

ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

УДК 678.743:539.2

DOI: 10.35211/1990-5297-2025-2-297-39-42

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

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ВЗРЫВНОЙ ОБРАБОТКИ НА ТЕРМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВТОРИЧНЫХ ФТОРОПЛАСТОВ

Волгоградский государственный технический университет

e-mail: mvpol@vstu.ru

В данном исследовании проведен анализ воздействия взрывного прессования на термические характеристики вторичного фторопласта-4 и композита на его основе, содержащего 20 % порошка кокса. В ходе работы были применены методы дифференциально-термического и микроструктурного анализов, что позволило получить сведения, позволяющие оптимизировать процесс переработки полимерных отходов.

Ключевые слова: взрывное прессование, вторичный фторопласт, дифференциально-термический и микроструктурный анализы

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

STUDY OF THE INFLUENCE OF BLAST TREATMENT ON THERMAL CHARACTERISTICS OF SECONDARY FLUOROPLASTS

Volgograd State Technical University

This study analyzes the impact of explosive pressing on the thermal characteristics of secondary fluoroplastic-4 and a composite based on it containing 20% coke powder. During the work, differential thermal and microstructural analysis methods were used, which made it possible to obtain information that allows optimizing the polymer waste recycling process.

Keywords: explosive pressing, secondary fluoroplastic, differential thermal and microstructural analysis

Введение

Применение изделий из фторопласта-4 (Ф-4) и композитов на его основе всегда эффективно, так как их использование повышает надежность, увеличивает срок службы конструкций и механизмов, облегчает ремонт и эксплуатацию, чем обусловлен быстрый рост фторполимерной промышленности [1]. Однако при производстве изделий и заготовок из Ф-4 и композитов на его основе до пятидесяти процентов материала уходит в стружку [2]. Высокие темпы потребления фторопластов, их высокие химическая, термическая и климатическая стойкость привели к накоплению значительного количества промышленных отходов. До сих пор проблема утилизации отходов фторопластов остается нерешенной из-за высокой вязкости расплава этого полимера и низкой рентабельности производства вторичных изделий [3–5].

Перспективным методом переработки промышленных полимерных отходов является взрывное прессование (ВП) – метод воздействия на материалы, который позволяет создавать высокие давления, скорости нагружения и температуры одновременно [6–8]. Ранее проведенные исследования показали, что взрывное прессование порошковых полимерных материалов активизирует поверхность за счет трения, пластической деформации, нагрева и ионизации воздуха в порах. Это влияет на процесс спекания заготовок и свойства получаемых материалов [7–8].

Целью данной работы является изучение термических свойств вторичных фторопласта-4 и композита на его основе, содержащего 20 % порошка кокса (Ф4К20), полученных взрывным прессованием промышленных отходов.

Материалы и методы исследования

Образцы были изготовлены взрывным прессованием в цилиндрической стальной ампуле фторопластовой стружки. Давление прессования обеспечивалось применением взрывчатого вещества и составляло 0,5–0,6 ГПа. Для сравнительного анализа термических свойств образцы были получены из порошка Ф-4 и промышленной стружки марок Ф-4 и Ф-4К20.

После взрывного прессования полученные полимерные заготовки спекались при температуре 380 °С, время выдержки составляло 10 минут на миллиметр толщины образца.

Микроструктурные исследования проводили на оптическом микроскопе «Olympus BX-61» в отраженном свете. Дифференциально-термический (ДТА) анализ проводили на дериватографе системы PAULIK-PAULIK-ERDEL при скорости нагрева 10 С/мин.

Результаты исследований

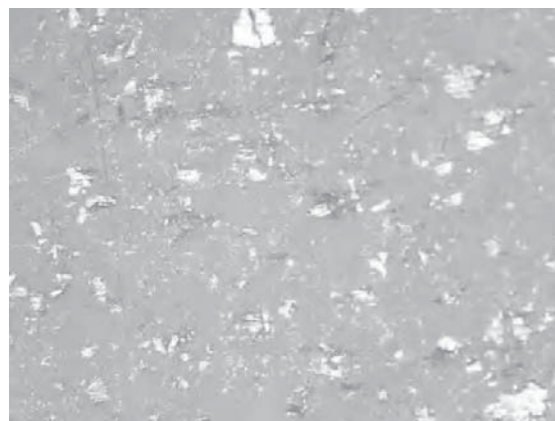
Полученные образцы фторопластов оценивались визуально и с помощью микроструктур-

ного анализа. Цилиндрические образцы высотой 200 мм и диаметром 20 мм визуально представляли монолитный материал без трещин и расслоений. Изучение микроструктуры спрессованных взрывом образцов выявило у вторичного Ф-4 наличие развитых границ межчастичного взаимодействия (рис. 1, а). Образование зон между отдельными частицами полимера, несомненно, связано с высокоскоростным нагружением и соответствующими условиями взаимодействия на границах контакта.

Обработка взрывом отходов наполненного 20 % кокса Ф-4 (Ф-4К20) дает аналогичный результат (рис. 1, б), но при этом в процесс формирования граничных зон включается наполнитель, привнося свое влияние. При исследовании микроструктур вторичного Ф-4К20 видно, что после взрывного прессования наполнитель равномерно распределен по объему, нет отдельных крупных включений, как в исходном материале [8], что свидетельствует о его дроблении при высокоскоростной деформации стружки.



а



б

Рис. 1. Микроструктура вторичных Ф-4 (а) и Ф4К20 (б) после ВП (х200)

В результате исследований термических свойств методом ДТА стружки Ф-4 и Ф-4К20 исходной и после ВП показало, что значительных различий в ходе кривых ДТА не обнаруживается, что характеризует устойчивость химической структуры полимера к взрывному воздействию (рис. 2, 3). Однако выявлены определенные количественные и качественные различия в ходе кривых исследованных материалов.

На кривой ДТА исходной стружки Ф-4 (рис. 2, кривая 1) наблюдается заметное снижение эндо- и экзо- эффектов, связанных с плавлением кристаллической фазы, термоокислени-

ем и деструкцией макромолекул по сравнению с исходным Ф-4 (рис. 4, кривая 1). Снижение теплоты плавления обусловлено снижением степени кристалличности, а снижение экзoeffекта в совокупности с увеличением максимума температуры с 490 °С (рис. 4, кривая 1) до 500 °С (рис. 2, кривая 1), характеризует большую устойчивость макромолекулы к последующему термоокислению.

У вторичного материала из стружки Ф-4 после ВП установлено снижение температуры плавления кристаллической фазы до 313 °С и температуры начала разложения макромолекул до 430 °С (рис. 2, кривая 2), что на 14 °С

и 12 °С, соответственно, ниже по сравнению с исходной стружкой Ф-4 (рис. 2, кривая 1). У материала, полученного взрывным прессованием порошка, также наблюдается снижение температуры начала термодеструкции на 6 °С (рис. 4, кривая 2) по сравнению с исходным полимером. Полученные данные свидетельствуют о понижении термической устойчивости кристаллитов, а также макромолекул вторичного Ф-4 после ВП к последующему термоокислению, что подтверждается расчетными значениями энергии активации процесса термодеструкции (таблица).

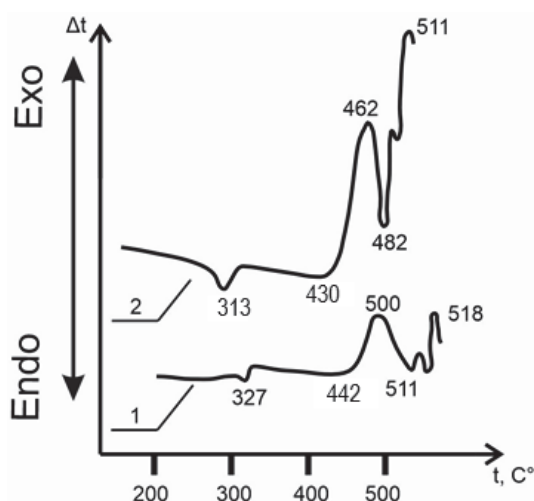


Рис. 2. Кривые ДТА стружки Ф-4 до (1) и после (2) ВП

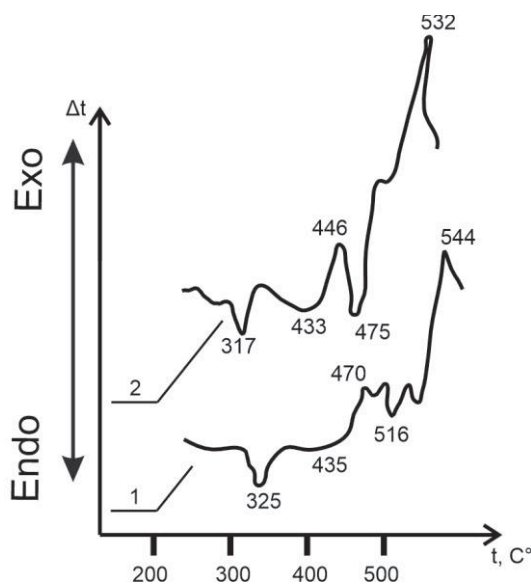


Рис. 3. Кривые ДТА стружки Ф-4К20 до (1) и после (2) ВП

Проведенные расчеты показали, что изменения структуры полимеров под воздействием взрывного прессования оказывают значительное влияние не только на их характерные температуры, но и на энергетические параметры тепловых процессов.

Установлено снижение энергии активации процесса термодеструкции после ВП у исходного Ф-4 в 1,8 раз, а после обработки стружки в 2,5 раза (таблица).

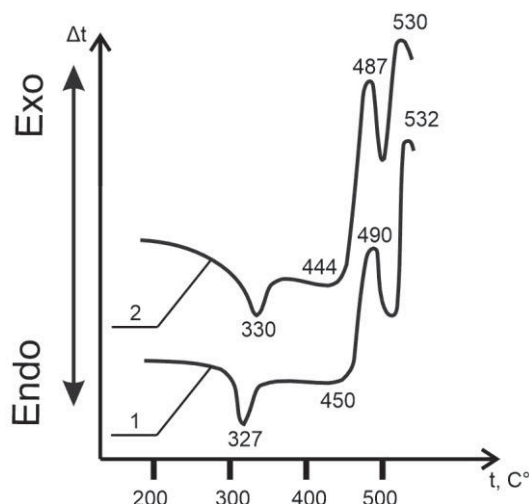


Рис. 4. Кривые ДТА Ф-4 до (1) и после (2) ВП порошка

Исследования вторичного материала композиции Ф4К20 методом ДТА показали, что в области эндоэффекта после ВП изменения такие же, как и у стружки Ф-4 после аналогичной обработки.

Температура плавления кристаллитов составляет 317 °С, что на 10 °С ниже, чем у исходного Ф-4 и вероятно вызвано дроблением и повышением дефектности кристаллической структуры в результате роста напряжений при высокоэнергетическом воздействии. Отмечено снижение начала процесса термоокисления стружки Ф4К20 как до, так и после ВП до 433–435 °С (рис. 3), что на 11–15 °С ниже, чем у аналогичных образцов из порошка Ф-4. Необходимо отметить, что расчетные значения энергии активации термодеструкции как стружки, так и вторичного композита существенно (в ~ 4 раза) ниже, чем у исходного Ф-4 (таблица). Таким образом в процесс деструкции Ф-4 включается наполнитель, привнося свое влияние в его интенсификацию.

Термические характеристики исследованных материалов на основе Ф-4

Материал	Вид материала	Температура плавления, °С	Температура деструкции, °С	Энергия активации термодеструкции Е, кДж/моль
Порошок Ф-4	исходный	327	450	223,8
	после ВП	330	444	122,4
Стружка Ф-4	исходная	327	442	212,8
	после ВП	313	430	82,5
Стружка Ф-4К20	исходная	325	435	62,6
	после ВП	317	433	52,5

Выводы

Установлено, что ВП обеспечивает получение монолитных заготовок без следов расслоения и трещин из стружки Ф-4 и Ф-4К20.

Дифференциально-термическим анализом выявлено не существенное снижение термостойкости вторичных Ф-4 и Ф4К20, что подтверждается понижением температуры плавления с 327 °С до 313–317 °С и температуры начала термоокисления с 450 °С до 430–433 °С.

Снижение термической устойчивости вторичных фторопластов после ВП может быть использовано в альтернативных газофазных методах их вторичной переработки.

Выполненное исследование подтверждает, что взрывное прессование может быть эффективным методом переработки фторопластов с сохранением его эксплуатационных характеристик при высоких температурах.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Бузник, В. М. Фторполимерные материалы: применение в нефтегазовом комплексе / В. М. Бузник. – М. :

Изд-во «НЕФТЬ и ГАЗ» РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина, 2009. – 31 с.

2. Головкин, Г. С. Научные основы производства изделий из термопластичных композиционных материалов / Г. С. Головкин, В. П. Дмитренко. – М. : РУСАКИ. – 2005. – 472 с.

3. 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.

4. Каплан, А. М. Теоретические основы российской энергосберегающей технологии утилизации полимеров / А. М. Каплан, В. Г. Никольский, Н. И. Чекунаев // Пластические массы. – 2007. – № 1. – С. 51–55.

5. Recycling of Polytetrafluoroethylene (PTFE) Scrap Materials/ A.Lakshmanan, S. Chakraborty [Электронный ресурс]// <https://www.intechopen.com>, 2015. – Режим доступа: <https://www.intechopen.com/chapters/47771>

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

7. 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.

8. 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.