

*Будник О. А., канд. тех. наук, доц.
Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова
Свидерский В. А., д-р тех. наук, проф.,
Берладир К. В., аспирантка,
Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт»
Будник А. Ф., канд. тех. наук, доц.,
Руденко П. В., асс.,
Ильиных А. А., аспирант
Сумский государственный университет, Украина*

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ РЕЦИКЛИНГА ВТОРИЧНОГО ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНОВОГО СЫРЬЯ

phd.budnyk@gmail.com

Показано, что для успешного рециклинга фторполимерных отходов необходимо обеспечить их измельчение до определенных размеров (моды) фракций, обеспечить эффективную активацию ингредиентов создаваемой композиции и их гомогенное совмещение.

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

Методами аппаратного исследования подтверждена эффективность технологии получения ПТФЭ композита с наполнителем из фторполимерного сырья.

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

Введение

Переработка и использование вторичного ПТФЭ сырья (ВС) возможно рециклингом технологических отходов и амортизованных изделий, что позволяет вернуть в сферу потребления определенную часть материала без значительных энергетических и материальных затрат.

Проведенные исследования [1] показали, что для успешного рециклинга вторичного ПТФЭ необходимо его измельчение до определенных размеров (моды) фракций, эффективное совмещение с первичным ПТФЭ и получение заготовок методами порошковой металлургии [2, 4].

Обоснованный выбор параметров технологического режима такого способа получения ПТФЭ композитов (ПКМ) в настоящее время отсутствует.

Поэтому, исследования в данном направлении представляются актуальными и своевременными.

Цель и задачи исследований

Большой размер фракций и плохая классификация частиц измельченного вторичного ПТФЭ сырья не позволяет эффективно использовать его при вторичной переработке и использовании.

Поэтому целью проведенных исследований явилось создание научно-обоснованных основ переработки вторичного ПТФЭ сырья и эффективное использование его в качестве наполнителя ПТФЭ композитов триботехнического назначения. Для реализации этой цели необходимо

было выбрать эффективное измельчающее оборудование и обосновать режимы его работы; найти зависимость свойств получаемого композита от размеров (моды) фракций вторичного наполнителя (из вторичного фторполимерного сырья); определить его «пороговую» концентрацию, соответствующую максимуму физико-механических свойств создаваемого ПТФЭ композита.

Реализации этих задач в значительной мере способствовало проведение современных аппаратных исследований на всех этапах работ.

Объекты и методы исследований

Объектами исследований являлись ПТФЭ торговой марки Ф-4-ПН (ГОСТ 10007) и вторичное ПТФЭ сырье из отходов композита CFFC (ТУ У 22.2 – 05408289 – 011:2012).

Образцы композитов получали свободным спеканием таблетированных заготовок.

Исследования физико-химической структуры композитов осуществляли методами оптической, электронной микроскопии, рентгеноструктурного, термического анализа.

Изучение надмолекулярной структуры наполненных систем проводили в растровом электронном микроскопе РЭММА-102. Методика подготовки образца для растровой электронной микроскопии позволяла выявить внутреннее надмолекулярное строение образца посредством изготовления низкотемпературного хрупкого скола.

Рентгендифракционные исследования структуры материала выполнены на автомати-

зированной дифрактометре ДРОН-4-07. Система автоматизации ДРОН-4-07 обеспечивает передачу данных в цифровом виде на ПК.

Термографические исследования образцов композитов на основе ПТФЭ проводили на дериватографе Q-1500 в режиме линейного нагрева на воздухе со скоростью 5-10 К/мин.

Обработку экспериментальных данных осуществляли методами математической статистики, оптимизацию составов – с применением методов математического планирования эксперимента.

Содержание и обсуждение результатов исследований

Для измельчения вторичного ПТФЭ сырья использовалась подовая дробилка МРП-1М с

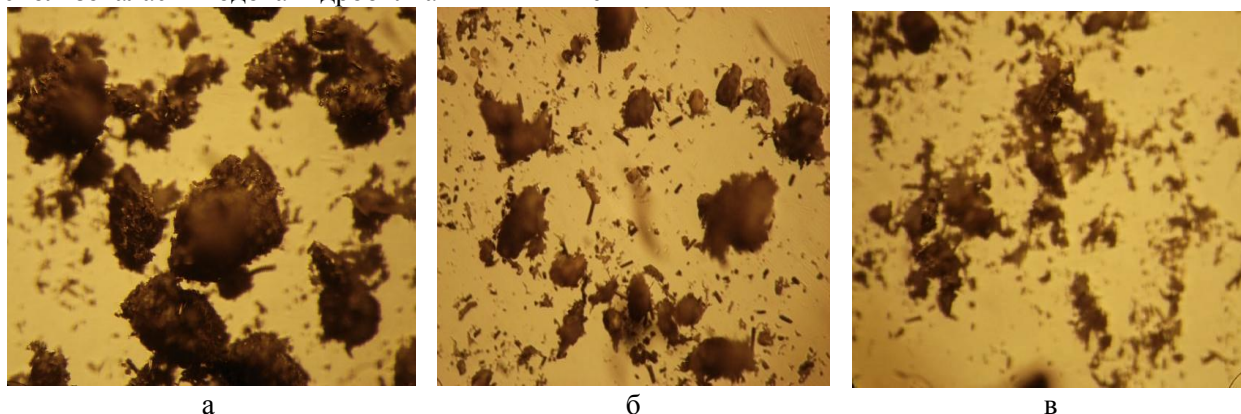


Рис. 1. Структура наполнителя в зависимости от степени измельчения вторичного фторполимерного сырья на протяжении 15 минут при числе оборотов: а) $n=5000 \text{ мин}^{-1}$; б) $n=7000 \text{ мин}^{-1}$; в) $n=9000 \text{ мин}^{-1}$ ($\times 100$)

Из анализа представленных микрофотографий следует, что элементы наполнителя, полученные при первом режиме измельчения (а), имеют довольно крупные однотипные размеры и форму; при втором (б) – размеры в 2 раза меньше и форма частиц развитая, способствующая адгезии полимера с наполнителем. Кроме того, имеется значительное количество разрушенного углеволокна (УВ), которое может выступать самостоятельным наполнителем и армировать матрицу. Распределение и структура вторичного наполнителя на фрагменте (в) еще более совершенны с точки зрения адгезионной активности наполнителя, но получение наполнителя таких размеров очень энергозатратно.

Физико-механические свойства ПТФЭ композита с наполнителем из фрагмента (б) всего лишь на 10% ниже, чем у серийного композита. Однако износные (триботехнические) характеристики существенно (на 25%) ниже, чем у композита с первичным наполнителем.

Для повышения эксплуатационных свойств создаваемых на основе ПТФЭ композитов с наполнителем из ВС, опираясь на опыт предыдущих исследований [3], проведены исследования двостадийной схемы получения ПТФЭ ком-

числом оборотов рабочих органов 7000 мин^{-1} . В ходе проведенных исследований определялась зависимость размеров фракции измельченного продукта от технологических режимов работы измельчителя.

Определено, что оптимальным по энергозатратам и достигаемому результату является режим получения наполнителя (измельчения ВС) с числом оборотов рабочих органов измельчителя $n=7000 \text{ мин}^{-1}$ на протяжении 15 минут. Размер моды фракции ВС при этом – 175 мкм. Структура наполнителя и степень измельчения вторичного фторполимерного сырья в зависимости от числа оборотов измельчителя представлена на рисунке 1.

позита. На первой стадии технологического процесса готовилась «маточная смесь» с соотношением ПТФЭ:ВС = 1:1, которая подвергалась интенсивной механической активации в мельнице МРП-1М при числе оборотов 7000 мин^{-1} на протяжении 5 мин. Полученный наполнитель вводился в рецептурное количество ПТФЭ.

Технология подготовки компонентов ПТФЭ композиции.

Определение критической концентрации наполнителя в составе ПТФЭ композита

На этапе экспериментальных исследований изучено влияние на механические и триботехнические свойства композита изменение количества вводимого в ПТФЭ композицию подготовленного измельчением ВС.

Технологический процесс совмещения матрицы ПТФЭ и наполнителя из ВС состоял в смешении в лопастном смесителе МРП-1 навесок ингредиентов 4:1 (по массе). Полученная композиция прессовалась в заготовку под давлением 70 МПа и спекалась в свободном состоянии при температуре $365 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$. Количество наполнителя варьировалось от 5 до 30% (масс.). Испытания образцов проводились по стандарт-

ной методике. Количество образцов на один опыт – 5. Результаты исследований представле-

ны на рисунке 2.

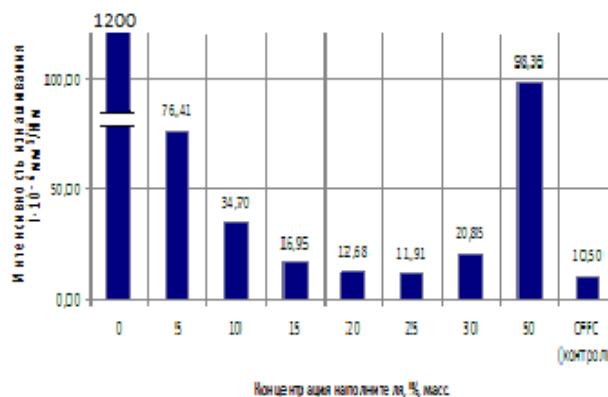
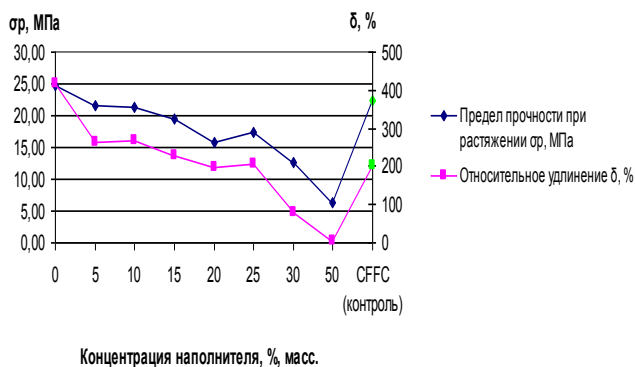


Рис. 2. Зависимость прочности и относительного удлинения при разрыве (а) и интенсивности изнашивания (б) от концентрации наполнителя (BC)

Анализируя полученные результаты отметим, что оптимальным является наполнение 25% BC в составе ПТФЭ композита. Предел прочности при растяжении материала при этом $\sigma_p=20,0$ МПа, относительное удлинение $\delta=140\%$, интенсивность изнашивания $I=11 \cdot 10^{-6}$ мм³/Н·м, что достаточно близко к показателям свойств композита с первичным наполнителем в виде углеродного волокна (УВ) CFFC (ТУ У 22.2 – 05408289 – 011:2012) ($\sigma_p=22,5$ МПа, $\delta=200\%$, $I=5 \cdot 10^{-6}$ мм³/Н·м).

носительное удлинение $\delta=415\%$, интенсивность изнашивания $I=580 \cdot 10^{-6}$ мм³/Н·м. У неактивированного ПТФЭ $\sigma_p=11,9$ МПа, $\delta=380\%$, $I=1200 \cdot 10^{-6}$ мм³/Н·м.

Определение критической концентрации наполнителя в составе ПТФЭ композита

Предварительную механическую активацию ПТФЭ матрицы проводили на экспериментальном смесителе, изготовленном на базе мельнице МРП-2 с частотой вращения рабочих органов 9000 мин⁻¹. Общее время активации составило 5 мин. (с посменным режимом работы мельницы через 1 минуту).

Активированную полимерную матрицу использовали для получения ПКМ триботехнического назначения в композитах Ф4BC25 (ПТФЭ – 80 мас. %, BC – 25 мас. %).

После смешения активированного ПТФЭ и активированного наполнителя из BC из полученных композиций были изготовлены образцы в виде втулок (Ø45×Ø35×50 мм) по стандартной технологии получения ПКМ. Из втулок изготавливали образцы согласно ГОСТ 12015 и ГОСТ 12019 для определения физико-механических свойств полученного ПКМ.

Наилучшие показатели имеет активированный ПТФЭ при $n=9000$ мин⁻¹ на протяжении 5 минут: прочность при разрыве $\sigma_p=24,8$ МПа, от-

Исследование структуры ПТФЭ - композитов с наполнителем из вторичного сырья
Электронно-микроскопические исследования
 Электронно-микроскопические исследования BC и полученных композиций на основе ПТФЭ и BC проводили на электронном микроскопе РЭММА-102.

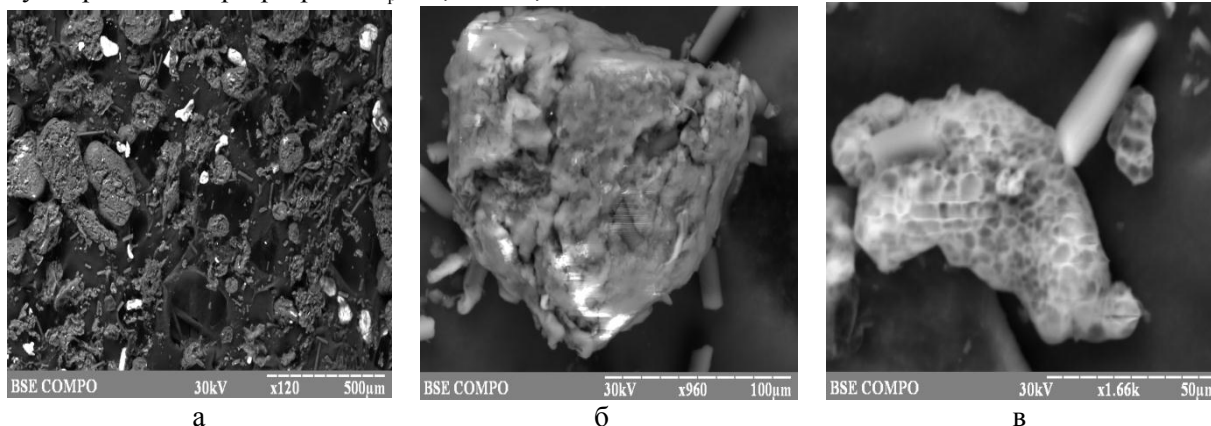


Рис. 3. Микрофотографии структуры ПТФЭ с BC

Как видно из электронных фотографий (рисунков 3, а, б), морфология поверхности частиц BC представляет собой рыхлую шероховатую

поверхность. Поверхностная разветвленность поверхности частицы BC положительно влияет на взаимодействие BC с матрицей ПТФЭ при

получении ПКМ, усиливая адгезионную связь ПТФЭ – ВС и повышая механические и трибо-технические свойства композита.

Наполнитель из ВС способствует изменению надмолекулярной структуры ПТФЭ в процессе кристаллизации. Зарегистрирована трансформация ламелярной структуры исходного ПТФЭ в сферолитную (рис. 3, в). Отмечается

также разворачивание фибрилл в местах контакта с наполнителем из-за локальной диффузии не только сегментов макромолекул, но и их агрегатов.

Исследования композита ПТФЭ - ВС рентгенографическими методами

Результаты исследований приведены в табл. 1.

Таблица 1

Рентгеноструктурный анализ материалов

Образцы		Размер кристаллитов в плоскости (1 0 0), нм	Параметры элементарной ячейки a=b, нм	Параметр ячейки c, нм
№ п/п	Состав			
1	ПТФЭ	29	0,566	0,972
2	ПТФЭ+ВС 5%	24	0,568	0,946
3	ПТФЭ+ВС 10%	30	0,567	0,943
4	ПТФЭ+ВС 20%	26	0,566	0,937
5	ПТФЭ+ВС 25%	31	0,566	0,932
6	ПТФЭ+ВС 30%	27	0,567	0,940

Полученные результаты показывают, что параметры элементарной ячейки исследованных материалов практически не изменяются с ростом концентрации наполнителя из ВС, а максимальное значение размеров кристаллитов и параметров ячейки наблюдается для 25% наполнения ПТФЭ наполнителем из ВС. Степень кристалличности (α) при этом 0,575 (у ненаполненного ПТФЭ – 0,540).

Таким образом, введение ВС наполнителя со структурноактивной поверхностью, на кото-

рой происходят процессы кристаллизации аморфной фазы ПТФЭ, вызывает рост концентрации кристаллитов и, соответственно, степени кристалличности. Эти процессы способствуют повышению прочностных и износных характеристик композита ПТФЭ-ВС.

В работе исследованы термодинамические характеристики разработанных композитов методами ДСК (табл. 2).

Таблица 2

Термодинамические характеристики композитов с различной степенью наполнения ВС

Материал	ПТФЭ	ПТФЭ+ 5% ВС	ПТФЭ+ 10% ВС	ПТФЭ+ 20% ВС	ПТФЭ+ 25% ВС	ПТФЭ+ 30% ВС
$T_{пл}, K$	611,1	609,2	609,5	609,6	609,9	609,4
$T_{кр}, K$	585,8	586,2	586,3	586,3	586,5	586,5
$\Delta S_{пл}, Дж/моль \cdot K$	95,46	73,62	53,36	46,67	40,38	45,36

Уменьшение значения энтропии ПКМ с ростом содержания вторичного наполнителя связано с переходом большего числа макромолекул в граничные слои, в которых их подвижность и степень ориентации уменьшается, что способствует кристаллизации, а также формированием более упорядоченной структуры композита при введении в ПТФЭ наполнителя из ВС и повышением физико-механических характеристик.

Установлено, что введение ВС в ПТФЭ существенно повышает его износостойкость. При введении 1...2% наполнителя ВС износостойкость ПКМ изменяется незначительно, а при 5% ВС она возрастает в 12 раз по сравнению с исходным полимером. ПКМ, содержащий 10...15% ВС, имеет износостойкость, в 30...60 раз большую, а содержащий 20...25% ВС в 80...90 раз большую, чем исходный полимер.

Выводы

1. Установлено, что введение мелкодисперсного наполнителя из ВС в ПТФЭ приводит к интенсификации процессов кристаллизации, что связано со снижением энергетического барьера зародышеобразования. Увеличение содержания наполнителя сопровождается снижением термодинамических показателей ПКМ и высоким уровнем прочности и износостойкости.

2. Критическая концентрация наполнителя из ВС составляет 25%, прочность при разрыве композита при этом $\sigma_p=20$ МПа, прочность при сжатии $\sigma_{сж}=25$ МПа, относительное удлинение $\delta=140\%$, интенсивность изнашивания $I=11 \cdot 10^{-6}$ мм³/Н·м.

3. Такие эксплуатационные характеристики композита обеспечивают увеличение ресурса работы уплотнительных узлов компрессора 4ГМ 16-10/200 в 2 раза.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Будник А.Ф. Использование вторичных композиционных материалов для получения новых полимерных композитов / А.Ф. Будник, С.И. Колесников, В.А. Калиниченко // III Межотраслевое совещание по проблеме «Использование отходов производства и потребления полимерных материалов в народном хозяйстве». Харьков, 1988. С. 16.
2. Будник А.Ф. Технологические процессы подготовки наполнителя и композиции в производстве композиционных материалов на основе политетрафторэтилена / А.Ф. Будник, О.А. Будник // Восточно-европейский журнал передовых технологий. 2007. №3/4(27). С. 9-13.
3. Будник О.А. Особенности технологии подготовки углеволокнистого наполнителя для композита на основе фторопласта / О.А. Будник, М.В. Бурмистр // Научно-технический журнал «Вопросы химии и химической технологии», 2009. № 4. С. 80-85.
4. Павленко В.И. Основные аспекты разработки современных радиационно-защитных конструкционных материалов/В.И. Павленко, П.В. Матюхин//Современные наукоемкие технологии. 2005. № 10.С. 85-86.