

<p>Калюжный А.Б. Харьковский национальный технический университет сельского хозяйства им. П. Василенко</p> <p>Платков В.Я. Луганский национальный аграрный университет</p> <p>Калюжная О.С. Национальный фармацевтический университет</p>	<p>СТРУКТУРА И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОРИСТОГО (ПОЛИ)ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА</p>
--	---

УДК 539.217

Калюжный А.Б., Платков В.Я., Калюжная О.С. «Структура и физико-механические свойства пористого (поли)тетрафторэтилена»

Получены структурные характеристики пористого (поли)тетрафторэтилена сформированного порообразователем различной дисперсности. Изучено влияние пористости на временное сопротивление при разрыве σ и относительное удлинение при растяжении δ .

Ключевые слова: пористый (поли)тетрафторэтилен, пористость, временное сопротивление при разрыве, относительное удлинение при растяжении.

Калюжный А.Б., Платков В.Я., Калюжна О.С. «Структура і фізико-механічні властивості пористого (полі)тетрафторетилену»

Отримані структурні характеристики пористого (полі)тетрафторетилену що сформований пороутворювачем різної дисперсності. Вивчено вплив пористості на тимчасовий опір при розриві σ і відносне подовження при розтягуванні δ .

Ключові слова: пористий (полі)тетрафторетилен, пористість, тимчасовий опір при розриві, відносне подовження при розтягуванні.

Kalyuzhnyi A.B., Platkov V.Ya., Kalyuzhna O.S. «Structure and physico-mechanical properties of porous (poly)tetrafluoroethylene»

The structural characteristics of a porous (poly) tetrafluoroethylene formed by a pore former of various dispersion are obtained. The effect of porosity on the tensile strength at break σ and elongation on fracture δ was studied.

Keywords: porous (poly) tetrafluoroethylene, porosity, tensile strength at break, elongation on fracture.

Актуальность проблемы

Одной из существенных тенденций в области полимерного материаловедения является разработка и изучение пористых материалов на основе (поли)тетрафторэтилена (ПТФЕ), обладающих комплексом таких уникальных свойств как стойкость к агрессивным средам, высокая термостойкость и низкая адгезионная способность. Многие свойства этих материалов зависят от величины их пористости [1]. Высокая проницаемость, свойственны только высокопористым полимерам под которыми подразумеваются материалы с объемной пористостью в диапазоне от 60% до значений близких к 100%. В то же время известно [2,3], что увеличение пористости снижает прочностные свойства материала, и что существует пористость, при которой материал теряет целостность, состоит из отдельных несвязанных областей и становится сыпучим.

Известно [4], что основными характеристиками пористых материалов являются пористость, размер пор и коэффициент извилистости пор. Именно эти характеристики закладываются в основу выбора пористого материала для практического использования. Однако далеко не второстепенное значение имеют механические свойства пористых полимерных материалов, особенно для

полимерных фильтрующих и сепарирующих материалов мембранного типа (толщиной до 2 мм), эксплуатируемых в условиях повышенных перепадов давления.

Цель исследования

Целью данной работы является получение структурных характеристик пористого ПТФЭ сформированного порообразователем различной дисперсности и изучение механических свойств этих материалов

Материалы и методы исследования

Пористые полимерные материалы изготавливались путем предварительной подготовки смеси порошков порообразователя и полимера, их смешения, прессования, термообработки, выщелачивания порообразователя и сушки.

В качестве основы пористого полимерного материала использовался порошкообразный (ПТФЭ с размером частиц < 100 мкм и плотностью $2,19 \cdot 10^3$ кг/м³).

В качестве водорастворимого порообразователя был выбран натрий хлор NaCl. Плотность NaCl близка к плотности ПТФЭ и составляет $2,16 \cdot 10^3$ кг/м³, что позволяет получить качественное смешение компонентов [5].

Смеси с разным соотношением ПТФЭ и NaCl приготавливались в лабораторном блендере при частоте вращения измельчающих ножей 2000 об/мин в течении 60 с. Параметры процессов диспергирования порообразователя, смешения компонентов, условия таблетирования, спекания и удаления порообразователя приведены в [1].

Массы компонентов смеси, полуфабрикатов и пористых ПТФЭ определялись с точностью $\pm 0,05$ г, а размеры пористых ПТФЭ - $\pm 0,01$ мм.

Пористость (П) определялась по соотношению удельных весов компактного и пористого ПТФЭ [6].

$$P = \left(1 - \frac{m}{V \rho_{nmfe}}\right) \cdot 100\% ,$$

где m - масса пористого материала, кг; V - объем пористого материала, м³; ρ_{nmfe} - плотность ПТФЭ, кг/м³.

Герметичность фильтрующих материалов измеряли методом Баруса-Бехгольда на установке, описанной в [7]. В процессе испытания определяли два вида герметичности: единичную и массовую. Средний диаметр пор определялся по формуле:

$$d_{cp} = \frac{4\sigma \cdot \cos \Theta}{\rho_{ж} \cdot g \cdot \Delta P} \cdot 10^5$$

где σ - сила поверхностного натяжения пропитывающей жидкости, Н/м; Θ - краевой угол смачивания, град.;

$\rho_{ж}$ – плотность жидкости, залитой в дифференциальный манометр, кг/м³;

ΔP – перепад давления, соответствующий массовой потери герметичности, измеряемый дифференциальным манометром, вод. ст. мм; g – ускорение свободного падения, м/с².

Коэффициент извилистости определялся как [1]:

$$K_{изв.} = l_n / l_c,$$

где l_n - длина пути прохождения бесконечно малого объема фильтруемой среды (длина поры), м; l_c - толщина пористого полимерного слоя, м.

Гидравлический размер пор (d_r) определяли гидродинамическим методом, с помощью которого по гидравлическому сопротивлению определяется диаметр пор модельной пористой среды, идентичной реальной пористой среде. В работе была принята модель Корнелла и Каца [6], согласно которой поровые каналы имеют постоянную площадь поперечного сечения и направленную таким образом, что эффективная длина поровых каналов больше толщины пористого тела (то есть извилистые капилляры одинаковые по всей длине сечения).

Согласно принятой модели пористого тела, в результате совместного решения уравнений Дарси и Гагена-Пуайзеля получена зависимость

$$d_r = K_{изв} \sqrt{\frac{32 K_\mu}{\Pi}}$$

где K_μ - коэффициент проницаемости, который определялся экспериментально по продувкам через образец сжатого воздуха на ламинарном режиме фильтрации.

Для оценки механических свойств полимерных фильтрующих материалов используются общепринятые характеристики: временное сопротивление при разрыве σ и относительное удлинение при растяжении δ .

Эти параметры определяются по следующим зависимостям:

$$\sigma = \frac{P}{S} \cdot 10^{-6}, \text{ МПа}$$

и

$$\delta = \frac{\Delta l}{l_0} \cdot 100, \%$$

где P - нагрузка в момент разрыва образца, Н; S - площадь сечения образца, м^2 ; Δl - абсолютное удлинение рабочей части образца, м; l_0 - начальная длина рабочей части образца, м.

Временное сопротивление при разрыве и относительное удлинение при растяжении пористых ПТФЭ определялись на разрывной машине для испытания образцов материалов на растяжение при усилии до 500 кгс МР-0,5-1.

Результаты и их обсуждение

Поровая структура высокопористого материала на основе ПТФЭ изучалась на образцах приготовленных с использованием порообразователя различной дисперсности с различной функцией распределения этих частиц по размерам. Для изучения реальной структуры были приготовлены 4 порошка порообразователя различной дисперсности (А, В, С, D). Дисперсный состав этих порообразователей представлен в табл. 1.

Таблица 1

Дисперсный состав порообразователей (содержание фракций приведено в %)

Размер фракций порообразователя, мкм	Порообразователи различной дисперсности			
	А	В	С	Д
500 - 350	10	-	-	-
350 - 140	60	10	-	-
140 - 70	30	65	50	-
70 - 40	-	15	30	15
менее 40	-	10	20	85

Оказалось, что при одном и том же дисперсном составе порообразователя, но при варьировании соотношения масс полимера и порообразователя (в указанном диапазоне пористости) получались структуры высокопористых материалов с резко отличающимися механическими свойствами, меняющимися от жесткого состояния до пластичного (под жестким состоянием подразумевается состояние материала характеризуемое низким коэффициентом относительного удлинения δ при относительно высоком значении временного сопротивления σ , а под пластичным - обратное соотношение δ и σ).

На рис.1. представлены зависимости σ и δ ПТФЕ образованного порообразователем С от пористости.

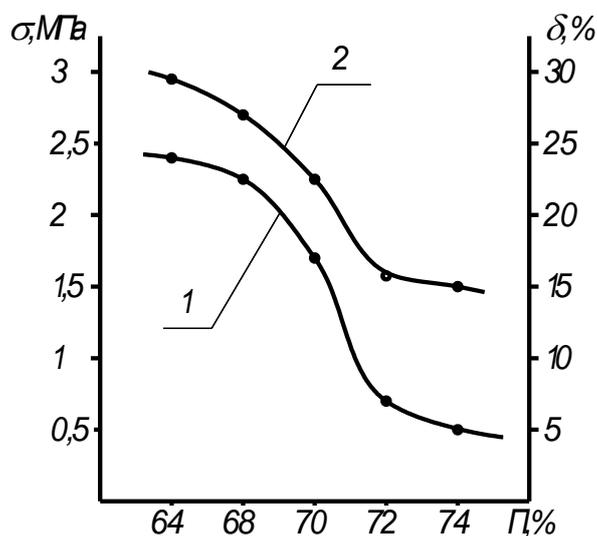


Рис.1. Зависимости временного сопротивления при разрыве (кривая 1) и относительного удлинение при растяжении (кривая 2) ПТФЕ (порообразователь С) от пористости.

Видно, что с увеличением пористости от 64% до 74% , временное сопротивления при разрыве уменьшается в 5 раз, а удлинение при растяжении в 2 раза. Причем резкое снижение данных параметров наблюдается в районе пористости 70%. Таким образом, данную пористость следует считать предельной при разработке ПТФЕ мембранного типа, эксплуатируемых в условиях повышенных перепадов давления, изготовленных с использованием порообразователя типа С.

Данные по средним значениям и доверительным интервалам при доверительной вероятности $P = 0,95$ параметров σ и δ образцов полимерных фильтровальных материалов представлены в табл. 2

Таблица 2

Временное сопротивление при разрыве и относительное удлинение при растяжении полимерных фильтровальных материалов

Механические характеристики		Пористость материала, %				
		74	72	70	68	64
σ , МПа	Среднее значение	0,52	0,74	1,71	2,26	2,40
	Доверительный интервал	0,3	0,3	0,5	0,6	0,6
δ , %	Среднее значение	15,6	15,7	25,0	27,2	29,4
	Доверительный интервал	1,2	1,3	1,4	1,4	1,6

Используя данный подход аналогично были получены оптимальные значения пористостей для порообразователей различной дисперсности А, В и D. Для каждый тип порообразователя (см. табл. 1) были приготовлены пористые PTFE трех толщин (Δh), структурные характеристики которых представлены в табл. 3.

Таблица 3

Характеристики поровых структур высокопористых ПТФЕ, сформированных порообразователем различной дисперсности

Тип порошка	Δh , мм	P	$K_{из}$	$d_{мак}$, мкм	$d_{ср}$, мкм	$d_{Г}$, мкм
А	12,6	0,743	1,64	93,6	71,2	65,9
	6,3	0,745	1,68	93,6	71,2	56,3
	2,1	0,749	1,67	100,8	82,6	69,0
В	12,7	0,716	1,79	42,7	31,8	29,7
	6,3	0,713	1,80	42,7	31,8	28,1
	2,1	0,716	1,80	48,8	39,0	29,0
С	13,6	0,691	2,07	30,6	22,9	20,6
	6,8	0,689	2,09	33,9	26,9	21,3
	2,3	0,693	2,05	38,1	30,0	21,5
D	13,2	0,641	2,13	20,5	13,8	13,4
	6,6	0,642	2,15	21,9	16,2	13,4
	2,2	0,639	2,13	24,3	18,9	12,8

Данные, приведенные табл. 2, показывают, что характеристики поровой структуры практически не зависят от толщины пористого ПТФЕ, то есть условия таблетирования не влияют на структурные характеристики этого материала (по крайней мере для указанного диапазона толщин). По мере перехода от грубодисперсных порошков порообразователя к мелкодисперсным коэффициент извилистости пор увеличивается, а максимальный, средний и гидравлический диаметры пор уменьшаются. Это свидетельствует, что при таком переходе вид поровой структуры изменяется от простейшей до губчатой. Эти экспериментальные данные также показывают, что среди факторов, влияющих на формирование поровой структуры, доминирующим является дисперсность порообразователя.

Выводы

Установлено, что среди факторов, влияющих на формирование поровой структуры, доминирующим является дисперсность порообразователя. Показано, что с уменьшением среднего размера частиц порообразователя необходимо уменьшать оптимальное значение пористости, при котором пористый материал обладает удовлетворительными механическими свойствами. Характеристики поровой структуры практически не зависят от толщины пористого ПТФЕ. По мере перехода от грубодисперсных порошков порообразователя к мелкодисперсным коэффициент извилистости пор увеличивается, а максимальный, средний и гидравлический диаметры пор уменьшаются. Это свидетельствует, что при таком переходе вид поровой структуры изменяется от простейшей до губчатой.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Kalyuzhny A.B., Karpova T.L., Kalyuzhny B.G., Platkov V.Ya. Structure and functional properties of high-porosity material based on Fluoroplast-4 // Functional Materials. - 1999. - Vol. 6, №2. - P. 25-30
2. Kalyuzhny A.B. Structure of porous materials and their permeability: determination by computer-aided simulation / A.B. Kalyuzhny, V.Ya. Platkov // Functional Materials. – 2001. – Vol. 8, №1.– P. 90-93.
3. Калюжний О.Б., Платков В.Я. Исследование структуры пористого материала методом графического компьютерного моделирования. Науковий журнал «Технічний сервіс агропромислового, лісового та транспортного комплексів» 2017 р. №9 с.74-77
4. Anovitz, L.M., Cole, D.R.: Characterization and analysis of porosity and pre structures// Rev. Mineral. Geochem. - 2015. Vol. 80, P. 61–164
5. Hogg R. Mixing and Segregation in Powders: Evaluation, Mechanisms and Processes. Kona Powder Part J 2009 27:3-17.
6. С.В. Белов, Пористые металлы в машиностроении, Машиностроение, Москва (1981), 247 с.
7. Калюжний О.Б., Платков В.Я. Распределение проницаемых поровых каналов пористой среды по размерам из пневматических характеристик. Науковий журнал «Технічний сервіс агропромислового, лісового та транспортного комплексів» 2019 р. №15 с.184-189

Reference

1. Kalyuzhny A.B., Karpova T.L., Kalyuzhny B.G., Platkov V.Ya. Structure and functional properties of high-porosity material based on Fluoroplast-4 // Functional Materials. - 1999. - Vol. 6, №2. - P. 25-30
2. Kalyuzhny A.B. Structure of porous materials and their permeability: determination by computer-aided simulation / A.B. Kalyuzhny, V.Ya. Platkov // Functional Materials. – 2001. – Vol. 8, №1.– P. 90-93.
3. Kalyuzhny O.B., Platkov V.Ya. The study of the structure of porous material by graphic computer simulation. The scientific journal "Technical Service of the Agro-Industrial, Fox and Transport Complex" 2017 p. No. 9 p. 74-77
4. Anovitz, L.M., Cole, D.R.: Characterization and analysis of porosity and pre structures// Rev. Mineral. Geochem. - 2015. Vol. 80, P. 61–164
5. Hogg R. Mixing and Segregation in Powders: Evaluation, Mechanisms and Processes. Kona Powder Part J 2009 27:3-17.
6. S.V. Belov, Porous metals in mechanical engineering, Mechanical engineering, Moscow (1981), 247 p.
7. Kalyuzhny O.B., Platkov V.Ya. The distribution of permeable pore channels of the porous medium in size from the pneumatic characteristics. The scientific journal “Technical Service of the Agro-Industrial, Fox and Transport Complex” 2019 p. No. 15 p. 184-189