



Научная статья
05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов (технические науки)
УДК 678.743.41
doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2021.04.015

РАЗРАБОТКА ФТОРОПЛАСТОВЫХ КОМПОЗИТОВ, АРМИРОВАННЫХ ВОЛОКНАМИ НА ОСНОВЕ БАЗАЛЬТА

Александр Александрович Ушканов¹, Сардана Афанасьевна Слепцова²,
Сахая Владимировна Горохова³

^{1, 2, 3} Северо-Восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова, Якутск, Россия

¹ alexanderushkanov@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5638-8399>

² ssard@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2396-3267>

³ sakhaya777@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5770-7371>

Аннотация. В современном столетии экологически безопасные волокна оказались в центре внимания ученых со всего мира как конкурентоспособное по характеристикам и по стоимости. Основным недостатком таких волокон является то, что их структура позволяет поглощать влагу, что, в свою очередь, приводит к слабым связям между матрицей и наполнителем. В работе представлены результаты исследований по разработке полимерных композиционных материалов на основе политетрафторэтилена (ПТФЭ) и механически активированных базальтовых волокон. Установлено, что при введении волокон природного происхождения в полимерную матрицу свойства деформационной прочности композитов при сжатии увеличивается до 38 %, а предел прочности при растяжении композитов, напротив, уменьшается до 20 % по сравнению с исходным полимером. Возможно, технология свободного спекания при изготовлении композитов и малое время механической активации волокон в планетарной мельнице приводит к повышенной пористости и снижению прочности. Наблюдается увеличение износостойкости композитов до 1700 раз по сравнению с ненаполненным ПТФЭ. Предварительно активированные базальтовые волокна по мере увеличения концентрации до 5 масс. % благоприятно влияют на формирование устойчивой к трению структуры ПТФЭ. Было выявлено, что полимерный композит, армированный базальтовыми волокнами, является хорошей альтернативой для получения легких, экономически выгодных и более экологически чистых материалов.

Ключевые слова: фторопласт, политетрафторэтилен, полимерный композит, базальт, натуральное волокно, механическая активация, арматура, связующее.

Благодарности: Статья подготовлена в рамках реализации государственного задания на выполнение научных исследований лабораториями под руководством молодых, перспективных исследователей в рамках реализации национального проекта «Наука и университеты».

Для цитирования: Ушканов, А. А., Слепцова, С. А., Горохова, С. В. Разработка фторопластовых композитов, армированных волокнами на основе базальта // Ползуновский вестник. 2021. № 4. С. 110–114. doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2021.04.015.

Original article

DEVELOPMENT OF FLUOROPLASTIC COMPOSITES REINFORCED WITH FIBERS BASED ON BASALT

Alexander A. Ushkanov ¹, Sardana A. Sleptsova ², Sakhaya V. Gorokhova ³

^{1,2,3} North-Eastern Federal University named after M.K. Ammosov, Yakutsk, Russia

¹ alexanderushkanov@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5638-8399>

² ssard@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2396-3267>

³ sakhaya777@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5770-7371>

Abstract. *In the modern century, environmentally friendly fibers have become the focus of scientists from all over the world as a fiber that is competitive in terms of characteristics and cost. The main disadvantage of such fibers is that their structure allows them to absorb moisture, which in turn leads to weak bonds between the matrix and the filler. The work presents the results of research on the development of polymer composite materials based on polytetrafluoroethylene and mechanically activated basalt fibers. It was found that with the introduction of natural fibers into a polymer matrix, the properties of the deformation strength of composites in compression increases to 38%, and the tensile strength of composites, on the contrary, decreases to 20% in comparison with the initial polymer. Possibly, the technology of free sintering in the manufacture of composites and a short time of mechanical activation of fibers in a planetary mill leads to increased porosity and a decrease in strength. An increase in the wear resistance of composites up to 1700 times is observed in comparison with unfilled PTFE. Pre-activated basalt fibers with an increase in concentration to 5 wt.% Favorably affect the formation of a friction-resistant PTFE structure. It was found that a polymer composite reinforced with basalt fibers is a good alternative for obtaining lightweight, cost-effective and more environmentally friendly materials.*

Keywords: *fluoroplastic, polytetrafluoroethylene, polymer composite, basalt, natural fiber, mechanical activation, reinforcement, binder.*

Acknowledgements: *The article was prepared within the framework of the implementation of the state assignment for the implementation of scientific research by laboratories under the guidance of young, promising researchers in the framework of the implementation of the national project "Science and Universities".*

For citation: Ushkanov, A. A. Sleptsova, S. A. & Gorokhova, S. V. (2021). Development of fluoroplastic composites reinforced with fibers based on basalt. *Polzunovskiy vestnik*, (4), 110-114. 9. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2021.04.015.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время, несмотря на то, что производство и потребление композитных материалов на основе углеродных волокон стремительно растет, на мировом рынке все большее признание завоевывают натуральные волокна, обладающие уникальным комплексом свойств: высокой прочностью, экологичностью и т.д.

Мир нуждается в решении экологических проблем, поэтому их снижение должно быть сейчас приоритетной задачей во всех сферах деятельности человека. В области создания композитов замена углеродных волокон более экологически чистыми базальтовыми волокнами давно привлекает внимание материаловедов, благодаря уникальным характери-

стикам базальта. Использование специальных методик и технологий для более полного раскрытия свойств базальтового волокна может привести к созданию полимерных композиционных материалов (ПКМ) с требуемыми характеристиками, не уступающими, а в некоторых случаях превосходящими свойства композитов с углеродными волокнами. К слову, пандемия COVID-19 стала напоминанием о деликатных отношениях между людьми и нашей планетой. Более здоровая окружающая среда может предотвратить почти четверть глобального бремени болезней.

Базальтовые волокна имеют почти те же преимущества, что и стеклянные и углеродные волокна, но обладают рядом характеристик, отличающих их от других. Например, при производстве базальтовых волокон нет

необходимости вводить специальные компоненты или добавки. Исходя из этого, выброс вредных веществ из доменных печей практически равен нулю. Если рассматривать с экономической точки зрения, то базальт является дешевым и тем самым общедоступным, а запасы ее практически неисчерпаемы [1–3].

Политетрафторэтилен (ПТФЭ) обладает удивительными свойствами. Молекула ПТФЭ похожа на живое существо. Если взглянуть на ее формулу $(-F_2C-CF_2-)_n$, то линия связи $-C-C-C-$ многих тысяч атомов углерода напоминает позвоночник, а телом молекулы служит оболочка из атомов фтора, размещенных по спирали вокруг «позвоночника» [4].

Важно отметить, что выбор компонентов также осуществлен из технической задачи создания материала, в котором необходимо сочетание двух важных свойств, как морозо- и износостойкость.

Целью данной работы является разработка фторопластового композита на основе экологически безопасного (насколько это возможно) и экономически доступного армирующего базальтового волокна для использования их в узлах трения техники.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Объектами исследования служили ПТФЭ марки ПН-90 (ГОСТ 10007-80) производства АО «ГалоПолимер» и композиты на его основе, армированные заранее измельченными в мельнице «Fritsch Pulverizette 15» базальтовыми волокнами ООО «ТБМ». Длина волокон варьируется от 30 до 90 мкм, а их диаметр в диапазоне – 8,0–10,0 мкм.

Подготовка компонентов заключалась в сушке при температуре 180 °С в течение 4 часов для ПТФЭ и 120 °С в течение 2,5 часов для БВ, затем базальтовые волокна подвергали предварительной механической активации в течение 2 мин в планетарной шаровой мельнице «Активатор 2S».

Преимущество планетарной мельницы, в отличие от других аппаратов, является действие центробежных сил, которые возникают при быстром вращении барабанов как вокруг своей, так и общей оси мельницы.

Композиты для испытаний получали сухим смешением предварительно высушенных компонентов с последующим формованием, после чего спекали в муфельной печи при температуре 375 °С и производили калибровку для удаления последствий термической усадки.

Скорость массового изнашивания (ГОСТ 11629-2017) проведена на машине трения

СЕТР UMT-3 (США) по схеме «палец–диск» при удельном давлении 2 МПа, скорости скольжения 0,2 м/с.

Испытания на сжатие (ГОСТ 4651-2014) и разрыв (ГОСТ 11262-80) проводили с использованием тестера механических свойств Autograph (Shimadzu, Япония) при температуре 23 ± 2 °С. Скорости испытания: на сжатие – 1 мм/мин; на разрыв – 50 мм/мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Были изучены свойства композиционных материалов в диапазоне концентраций от 1 до 3 масс. %.

В таблицах 1–2 представлены результаты исследования физико-механических характеристик ПТФЭ и композитов на его основе.

Таблица 1 – Исследование прочности при сжатии ПТФЭ и ПКМ на его основе

Table 1 - Compressive strength studies of PTFE and composites based on it

№	Состав, % масс.	$\sigma_{сж}$, МПа		
		2,5 %	10 %	25 %
1	ПТФЭ	2	13	21
2	+ 1 % БВ	2	15	24
3	+ 3 % БВ	2	15	23
4	+ 5 % БВ	3	18	22

$\sigma_{сж}$, МПа – прочность при сжатии

Как видно из таблицы 1, введение базальтового волокна в полимерную матрицу от 1 до 5 масс. % приводит к повышению прочности на сжатие композитов до 38 % по сравнению с исходным полимером.

Результаты полученных данных показывают, что армирование ПТФЭ волокнами положительно влияют на повышение его прочности.

Таблица 2 – Исследование предела прочности при растяжении и относительного удлинения ПТФЭ и ПКМ на его основе

Table 2 - Studies of the tensile strength and elongation of PTFE and PCM based on it

№	Состав, % масс.	$\Delta\sigma_p$, МПа	$\Delta\epsilon_p$, %
1	ПТФЭ	22	354
2	+ 1 % БВ	23	395
3	+ 3 % БВ	20	390
4	+ 5 % БВ	17	373

$\Delta\sigma_p$, МПа – предел прочности при растяжении, $\Delta\epsilon_p$, % – относительное удлинение при разрыве

РАЗРАБОТКА ФТОРОПЛАСТОВЫХ КОМПОЗИТОВ, АРМИРОВАННЫХ ВОЛОКНАМИ НА ОСНОВЕ БАЗАЛЬТА

Из таблицы 2 видно, что предел прочности при растяжении композитов с наименьшим содержанием предварительно активированного волокна возрос на 4 %. При содержании наполнителя в количестве 3 масс. % и более, напротив, происходит снижение прочности исследуемых образцов до 22 % от исходной неармированной.

Для более прозрачной картины было принято решение отказаться от добавления дополнительного компонента [5]. Вполне вероятно, что именно его отсутствие привело к ухудшению значений прочности при растяжении.

С одной стороны, такое поведение является характерным явлением для полимерных материалов и объясняется ослаблением межмолекулярных связей ПТФЭ. Иными словами, чем больше содержания наполнителя, тем слабее связи и тем хуже прочность материала [6].

С другой стороны, в отдельных случаях изготовление композитов по методу свободного спекания приводит к повышенной пористости и снижению прочностных характеристик. Исходя из этого, изъяном представленной технологии является отсутствие возможности приложения давления в процессе спекания [7].

Важно также отметить природу самого волокна. В работе Мохаммеда Ли. и др. [8] описывается, что структура волокон способна поглощать влагу, что вызывает слабые связи на границе «полимер–наполнитель».

Относительное удлинение ПКМ увеличивается на 5–10 % при добавлении активированного волокна. В силу того, что полимеры нельзя строго отнести к кристаллическим или аморфным веществам, то допустимо предположить, что возрастание относительного удлинения происходит с увеличением доли аморфной фазы. По сравнению с кристаллическими, аморфные области полимеров имеют способность к образованию множества пустот, которые в итоге могут привести к рыхлости упаковки [9].

Таблица 3 – Исследования триботехнических характеристик ПТФЭ и ПКМ на его основе

Table 3 - Studies of the tribotechnical characteristics of PTFE and PCM based on it

№	Состав, % масс.	J, mg/h	f
1	ПТФЭ	51,39	0,23
2	+ 1 % БВ	0,16	0,34
3	+ 3 % БВ	0,2	0,34
4	+ 5 % БВ	0,03	0,32

J, mg/h – скорость массового изнашивания, f – коэффициент трения

Анализ данных, приведенных в таблице 3, показывает, что стойкость к износу композитов увеличилась в интервале от 250 до 1700 раз по сравнению с ненаполненным ПТФЭ. При этом высокая стойкость к износу наблюдается у композита с содержанием 5 % масс. БВ.

Уменьшение износа, возможно, связано армирующей способностью волокон, когда базальтовые волокна, пронизывая полимерную матрицу, создают формирование упрочненной структуры. А подобное образование надмолекулярной структуры придает композиту жесткость и, как следствие, более высокую износостойкость [3].

Таким образом, волокна, расположенные на фрикционной поверхности, образуют своего рода защитную структуру, предотвращающую деформации сдвига и предохраняющую от разрушения.

Высокая износостойкость у полимерных материалов важна в подвижных соединениях, но для применения их при высоких сжимающих и растягивающих напряжениях необходимо, чтобы полимерные композиты обладали повышенными прочностными и вязкоупругими свойствами [10].

ВЫВОДЫ

На основании проведенных испытаний установлено, что БВ является хорошей альтернативой традиционным волокнам. Показано, что армирование ПТФЭ БВ приводит к увеличению деформационной прочности при сжатии до 38 % по сравнению с чистым ПТФЭ. Установлено, что при введении в полимер БВ износостойкость увеличивается до 1700 раз. Ухудшение предела прочности при растяжении возможно объяснить низкой межфазной адгезией между ПТФЭ и БВ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Моргулес Д.Ю. Прочные нити высоких технологий : Челябинский обзор. 2016. URL : <https://obzor174.ru/> (дата обращения: 10.08.21).
2. Васильев С.В., Гоголева О.В. Исследование свойств полимерного композиционного материала на основе политетрафторэтилена и отходов производства базальтового волокна // Наука и образование. 2016. № 3. С. 63–67.
3. Базальтофторопластовые композиты антифрикционного назначения / А.А. Охлопкова [и др.] // Вестник СВФУ. 2013. Т. 10. № 5. С. 30–36.
4. Логинов Б.А. Удивительный мир фторполимеров. М., 2008. 128 с., илл.
5. Рыбин В.А. Физико-химическое исследование базальтового волокна с защитными щелочестойкими покрытиями : дис. ...канд. хим. наук. Новосибирск, 2016. 143 с.

6. Кириллина Ю.В., Слепцова С.А., Джин Хо-Чо. Влияние способа смешения компонентов на свойства полимер-силикатного композиционного материала // Арктика XXI век. Технические науки. 2013. №1 (1). С. 13–26.

7. Болдин М.С. Физические основы технологии электроимпульсного плазменного спекания // Электронное учебно-методическое пособие. 2012. 59 с.

8. Layth Mohammed, M.N.M. Ansari, Grace Pua, Mohammad Jawaid, M. Saiful Islam. A Review on Natural Fiber Reinforced Polymer Composite and Its Applications // Open Access. 2015. 15 pages. Article ID243947. <https://doi.org/10.1155/2015/243947>.

9. Помогова, Д.И. Влияние ультразвукового воздействия на структуру и свойства полиолефиновых смесей : дис. ...канд. тех. наук. Москва, 2019. 111 с.

10. Маркова М.А., Петрова П.Н., Федоров, А.Л., Попов, С.Н. Разработка высокопрочных полимерных материалов на основе политетрафторэтилена // Природные ресурсы Арктики и Субарктики. 2020. № 2 (25). С. 157–166. doi.org/10.31242/2618-9712-2020-25-2-1.

Информация об авторах

А. А. Ушканов – аспирант 2 курса химического отделения Института естественных наук ФГАОУ ВО «СВФУ им. М.К. Аммосова»; вед. инженер УНТЛ «Технологии полимерных нанокompозитов».

С. А. Слепцова – кандидат технических наук, зав. УНТЛ «Технологии полимерных нанокompозитов», доцент химического отделения Института естественных наук ФГАОУ ВО «СВФУ им. М.К. Аммосова».

С. В. Горохова – студент 3 курса химического отделения Института естественных наук ФГАОУ ВО «СВФУ им. М.К. Аммосова».

REFERENCES

1. Morgules, D.Yu. Prochnye niti vysokih tekhnologij (2016). Retrieved from <https://obzor174.ru>. (In Russ.).

2. Vasilev, S.V. & Gogoleva, O.V. (2016). Isledovanie svoistv polimernogo kompozitsionnogo materiala na osnove politetraftoretilenai otkhodov proizvodstva bazal'tovogo volokna. *Nauka i obrazovanie*, (3), 63-67. (In Russ.).

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.
The authors declare that there is no conflict of interest.*

Статья поступила в редакцию 30.10.2021; одобрена после рецензирования 19.11.2021; принята к публикации 30.11.2021.

The article was received by the editorial board on 30 Oct 21; approved after reviewing on 19 Nov 21; accepted for publication on 30 Nov 21.

3. Okhlopko, A.A., Vasilev, S.V., Petrova, P.N., Fedorov, A.L., Tuisov, A.G. (2013). Bazal'toftoro-plastovye kompozity antifriktsionnogo naznacheniya. *Vestnik nauchnykh konferencij*, (Vol. 10, No 5), 30-36. (In Russ.).

4. Loginov, B.A. (2008). The amazing world of fluoropolymers, 128. (In Russ.).

5. Rybin, V.A. (2016). Physicochemical study of basalt fiber with alkali-resistant protective coatings: Extended abstract of kand. tekhn. nauk. Novosibirsk. (In Russ.).

6. Kirillina, Yu.V., Sleptsova S.A., Dzhin Ho-CHO. (2013). Vliyanie sposoba smesheniya komponentov na svoystva polimer-silikatnogo kompozitsionnogo materiala. *Arktika XXI vek. Tekhnicheskie nauki*, 1(1), 13-26. (In Russ.).

7. Boldin, M.S. (2012). Physical foundations of the technology of electron-pulse plasma sintering // Electronic training manual, 59. (In Russ.).

8. Layth Mohammed, M.N.M. Ansari, Grace Pua, Mohammad Jawaid, M. Saiful Islam. A Review on Natural Fiber Reinforced Polymer Composite and Its Applications // Open Access. 2015. 15 pages. Article ID243947. <https://doi.org/10.1155/2015/243947>.

9. Pomogova, D.I. (2019). Influence of ultrasonic action on the structure and properties of polyolefin mixtures. Extended abstract of kand. tekhn. nauk. Moscow. (In Russ.).

10. Markova, M.A., Petrova, P.N., Fedorov, A.L., Popov, S.N. (2020). Razrabotka vysokoprochnykh polimernykh materialov na osnove politetraftoretilena. *Prirodnye resursy Arktiki i Subarkтики*, 2(25), 157-166. (In Russ.).

Information about the authors

A. A. Ushkanov - 2nd year post-graduate student of the Chemical Department of the Institute of Natural Sciences (NEFU); lead engineer of the educational, scientific and technological laboratory «Technologies of polymer nanocomposites».

S. A. Sleptsova - Candidate of Technical Sciences, Head of the educational, scientific and technological laboratory «Technologies of polymer nanocomposites», associate professor of the Chemical Department, Institute of Natural Sciences, NEFU.

S. V. Gorokhova - 3rd year student of the Chemical Department of the Institute of Natural Sciences, NEFU.