

Старченко С. І.,

аспірант, Полтавський університет економіки і торгівлі, м. Полтава

Доманцевич Н. І.,

д.т.н., професор, завідувач кафедри товарознавства непродовольчих товарів, Львівська комерційна академія, м. Львів

Зубко Ю. Є.,

провідний інженер, Інститут Проблем Матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, м. Київ

## ПЕРСПЕКТИВНИЙ БАЗАЛЬТОВИЙ КОМПОЗИТ

**Анотація.** В роботі досліджувалися властивості композитів на основі політетрафторетилену модифікованого супертонким базальтовим волокном і плавким фторопластом (Ф-4МБ). Були виготовлені фторопластові композити з вмістом базальтового волокна до 15 мас.%. Визначався вплив базальтового волокна на експлуатаційні властивості композитів з ціллю розширення сфер їх застосування. Для порівняння ми вибрали композит із скляним волокном (Ф4С15). Базальтові волокна за своїми властивостями є найбільш близькими до скляних. Проте вони мають деякі переваги: менший коефіцієнт гігроскопічності, більш широкий температурний інтервал застосування, меншу абразивність тощо. Ми встановили ефективність застосування базальтового наповнювача у кількості до 10 мас.%.  
*Abstract.* The aim of the research is to explore the possibility of using some activators (superthin basalt fiber, FEP) for modification of polytetrafluoroethylene. Were made fluoroplastic composites containing basalt fibers in an amount up to 15 mass percents. We determined the effect of basalt fiber performance properties of composites with the purpose to expand their areas of application. We chose a composite with glass fiber for comparison (F4G15). Basalt and glass fibers have similar properties. But basalt fiber has several advantages: less hygroscopic coefficient, more wide temperature range of application, less abrasive etc. We have determined that the optimal amount of superthin basalt fiber is up to 10 %.

**Ключові слова:** політетрафторетилен (ПТФЕ), супертонке базальтове волокно (СБВ), плавкі фторопласти, адгезія, міцність на розрив, відносне подовження при розриві.

Starchenko S. I.,

Postgraduate, Poltava University of Economics and Trade, Poltava

Domantsevych N. I.,

Doctor of Engineering, Professor, Head of the Department of Commodity Research of Non-food Products, Lviv Academy of Commerce, Lviv

Zubko Y. E.,

Leading Engineer, Institute for Problems of Materials Science named after I. M. Frantsevich of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv

## PROMISING BASALT COMPOSITE

**Abstract.** The aim of the research is to explore the possibility of using some activators (superthin basalt fiber, FEP) for modification of polytetrafluoroethylene. Were made fluoroplastic composites containing basalt fibers in an amount up to 15 mass percents. We determined the effect of basalt fiber performance properties of composites with the purpose to expand their areas of application. We chose a composite with glass fiber for comparison (F4G15). Basalt and glass fibers have similar properties. But basalt fiber has several advantages: less hygroscopic coefficient, more wide temperature range of application, less abrasive etc. We have determined that the optimal amount of superthin basalt fiber is up to 10 %.

**Keywords:** polytetrafluoroethylene (PTFE), superthin basalt fiber (SBF), melt-processible fluoroplastics, adhesion, tensile strength, elongation at break.

**Постановка проблеми.** Полімери і композити на їх основі знаходять широке застосування у різних галузях народного господарства, особливо там, де висувуються жорсткі вимоги до експлуатаційних властивостей матеріалів. До таких полімерів належить політетрафторетилен (ПТФЕ, фторопласт-4, ф-4), що володіє рядом унікальних властивостей (рекордно низький коефіцієнт тертя, висока тер-

мостійкість, неперевершена хімічна стійкість, біосумісність тощо). З метою усунення деяких його недоліків (великий коефіцієнт термічного лінійного розширення, холодна текучість під навантаженням, відносно низька твердість, низька зносостійкість тощо) додатково в полімерну матрицю вводять наповнювачі. Корегування виду і вмісту наповнювача забезпечує оптимальний підбір експлуатаційних

властивостей кінцевого матеріалу [1, с. 64]. Волокнисті наповнювачі надають матриці ПТФЕ міцності, жорсткості, термо- і хімічної стійкості. Дисперсні - підвищують твердість, зносостійкість, теплопровідність композиційного матеріалу тощо [2, с. 67]. Крім того, окремі наповнювачі здійснюють модифікацію матриці на міжмолекулярному і надмолекулярному рівні: Ф-4МБ, ультрадисперсний ПТФЕ (“Формум”) [3, с. 53-55; 4, с. 3-4].

Одним із перспективних волокнистих наповнювачів є базальтоне волокно (БВ). Вихідною сировиною для одержання базальтового волокна є природний камінь, запаси якого є невичерпними (30 % земної кори) [5, с. 77]. БВ має високу термостійкість, температурний інтервал експлуатації знаходиться в межах від  $-260^{\circ}\text{C}$  до  $+700^{\circ}\text{C}$  (для скляних волокон – від  $-60^{\circ}\text{C}$  до  $+450^{\circ}\text{C}$ ). БВ має високу корозійну і хімічну стійкість до дії агресивних середовищ: розчинів солей, кислот, лугів (скловолокно характеризується недостатньою стійкістю до дії лугів і морської води) [6, с. 54-55]. Вуглецеве волокно має високу гігроскопічність. Така особливість лімітує використання вуглецевих фторкомпозитів у вузлах деталей машин, що призначені для роботи у рідких і газоподібних середовищах. Цього недоліку позбавлене БВ, оскільки має низьку гігроскопічність – 1% (скляне волокно – 10-20 %) [7, с. 32].

#### Аналіз останніх досліджень і публікацій.

Наявний фактичний матеріал підтверджує ефективність і доцільність армування полімерних матриць з допомогою базальтового волокна. Особливістю використання БВ є те, що вид матриці визначає особливості проведення самого наповнення (кількість наповнювача, його фракційний склад, технологічні особливості підготовки і переробки композиції тощо).

Проведені дослідження і представлені результати показують ефективність наступних варіантів армування для різних матриць:

- поліаміди: 15 % наповнення, розмір частинок - 40-50 мкм;

- поліетилен високого тиску: 10-20 % наповнення, розмір частинок  $\geq 140$  мкм;

- епоксидні компаунди: 20 % наповнення, розмір частинок  $\geq 140$  мкм [8, с. 59; 9, с. 94].

Є дані про ефективність наповнення БВ поліімідної та фенолформальдегідної матриці, проте інформація про кількість наповнення і фракційний склад відсутня [7, с. 32-38].

Наявна інформація про ефективність армування ПТФЕ з допомогою тонкого БВ (діаметр - 7-10 мкм), при використанні стандартних технологій змішування, пресування та спікання композицій на основі ПТФЕ. Результати показують ефективність наповнення матриці при невеликих концентраціях БВ (2-3 мас.%) [10, с. 405]. Також відображена ефективність активації поверхні БВ в планетарному млині АГО-2 перед змішуванням і пресуванням ПТФЕ заготовок. Проте ефективна концентрація наповнювача залишилася на рівні до 5 мас.% [11, с. 416].

**Постановка завдання.** Ціллю роботи є дослідження впливу супертонкого базальтового волокна на властивості ПТФЕ. Проведення порівняння властивостей отриманих композитів із склонаповненим матеріалом: ПТФЕ + 15 % скляного волокна (Ф4С15). На основі отриманих результатів зробити висновок про ефективність заміни тонкого скляного волокна (7-10 мкм) на СБВ (1,5 мкм).

Структуру композитів досліджували методами зондової скануючої мікроскопії (mira3 TESCAN), дифрактометром ДРОН-4-07 (НВП “Буревісник”).

Механічні властивості (розривне навантаження і відносне подовження) зразків проводили на розривній машині Р-0,5 в сертифікованій лабораторії кафедри опору матеріалів СумДУ (шкала вимірів приладу - від 0 до 500 кГс.; швидкість переміщення затискачів - 1мм / хв.).

Дослідження показників зносу зразків проводили на приладі СМТ-1, встановленому в лабораторії кафедри ПМ і ТКМ СумДУ (контртіло – втулка діаметром  $22\pm 0,01$ мм із сталі 45 твердістю 45 HRC; число обертів контртіла – 1000 об/хв.; номінальне навантаження на зразок - 205,725Н; шлях притирання заготовки - 2000 м; шлях тертя випробування

Таблиця 1

Характеристика вихідних матеріалів

№ з/п	Вид матеріалу	Коротка характеристика
1	Фторопласт-4, марка “О”	Білий порошок, густина - $2,2 \text{ г/см}^3$ , міцність при розриві незагартованого зразка - не менше 23 МПа, відносне подовження незагартованого зразка - не менше 350 %, термостабільність при $(415 \pm 5)^{\circ}\text{C}$ - не менше 100 год.
2	СБВ	Середній діаметр - 1,5 мкм; довжина - 4-6 см; кількість корольків по вазі (0,25 мм) - до 10 %; загальна кількість корольків - 30-35 %; температура експлуатації - від $-200$ до $+700^{\circ}\text{C}$ ; гігроскопічність - 1 %; модуль пружності - 910-1100 МПа (Берестовецький базальт, “MAGMAWOOL”).
3	Фторопласт	Порошок білого кольору, міцність при розриві - не менше 20 МПа, термостабільність (втрата маси) при
4	4МБ, марка “П”	$300^{\circ}\text{C}$ - не більше 0,25 %, відносне подовження при розриві - не менше 300 %.

- 27129,6 м). Додатково прилад оснащений інфрачервоним пірметром для визначення температури в зоні тертя під час проведення випробувань.

**Виклад основного матеріалу дослідження.** Об'єктом дослідження є композиційні матеріали на основі ПТФЕ і СБВ та Ф-4МБ.

Предметом досліджень є структурна модифікація ПТФЕ.

Вихідні матеріали та їх коротка характеристика наведені у таблиці 1.

Підготовку базальтового волокна і змішування полімерних композицій проводили у млині МРП-1М (7000 об/хв.). Подрібнення БВ проводилося у дві стадії по 3 хв. Для відсіювання неволокнистих включень подрібнене базальтове волокно просіювали через сито № 0,25. Перед змішуванням ПТФЕ з наповнювачем проводилася попередня активація полімеру в млині протягом 1 хв.

З вихідних матеріалів за допомогою сухого змішування у млині МРП-1М були підготовлені 6 композицій і один контрольний зразок із чистого ПТФЕ (табл. 2). Для порівняння був використаний готовий зразок Ф4С15.

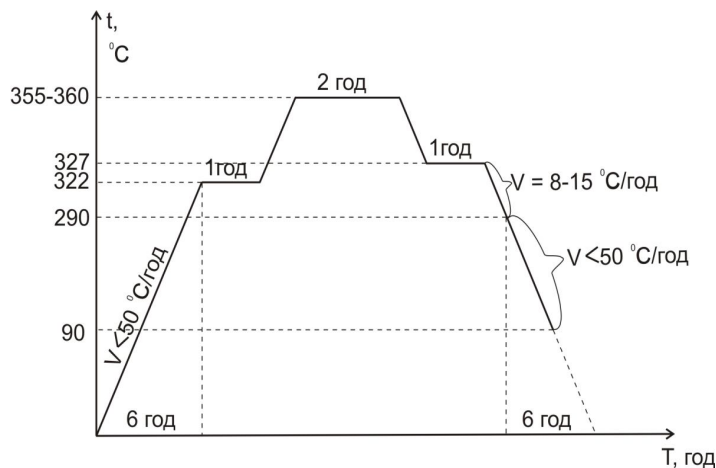


Рис. 1. Графік спікання заготовок із ПТФЕ

Таким чином, при вмісті СТБ на рівні 3%, механічні властивості композиту кращі, ніж у базового полімеру (ПТФЕ). Подальше збільшення вмісту СТБ призводить до поступового зменшення міцності, хоча в допустимих межах і ці зміни варто аналізувати в комплексі з іншими показниками.

Таблиця 3

Фізико-механічні властивості композитів

Таблиця 2  
Характеристика підготовлених композицій

№ з/п	Композиція	Вид наповнювача	Вміст наповнювача, мас.%
1	Ф4БВ3	СБВ	3
2	Ф4БВ8	СБВ	8
3	Ф4БВ10	СБВ	10
4	Ф4БВ12	СБВ	12
5	Ф4БВ15	СБВ	15
6	Ф4БВ8МБ	СТВ+Ф-4МБ	8+3
7	Ф4	Ненаповнений Ф-4	0

№ з/п	Склад композиту	Міцність при розриві $\sigma_p$ , МПа	Відносне подовження $\delta$ , %
1	Ф4С15	9,8-17,1	150-300
2	Ф4БВ3	26,2	205
3	Ф4БВ8	19,1	161
4	Ф4БВ10	18,7	167
5	Ф4БВ12	16,8	146
6	Ф4БВ15	16,2	136
7	Ф4БВ8МБ4	17,8	125
8	Ф4	24,9	207

Зазначені композиції пресувалися у металевій прес-формі (заготовка – втулка: зовнішній діаметр – 50 мм, внутрішній діаметр - 35 мм, висота - 50 мм, товщина - 7,5 мм). Пресування здійснювалося без допресування. Заготовки з чистого ПТФЕ без наповнювачів пресувалися при тиску 400 кг/см<sup>2</sup>, наповнені композити – при тиску 600 кг/см<sup>2</sup>. Після досягнення цього піку тиску заготовки витримувалися 6 хв., і тиск поступово скидався до нуля, після чого заготовки виймалися з прес-форми.

Відпресовані заготовки спікали за схемою, що показана нижче (рис. 1).

Після спікання й охолодження заготовки були витримані при температурі 23 °С протягом 6 годин [12, с. 2]. З кожної заготовки були отримані дослідні зразки у вигляді кілець.

У таблиці 3 наведені результати досліджень механічних властивостей заготовок.

Дослідження ступеня кристалічності показали позитивний вплив Ф-4МБ на структуру композиту (рис. 2). Оскільки більшість механічних властивостей, у т.ч. і міцність на розрив, погіршуються із збільшенням кристалічності [13, с. 57].

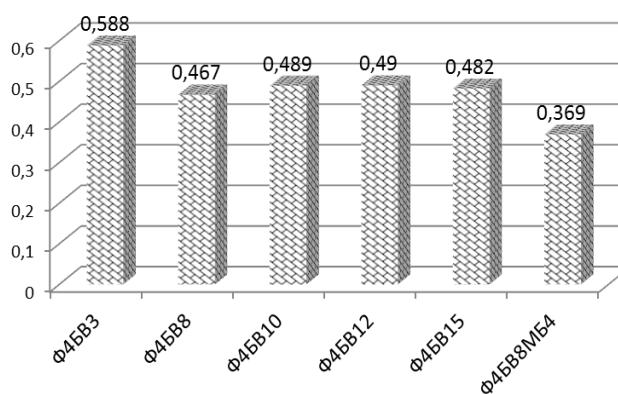


Рис. 2. Ступінь кристалічності досліджуваних зразків

Вміст базальтового волокна від 8 до 15 мас.% забезпечує практично однаковий ступінь кристалічності. Введення в полімерну матрицю, поряд із СБВ, додаткового модифікатора – Ф4МБ, значно зменшує ступінь кристалічності (на 21 % у порівнянні з Ф4БВ8), проте, як бачимо з результатів досліджень фізико-механічних властивостей (табл. 2), збільшення міцності не відбулося. Ця обставина потребує додаткового дослідження й уточнення.

Дослідні композити характеризуються кращими трибологічними властивостями у порівнянні з Ф4С15. У таблиці 4 представлені результати зносостійкості й температурна характеристика в зоні тертя композитів. Порівнюючи температуру в зоні тертя різних зразків, можна судити про відносно більший чи менший коефіцієнт тертя й абразивність матеріалу. Абразивність - це відносний показник, який варто оцінювати при врахуванні виду і місця ущільнення, оскільки високий показник зносостійкості не завжди є прийнятним, тому що такий зразок володіє високою абразивністю. Це, в свою чергу, викликає передчасний знос контртіла. Слід враховувати, що у більшості випадків дешовшою є заміна ущільнювача, а не деталі.

Таблиця 4

Зносостійкість композитів

№ з/п	Склад композиту	Щільність $\rho$ , г/см <sup>3</sup>	Інтенсивність зношування $1 \cdot 10^{-6}$ , мм <sup>3</sup> /Н·м	Температура в місці тертя, після 3 годин випробувань, °С
1	Ф4С15	2,248	15,19	170
2	Ф4БВ3	2,203	35,53	154
3	Ф4БВ8	2,233	7,05	155
4	Ф4БВ10	2,251	5,34	153
5	Ф4БВ12	2,266	6,71	172
6	Ф4БВ15	2,277	6,35	170
7	Ф4БВ8МБ4	2,234	31,70	142

З представлених даних зрозуміло, що зносостійкість композитів при вмісті СБВ на рівні 8 мас.% краща, ніж у Ф4С15. На жаль, не вдалося представити дані по коефіцієнту тертя композитів, оскільки це була б повна характеристика трибології. Проте температура в зоні тертя все ж дає можливість стверджувати, що коефіцієнт тертя композитів Ф4БВ12, Ф4БВ15 знаходиться на рівні склонаповненого композиту Ф4С15. При вмісті СТВ від 8 до 10 мас.% коефіцієнт тертя менший, ніж у Ф4С14, проте зносостійкість вища. Під знаком питання залишається композиція Ф4БВ8МБ4, оскільки знос великий, а температура в зоні тертя найменша серед решти досліджуваних композитів. Це потребує більш глибокого дослідження і знаходження причинно-наслідкових зв'язків.

**Висновки та перспективи подальших досліджень.** Підсумовуючи проведену роботу, варто відзначити, що досліджувані композити володіють достатніми конкурентними перевагами, щоб їх можна було рекомендувати на заміну традиційно існуючому композиту зі скляним волокном (Ф4С15). Як і прогнозувалося, використання СБВ (діаметр - 1,5 мкм) забезпечує якісно інший рівень структурної модифікації полімерної матриці у порівнянні з традиційним тонким скляним волокном (діаметр - 7-10 мкм). Ця обставина дає можливість у більшості випадків досягти кращих результатів при армуванні ПТФЕ з допомогою СБВ у порівнянні з СВ, за тієї умови, що необхідна кількість наповнювача (СБВ) буде менша в 1,5-2 рази у порівнянні з СВ.

Крім того, варто наголосити: використання СБВ розширює області застосування композитів. У першу чергу це криогенна техніка (до -260 °С). Також ці композити кращі для експлуатації при підвищеній вологості (за рахунок високої гігроскопічності СВ, гігроскопічність Ф4С15 становить 0,04 % у порівнянні з 0,01 %, для чистого ПТФЕ). Трибологічні характеристики композитів із СБВ у більшості випадків кращі, ніж у Ф4С15.

Не останнім аргументом буде і екологічний аспект застосування СБВ. У порівнянні зі скляним волокном СВ є більш екологічним продуктом за рядом ознак: сировина – природний камінь; під час виробництва не використовуються розчинники, барвники чи інші шкідливі речовини. СВ не є канцерогеном і не виділяє небезпечних для людини речовин у повітряному і водному середовищі, негорюче, вибухобезпечне.

## ЛІТЕРАТУРА

- Будник А. Ф. Вплив та місце технологічних процесів підготовки наповнювачів і композиції у технології виробництва композитів на основі фторопласту-4 / А. Ф. Будник, О. А. Будник, М. В. Бурмістр // Вісник СумДУ. Технічні науки. – 2007. – № 1. – С. 64-71.
- Композиционные материалы на основе политетрафторэтилена. Структурная модификация / Ю. К. Машков, З. Н. Овчар, В. И. Суриков, Л. Ф. Каллистратов. – М. : Машиностроение, 2005. – 240 с.
- Методологические аспекты машиностроительных фторкомпозитов / [В. В. Воропаев, В. И. Кравченко, Г. Б. Юлдашева и др.] // Материалы Тридцать второй ежегодной международной конференции. – Ялта, 2012. – С. 51-57.
- Okhlopko A. A., Working out polymeric nanocomposites the tribotechnical appointments for the oil and gas equipment / A. A. Okhlopko, P. N. Petrova, O. V. Gogoleva // Oil and Gas Business. – Electronic scientific journal, 2009, pp. 1-8.
- Джигирис Д. Д. Основы производства базальтовых волокон и изделий : монография / Д. Д. Джигирис, М. Ф. Махова. – М. : Теплоэнергетик, 2002. – 416 с. – (Серия “Каменный век”).
- Головина Е. А.. Замена традиционного материала кузова автомобиля на композиционный мате-

риал [Электронный ресурс]. – Режим доступа : <http://edu.secna.ru/media/f/newmaterial.pdf>.

7. Давыдова И. Ф. Базальтопластики для работ при повышенных температурах / И. Ф. Давыдова, Н. С. Кавун, Е. П. Швецов // Все материалы. Энциклопедический справочник, ВИАМ. – 2012. – №6. – С. 31-38.

8. Арзамасцев С. В. Ударостойкий базальтопластик на основе термопластичной полиамидной матрицы / С. В. Арзамасцев, В. В. Павлов, С. Е. Артеменко // Вестник Саратовского государственного технического университета. – 2011. – № 2 (53). – Вып. 1. – С. 59-62.

9. Кадыкова Ю. А. Базальтопластики на основе полиэтилена и базальтовой ваты / Ю. А. Кадыкова, С. Е. Артеменко, Д. А. Плагин // I Всерос. науч.-техн. конф. “Строительство: материалы, конструкции, технологии”. – Братск, 2009. – С. 93-97.

10. Охлопкова А. А. Разработка полимерных композитов на основе политетрафторэтилена и базальтового волокна / А. А. Охлопкова, С. В. Васильев, О. В. Гоголева // Нефтегазовое дело. – 2011. – № 6. – С. 404-410.

11. Перспективность использования базальтопластиков для горной промышленности / [П. Н. Петрова, М. Д. Соколова, Б. Н. Заровняев и др.] [Электронный ресурс]. – Режим доступа : [http://www.giab-online.ru/files/Data/2014/09/67\\_Petrova.pdf](http://www.giab-online.ru/files/Data/2014/09/67_Petrova.pdf)

12. Plastics – Polytetrafluoroethylene (PTFE) semi-finished products. Requirements and designation : ISO 13000-2:2005 – [Чинний від 2005-15-11]. – Женева : ISO copyright office, 2005. – 16 с. – (Міжнародний стандарт).

13. Паншин Ю. А. Фторопласты / Ю. А. Паншин, С. Г. Малкевич, Ц. С. Дунаевская. – Л. : Химия, 1978. – 232 с.

## REFERENCES

1. Budnyk A. F. Vplyv ta misce tehnologichnyh procesiv pidgotovky napovnjuvachiv i kompozycji' u tehnologii' vyrobnyctva kompozytiv na osnovi ftoroplastu-4 / A. F. Budnyk, O. A. Budnyk, M. V. Burmistr // Visnyk SumDU. Tehnichni nauky. – 2007. – № 1. – С. 64-71.

2. Kompozicionnye materialy na osnove politetraftorjetilena. Strukturnaja modifikacija / Ju. K. Mashkov, Z. N. Ovchar, V. I. Surikov, L. F. Kalistratov. – М. : Mashinostroenie, 2005. – 240 s.

3. Metodologicheskie aspekty mashinostroitel'nyh ftorkompozitov / V. V. Voropaev, V. I. Kravchenko, G. B. Juldashaeva // Materialy Tridcat' vtoroj ezhegodnoj mezhdunarodnoj konferencii. – Jalta, 2012. – S. 51-57.

4. Okhlopko A. A. Working out polymeric nanocomposites the tribotechnical appointments for the oil and gas equipment / A. A. Okhlopko, P. N. Petrova, O. V. Gogoleva // Oil and Gas Business. – Electronic scientific journal, 2009, pp. 1-8.

5. Dzhigiris D. D. Osnovy proizvodstva bazal'tovyh volokon i izdelij: monografija / D. D. Dzhigiris, M. F. Mahova. – М. : Teplojenergetik, 2002. – 416 s. – (Serija “Kamennyj vek”).

6. Golovina E. A., Chuguncov D. A. Zamena tradicionnogo materiala kuzova avtomobilja na kompozicionnyj material [Elektronnij resurs]. – Rezhim dostupu : <http://edu.secna.ru/media/f/newmaterial.pdf>.

7. Davydova I. F. Bazal'toplastiki dlja rabot pri povyshennyh temperaturah / I. F. Davydova, N. S. Kавун, E. P. Shvecov // Vse materialy. Jenciklopedicheskij spravochnik, VIAM. – 2012. – №6. – С. 31-38.

8. Arzamascev S. V. Udarostojkij bazal'toplastik na osnove termoplastichnoj poliamidnoj matricy / S. V. zamasev, V. V. Pavlov, S. E. Artemenko // Vestnik Saratovskogo gosudarstvennogo tehničeskogo universiteta. – 2011. – № 2 (53). – Вып. 1. – С. 59-62.

9. Kadykova Ju. A. Bazal'toplastiki na osnove polijetilena i bazal'tovoj vaty / Ju. A. Kadykova, S. E. Artemenko, D. A. Plugin // I Vseros. nach.-tehn. konf. “Stroitel'stvo: materialy, konstrukcii, tehnologii”. – Bratsk, 2009. – С. 93-97.

10. Ohlopko A. A. Razrabotka polimernyh kompozitov na osnove politetraftorjetilena i bazal'tovogo volokna / A. A. Ohlopko, S. V. Vasil'ev, O. V. Gogoleva // Neftegazovoe delo. – 2011. – № 6. – P. 404-410.

11. Perspektivnost' ispol'zovanija bazal'toplastikov dlja gornoj promyšlennosti / P.N. Petrova, M.D. Sokolova, B.N. Zarovnjaev [Elektronnij resurs]. – Rezhim dostupu : [http://www.giab-online.ru/files/Data/2014/09/67\\_Petrova.pdf](http://www.giab-online.ru/files/Data/2014/09/67_Petrova.pdf)

12. Plastics – Polytetrafluoroethylene (PTFE) semi-finished products. Requirements and designation : ISO 13000-2:2005 – [Chynnyj vid 2005-15-11]. – Zheneva : ISO copyright office, 2005. – 16 с. – (Mizhnarodnyj standart).

13. Panshin Ju. A. Ftoroplasty / Ju. A.Panshin, S. G. Malkevich, C. S. Dunaevskaja. – Л. : Himija, 1978. – 232 s.