

## ПОЛИМЕРНЫЕ И ПОРОШКОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ

УДК 678.743:539.2

DOI: 10.35211/1990-5297-2025-6-301-38-42

*Н. А. Адаменко, Г. В. Агафонова, Д. Е. Ефремов, А. С. Чистяков, А. А. Филиппов*

### **ВЛИЯНИЕ ВЗРЫВНОГО ПРЕССОВАНИЯ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ТОНКОЙ СТРУКТУРЫ И ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ СВМПЭ**

**Волгоградский государственный технический университет**

e-mail: mvpol@vstu.ru, inet-agv@mail.ru, korjik.xe.1987@mail.ru, aleksmen20000@yandex.ru

Методами рентгеноструктурного и термомеханического анализов исследовано влияние наполнителей: коксографитового порошка и  $\beta$ -сиалона на кристаллическую структуру и термомеханические свойства сверхвысокомолекулярного полиэтилена после взрывного прессования порошковых композиционных смесей. Исследования проведены с целью разработки технологии взрывного прессования полимерных материалов, обладающих повышенными прочностными и антифрикционными свойствами.

*Ключевые слова:* взрывное прессование, сверхвысокомолекулярный полиэтилен,  $\beta$ -сиалон, коксографитовый порошок, рентгеноструктурный и термомеханический анализы

*N. A. Adamenko, G. V. Agafonova, D. E. Efremov, A. S. Chistyakov, A. A. Filippov*

### **INFLUENCE OF EXPLOSIVE PRESSING ON FINE STRUCTURE CHARACTERISTICS AND THERMOMECHANICAL PROPERTIES OF UHMWPE-BASED COMPOSITES**

**Volgograd State Technical University**

The influence of fillers: coke-graphite powder and  $\beta$ -sialon on the crystalline structure and thermomechanical properties of ultra-high molecular weight polyethylene after explosive pressing of powder composite mixtures was studied using X-ray diffraction and thermomechanical analysis methods. The studies were conducted with the aim of developing a technology for explosive pressing of polymeric materials with increased strength and antifriction properties.

*Keywords:* explosive pressing, ultra-high molecular weight polyethylene,  $\beta$ -sialon, coke-graphite powder, X-ray structural and thermomechanical analysis

#### **Введение**

С интенсивным развитием техники, требующем более широкое использование полимерных материалов в различных отраслях (ракетостроение, автомобилестроение, строительство, медицина, электротехника и т. д.) становится все более необходимым не только довести до предельно возможных значений показатели их свойств, но и сохранить их в возможно более широком температурном интервале. Эти требования особенно актуальны в тех случаях, когда конструкция предназначена для длительной работы при повышенных температурах или резких сменах температур. Анализ разработок, осуществляемых в области созда-

ния таких полимерных материалов и композиций на их основе, показывает, что для решения поставленных задач необходимо использовать термоустойчивые полимеры, сочетающие высокую деформационную устойчивость (теплостойкость) и высокую химическую стойкость (термостойкость) при нагреве [1–6].

Одним из наиболее распространенных полимеров, соответствующих вышеуказанным требованиям, является сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ). Сочетая в себе высокие деформационно-прочностные характеристики, длительную работоспособность в широком интервале температур, стойкость к воздействию агрессивных сред [3, 4], СВМПЭ уже

применяется во многих отраслях промышленности. При разработке полимерных композиционных материалов (ПКМ) на основе СВМПЭ возникает ряд технологических сложностей. Одна из ключевых проблем – чрезмерно высокая вязкость расплава СВМПЭ, что существенно затрудняет его переработку и снижает технологичность матрицы [2]. Перспективным методом переработки СВМПЭ и создания ПКМ на его основе, является взрывное прессование (ВП), создающее в материале в течение долей секунды давления до нескольких десятков ГПа и температуры до тысячи градусов Цельсия, что способствует протеканию преобразований в структуре и формированию высоких эксплуатационных свойств [8].

В работе проведены сравнительные исследования тонкой структуры и термомеханических свойств компактов ненаполненного СВМПЭ, и его композитов СВМПЭ+5% КГП и СВМПЭ+5%  $\beta$ -сиалона, полученных взрывным прессованием давлением.

#### Материалы и методы исследования

Исследованные компакты получены при воздействии ударной волны на порошок СВМПЭ и композиционные смеси на его основе, содержащие 5 % наполнителя. В качестве наполнителей использовали:  $\beta$ -сиалон – техническая керамика, оксинитрид алюминия-кремния (SiAlON) и КГП – коксографитовый порошок. Оба наполнителя повышают износостойкость композита вследствие снижения коэффициента трения. Полученные взрывным прессованием исследованные материалы перспективны для многосерийного производства антифрикционных деталей и средненагруженных подшипников трения.

Взрывное прессование проводили методом скользящего ударного нагружения с использованием металлической пластины-ударника [8]. Давление ВП, обеспечивалось применением взрывчатого вещества, и составляло 0,75 ГПа. Параметры ударно-волнового воздействия были выбраны на основе данных предыдущих исследований по взрывному прессованию СВМПЭ [7, 8]. В результате ВП были получены плоские образцы размерами 30×15×3 мм.

Рентгеноструктурный анализ проводили на дифрактометре Bruker D8 Advance Eco (Bruker AXS GmbH) с вертикальным  $\theta$ - $\theta$  гониометром. Съемку осуществляли в излучении медного

анода ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ). Напряжение на трубке – 40 кВ, ток накала – 25 мА. Образцы исследовали на отражение, интенсивность дифракционной картины регистрировали с помощью позиционно-чувствительного детектора SSD160 линейного типа с числом каналов 160. Фазы идентифицировали с использованием порошковой базы ICDD PDF-2 (2016). Анализ полученных дифрактограмм проводился с помощью программного обеспечения Diffraction.EVA (version 4.2.1).

Исследование термомеханических свойств при одноосном сжатии выполняли на анализаторе Netzsch 402 F3 Hyperion. Образцы размерами 5×5×2 мм подвергали нагреву в среде азота с постоянной скоростью 3 °C/мин до температуры 190 °C. В процессе нагрева регистрировали глубину проникновения цилиндрического индентора ( $\varnothing$  1 мм) под постоянной нагрузкой 1 Н. Обработку экспериментальных данных проводили с использованием программного обеспечения Proteus 61.

#### Результаты и их обсуждение

В результате рентгеноструктурного анализа были получены дифрактограммы СВМПЭ и его композиций после ВП (рис. 1). На дифрактограммах видно, что полимер сохраняет аморфно-кристаллическую структуру с высокой степенью кристалличности (45–56 %). Рассеянием рентгеновских лучей на дифрактограмме формируется широкое аморфное гало при углах  $2\theta=12\text{--}28^\circ$ . Два наиболее интенсивных рефлекса (110 и 200) принадлежат орторомбической фазе. Центр тяжести рефлекса [110] находится при  $2\theta = 21,4^\circ$ , а [200] – при  $2\theta = 23,9^\circ$ , что согласуется с литературными данными [9]. Рефлекс [001] при  $2\theta = 23,2^\circ$  принадлежит моноклинной фазе полимера. У исходного порошка эта фаза отсутствует [3], а аналогичные изменения наблюдались лишь после взрывного прессования чистого СВМПЭ и связаны с частичным перестроением орторомбической фазы в моноклинную [8]. Рефлекс [006] при  $2\theta = 26,4^\circ$  принадлежит наполнителю КГП и идентифицируется как углерод с гексагональной кристаллической решеткой (рис. 1). На дифрактограммах композиции с 5 %  $\beta$ -сиалона (рис. 1) имеется несколько малоинтенсивных рефлексов наполнителя при углах  $2\theta=23,28^\circ$ ;  $2\theta=26,94^\circ$ ;  $2\theta=33,38^\circ$ ;  $2\theta=35,90^\circ$ ;  $2\theta=41,10^\circ$ ;  $2\theta=51,83^\circ$ ;  $2\theta=69,70^\circ$ .

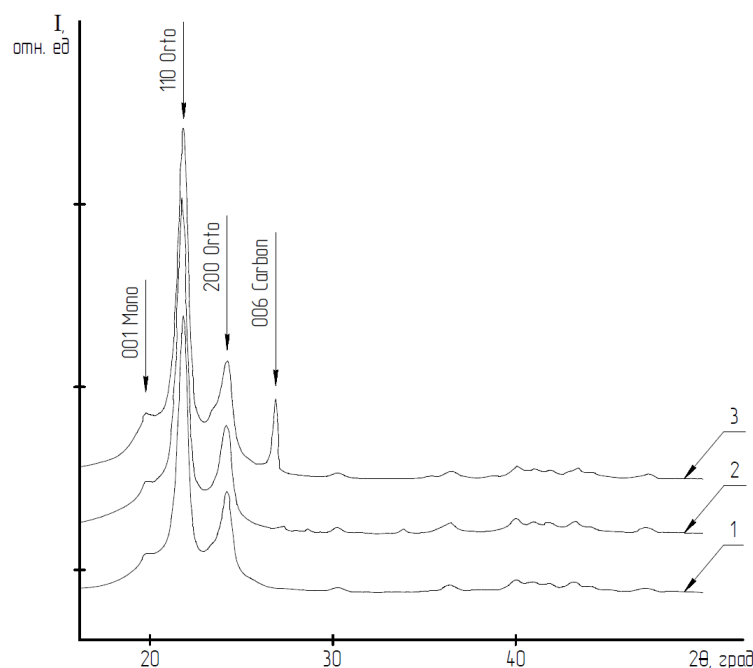


Рис. 1. Дифрактограммы ненаполненного СВМПЭ (1) и его композиций: 2 – СВМПЭ + 5 %  $\beta$ -сиалона; 3 – СВМПЭ + 5 % КГП

Результаты расчетов параметров кристаллической структуры представлены в табл. 1.

Таблица 1

Параметры кристаллической структуры СВМПЭ

| Материал                   | $\chi \pm 1$ | $D \pm 0,15$ | $\beta \pm 0,15$ | $\Delta d/d \cdot 10^{-3} \pm 0,01$ |
|----------------------------|--------------|--------------|------------------|-------------------------------------|
|                            | %            | нм           | мрад             |                                     |
| СВМПЭ                      | 47,0         | 14,2         | 10,4             | 13,6                                |
| СВМПЭ+5 % КГП              | 45,0         | 14,3         | 10,3             | 13,6                                |
| СВМПЭ+5 % $\beta$ -сиалона | 56,0         | 15,0         | 9,8              | 13,1                                |

Установлено, что после ВП степень кристалличности полимера в композиции с 5 % КГП почти уменьшается на 2 % и составляет  $\chi=45$  %. У ненаполненного СВМПЭ после ВП  $\chi=45$  %, она ниже, чем у исходного полимера на 5-7 % [9]. Снижение кристалличности СВМПЭ обусловлено неоднородностью сжатого состояния при ВП, что приводит к интенсивной деформации полимера и разориентации его упорядоченной фазы. КГП не оказывает влияние на параметры кристаллической структуры полимера после ВП, расчетные значения входят в пределы статистической погрешности. Значения  $D$  для ненаполненного СВМПЭ и в композиции с КГП составляют 14,2–14,3 нм;  $\beta = 10,3$ –10,4 мрад;  $\Delta d/d=13,6 \cdot 10^{-3}$ .

$\beta$ -сиалон, оказывает несколько большее влияние на кристаллическую структуру, в отличие от КГП. Наблюдается увеличение кри-

сталличности до 56 %, что сопровождается снижением дефектности структуры на 5 % ( $\beta=9,8$  мрад,  $\Delta d/d \cdot 10^{-3}=13,1$ ) при одновременном увеличении кристаллитов до  $D=15,0$  нм. Таким образом керамические частицы  $\beta$ -сиалона оказывают структурообразующее влияние на полимер, способствуют переориентации макромолекул, формируя более крупные кристаллиты, тем самым увеличивая степень кристалличности, что подтверждается снижением  $\beta$ .

Незначительное уменьшение степени кристалличности у композита с КГП связано с тем, что углеродные частицы слабо влияют на нуклеацию и ограничивают подвижность макромолекул [4]. В целом полученные результаты свидетельствуют о высокой стабильности кристаллической структуры СВМПЭ и ее сохранении, в том числе в исследованных композитах, при ударном воздействии.

Анализ результатов термомеханических исследований образцов показал, что независимо от наполнителя общий вид термомеханических кривых (рис. 2) не изменяется. По мере нагрева образцы испытывают незначительное расширение, а интенсивная пенетрация индентора обусловлена размягчением полимера при фазовом переходе. Исследование влияния наполнителей на термодформационные свойства композитов показало, что  $\beta$ -сиалон сдерживает термическое расширение полимера при нагреве и плавлении кристаллической фазы, о чем свидетельствуют деформации, вызванные пенетрацией индентора ( $\epsilon_p = -2,3 \%$ ).

Ненаполненный полимер ( $\epsilon_p = 2,0 \%$ ) и его композит с КГП ( $\epsilon_p = 2,9 \%$ ) в области фазового перехода испытывают деформации, сопровождающиеся расширением образцов (табл. 2) в результате объемных изменений при увеличении

термодинамической подвижности цепочек макромолекул. Незначительно более интенсивные деформации при плавлении испытывает СВМПЭ, наполненный коксографитовым порошком, что возможно обусловлено недостаточным межчастичным и адгезионным взаимодействиями компонентов при такой величине ударного воздействия и требует его некоторого увеличения. Однако теплостойкость всех исследованных материалов, полученных ВП, близка и составляет  $141\text{--}145^\circ\text{C}$ , что соответствует теплостойкости исходного полимера. Несколько большая  $t_p = 145^\circ\text{C}$  наблюдается у композиции с  $5 \%$   $\beta$ -сиалона, что согласуется с результатами РСА, так как температура плавления полимерных материалов зависит от надмолекулярной структуры и повышается с увеличением размера и снижением дефектности кристаллов.

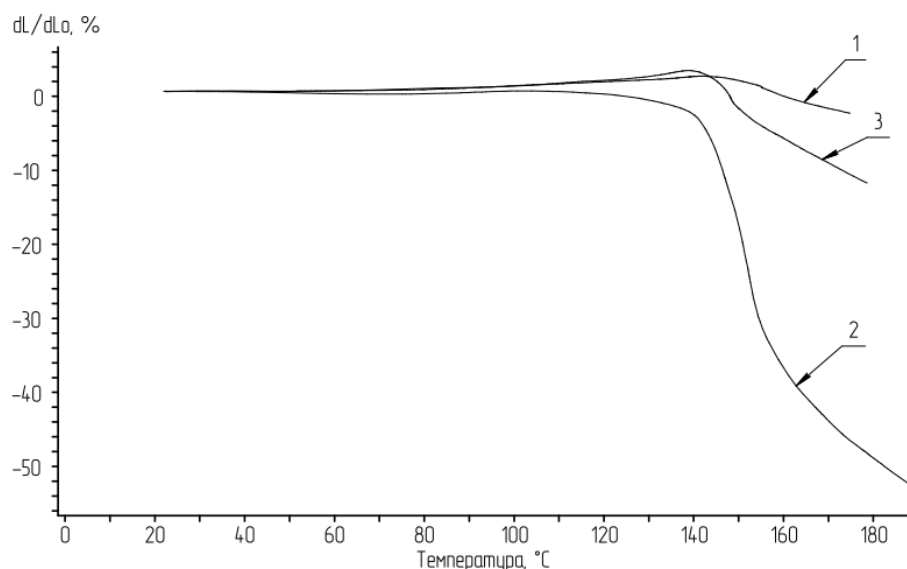


Рис. 2. Термомеханические кривые ненаполненного СВМПЭ (1) и его композиций: 2 – СВМПЭ +  $5 \%$   $\beta$ -сиалона; 3 – СВМПЭ +  $5 \%$  КГП

Таблица 2

Термомеханические характеристики СВМПЭ

| Материал                   | $t_p$            | $\epsilon_p$ |
|----------------------------|------------------|--------------|
|                            | $^\circ\text{C}$ | $\%$         |
| СВМПЭ                      | 143              | 2,0          |
| СВМПЭ+5 % КГП              | 141              | 2,9          |
| СВМПЭ+5 % $\beta$ -сиалона | 145              | -2,3         |

### Выводы

1. Установлено, что после взрывного пресования порошка СВМПЭ и композиционных смесей, содержащих по  $5 \%$  оксинитрида алю-

миния-кремния и коксографитового порошка, полимер сохраняет аморфно-кристаллическое строение с высокой степенью кристалличности  $45\text{--}56 \%$ .

2. Выявлено, что введение наполнителей  $5 \%$  оксинитрида алюминия-кремния и коксографитового порошка не снижает теплостойкость композита ( $141\text{--}145^\circ\text{C}$ ), характерную для СВМПЭ после ВП ( $143^\circ\text{C}$ ).

3. Установлено, что частицы  $\beta$ -сиалона оказывают структурообразующее влияние на полимер, способствуют переориентации макромолекул, формируя более крупные кристаллиты ( $D = 15 \text{ нм}$ ), тем самым увеличивая степень

кристалличности до 56 %, что сопровождается снижением дефектности кристаллической структуры на 5–7 % и повышением теплостойкости до 145 °С.

4. Установлено, что ВП позволяет получать композиционные компакты СВМПЭ с 5 % оксинитрида алюминия-кремния и 5 % коксографитового порошка с формированием кристаллической структуры и теплостойкостью, характерным для ненаполненного СВМПЭ, что позволяет рекомендовать данный перспективный метод для промышленного применения.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Каблов, Е. Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» / Е. Н. Каблов // *Авиационные материалы и технологии*. – 2015. – № 1 (34). – С. 3–33.
2. Колесова, Е. С. Разработка композитов триботехнического назначения на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена / Е. С. Колесова, П. Н. Петрова, О. В. Гоголева [и др.] // *Материаловедение*. – 2020. – № 9. – С. 34–37.

3. F. S. Senatov, A. A. Baranov, D. S. Muratov, M. V. Gorshenkov, S. D. Kaloshkin, V. V. Tcherdyntsev «Microstructure and properties of composite materials based on UHMWPE after mechanical activation» // *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, V. 615, P. S573-S577

4. Михайлин, Ю. А. Специальные полимерные композиционные материалы / Ю. А. Михайлин. – Санкт-Петербург : Научные основы и технологии, 2008. – 660 с.

5. Макаров, В. Г. Промышленные термопласты / В. Г. Макаров, В. Б. Коптенармусов. – Москва : Химия, 2003. – 208 с.

6. Крыжановский, В. К. Технические свойства полимерных материалов : учебно-справочное пособие / В. К. Крыжановский. – Санкт-Петербург : Профессия, 2003. – 240 с.

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

8. Влияние взрывной обработки на структуру и свойства сверхвысокомолекулярного полиэтилена / Н. А. Адаменко, Г. В. Агафонова, А. И. Богданов, Д. А. Ан // *Материаловедение*. – 2022. – № 8. – С. 34–42. – DOI 10.31044/1684-579X-2022-0-8-34-42. – EDN SMPBCT.

9. Изменения в насcentной структуре сверхвысокомолекулярного полиэтилена при компактизации и спекании / Л. П. Мясникова, В. Н. Варюхин, В. А. Марихин [и др.] // *Физика и техника высоких давлений*. – 2017. – Т. 27, № 1. – С. 7–15.