

## МОДИФІКАЦІЯ СТРУКТУРИ ПОЛІТЕТРАФТОРЕТИЛЕНУ

**Анотація.** В роботі досліджувалися властивості композитів на основі політетрафторетилену модифікованого ультрадисперсним базальтовим волокном і плавкими фторопластами (Ф-4МБ, Ф-50). Результати досліджень показують ефективність даних наповнювачів при вмісті 2-4 %. Виявлені основні труднощі підготовки базальтового фторкомпозиту і сформовані напрямки подальших досліджень.

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

Starchenko S., Domancevich N.

## MODIFICATION OF POLYTETRAFLUOROETHYLENE STRUCTURE

**Summary.** The aim of the research is to explore the quality of using some activators (Ultra-thin basalt fiber (UBF), FEP, PFA) for modification of polytetrafluoroethylene. We have established that the optimal amount of these activators is 2-4%. We have identified the main problems of preparation of these composites. We also have identified further areas of research in the development of new composites (PTFE-UBF-FEP(PFA)).

**Keywords:** polytetrafluoroethylene (PTFE), ultra-thin basalt fiber (UBF), melt-processible fluoroplastics, adhesion, tensile strength, elongation at break

### 1. Вступ

Політетрафторетилен (ПТФЕ, фторопласт-4, ф-4) є унікальним полімером. Він володіє рядом унікальних фізико-механічних властивостей (рекордно низький коефіцієнт тертя, висока термостійкість, неперевершена хімічна стійкість, біосумісність тощо). Попри це, йому притаманні й недоліки (великий коефіцієнт термічного лінійного розширення, холодна текучість під навантаженням, відносно низька твердість, низька зносостійкість тощо). Додавання певних наповнювачів дозволяє суттєво зменшити недоліки матриці (Ф-4) і отримати композити з необхідним комплексом експлуатаційних властивостей [1, с. 64]. Введення наповнювачів в полімерну матрицю забезпечує структурну модифікацію композиту, особливо дисперсних і волокнистих, а в останній час – ультрадисперсних. Волокнисті наповнювачі надають матриці ПТФЕ міцності, жорсткості, термо- і хімічної стійкості. Дисперсні наповнювачі підвищують твердість, зносостійкість, теплопровідність композиційного матеріалу тощо [2, с. 67].

Особливості структури, будови і морфології макромолекул ПТФЕ та наповнювача створюють передумови формування дефектної структури фторкомпозиту, що заважає повній реалізації потенційних можливостей готового матеріалу. В останній час для формування бездефектної структури ПТФЕ на міжмолекулярному і надмолекулярному рівні використовують плавкі фторопласти: Ф-4МБ, ультрадисперсний ПТФЕ (“Формум”) [3, с. 53-55; 4, с. 3-4].

Одним з перспективних волокнистих наповнювачів є базальтове волокно (БВ). За механічними властивостями базальтове волокно займає проміжне місце між скляним і вуглецевим волокном при відносно невисокій вартості. Вихідна сировина для

одержання базальтового волокна у багато разів дешевша, ніж для скляних. 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 має недостатню стійкість до дії лугів і морської води) [5, с. 54-55]. Серйозним недоліком вуглецевих волокон є їх відносно висока гігроскопічність. Ця особливість лімітує використання вуглецевих фторкомпозитів у вузлах деталей машин, призначених для роботи у рідких і газоподібних середовищах [6, с. 3]. Цього недоліку позбавлене БВ, оскільки має низьку гігроскопічність – 1% (скляне волокно – 10-20%) [7, с. 32]. У порівнянні з іншими волокнами БВ є більш екологічним продуктом за рядом ознак: сировина – природний камінь; під час виробництва не використовуються розчинники, барвники чи інші шкідливі речовини; не є канцерогеном та не виділяє небезпечних для людини речовин в повітряному і водному середовищі, не горюче, вибухобезпечне [5, с. 56].

Проведені дослідження з використання БВ у якості наповнювача для полімерної матриці показують ефективність даного наповнювача та конкурентоспроможність самих композитів. У якості матриці використовувалися різні полімери. Особливість використання БВ є те, що вид матриці визначає особливості проведення самого наповнення (кількість наповнювача, його фракційний склад, технологічні особливості підготовки композиції і її переробки тощо).

Опубліковані результати щодо досліджень властивостей базалтопластиків рекомендують наступні вигоди до наповнювача (БВ) в залежності від матриці:

- 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].

Публікацій про використання БВ для наповнення ПТФЕ дуже мало, але вони свідчать про ефективність даного підходу оптимізації властивостей матриці. Дослідження проводяться з використанням 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 %) [10, с. 405]. В наявних публікаціях відсутні публікації про базальтопластики на основі ПТФЕ щодо використання попередньої механічної, термічної, хімічної чи іншої активації ПТФЕ, БВ; технологію подрібнення БВ (на практиці виникають певні складнощі: відділення корольків та пиловидної фракції від подрібненого БВ); оптимальні геометричні розміри БВ (довжина і діаметр) тощо.

Таким чином, наведена інформація свідчить про перспективність цього напрямку досліджень, але наявних фактичних про суть факторів форму-

вання споживних властивостей композиту на основі ПТФЕ і БВ недостатньо, що і зумовлює необхідність проведення досліджень для поглиблення рівня знань про ці композити з метою розширення їх використання.

## 2. Постановка завдання

Ціллю роботи є дослідження впливу ультратонкого базальтового волокна (УБВ) та плавких фторопластів (Ф-4МБ та Ф-50) на властивості ПТФЕ. Представлені результати є проміжними і необхідними для подальшої роботи з розробки трьохкомпонентних матеріалів (ПТФЕ-УБВ-плавкий фторопласт), якими обґрунтовано і ефективно можна буде замінити деякі традиційні фторкомпозити.

## 3. Результати досліджень

Об'єктом дослідження є композиційні матеріали на основі ПТФЕ і БВ та плавких фторопластів.

Предметом досліджень є структурна модифікація ПТФЕ.

Вихідні матеріали і їх коротка характеристика наведені у табл. 1.

З вихідних матеріалів за допомогою сухого змішування у млині МРП-1М були підготовані 19 композицій і один контрольний зразок з чистого ПТФЕ (табл.2).

Зазначені композиції пресувалися у металевій прес-формі (заготовка – втулка: зовнішній діаметр 50мм, внутрішній діаметр 35 мм, висота 50 мм,

Таблиця 1

Характеристика вихідних матеріалів

№ п/п	Вид матеріалу	Коротка характеристика
1	Фторопласт-4, марка «О»	Білий порошок, густина 2,2 г/см <sup>3</sup> , міцність при розриві незагартованого зразка не менше 23 МПа, відносне подовження незагартованого зразка не менше 350 %, термостабільність при (415 ± 5) °С не менше 100 год.
2	УБВ	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 °С; гігроскопічність – 1 %; модуль пружності – 910-1100 МПа (Берестовецький базальт, “MAGMAWOOL”).
3	Фторопласт- 4МБ, марка «П»	Порошок білого кольору, міцність при розриві не менше 20 МПа, термостабільність (втрата маси) при 300 °С не більше 0,25 %, відносне подовження при розриві не менше 300 %.
4	Фторопласт-50, марка «П»	Порошок білого кольору, міцність при розриві не менше 22,5 МПа, термостабільність (300 °С. 3 год.) не більше 0,2 %мас.

Джерело: розроблено авторами

Таблиця 2

Характеристика підготованих композицій

№ композиції	Вид наповнювача	Вміст наповнювача, %	№ композиції	Вид наповнювача	Кількість наповнювача (%)
1	УБВ	0,1	11	Ф-4МБ	2
2	УБВ	0,5	12	Ф-4МБ	3
3	УБВ	1	13	Ф-4МБ	4
4	УБВ	2	14	Ф-4МБ	5
5	УБВ	3	15	Ф-50	1
6	УБВ	4	16	Ф-50	2
7	УБВ	5	17	Ф-50	3
8	УБВ	10	18	Ф-50	4
9	БВ	15	19	Ф-50	5
10	Ф-4МБ	1	20	ПТФЕ	100

Джерело : розроблено авторами

товщина 7,5 мм). Пресування здійснювалося без допресування. Зразки номером 1-9 пресувалися при тиску 600кг/см<sup>2</sup>, 10-20 – 400кг/см<sup>2</sup>, після досягнення цього піку тиску заготовки витримувалися 6 хв., і тиск поступово скидався до нуля, після чого заготовки виймалися з перс-форми.

Відпресовані заготовки запікали за схемою, що показана нижче (рис.1). Після спікання і охолод-

мальні властивості композиції для двокомпонентної системи досягаються при вмісті модифікатора у кількості 2-4 % від маси матриці. Проведені дослідження показують, що при введенні 3% УБВ міцність матриці збільшується на 25,1 %, 2 % Ф-4МБ – на 30%; 4% Ф-50 – на 9% (рис.2).

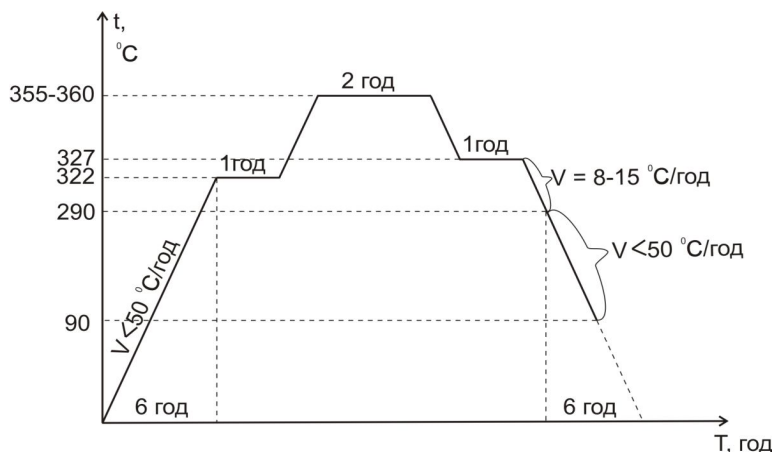


Рис.1. Графік спікання заготовок з ПТФЕ

Джерело: розроблено авторами

ження заготовки були витримані при температурі 23 °С протягом 6 годин [11, с. 2]. З кожної заготовки були отримані дослідні зразки у вигляді кілець.

Оцінюючи механічні властивості композитів, можна зробити попередні висновки про структурну модифікацію ПТФЕ. Для більш точної характеристики змін структури ПТФЕ будуть проведені дослідження за допомогою електронної та зондової скануючої мікроскопії, рентгеноструктурного аналізу, але вже після завершення повного циклу досліджень.

Для оцінювання ефективності модифікації структури композитів на дослідних зразках були визначені показник міцності при розриві і відносне подовження (табл.3). Вимірювані показники визначали в приміщенні при температурі 23 °С [12, с. 2].

Як бачимо, використані підходи до модифікації структури ПТФЕ мають позитивний ефект. Опти-

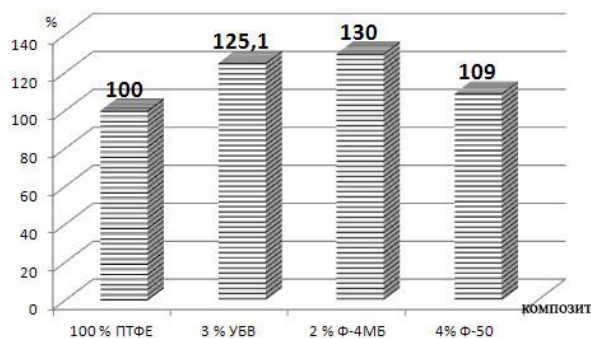


Рис.2. Міцність на розрив композитів по відношенню до чистого ПТФЕ

Джерело: розроблено авторами

Таблиця 3

Властивості дослідних зразків

№ заготовки (№ комп. (табл.2))	Розривне навантаження, МПа	Відносне подовження, %	№ заготовки (№ комп. (табл.2))	Розривне навантаження, МПа	Відносне подовження, %
1	17,2-18,1	240-252	11	24,7-26	240-252
2	12-13	244-256	12	20-21	209-220
3	18,6-19,6	236-248	13	22,7-23,9	240-252
4	20,5-21,6	240-252	14	18,2-19,2	176-185
5	23,8-25,0	249-260	15	21,2-22,3	223-231
6	21,7-22,9	236-248	16	20-21	236-248
7	20,5-21,6	240-252	17	16,3-17	214-225
8	17-18	220-235	18	20,6-22	264-278
9	12-13	180-200	19	18-18,9	264-278
10	20-21	240-250	20	19-20	240-252

Джерело: розроблено авторами

Результати досліджень показують, що оптимальні властивості композиту досягаються при різному вмістові конкретного модифікатора, який є індивідуальним для кожного з них.

#### 4. Висновки

Підсумовуючи проведену роботу, варто відзначити, що УБВ, Ф-4МБ та Ф-50 забезпечують позитивні структурні зміни самої матриці (ПТФЕ). Це підтверджує проведене дослідження механічних властивостей композитів. Для більш повного аналізу модифікації ПТФЕ на вказаних композитах планується визначення трибологічних показників та аналіз мікроструктури. Крім того, здійснені дослідження наштовхнули на деякі проблемні аспекти фторопластових базальтопластиків: необхідність видалення корольків з подрібненого УБВ; підбір і оцінка впливу механічного подрібнення УБВ на формування якісних показників композитів; вибір оптимальної фракції УБВ та відсіювання пилу; аналіз та оцінка можливих способів активації поверхні УБВ тощо.

Ця робота буде продовжена для трикомпонентних сумішей (ПТФЕ-УБВ-плавкий фторопласт). Подальші дослідження будуть направлені на встановлення закономірностей та взаємозв'язків між характеристиками наповнювачів та структурою і властивостями композитів; виявлення впливу активації матриці й наповнювача на властивості кінцевого матеріалу; розробку моделей композитів на основі УБВ, якими економічно ефективно буде замінити традиційні ПТФЕ матеріали тощо.

Варто відзначити, що при наповненні ПТФЕ волокном більше 5 % спостерігається погіршення властивостей композиту. Частинки УБВ є центрами кристалізації композиту. Збільшення кількості наповнювача прискорює процес кристалізації, що спричиняє формування більш дефектної структури (навіть при умові рівномірного розміщення наповнювача в матриці). Цей негативний процес є причиною створення додаткових внутрішніх механічних напруг. Внаслідок цього погіршуються експлуатаційні властивості, в першу чергу, механічні. Тому, при традиційній технології неможливо здійснити ефективно наповнення ПТФЕ за допомогою УБВ при вмісті останнього більше 5 %. Збільшення кількості наповнювача при збереженні характеристик композиту можливе за умови деякої модернізації, в першу чергу, технології підготовки і змішування компонентів.

#### СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Будник А.Ф. Вплив та місце технологічних процесів підготовки наповнювачів і композицій 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.

2. Композиционные материалы на основе политетрафторэтилена. Структурная модификация / [Ю. К. Машков, З. Н. Овчар, В. И. Суриков, Л. Ф. Каллистратов]. – М.: Машиностроение, 2005. – 240 с.

3. Методологические аспекты машиностроительных фторкомпозитов / [В. В. Воропаев, В. И. Кравченко, Г. Б. Юлдашева, Е. И. Эйсымонт, А. А. Скаскевич]. // Материалы Тридцать второй ежегодной международной конференции. – Ялта, 2012. – С. 51-57.

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

5. Головина Е. А. Замена традиционного материала кузова автомобиля на композиционный материал / Головина Е. А., Чугунцов Д. А. [Электронный ресурс]. – Режим доступа : <http://edu.secna.ru/media/f/newmaterial.pdf>

6. Модификационные технологии совершенствования получения углепластиков триботехнического назначения и аспекты внедрения «сухого трения» в поршневых компрессорах / [А. А. Томас, А. Ф. Будник, В. И. Зозуля, О. А. Будник] // Материалы XIII Международной научно-технической конференции «ТЕРВИКОН-2011». – Сумы, 2011. – С. 1-11.

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. 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).

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