

Калюжний О.Б.¹,
Платков В.Я.²,
Автухов А.К.¹,
Марченко М.М.¹

¹Державний біотехнологічний університет, м. Харків, Україна
²Східноукраїнський національний університет імені Володимира Даля, м. Київ, Україна
E-mail:
vplatkov@gmail.com

**ВПЛИВ КОМБІНУВАННЯ ПОРОУТВОРЮВАЧІВ
NaCl ТА NaHCO₃
НА СТРУКТУРУ ТА ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ
ВЛАСТИВОСТІ ПОРИСТИХ
ПОЛІТЕТРАФТОРЕТИЛЕНІВ**

[https://doi. 10.5281/zenodo.15426178](https://doi.org/10.5281/zenodo.15426178)

УДК 669.162.252.442.8

Калюжний О.Б., Платков В.Я., Автухов А.К., Марченко М.М. Вплив комбінування пороутворювачів NaCl та NaHCO₃ на структуру та фізико-механічні властивості пористих політетрафторетиленів

Анотація. Досліджено методологію створення пористих полімерних матеріалів на основі політетрафторетилену (ПТФЕ) з використанням пороутворювачів NaCl і NaHCO₃ та їх комбінацій. Проаналізовано вплив складу пороутворювачів на морфологію пор і пористих структур і фізико-механічні властивості та їх взаємопов'язаність. Встановлено, що NaCl створює регулярну порову структуру з міцними міжпоровими перегородками, тоді як NaHCO₃ внаслідок руйнування міжпорових перегородок сприяє формуванню взаємопов'язаної порової структури з підвищеною зв'язаністю порового простору, але зі зниженою механічною міцністю. Комбінування пороутворювачів NaCl і NaHCO₃ формує матеріали зі складною морфологією порового простору, дозволяє досягти балансу між її розгалуженістю та міцністю. Отримані результати вказують шляхи створення пористих ПТФЕ, адаптованих до сучасних експлуатаційних вимог при застосування таких матеріалів у фільтраційних системах, біомедичних пристроях, теплообмінниках та інших технологічно важливих областях.

Ключові слова: політетрафторетилен (ПТФЕ), пористі полімери, порова структура, мікротвердість, пороутворювачі, мікроструктури, механічні властивості.

Kalyuzhnyi O.B., Platkov V.Ya., Avtukhov A.K., Marchenko M.M. Influence of combining porogens NaCl and NaHCO₃ on structure and physic-mechanical properties of porous polytetrafluoroethylenes

Abstract. The methodology for creating porous polymeric materials based on polytetrafluoroethylene (PTFE) using NaCl, NaHCO₃, and their combinations as porogens has been studied. The influence of porogen composition on pore morphology, porous structures, and physic-mechanical properties, as well as their interdependence, has been analyzed. It has been established that NaCl forms a regular porous structure with strong inter-pore walls, while NaHCO₃, due to the destruction of these walls, promotes the formation

of an interconnected porous structure with enhanced pore space connectivity but reduced mechanical strength. The combination of NaCl and NaHCO₃ as porogens creates materials with complex pore space morphology, allowing a balance between its branching and strength to be achieved. The obtained results suggest pathways for developing porous PTFE adapted to modern operational requirements for applications in filtration systems, biomedical devices, heat exchangers, and other technologically significant fields.

Keywords: polytetrafluoroethylene (PTFE), porous polymers, pore structure, microhardness, porogen, microstructures, mechanical properties.

Постановка проблеми

Актуальність проблеми створення пористих матеріалів із заданими властивостями обумовлена широким спектром їх застосування у ключових галузях науки та техніки.

Зростаючий попит на матеріали з пористою структурою, які можуть бути адаптовані до специфічних умов експлуатації, сприяє активному розвитку технологій їх виробництва.

Зокрема, пористі полімери з унікальними властивостями, такими як висока хімічна стійкість, біологічна інертність, регульована теплопровідність та газопроникність, знаходять застосування у фільтраційних системах, біомедичних пристроях, будівництві та інших напрямках [1].

Аналіз останніх досліджень та публікацій

Формування пористої структури з контрольованими параметрами є критичне завдання, оскільки саме вона визначає експлуатаційні характеристики пористих полімерів. Різноманітність методів формування пористої структури, включно з застосуванням варіативних пороутворювачів, відкриває можливості для створення пористих матеріалів з заданими властивостями [2].

Особливий інтерес в якості основи пористих матеріалів викликає полімер політетрафторетилен (ПТФЕ), що демонструє надзвичайно високі фізико-хімічні властивості та здатність працювати в екстремальних умовах [3].

Сучасні дослідження зосереджуються на оптимізації умов синтезу: варіюванні складу пороутворювачів, процесах змішування компонентів суміші, тиску компактування, температурному режимі для забезпечення необхідного порового простору структури [1]. Таким чином, проблема формування порової структури полімерів залишається актуальною в наслідок її значущості для розробки нових функціональних матеріалів, що відповідають викликам сучасної промисловості та медицини.

Дані дослідження спрямовані на вивченні впливу комбінування пороутворювачів на структуру та фізико-механічні властивості пористих ПТФЕ, які можуть дати змогу створювати пористі полімери зі специфічними експлуатаційними характеристиками, зокрема високою міцністю, стабільністю або підвищеною розгалуженістю порового простору.

Особлива увага приділена оптимізації співвідношення пороутворювачів NaCl і NaHCO₃, що дозволяє керувати морфологією порового простору, забезпечуючи бажану геометрію пор і будову міжпорових перегородок [4].

Такі дослідження мають вирішальне значення для розробки функціональних матеріалів, які можуть знайти застосування у фільтраційних системах, біомедичних пристроях, теплообмінниках та інших технологічно важливих сферах.

Формулювання мети досліджень

Мета роботи: розробка методології дослідження впливу комбінування пороутворювачів NaCl та NaHCO₃ на структуру та фізико-механічні властивості пористих політетрафторетиленів.

Результати досліджень

Пористі полімерні матеріали виготовляли шляхом попередньої підготовки суміші полімеру і диспергованих пороутворювачів в необхідному співвідношенні, їх змішування, таблетування, термообробки, вилуговування пороутворювачів і сушіння [5, 6]. В якості матеріалу основи використовувався порошкоподібний ПТФЕ (розмір часток 80 ÷ 120 мкм, щільність 2,19·10³ кг/м³). Як розчинний пороутворювач використовувався комерційний хлорид натрію (NaCl), а в якості пороутворювача, який частково газифікується, було обрано гідрокарбонат натрію (NaHCO₃). Щільність NaCl та NaHCO₃ становлять 2,17·10³ кг/м³ та 2,16·10³ кг/м³ відповідно, що близькі до щільності ПТФЕ. Це забезпечує якісне змішування компонентів суміші. Маса компонентів суміші, напівфабрикатів і пористих ПТФЕ визначалися з точністю ±0,01 г, а розміри напівфабрикатів і пористих ПТФЕ – з точністю ±0,01 мм.

Таблетування композиційних сумішей здійснювалось гідравлічним пресом у прес-формі при питомому тиску 100 ÷ 150 МПа.

Отримані заготовки розташовувались в електропечі, разом з піччю розігрівались до температури 380 °С, витримувались при цій температурі протягом 1,5 год. та охолоджувались разом з піччю.

Видалення пороутворювача здійснювалось шляхом зануренням заготовок в ємність з водою. В залежності від товщини заготовок водорозчинний пороутворювач видалявся протягом 5 ÷ 12 год.

Пористість матеріалів φ визначали розрахунковим методом [5]:

$$\varphi = \left(1 - \frac{m}{V \rho_{\text{ПТФЕ}}}\right) \cdot 100, \% \quad (1)$$

де m – маса пористого матеріалу, кг; V – об'єм пористого матеріалу, м³; $\rho_{\text{ПТФЕ}}$ – щільність ПТФЕ, кг/м³.



Рис. 1. Прилад і зовнішній вигляд дослідженого зразка: 1 – твердомір Шора моделі 5610 зі шкалою А; 2 – зразок пористого ПТФЕ після вимірювань.

Порові структури вивчалися оптичним методом за допомогою цифрового мікроскопа USB Digital Microscope 1600X 8 LED.

Про фізико-механічні властивості пористих ПТФЕ судили за мікротвердістю, яка визначалась методом Шора (H_{Sa}) відповідно стандарту ISO 868:2003 [7]. Для визначення мікротвердості використовувався цифровий твердомір (дюрометр) Шора моделі 5610 зі шкалою А з точністю вимірювання ±0,5 H_{Sa} (рис. 1). В процесі вимірювання H_{Sa} глибина проникнення індендора h_i збільшується з часом, при цьому час виходу на плато становив ~30 с. Значення h_i , які відповідають рівням виходу залежності $h_i(t)$ на плато, визначають дійсну мікротвердість пористих ПТФЕ. Зміна глибини проникнення індендора h_i у часі фіксувалася шляхом безперервного запису показань дюрометра.

На кожному пористому ПТФЕ, отриманому з використанням певного пороутворювача, у різних точках їхньої поверхні, здійснювалось 50 вимірювань H_{Sa}, на основі яких виконувався статистичний аналіз даних. Усі вимірювання виконані при температурі 20°C. Вивчено морфологію порового простору пористого ПТФЕ з пористістю 80%, отриманого методом вилуговування пороутворювача з різними співвідношеннями NaCl і NaHCO₃. Склад пороутворювачів та їх кодування (табл. 1).

Таблиця 1

Склад пороутворювачів та їх кодування

Код пороутворювача	Пороутворювачі та їх співвідношення
100С	100% NaCl
75С25N	75% NaCl, 25% NaHCO ₃
50С50N	50% NaCl, 50% NaHCO ₃
25С75N	25% NaCl, 75% NaHCO ₃
100N	100% NaHCO ₃

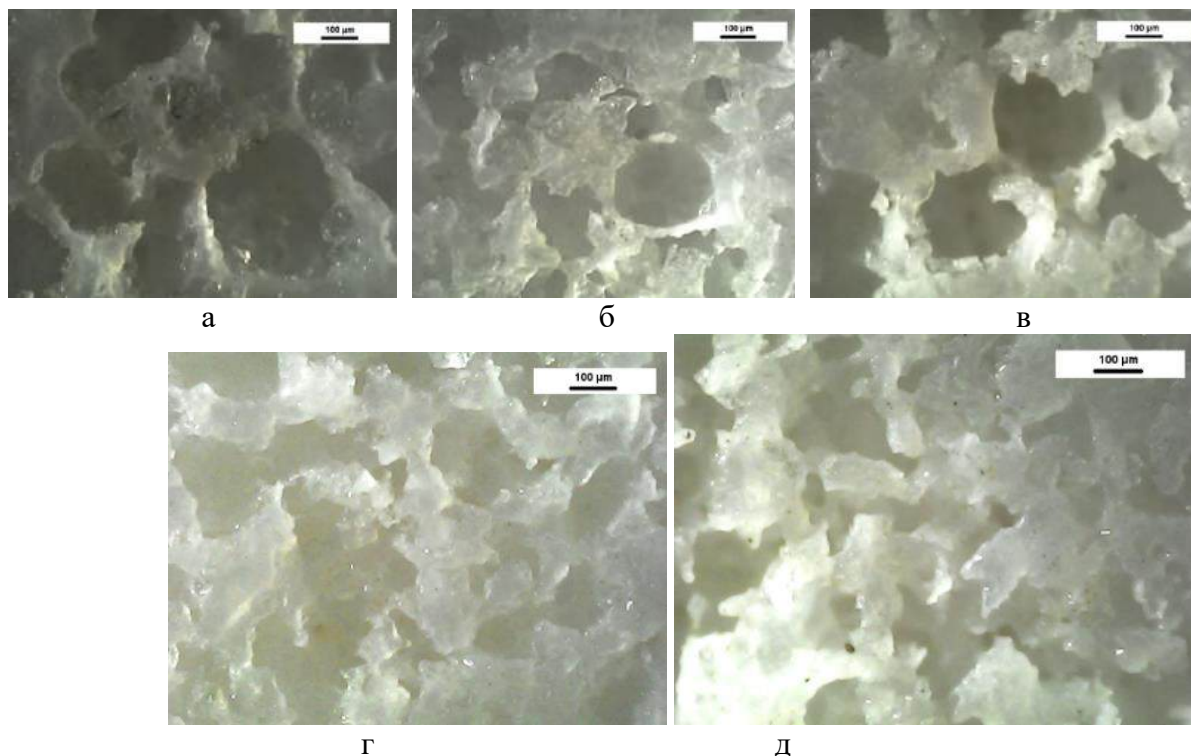


Рис. 2. Порова структура ПТФЕ сформована різними пороутворювачами:
 а – 100С; б – 75С25N; в – 50С50N; г – 25С75N; д – 100N

На рис. 2 наведені мікроструктури пористих ПТФЕ з пористістю 80%, отриманих різними пороутворювачами.

Встановлено, що склад пороутворювача впливає на морфологію порової структури ПТФЕ. Пористий ПТФЕ, створений пороутворювачем NaCl, має порову структуру з незруйнованими міжпоровими перегородками (рис. 1а). При цьому формуються пори, розмір яких прямо залежить від розміру частинок пороутворювача, але сформована порова структура не достатньо зв'язана.

Додавання 25% NaHCO_3 до складу пороутворювача NaCl призводить до руйнування міжпорових перегородок і зростання взаємозв'язку порової структури (рис. 1б). Зі збільшенням вмісту NaHCO_3 у складі пороутворювача морфологія пор різко змінюється: пори набувають неправильної форми (рис. 1в,г). Можна бачити, що комбінування NaCl і NaHCO_3 формує пористі структури з різним розміром і типом пор. Зміною співвідношення цих компонентів пороутворювача можна впливати на форму і ступінь зв'язаності пор. При цьому утворюється більш складна порова структура, що поєднує великі й дрібні пори.

При використанні в якості пороутворювача NaHCO_3 часткова газифікація формує порову структуру з високою взаємозв'язаністю пор і при цьому утворює розгалужений та безперервний поровий простір (рис. 1д).

Мікротвердість є ключовий показник, який характеризує фізико-механічні властивості пористих матеріалів. Вона визначає здатність матеріалу протидіяти локальним механічним впливам, таким як вдавлювання чи подряпини. Вивчення мікротвердості дозволяє оцінити міцність і надійність пористого матеріалу в умовах експлуатації, а також визначити вплив різних чинників, зокрема складу пороутворювачів, на механічні властивості. Особливий інтерес становить дослідження мікротвердості пористих ПТФЕ, отриманих з використанням різних пороутворювачів або їх комбінування, що впливає на форму пор, товщину й якість міжпорових перегородок і тим самим формує поровий простір.

Досліджена мікротвердість пористих ПТФЕ з $\phi = 80\%$, сформованих різними пороутворювачами. Для кожного пористого ПТФЕ виконано 50 вимірювань мікротвердості, на основі яких проведено статистичний аналіз отриманих даних, який дозволив визначити середні значення мікротвердості $HS_{\text{ср}}$, стандартне відхилення σ (параметр, що характеризує ступінь розкиду вимірювань HS), а також розмах R (різницю між максимальним HS_{max} та мінімальним HS_{min} значеннями мікротвердості). Отримані данні наведені в табл. 2.

Таблиця 2

Статистичні дані мікротвердості пористих ПТФЕ, сформованих різними пороутворювачами

Статистичні параметри	Код пороутворювача				
	100С	75С25N	50С50N	25С75N	100N
$HS_{\text{ср}}$	44,4	36,3	39,5	35,3	30,3
σ	0,772	0,843	0,984	0,904	0,849
HS_{max}	46,0	38,0	42,0	37,5	32,0
HS_{min}	42,5	34,0	37,0	33,0	28,0
R	3,5	4,0	5,0	4,5	4,0

Дані вимірювання мікротвердості пористих ПТФЕ, сформованих з використанням різних типів пороутворювачів, наведено на рис. 3, де точки представляють середнє арифметичне значення мікротвердості $HS_{\text{ср}}$, а «вуса»

відображають граничні відхилення значень H_{Sa}, а крива є сплайн-інтерполяція отриманих результатів.

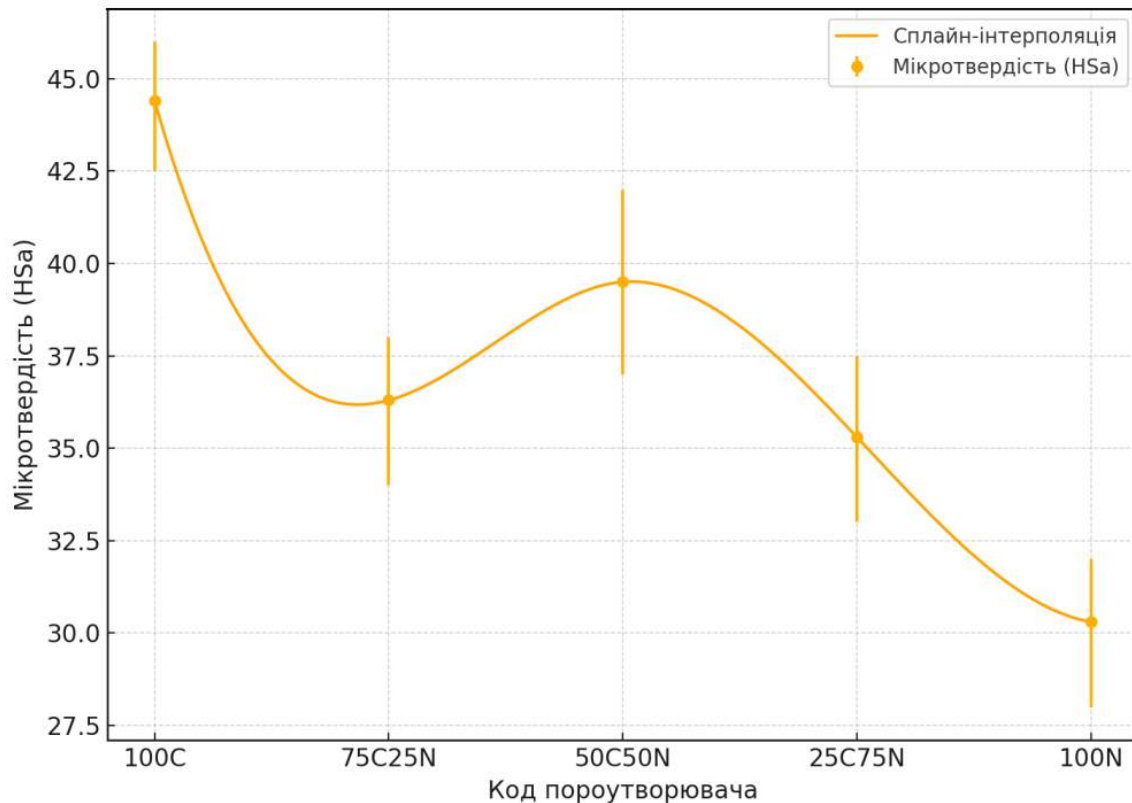


Рис. 3. Мікротвердість пористих ПТФЕ, створених різними пороутворювачами.

Пористий ПТФЕ, створений пороутворювачем NaCl, має максимальну твердість 44,4 H_{Sa}. Це обумовлено тим, що пороутворювач NaCl формує регулярні та міцні міжпорові перегородки без значних дефектів.

Найменша мікротвердість 30,3 H_{Sa} спостерігається на пористому ПТФЕ, сформованому пороутворювачем NaHCO₃. Значне зниження мікротвердості обумовлено частковою газифікацією NaHCO₃, яка викликає розриви міжпорових перегородок, що в свою чергу призводить до зниження міцності матеріалу. Незважаючи на однакову пористість 80%, руйнування міжпорових перегородок робить пористий ПТФЕ більш м'яким.

Комбінування пороутворювачів неоднозначно впливає на морфологію пор, міжпорові перегородки і поровий простір, що змінює мікротвердість пористих ПТФЕ. Додавання 25% NaHCO₃ до NaCl знижує мікротвердість до 36,3 H_{Sa} внаслідок утворення дефектів у міжпорових перегородках. Пороутворювач, який складається з 50% NaHCO₃ і 50% NaCl, незважаючи на часткову газифікацію NaHCO₃, формує порову структуру, при якій спостерігається аномальне збільшення мікротвердості до 39,5 H_{Sa}. Подальше збільшення вмісту NaHCO₃ до 75% внаслідок активної газифікації призводить до зростання дефектності порової структури, що призводить до зниження мікротвердості до 35,3 H_{Sa}.

Таким чином варіювання складу та співвідношення компонентів пороутворювачів, дозволяє цілеспрямовано створювати контрольовану морфологію пористого простору, і тим самим формувати механічні та експлуатаційні властивості пористих ПТФЕ.

Висновки

Досліджено вплив пороутворювачів NaCl і NaHCO₃ та їх комбінування на морфологію пористої структури ПТФЕ з $\phi=80\%$. Показано, що пороутворювач NaCl формує пори, розмір яких залежить від розміру частинок пороутворювача, з незруйнованими міжпоровими перегородками, але поровий простір недостатньо зв'язаний. Комбінування пороутворювачів NaCl і NaHCO₃ змінює не тільки форму пор, але дозволяє регулювати ступінь їх зв'язаності. Пороутворювач NaHCO₃ формує розгалужену, безперервну порову структуру з високою взаємозв'язаністю пор.

Варіювання порової структури обумовлює зміну фізико-механічних властивостей пористих ПТФЕ, зокрема їх мікротвердість. Максимальна мікротвердість пористого ПТФЕ (44,4 HСа) досягається при використанні пороутворювача NaCl, а найменша мікротвердість (30,3 HСа) спостерігається при застосуванні пороутворювача NaHCO₃. Комбінування пороутворювачів змінює мікротвердість: додавання 25% NaHCO₃ до NaCl знижує її до 36,3 HСа, співвідношення пороутворювачів 50% NaHCO₃ і 50% NaCl підвищує до 39,5 HСа, а збільшення вмісту NaHCO₃ до 75% зменшує мікротвердість до 35,3 HСа.

Це дозволяє створювати пористі ПТФЕ з необхідними характеристиками для широкого спектра інженерних і медичних застосувань. Пористий ПТФЕ, створений пороутворювачем NaCl, може використовуватись в конструкціях, що потребують високої механічної міцності, зокрема, у фільтруючих системах, сепараторах, а також у вузлах із високими вимогами до зносостійкості. Пористий ПТФЕ, створений пороутворювачем NaHCO₃, можна рекомендувати для біомедичних застосувань, таких як тканинна інженерія, імпланти, системи доставки ліків, де важлива висока проникність, а механічна міцність не є критичним параметром. Пористі ПТФЕ, створені комбінуванням пороутворювачів NaCl і NaHCO₃, можуть використовуватись у теплообмінниках, каталізаторах, пористих мембранах і системах з регульованими характеристиками теплопровідності та проникності.

Список використаних джерел

1. Drobny, J.G. Technology of Fluoropolymers. CRC Press Taylor & Francis Group, 2009, 250 p.
2. Wu, J., Xu, F., Li, S., Ma, P., Zhang, X., Liu, Q., Fu, R., Wu, D. Porous Polymers as Multifunctional Material Platforms toward Task-Specific Applications. *Adv. Mater.* 2019, 31, 1802922–1802967. <https://doi.org/10.1002/adma.20180292>.
3. Mane, S. Effect of Porogens (Type and Amount) on Polymer Porosity: A Review. *Can. Chem. Trans.* 2016, 4, 210. <https://doi.org/10.13179/canchemtrans.2016.04.02.0304>.
4. Suhaimin, I.S., Zubir, S.A., Abdullah, T.K. Effect of Leaching Agent Composition on Morphology, Thermal and Mechanical Properties of Bioglass® Reinforced Polyurethane Scaffold. *Int. J. Cur. Res. Eng. Sci. Tech. A* 2018, 1, 19–27. <https://doi.org/10.30967/ijcrset.1.S1.2018.19-27>.
5. 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>.
6. Kaliuzhnyi, O.B., Platkov, V.Ya. Formation of Porous Poly(tetrafluoroethylene) Using a Partially Gasified Porogen. *Iran J. Mater. Sci. Eng.* 2020, 17(2), 13. <https://doi.org/10.22068/ijmse.17.2.13>.

7. ISO 868:2003. Plastics and Ebonite — Determination of Indentation Hardness by Means of a Durometer.

References

1. Drobny, J.G. (2009). Technology of Fluoropolymers. CRC Press Taylor & Francis Group, 250 p.
2. Wu, J., Xu, F., Li, S., Ma, P., Zhang, X., Liu, Q., Fu, R., Wu, D. (2019). Porous Polymers as Multifunctional Material Platforms toward Task-Specific Applications. *Adv. Mater.* 31, 1802922–1802967. <https://doi.org/10.1002/adma.201802922>.
3. Mane, S. (2016). Effect of Porogens (Type and Amount) on Polymer Porosity: A Review. *Can. Chem. Trans.* 4, 210. <https://doi.org/10.13179/canchemtrans.2016.04.02.0304>.
4. Suhaimin, I.S., Zubir, S.A., Abdullah, T.K. (2018). Effect of Leaching Agent Composition on Morphology, Thermal and Mechanical Properties of Bioglass® Reinforced Polyurethane Scaffold. *Int. J. Cur. Res. Eng. Sci. Tech. A*, 1, 19–27. <https://doi.org/10.30967/ijcrset.1.S1.2018.19-27>.
5. Kaliuzhnyi, O.B., Platkov, V.Y. (2022). The Structure and Properties of Porous Poly(tetrafluoroethylene). *J. Polym. Res.* 29, 32. <https://doi.org/10.1007/s10965-022-02887-w>.
6. Kaliuzhnyi, O.B., Platkov, V.Ya. (2020). Formation of Porous Poly(tetrafluoroethylene) Using a Partially Gasified Porogen. *Iran J. Mater. Sci. Eng.* 17(2), 13. <https://doi.org/10.22068/ijmse.17.2.13>.
7. ISO 868:2003. (2004). Plastics and Ebonite — Determination of Indentation Hardness by Means of a Durometer.