

УДК 678.024

ФОРМИРОВАНИЕ ДАВЛЕНИЕМ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ФТОРОПЛАСТА-4**Калюжный А.Б. канд. техн. наук, Платков В.Я* . докт. физ.-мат. наук,
Калюжный Б.Г. главный инженер ООО "Электротехмонтаж"***(Харьковский национальный технический университет
сельского хозяйства им. Петра Василенко)**(*Харьковский национальный экономический университет им. Семена Кузнеця)*

Изучена роль давления в формировании структуры пористых материалов на основе фторопласта-4. Установлены зависимости диаметров; коэффициента извилистости поровых каналов; равномерности распределения их по объему; открытости поровых каналов от давления. Обсуждаются механизмы формирования структурного состояния давлением. Показано, что рациональным является давление 100-150 МПа, позволяющее получить оптимальные структурные, физико-механические и другие характеристики пористых материалов. Такое давление создает необходимые условия для надежного сращивания частиц полимера; образования стабильного по объему и устойчивого полимерного каркаса после удаления порообразователя.

Получение пористого материала из полимерного композиционного материала (ПКМ), состоящего из полимера и порообразователя, включает подготовку компонентов; их смешение; обработку давлением полуфабрикатов; последующее их спекание; удаление порообразователя; сушку изделия [1]. Важнейшие характеристики пористых материалов, используемых для фильтрования, такие как тонкость очистки, пропускная способность, диаметры и протяженность поровых каналов определяются структурой материала. В свою очередь, структура пористых материалов формируется как стадиями сложной подготовки компонентов ПКМ и их смешением, так и при обработке давлением на стадии таблетирования.

Обработка давлением ПКМ осуществляется для сближения равномерно распределенных в объеме ПКМ отдельных частиц полимера, что обеспечивает надежное сращивание частиц полимера изъятых из прессформы заготовки ПКМ на стадии спекания при температуре 653 К. В результате сращивания частиц и последующего удаления порообразователя может создаваться полимерный каркас с равномерной устойчивой структурой с открытыми поровыми каналами больших протяженностей. Это является важным в процессах фильтрования. Можно ожидать, что степень сближения частиц обуславливается величиной прикладываемого давления при прессовании полуфабрикатов пористых материалов. Однако роль давления в формировании структуры пористых

материалов оставалась неизученной. Целью настоящего исследования явилось установление влияния давления в широком диапазоне его значений (50 - 150 МПа) на структуру получаемых пористых материалов, а, следовательно, на их фильтрационные, физико-механические, эксплуатационные и другие характеристики.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА. В указанном ПКМ в качестве материала-основы взят фторопласт-4 (Ф-4), а порообразователем служит натрия хлорид (NaCl). Измельчение NaCl осуществляли модернизированной шаровой мельницей, при этом параметры процесса устанавливали в зависимости от задаваемых показателей пористого материала: температура 293 - 353 К, давление 0,1 МПа - 1,0 кПа, в течение 3 - 60 мин до достижения размеров частиц NaCl 1000 - 0,5 мкм и менее. Фракционирование частиц неизмельченного и измельченного NaCl проводили посредством сит 500 - 0040. Дисперсные составы порообразователя приведены в табл.1.

Таблица 1 - Дисперсный состав порообразователя

Порообразователь	Фракции порообразователя, %				
	менее 40	70 – 40	140 - 70	350 – 140	500 – 350
А	-	-	-	90	10
В	-	15	70	15	-
С	20	30	50	-	-
Д	85	15	-	-	-

Смешение компонентов ПКМ осуществляли с использованием оригинального смесителя.

Обработку давлением ПКМ осуществляли на гидравлическом прессе плунжерного типа мощностью 50 т . Диапазон режимов сжатия ПКМ: температура 291 -298 К; давление 50 - 150 МПа; выдержка 30 с на 1 мм толщины образца, но не менее 60 с.

Объемную пористость образцов определяли экспериментально и рассчитывали из соотношения плотностей:

$$P_{об.} = 1 - \rho_{п}/\rho_{к},$$

где $\rho_{п}$ и $\rho_{к}$ - плотности пористого и компактного материалов соответственно.

Герметичность фильтрующих материалов измеряли методом Баруса-Бехгольда на установке, описанной в [2]. 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.;

$\rho_{\text{ж}}$ – 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 [3]:

$$K_{\text{изв.}} = l_{\text{п}}/l_{\text{с}},$$

где $l_{\text{п}}$ - длина пути прохождения бесконечно малого объема фильтруемой среды (длина поры), м;

$l_{\text{с}}$ - толщина пористого полимерного слоя, м.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ. Природа данного ПКМ, представляет собой твердый дисперсный материал, в котором на этапе таблетирования давление плохо передается и распределяется по всем направлениям в его массе. В тоже время, для получения качественных пористых материалов необходимо достичь максимальную равномерность в распределении частиц ПКМ между собой и в занимаемом объеме, что обеспечивает равномерность поровой структуры пористого материала и исключает градиент плотности по объему.

Установлено, что равномерность пористого материала (стабильность поровой структуры) достигается равномерным распределением ПКМ в загрузочной камере пресс-формы; не высокими скоростями нарастания давления таблетирования (1 - 2 МПа/с); двухсторонним сжатием. Для обеспечения равномерности распределения сжимаемой массы ПКМ применяли специальные приспособления; металлические стержни; воронки и т.д.

Установлено, что равномерность распределения массы компонентов ПКМ в загрузочной камере пресс-формы, существенно снижается с уменьшением толщины сжимаемого слоя и с увеличением габаритных размеров изделия.

В табл. 2 приведена зависимость плотности полуфабриката пористого материала от давления с учетом удельной поверхности порообразователя и объемной пористости изделия. Видно, что при одном и том же давлении с увеличением удельной поверхности порообразователя и объемной пористости изделия уменьшается плотность полуфабриката. В идентичных условиях при увеличении давления до 100 МПа наблюдается рост плотности. Дальнейшее увеличение давления до 150 МПа не приводит к её существенному изменению.

Увеличение плотности полуфабриката с ростом давления обусловлено физическим сдавливанием частиц полимера и порообразователя. Плотность полуфабриката после спекания оказывается меньше, чем после обработки его давлением. Это объясняется тем, что в процессе спекания, когда образец находится в свободном состоянии, размеры полуфабриката фильтрующего материала изменяются за счет термического расширения материала; структурных преобразований; термической релаксации напряжений; спекания отдельных частиц полимера между собой при отсутствии давления.

Механизм термоактивируемой релаксации напряжений состоит в следующем: прилагаемое давление значительно превосходит сопротивление молекулярных цепей полимера, деформирует последние и фиксирует их в деформированном состоянии при температуре сжатия. Последующий нагрев сжатого материала, сопровождающий его термическое расширение и выдержка при температуре спекания активируют релаксацию сжатых молекул полимера. При последующем снижении температуры до комнатной молекулы полимера, сросшиеся во время выдержки, застывают в таком состоянии. Действие этого механизма, которое описано здесь в упрощенном виде, ответственно за изменение габаритных размеров полуфабриката пористого материала. Последнее имеет практическое значение и должно учитываться не только при расчете и конструировании технологической оснастки, но и при эксплуатации пористых изделий.

Таблица 2 - Влияние давления прессования на структурные характеристики пористых материалов

Материал	Давление прессования, МПа	Плотность материала после спекания г/см ²	Пористость, %	Коеффициент извилистости	Диаметр пор, мкм	
					d _{max}	d _{cp}
А	50	1,77	77,2	1,147	70,59	57,52
	100	1,93	75,3	1,429	57,52	48,53
	150	2,03	73,2	1,542	53,92	47,93
В	50	1,90	74,0	1,465	55,46	41,97
	100	2,05	72,5	1,491	43,87	39,82
	150	2,06	71,7	1,513	40,87	37,88
С	50	1,89	71,7	1,447	53,55	40,23
	100	1,98	70,9	1,519	45,14	40,02
	150	2,07	70,8	1,582	36,98	33,76
D	50	1,93	69,9	1,816	37,88	33,76
	100	1,94	69,1	1,649	31,95	29,19
	150	2,08	68,1	1,617	31,06	25,88

В результате локального разогрева, возникающего при трении поверхностного слоя частиц ПКМ о сжимающие части формирующего устройства, прилагаемое давление вызывает сращивание разрозненных молекул полимера и образование поверхностной практически монолитной пленки. Толщина образующейся пленки невелика, но она увеличивается с ростом габаритов изделия, ввиду увеличения пути движения частиц в условиях указанного разогрева. Это может повлиять на эксплуатационные,

фльтрационные и другие характеристики пористых материалов, в частности, на пропускную способность, существенно ее снизив. Поэтому при размерах изделия более 50 мм целесообразно механически удалять образовавшийся при сжатии ПКМ практически монолитный поверхностный слой.

Из табл.2 видно, что увеличение давления от 50 до 150 МПа уменьшает максимальные и средние диаметры поровых каналов. Давление в сжимаемом ПКМ уменьшает суммарное число и размеры микропустот, стабильно по всему объему полуфабриката при условии обеспечения равномерности распределения частиц в исходном состоянии.

Коэффициент извилистости поровых каналов и их протяженность в пористых материалах увеличивается с ростом давления сжатия ПКМ в интервале 50 - 150 МПа (табл. 2). Увеличение давления выше 150 МПа не приводит к заметному росту коэффициента извилистости и протяженности поровых каналов.

Таким образом, получены количественные данные о зависимости плотности полуфабриката, о диаметрах поровых каналов и тонкости очистки фильтрующих материалов на основе фторопласта-4 от давления сжатия ПКМ. Оптимальной величиной давления сжатия ПКМ является давление 100 - 150 МПа. Превышение указанного значения давления не приводит к существенному изменению структуры пористых материалов и, следовательно, свойств фильтрующих материалов. Снижение давления ниже 50 МПа вызывает ухудшение структурных, фильтрационных, физико-механических и других характеристик фильтрующих материалов ввиду нестабильности их структуры.

Список литературы:

1. А.В.Калюжный, Т.Л.Карпова, В.Г.Калюжный, В.Я.Платков. Structure and functional properties of high-porosity material based on Fluoroplast // Functional Material. - 1999. - Vol. 6, №2. - P. 25-30.
2. Пористые проницаемые материалы: Справ. изд./Под ред. Белова С.В. М.: Металлургия, 1987. 335 с.
3. П.Б. Животинский. Пористые перегородки и мембраны в электрохимической аппаратуре. Л., "Химия".1978 г. 142 с.

Анотація

ФОРМУВАННЯ ТИСКОМ СТРУКТУРИ І ВЛАСТИВОСТЕЙ ПОРИСТИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ ФТОРОПЛАСТУ-4

Калюжний А.Б., Платков В.Я., Калюжний Б.Г.

Вивчено роль тиску в формуванні структури пористих матеріалів на основі фторопласта-4. Встановлено залежності діаметрів; коефіцієнта

звивистості порових каналів; рівномірності розподілу їх за обсягом; відкритості порових каналів від тиску. Обговорюються механізми формування структурного стану тиском. Показано, що раціональним є тиск 100-150 МПа, що дозволяє отримати оптимальні структурні, фізико-механічні та інші характеристики пористих матеріалів. Такий тиск створює необхідні умови для надійного зрощування частинок полімеру; утворення стабільного за обсягом і стійкого полімерного каркаса після видалення пороутворювача.

Abstract

FORMATION OF STRUCTURE AND PROPERTIES POROUS MATERIALS ON THE BASIS OF FLUOROPLAST-4 BY PRESSURE

Kalyuzhniy A.B., Platkov V.Ya., Kalyuzhniy B.G.

The role of pressure in the formation of the structure of porous materials on the basis of fluoroplast-4 has been studied. The dependences of diameters, coefficient of the sinuosity of porous channels; the uniformity of the distribution in volume; the openness of porous channels on pressure are obtained. The mechanisms of the structural state formation by pressure are discussed. It is shown that rational pressure 100 - 150 MPA allow to receive optimal structural, physico-mechanical and another characteristics of porous materials. Such pressure creates necessary conditions for the reliable splicing of the fractions of polymer; formation of the stable structure and stable polymer framework of material after the poreformer has been removed.