

УДК 621.763:678.073

**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\*\***

*\*Сумський державний університет*

*\*\*Український державний хіміко-технологічний університет,  
м. Дніпропетровськ*

*Вирішуються питання технології підготовки наповнювачів і композиції на основі політетрафторетилену, яка забезпечує необхідні експлуатаційні властивості композитного матеріалу. Описано технологічний цикл одержання полімерного композитного матеріалу на основі політетрафторетилену і технологічні особливості кожного з етапів. Вирішення поставлених завдань дозволяє здійснити системний підхід до розв'язання задачі створення керованої технології отримання полімерного композитного матеріалу на основі політетрафторетилену.*

Бурхливий розвиток і вдосконалення композиційних матеріалів на основі політетрафторетилену (фторопласту-4) і всезростаюча потреба сучасних виробництв у них, настійно вимагають створення прогресивних фізико-хімічних і технологічних процесів отримання конкурентоспроможних композиційних матеріалів із заданими властивостями, наукових основ таких промислових технологій, розвитку виробництва високоякісних фторопластових композитів із заданими технічними характеристиками.

Політетрафторетилен (ПТФЕ) за наявності унікальних фізико-механічних властивостей (низький коефіцієнт тертя, термостійкість, висока хімічна стійкість та ін.) не володіє заданим комплексом експлуатаційних властивостей (великий коефіцієнт лінійного теплового розширення, повзучість під навантаженням, невисока теплопровідність, недостатня твердість, низька зносостійкість і т.п.).

Введення відповідних наповнювачів дозволило суттєво зменшити недоліки матриці (фторопласт-4) і одержати композити з необхідним комплексом експлуатаційних властивостей. Як цільові наповнювачі до фторопластової матриці вводяться як дисперсні, так і волоконні наповнювачі, а також гібридні наповнювачі [1]. Практика композиційного полімерного матеріалознавства наочно показала, що різною комбінацією полімеру і наповнювачів можуть бути одержані композити, що задовольняють практично усі вимоги. Крім того, правильний вибір наповнювача дозволяє значно розширити діапазон властивостей матриці – ПТФЕ композиту і області його використання.

Наповнювачі для полімерних композитів, у тому числі і на основі ПТФЕ, розрізняються за складом, формою і розміром часток, властивостями матеріалу наповнювача і його фазовим складом [1]. Найбільшого поширення набули наповнювачі, які технологічні при переробці, недорогі і мають достатню сировинну базу.

Різноманітність наповнювачів за названими вище ознаками, зумовило створення різноманітних технологічних процесів і відповідного забезпечуючого технологічного устаткування для одержання і переробки полімерних композиційних матеріалів. Крім того, часто потрібна підготовка і вже готової композиційної суміші для запобігання неоднорідності матеріалу-композиції при переробці у вироби, а також для отримання композиту з мінімально можливою анізотропією властивостей.

При цьому доводиться враховувати той факт, що в даному випадку відбувається не тільки ускладнення фізико-хімічних і технологічних процесів, що здійснюються в робочих органах перероблювального устаткування і проходять при переробці «чистого» ПТФЕ (ненаповненого), але і з'являються нові, додаткові процеси, такі, як змішення компонентів композиції з різною густиною, диспергування агломератів порошкоподібних і руйнування волоконних наповнювачів, виникнення в технологічному устаткуванні зон з різною інтенсивністю процесів і т.д.

Протягом багатьох десятиліть розвитку і вдосконалення технологічний процес отримання композиційних матеріалів на основі ПТФЕ пройшов важкий шлях становлення. Відзначимо, що в даний час промисловий [2] процес в основному складається з таких ланок технологічного ланцюжка операцій:

I Приймання, відбраковка, складування сировини.

II Підготовка політетрафторетилену і наповнювачів до змішення (поєднання).

1 Сушіння компонентів композиції.

2 Попередня обробка матриці і наповнювачів: хімічна, термічна, хіміко-термічна, механічна, радіаційна, комбінована та інші види обробки.

Кожний з цих видів обробки з тією або іншою повнотою описаний у відповідній літературі [3, 4, 5] і має практичне застосування.

Не зайве відзначити, що будь-який з видів попередньої обробки, а тим більше їх комбінації, пов'язані з додатковими енерговитратами, що в сучасних економічних умовах може бути істотною перешкодою до їх реалізації.

3 Подрібнення і диспергування матриці (ПТФЕ) і наповнювачів.

Процес дуже важливий, що вимагає високої організації виробництва і відповідної культури виробництва.

Особливо його важливість стає значущою якщо врахувати, що цим процесам піддаються не тільки компоненти композицій при їх підготовці до поєднання, але і композиція матеріалу після змішення рецептурної кількості компонентів композиції перед переробкою у вироби. Проте доводиться констатувати, враховуючи думки авторів [6], що «до теперішнього часу не розроблені теоретичні основи цих процесів, внаслідок чого поки немає можливості дати їх математичний опис». Особливо актуальний цей вислів для полімерних композиційних матеріалів на основі ПТФЕ і наповнювачів різної природи для них.

4 Остаточна (завершальна) обробка матриці і наповнювачів.

Вона може повторювати технологічні операції п.1, бути їх комбінацією або мати свою специфіку.

III Змішення (поєднання) рецептурної кількості матриці (ПТФЕ) і наповнювачів для отримання композиції заданого складу.

Існує значна кількість типів і різновидів змішувальних пристроїв, але у разі отримання композицій на основі ПТФЕ найбільш виправданим виявився технологічний процес сухого змішення волоконних, порошкоподібних, гібридних наповнювачів з матрицею на відповідному змішувальному устаткуванні.

Очевидно, що обґрунтовано вибрати технологічний процес змішення буде можливо лише у тому випадку, коли буде одержано його математичний опис і обґрунтований вибір типу устаткування та режимів технологічного процесу, що дозволяє керувати експлуатаційними характеристиками створюваного композиту на стадії проектування складу і формування структури.

Відзначаючи безперечно важливість цього процесу в технологічному ланцюжку отримання композиту на основі ПТФЕ, вкажемо на можливість термодинамічної дії на процеси, що відбуваються при змішенні. При обґрунтованому теоретичному підході і практичній реалізації така дія дозволить істотно активізувати технологічний процес змішення за рахунок активнішого проходження фізико-хімічних взаємодій, що ініціюються кінетикою процесів під впливом технологічних параметрів.

#### IV Диспергування композиції після змішення.

Цей технологічний процес може виконуватися на тому самому технологічному устаткуванні, що і в п.2, але має свою специфіку у тому, що в ході процесу, як правило, відбувається додрібнення наповнювачів (у т.ч. до розмірів менших, ніж ті, що закладаються при проектуванні композиту), що, зрештою, приводить до зміни очікуваних фізико-механічних властивостей композитного матеріалу. Таким чином, очевидно стає необхідність створення моделі технологічного процесу диспергування композиції на цьому етапі технологічного ланцюжка отримання композиту на основі ПТФЕ, що дозволяє встановити зв'язок ступеня диспергування з параметрами технологічного процесу.

Доцільно відзначити, що в такій постановці щодо конкретних композицій на основі ПТФЕ таке завдання ставиться вперше.

#### V Пресування заготовок і виробів з композиційного матеріалу з матрицею з ПТФЕ.

Компресійне пресування – один з перших і найпоширеніших методів отримання заготовок композиту з порошку композиції.

Не заглиблюючись в технологію пресування, що одержала щонайширший розвиток завдяки методам порошкової металургії, відзначимо, що всебічна реалізація цього технологічного процесу можлива лише при створенні математичної моделі процесу з урахуванням можливих термодинамічних процесів у ході пресування (подрібнення наповнювачів, тертя, нагрів, пересування прескомпозиції в прес-формі і т.д. і т.п.). Такий підхід дозволить упровадити в якнайдавніший технологічний процес сучасні способи і найновіше технологічне устаткування. Математична модель технологічного процесу пресування дасть можливість прогнозувати експлуатаційні властивості майбутнього композиту, зробивши цю ділянку техпроцесу отримання композиту керованою.

#### VI Термічна обробка заготовок і деталей композитного матеріалу на основі ПТФЕ.

У процесі спікання відпресованого матеріалу на стадії сплаву часток політетрафторетилену і наповнювачів закладаються хімічні, фізико-механічні і експлуатаційні властивості майбутнього виробу, тому спікання і подальша термічна обробка є важливим етапом технологічного процесу виготовлення виробів з композиту.

Створення математичної моделі технологічного процесу термічної обробки композиту дозволить обґрунтовано керувати структурою і властивостями майбутнього виробу. Крім цього, вона дозволить встановити зв'язок режимів і методів термічної обробки з параметрами цього технологічного процесу і обґрунтовано вибрати технологічне устаткування.

VII Калібрування, правка і механічна обробка заготовок з композитного матеріалу на основі ПТФЕ.

Ці операції технологічного процесу здійснюються на устаткуванні і за технологією обробки металів. Специфіка обробки полімерних композитів достатньо широко описується в спеціальній літературі [7].

Таким чином, весь технологічний процес отримання виробу з фторопластмісного композиту складається з цілого технологічного ланцюжка (I-VII) наведеного вище. Відмітимо, що структурні ланки цього ланцюжка можуть доповнюватися новими елементами (процесами) [5] або навпаки, деякі складові ланок можуть виключатися з технологічного процесу за непотрібністю. Але якою б не була структура складових ланок технологічного ланцюжка, математична модель кожної значущої ланки дозволить управляти властивостями композиції на кожному з етапів технологічного процесу, а об'єднаний математичний апарат всього технологічного ланцюга - створити керовану технологію отримання конкурентоспроможного композитного матеріалу на основі політетрафторетилену.

Очевидно, тільки системний підхід [8] до технології отримання полімерних композитних матеріалів на основі ПТФЕ обіцяє створення ефективних технологічних процесів, апаратурно оформлених відповідним устаткуванням, як того вимагає розвиток сучасної промисловості [9].

Численні дослідження у галузі створення полімерних композиційних матеріалів на основі ПТФЕ переконливо довели правомірність застосування як наповнювачів ПТФЕ вуглецевих волокон різної природи з широкою гамою спеціальних властивостей [10]. У зв'язку з цим передбачувані дослідні роботи, щодо визначення впливу режимів роботи технологічного устаткування на експлуатаційні властивості композитів зв'язуються, насамперед, з процесами підготовки вуглеволокнистого наповнювача і композиції політетрафторетилену з ним.

Практика композиційного полімерного матеріалознавства показує, що найбільшу жорсткість (і іншими експлуатаційними характеристиками) має композитний матеріал, армований волокнами рівної довжини [11]. Добитися такого результату в реальних умовах підготовки наповнювачів для композитного матеріалу не є можливим. Сучасне подрібнювальне устаткування і прийоми подрібнення волокон приводять, як правило, до отримання арматури різної довжини. Крім того, важливим є те, що спостережуване нами руйнування волокнистого наповнювача в процесі підготовки вже готової композиції на основі ПТФЕ ще більш розширює інтервал розподілу довжин волокон. Тому фактично використовують наповнювач, що має параметричний розподіл волокон за довжинами за певним законом з фіксованими значеннями параметрів розподілу [10].

Тут доречно відмітити, що характеристичне відношення довжини волокна  $L$  до його діаметра  $d$  –  $L/d$  є визначальною характеристикою при теоретичному проектуванні композиту із заданими властивостями і описі зміни, із зростанням об'ємного вмісту наповнювача, його модулів пружності в межах варіаційної вилки Хашина-Штрікмана.

Відзначимо також, що технологічні прийоми отримання вуглецевих армуючих волокон для ПТФЕ – композиту істотно змінюють розміри, будову, властивості вуглеволокон, адгезію наповнювача до матриці і дозволяють створити композити з проєктованими експлуатаційними властивостями.

Попередні дослідження показали, що найефективнішими як наповнювачі ПТФЕ виявилися низькомодульні марки вуглецевих волокон з температурою кінцевої термообробки 800-1200°C: УТМ-8, УТМ-8-1С, грален, углен, текарм. Вони і прийняті як об'єкти проведених досліджень.

Відомо [10], що для отримання щільноупакованого структурного каркасу полімерного композиту на основі ПТФЕ середня довжина волокон наповнювача повинна знаходитися в межах 80-150 мкм при визначеному їх розподілі по довжинах в цілому.

Для отримання волокон необхідної довжини в першій серії експериментів використовувалася молоткова дробарка КДУ-2,0 з модернізацією її робочих вузлів і технологічного процесу подрібнення. Це – дробарка з рухомими молотками і сепарувальним пристроєм у вигляді решітки. Діаметр її робочих органів дорівнює 0,48 м, частота обертання - 45 с<sup>-1</sup>, максимальна лінійна швидкість - 80 м/с.

Технологічний процес подрібнення вуглецевої тканини проходить таким чином: подача вуглецевої тканини здійснюється живильником, що складається з двох транспортерів і ножового барабана. У живильнику відбувається попереднє подрібнення тканини ножовим барабаном. Потім тканина потрапляє в дробильну камеру і під впливом молотків, дек і решета подрібнюється. Частинки подрібненого матеріалу, відкинуті на колосникові решітки або провалюються через отвори в ній, або (якщо їх розмір дуже великий) знов підхоплюються молотками ротора, і подрібнення продовжується.

Частина подрібненого матеріалу обертається за інерцією разом з ротором і подрібнюється в основному за рахунок стирання, причому дрібніші частинки розміщуються ближче до осі обертання. У результаті дрібні частинки, скоплюючись на решітках, утруднюють вивантаження подрібненого матеріалу і викликають його надмірне подрібнення. Щоб запобігти забиванню отворів решіток, застосовують сита з оптимальним розміром отворів і збільшують зазор між молотками і внутрішньою поверхнею камери, ступінь подрібнення регулюється змінними решетами.

Перевагами машини є:

- наявність подрібнювального пристрою, що складається з ножового барабана і дробарки, забезпеченого спеціальним пусковим устаткуванням;
- наявність подрібнювального пристрою, що складається з ножового барабана і транспортерного живлення для попереднього подрібнення тканини перед надходженням у дробильну камеру;
- можливість легко і зручно замінювати змінні решета дробильної камери;
- забезпечення знепилювання робочого процесу, виконуваного дробаркою, в результаті застосування напівзамкненого циклу повітреобороту між дробильною камерою і циклоном;
- наявність амперметра-індикатора, що показує оптимальну величину подачі тканини в дробарку для завантаження електродвигуна на номінальну потужність;
- наявність магнітного сепаратора для уловлювання металевих включень.

У молотковій дробарці КДУ-2,0 використовуються штатні решета з діаметром отворів 5 мм. Такий розмір отворів решіток не забезпечує необхідної насипної густини вуглецевого волокна і необхідного розподілу його по довжинах при мінімальному числі циклів подрібнення. Для забезпечення технологічної придатності дробарки її модернізували шляхом установки сепаруючих решіток потрібного діаметра отворів. Тому досліджувалося подрібнення вуглецевого волокна в молотковій дробарці із змінними решітками діаметром від 0,6 мм до 2,0 мм при числі оборотів рухомих молотків 3000 за хвилину і максимальній колівій швидкості 80 м/с.

Вуглецева тканина заздалегідь розрізається ножовим барабаном. Потім тканина потрапляє в дробильну камеру і під впливом молотків, дека і решета відбувається подальше подрібнення її до вуглецевого волокна. Після такого подрібнення вуглецеве волокно є руноподібними грудками

переплутаних між собою волокон з насипною густиною  $0,069 \text{ г/см}^3$ , що відповідає довжині волокон  $0,4\text{-}8 \text{ мм}$ , тобто значно більшою, ніж потрібно за технологією отримання цільового композитного складу. Тому вуглецеве волокно повинне бути піддане повторному подрібненню при зміні діаметра сепаруючих решіток до досягнення насипної густини вуглецевого волокна  $\rho \approx 0,5 \text{ г/см}^3$  і необхідного розподілу по довжинах.

Дані експериментів показують, що зменшення діаметра отворів решіток від  $1,5 \text{ мм}$  до  $0,8 \text{ мм}$  при дійсному перетині  $795 \text{ см}^2$  зміщує розподіл вуглецевих волокон в область малих довжин.

Зміна дійсного перетину решіток з діаметром отворів  $0,8 \text{ мм}$  від  $795$  до  $170 \text{ см}^2$  мало змінює масовий розподіл вуглецевих волокон по довжинах, а при дійсному перетині менше  $170 \text{ см}^2$  розподіл стає широким і масова частка вуглецевих волокон основної фракції зміщується в область малих довжин. При цьому середня довжина волокон збільшується.

Результати проведених випробувань наведені на рисунках 1 і 2.

$L, 10^{-4}\text{м}$

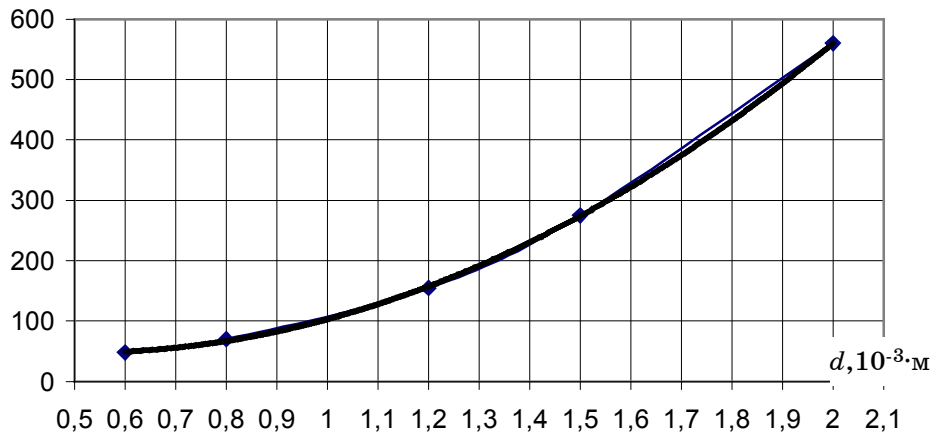


Рисунок 1 – Залежність середньої довжини вуглецевих волокон  $\bar{L}$  від діаметра  $d$  отворів решіток:  $\blacklozenge$  – експеримент; жирна лінія – теоретична крива

$\rho, 10^{-4}\cdot\text{кг/м}^3$

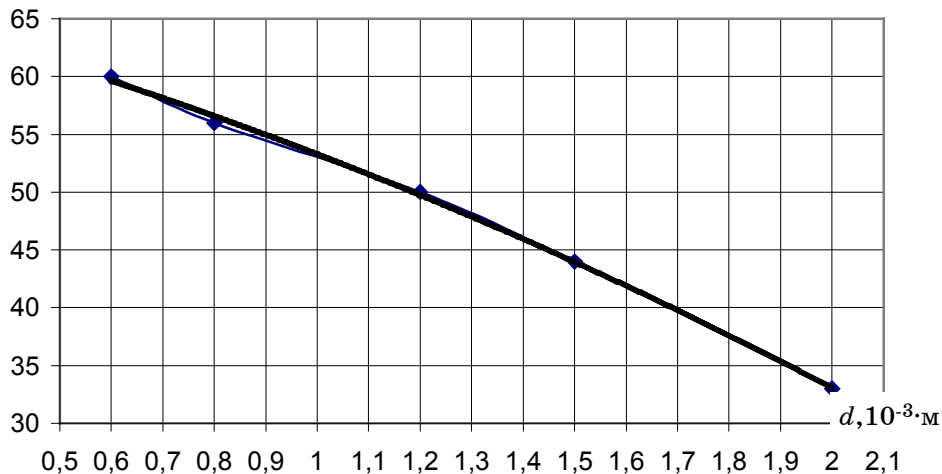


Рисунок 2 – Залежність насипної щільності волокна  $\rho$  від діаметра отворів решітки  $d$ :  $\blacklozenge$  - експеримент; жирна лінія – теоретична крива

Таким чином, в дробарці при підготовці вуглеволокнистого наповнювача для ПТФЕ-композиту необхідно використовувати сепаруючі решітки з діаметром отворів 1-1,5 мм, що максимально забезпечує необхідну насипну щільність і необхідний розподіл волокон за довжинами. У результаті досліджень і комп'ютерної обробки їх матеріалів одержано математичну залежність впливу технологічних факторів на розміри волокон – наповнювачів для ПТФЕ – композиту у вигляді рівнянь:

– для залежності середньої довжини волокон від діаметра отворів решітки

$$y = 230,76x^2 - 235,29x + 107,59$$

при величині достовірності апроксимації  $R^2 = 0,9999$ ;

– для залежності насипної щільності волокна від діаметра отворів решітки

$$y = 3,1116x^2 - 10,907x + 67,315$$

при величині достовірності апроксимації  $R^2 = 0,9988$ .

Композиція на основі ПТФЕ з таким розподілом волокон має такі властивості:

- |  |              |
|--|--------------|
| – щільність, кг/м <sup>3</sup>   | – 1970-1980; |
| – руйнуюча напруга при розтягуванні, МПа                                       | – 12,2-13,8; |
| – відносне подовження, %   | – 30-60;     |
| – інтенсивність зносу, (x 10 <sup>-6</sup> ) мм <sup>3</sup> /Н·м (S = 0-2 км) | – 6,8-8,6.   |

#### ВИСНОВКИ

Невисокі експлуатаційні властивості одержуваного композитного матеріалу обумовлені, очевидно, широким розподілом довжин подрібнених волокон, що не дозволяє створити ефективний кластер наповнювача у складі ПТФЕ - композиту.

Тому подальший напрям робіт з пошуку ефективної технології підготовки вуглеволокнистого наповнювача і композиції пов'язаний з математичним описом процесу дроблення наповнювача, вибором режимів роботи і конструктивного оформлення високотехнологічного дробильного устаткування.

#### SUMMARY

*The work draws particular attention to the technology of filling compounds and polytrifluoroethylene-based composites' preparation that is to ensure the required operational characteristics of the composite material. In practice, there was defined a relation between length of the filler's fiber and the technological characteristics of the equipment. Results of the experiment were electronically processed; thereafter a certain mathematical relations were obtained.*

#### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Мікульюнок І.О. Термопластичні композитні матеріали та їх наповнювачі: класифікація та загальні відомості // Хімічна промисловість України. -2005. -№ 5. - С.30-39.
2. Технические условия ТУ 301-05-16-89. Заготовки из фторопластовой композиции. – Пермь, 1989.
3. Влияние поверхностной обработки углеродных волокон на прочностные свойства углепластиков / Г.М.Гуняев, Ю.А.Горелов, Ю.А.Давыдов и др. // Механика композитных материалов. -1979. -№ 4. – С.603-606.
4. Новикова О.А., Сергеев В.Л. Модификация поверхности армирующих волокон в композиционных материалах. –Киев: Наукова думка, 1989. -215 с.
5. Шелестова В.А., Юркевич О.Р., Гракович П.Н. Влияние модифицирования углеродных волокон на структуру и теплофизические свойства наполненного политетрафторэтилена //Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 2002. – Том 44, № 4. –С.1-6.
6. Ким В.С., Скачков В.В. Диспергирование и смешение в процессах производства и переработки пластмасс. –М.: Химия, 1988. -240 с.

7. Степанов А.А. Обработка резанием высокопрочных композиционных материалов. –М.: Машиностроение, 1987. -175 с.
8. Сурмін Ю.П. Майстерня вченого. –Київ: НМЦ, 2006. –С. 143-150.
9. Шелестова В.А., Гракович П.Н., Данченко С.Г., Смирнов В.А. Новые антифрикционные материалы группы Флувис на основе модифицированных углеродных волокон // Химическое и нефтяное машиностроение. – 2006. – № 11. –С. 39-41.
10. Способ получения антифрикционной композиции «Флубон»: А.с.1736171 (СССР), МКИ С08j5/16; С08L27/18/ Г.А.Сиренко, А.Ф.Будник (Украина). - № 4741996; Заяв. 3.10.89; Опубл. 22.01.92.
11. Дзенис Ю.А., Максимов Р.Д. Прогнозирование деформационных свойств полимерного композита с зернисто-волоконистым наполнителем //Механика композитных материалов. – 1987. -№ 5. –С.808-909.

**А.Ф. Будник, канд. техн. наук, доц.**  
*Сумський державний університет*

**О.А. Будник, асп.; М.В. Бурмістр, д-р хім. наук, проф.**  
*Український державний хіміко-технологічний університет,  
м. Дніпропетровськ*

*Надійшла до редакції 26 лютого 2007 р.*