

УДК 539.217

ДИВЕРСИФІКАЦІЯ ПОСТАЧАННЯ ПОЛІТЕТРАФТОРЕТИЛЕНУ У ПІСЛЯВОЄННИЙ ПЕРІОД І ЇЇ ВПЛИВ НА ВИРОБНИЦТВО ПОРИСТИХ ПОЛІМЕРІВ В УКРАЇНІ

Калюжний О.Б.¹ к.т.н., доцент, Платков В.Я.² д.ф.-м.н., професор

¹Державний біотехнологічний університет

²Східноукраїнський національний університет імені Володимира Даля

Розглянуто проблеми диверсифікації постачання політетрафторетилену та шляхи їх подолання в післявоєнний період.

Післявоєнний період характеризуватиметься не лише відновленням зруйнованих міст та промисловості, а й пошуком нових рішень у різних сферах. Однією з таких сфер є виробництво пористих полімерних матеріалів, де ключову роль грає політетрафторетилен (ПТФЕ), відомий своєю високою хімічною стійкістю, термостійкістю та низькою трибологією [1]. Ці унікальні властивості роблять його незамінним матеріалом у виробництві та інженерії: фільтрація та сепарація, волоконна оптика, біомедичні імпланти та тканинна інженерія, каталітичні субстрати, тепло- та звукоізоляція, іонні теплообмінники, паливні елементи, капілярні насоси, аератори, сорбенти, глушники, взуття та одяг [2].

Раніше для виготовлення пористих матеріалів в якості сировини використовувався порошкоподібний ПТФЕ марки Ф-4ПН (розмір часток 80-120 мкм, щільність $2,19 \cdot 10^3$ кг/м³) виробництва ТОВ "Галла Полімер", а в якості пороутворювача хлорид натрія (NaCl) марки "Екстра" виробництва ТОВ «РУССОЛЬ-Україна». Однак через умови воєнного стану ці поставки стали неможливими. Це наполягає на диверсифікації джерел постачання сировини.

При переході до використання порошків ПТФЕ інших країн, необхідно провести докладний аналіз властивостей, якості та хімічного складу цих матеріалів. Це перш за все пов'язано з тим що виробництво ПТФЕ інших країн, базується на власних державних стандартах. В даний час Китай є одним із найбільших виробників ПТФЕ у світі. На його частку припадає значна частина світового виробництва і він експортується до багатьох країн. Якщо порошки ПТФЕ китайського виробництва мають відмінності, необхідно впровадити технологічні зміни у процесі виробництва пористих матеріалів. Це може включати заміну пороутворювача, а також зміни технологічних параметрів виробництва.

Китайський ПТФЕ доступніший за ціною та умовами постачання, але відрізняється меншим розміром частинок (рис.1).

Пористі полімерні матеріали виготовлялися шляхом попередньої підготовки суміші порошку ПТФЕ і диспергованого пороутворювача NaCl в необхідному співвідношенні, їх змішування, таблетування, термообробки, вилуговування пороутворювача і сушіння [3]. Але при переході до порошку ПТФЕ китайського виробництва виникли складнощі вилуговування цього пороутворювача при співвідношеннях компонентів ПТФЕ і NaCl аж до 1:5, при цьому отримані

порові структури мали низьку проникність.

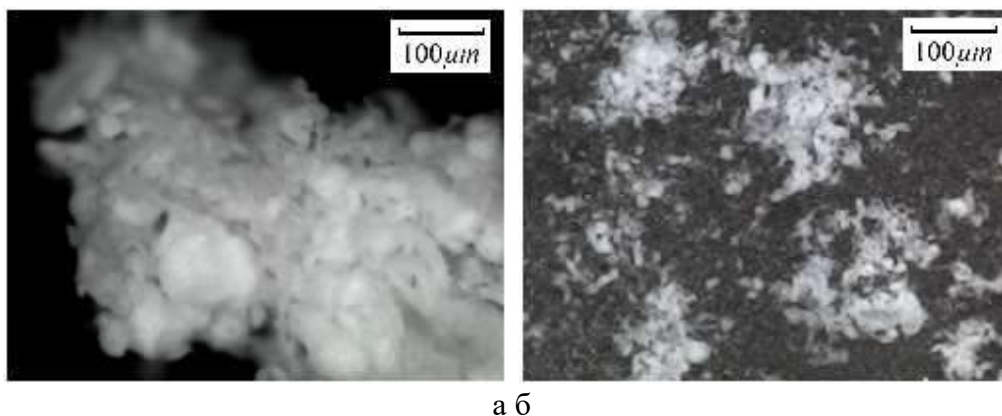


Рис.1. Мікрофотографії порошкоподібного ПТФЕ: а- виробництво ТОВ "Галла Полімер"; б - китайського виробництва.

При мікроскопічних дослідженнях порової структури ПТФЕ створеної пороутворювачем NaCl при використанні ПТФЕ китайського виробництва було виявлено наявність тонких плівок в міжпорових каналах які частково перекривають їх (рис.2а). Виникнення цих плівок пов'язано з деформацією маленьких частинок мілкодисперсного ПТФЕ, що потрапили до області контакту часток пороутворювача на етапі таблетування.

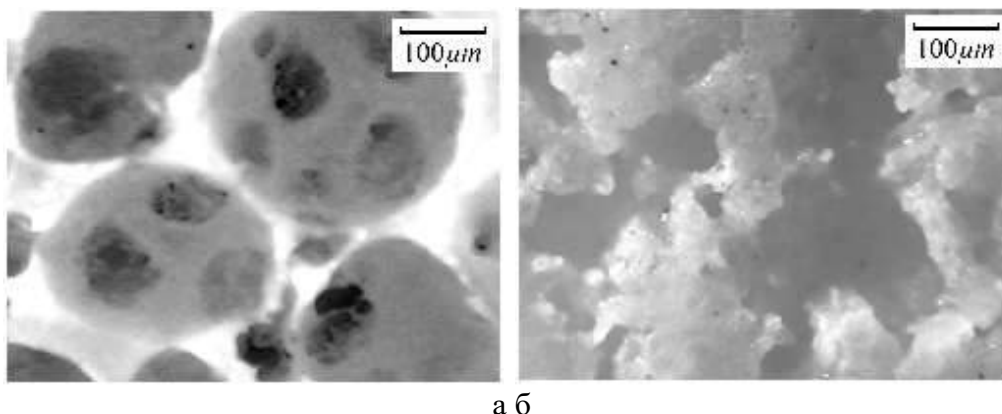


Рис.2. Порові структури ПТФЕ створенні різними пороутворювачами: а - пороутворювач NaCl; б - пороутворювач NaHCO₃.

Це вимусило здійснити пошук нового пороутворювача. Серед інших пороутворювачів слід зупинитися на пороутворювачі, який при виготовленні пористих ПТФЕ частково газифікується (дозволяючи отримати відкриту пористість при малих її значеннях), а тверда фракція пороутворювача, що залишилася в заготівках, зберігає геометрію порового простору і може бути видалена вилуговуванням [4]. Як пороутворювач, який частково газифікується, був обран бікарбонат натрію (NaHCO₃). Щільність NaHCO₃ становить $2,16 \cdot 10^3$ кг/м³, тобто близька до щільності ПТФЕ, що дозволяє отримати якісне змішування компонентів. При нагріванні вище 60°C NaHCO₃ переходить у карбонат натрію (Na₂CO₃) з виділенням води та вуглекислого газу. Крім того Na₂CO₃ має високу температуру плавлення (852°C) та добре розчинюється у воді.

Дослідження показали, що використання NaHCO_3 в якості пороутворювача призводить до розриву тонких плівок та міжпорових перегородок і зростанню пов'язаності порової структури (рис. 2б).

Були отримані пневматичні характеристики пористого ПТФЕ (рис. 3) шляхом визначення перепаду тиску (ΔP) на ньому при фіксованих значеннях швидкості потоку повітря (V_ϕ). Перепад тиску визначався диференціальним манометром з точністю $\pm 0,5$ кПа. Швидкість потоку повітря визначалась за формулою:

$$V_\phi = \frac{Q}{S}, \text{ м/с} \quad (1)$$

де Q - об'ємна витрата повітря, $\text{м}^3/\text{с}$, яка визначалась ротаметром РМ-5 з точністю $\pm 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{с}$; S - площа пористого матеріалу, м^2 .

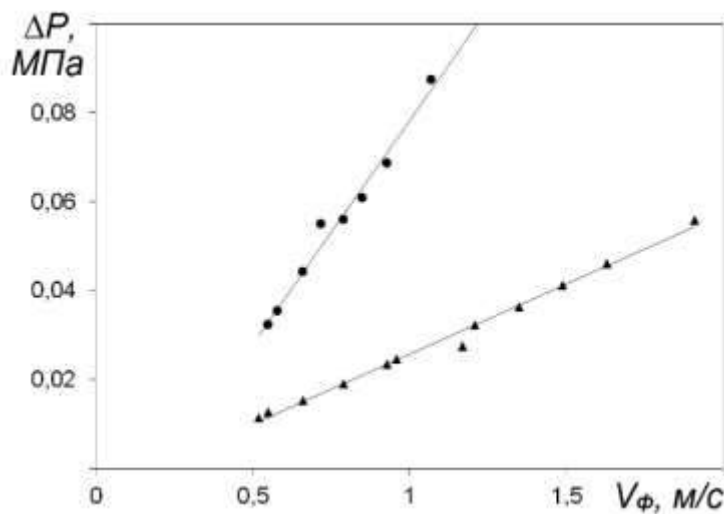


Рис.3. Пневматичні характеристики $\Delta P(V_\phi)$ пористих ПТФЕ, сформованих пороутворювачем NaHCO_3 (▲) і пороутворювачем NaCl (●).

Найважливішою властивістю пористого матеріалу є проникність, яка характеризується коефіцієнтом проникності (K), що вимірюється в одиницях Дарсі (Д) [5]:

$$K = \frac{\mu V_\phi L}{\Delta P}, \text{ Д} \quad (2)$$

де L - товщина пористого матеріалу, м; μ - коефіцієнт динамічної в'язкості середовища, що фільтрується (динамічна в'язкість повітря при температурі 20°C становить $18,1 \cdot 10^{-6} \text{ Па}\cdot\text{с}$).

Гідрравлічний діаметр міжпорових каналів (d_h) визначався на основі спільного розв'язання рівнянь Дарсі та Пуазейля при ламінарному режимі течії повітря в поровому просторі [6]:

$$d_h = 40 \sqrt{\frac{2K}{\phi}}, \text{ мкм} \quad (3)$$

де ϕ - пористість ПТФЕ, яка визначалась розрахунковим методом [7].

В експериментах кожен вимір проводився не менше ніж на трьох зразках і

як результат приймалося середнє арифметичне значення.

Залежності $\Delta P(Vf)$ лінійні, що свідчить про ламінарну течію повітря в поровому просторі (рис.3). Для обох видів матеріалів отримані чисельні значення проникності, які дорівнювали 6,9D для матеріалу, порова структура якого сформована пороутворювачем NaHCO_3 , і 2,22D для матеріалу, порова структура якого сформована пороутворювачем NaCl . Таким чином, використання частково газифікованого пороутворювача NaHCO_3 дозволило підвищити проникність пористого ПТФЕ більш ніж у 3 рази. Виходячи з чисельних значень K , для пористих матеріалів з $\varphi=80\%$ визначені гідравлічні діаметри пор, які дорівнювали 18 мкм для матеріалу, порова структура якого сформована пороутворювачем NaHCO_3 , і 10 мкм для матеріалу, порова структура якого сформована пороутворювачем NaCl .

Таким чином, диверсифікація джерел постачання ПТФЕ у післявоєнний період призведе не тільки до розширення ланцюгів постачання, але й значно покращить якість пористого матеріалу. Крім того вона дозволить знизити собівартість продукції, розширити асортимент та стимулювати інновації.

Список використаних джерел

1. Kaliuzhnyi O.B., Platkov V.Y. The structure and properties of porous poly(tetrafluoroethylene). J. Polym. Res., 2022. 29, 32. <https://doi.org/10.1007/s10965-022-02887-w>
2. Gardiner J. Fluoropolymers: Origin, Production, and Industrial and Commercial Applications. Aust. J. Chem. A, 2015. 68(1), pp. 13-22. <https://doi.org/10.1071/ch14165>
3. Калюжный А.Б., Платков В.Я., Калюжный Б.Г. Формирование давлением структуры и свойств пористых материалов на основе фторопласта-4. - Вісник Харківського національного технічного університету сільського господарства імені Петра Василенка, 2017. Вип. 183. С. 39-44.
4. Kaliuzhnyi O. B., Platkov V. Ya. Formation of Porous Poly(tetrafluoroethylene) Using a Partially Gasified Porogen. Iran J. Mater. Sci. Eng., 2020. 2, 17 <https://doi.org/10.22068/ijmse.17.2.13>
5. Gunashekar, S., Pillai, K. M., Church, B. C., Abu-Zahra, N. H., Liquid flow in polyurethane foams for filtration applications: a study on their characterization and permeability estimation. J. Porouse Mater., 2015. 22, pp. 749-759. <https://doi.org/10.1007/s10934-015-9948-2>
6. Pal, K., Bag, S., Pal, S., Development of porous ultra high molecular weight polyethylene scaffolds for the fabrication of orbital implant. J. Porouse Mater., 2008. 15, pp. 53-59. <https://doi.org/10.1007/s10934-006-9051-9>
7. Maksimkin, A.V., Kaloshkin, S. D., Tcherdyntsev, V. V., Chukov, D. I., Stepashkin, A. A., Technologies for Manufacturing Ultrahigh Molecular Weight Polyethylene-Based Porous Structures for Bone Implants. Biomed. Eng., 2013. 47, pp. 73-77. <https://doi.org/10.1007/s10527-013-9338-5>