

СМАЧИЛО ОКСАНА

Відкритий міжнародний університет розвитку людини «Україна» м. Київ

ORCID ID: [0009-0001-9875-901X](https://orcid.org/0009-0001-9875-901X)e-mail: oksana.sma79@gmail.com

ЛЯШОК ІРИНА

Відкритий міжнародний університет розвитку людини «Україна» м. Київ

ORCID ID: [0000-0001-9171-1075](https://orcid.org/0000-0001-9171-1075)e-mail: liashok77@gmail.com

УДОСКОНАЛЕННЯ ТЕХНОЛОГІЇ ВИГОТОВЛЕННЯ ВОЛОКНИСТИХ КОМПОЗИТНИХ МАТЕРІАЛІВ

Статтю присвячено удосконаленню технології виготовлення волокнистих композиційних матеріалів. Дослідження зосереджені на технології виготовлення полімерного композиційного матеріалу на основі політетрафторетилену та вуглецевого волокна. В роботі досліджено можливість удосконалення деяких процесів та етапів технології виготовлення композиції, що допомагає досягти позитивних результатів щодо покращення ряду характеристик композиційного матеріалу.

SMACHYLO OKSANA V., LIASHOK IRINA O.
Open International University of Human Development «Ukraine»

IMPROVEMENT OF THE MANUFACTURING TECHNOLOGY OF FIBROUS COMPOSITE MATERIALS

The work is devoted to the improvement of the manufacturing technology of fibrous composite materials. Modern industry requires the production of new polymer and composite materials with a high level of operational characteristics. A promising direction for the creation of such materials is the use of various methods of modification of known materials. A very important problem that determines the technical and economic efficiency of the use of new composite materials is the prediction of operational properties and the modeling of polymers related to this problem. Research in this direction was focused on the technology of obtaining PMK based on polytetrafluoroethylene with a carbon filler. Research is focused on the technology of manufacturing polymer composite material based on polytetrafluoroethylene and carbon fiber. The first stage of improving the production technology of a fibrous composite material based on polytetrafluoroethylene is the preparation of the matrix by modifying the polymer, the second stage is the modification of the surface of the fibrous filler.

The work optimizes the technology of forming (pressing) the composition into the product, which helps to achieve positive results in terms of reducing moisture absorption. By improving the manufacturing technology of fibrous composite materials by modifying the polymer, modifying the surface of the fibrous filler and optimizing the technology of forming (pressing) the composition, it is possible to increase the parameters of the deformation-strength characteristics of the composite while maintaining high tribotechnical indicators; increase the strength of the PTFE composite and its wear resistance; reduce moisture absorption, increase indicators of operational properties. The further development of the production of polytetrafluoroethylene-based polymers should be based on the scientific principles of technology of polymers and composites based on them, applied materials science and physico-chemical mechanics of composite structures. Materials with a leading future for use in friction units of industrial equipment are carbon plastics based on polytetrafluoroethylene and modified fillers, which are successfully used to replace traditional materials of purpose.

Key words: composite polymer material, fibrous filler, polytetrafluoroethylene, physical and mechanical properties.

Інтенсивний розвиток будівельної індустрії пов'язаний з використанням нових методів і технологій синтезу матеріалів, що дозволило здійснити революцію на ринку будівельних матеріалів. Композиційний будівельний матеріал – це штучно створений неоднорідний суцільний матеріал, що складається з двох або більше компонентів з чіткою межею поділу між ними. У більшості композитів компоненти можна розділити на матрицю і включені в неї армуючі елементи. Знання закономірностей формування структури композитних матеріалів відкриває можливості регулювання їх властивостей, проектування матеріалів із заданими характеристиками. Це можна здійснювати за рахунок удосконалення технологічних параметрів, введення ефективних добавок і регулювання складу композицій.

В роботі [1] зроблено огляд робіт, присвячених дослідженню впливу різних факторів технологічного процесу підготовки складових на фізико-механічні та експлуатаційні властивості композитних матеріалів на основі політетрафторетилену (ПТФЕ). Авторами роботи [2] описаний традиційний промисловий процес одержання вуглецевоволокнистого композиту на основі політетрафторетилену, який, в основному, складається з наступних ланок технологічного ланцюжка операцій: приймання, відбракування та складування сировини, підготовка матриці та наповнювачів до змішування, змішування рецептурної кількості матриці та наповнювачів, диспергування композиції після змішування, пресування (формування) заготовок, термічна обробка (спікання) заготовок, механічна обробка деталей.

Метою даної роботи є удосконалення технології виготовлення волокнистого композиційного матеріалу з покращеними фізико-механічними та трибологічними характеристиками. В якості модельної обрано технологію виготовлення полімерного композиційного матеріалу на основі політетрафторетилену та вуглецевого волокна (ВВ).

Першим етапом удосконалення технології виготовлення волокнистого композиційного матеріалу на основі ПТФЕ є підготовка матриці шляхом модифікування полімеру. В роботі розглядався механічний метод активації порошку ПТФЕ. Активація порошку ПТФЕ здійснювалася за допомогою млина МРП-1М з різною частотою обертання робочих органів в інтервалі $n = (5000 - 9000) \text{ хв}^{-1}$ і протягом експериментально визначеного інтервалу часу $\tau = (3 - 8) \text{ хв}^{-1}$. Різниця у будові структури активованого і неактивованого ПТФЕ призводить до відмінності фізико-механічних властивостей (табл. 1).

Таблиця 1

Вплив механічної активації на густину полімеру

№	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Параметри активації	Без активації	$\tau = 3$ хв, $n = 5000 \text{ хв}^{-1}$	$\tau = 5$ хв, $n = 5000 \text{ хв}^{-1}$	$\tau = 8$ хв, $n = 5000 \text{ хв}^{-1}$	$\tau = 3$ хв, $n = 7000 \text{ хв}^{-1}$	$\tau = 5$ хв, $n = 7000 \text{ хв}^{-1}$	$\tau = 8$ хв, $n = 7000 \text{ хв}^{-1}$	$\tau = 3$ хв, $n = 9000 \text{ хв}^{-1}$	$\tau = 5$ хв, $n = 9000 \text{ хв}^{-1}$	$\tau = 8$ хв, $n = 9000 \text{ хв}^{-1}$
Густина $\rho, \text{ г/см}^3$	2,268	2,209	2,212	2,176	2,199	2,206	2,212	2,204	2,215	2,214

В роботі також визначалася залежність фізико-механічних характеристик полімеру від параметрів механічної активації. Дані цих досліджень наведені в таблиці 2.

Таблиця 2

Вплив механічної активації на фізичні та хімічні властивості ПТФЕ

№	Параметри активації	Міцність на розрив σ , МПа	Відносне видовження δ , %	Інтенсивність зношування $I \cdot 10^{-7}$, $\text{мм}^3/\text{Н} \cdot \text{м}$
1	Без активації	9,6	96	113,4
2	$\tau = 3$ хв, $n = 5000 \text{ хв}^{-1}$	10,3	241	108,0
3	$\tau = 5$ хв, $n = 5000 \text{ хв}^{-1}$	21,7	415	93,0
4	$\tau = 8$ хв, $n = 5000 \text{ хв}^{-1}$	17,3	281	80,0
5	$\tau = 3$ хв, $n = 7000 \text{ хв}^{-1}$	10,7	271	97,1
6	$\tau = 5$ хв, $n = 7000 \text{ хв}^{-1}$	23,6	422	82,1
7	$\tau = 8$ хв, $n = 7000 \text{ хв}^{-1}$	18,3	357	71,8
8	$\tau = 3$ хв, $n = 9000 \text{ хв}^{-1}$	19,7	290	89,1
9	$\tau = 5$ хв, $n = 9000 \text{ хв}^{-1}$	24,9	416	61,1
10	$\tau = 8$ хв, $n = 9000 \text{ хв}^{-1}$	18,0	340	72,2

Аналізуючи наведені дані видно, що найкращим результатом, що досягається, є режим механічної активації матриці ПТФЕ з числом обертів робочих органів подрібнювача $n = 9 \cdot 10^3 \text{ хв}^{-1}$ протягом 5 хвилин. При цьому міцність при розриві $\sigma = 24,9 \text{ МПа}$, відносне подовження $\delta = 416 \%$, інтенсивність зношування $I = 61,1 \cdot 10^{-7} \text{ мм}^3/\text{Н} \cdot \text{м}$.

Поверхня вуглецевого волокна, що використовується для виготовлення полімерного композитного матеріалу сама по собі є інертною. Для покращення з'єднання цього ВВ з матрицею ПТФЕ виникає необхідність модифікувати його поверхню. Така обробка наповнювача дозволяє підвищити характеристики композитного матеріалу, які багато в чому залежать від адгезійного зв'язку вуглецевого волокна та полімерної матриці. Проведені дослідження показали, що найбільш поширеним способом модифікації поверхні ВВ з метою покращення адгезії ПТФЕ до ВВ є термоокислення поверхні волокон. Термоокислююча обробка поверхні ВВ приводить до зростання питомої поверхні і підвищення ступеню адсорбції.

Наведені в таблиці 3 результати дослідження зносостійкості вуглепластиків, що містять термооброблене ВВ, свідчать про ефективність термічної (зростання зносостійкості до 100 %) та термомеханічної модифікації (зростання до 130 %) волокна.

Таблиця 3

Інтенсивність зношування вуглепластику ($I \cdot 10^{-7} \text{ мм}^3/\text{Н} \cdot \text{м}$) при введенні вуглецю після термічної та термомеханічної модифікації

Модифікація	Контрольний зразок	Температура, К					
		373	473	573	673	773	873
Термічна	12,6	12,1	10,1	8,0	6,0	12,6	13,0
Термомеханічна		11,1	9,1	7,0	5,6	11,5	—

Найбільший ефект термічної та термомеханічної модифікації реалізується при температурі 673 К (температура плавлення кристалітів ПТФЕ 598 - 623 К), внаслідок зміни надмолекулярної структури – за рахунок зростання гнучкості макромолекул ПТФЕ. Спостерігається зростання рівня міцності на 50 %, а зносостійкості – більше ніж у 2 рази для вуглепластиків, що містять ВВ після термомеханічної модифікації.

У сучасному матеріалознавстві широко застосовується підхід поєднання параметрів технологічного процесу для підвищення рівня міцності композитів, тому було здійснено дослідження сумісного впливу термомеханічного оброблення та вакуумування вуглеволокна на рівень фізико-механічних і триботехнічних властивостей вуглепластику (табл. 4). Як видно з наведених даних при термомеханічній модифікації волокна при температурі 673 К протягом 15 хв в умовах вакууму ($p = 550 \pm 10$ мм. рт. ст.) рівень міцності вуглепластику зростає більше ніж на 75 %, а рівень зносостійкості – більш ніж у 3 рази, порівняно з немодифікованим зразком.

Таблиця 4

Властивості ПТФЕ при термомеханічній модифікації подрібненого волокна в умовах вакууму ($p = 550 \pm 10$ мм рт. ст.)

Параметри процесу	Контрольний зразок	Температура процесу, К				
		373	473	573	673	773
Міцність на розрив, МПа	15,0	24,8	24,9	25,2	26,0	24,4
Інтенсивність зношування, $1 \cdot 10^{-7}$ мм ³ /Н·м	12,5	4,4	4,4	4,2	4,0	4,5

В умовах роботи хімічного і нафтогазового обладнання з рідкими і газоподібними середовищами ПМК на основі ПТФЕ та ВВ має великий недолік, це вологе поглинання [3]. Матеріал деталей, що працюють в таких умовах, з часом зношується, часто – до критичної межі. Удосконалення технології формування (пресування) композиції у виріб допомагає досягти позитивних результатів щодо зниження вологопоглинання.

Забезпечення надійного зв'язку наповнювачів і ПТФЕ-матриці в композиті досягається за рахунок оптимальної структурованості ПКМ в процесі його формування (пресування) [4]. Даний показник відображає забезпечення необхідної термодинамічної, кінетичної і механічної сумісності інгредієнтів системи, досягнення максимальної фізико-механічної взаємодії на межі розділу компонентів полімер – наповнювач і однорідності в макроб'ємі композиту, мінімізації дефектів структури і вологопоглинання композитів при роботі в умовах підвищеної вологості.

Чим більша тривалість дії вологи на композитний матеріал ущільнень компресорів його експлуатаційні характеристики та ресурс роботи помітно знижуються (у 3-4 рази), а інтенсивність зношування різко збільшується (в 4-8 разів) [5]. Ці обставини вимагають зупинки обладнання та проведення позапланових ремонтів, що в кінцевому підсумку призводить до економічних втрат. В якості контрольного зразку використовували композит Ф4ВВ20 наступного складу, % (мас.): ПТФЕ – 80, ВВ – 20, отриманий за відомою технологією. Промисловий процес пресування реалізується при режимі пресування – 40–45 МПа, швидкості пресування – $0,5 \cdot 10^{-2}$ м/с і часу витримки пресування під максимальним тиском – 300 с. Встановлено, що основними параметрами процесу пресування є тис, швидкість та тривалість витримки пресування під тиском. Результати досліджень зміни фізико-механічних та експлуатаційних властивостей композитів від технологічних характеристик процесу пресування наведено на наступних діаграмах.

Залежність адгезійної міцності вуглепластику [6] (S_1 – площа поверхні розривів; S – номінальна площа зразка) від тиску пресування наведено на рисунку 1, тривалості витримки тиску на рисунку 2, швидкості пресування на рисунку 3.

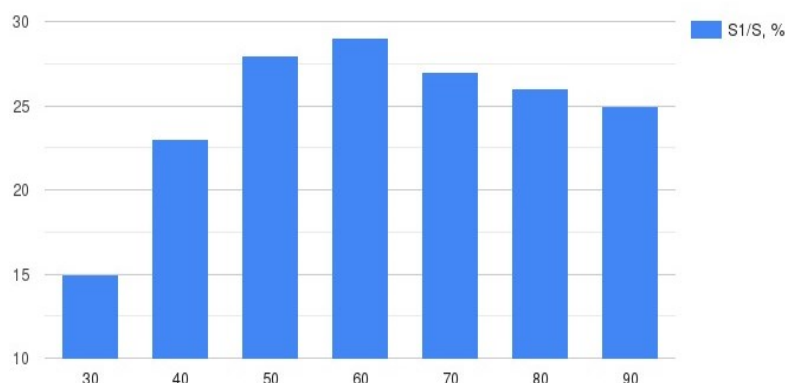


Рис. 1. Залежність адгезійної міцності вуглепластику (S_1 – площа поверхні розривів; S – номінальна площа зразка, %) від тиску пресування МПа

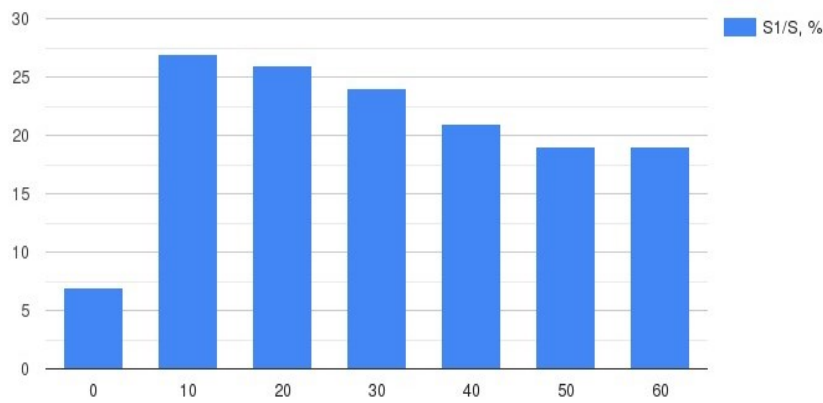


Рис. 2. Залежність адгезійної міцності вуглепластику (S1 – площа поверхні розривів; S – номінальна площа зразка, %) від тривалості витримки тиску, хв.

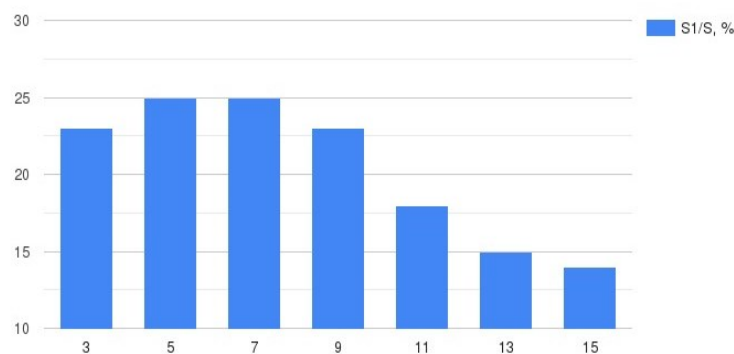


Рис. 3. Залежність адгезійної міцності вуглепластику (S1 – площа поверхні розривів; S – номінальна площа зразка, %) від швидкості пресування, хв.

Отже, аналізуючи наведені діаграми, можна прийти до висновку, що оптимальними режимами, які забезпечують стійку взаємодію фаз ПТФЕ-матриці з ВВ при пресуванні заготовки у композиції за фізико-механічними їх характеристикам є: тиск пресування – 60 МПа; швидкість пресування заготовки – 0,83 м/с; час витримки пресування під тиском – 600 с.

Висновки

Таким чином, провівши ряд експериментальних досліджень можна дійти висновку, що при модифікації вихідних матеріалів та вдосконаленні параметрів технології отримання полімерного композиційного матеріалу можна отримати покращені матеріали з прогнозними властивостями на рівні кращих світових аналогів.

Енергетичний вплив на ненаповнений ПТФЕ призводить до підвищення параметрів його деформаційно-міцнісних характеристик (міцності при розриві в 2,6 рази, відносного подовження при розриві в 4,3 рази) при збереженні високих триботехнічних показників. Це, очевидно, пов'язано з утворенням нових реакційних центрів і збільшенням поверхневої енергії окремих фрагментів макромолекул в результаті дії пружних і пластичних деформацій.

При модифікації поверхні волокнистого наповнювача з метою покращення адгезії ПТФЕ до ВВ шляхом термоокислення поверхні волокон встановили, що найбільш ефективною виявилася термовакуумна технологія модифікації ВВ, яка дозволяє на 18–22 % підвищити міцність ПТФЕ-композиту та на 20–25 % його зносостійкість, що становить практичний інтерес для промислового впровадження.

Удосконалення технології формування (пресування) композиції у виріб дала можливість визначити оптимальні режими пресування, при яких зменшується вологопоглинання на 15–20 % порівняно з аналогом, збільшуються показники експлуатаційних властивостей (міцність при стиску вище аналога на 15–25 %, а зносостійкість на 40–45 %).

Література

1. Берладір Х. В. Особливості технології одержання полімерних композиційних матеріалів на основі політетрафторетилену (огляд) / Х. В. Берладір, О. А. Будник, В. А. Свідерський, П. В. Руденко, К. О. Дядюра // Фізика і хімія твердого тіла. – 2016. – Т. 17. – № 4. – С. 582–593.
2. Наукові основи розробки полімерних композиційних матеріалів триботехнічного призначення на основі політетрафторетилену : монографія / Х. В. Берладір, О. А. Будник, К. О. Дядюра та ін. ; за заг. ред. К. О. Дядюра. – Суми : Сумський державний університет, 2017. – 176 с. – ISBN 978-966-657-652-4.
3. Будник О. А. Вуглепластики триботехнічного призначення на основі фторопласту-4 та модифікованого вуглецевоволокнистого наповнювача : дис. ... канд. техн. наук / О. А. Будник. – Дніпро, 2011. – 160 с.

4. Мікульонок І. О. Термопластичні композитні матеріали та їх наповнювачі: класифікація та загальні відомості / І. О. Мікульонок // Хімічна промисловість України. – 2005. – № 5. – С. 30–39.
5. Старченко С.І. Модифікація структури політетрафторетилену / С.І. Старченко, Н.І. Доманцевич // Вісник Львівської комерційної академії. Серія товарознавча. – 2014. – Вип. 14. – С. 93–96.
6. Будник О. А. Фізико-хімічні методи активації ПТФЕ та композицій на його основі / О. А. Будник, Х. В. Берладір, П. В. Руденко // Матеріали І Міжнародної науково-практичної інтернет-конференції «Сучасне матеріалознавство та товарознавство: теорія, практика, освіта», 26-27 лютого 2014 р. – Полтава, 2014. – С. 68–71.

References

1. Berladir Kh. V. Osoblyvosti tekhnolohii oderzhannia polimernykh kompozytsiinykh materialiv na osnovi politetraforetylenu (ohliad) / Kh. V. Berladir, O. A. Budnyk, V. A. Sviderskyi, P. V. Rudenko, K. O. Diadiura // Fyzyka i khimiiia tverdoho tila. - 2016. - T. 17. - № 4. - S. 582-593.
2. Naukovi osnovy rozrobky polimernykh kompozytsiinykh materialiv trybotekhnichnoho pryznachennia na osnovi politetraforetylenu : monohrafiia / Kh. V. Berladir, O. A. Budnyk, K. O. Diadiura ta in. ; za zah. red. K. O. Diadiury. – Sumy : Sumskiy derzhavnyi universytet, 2017. – 176 s. ISBN 978-966-657-652-4.
3. Budnyk O. A. Vuhleplastyky trybotekhnichnoho pryznachennia na osnovi fluoroplastu-4 ta modyfikovanoho vuhletsevovoloknystoho napovniuvacha : dys. ... kand. tekhn. nauk / O. A. Budnyk. – Dnipro, 2011. – 160 s.
4. Mikulonok I. O. Termoplastychni kompozytni materialy ta yikh napovniuvachi: klasyfikatsiia ta zahalni vidomosti / I. O. Mikulonok // Khimichna promyslovist Ukrainy. – 2005. – № 5. – S. 30–39.
5. Starchenko S.I. Modyfikatsiia struktury politetraforetylenu [Elektronnyi resurs] / S.I. Starchenko, N.I. Domantsevych // Visnyk Lvivskoi komertsiiinoi akademii. Seriiia tovaroznavcha. – 2014. – Vyp. 14. – S. 93–96.
6. Budnyk O. A. Fyzyko-khimichni metody aktyvatsii PTFE ta kompozytsii na yoho osnovi / O. A. Budnyk, Kh. V. Berladir, P. V. Rudenko // Materialy I Mizhnarodnoi naukovo-praktychnoi internet-konferentsii «Suchasne materialoznavstvo ta tovaroznavstvo: teoriia, praktyka, osvita», 26-27 liutoho 2014 r. – Poltava, 2014. – S. 68–71.