

## ПОЛУЧЕНИЕ, ИССЛЕДОВАНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ФТОРПОЛИМЕРНЫХ ОТХОДОВ

© В. Н. Корнопольцев, О. Ж. Аюрова, М. С. Дашицыренова,  
О. В. Ильина\*, Д. М. Могнонов

Байкальский институт природопользования СО РАН,  
670047, Республика Бурятия, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, д. 6

\* E-mail: olil2@yandex.ru

Поступила в Редакцию 5 апреля 2021 г.

После доработки 20 мая 2021 г.

Принята к публикации 11 июня 2021 г.

*Разработана технология переработки отходов политетрафторэтилена с целью их повторного применения в производстве полимерных композитных материалов. Отходы политетрафторэтилена подвергали обработке механическим способом на спроектированной и изготовленной установке. Скоростной режим измельчителя и параметры циклона для отделения фракции менее 10 мкм установлены на основании уравнения Бернулли для открытых вентиляционных систем с использованием формулы Стокса. Рассмотрена возможность использования продуктов переработки отходов политетрафторэтилена для получения композитных материалов на основе полифторолефинов. Деформационно-прочностные показатели полученных полимерных композиций ( $\sigma_p = 17.6\text{--}23.8$  МПа,  $\varepsilon_p = 400.0\text{--}415.3\%$ ) свидетельствуют о возможности частичной замены товарного политетрафторэтилена его отходами до 30 мас% в производстве объемных композитов независимо от размера частиц измельченных отходов. В комбинированном листовом металлофторопластовом материале применение отходов достигает 50–60 мас% от используемой массы полимера в составе композиции.*

Ключевые слова: политетрафторэтилен; фторопласт; фторполимерные отходы; композиты; листовые металлофторопластовые материалы; трибоиспытания

DOI: 10.31857/S004446182107001X

Ежегодно мировое производство и применение политетрафторэтилена в различных отраслях промышленности увеличивается на 5–7%, что обусловлено уникальностью его эксплуатационных показателей [1, 2]. При получении изделий путем механической обработки фторопластовых заготовок накапливается большое количество отходов (до 50%). Совершенствование процессов производства и использования фторполимеров, а также создание эффективных технологий рециклинга и возврата политетрафторэтилена в эксплуатацию на основе современных научных исследований имеет важное

значение [3, 4]. Существующие методы и установки переработки отходов политетрафторэтилена малопродуктивны и требуют больших затрат на обслуживание. Из известных способов получения порошкообразного политетрафторэтилена различной степени дисперсности наибольшее распространение получили механические, основанные на измельчении крупных образцов полимера с помощью специальных мельниц или при соударении частиц в сверхзвуковых газовых потоках, а также термические, основанные на пиролизе полимера с последующей конденсацией его продуктов с получением ультрадисперсного

материала [5, 6]. Ультрадисперсные порошки под торговым названием FORUM® нашли широкое применение в качестве добавок к моторным маслам. Однако при пиролизе политетрафторэтилена выход твердого ультрадисперсного порошка незначителен, а смесь образующихся летучих токсичных соединений требует дополнительных усилий для ее утилизации.

Цель исследования — разработка технологии получения порошков из отходов политетрафторэтилена механическим измельчением для последующего получения композитных материалов на их основе.

### Экспериментальная часть

Измельченный порошок политетрафторэтилена получали истиранием фторопластовой заготовки на обдирочном корундовом круге при линейной скорости скольжения  $27 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$ . Фторопластовую заготовку формировали заполнением втулки стружкой и другими отходами политетрафторэтилена, устанавливали в подающий патрубок установки (рис. 1) торцом к обдирочному кругу с постоянным давлением 1 МПа. Втулку изготавливали из товарного порошка политетрафторэтилена с наружным и внутренним диаметром  $50 \times 40 \text{ мм}$ , высотой 100 мм прямым прессованием при удельном давлении 40 МПа и последующим спеканием при  $370^\circ\text{C}$  со скоростью нагревания  $100 \text{ град} \cdot \text{ч}^{-1}$ .

Полимерные композиции готовили смешением товарного порошка политетрафторэтилена (ГОСТ 10007–80, ООО ТД «Кирово-Чепецкая химическая компания») и порошка, полученного измельчением фторопластовой заготовки, на высокоскоростной лопастной мельнице при скорости  $2800 \text{ об} \cdot \text{мин}^{-1}$ . Содержание измельченного политетрафторэтилена в полимерной композиции составляло 5, 10, 15, 20, 25, 30 мас%. Содержание измельченного политетрафторэтилена в рабочем слое листового металлофторопластового материала — 10, 20, 30 и 40 мас%.

Микрофотографии порошка получали на микроскопе МИМ 1600Б с цифровой камерой-адаптером АМ 423U (ООО «Милаформ-Сервис»).

ИК-спектры образцов регистрировали в диапазоне  $2000\text{--}400 \text{ см}^{-1}$  на ИК-спектрометре ALPHA (Bruker). Рентгенограммы образцов получали на дифрактометре D8 ADVANCE (Bruker). Термографические измерения проводили на синхронном термическом анализаторе STA 449C (Netzsch) в воздушной атмосфере, скорость нагрева  $5 \text{ град} \cdot \text{мин}^{-1}$ . Механические

свойства определяли на электромеханической машине 3367 (Instron).

Триботехнические испытания листового металлофторопластового материала проводили на машине трения СМТ-1 (ПО «Точприбор») при удельном давлении 2 МПа и скорости скольжения  $3 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$ , температуру определяли хромель-копелевой термопарой с обратной стороны вкладыша. Для испытаний использовали 4–5 образцов каждой композиции. Линейный износ определяли микрометром МТ 25 0.01 (ООО «Компания «РуСтан») как разницу толщины вкладыша после 30-минутной притирки образцов и после окончания непрерывной работы. Время непрерывной работы 5 ч.

### Обсуждение результатов

При традиционном механическом способе переработки отходов политетрафторэтилена размеры частиц получаемого материала имеют большой разброс (5–100 мкм), так как регулирование размера частиц и отделение ультрадисперсного продукта затруднено [5]. Для утилизации отходов политетрафторэтилена была спроектирована и смонтирована установка для механического измельчения отходов истиранием и разделением порошка по фракциям. Скоростной режим и параметры циклона для отделения фракции менее 10 мкм были установлены на основании уравнения Бернулли для открытых вентиляционных систем с использованием формулы Стокса.

Установка для истирания отходов политетрафторэтилена (рис. 1) включает в себя точильный круг, размещенный на колесе вентилятора 1. Средняя линейная скорость трения составляет  $27 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$ . Отходы политетрафторэтилена в виде стружки, спрессованной во фторопластовом стакане, размещаются в двух параллельных патрубках 2, нагрузка на фторопластовый блок осуществляется пневматическим аппаратом регулируемым давлением. В циклоне 3 происходит отделение крупной фракции измельченного порошка и его сбор в бункере 4. В ловушке 5 с фильтром скапливается мелкодисперсная фракция порошка политетрафторэтилена.

Результаты проведенных экспериментов по измельчению и сепарации фторопластовых отходов показывают возможность отделения частиц размером до 15 мкм в количестве до 6–10 мас%, остальное скапливается в накопительном бункере циклона в виде хлопьев с размерами в поперечном срезе до 100 мкм с примесью неотделившихся частиц меньшего размера (рис. 2). Потребление электроэнергии на измельчение 1 кг отходов политетрафторэтилена составляет менее

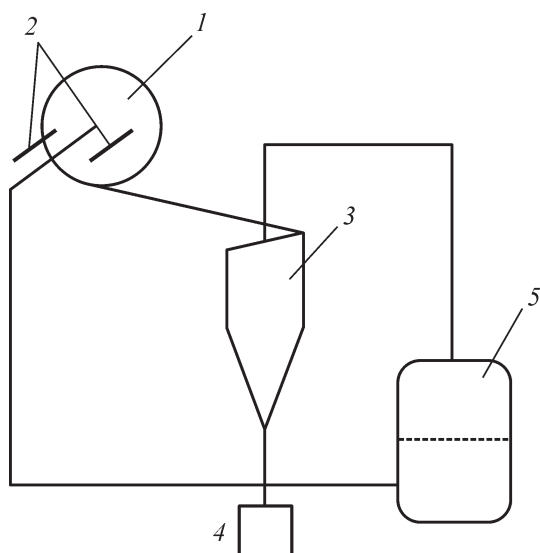


Рис. 1. Схема установки для утилизации отходов политетрафторэтилена абразивным истиранием и сепарацией измельченного материала на различные фракции. 1 — измельчитель на базе вентилятора, 2 — патрубки для подачи отходов политетрафторэтилена, 3 — сепаратор на основе циклона, 4 — бункер для сбора высокодисперсной фракции, 5 — ловушка с фильтром для сбора мелкодисперсной фракции.

3 кВт, что позволяет считать способ одним из самых энергоэффективных по утилизации отходов политетрафторэтилена, особенно в сравнении с термическими методами переработки отходов полиолефинов.

В ИК-спектрах образцов регистрируются интенсивные полосы поглощения, относящиеся к валентным колебаниям групп  $\text{CF}_2$  ( $1211$  и  $1254 \text{ см}^{-1}$ ). В области волн, характеризующихся волновыми числами ниже  $650 \text{ см}^{-1}$ , наблюдаются деформационные и

внеплоскостные колебания групп  $\text{CF}_2$ : веерные колебания  $\gamma_{\omega}(\text{CF}_2)$  проявляются при  $639 \text{ см}^{-1}$  (рис. 3). Полоса поглощения при  $1786 \text{ см}^{-1}$  в ИК-спектрах цепочечных молекул  $\text{C}_n\text{F}_{2n}$  соответствует колебаниям концевых групп  $-\text{CF}=\text{CF}_2$ -групп, характерных для низкомолекулярных фракций политетрафторэтилена. Полосы поглощения, наблюдаемые в области  $800\text{--}700 \text{ см}^{-1}$ , относятся к колебаниям молекулярных цепей в аморфной фазе [7].

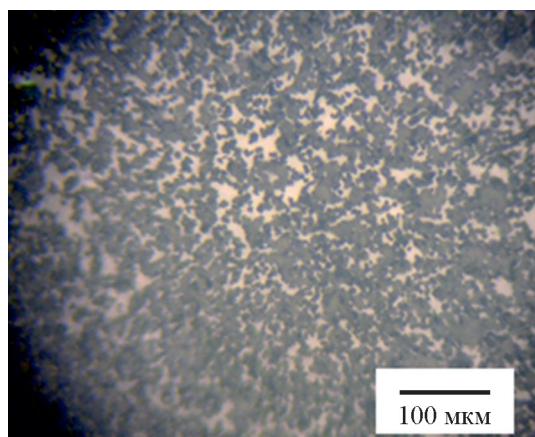
В рентгенограммах образцов (рис. 4) присутствуют рефлексы, характерные для кристаллической фазы полимера в области  $2\theta 18^\circ$  и  $30.5^\circ$ , гало для аморфной — в области  $14\text{--}17^\circ$  и  $30\text{--}50^\circ$ .

Температура начала потери массы товарного политетрафторэтилена составляет  $527^\circ\text{C}$ , измельченного политетрафторэтилена —  $524^\circ\text{C}$ , полученной полимерной композиции состава товарный политетрафторэтилен/измельченный политетрафторэтилен —  $529^\circ\text{C}$ .

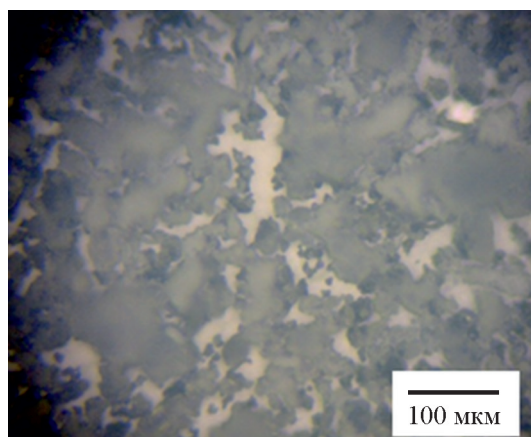
Пик фазового перехода при  $325.5^\circ\text{C}$  товарного политетрафторэтилена сместился на  $329.2^\circ\text{C}$  для измельченного политетрафторэтилена. Пик фазового перехода фторполимерной композиции состава товарный политетрафторэтилен/измельченный политетрафторэтилен наблюдается при  $331.5^\circ\text{C}$ .

Таким образом, можно заключить, что товарный и измельченный политетрафторэтилен и полученные полимерные композиции на их основе имеют схожие структуру и показатели термических свойств.

Деформационно-прочностные свойства фторполимерных композиций для всего диапазона составов отличаются от деформационно-прочностных свойств товарного политетрафторэтилена (рис. 5). Так, при 5 мас%-ном наполнении для композиции



а



б

Рис. 2. Микрофотографии образцов измельченных отходов политетрафторэтилена.

а —  $10\text{--}15 \text{ мкм}$ , б —  $\sim 100 \text{ мкм}$ .

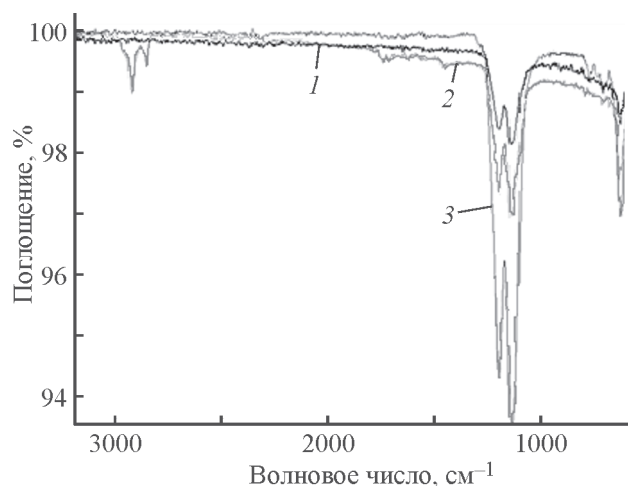


Рис. 3. ИК-спектры измельченного политетрафторэтилена (1), товарного политетрафторэтилена (2), композиций состава товарный политетрафторэтилен/измельченный политетрафторэтилен (3).

состава товарный политетрафторэтилен/измельченный политетрафторэтилен прочность при разрыве ( $\sigma_p$ ) составляет 23.8 МПа, относительное удлинение ( $\epsilon_p$ ) — 415.3%, эти значения находятся на уровне показателей образцов товарного политетрафторэтилена ( $\sigma_p = 23.5$  МПа,  $\epsilon_p = 418\%$ ).

При механическом измельчении фторопластовых отходов возможна механодеструкция полимера, сопровождающаяся незначительным снижением молекулярной массы и, как следствие, снижением деформационно-прочностных характеристик фторполимерных композиций.

Полученные результаты показали возможность использования измельченного политетрафторэтилена вплоть до 30 мас% наполнения независимо от размера частиц для создания композитных материалов с хорошими эксплуатационными свойствами (рис. 6).

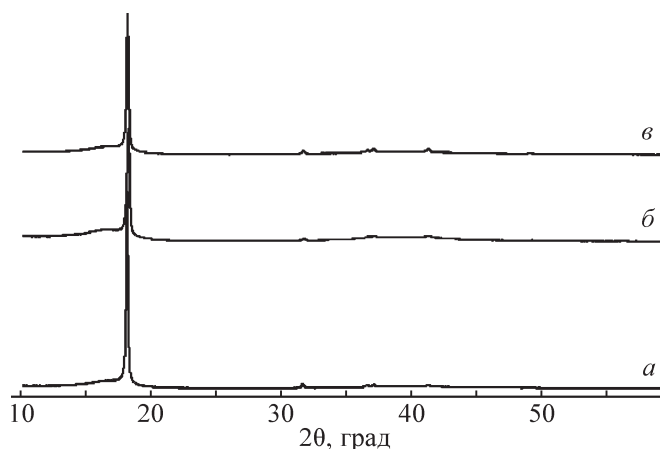


Рис. 4. Рентгенограмма товарного политетрафторэтилена (а), измельченного политетрафторэтилена (б), полимерной композиции состава товарный политетрафторэтилен/измельченный политетрафторэтилен (в).

Сравнительные испытания на износ композитных материалов, содержащих 15 мас% коксографитовой муки, также не выявили значительных различий между образцами при замене товарного политетрафторэтилена на его измельченные отходы до 30 мас%. На основании полученных данных были изготовлены листовые металлофторопластовые материалы на стальной подложке по кассетному способу [8] с большим содержанием измельченного политетрафторэтилена размером частиц до 100 мкм.

Существенных изменений триботехнических свойств листовых металлофторопластовых материалов не наблюдается при замене до 50 мас% порошка товарного политетрафторэтилена его измельченными отходами.

Одним из преимуществ кассетного метода получения листового металлофторопластового материала

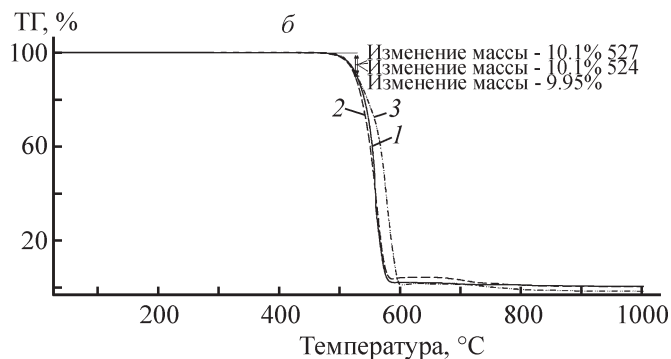
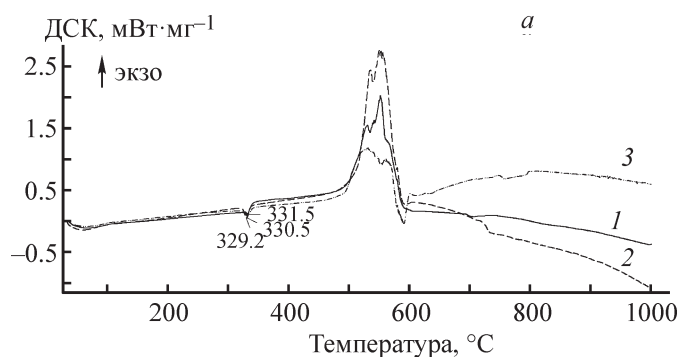


Рис. 5. Кривые дифференциально-сканирующей калориметрии (а) и термогравиметрии (б).

1 — товарный политетрафторэтилен, 2 — измельченный политетрафторэтилен, 3 — полимерная композиция состава товарный политетрафторэтилен/измельченный политетрафторэтилен (95/5).

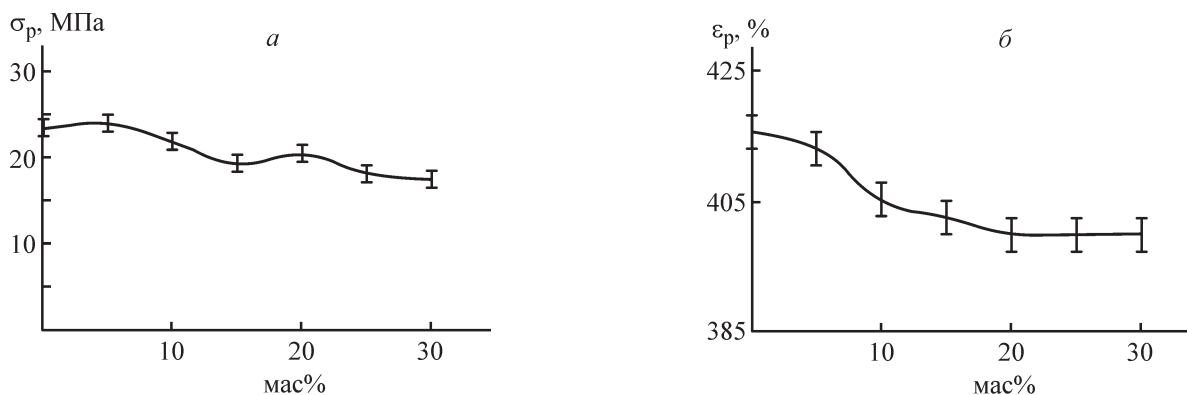


Рис. 6. Деформационно-прочностные свойства полимерных композиций состава товарный политетрафторэтилен/измельченный политетрафторэтилен.

*а* — прочность при разрыве, *б* относительное удлинение при разрыве.

#### Результаты триботехнических испытаний листового металлофторопластового материала

Состав композиции* для заполнения пористого слоя листового металлофторопластового материала, мас%	Продолжительность испытаний							
	30 мин		1 ч		3 ч		5 ч	
	температура с обратной стороны вкладыша, °С	коэффициент трения	температура с обратной стороны вкладыша, °С	коэффициент трения	температура с обратной стороны вкладыша, °С	коэффициент трения	температура с обратной стороны вкладыша, °С	коэффициент трения
60 Рb + 40 ПТФЭ <sub>тов</sub>	180	0.15	170	0.13	170	0.12	167	0.12
60 Рb + 30 ПТФЭ <sub>тов</sub> + 10 ПТФЭ <sub>изм</sub>	180	0.15	170	0.13	170	0.12	170	0.12
60 Рb + 20 ПТФЭ <sub>тов</sub> + 20 ПТФЭ <sub>изм</sub>	180	0.15	170	0.13	170	0.12	170	0.12
60 Рb + 10 ПТФЭ <sub>тов</sub> + 30 ПТФЭ <sub>изм</sub>	180	0.16	173	0.14	188	0.15	190	0.15
60 Рb + 40 ПТФЭ <sub>изм</sub>	180	0.16	193	0.15	200	0.16	200	0.16

\* ПТФЭ<sub>тов</sub> — товарный политетрафторэтилен, ПТФЭ<sub>изм</sub> — измельченный политетрафторэтилен.

является спекание фторопластовой композиции под давлением, создаваемым предварительным сжатием кассетного пакета и расширением политетрафторэтилена при нагревании в относительно замкнутом объеме [9]. После разбора кассеты образцы имеют одинаковый внешний вид, фторопластовая композиция прочно соединяется с пористым бронзовым слоем, однако при большом количестве измельченного порошка (>50%) или полной замене товарного политетрафторэтилена на его измельченные отходы не происходит достаточного спекания полимерной матрицы. Это в свою очередь приводит к более интенсивному выносу частиц политетрафторэтилена из зоны трения и оголению бронзового каркаса без образования промежуточного слоя из продуктов трибодеструкции фторопластовой композиции [8, 9].

Износ рабочего слоя листового металлофторопластового материала, пористое пространство бронзового слоя которого заполнено композицией свинца и измельченных отходов политетрафторэтилена без товарного политетрафторэтилена, за 4.5 ч составлял более 30–35 мкм, тогда как для остальных материалов разница толщины до и после контрольных измерений была меньше погрешности используемого микрометра (см. таблицу).

#### Выводы

Методами структурных, микроскопических и термических исследований установлено, что отходы измельченного политетрафторэтилена и полученные полимерные композиции состава товарный

политетрафторэтилен/измельченный политетрафторэтилен по строению схожи с промышленным политетрафторэтиленом и обладают соизмеримыми термическими свойствами. Полученные результаты деформационно-прочностных характеристик показали возможность использования измельченного политетрафторэтилена в диапазоне наполнения от 5 до 30 мас% для создания полимерных композиций с хорошими эксплуатационными свойствами ( $\sigma_p = 17.6\text{--}23.8$  МПа;  $\epsilon_p = 400.0\text{--}415.3\%$ ). Получаемые истиранием порошки могут быть использованы для замены промышленного порошка в комбинированном листовом металлофторопластовом материале до 50–60 мас% от используемой массы политетрафторэтилена.

### Благодарности

Авторы выражают благодарность к.х.н. Р. В. Курбатову (лаборатория оксидных систем БИП СО РАН) за проведение измерений методом рентгенофазового анализа. Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП БИП СО РАН.

### Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания Байкальского института природопользования СО РАН (проекты № 0273-2021-0007).

### Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

### Информация о вкладе авторов

В. Н. Корнопольцев — сбор данных литературы, разработка методики эксперимента, сборка и монтаж установки для утилизации отходов политетрафторэтилена, проведение исследований трибологических свойств; О. Ж. Аюрова — сбор данных литературы, написание текста статьи, исследования образцов методом ИК-спектроскопии; М. С. Дашицыренова — исследование деформационно-прочностных свойств образцов; О. В. Ильина — исследование термических свойств образцов; Д. М. Могнонов — анализ и интерпретация результатов работы.

### Информация об авторах

*Корнопольцев Василий Николаевич*, к.т.н.,  
ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-1970-2945>  
*Аюрова Оксана Жимбеевна*, к.т.н.,  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4772-9133>  
*Дашицыренова Маргарита Сергеевна*, к.т.н.,  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6926-3093>  
*Ильина Ольга Васильевна*, к.т.н.,  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4417-9829>  
*Могнонов Дмитрий Маркович*, д.х.н., проф.,  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3562-6284>

### Список литературы

- [1] Горбацевич Г. Н. Материалы на основе модифицированного политетрафторэтилена // Материалы, оборудование и ресурсосберегающие технологии: материалы междунар. науч.-техн. конф. Могилев: Бел.-Рос. ун-т, 2008. Ч. 2. С. 29–30.
- [2] Виллемсон А. Л. Современное состояние и перспективы мирового рынка фторполимеров // Междунар. новости мира пластмасс. 2008. № 11–12. С. 20–23.
- [3] Odochian L., Moldoveanu C., Maftai D. TG-FTIR study on thermal degradation mechanism of PTFE under nitrogen atmosphere and in air. Influence of the grain size // Thermochim. Acta. 2014. V. 598. P. 28–35. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2014.10.023>
- [4] Струк В. А. Оптимизационная технология функциональных композиционных материалов на основе политетрафторэтилена // Промышленность региона: проблемы и перспективы инновационного развития: монография / В. И. Кравченко. Гродно: ГГАУ, 2008. С. 302–315.
- [5] Пат. 2100376 РФ (опубл. 1993). Способ получения тонкодисперсного ПТФЭ и содержащая его масляная композиция.
- [6] Бузник В. М., Цветников А. К. Ультрадисперсный политетрафторэтилен как основа для новых перспективных материалов // Вестн. ДВО РАН. 1993. № 3. С. 39–47.
- [7] Игнатьева Л. Н., Бузник В. М. ИК-спектроскопические исследования политетрафторэтилена и его модифицированных форм // Рос. хим. журн. 2008. Т. 52. № 3. С. 139–146.
- [8] Корнопольцев В. Н., Могнонов Д. М., Аюрова О. Ж., Дашицыренова М. С., Субанакоев А. К. Исследование триботехнических свойств листовых металлофторопластовых материалов // Письма о материалах. 2018. Т. 8. № 3 (31). С. 235–239. <https://doi.org/10.22226/2410-3535-2018-3-235-239>
- [9] Пат. 1415572 РФ (опубл. 1993). Многослойный антифрикционный материал.