образец	Деформации при температуре			t ₁ °C	t ₂ °C
	150	250	350		
Исходный	1,02	3,11	11,44	327	336
Периферия	0,62	2,01	-0,63	329	340
Центр	0,18	1,29	-6,69	330	339

Образцы после ВО показывают высокий уровень теплостойкости полимера. Температуры фазового перехода сдвигаются в область более высоких температур (t₁ до 330 °C, t₂ до 340 °C), по сравнению с исходной стружкой, у которой эти температуры составляли 327 °C и 336 °C, соответственно. Повышение теплостойкости и термической стабильности ВФ-4 после ВО вероятно обусловлены увеличением межмолекулярного взаимодействия, повышением жесткости цепей макромолекул, а в центральной части и частичной карбонизацией полимера при высокоэнергетическом воздействии. Это затрудняет взаимное перемещение макромолекул и способствует повышению теплостойкости материала.

Выводы

Взрывная обработка стружки фторопласта-4 в ампуле обеспечивает стабильные термомеханические свойства, высокую теплостойкость вторичного материала. Различия в микроструктуре и морфологии вторичного полимера в разных зонах прессовки обусловлены градиентным изменением давления ВО в ампуле. Учет этих особенностей позволит оптимизировать режимы взрывной обработки, достичь оптимальной структуры с наилучшими свойствами по всему объему, разработать оптимальные технологии рециклинга фторопласта-4 и его композиций.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Бузник, В. М. Металлополимерные нанокомпозиты (получение, свойства, применение) : монография / В. М. Бузник, В. М. Фомин, А. П. Алхимов, Л. И. Игнатьева, А. К. Цветников, В. Г. Кудрявый, В. Ф. Косарев, С. П. Губин, О. И. Ломовский, А. А. Охлопкова, Н. Ф. Уваров, С. В. Клинов, И. И. Шабалин. – Новосибирск : Изд-во СО РАН, 2005. – 259 с.
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. Formation of the structure and properties of polyvinylidene fluoride and composites based on it, prepared by explosive pressing / N. A. Adamenko, G. V. Agafonova, L. N. Ignatieva [et al.] // Journal of Fluorine Chemistry. – 2021. – Vol. 249. – P. 109852.
7. Влияние взрывной обработки на строение и свойства политетрафторэтилена / Л. Н. Игнатьева, Н. А. Адаменко, Г. В. Агафонова, А. Э. Герасимук, В. Г. Курявый, Г. А. Зверев, Е. Б. Меркулов, А. Ю. Устинов, В. М. Бузник // Вестник ДВО РАН (Вестник Дальневосточного отделения РАН). – 2013. – № 5. – С. 44–52.