

С.І. СТАРЧЕНКО

Полтавський університет економіки і торгівлі

Н.І. ДОМАНЦЕВИЧ

Львівська комерційна академія

ВДОСКОНАЛЕННЯ СПОЖИВНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ КОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ ПОЛІТЕТРАФТОРЕТИЛЕНУ І ВУГЛЕЦЕВИХ ВОЛОКОН

В роботі досліджувалися споживні властивості композитів на основі політетрафторетилену і вуглецевих волокон. Визначався вплив активації поверхні вуглецевого волокна на експлуатаційні властивості композитів. На основі отриманих результатів були визначені подальші напрямки досліджень.

Ключові слова: політетрафтоетилен, вуглецеве волокно, плавкі фторопласти, адгезія, міцність на розрив, відносне подовження при розриві.

S.I.STARCHENKO

Poltava University of Economics and Trade

N.I.DOMANCEVICH

Lviv Academy of Commerce

IMPROVING CONSUMER PROPERTIES OF COMPOSITES BASED ON POLYTETRAFLUOROETHYLENE AND CARBON FIBERS

The aim of the research is to explore the possibility of using melt-processable polytetrafluoroethylene (FEP and PFA) to activate the surface of the carbon fiber.

Fluoroplastic composites containing carbon fibers in an amount of 20 mass percents were made. Mechanical, thermal and chemical activation using FEP and PFA was performed. Melt-processable materials were added to the fibers in an amount of 20 and 50 mass percents.

During the study we failed to achieve the desired performance properties of composites. We think that the main reason is the high concentration of melt-processable polytetrafluoroethylenes. But based on these results, we have identified further areas of our research.

Keywords: politetraftoetylen, carbon fiber, FEP (fluorinated ethylene propylene), PFA (perfluoroalkoxy), adhesion, tensile strength, elongation at break.

Вступ

Практично в усіх галузях сучасної промисловості широке використання знайшли полімерні композиційні матеріали на основі політетрафторетилену (ПТФЕ, фторопласт-4, ф-4) і вуглецевих волокон (ВВ) в якості основного наповнювача. Ці матеріали є унікальними і незамінними для багатьох вузлів тертя, особливо тих, що працюють в екстремальних умовах – агресивних середовищах, вакуумі при низьких температурах. З них виготовляють підшипники, опори ковзання, рухомі ущільнювачі – поршневі кільця, манжети, торцеві ущільнювачі, ущільнювачі шарових кранів тощо [1].

Проте при отриманні виробів із фтор композитів виникають проблеми, що пов'язані з вираженою інертністю матеріалу матриці, а також високою в'язкістю розплаву: важко досягти гарного адгезійного контакту полімерної матриці з поверхнею наповнювача, щоб забезпечити величину адгезійної взаємодії, яка є достатньою для реалізації заданих параметрів службових характеристик. Тому при традиційній технології холодного пресування і наступного спікання фторкомпозитів з ВВ не в повній мірі реалізуються потенційні можливості компонентів, в першу чергу, наповнювача, що має підвищену міцність та зносостійкість [2].

Аналіз останніх публікацій

Публікації вчених стосовно проблем і шляхів вдосконалення споживних властивостей вуглецевих фторкомпозитів свідчать про те, що дослідження і позитивні зрушення в цьому напрямку активно ведуться. Для зниження небажаних наслідків структурного і розмірного факторів у технології фторкомпозитів та підвищення адгезійної взаємодії матриці (ПТФЕ) і наповнювача (ВВ) використовують підходи за двома основними напрямками:

- 1) підвищення ступеня монолітизації заготовок;
- 2) підвищення ступеня міжфазної взаємодії компонентів матеріалу.

За першим напрямком розроблені технології всестороннього стиснення (ВС), холодної монолітизації тощо [2, 3, 4].

Підвищення ступеня міжфазної взаємодії компонентів вуглеволоконистого композиту здійснюється наступними способами:

- попередня обробка ВВ;
- додаткова механохімічна активація ВВ.

Попередня обробка ВВ полягає в модифікації поверхні фторуванням, обробкою розбавленими фторвмісними олігомерами, плазмохімічною обробкою в середовищі фторвмісних газів. Серед способів активації ВВ можна виділити: термоокиснюючу обробку, обробку холодом (рідким азотом), вакуумною обробкою.

До попередньої обробки ВВ також відноситься механічна активація їх поверхні шляхом подрібнення в присутності порошку ПТФЕ. Додаткова механоактивація (МА) композиції здійснюється при

пропусканні через зазор валків суміші частинок ПТФЕ і фрагментів ВВ [2, 5, 6].

Проте, існуючі на сьогоднішній день способи оптимізації технології вуглецевих композитів лиш частково усувають технологічні передумови утворення дефектів в напівфабрикатах. Крім того, в переважній більшості випадків, оптимізація технології пов'язана із складністю самого процесу і необхідністю нестандартного обладнання, що тягне за собою обмеженість впровадження самої технології на лінію виробництва, а також до підвищення вартості виробів. Тому пошук більш технологічно простих і дешевших методів оптимізації споживних властивостей вуглецевих фторкомпозитів при збереженні того рівня експлуатаційних властивостей, що забезпечують наявні модернізації є перспективним напрямком.

Постановка завдання

Ціллю роботи є проведення фізико-механічної і хімічної активації поверхні ВВ з метою покращення змочування поверхні наповнювача полімером, підвищення адгезійної взаємодії між компонентами і, як наслідок, покращення експлуатаційних властивостей спечених фторопластовий вуглеволокнистих композитів. Кінцевим результатом є розробка технології отримання композиту на основі ПТФЕ і активованого ВВ у співвідношенні 80/20, що за комплексом споживних властивостей є аналогічним Флувісу-20.

Результати досліджень

Об'єктом дослідження є композиційний матеріал на основі політетрафторетилену і вуглецевого волокна.

Предметом досліджень є процес активації поверхні вуглецевих волокон плавкими фторопластами.

Вихідні матеріали і їх коротка характеристика наведені у таблиці 1.

Таблиця 1

Характеристика вихідних матеріалів

№ п/п	Вид матеріалу	Коротка характеристика
1	Фторопласт-4, марка «О»	Білий порошок, густина 2,2 г/см ³ , міцність при розриві незагартованого зразка не менше 23 МПа, відносне подовження незагартованого зразка не менше 350 %, термостабільність при (415 ± 5) °С не менше 100 год.
2	Вуглецеве волокно УТМ-8	Сировина – гідратцелюлоза, середній діаметр 10 мкм, відносне подовження при розриві 4,5%, міцність волокна при розтягуванні – 0,5-0,6 ГПа, модуль пружності при розтягуванні – 30–50 ГПа, кінцева температура термообробки – 1123 °С, тип волокна – низькомодульне.
3	Фторопласт-4МБ, марка «П»	Порошок білого кольору, міцність при розриві не менше 20 МПа, термостабільність (втрата маси) при 300 °С не більше 0,25 %, відносне подовження при розриві не менше 300 %
4	Фторопласт-50, марка «П»	Порошок білого кольору, міцність при розриві не менше 22,5 МПа, термостабільність (300 °С. 3 год.) не більше 0,2 % мас.

Вуглецеві волокна отримували шляхом подрібнення тканини УТМ-8 у млині МРП-1М [6]. Орієнтовна довжина подрібненого волокна – 60–120 мкм, міцність при розтягуванні – 19,2 МПа, насипна щільність – 0,48 кг/м³.

Після подрібнення вуглецевої тканини готували композиції з ВВ і плавких фторопластів (Ф-4МБ, Ф-50) у співвідношенні 5/1 і 2/1. Змішування проводили у млині МРП-1М.

Нижче в таблиці 2 наведений компонентний склад приготованих сумішей ВВ.

Таблиця 2

Характеристика компонентного складу сумішей ВВ і плавких фторопластів

№ суміші	Вміст ВВ, г	Вміст Ф-4МБ, г	Вміст Ф-50, г
1	20	4	
2	20	4	
3	20	10	
4	20		4
5	20		4
6	20		10

Суміші 1 і 4 не піддавали подальшій обробці (активація поверхні ВВ була здійснена подрібненням у млині з подальшим сухим змішуванням з плавкими полімерами).

Суміші 2,3,5 і 6 додатково були пропущені через вали із зазором 1 мм і тонким шаром викладені окремо на металевий лист (нержавіюча сталь) та поміщені у піч. Термообробка тривала 30 хв, при температурі 333-349 °С. Після термообробки ці композиції перед змішуванням з Ф-4 подрібнювали на протязі 1 хв, у млині МРП-1М (активація поверхні ВВ була здійснена подрібненням у млині з подальшим нанесенням плавких полімерів, вальцюванням, термічною обробкою та повторним подрібненням).

Дослідженнями було встановлено, що додаткові операції (вальцювання, термічна обробка,

повторне подрібнення) сприяють кращому зв'язуванню дрібних фракцій ВВ і плавких фторполімерів.

Дослідні зразки готували із суміші ПТФЕ-активоване вуглецеве волокно, у співвідношенні 76/24 % та 70/30 %, за технологією виготовлення фторопластових композицій CFFC-15 і CFFC-20 [7].

У таблиці 3 наведена характеристика шести видів полімерно-вуглецевих композицій (ПВК), з яких були отримані дослідні заготовки.

Таблиця 3

Характеристика компонентного складу полімерно-вуглецевих композицій

№ ПВК	Вміст Ф-4, г	Вид активованої суміші ВВ (табл.2), (г)
(1)	76	1
(2)	76	2
(3)	70	3
(4)	76	4
(5)	76	5
(6)	70	6

Після спікання і охолодження заготовки були витримані при температурі 23 °С протягом 6 годин [8]. З кожної заготовки були отримані по три дослідні зразки у вигляді кілець.

Для оцінювання ефективності активації поверхні ВВ на дослідних зразках були визначені показник міцності при розриві і відносне подовження (табл.4). Вимірювані показники визначали в приміщенні при температурі 23 °С [9].

Таблиця 4

Властивості дослідних зразків

№ заготовки (№ ПВК (табл.3))	Середнє розривне навантаження, МПа	Середнє відносне подовження, %
1	5,47	104,68
2	11,81	135,62
3	12,05	118,31
4	8,57	108,89
5	11,05	157,37
6	10,25	116,20

Висновки

В процесі проведеної роботи були допущені суттєві помилки, про які варто сказати:

- не були виготовлені контрольні зразки із чистого Ф-4, з додаванням 20% неактивованого ВВ та додаванням 20 % термічно обробленого ВВ без активації плавкими фторопластами;
- не були зважені наважки ВВ з плавкими фторопластами перед і після вальцювання та після проведення термічної обробки (5 зразків із 6 мали меншу масу від теоретичної). Не були зважені запресовані заготовки до спікання;
- композиції ВВ з плавкими фторопластами №1 і №4 перед змішуванням з Ф-4 потрібно було піддати вальцюванню.

Але незважаючи на це, отримані результати свідчать про ефективність застосування вальцювання, термічної обробки і повторного подрібнення ВВ з плавкими фторопластами з метою підвищення адгезійної взаємодії матриці (Ф-4) і наповнювача (ВВ). Останні публікації [10, 11, 12] свідчать про перспективність і можливість реалізації даного напрямку досліджень. Тому, подальші дослідження будуть проведені в наступному напрямку:

- фторопласт-4 марки «О» буде замінений на марку «ТМ»;
- для активації ВВ будуть використані плавкі фторопласти у кількості 2–5%.

Література

1. Руденко П.В. Свойства фторопластматричных углеволоконистых композитов путем влияния на параметры технологии их получения / П.В. Руденко, М.В. Бурмистр, А.Ф. Будник // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2009. – № 3/7 (39). – С. 16–18.
2. Технология машиностроительных фторкомпозитов с пониженной дефектностью / [В.В. Воропаев, В.А. Струк, Г.Н. Горбачевич та ін.] // Сб. трудов XIX международной научно-технической конф. "Машиностроение и техносфера XXI века". – Донецк, 2012. – Т. 1. – С. 155–164.
3. Теплофизические аспекты технологии высокопрочных фторкомпозитов [Електронний ресурс]. – Режим доступу : <http://www.lib.grsu.by/library/data/resources/catalog/168100-373011.pdf>
4. Воропаев В.В. Технология высокопрочных композиционных материалов на основе модифицированного политетрафторэтилена / В.В. Воропаев, В.А. Струк, Г.Н. Горбачевич, И.Л. Лавринюк // Вести национальной академии наук Беларуси. – 2012. – № 3. – С. 31–38.

5. Композиционные материалы на основе политетрафторэтилена. Структурная модификация / [Ю.К. Машков, З.Н. Овчар, В.И. Суриков, Л.Ф. Калистратов]. – М. : Машиностроение, 2005. – 240 с.
6. Будник О.А. Особенности технологии подготовки углеволокнистого наполнителя для композита на основе фторопласта / О.А. Будник, М. В. Бурмистр // Вопросы химии и химической технологии. – 2009. – № 4. – С. 80–85.
7. Заготовки з фторопластових композицій CFFC-15 і CFFC-20 : ТУ У 22.2 – 05408289 – 001 : 2012. – [Чинний від 2012-25-09]. – С. : Сумський регіональний науково-виробничий центр стандартизації, метрології та управління якістю, 2012. – 32 с. – (ТУ України).
8. Plastics – Polytetrafluoroethylene (PTFE) semi-finished products. Requirements and designation : ISO 13000-2:2005. – [Чинний від 2005-15-11]. – Женева : ISO copyright office, 2005. – 16 с. – (Міжнародний стандарт).
9. Plastics – Polytetrafluoroethylene (PTFE) semi-finished products. Preparation of test specimens and determination of properties : ISO 13000-2:2005. – [Чинний від 2005-15-11]. – Женева : ISO copyright office, 2005. – 16 с. – (Міжнародний стандарт).
10. Воропаев В.В. Методологические аспекты машиностроительных фторкомпозитов / В.В. Воропаев, В.И. Кравченко, Г.Б. Юлдашева // Материалы Тридцать второй ежегодной международной конференции. – Ялта, 2012. – С. 51–57.
11. Петрова П.Н. Триботехнические материалы на основе фторполимеров [Электронный ресурс] / Петрова П.Н., Охлопкова А.А., Федоров А.Л. – Режим доступа : http://science-bsea.narod.ru/2008/mashin_2008/etrova_tribo.htm
12. Gussi M.D. Melt-Processable Poly(tetrafluoroethylene)s : dissertation of doctor of technical sciences : №. 16632 / Matthias Daniel Gussi. – Z., 2006. – 107 p.

References

1. Rudenko P.V. Svoystva fluoroplastmatrichny'x uglevoloknistix kompozitov putem vliyaniya na paramtry' tehnologii ix polycheniya / P.V. Rudenko, M.V. Burmistr, A.F. Bydnyk // Vostocho-Evropejskij zhurnalпередovy'x tehnologij – 2009. – № 3/7 (39). – С. 16-18.
2. Voropaev V.V. Tekhnologiya mashinostroitel'ny'x ftorkompozitov s ponizhenoj defektnost'yu / V.V. Voropaev, V.A. Struk, G.N. Gorbacevich, I.L. Lavry'nyuk, G.B. Yuldasheva // Sb. Trydov XXI veka. – Doneck, 2012. – Т 1. – С. 155-164.
3. Teplofizicheskie aspekty' tehnologii vy'sokoprochny'x ftorkompozitov [Elektronnyi resurs]. – Rezhym dostupu : <http://www.lib.grsu.by/library/data/resources/catalog/168100-373011.pdf>
4. Voropaev V.V. Tekhnologiya vy'sokoprochny'x kompozitov na osnove modifitsirovanogo politetraforetilena / V.V. Voropaev, V.A. Struk, G.N. Gorbacevich, I.L. Lavry'nyuk // Vesti nacional'noj akademii nauk Belarusi. – 2012. – № 3. – С. 31-38.
5. Mashkov Yu.K. Kompozitsionny'e materialy' na osnove politetraforetilena. Strukturnaya modifikatsiya / Yu.K. Mashkov, Z.N. Ovchar, V.I. Surikov, L.F. Kalistratov. – М.: Mashinostroenie, 2005. – 240 s.
6. O.A. Osobennosti tehnologii podgotovki uglevoloknistogo napolnitelya dlya kompozita na osnove ftoroplasta / O.A. Budnik, M.V. Burmistr // Voprosy' khimii i khimicheskoy tehnologii. – 2009. – № 4. – С. 80-85.
7. Zagotovky z ftoroplastovy'x kompozij CFFC-15 I CFFC-20 : ТУ У 22/2 – 05408289 – 001 : 2012 – [Chynnyj vyd 2012-25-09]. – S. : Sums'kyj regional'nyj nauково-vurobnychij centr standartyzatsii, metrologii ta upravlinnya yakistyu, 2012. – 32 s. (TU Ukrayiny).
8. Plastics – Polytetrafluoroethylene (PTFE) semi-finished products. Requirements and designation : ISO 13000-2:2005 – [Chynnyj vid 2005-15-11]. – Zheneva : ISO copyright office, 2005. – 16 с. – (Mizhnarodnyj standart).
9. Plastics – Polytetrafluoroethylene (PTFE) semi-finished products. Preparation of test specimens and determination of properties : ISO 13000-2:2005 – [Chynnyj vid 2005-15-11]. – Zheneva : ISO copyright office, 2005. – 16 с. – (Mizhnarodnyj standart).
10. Voropaev V.V. Metrologicheskie aspekty' aspekty' mashinostroitel'ny'x ftorkompozitov / V.V. Voropaev, V.I. Kravchenko, G.B. Yuldasheva, E.I. Ejs'ymont, A.A. Skaskavich // Material'y Tridcat' vtoroi ezhegodnoj mexhdynarodnoj konferentsii/ - Yalta, 2012. – С. 51-57.
11. P.N. Petrova, A.A. Ohlopkova, A.L. Fedorov / Tribotekhnicheskie material'y na osnove ftoropolimerov [Elektronnyj resurs]. – Rezhym dostupu : http://science-bsea.narod.ru/2008/mashin_2008/etrova_tribo.htm
12. Gussi M.D. Melt-Processable Poly(tetrafluoroethylene)s : dissertation of doctor of technical sciences : No. 16632 / Matthias Daniel Gussi // – Z., 2006. – 107 p.

Рецензія/Peer review : 30.11.2013 р. Надрукована/Printed : 7.2.2014 р.

Рецензент: д.т.н., проф., зав. кафедри ТНТ ПУЕТ Кожушко Г.М.