

ВЛИЯНИЕ ВЗРЫВНОГО ПРЕССОВАНИЯ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ПОЛИАРИЛАТА И КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ЕГО ОСНОВЕ

Залина С. М.

Волгоградский государственный технический университет, 400005, г. Волгоград, проспект Ленина, 28, e-mail: mypol@vstu.ru

Приведены результаты экспериментальных исследований структуры и свойств полиарилата ДВ и его композиций с порошками меди, железа, алюминия (наполнение 50 % об.) после взрывной обработки. Показано, что взрывное воздействие оказывает влияние на процесс кристаллизации полиарилата и его термомеханические свойства, которые зависят от способа нагружения: взрывное прессование скользящей ударной волной при давлении 0,67 ГПа обеспечивает наиболее высокую степень кристалличности (18–22 %). Установлено, что взрывное воздействие скользящей ударной волной приводит к повышению температуры стеклования полиарилата, а взрывная обработка в ампуле приводит к ее снижению. Введение в полиарилат порошков меди, алюминия и железа приводит к повышению температуры его стеклования (до 330 °С), что свидетельствует о повышении эксплуатационной теплостойкости полученных композиционных материалов.

Ключевые слова: полиарилат, полимерные композиционные материалы, взрывное прессование, рентгеноструктурный анализ, степень кристалличности, кристаллизация, термомеханический анализ, термическая деформация, температура стеклования.

EFFECT OF EXPLOSIVE PRESSING ON THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF COMPOSITE MATERIALS AND POLYARYLATE BASED ON IT

Zalina S. M.

Volgograd State Technical University, 400005, Volgograd, Lenin avenue 28, e-mail: mypol@vstu.ru

The results of experimental studies of the structure and properties of polyarylate DV and its compositions with powders of copper, iron, aluminum (filling 50% vol.) after explosive treatment. It is shown that the explosive effects of an impact on the crystallization of polyarylate and thermomechanical properties, which depend on the method of loading: explosive compaction shock wave moving at a pressure of 0.67 GPa, provides the highest degree of crystallinity (18-22%). It is established that the explosive impact of a moving shock wave leads to an increase in glass transition temperature of polyarylate, and explosive handling in the ampoule leads to its decline. Introduction to the polyarylate powders of copper, aluminum and iron leads to an increase in temperature of its glass transition (up to 330°C), which indicates an increase in operating thermal resistance of composite materials.

Keywords: polyarylate, polymer composite materials, explosive pressing, X-ray analysis, the degree of crystallinity, crystallization, thermomechanical analysis, thermal deformation of the glass transition temperature.

Введение

Полиарилаты с успехом находят применение в виде литых и пленочных изделий инженерно-технического назначения, благодаря высоким физико-механическим показателям, теплостойкости и хорошим диэлектрическим свойствам [7]. Расширение применения термопластичных полимеров в нагруженных конструкциях привело к необходимости в материалах с определенным заданным сочетанием свойств, что может быть достигнуто путем создания новых полимеров или изменением свойств существующих термопластов, в том числе созданием полимерных композиционных материалов (ПКМ) на их основе. Взрывное прессование (ВП) является перспективным способом получения изделий из термостойких трудноперерабатываемых полимеров и ПКМ на их основе,

позволяющим реализовывать практически любое давление и обеспечить высокие физико-механические свойства материала без применения мощного прессового оборудования [1, 8].

Цель исследования

Целью данной работы являлось исследование влияния взрывного прессования (ВП) с последующим спеканием на структуру и свойства полиарилата ДВ и его композиций с порошками меди, железа, алюминия (наполнение 50 % об.).

Материал и методы исследования

В данной работе в качестве исследуемых материалов применялись сложный гетероцепной полиэфир двухатомных фенолов и дикарбоновых кислот – полиарилат ДВ [2, 5] и его композиции с порошками меди, железа, алюминия (наполнение 50 % об.). Эффективность взрывной обработки в значительной степени определяется конструкцией применяемой схемы, поэтому ВП полиарилата осуществлялось нагружением скользящей ударной волной (УВ) и в цилиндрической ампуле. Параметры взрывного нагружения определяются типом и высотой заряда взрывчатого вещества (ВВ), в качестве которых использовались смесевые ВВ с различными скоростями детонации и в соответствии с расчетом [8], давлением УВ от 0,67 до 3,8 ГПа. Для сравнения исследовались образцы полиарилата, полученные взрывным и статическим прессованием (СП) с последующим спеканием при различных температурах и временах выдержки. ПКМ на основе полиарилата были получены ВП скользящей УВ при плоском нагружении на оптимальных параметрах с давлением прессования 0,67 ГПа. С целью повышения плотности и достижения необходимого уровня физико-механических свойств обработанные взрывом образцы ПКМ на основе полиарилата были подвергнуты спеканию в свободном состоянии при температуре 260 °С [4].

Для изучения совместного влияния взрывной и последующей термической обработок на структуру и свойства полиарилата и ПКМ на его основе были применены различные методы исследования. Дифракционные кривые снимались на рентгеновской установке «ДРОН – 3.0» в излучении медного анода с никелевым фильтром. Исследование изменений кристаллической структуры материала включало определение степени кристалличности (χ) и среднего межслоевого расстояния ($C_{ам}$), характерного для аморфных областей полиарилата по методике [6]. Термомеханические испытания производились на установке ТМИ-1, обеспечивающей измерение и регистрацию деформаций, возникающих при одноосном сжатии, которое осуществлялось через пуансон с нагрузкой 0,5 Н и скоростью нагрева 3 град/мин. В экспериментах применялись прямоугольные образцы высотой 2,5–3,5 мм. Исследование включало определение характеристических температур и относительных

деформаций полиарилата и ПКМ на его основе, являющихся основными характеристиками при выборе режимов переработки и эксплуатации материалов.

Результаты исследования и их обсуждение

Результаты РСА плоских образцов статически спрессованного полиарилата показали (табл. 1), что он обладает низкой упорядоченностью структуры, которая уменьшается с увеличением продолжительности выдержки при спекании образцов без изменения среднего межслоевого расстояния, которое составляет 4,983 нм. ВП в ампуле приводит к уменьшению среднего межслоевого расстояния с 4,983 до 4,861 нм, но к большему снижению степени кристалличности, что говорит об изменении степени упорядочения его структуры. Наибольшая структурная упорядоченность наблюдается у образцов полиарилата, полученных ВП скользящей УВ при давлении прессования 0,67 ГПа (табл. 1), причем увеличение времени выдержки при спекании с 20 до 60 минут приводит к еще большему снижению среднего межслоевого расстояния. Применение заряда ВВ с большей скоростью детонации, обеспечивающего повышение давления прессования до 3,8 ГПа, привело к увеличению $S_{ам}$ с 4,983 до 5,215 нм, что подтверждает большую степень дефектности кристаллической структуры по сравнению со СП и ВП меньшим давлением (0,67 ГПа).

Таблица 1. Структурные параметры полиарилата после СП и ВП (температура спекания 260 °С)

Обработка	P, ГПа	τ спекания, мин	χ , %	$S_{ам}$, нм
СП	0,25	20	16-18	4,983
	0,25	60	10-12	4,983
ВП в ампуле	0,7	20	13-15	4,861
ВП скользящей УВ	0,67	20	20-22	4,672
	0,67	60	18-20	4,623
	3,8	20	14-16	5,215

Повышенная дефектность структуры, образование активных центров при ВП являются иницирующей стадией дальнейших превращений при нагреве полимера [6]. Высокое давление, вызывая более неравновесное состояние структуры, приводит полимер в более активированное состояние, что оказывает значительное влияние на последующее спекание прессовок. Степень кристалличности статически спрессованного полиарилата после спекания при 260 °С снижается до 10–12 %. Процесс кристаллизации полимера при спекании после взрывной обработки зависит от давления ВП и идет более интенсивнее, чем после СП (табл. 1). Исследования показали, что при ВП скользящей УВ с давлением прессования 0,67

ГПа создаются наиболее благоприятные (оптимальные) условия для процесса кристаллизации полиарилата: степень кристалличности составляет 20–22 %. Увеличение времени выдержки с 20 до 60 минут при спекании статически спрессованных образцов приводит к снижению степени кристалличности полимера до 10–12 %, для образцов после ВП скользящей УВ при давлении 0,67 ГПа – до 18–20 %. Применение заряда ВВ с большей скоростью детонации, обеспечивающего повышение давления прессования до 3,8 ГПа, привело к снижению степени кристалличности полиарилата, аналогично ВП в ампуле. Эти изменения могут быть вызваны снижением молекулярной подвижности полимера в условиях сжатия, влияющей на процессы перестройки и упорядочения жестких макромолекул, что вызывает механическое стеклование полимера, а не кристаллизацию [3, 9].

В результате проведенного рентгеноструктурного анализа ПКМ на основе полиарилата установлено, что при данном количественном соотношении металлического наполнителя (наполнение 50 % об.) выявить полимер не представляется возможным вследствие того, что отражающая способность рентгеновских лучей металлов в исследуемых композициях значительно выше, чем у полиарилата.

Термомеханические исследования показали, что ход термомеханических кривых (ТМК) полиарилата после ВП и спекания одинаков для всех значений давления ВП (рис. 1, кривые 2–4) и не отличается от хода ТМК полиарилата после СП (рис. 1, кривая 1). Но ВП скользящей ударной волной (рис. 1, кривые 2 и 3) приводит к смещению температур стеклования в область более высоких температур, что связано с увеличением межчастичного взаимодействия и возможной упорядоченностью структуры полимера. В результате ВП полиарилата скользящей УВ температура стеклования достигает наибольшего значения 181–183 °С за счет лучшего взаимодействия частиц, деформируемость образцов меньше, чем после СП (табл. 2). ВП в ампуле способно вызвать в полимерной прессовке более высокий уровень напряжений и частичную деструкцию полимера, снижающие межмолекулярное взаимодействие, что приводит к некоторому снижению температуры стеклования до 170 °С (табл. 2).

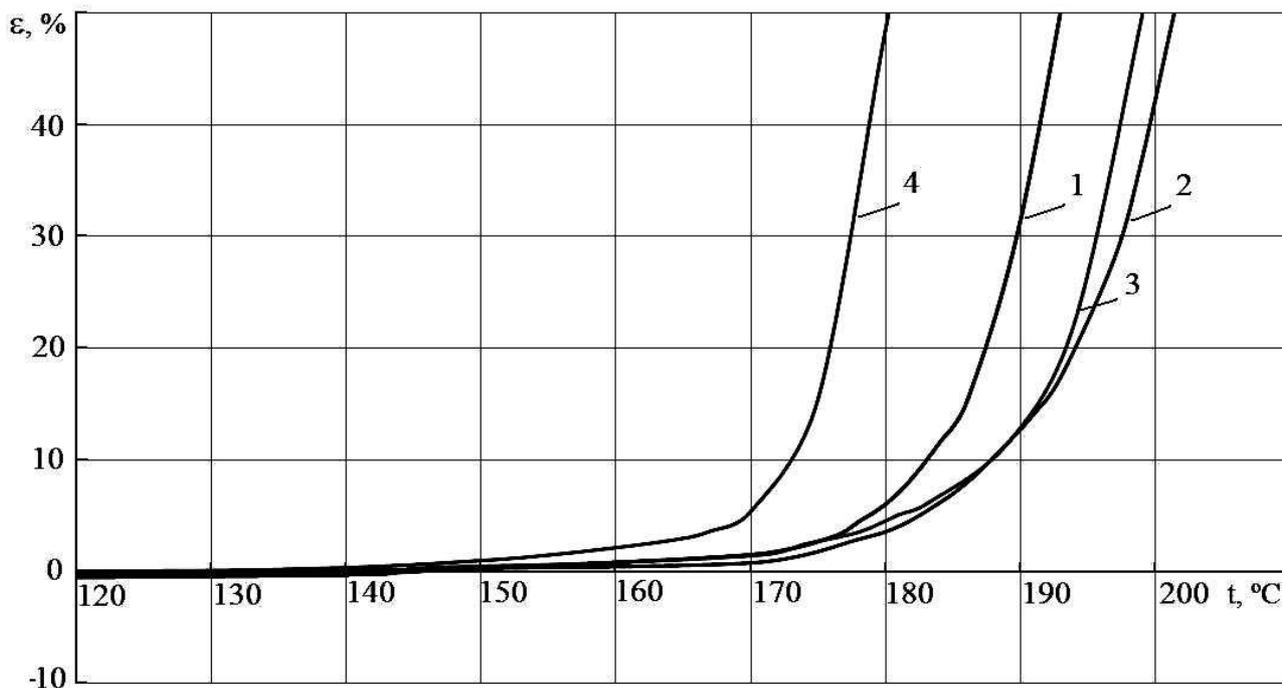


Рис. 1. Термомеханические кривые полиарилата после СП (1) и ВП скользящей УВ (2 – 0,67 ГПа; 3 – 3,8 ГПа) и в ампуле (4) и спекания при температуре 260 °С

Таблица 2. Термомеханические характеристики полиарилата после СП и ВП (температура спекания 260 °С)

Обработка	P, ГПа	t _c , °С	Относительная деформация (%) при температурах, °С				
			150	160	170	180	190
СП	0,25	176	1	2,2	5,5	6	32
ВП в ампуле	0,7	170	0,4	0,8	1,5	47	-
ВП скользящей УВ	0,67	183	0,3	0,4	0,8	3,6	12,6
	3,8	181	0,5	1,2	2	4,5	13,5

Результаты термомеханических исследований ПКМ на основе полиарилата, спрессованных взрывом, показали (рис. 2), что металлы в качестве наполнителей приводят к смещению температур стеклования по сравнению с прессовками полиарилата (рис 2, кривая 1) в область более высоких температур (табл. 3). Однако при нагреве ПКМ на основе полиарилата ведут себя по-разному в зависимости от вида наполнителя. Введение в полиарилат порошка меди (рис. 2, кривая 4) способствует существенному повышению его температуры стеклования (до 330 °С) и наличию незначительных термических деформаций (табл.) до температуры 300 °С, что свидетельствует о повышении эксплуатационной

теплостойкости композита. Введение в полиарилат порошков железа (рис. 2, кривая 2) и алюминия (рис. 2, кривая 3) также приводит к улучшению термомеханических характеристик ПКМ, температуры стеклования ПКМ повышаются до 205–207 °С. При этом с повышением температуры наблюдается наличие значительных термических деформаций (табл.): они больше в композициях с алюминием и меньше в ПКМ с железом, что может быть обусловлено различным адгезионным взаимодействием между полимером и металлом, то есть оно лучше между полиарилатом и железом, чем с алюминием. Это можно объяснить наличием оксидной пленки на порошке алюминия, что снижает его взаимодействие с железом [1, 3]. Это подтверждается также более интенсивной термической деформацией ПКМ с алюминием при нагреве до 400 °С: 19 % по сравнению с 7 % в композиции с железом (табл. 3). Сравнительно более низкие значения термических деформаций, наблюдаемые у композиций полиарилата с порошком меди, обусловлены лучшим межмолекулярным взаимодействием и повышением адгезионной прочности между компонентами, в результате чего происходит уменьшение их деформируемости при нагреве, что может способствовать повышению теплофизических характеристик ПКМ.

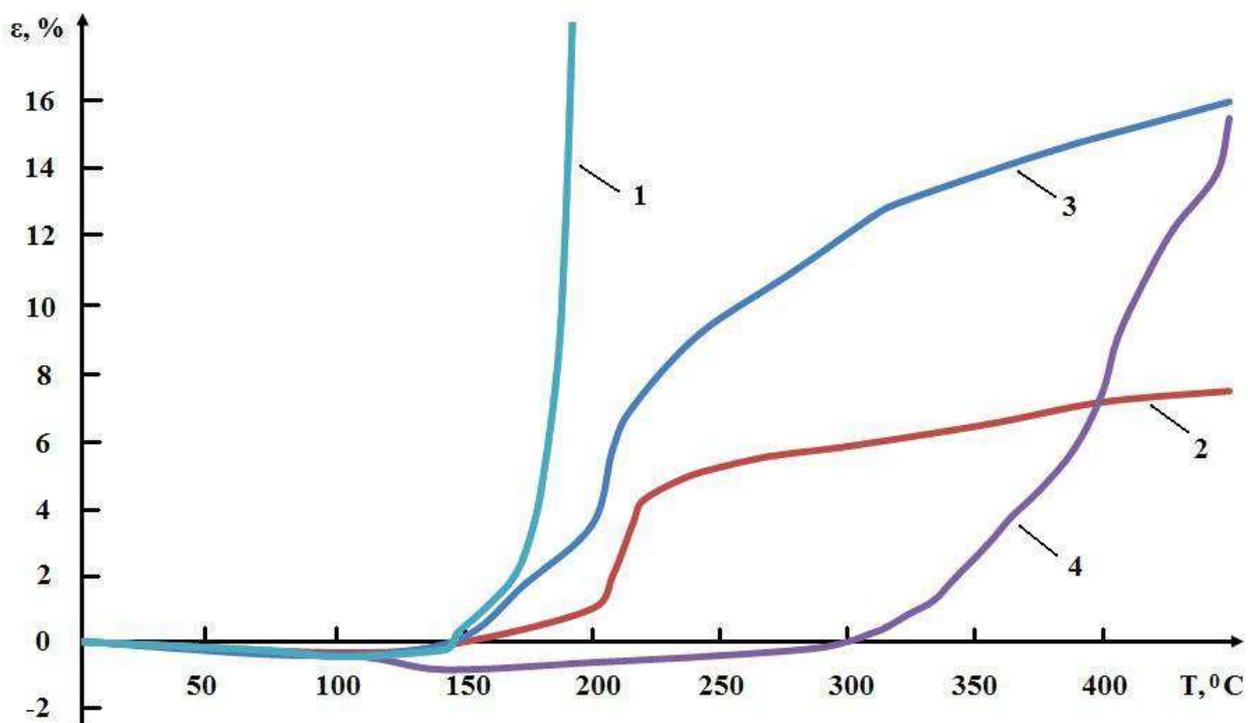


Рис. 2. Термомеханические кривые полиарилата (1) и его композиций с порошками железа (2), алюминия (3), меди (4) (50 % об.) после взрывной обработки и спекания при температуре 260 °С

Таблица 3. Термомеханические характеристики полиарилата (ПА) и его композиций с порошками металлов (50 % об.) после взрывной обработки и спекания при температуре 260 °С

Материалы	t _c , °С	Относительная деформация (%) при температурах, °С						
		150	200	250	300	350	400	450
ПА	183	0,3	-	-	-	-	-	-
ПА + Fe	205	0,2	1,0	5,2	5,8	6,5	7,1	7,4
ПА + Al	207	0	2,7	15,5	17,3	18,8	19,1	16
ПА + Cu	330	-0,8	-0,6	-0,4	0	2,4	7,3	15,5

Выводы:

1. Взрывное воздействие оказывает влияние на процесс кристаллизации полиарилата, который зависит от способа нагружения. ВП скользящей УВ при давлении 0,67 ГПа обеспечивает наиболее высокую степень кристалличности до 18–22 %, а взрывная обработка в ампуле приводит к ее снижению до 13–15 %, аналогично как и повышение давления ВП до 3,8 ГПа.

2. Взрывное прессование полиарилата скользящей УВ приводит к повышению температуры его стеклования, а взрывная обработка в ампуле приводит к ее снижению.

3. Введение в полиарилат порошков меди, алюминия и железа приводит к смещению температуры его стеклования в область более высоких температур (до 330 °С), что свидетельствует о повышении эксплуатационной теплостойкости полученных композиционных материалов.

Автор выражает благодарность своему научному руководителю, д.т.н., профессору Нине Александровне Адаменко и к.т.н., доценту Вере Николаевне Арисовой за участие в проведении экспериментов и обсуждении полученных результатов.

Список литературы

1. Адаменко, Н. А. Взрывная обработка металлополимерных композиций: монография / Н. А. Адаменко, А. В. Фетисов, А. В. Казуров; ВолгГТУ. – Волгоград: Волгогр. науч. изд-во, 2007. – 240 с.
2. Аскадский, А. А. Физико-химия полиарилатов / А. А. Аскадский. – М.: Химия, 1967. – 234 с.
3. Влияние взрывной обработки на свойства ароматических термопластов / Н. А. Адаменко, А. В. Фетисов, Э. В. Седов // Пластические массы. – 2000. – №5. – С. 37-39.

4. Залина, С. М. Особенности взрывного прессования полиарилата / С. М. Залина, Н. А. Адаменко // XXXVII Гагаринские чтения: междунар. молодёжная науч. конф.: науч. тр.: В 8 т. Т. 1 / "МАТИ" – Рос. гос. технол. ун-т им. К.Э. Циолковского [и др.]. – М., 2011. – С. 40-41.
5. Макаров, В. Г. Промышленные термопласты / В. Г. Макаров, В. Б. Коптенармусов. – М.: Химия, ЛОКОСС, 2003. – 208 с.
6. Мартынов, М. А. Рентгенография полимеров / М. А. Мартынов, К. А. Вылегжанина. – М.: Химия, 1972. – 98 с.
7. Полимерные композиционные материалы: Научное издание / Баженов С. Л., Берлин А. А., Кульков А. А., Ошмян В. Г. – Долгопрудный: Издательский Дом «Интеллект», 2010. – 352 с.
8. Структура и свойства обработанных взрывом дисперсных термопластов / Н. А. Адаменко [и др.] // Материаловедение. – 2001. – №1. – С. 36-40.
9. Термостойкие ароматические полиамиды / Л. Б. Соколов [и др.]. – М.: Химия, 1975. – 256 с.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ МК-2425.2011.8.

Рецензенты:

Запороцкова Ирина Владимировна, доктор физико-математических наук, профессор кафедры, зав. кафедрой «Судебной экспертизы и физического материаловедения» ВолГУ, Волгоградский государственный университет, г. Волгоград.

Каунов Александр Михайлович, доктор технических наук, профессор кафедры «Теория и методика трудового обучения и воспитания» ВГСПУ, Волгоградский государственный социально-педагогический университет, г. Волгоград.