

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНЫХ ФАКТОРОВ НА КИНЕТИКУ УПЛОТНЕНИЯ ФТОРОПЛАСТОВ РАЗЛИЧНЫХ МАРОК

Д.В. Пугачёв¹, В.М. Бузник⁴, А.М. Столин²,
Ю.Е. Вопилов³, Г.С. Баронин¹

*Научно-образовательный центр «Твердофазные технологии», ГОУ ВПО «ТГТУ» (1);
Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН (2);
ГОУ ВПО «Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова» (3);
Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН (4);
solobasist83@mail.ru*

Представлена членом редколлегии профессором В.И. Коноваловым

Ключевые слова и фразы: порошкообразные полимеры; реологический подход; стадии деформирования порошкообразного материала.

Аннотация: Представлен процесс предварительного уплотнения порошкообразного фторопласта различных марок на основе реологического подхода. На основании изучения зависимости «напряжение–деформация» решается важнейшая задача теории и практики предварительного уплотнения порошковых полимеров – установление зависимости между приложенным давлением и плотностью заготовки в ходе одного эксперимента.

Предварительное холодное прессование порошкообразных полимеров

Основная часть производимых промышленностью фторполимерных порошков используется для получения различных изделий. Как правило, процесс получения изделий из фторопласта-4 проходит в две стадии: холодное уплотнение порошка в форме и последующее длительное спекание в печи. Предварительное холодное прессование порошкового материала применяется для получения заготовок в технологии изготовления изделий из фторопласта простой формы (штулок, пластин, стержней и т.д.). Изучение процесса уплотнения порошков необходимо для выбора условий прессования, таких как давление прессования и время выдержки под давлением. Режим прессования должен обеспечить оптимальное значение плотности, которое обуславливает уровень прочностных свойств заготовки для последующего спекания. Различные марки порошков фторопласта отличаются морфологией, дисперсностью, удельной поверхностью и площадью контактного взаимодействия частиц. Эти структурные факторы влияют на изменение плотности в процессе уплотнения. Однако влияние структуры порошка на кинетику его уплотнения остается малоизученным.

Следует отметить, что в последнее время, на рынке появились фторопластовые порошки новых марок, которые совсем не исследовались на предмет возможности холодного прессования.

Далее проведен сопоставительный анализ кинетики уплотнения разных марок фторопласта, различающихся дисперсностью и морфологией частиц.

Методика оценки кинетики уплотнения различных марок фторопласта-4

Для изучения влияния структурных факторов на кинетику уплотнения различных марок фторопласта-4 (величины молекулярного веса, морфологии частиц порошка, регулярного и нерегулярного строений, размера частиц, сыпучести и др.) в работе были выбраны 5 марок фторопласта: Ф-4; Ф-4Д; Ф-4М; «Форум», «Флуралит», отходы Ф-4.

Подготовленную пресс-форму (рис. 1) с каждой исследуемой системой устанавливали под плунжер универсальной испытательной машины «Инстрон» с двухкоординатным самописцем. В процессе нагружения самописец строил диаграмму «давление–время». Максимальное усилие, вызываемое при нагружении, составляло 1 тс.

Эксперименты проводились в пресс-форме при комнатной температуре в режиме постоянной скорости. Скорость нагружения во всех случаях составляла 5 мм/мин. Обеспечиваемая гарантированная точность измерения скорости приложения нагрузки составляет 1 %. Для всех марок общая масса навески порошка составляет 4 г. Навеску порошка засыпали в пресс-форму. Диаметр загрузочной камеры пресс-формы равен 12 мм. Высота насыпного слоя для каждой марки различалась. Фторопласт марок Ф-4, Ф-4М и Ф-4Д – гидрофобные, легко электризующиеся и легко комкующиеся материалы. В процессе хранения и транспортирования эти порошки слеживаются в комковатую несипучую массу, которую перед началом прессования необходимо предварительно разрыхлить для разрушения комков и обеспечения равномерной засыпки порошка в пресс-форму. Поэтому понятие насыпной плотности к этим маркам можно применять условно. Фторопласт марок «Форум», «Флуралит» и отходы Ф-4 обладают хорошей сыпучестью, вследствие чего насыпную высоту этих порошков можно измерить с большой точностью. Снимались кривые зависимости «давление–время», на основе которых строились реологические кривые «давление–деформация», позволяющие определять реологические характеристики полимерного материала (модуль упругости при сжатии, коэффициент сжимаемости), выявить механизмы деформирования и найти оптимальные условия формуемости порошкообразного полимера.

Характеристика объектов исследования

Рассмотрим микрофотографии порошков разных марок фторопласта-4. Исходный не модифицированный полимер Ф-4 является продуктом суспензионной полимеризации тетрафторэтилена [2]. Он представляет собой рыхлый порошок белого цвета, легко комкующийся и несипучий. На микрофотографии (рис. 2) представлен фрагмент агломерата порошка Ф-4, на котором видны отдельные плоские чешуйки размером 1...6 мкм, с поверхности которых тянутся нитевидные образования толщиной около 185 нм. Данная структура определяется способом

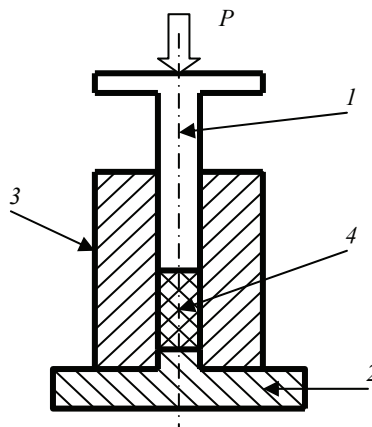


Рис. 1. Пресс-форма для предварительного прессования порошков:

1 – пуансон; 2 – заглушка; 3 – матрица;
4 – уплотняемый порошок

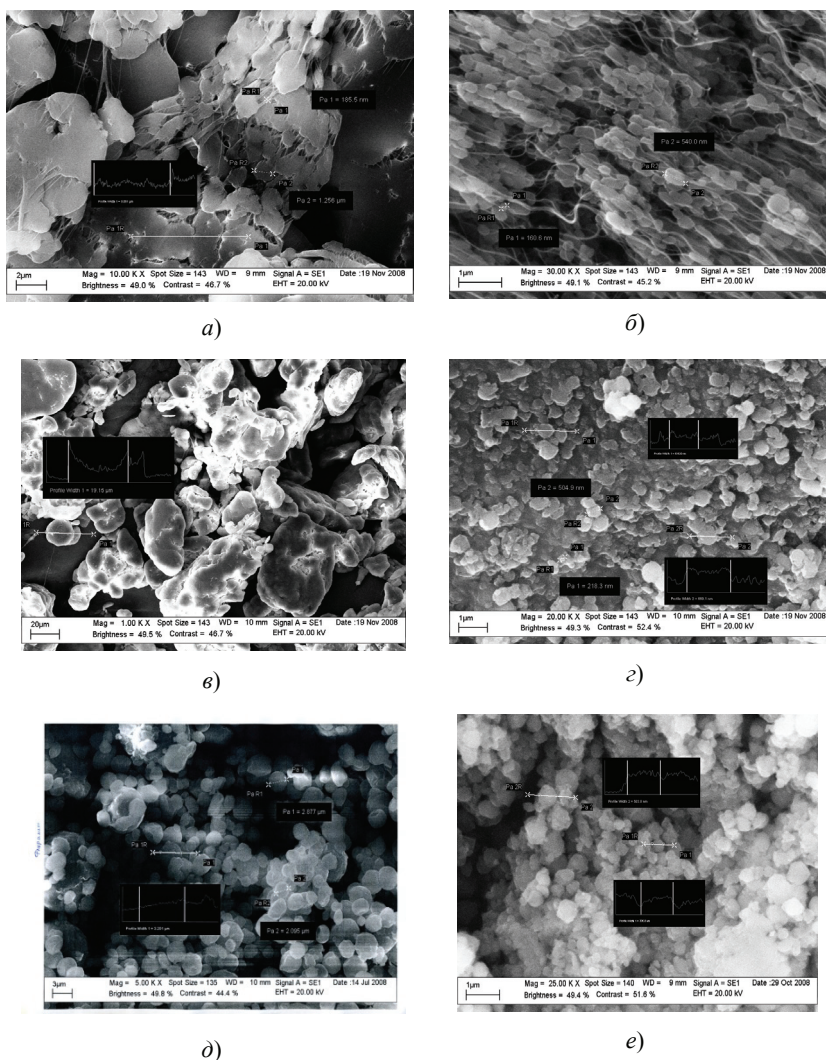


Рис. 2. Микрофотографии порошков фторопласта:

a – Ф-4; *б* – Ф-4Д; *в* – Ф-4М; *г* – «Форум»;
д – «Флуралит»; *е* – отходы Ф-4

получения этого полимера. Фторопласт Ф-4Д (см. рис. 2, б) является продуктом эмульсионной полимеризации политетрафторэтилена и по виду не отличается от порошка Ф-4. При эмульсионной полимеризации Ф-4Д формирование частиц полимера происходит внутри мицеллы, образованной эмульгатором, что и определяет различия в строении самой частицы и ее молекулярной массе по сравнению с Ф-4. По морфологии частица Ф-4Д представляет собой эллипсоидную сферу, состоящую из согнутых лент, которые образованы из закрученных ламелей.

Под воздействием напряжений сдвига такие частицы способны к фибриллизации – созданию вытянутых структур, что обеспечивает благоприятные условия течения материала полимера в направлении приложения сдвиговых напряжений. Размеры образований, показанных на микрофотографии, составляют 150...600 нм [1].

Фторопласт Ф-4М (см. рис. 2, в) содержит небольшое количество модификатора. Порошок белого цвета, рыхлый, легко комкующийся, более сыпучий из-за геометрии частиц в виде неправильных эллипсоидов размерами 10...50 мкм. По

химической формуле сходен с двумя предыдущими модификациями фторопласта. Фторопласты марок «Форум» и «Флуралит» (см. рис. 2, *з, д*) являются торговыми марками ультрадисперсного политетрафторэтилена, получаемого методом газофазного синтеза. Порошки белого цвета, легкосыпучие. Имеют радикальное различие в строении и морфологии частиц, в отличие от трех предыдущих фторопластов. Данные материалы дисперсностью частиц около 1 микрона получены в Институте химии Дальневосточного отделения РАН. По строению частица похожа на капустный вилок, который состоит из чешуек полимера размером менее 50... 100 нанометров [3]. В эксперименте также были использованы отходы, полученные методом терморазложения на специально сконструированной установке (ООО «Завод полимеров Кирово-Чепецкого химического комбината»), которые представляют собой порошок кремового цвета, гидрофильный (см. рис. 2, *е*).

Влияние морфологии и дисперсности порошка на кинетику уплотнения

Важнейшая задача в теории и практике холодного прессования порошкообразного полимера является установление зависимости между приложенным давлением и плотностью заготовки. На основе этой зависимости осуществляется оценка уплотняемости порошков, позволяющая выбрать необходимую величину давления, обеспечивающую заданное значение плотности. С этой целью проводится большое число опытов в условиях статического нагружения в режиме $P = \text{const}$ [4]. Сравнительно недавно, начиная с 1970-х годов, сформировался макрореологический подход к изучению вопросов механики поведения пористых тел. С реологической точки зрения относительное изменение плотности или объема материала есть деформация. В рамках этого подхода уплотнение порошков и их формуемость рассматриваются как нестационарные процессы деформирования, которые зависят от реологических и структурных факторов [5]. Подход позволяет установить механизмы деформирования порошковых материалов, определить их реологические свойства и т.д.

Суть реологического подхода состоит в экспериментальном изучении кривых «напряжение–деформация» в режиме постоянства скорости деформирования (а не постоянства давления). Эти кривые инвариантны к оборудованию и к форме заготовки. Важно отметить, что эти кривые получаются непрерывно из одного опыта. Таким образом, в рамках предлагаемого подхода существенно облегчается оценка требуемых значений давления, обеспечивающих заданные значения плотности заготовки. Отметим, что для известных в литературе кинетических кривых уплотнения материалов обычно скорость уплотнения монотонно уменьшается.

Однако в работе [5] показано, что это имеет место лишь в отсутствии конкурентных процессов деформированию материалов. Так, например, влияние тепловых факторов может привести к немонотонному изменению скорости уплотнения во времени. Выбор оптимальных условий прессуемости можно осуществлять на основе анализа реологической кривой «давление–деформация» (рис. 3), построенной на основании кривой «давление–время» (рис. 4). Реологическая кривая позволяет определить реологические характеристики материала, например, модуль упругости при сжатии, выявить механизм деформирования и находить оптимальные условия формуемости [9]. Реологические кривые построены для всех исследуемых марок фторопласта-4 (рис. 5).

Деформация рассчитывается по формуле $\varepsilon = \Delta h/h_{\text{нач}}$, где $h_{\text{нач}}$ – начальная высота насыпного слоя; Δh – изменение высоты насыпного слоя с течением времени. Напряжение можно принять равным давлению на плунжере пресса (в допущении однородности деформирования). На зависимости «напряжение–деформация» можно выделить 3 стадии деформирования, общие для всех марок.

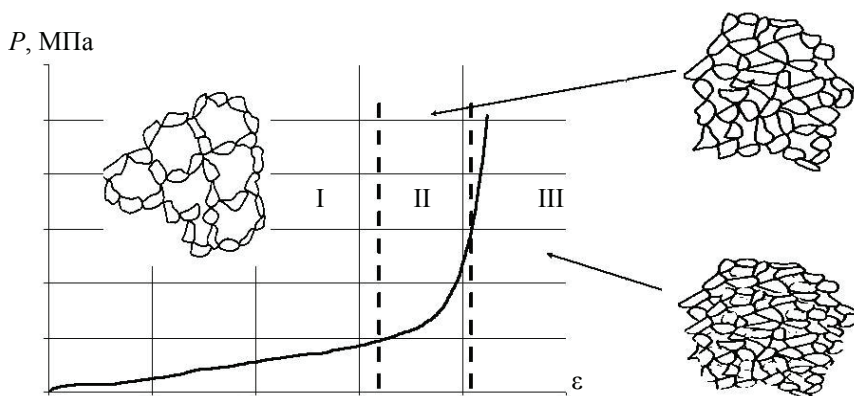


Рис. 3. Стадии деформирования порошковых материалов для типичной зависимости «давление–деформация»

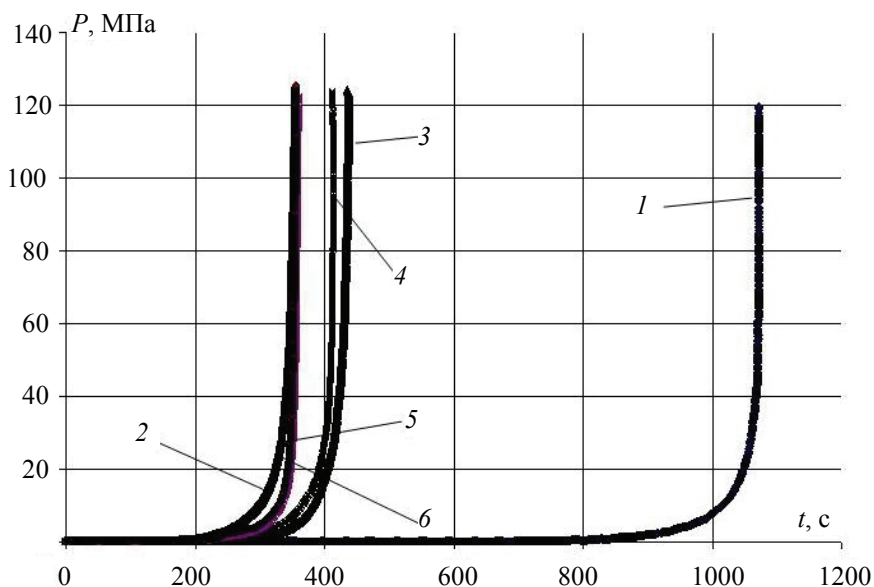


Рис. 4. Зависимость давления от времени прессования для шести порошков фторопластов:

1 – отходы Ф-4 просушенные; 2 – Ф-4; 3 – Ф-4Д; 4 – Ф-4М; 5 – «Флуралит»; 6 – «Форум»

Первая стадия (I) сопровождается линейным ростом напряжений при увеличении деформаций. На этой стадии увеличение деформации происходит за счет перемещения частиц порошка в поры. Эта стадия требует незначительных усилий.

Вторая стадия (II) соответствует очень крутому нелинейному подъему напряжения при увеличении деформации. На этой стадии перемещение частиц происходит за счет аккомодации (приспособления) их между собой и частично за счет деформации объема частиц [6]. Эта стадия требует больших усилий для дальнейшего гетерогенного деформирования материала. Данная стадия представляет наибольший технологический интерес, так как в материале накапливается определенная доля пластической деформации. Однако пластическое состояние имеет место не во всех его точках [7], поэтому возникают трудности с выбором условия пластичности для пористых тел [8].

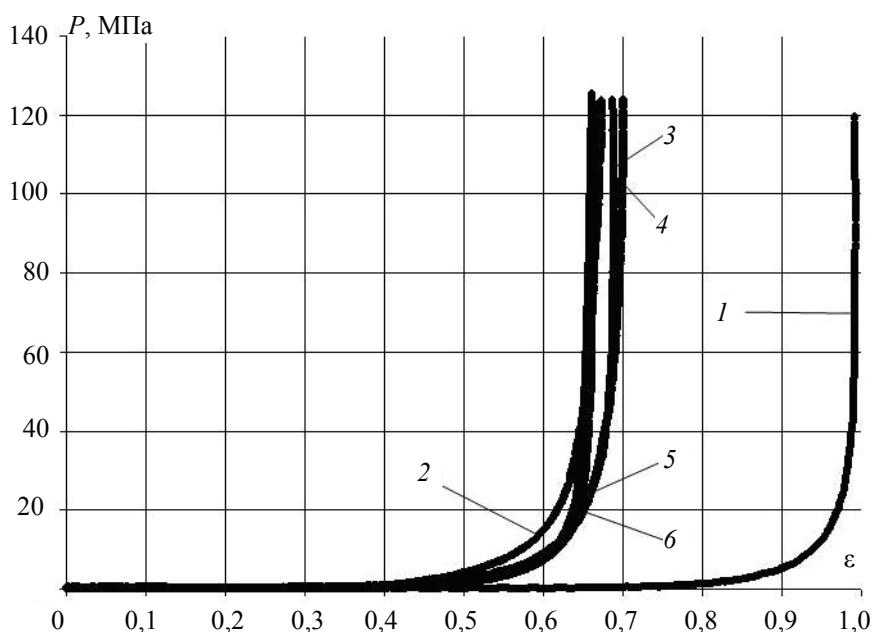


Рис. 5. Зависимость давления прессования от деформации для шести порошков фторопластов:

1 – отходы Ф-4 просушенные; 2 – Ф-4; 3 – Ф-4Д; 4 – Ф-4М; 5 – «Флуралит»; 6 – «Форум»

На *третьей стадии* (III) при увеличении напряжения в широком диапазоне происходит малое изменение деформации. При этом процесс уплотнения происходит, в основном, за счет роста контактной поверхности при деформации частиц (см. рис. 3).

Основные различия механизма уплотнения исследуемых порошков проявляются на второй стадии (см. рис. 4). Самое малое время прохождения стадии пластического деформирования наблюдается у наноразмерных марок «Форум» и «Флуралит». Марки Ф-4, Ф-4М и Ф-4Д накапливают пластичность за большее время. Соответственно давление на этой стадии будет различаться. Величины давления обуславливают разницу технологических режимов прессования в зависимости от марок полимера.

Установлено, что чем меньше размер частиц, тем меньше время требуется для выхода на пластический режим деформирования. Для подтверждения этого факта построена кривая уплотнения для гранул полисульфона, размер которых значительно больше, чем у частиц порошка фторопласта (рис. 6). Прессование отходов фторопласта-4, полученных на установке терморазложения, имеет свои особенности. Находясь на воздухе, порошок накапливает влагу. Из непросушенных отходов нельзя получить компакт, так как из-за влаги порошок вытекает под давлением из технологических зазоров пресс-формы.

При этом имеет место неустойчивый режим прессования, при котором появляются скачки напряжения (рис. 7). После просушки высота насыпного слоя порошка для одной и той же навески увеличивается в 4 раза, что увеличивает время процесса прессования. Для просушенного порошка реализуется устойчивый режим уплотнения (рис. 8). Таким образом, предварительная подготовка фторопласта не только количественно влияет на кинетику уплотнения, но может и качественно изменить характер кинетических кривых.

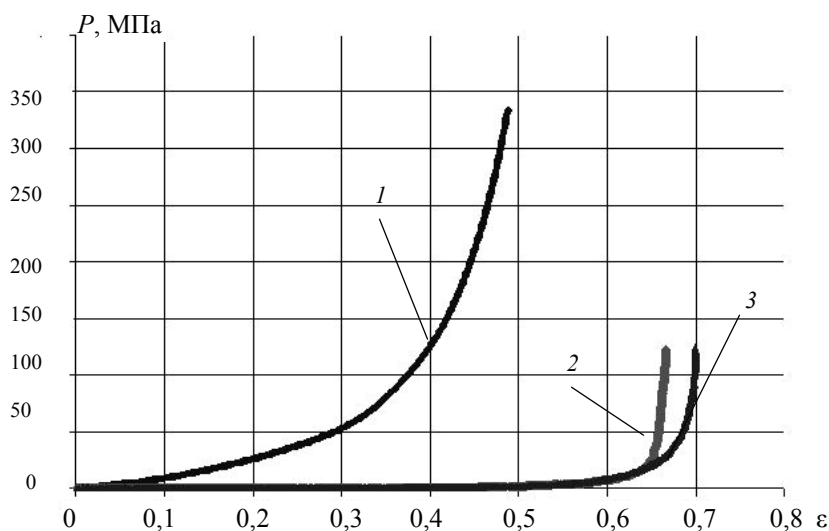


Рис. 6. Зависимость давления прессования от деформации для порошков различной дисперсности:
 1 – гранулы полисульфона; 2 – «Флуралит»; 3 – Ф-4Д

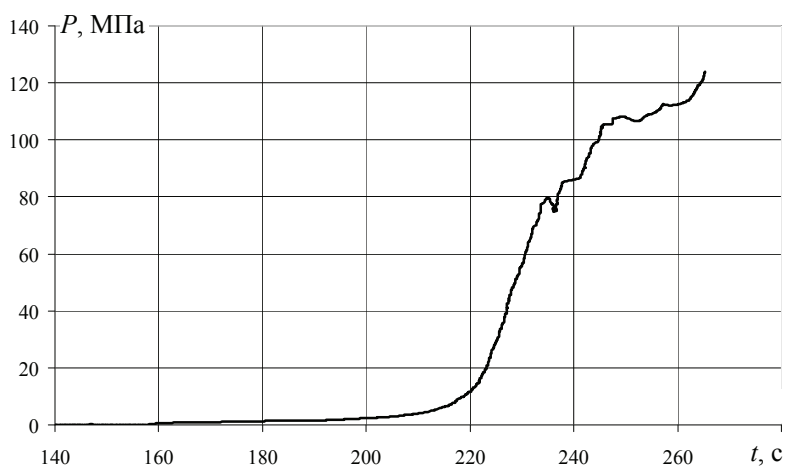


Рис. 7. Неустойчивый режим прессования порошка отходов Ф-4

Для всех систем были определены такие характеристики, как модуль сжатия G , конечное значение деформации линейного участка кривой «напряжение–деформация» ε^* , коэффициент сжимаемости $k_{сж}$. Модуль сжатия численно равен тангенсу угла наклона линейного участка диаграммы «напряжение–деформация».

Численное значение времени релаксации можно определить путем того или иного приема продолжения (экстраполяции) нелинейного участка кривой «давление–время» на ось времени. Коэффициент сжимаемости характеризует обратимое уменьшение высоты (объема) образца под действием давления и количественно

определяется по формуле $k_{сж} = -\frac{1}{h_n} \frac{\Delta h'}{\Delta p'}$, где $\Delta h'$ и $\Delta p'$ – предельные значения

изменения высоты и давления линейного участка. По физическому смыслу он характеризует способность материала к уплотнению на начальной (линейной)

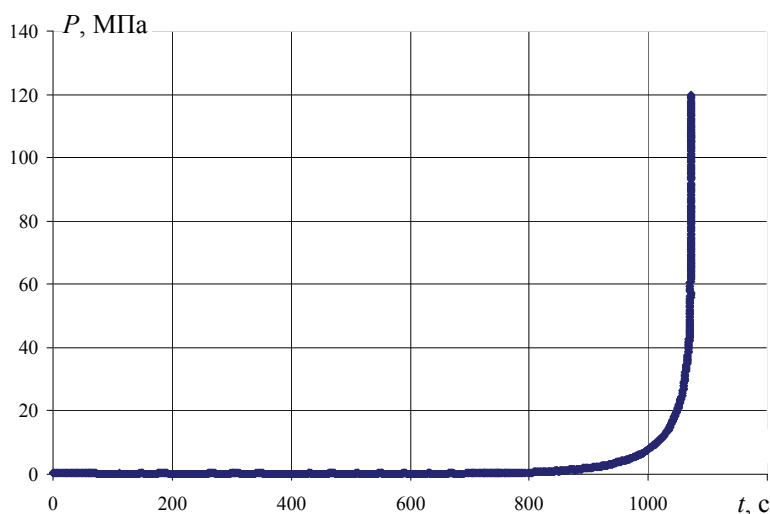


Рис. 8. Устойчивый режим прессования порошка отходов Ф-4

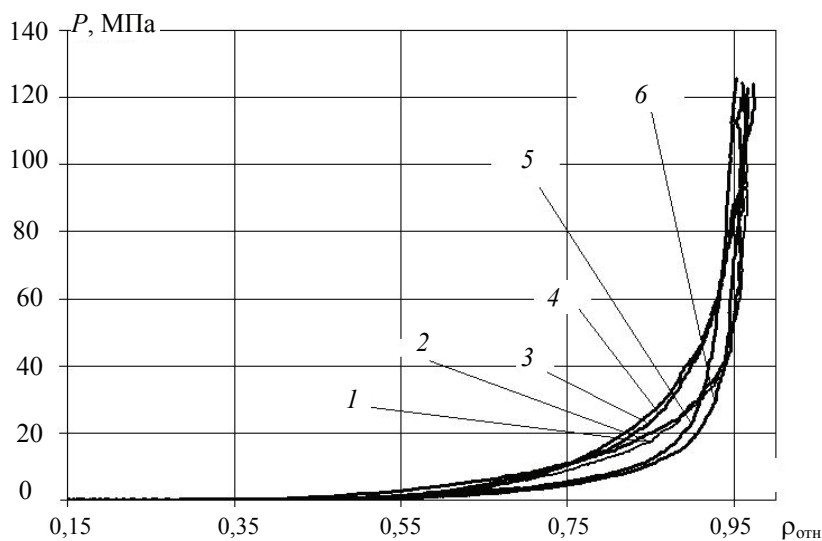


Рис. 9. Зависимость давления прессования от относительной плотности для шести порошков фторопластов:
 1 – отходы Ф-4 просушенные; 2 – Ф-4М; 3 – Ф-4; 4 – Ф-4Д;
 5 – «Форум»; 6 – «Флуралит»

стадии, во время которой интенсивность уплотнения максимальна. На основании зависимостей «давление–время» (см. рис. 4) построена зависимость «давление–плотность» (рис. 9). В таблице представлены значения данных характеристик для исследуемых марок.

Исследовалась кинетика уплотнения композиционных полимерных материалов на основе фторопласта-4 с различным содержанием нанокремнеземного материала УНМ «Таунит». Были выбраны исходные смеси с содержанием УНМ от 0,05 до 2 мас. частей на 100 мас. частей полимера. Результаты исследования кинетики уплотнения для выбранных композитов не выявили влияние добавок на кинетику уплотнения. В результате проведенных исследований можно сделать

Реологические параметры исследуемых марок фторопласта

Марка фторопласта	Параметры				
	G , МПа	ε^*	$k_{сж}$, Па ⁻¹	$\rho_{отн}$	$P_{пресс}$, МПа
Ф-4	1	0,5	1	0,9	60
Ф-4Д	10,24	0,57	0,09		
Ф-4М				40	
«Форум»	13,89	0,59	0,07	0,8	20
«Флуралит»					
Отходы Ф-4	5,53	0,9	0,18	0,9	40

вывод, что плотность является структурночувствительным параметром, на который существенно влияют морфология и дисперсность порошкового материала, но слабо влияют малые добавки модификатора – углеродного наноматериала.

Выводы

1. Предложен реологический подход для изучения порошковых материалов при их деформировании, основанный на исследовании кинетики деформирования материала в режиме постоянной скорости деформирования.

2. На основе сопоставительного анализа кинетики уплотнения разных марок фторопласта, различающихся дисперсностью и морфологией частиц, показано, что плотность является структурночувствительной характеристикой материала (см. рис. 9).

3. Исследовано реологическое поведение порошков различных марок фторопласта. На основе эксперимента определены реологические характеристики этих порошковых материалов.

4. Установлены интервалы напряжений, соответствующие трем различным стадиям процесса деформирования изучаемых марок фторопласта. Определены интервалы давлений, обеспечивающие заданные значения плотности материала, необходимые для формирования фторопластовых порошков (см. таблица).

5. Экспериментально установлено, что время прохождения стадии пластического деформирования зависит от дисперсности и морфологии частиц порошка. Чем мельче частицы, тем быстрее протекает данная стадия (см. рис. 6).

6. Показано, что предварительная подготовка фторопласта может качественно изменить характер процесса уплотнения (см. рис. 7 и 8).

7. Результаты исследования кинетики уплотнения для систем Ф-4 + УНМ не выявили влияние добавок углеродного наноматериала на характер уплотнения. В результате проведенных исследований можно сделать вывод, что плотность является структурночувствительным параметром, на который существенно влияют морфология и дисперсность порошкового материала, но слабо влияют малые добавки модификатора – углеродного наноматериала.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках аналитической ведомственной Программы «Развитие научного потенциала высшей школы», код РНП.2.2.1.1.5207, Федерального агентства по образованию по проекту «Исследование композиционных материалов с целью создания теоретических и технологических основ наукоемких твердофазных технологий. Фундаментальное исследование» на 2008–2010 гг. и госконтракта № ГК5/09 по направлению «Создание и обработка полимеров и эластомеров».

Список литературы

1. Пугачев, А.К. Переработка фторопласта в изделия / А.К. Пугачев, О.А. Росляков. – Л. : Химия, 1987. – 166 с.
2. Фторопласт / Д.Д. Чегодаев [и др.]. – 2-е изд. – Л. : Госхимиздат, 1960. – 192 с.
3. Логинов, Б.А. Удивительный мир фторополимеров / Б.А. Логинов. – М. : Дом печати «Вятка», 2009. – 128 с.
4. Андриевский, Р.А. Введение в порошковую металлургию / Р.А. Андриевский. – Фрунзе : Илим, 1988. – 174 с.
5. Стельмах, Л.С. Тепловые режимы уплотнения при горении порошкового материала / Л.С. Стельмах, А.М. Столин // Доклады Рос. акад. наук. – 2000. – Т. 373. – С. 206–209.
6. Мурашова, Н.А. Особенности уплотняемости двухфазных порошковых композиций / Н.А. Мурашова // Успехи соврем. естествознания. – 2004. – № 4. – С. 12–16.
7. Петросян, Г.Л. Пластическое деформирование порошковых материалов / Г.Л. Петросян. – М. : Металлургия, 1988. – 152 с.
8. Залазинский, Г.А. О пластическом сжатии пористого тела / Г.А. Залазинский, А.А. Поляков, А.П. Поляков // Изв. РАН. Механика твердого тела. – 2003. – № 1. – С. 123–134.
9. Переработка полимеров в твердой фазе : учеб. пособие / Г.С. Баронин [и др.]. – Тамбов : Изд-во Тамб. гос. тех. ун-та, 2009. – 140 с.

The Influence of Structural Factors on the Kinetics of Fluoroplastic Seals of Various Brands

D.V. Pugachev¹, V.M. Buznik⁴, A.M. Stolin², Yu.E. Vopilov³, G.S. Baronin¹

*Research Educational Center “Solidphase Technologies”, TSTU (1);
Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science (2);
Moscow State University named after M.V. Lomonosov (3);
Institute of Metallurgy and Materials Science named after A.A. Baykov RAS (4);
solobasist83@mail.ru*

Key words and phrases: powdery polymers; rheological approach; stages of deformation of the powdered material.

Abstract: The paper presents the process of pre-compaction of powdered fluoroplast of different brands on the basis of rheological approach. According to the study of the dependency “stress-strain” the major problem of the theory and practice of pre-compaction powder polymers is solved; the relationship between applied pressure and the density of the work piece in the course of one experiment is established.

Einwirkung der Strukturfaktoren auf die Kinetik der Verdichtung der Fluoroplasten der verschiedenen Marken

Zusammenfassung: Es ist das Prozess der Vorverdichtung des pulverförmigen Fluoroplastes der verschiedenen Marken auf Grund des reologischen Herangehens dargelegt. Auf Grund der Erlernung der Abhängigkeit “Spannung-Deformierung” wird

die wichtigste Aufgabe der Theorie und der Praxis der Vorverdichtung der Pulverpolymeren – die Feststellung der Abhängigkeit zwischen dem angewandten Druck und der Dichte des Werkstückes im Laufe eines Versuches gelöst.

Influence des facteurs structurels sur la cinétique de la condensation des couches de fluor de différents types

Résumé: Est présenté le processus de la condensation préalable des couches de fluor sous forme de poudre de différents types à la base de l'approche rhéologique. Compte tenu de l'étude de la dépendance "tension – déformation" est résolu le plus important problème de la théorie et de la pratique de la condensation préalable des couches de fluor sous forme de poudre – l'établissement de la dépendance entre la pression appliquée et la compacité de l'approvisionnement lors de l'expérience.

Авторы: *Пугачев Дмитрий Владимирович* – кандидат технических наук, младший научный сотрудник научно-образовательного центра «Твердофазные технологии», ГОУ ВПО «ТГТУ»; *Бузник Вячеслав Михайлович* – доктор технических наук, академик РАН, директор Инновационно-технологического центра РАН, секретарь семинара РАН по нанотехнологиям, главный научный сотрудник, Институт металлургии и материалов им. А.А. Байкова РАН; *Столин Александр Моисеевич* – доктор физико-математических наук, профессор, заведующий лабораторией «Пластическое деформирование неорганических материалов», Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН; *Вопилов Юрий Евгеньевич* – студент, ГОУ ВПО «МГУ им. М.В. Ломоносова»; *Баронин Геннадий Сергеевич* – доктор технических наук, профессор, директор научно-образовательного центра «Твердофазные технологии», ГОУ ВПО «ТГТУ».

Рецензент: *Лазарев Сергей Иванович* – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Прикладная геометрия и компьютерная графика», ГОУ ВПО «ТГТУ».
