

Для успішного рециклінгу фторполімерних відходів вибрано технологічне обладнання, що забезпечує їх подрібнення до певних розмірів фракцій, ефективну активацію інгредієнтів композиції і їх гомогенне суміщення.

Визначена критична концентрація наповнювача з вторинної сировини, яка забезпечує однорідність структури композиту і необхідні експлуатаційні властивості.

Методами апаратного дослідження підтверджено ефективність отримання політетрафторетиленового композиту з наповнювачем з фторполімерної сировини

Ключові слова: фторполімерна сировина, рециклінг, фракційний склад, активаційна технологія, дослідження структури, властивості

Для успешного рециклинга фторполимерных отходов выбрано технологическое оборудование, которое обеспечивает их измельчение до определенных размеров фракций, эффективную активацию ингредиентов композиции и их гомогенное совмещение.

Определена критическая концентрация наполнителя из вторичного сырья, которая обеспечивает однородность структуры композита и необходимые эксплуатационные свойства.

Методами апаратного исследования подтверждена эффективность получения политетрафторэтиленового композита с наполнителем из фторполимерного сырья

Ключевые слова: фторполимерное сырье, рециклинг, фракционный состав, активационная технология, исследования структуры, свойства

ФІЗИКО-ХІМІЧНІ АСПЕКТИ МЕХАНІЧНОЇ АКТИВАЦІЇ ПОЛІТЕТРАФТОРЕТИЛЕНОВОЇ КОМПОЗИЦІЇ ПРИ ОТРИМАННІ ТА РЕЦИКЛІНГУ

А. Ф. Будник

Кандидат технічних наук, доцент*

E-mail: mr.budnik@mail.ru

Х. В. Берладір

Аспірант**

E-mail: berladirkristina@yandex.ua

В. А. Свідерський

Доктор технічних наук, професор**

О. А. Будник

Кандидат технічних наук, доцент

Кафедра неорганічної хімії

Білгородський державний технологічний

університет ім. В. Г. Шухова

вул. Костюкова, д. 46, м. Білгород, Росія, 308012

E-mail: phd.budnyk@gmail.com

П. В. Руденко

Асистент*

E-mail: rudenkof-4@yandex.ua

А. А. Ільїних

Аспірант

Кафедра переробки пластмас та фото-,

нано- і поліграфічних матеріалів

Державний вищий навчальний заклад «Український

державний хіміко-технологічний університет»

пр. Гагаріна, 8, м. Дніпропетровськ, Україна, 49005

E-mail: anna_a_i@mail.ru

*Кафедра прикладного матеріалознавства та ТКМ

Сумський державний університет

вул. Римського-Корсакова, 2, м. Суми, Україна, 40007

**Кафедра хімічної технології композиційних матеріалів

Національний технічний університет України

«Київський політехнічний інститут»

пр. Перемоги, 37, м. Київ, Україна, 03056

1. Вступ

На сьогодні проблема регенерації пластмасових відходів стає дуже актуальною, особливо в зв'язку зі зростаючим дефіцитом первинної полімерної сировини і необхідністю захисту навколишнього середовища. Оскільки потреба в полімерній сировині постійно збільшується, рециклінг амортизованих виробів і відходів процесів отримання та переробки є актуальним і

важливим з господарської, економічної та екологічної точок зору.

Переробка і використання вторинної політетрафторетиленової (ПТФЕ) сировини можлива рециклінгом технологічних відходів і амортизованих виробів, що дозволяє повернути у сферу споживання певну частину матеріалу без значних енергетичних і матеріальних витрат.

Проведені дослідження [1] показали, що для успішного рециклінгу вторинного ПТФЕ необхідно його

подрібнення до певних розмірів (моди) фракцій, ефективне поєднання з первинним ПТФЕ та отримання заготовок методами порошкової металургії.

Обґрунтований вибір параметрів технологічного режиму такого способу отримання ПТФЕ композитів в даний час відсутній, а дослідження в даному напрямку представляються актуальними і своєчасними.

2. Аналіз літературних даних і постановка проблеми

Серед методів модифікування інгредієнтів ПТФЕ композиції найбільш доступним і простим методом є метод модифікування за рахунок механохімічних та термомеханічних процесів при підготовці інгредієнтів композиту.

Аналіз сучасних літературних джерел показує, що інформація про використання вторинних фторполімерів в якості наповнювача для політетрафторетиленових композитів практично відсутня.

Відомості про використання вторинних наповнювачів [2] та механічної модифікації інгредієнтів композиційного матеріалу [3] одиничні та не володіють повнотою інформації.

Великий розмір фракцій та неефективна класифікація частинок вторинної ПТФЕ сировини не дозволяє використовувати її при вторинній переробці і використанні [4–6].

У зв'язку з цим питання про використання модифікованої вторинної фторполімерної сировини в якості наповнювача ПТФЕ композитів потребує пильного розгляду та ефективного рішення.

Тому метою проведених досліджень стало створення науково-обґрунтованих основ переробки вторинної ПТФЕ сировини та ефективного використання її в якості наповнювача ПТФЕ композитів триботехнічного призначення.

Для реалізації цієї мети необхідно:

- вибрати ефективне подрібнює обладнання та обґрунтувати режими його роботи;
- знайти залежність властивостей одержуваного композиту від розмірів (моди) фракцій вторинного наповнювача (з вторинної фторполімерної сировини (ВС));
- визначити його «порогову» концентрацію, що відповідає максимуму фізико-механічних властивостей створюваного ПТФЕ композиту;
- визначити параметри технології суміщення (змішування) інгредієнтів композиції з наповнювачем з ВС.

Реалізації цих завдань сприяло проведення сучасних апаратурних досліджень на всіх етапах робіт.

3. Об'єкти та методи досліджень впливу структури матриці ПТФЕ та наповнювача на властивості ПТФЕ композиту

Об'єктами досліджень були ПТФЕ торгової марки Ф-4 (ГОСТ 10007-80) і вторинна ПТФЕ сировина з відходів композиту СФФС (ТУ У 22.2 - 05408289 - 011:2012).

Зразки композитів отримували вільним спіканням таблетованих заготовок на повітрі при 365 ± 5 °С зі швидкістю нагрівання - охолодження 40 °С /год.

Дослідження впливу технології підготовки інгредієнтів на його міцність та відносне подовження при розтязі проводили на кільцевих зразках (ГОСТ 11262-80) на розривній установці Р-1 (ГОСТ 4651-82).

Основна серія випробувань зразків композитного матеріалу на зношування проведена на машині тертя СМТ-1.

Дослідження фізико-хімічної структури композитів здійснювали методами оптичної, електронної мікроскопії, рентгеноструктурного та термічного аналізу.

Вивчення надмолекулярної структури наповнених систем проводили в растрових електронних мікроскопах РЕММА-102 та MIRA3 TESCAN. Методика підготовки зразка для растрової електронної мікроскопії дозволяла виявити внутрішню надмолекулярну будову зразка за допомогою виготовлення низькотемпературного крихкого відколу.

Рентгендифракційні дослідження структури матеріалу виконані на автоматизованому дифрактометрі ДРОН-4-07. Система автоматизації ДРОН-4-07 заснована на мікропроцесорному контролері, який забезпечує управління гоніометром ГУР-9 і передачу даних у цифровому вигляді на ПК.

При зйомці використовувалося випромінювання $\text{CuK}\alpha$ (довжина хвилі 0,154 нм), фокусування по Бреґу-Брентано θ - 2θ (2θ – брегівський кут). Значення струму і напруги на рентгенівській трубці становили 20 мА і 40 кВ. Зйомка зразків проводилася в режимі покрової реєстрації (експозиція – 3 с), діапазон кутів 2θ від 16° до 20° .

Термографічні дослідження зразків композитів на основі ПТФЕ проводили на дериватографі Q-1500 при температурах від кімнатної до температури, яка вище температури плавлення кристалітів на 60–70 К (приблизно до 700 К), в режимі лінійного нагрівання на повітрі зі швидкістю 5–10 К/хв. або охолодження зразків разом з піччю зі швидкістю приблизно 5 К/хв.

Структурні зміни в зразках вивчали методами оптичної спектроскопії, диференційно-термічного аналізу.

Обробку експериментальних даних здійснювали методами математичної статистики, оптимізацію складів – методами математичного планування експерименту.

4. Результати досліджень залежності структури наповнювача та властивостей ПТФЕ композиту від технології подрібнення фторполімерної сировини

Для подрібнення вторинної ПТФЕ сировини використовувалася подова дробарка МРП-1М з числом обертів робочих органів 7000 хв^{-1} . У ході проведених досліджень визначалася залежність розмірів фракції подрібненого продукту від технологічних режимів роботи подрібнювача.

Визначено, що оптимальним за енерговитратами і результатом, який досягається, є режим отримання наповнювача (подрібнення ВС) з числом обертів робочих органів подрібнювача $n = 7000 \text{ хв}^{-1}$ протягом 15 хвилин. Розмір моди фракції ВС при цьому – 175 мкм. Структура наповнювача залежно від ступеня подрібнення вторинної фторполімерної сировини представлена на рис. 1.

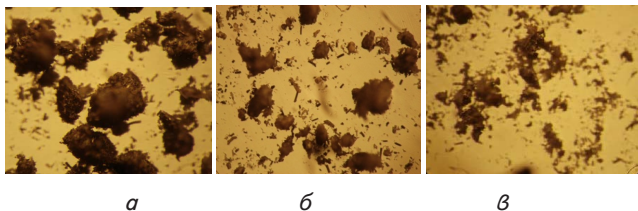


Рис. 1. Структура наповнювача залежно від ступеня подрібнення вторинної фторполімерної сировини протягом 15 хвилин: а – $n = 5000 \text{ хв}^{-1}$, б – $n = 7000 \text{ хв}^{-1}$, в – $n = 9000 \text{ хв}^{-1} (\times 100)$

З аналізу представлених на рис. 1 мікрофотографій слідує, що елементи наповнювача, отримані при першому режимі подрібнення (а), мають досить великі однотипні розміри і форму; при другому (б) – розміри в 2 рази менше і форма частинок розвинена, що сприяє адгезії полімеру з наповнювачем. Крім того, є значна кількість зруйнованого вуглеволокна (ВВ), яке може виступати самостійним наповнювачем і армувати матрицю. Розподіл і структура вторинного наповнювача на фрагменті (в) ще більш досконалі з точки зору адгезійної активності наповнювача, але отримання таких розмірів наповнювача дуже енерговитратно.

Фізико-механічні властивості ПТФЕ композиту з таким наповнювачем всього лише на 10 % нижче, ніж у серійного композиту. Однак зносні (триботехнічні) характеристики істотно (на 25 %) нижче, ніж у композиту з первинним наповнювачем.

Для підвищення експлуатаційних властивостей створюваних на основі ПТФЕ композитів з наповнювачем з ВС, спираючись на досвід попередніх досліджень [7], проведені дослідження двостадійної схеми отримання ПТФЕ композиту. На першій стадії технологічного процесу готувалася «маткова суміш» із співвідношенням ПТФЕ:ВС = 1:1, яка піддавалася інтенсивній механічній активації в дробарці МРП-1П при числі обертів 7000 хв^{-1} протягом 5 хв., та потім змішувалася з рецептурною кількістю ПТФЕ (1:4). Фізико-механічні властивості такого композиту на 5–8 % нижче серійного, а зносостійкість нижче первинного серійного композиту на 8–10 %.

5. Визначення критичної концентрації наповнювача в складі політетрафторетиленового композиту

Одним із принципових питань у визначенні залежності "структура – властивості композиційного матеріалу" є вплив просторового розподілу частинок на механічні та триботехнічні характеристики композиту. Первісна структура композитного матеріалу закладається на стадії змішування компонентів композиції. При цьому необхідно враховувати, що процес змішування не тільки впливає на розподіл компонентів композиції в об'ємі, а й призводить до зміни структури полімерної матриці, структури наповнювача і рівня взаємодії між ними [8].

Основними факторами, що впливають на процес формування структури матеріалу і його властивостей при сухому змішуванні ПТФЕ і ВВ наповнювача, є:

- механіко-фізичні властивості і масове співвідношення вихідних компонентів суміші;
- тип і технічна характеристика змішувального обладнання (швидкість обертання робочих органів змішувача, форма робочих органів, ступінь завантаження змішувальної камери, потужність приводу);
- час змішування композиції;
- технологія введення компонентів суміші в змішувальний апарат;
- вплив на компоненти композиції в процесі змішування температури, тиску або розрідження.

Процес сухого змішування ПТФЕ і ВВ наповнювача здійснюється в результаті дії зовнішніх сил (напруг зсуву, що виникають внаслідок існування відносного руху полімер-частинка).

В результаті процесу змішування відбуваються структурні зміни компонентів композиції і суміші в цілому на макро- (частки компонентів суміші) і мікро- (молекулярна будова інгредієнтів) рівні.

Технологічний процес суміщення матриці ПТФЕ і наповнювача з ВС полягав у змішуванні в лопатевому змішувачі МРП-1 навісок інгредієнтів 4:1 (по масі). Отриману композицію пресували в заготовку під тиском 70 МПа і спікали у вільному стані при температурі $365 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$. Кількість наповнювача варіювалася від 5 до 50 % (мас.). Випробування зразків проводилися за стандартною методикою. Кількість зразків на один дослід – 5. Результати досліджень представлені на рис. 2.

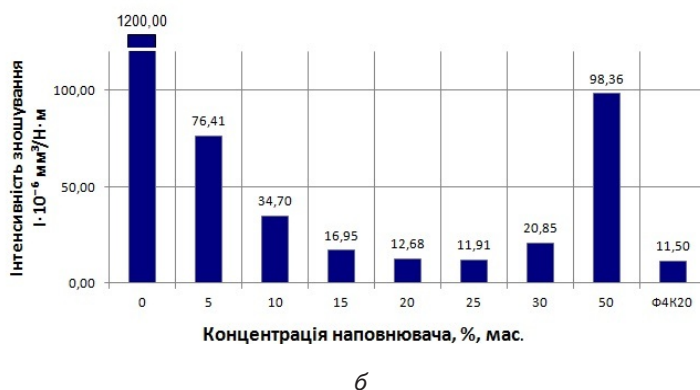
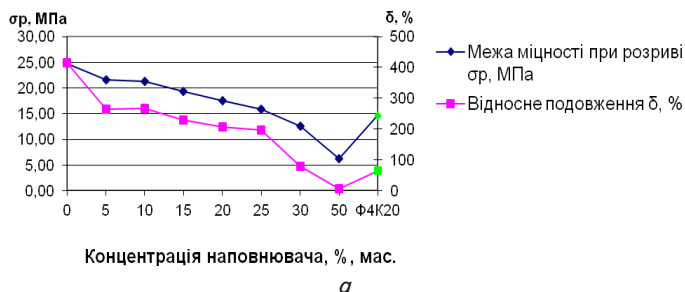


Рис. 2. Залежність фізико-механічних та триботехнічних характеристик від концентрації наповнювача (ВС): а – міцності σ_r і відносного подовження δ при розриві; б – інтенсивності зношування I

На етапі експериментальних досліджень вивчено вплив на механічні та триботехнічні властивості композиту зміни кількості, що вводиться в первинну композицію підготовленого подрібненням ВС. У всіх експериментах використаний відсів ВС менше 175 мкм.

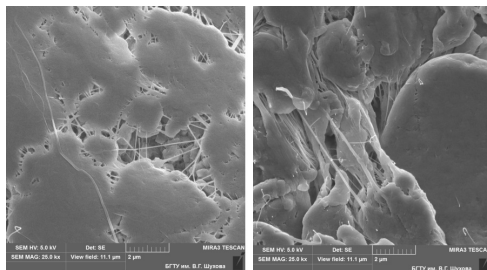
Визначено, що найбільш ефективним (із врахуванням зносних характеристик) є наповнення ПТФЕ 10–25 % (мас.) наповнювачем з фторполімерної сировини (ВС).

6. Технологія підготовки матриці, наповнювача з вторинної фторполімерної сировини і ПТФЕ композиції

Попередню механічну активацію матриці ПТФЕ проводили на експериментальному змішувачі, виготовленому на базі дробарки МРП-2 з частотою обертання робочих органів 9000 хв⁻¹. Загальний час активації склав 5 хв. (з позмінним режимом роботи через 1 хвилину).

Контрольний зразок отриманий за стандартною технологією переробки ПТФЕ в виробі (тиск пресування P=400 кг/см², температура спікання T = 365±5 °C).

Фізико-механічні властивості активованого ПТФЕ в 2 рази вище, ніж неактивованого. По всій ймовірності, це пов'язано зі зміною структурованості ПТФЕ і утворенням активних радикальних осколків (рис. 3).



a *б*

Рис. 3. Мікрофотографії структури ПТФЕ з однієї партії: *a* – неактивованого; *б* - активованого

Змішування проводили за такою технологічною схемою:

- активація навіски ВС в дробарці МРП-2 (n=7000 хв⁻¹, τ=1 хв.);
- введення попередньо активованого ПТФЕ з ВС (1:1 по масі) і спільне змішування (n=7000 хв⁻¹, τ=1 хв.);
- введення решти рецептурної кількості ПТФЕ і спільне змішування (n = 7000 хв⁻¹, τ = 1 хв.).

Після змішування з отриманих композицій були виготовлені зразки у вигляді втулок (Ø45×Ø35×50 мм) за стандартною технологією (тиск пресування P = 600 кг/см², температура спікання T = 365 ± 5 °C).

З втулок виготовляли зразки згідно ГОСТ 12015-66 і ГОСТ 12019-66 для визначення фізико-механічних та триботехнічних властивостей отриманого матеріалу.

Результати випробувань фізико-механічних властивостей отриманих композитів наведені в табл. 1.

Таблиця 1

Деформаційно-міцнісні та триботехнічні характеристики композитів на основі ПТФЕ та наповнювача з вторинної полімерної сировини

Матеріал	Щільність матеріалу ρ, г/см ³	Міцність при розриві σ _p , МПа	Відносне подовження при розриві δ _p , %	Інтенсивність зношування, I·10 ⁻⁶ , мм ³ /Н·м
ПТФЕ	2,20	24,8	415	1200
ПТФЕ+5 % ВС	2,15	21,55	265	76,41
ПТФЕ+10 % ВС	2,14	21,23	267	34,7
ПТФЕ+15 % ВС	2,15	19,35	230	16,95
ПТФЕ+20 % ВС	2,14	17,5	196	12,68
ПТФЕ+25 % ВС	2,16	18,9	108	11,91
ПТФЕ+30 % ВС	2,14	12,6	80	20,85
ПТФЕ+50 % ВС	2,14	6,3	6	98,36
Ф4К20 (контроль)	2,0	14,60	65	11,50

Середній розмір фракції ВС – 175 мкм.

Таким чином, оптимальним є наповнення 25 % (мас.) ВС в складі ПТФЕ композиту. Межа міцності при розриві матеріалу при цьому - 18,9 МПа, відносне подовження – 208 %, інтенсивність зношування – 11,91·10⁻⁶ мм³/Н·м, що достатньо близько до показників властивостей композиту з первинним наповнювачем у вигляді вуглецевого волокна (ВВ) та вище показників композиту з наповнювачем з коксу (Ф4К20).

Невисокі показники властивостей ПТФЕ композиту з кількістю наповнювача (ВС) менше 25 % (мас.) і з наповненням більше цієї концентрації пояснюються відсутністю кластера армуючого наповнювача при малих значеннях і розпушуванням об'єму композиту при великих об'ємах наповнення.

Таким чином, 25 % (мас.) вміст наповнювача з ВС визначено і прийнято як критична концентрація наповнювача (ККН) в проведеній серії дослідів, при якій експлуатаційні властивості створюваного композиту максимальні.

7. Механічна активація інгредієнтів композиції та її вплив на фізико-хімічні та експлуатаційні властивості композиту

Раніше проведені дослідження [8] показали, що механічна активація як окремо матриці ПТФЕ, наповнювачів, так і композиції в цілому призводить до істотного (на 10–25 %) підвищення фізико-механічних характеристик ПТФЕ композиту.

У процесі змішування енергія, що передається змішувальним органом матеріалу при ударній дії, витрачається не тільки на перерозподіл компонентів суміші, а й на збільшення питомої поверхні (диспергування матеріалу), а ще більшою мірою на збільшення внутрішньої енергії компонентів суміші.

У залежності від часу впливу і імпульсу в процесі змішування за рахунок енергії пружного деформування в поверхневих шарах матеріалу виникають активні нерівноважні порушені стани, зумовлені коливанням атомів, електронним збудженням і іонізацією, дефор-

муванням зв'язків і валентних кутів, а також процесами міграції структурних елементів і масопереносу. Даний процес є механоактивацією матеріалу [9].

Механоактивація застосовується для зміни реакційної здатності твердих тіл, під якими розуміють прискорення або підвищення ефективності хімічних або фізичних процесів, і є найбільш важливою стадією механохімічних процесів. Прийнято вважати, що при механічній активації, на відміну від механодеструкції і механосинтезу, механічні сили не ініціюють хімічні реакції, а тільки знижують енергію активації відповідно до витрат механічної енергії.

Ці явища призводять до утворення на поверхні частинок некомпенсованих валентностей, сприяють взаємодії частинок наповнювача з різними речовинами, ініціювання реакції полімеризації мономерів або утворення хімічного зв'язку з полімерними радикалами.

При підготовці композиції методами сухого змішування одночасно з процесами активації наповнювача протікає механохімічне руйнування макромолекул політетрафторетилену з утворенням радикальних осколків [10]. Наявність, з одного боку, активної поверхні частинки наповнювача, а з іншого - вільного радикала макромолекули ПТФЕ може ініціювати реакцію щеплення полімеру до наповнювача. Хоча такі реакції з утворенням хімічних зв'язків між полімером і поверхнею наповнювача протікають тільки по активних центрах і носять імовірнісний характер, проте їх внесок у зміцнення композиційного матеріалу дуже істотний.

Вплив зовнішніх сил на ненаповнений ПТФЕ призводить до підвищення параметрів його деформаційно-міцнісних характеристик (міцності при розриві на 120 %, міцності при стисненні на 84 %, відносного подовження при розриві на 300 %) при збереженні високих триботехнічних показників. Це, очевидно, пов'язано із зменшенням ступеня кристалічності, утворенням нових реакційних центрів і збільшенням поверхневої енергії окремих фрагментів макромолекул в результаті дії пружних і пластичних деформацій. При подальшій кристалізації полімеру, активовані фрагменти ПТФЕ формують структуру зі знизеним ступенем кристалічності. Встановлено, що оптимальним часом активації порошок ПТФЕ є 5 хв. при числі обертів $n = 7000 \text{ хв}^{-1}$.

Активовану полімерну матрицю використовували для отримання полімерів триботехнічного призначення в композитах Ф4ВС25 (ПТФЕ – 75 % (мас.), ВС – 25 % (мас.)).

Поєднання механоактивованих частинок ПТФЕ і ВС при отриманні композиції призводить до підвищення її зносостійкості в 2,0 рази у порівнянні з аналогом Ф4К20, що промислово випускається, і 900 разів з вихідним полімером.

При спільному активуванні частинки дисперсного ВС, розподілені в полімерній матриці, в меншій мірі схильні до агломерування. Це також призводить до трансформування надмолекулярної структури матриці ПТФЕ зі збільшенням ступеня кристалічності. Збільшення поверхневої енергії як частинок ПТФЕ, так і наповнювача, яке відбувається при їх активації, супроводжується підвищенням адгезії частинок ВС до полімеру. Це призводить при подальшій кристалізації зв'язуючого до утворення структури з відносно високою щільністю упаковок структурних елементів і їх впорядкованістю, що сприяє зносостійкості композиту.

Ці структурні перетворення відіграють важливу роль у механізмах формування композиту, оскільки надмолекулярна структура змінюється не тільки в міжфазних областях, а й у всьому об'ємі зв'язуючого, змінюючи властивості композиційного матеріалу [11].

Відомо, що надмолекулярна структура ПТФЕ характеризується як ламелярна з високим ступенем кристалічності. Введення в ПТФЕ частинок наповнювача з ВС призводить до трансформування надмолекулярної структури зв'язуючого. Основними елементами структури композитів стають різноманітні за формою і розмірами надмолекулярні утворення, які в ненаповненому стані не спостерігаються. У високонаповнених композитах відзначена поява пухко упакованих областей з наявністю пор, що веде до зменшення ступеня кристалічності. Частинки наповнювача в таких композитах розподілені в матриці рівномірно і концентруються, в основному, в неупорядкованих областях полімеру. Спостерігається трансформація ламелярної структури ПТФЕ в сферолітну (рис. 4).

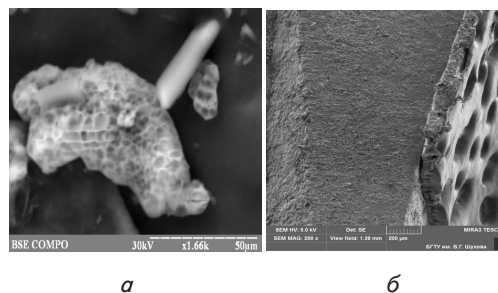


Рис. 4. Мікрофотографія структури ПТФЕ з наповнювачем з фторполімерного вторинної сировини:
а – $\times 1660$; б – $\times 900$

Для цих складів композитів характерні підвищені триботехнічні характеристики: зносостійкість підвищилася більш ніж в 2 рази.

Проведено термодинамічні дослідження композитів, які характеризуються кращими параметрами деформаційно-міцнісних та триботехнічних характеристик. Ентальпія плавлення $\Delta H_{пл}$ композитного матеріалу, що визначається за допомогою ДСК (система «низькотемпературний полімер – високотемпературний наповнювач») відповідає тепловому ефекту змочування поверхні наповнювача розплавом полімеру.

Деформаційно-міцнісні властивості полімерних матеріалів пов'язані зі швидкістю деформування, або швидкістю підведення зовнішньої енергії [12]. Очевидно, що подібний зв'язок має існувати і щодо теплових характеристик ПТФЕ. Виходячи з цих передумов, в роботі досліджено термодинамічні характеристики розроблених композитів методами ДСК (табл. 2).

Виявлено, що температури плавлення і кристалізації композитів з наповненням більше 5 % мають незначні відмінності.

Зменшення значення ентропії композиту із зростанням вмісту вторинного наповнювача пов'язано з переходом більшого числа макромолекул в граничні шари, в яких їх рухливість і ступінь орієнтації зменшується, що сприяє кристалізації, а також формуванню більш впорядкованої структури композиту при введенні в ПТФЕ наповнювача з ВС.

Таблиця 2

Термодинамічні характеристики композитів з різним ступенем наповнення ВС

Матеріал	ПТФЕ	ПТФЕ +5 % ВС	ПТФЕ +10 % ВС	ПТФЕ +20 % ВС	ПТФЕ +25 % ВС	ПТФЕ +30 % ВС
T _{пл} , К	611,1	609,2	609,5	609,6	609,9	609,4
T _{кр} , К	585,8	586,2	586,3	586,3	586,5	586,5
ΔS _{пл} , Дж/моль·К	95,46	73,62	53,36	46,67	40,38	45,36

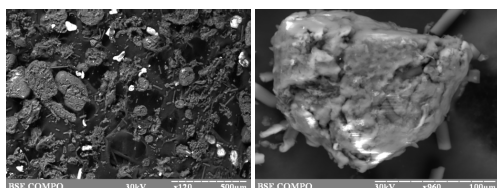
Введення ВС в ПТФЕ призводить до інтенсифікації процесів кристалізації, що пов'язано зі зниженням енергетичного бар'єру зародкоутворення. Збільшення вмісту наповнювача супроводжується зниженням термодинамічних показників композиту. Це може бути пов'язано зі збільшенням в'язкості полімеру, що перешкоджає утворенню адсорбованих ділянок сегментів макромолекули і первинних зародків кристалізації.

Значення термодинамічних показників мають екстремуми в одній і тій же області концентрації наповнювача, що може свідчити про істотний внесок ентальпії взаємодії в граничних областях "полімер – наповнювач" в загальний процес кристалізації зв'язуючого в присутності фторполімерного наповнювача з ВС і попередньо активованого ПТФЕ. Ентальпія взаємодії наповнювача з полімером характеризує вплив енергетичного стану поверхні частинки наповнювача на адгезію до полімерного зв'язуючого.

Перевищення оптимальної концентрації ВС призводить до підвищення як ентальпії плавлення, так і кристалізації. Наслідком цього є уповільнення процесу кристалізації. Максимальному значенню ентальпії в композиті відповідає підвищена взаємодія на міжфазних межах.

8. Електронно-мікроскопічні дослідження структури політетрафторетилену композитів з наповнювачем із вторинної сировини

Електронно-мікроскопічні дослідження ВС та отриманих композицій на основі ПТФЕ та ВС проводили на електронних мікроскопах PEMMA-102 та MIRA3 TESCAN.



а б

Рис. 5. Мікροфотографії розсіву подрібненого ВС: а – загальний вигляд здрібнених часток; б – морфологія поверхні частинок наповнювача з фторполімерної сировини

Як видно з електронних фотографій (рис. 5), морфологія поверхні частинок ВС являє собою пухку шорстку поверхню. Поверхнева розгалуженість по-

верхні частки ВС позитивно впливає на взаємодію ВС з матрицею ПТФЕ при отриманні композиту і, посилюючи адгезійний зв'язок ПТФЕ – ВС, підвищує його механічні та триботехнічні властивості.

Мікροфотографії композиту з активованим ПТФЕ та активованим наповнювачем з ВС (рис. 6) показують, що структура матеріалу однорідна, частинки наповнювача з ВС міцно зв'язані з матричним ПТФЕ. Це позитивно позначається на зростанні фізико-механічних характеристик композиту та рості показників зносостійкості.

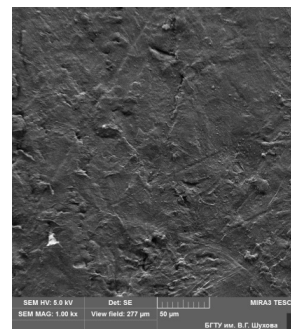


Рис. 6. Мікροфотографія структури ПТФЕ композиту з активованими інгредієнтами

Дослідження композиту ПТФЕ – ВС рентгенографічними методами

Рентгендифракційні дослідження структури матеріалу виконані на автоматизованому дифрактометрі ДРОН-4-07.

Експериментальні результати передавалися безпосередньо в програмний пакет підтримки експерименту DifWin-1 (ТОВ «Еталон ПТЦ», Росія) для попередньої обробки.

Результати досліджень представлені в табл. 3 та на рис. 7.

Наповнювач з ВС сприяє зміні надмолекулярної структури ПТФЕ в процесі кристалізації. Зареєстрована трансформація ламелярної структури вихідного ПТФЕ в сферолітну. Відзначається також розгортання фібрил в місцях контакту з наповнювачем через локальну дифузію не тільки сегментів макромолекул, але і їх агрегатів.

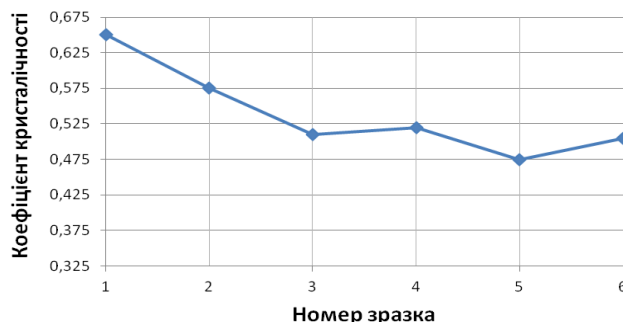


Рис. 7. Рентгенівський ступінь кристалічності системи ПТФЕ-ВС

Триботехнічні характеристики ПТФЕ, наповненого ВС, представлені в табл. 4.

Таблиця 3

Рентгеноструктурний аналіз матеріалів

Зразки		Розмір кристалітів в площині (1 0 0), нм	Параметри елементарної комірки a=b, нм	Параметр комірки c, нм
№ п/п	Склад			
1	ПТФЕ	29	0,566	0,972
2	ПТФЕ+ВС 5 %	24	0,568	0,946
3	ПТФЕ+ВС 10 %	30	0,567	0,943
4	ПТФЕ+ВС 20 %	26	0,566	0,937
5	ПТФЕ+ВС 25 %	31	0,566	0,932
6	ПТФЕ+ВС 30 %	27	0,567	0,940

Встановлено, що введення ВС в ПТФЕ істотно підвищує його зносостійкість. При введенні 1–2 % наповнювача ВС зносостійкість ПКМ змінюється незначно, а при 5 % ВС вона зростає в 12 разів у порівнянні з вихідним полімером. Композит, що містить 10–15 % ВС, має зносостійкість в 300–600 разів більшу, а що містить 20–25 % ВС – в 800–900 разів більшу, ніж вихідний полімер.

Таблиця 4

Триботехнічні характеристики ПТФЕ, наповненого ВС

Матеріал	Інтенсивність зношування $I_g \cdot 10^{-6}$, мм ³ /Н·м	Коефіцієнт тертя f
ПТФЕ	1110,3	0,04
Ф4К20	11,5	0,22
ПТФЕ+5 % ВС	76,41	0,07
ПТФЕ+10 % ВС	34,7	0,08
ПТФЕ+15 % ВС	16,95	0,09
ПТФЕ+20 % ВС	12,68	0,10
ПТФЕ+25 % ВС	11,91	0,10

9. Висновки

1. Визначено, що оптимальним за енерговитратами і результатом, який досягається, є режим отримання наповнювача (подрібнення ВС) в подрібнювачі МРП-1М з числом обертів робочих органів 7000 хв⁻¹ протягом 15 хвилин. Розмір моди фракції ВС при цьому – 175 мкм.

2. Встановлено, що найкращі фізико-механічні властивості має композит з розміром моди фракції наповнювача з ВС 175 мкм.

3. Знайдена критична «порогова» концентрація наповнювача з ВС, яка становить 25 %, міцність при розриві композиту при цьому $\sigma_p=18,9$ МПа, міцність при стисненні $\sigma_{ст}=21$ МПа, відносне подовження $\delta=108$ %, інтенсивність зношування $I=11,91 \cdot 10^{-6}$ мм³/Н·м., що вище аналогічних показників серійного композиту Ф4К20.

4. Виявлено ефективність поетапного суміщення ПТФЕ і наповнювача з ВС в співвідношенні 1:1 при числі обертів дробарки 7000 хв⁻¹ протягом 5 хв., і наступного суміщення «маткової» суміші з рецептурною кількістю ПТФЕ (1:4) протягом 5 хв.

5. Такі експлуатаційні характеристики композиту забезпечують збільшення ресурсу роботи ущільнювальних вузлів компресора 4ГМ 16-10/200 в 1,5 рази.

Література

- Будник, А. Ф. Использование вторичных композиционных материалов для получения новых полимерных композитов [Текст] / А. Ф. Будник, С. И. Колесников, В. А. Калинин // III Межотраслевое совещание по проблеме «Использование отходов производства и потребления полимерных материалов в народном хозяйстве». - Харьков, 1988. - С. 16.
- Кадыкова, Ю. А. Базальтопластики на основе базальтовой ваты [Текст] / Ю. А. Кадыкова, О. В. Егорова, С. В. Улегин и др. // Международная научная конференция «Теоретические и практические научные инновации». – Краков, 2013. – С. 78-80.
- Grakovich, P. N. Plasma-Chemied modification of carbon fibers as an efficient method of regulation properties of PT-FE-based composite materials [Текст] / P. N. Grakovich, V. A. Shelestova // Science in China. Mathematics, Physics, Astronomy. – 2001. – Ser. A. – V. 44. – P. 292–296.
- Tanaka, K. Effect of various fillers on the friction and wear of polytetrafluoroethylene bases on composites [Текст] / K. Tanaka, S. Kawakami // Wear. – 1982. – V.79, № 2. – P. 221-234.
- Пархомчук, Ж. В. Возможность использования вторичного измельченного углепластика при формировании углефторопластового композитного материала [Текст] / Ж. В. Пархомчук, П. В. Руденко // Матеріали VI міжнародної науково-технічної Web – конференції «Композиційні матеріали». – Київ, 2012. – С. 153-154.
- Берладир, К. В. Использование вальцевания в технологическом процессе измельчения вторичного углепластика [Текст] / К. В. Берладир, П. В. Руденко // Матеріали VI міжнародної науково-технічної Web – конференції «Композиційні матеріали». – Київ, 2012. – С. 155-156.
- Ahmed, S. Review of theories for polymer composites reinforced with powder-filler [Текст] / S. Ahmed, P. R. Jones // J. Mater. Sci. – 1990. - № 12. – P. 4933-4942.
- Берладир, К. В. Физическая модификация фторопласта-4 с целью повышения триботехнических свойств композитов на его основе [Текст] / К. В. Берладир, В. А. Свицерский // VI Міжнародна науково-технічна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених «Хімія та сучасні технології». – Днепропетровск, 2013. – С. 150-151.
- Аввакумов, Е. Г. Механические методы активации химических процессов [Текст] / Е. Г. Аввакумов. – 2-е изд., перераб. и доп. – Новосибирск : Наука, 1986. – 297 с.
- Bahadur, S. The action of fillers in the modification of the tribological behavior of polymers [Текст] / S. Bahadur, D. Gong // Wear. – 1992. – V. 158. – P. 41-59.
- Seymour, R. B. Fillers for polymers [Текст] / R. B. Seymour // Pop. Plast. – 1982. - V. 27, № 5. – P. 16-19.
- Bahadur, S. Formulation of the model for optimal proportion of filler in polymer for abrasive wear resistance [Текст] / S. Bahadur, D. Gong // Wear. – 1992. – V. 157. – P. 229-243.