

В.В. Воропаев, А.Ю. Бачурина

ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИИ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА

В работе исследованы механизмы формирования структуры фторкомпозитов. Проанализированы основные подходы, используемые при разработке фторкомпозитов с заданными параметрами служебных характеристик. Рассмотрены параметры теплофизических характеристик фторкомпозитов, содержащих углеродные волокна (УВ), полученных при использовании различных технологических приемов. Показана корреляция параметра теплопроводности λ с параметрами прочности фторкомпозитов. Определено, что основным фактором, определяющим значение параметра теплопроводности фторкомпозитов, является степень дефектности их макроструктуры. Установлено, что использование специальных технологических приемов способствует уменьшению вероятности образования макродефектов на стадии подготовки компонентов и снижению их числа при изготовлении изделий из фторкомпозитов, что отражается в повышении параметров их деформационно-прочностных и триботехнических характеристик.

Ключевые слова: фторкомпозиты, углеродное волокно, дефекты макроструктуры, технология формирования.

Введение. Композиционные материалы на основе политетрафторэтилена (ПТФЭ), которые относятся к числу наиболее перспективных композитов для изготовления герметизирующих, уплотнительных и триботехнических элементов компрессорной техники, запорной и регулирующей арматуры, применяют в технологическом оборудовании предприятий химической отрасли, теплоэнергетики, а также в узлах трения машин, механизмов и технологического оборудования [1–4].

Существуют два основных методических подхода в разработке фторкомпозитов с заданными параметрами служебных характеристик: прочности, износостойкости, теплопроводности и др.

Первый подход состоит в управлении параметрами характеристик потребительских свойств путем управления надмолекулярной структурой матричного полимера – политетрафторэтилена – посредством введения в состав композиции активных дисперсных модификаторов: оксидов металлов, цветных сплавов, керамик, углеродных материалов, природных силикатов и др. [3]. Изменение содержания кристаллической фазы и параметров кристаллических образований, главным образом сферолитов, позволяет в широких пределах изменять параметры прочности, износостойкости при сохранении характерных для фторопласта химической стойкости, стойкости к воздействию повышенных температур [2; 3].

В соответствии со вторым методологическим подходом, в состав матричного полимера вводят волокнистые компоненты различного состава и дисперсности. Благодаря этому возможно повышение параметра нагрузочной способности изделий из фторкомпозитов, используемых в узлах трения, в том числе при реверсивном характере движения [1; 4].

Сочетание обоих подходов позволило в ряде случаев реализовать преимущества каждого и достичь синергического эффекта, обеспечивающего повышение комплекса параметров деформационно-прочностных и триботехнических характеристик композиционных материалов на основе политетрафторэтилена.

Промышленно освоен выпуск фторкомпозитов с торговой маркой «Флубон» и аналогов «Флувис», «Суперфлувис», изделия из которых нашли применение в узлах трения компрессоров для получения сжатых и сниженных газов, уплотнениях запорной и регулирующей арматуры [1; 4].

Несмотря на достигнутый прогресс в области создания фторкомпозитов с повышенными параметрами служебных характеристик не удалось в полной мере реализовать преимущества обоих основных компонентов – политетрафторэтилена и углеродного волокна (УВ) и получить материалы с содержанием наполнителя больше 20 % мас. для применения в системах с повышенным уровнем контактного взаимодействия.

Воропаев Виктор Викторович, преподаватель каф. логистики и методов управления ГрГУ им. Янки Купалы (Гродно).

Адрес для корреспонденции: ул. Ожешко, 22, 230023, г. Гродно, Беларусь; e-mail: victor2@tut.by

Бачурина Анна Юрьевна, преподаватель каф. теоретической физики ГрГУ им. Янки Купалы (Гродно).

Адрес для корреспонденции: ул. Социалистическая, 12, 230023, г. Гродно, Беларусь; e-mail: a.bachurina@grsu.by

Наблюдается так называемый структурный парадокс, проявляющийся в снижении параметров прочности и износостойкости при увеличении доли УВ в композите. В ряде работ этот негативный эффект связывают с низким уровнем адгезионного взаимодействия на границе раздела «ПТФЭ-УВ» [5], и в качестве эффективного средства его уменьшения предлагают модифицирование наполнителя обработкой в среде фторсодержащих газообразных соединений.

Цель настоящей работы состояла в исследовании механизмов формирования структуры фторкомпозитов, содержащих углеродные волокна, на основании анализа теплофизических параметров, которые, как показано в [6], находятся в прямой корреляции с параметрами деформационно-прочностных характеристик.

Материалы и методика исследований. Для изготовления композиционного материала использовали порошкообразный политетрафторэтилен марки ПН90 (ГОСТ 10007-96) и углеродную ленту ЛО-1-12Н/40 (ТУ РБ 400031289.170). Технологический процесс изготовления композиционных материалов по способу прототипа соответствовал технологическому регламенту к ТУ на композиционный материал «Флувис» [4]. Для изготовления опытных образцов по разработанным способам использовали оригинальные оправки, изготовленные из стали 20. Испытания образцов, полученных по различным технологиям, осуществляли в соответствии с рекомендациями, изложенными в [4].

Для оценки параметра теплофизических характеристик (коэффициент теплопроводности λ) использовали измерительную ячейку калориметра ИТ- λ -400 (ГНУ ИТМО НАН Беларуси). Расчет параметра λ проводили по формуле $v = h/P_0$, где $P_0 = P - P_k = [v_0 S(1 + \sigma_c)/v_T K_T] - P_k$, $\sigma_c = C_0 / 2(C_0 + C_c)$, $K_T = K_T C_c / (0,5C_T + C_n + C_c)$.

Результаты и обсуждение. Для проведения исследований были подготовлены экспериментальные образцы на основе ПТФЭ и углеродного волокна, содержащие целевые модификаторы различного состава и дисперсности: графит (Г), технический углерод П803 (ТУ), ультрадисперсный политетрафторэтилен (УПТФЭ). Составы экспериментальных композитов и особенности технологии их формирования представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Составы и технология фторкомпозитов с углеродсодержащими наполнителями

№ композита	Состав	Особенности технологии
1	Ф-4ПН90 – 83 %; УВ – 16,5 % (насыпная плотность <250 кг/м ³); Г – 0,5 %	Трибостатическое напыление УПТФЭ на углеродную ленту с последующей его фиксацией при температуре 340 °С в течение 20 мин; обычный режим спекания
2	Ф-4ПН90 – 70 %; УВ – 29,5 % (насыпная плотность >250 кг/м ³); Г – 0,5 %	Механоактивация композиции вальцеванием; обычный режим спекания
3	Ф-4ПН90 – 75 %; УВ – 24,5 % (насыпная плотность <250 кг/м ³); Г – 0,5 %	Механоактивация композиции вальцеванием; обычный режим спекания
4	Ф-4ПН90 – 80 %; УВ – 10 % (насыпная плотность <250 кг/м ³); ТУ – 10 %	Обычный режим спекания
5	Ф-4ПН90 – 75 %; УВ – 15 % (насыпная плотность <250 кг/м ³); ТУ – 10 %	Спекание в оправке
6	Ф-4ПН90 – 70 %; УВ – 29,5 % (насыпная плотность <250 кг/м ³); Г – 0,5 %	Механоактивация композиции вальцеванием; спекание в оправке
7	Ф-4ПН90 – 75 %; УВ – 24,5 % (насыпная плотность <250 кг/м ³); Г – 0,5 %	Механоактивация композиции вальцеванием; спекание в оправке
8	Ф-4ПН90 – 70 %; УВ – 29,5 % (насыпная плотность >250 кг/м ³); Г – 0,5 %	Механоактивация композиции вальцеванием; спекание в оправке; монолитизация заготовки в пресс-форме после спекания
9	Ф-4ПН90 – 60 %; УВ – 39,5 % (насыпная плотность <250 кг/м ³); Г – 0,5 %	Механоактивация композиции вальцеванием; спекание в оправке
10	Ф-4ПН90 – 75 %; УВ – 24,5 % (насыпная плотность >250 кг/м ³); Г – 0,5 %	Механоактивация композиции вальцеванием; спекание в оправке; монолитизация заготовки в пресс-форме после спекания
11	Ф-4ПН90 – 70 %; УВ – 29,5 % (насыпная плотность >250 кг/м ³); Г – 0,5 %	Обычный режим спекания; монолитизация заготовки в пресс-форме после спекания
12	Ф-4ПН90 – 80 %; УВ – 19,5 % (насыпная плотность >250 кг/м ³); Г – 0,5 %	Спекание в оправке

Результаты оценки параметров плотности фторкомпозитов и коэффициента теплопроводности λ в диапазоне температур 25–75 °С приведены в таблице 2. Анализ данных, приведенных в таблицах 1, 2, свидетельствует о существенном влиянии технологии на параметры теплофизических характеристик.

Таблица 2 – Коэффициент теплопроводности композитов на основе фторопласта, наполненного углеродными компонентами, λ Вт/(м·К)

Номер образца	Плотность, кг/м ³	Температура, °С		
		25	50	75
1	1887	0,4	0,39	0,41
2	1814	0,43	0,44	0,46
3	1858	0,4	0,4	0,41
4	1973	0,33	0,34	0,35
5	1911	0,46	0,46	0,47
6	1801	0,49	0,49	0,5
7	1957	0,46	0,47	0,48
8	1821	0,44	0,45	0,47
9	1655	0,39	0,39	0,4
10	1892	0,46	0,47	0,49
11	1930	0,36	0,37	0,38
12	1960	0,44	0,45	0,45

Для композитов одинакового состава при различных технологиях подготовки компонентов и формирования образцов наблюдаются существенные различия в значении коэффициента λ (таблица 2).

Например, применение операции механоактивации компонентов вальцеванием (технология МА) позволяет повысить значение коэффициента теплопроводности в исследуемом диапазоне температур. Аналогичный эффект достигнут при использовании технологии спекания (монокристаллизации) в оправке (технология ВС) и последующем воздействии на образец давления, превышающего предел текучести матрицы (технология ХМ). Очевидной причиной отмеченного эффекта является изменение количества дефектов структуры фторкомпозитов при различных видах технологического воздействия [11].

Как показано в [7–11], применение технологий МА, ВС, ХМ или их сочетания позволяет значительно повысить параметры деформационно-прочностных и триботехнических характеристик композитов на основе ПТФЭ, модифицированного углеродным волокном (УВ).

Подтверждением этого предположения являются данные эксперимента по влиянию технологии спекания (монокристаллизации) на образцы из политетрафторэтилена марки Ф4-ПН90 (таблица 3) и композитов на его основе.

Таблица 3 – Коэффициент теплопроводности образцов из ПТФЭ марки Ф4-ПН90 при различных технологиях спекания *

Параметр	Номер образца					
	1	2	3	4	5	6
Плотность, кг/м ³	2071	2113	2171	2137	2200	2160
Температура, °С	λ					
35	0,303	0,290	0,302	0,290	0,337	0,404
50	0,303	0,286	0,305	0,290	0,339	0,405
75	0,319	0,307	0,309	0,292	0,344	0,408

* 1 – фторопласт подвергли механоактивации + закаливанию; 2 – стандартный режим спекания; 3 – закаливанию; 4 – фторопласт подвергли механоактивации + стандартный режим спекания; 5 – спекание в оправке; 6 – фторопласт подвергли механоактивации + спекание в оправке.

Как следует из данных таблицы 3, использование технологий МА и ВС, а также их сочетания (МА + ВС) позволяют изменять дефектность образцов, оцениваемую по параметру плотности и коэффициента теплопроводности λ . Данные, полученные при исследовании ненаполненного ПТФЭ, коррелируют с результатами анализа наполненных композитов: использование технологий МА, ВС, ХМ или их сочетания уменьшает дефектность образцов, обусловленную образованием кластерных структур углеродного наполнителя и порошкообразной матрицы [11] (рисунок 1).

Очевидно, что различие в геометрических параметрах компонентов (формы, размеров) фторкомпозита (рисунок 1а, б) будет иметь определяющее значение при прочих равных условиях на механизм формирования участков с несовершенной структурой, играющих роль технологически обусловленных дефектов. Например, в композитах типа «Флубон» и «Флувис», получаемых по технологии сухого смешивания в лопастном смесителе, образуются участки с положительным градиентом концентрации фрагментов УВ (рисунок 1в), которые сохраняются после операции холодного прессования заготовки (рисунок 1г).

Роль размерного фактора повышается вследствие принципиального различия электрофизических параметров ПТФЭ и частиц модификатора (УВ), усиливающегося при воздействии технологических факторов – измельчении (дроблении), перемешивании, холодном прессовании и спекании, которые изменяют энергетические характеристики компонентов и могут способствовать как гомогенизации композита, так и образованию градиентных участков, на которых будут формироваться дефекты.

Частицы ПТФЭ в результате электризации склонны к образованию кластерных структур достаточно больших размеров (рисунок 1в), а электропроводные фрагменты УВ, сохраняя индивидуальность, склонны вследствие различия удельного веса с частицами ПТФЭ образовывать агломераты, в которых практически отсутствует связующее (рисунок 1в).

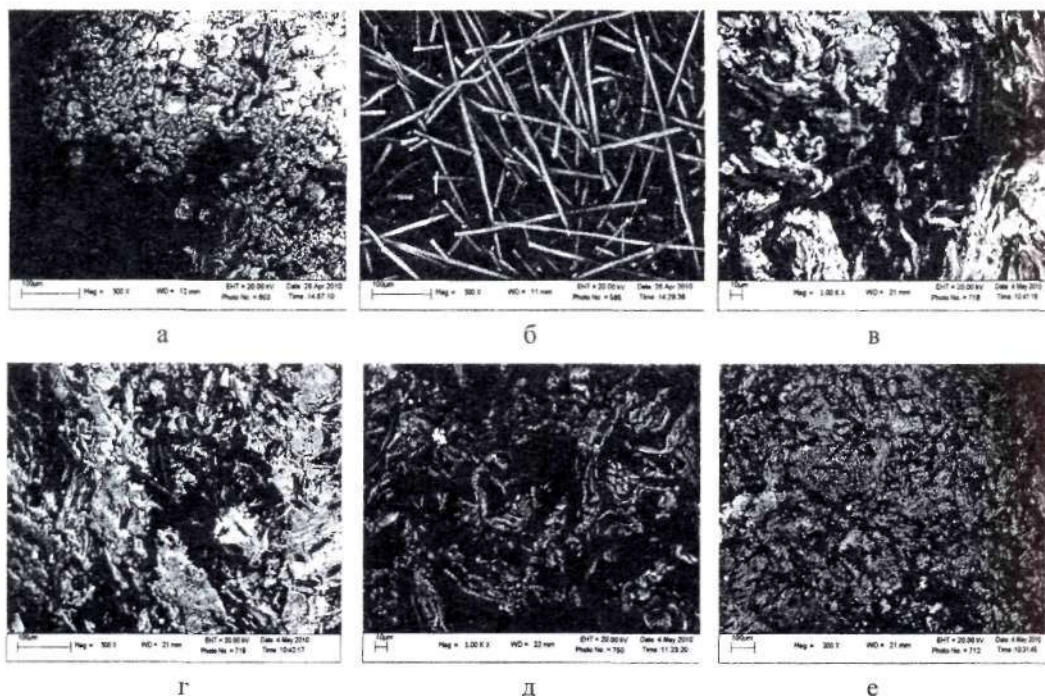


Рисунок 1 – Кластерные образования из частиц ПТФЭ (а), фрагментов УВ (б) и морфология композиционного материала, полученного смешиванием (в) и последующим прессованием (г) композиционного материала, полученного механохимическим смешиванием (д) и последующим его прессованием (е)

Технологические воздействия на компоненты фторкомпозиита или проведение операции монолитизации по разработанной технологии уменьшают количество макродефектов (рисунок 2).

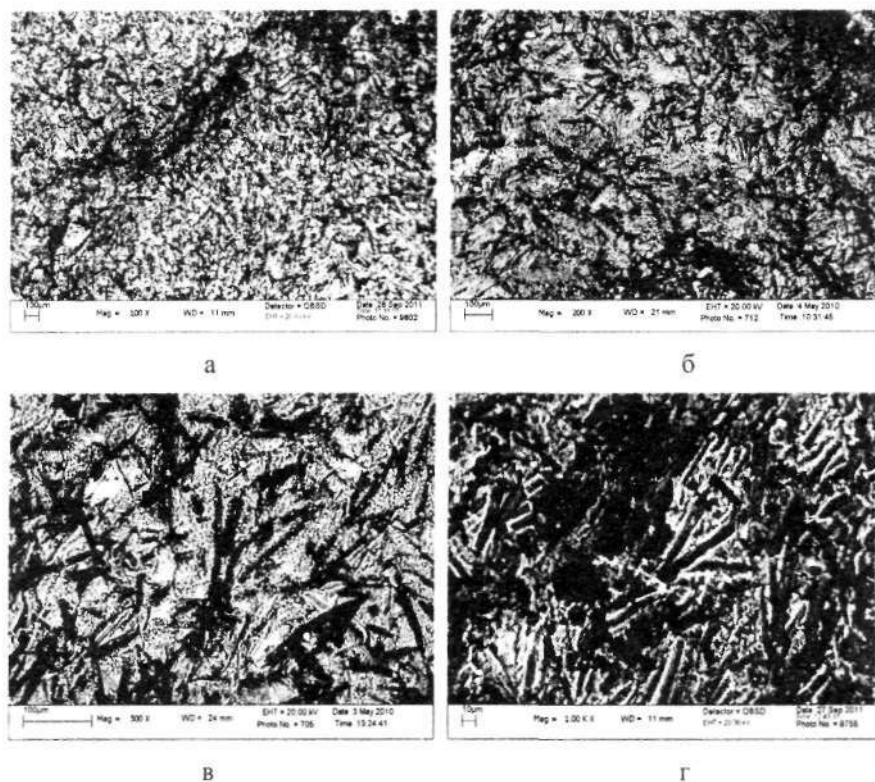


Рисунок 2 – Характерная морфология поверхности скола заготовок из композиционных материалов ПТФЭ + 30 мас. % УВ, сформированных по традиционной технологии (а), технологии МА (б), технологии ВС (в), технологии ХМ (г)

Таким образом, в ходе проведенных исследований установлено, что основным фактором, влияющим на теплофизические и прочностные параметры фторкомпозиитов, включающих в состав диспергированные углеродные волокна, являются дефекты структуры, образовавшиеся в процессе формирования композиционного материала и изготовления изделий (полуфабрикатов) из него. Одной из основных предпосылок образования дефектов структуры являются процессы кластеризации компонентов под действием технологических факторов вследствие различия формы, удельного веса и электрофизических параметров. Технологии механоактивации компонентов (МА), формирования композитов в оправках (ВС) и обработки давлением отформованных образцов (изделий) (ХМ) способствуют уменьшению вероятности образования макродефектов на стадии подготовки компонентов и снижению их числа при изготовлении изделий.

Заключение. В процессе изготовления изделий (полуфабрикатов) из композиционных материалов на основе политетрафторэтилена, содержащих в качестве многофункционального компонента диспергированное углеродное волокно, формируется структура с макродефектами, обусловленными особенностями строения, геометрических параметров, формы и других параметров компонентов. Использование специальных технологических приемов на стадии подготовки компонентов и формирования изделий (заготовок) обуславливает уменьшение числа макродефектов и повышение параметров теплофизических, деформационно-прочностных и триботехнических характеристик.

ПЕРЕЧЕНЬ СОКРАЩЕНИЙ

- λ – коэффициент теплопроводности;
 h – высота поперечного сечения образца;
 S – площадь поперечного сечения образца;
 P_0 – тепловое сопротивление образца;
 P – тепловое сопротивление между стержнем и контактной пластиной;
 P_k – поправка, учитывающая контактное тепловое сопротивление образца и заделки термодпар;
 динамические погрешности, неидентичность градуировки термодпар;
 v_0, v_c – перепады температур на образцах и термометре соответственно;
 σ – поправка, учитывающая теплоемкость образца;
 K_T – коэффициент, характеризующий тепловую проводимость термоизмерительной ячейки;
 C_0, C_c – полная теплоемкость образца и стержня соответственно.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сиренко, Г.А. Антифрикционные карбопластики / Г.А. Сиренко. – Киев: Техника, 1985. – 195 с.
2. Машков, Ю.К. Композиционные материалы на основе политетрафторэтилена. Структурная модификация / Ю.К. Машков [и др.]. – М.: Машиностроение, 2005. – 240 с.
3. Охлопкова, А.А. Пластики, наполненные ультрадисперсными неорганическими соединениями / А.А. Охлопкова, А.В. Виноградов, Л.С. Пинчук. – Гомель: ИММС, 1999. – 162 с.
4. ТУ РБ 03535279.071-99. Заготовки из фторопластовой композиции «Флувис».
5. Шелестова, В.А. Влияние модифицирования углеродных волокон на структуру и теплофизические свойства политетрафторэтилена / В.А. Шелестова, О.Р. Юркевич, П.Н. Гракович // Высокомолекул. соед. – 2002. – Т. 44, № 4. – С. 697–702.
6. Mechanical Properties and Compatibility of High Density Polyethylene with Some Oligoesters / I.Yu. Gorbunova [et al.] // Int. J. Polym. Mater. – 1994, Vol. 27. – P.101–104.
7. Способ изготовления изделия из композиционного материала на основе высоковязкого полимера: пат. 9396 Респ. Беларусь, МПК C08I 5/00, B29C 43/00 / В.А. Струк, Г.А. Костюкович, В.И. Кравченко, Е.В. Овчинников, С.В. Авдейчик, Г.Н. Горбачевич; заявитель ОАО «Белкард». – № а 20040491; заявл. 31.05.04; опубл. 30.06.07 // Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 2007. – № 3. – С. 92–93.
8. Способ изготовления изделия из композиционного материала на основе высоковязкого полимера: пат. 14355 Респ. Беларусь, МПК C08J 5/00 B 29C 43/32 / В.В. Воропаев, В.Ф. Воропаев; заявитель В.В. Воропаев, В.Ф. Воропаев. – № а 20080140; заявл. 08.02.08; опубл. 30.04.11 // Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 2011. – № 2. – С. 95.
9. Функциональные композиты на основе политетрафторэтилена с повышенной износостойкостью / Г.Н. Горбачевич [и др.] // Машиностроение и техносфера XXI века: сб. тр. XV Междунар. науч.-техн. конф., Севастополь, 15–20 сент. 2008 г.: в 4 т. / ДонНТУ; под ред. А.Н. Михайлова. – Донецк: Изд-во ДонНТУ, 2008. – Т. 1. – С. 247–256.
10. Состав композиционного герметизирующего материала: пат. 9819 Респ. Беларусь, МПК 09K 3/10, C08I 27/00 / В.А. Струк, Г.А. Костюкович, Е.В. Овчинников, С.В. Авдейчик; заявитель ОАО «Белкард». – № а 20040076; заявл. 09.02.04; опубл. 30.10.07 // Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 2007. – № 5. – С. 98.
11. Технология высокопрочных композиционных материалов на основе модифицированного политетрафторэтилена / В.В. Воропаев [и др.] // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Серыя фіз.-тэхн. навук. – 2012. – № 3. – С. 31–38.

Поступила в редакцию 16.10.12.

The mechanisms of PTFE-based composites' structure creation are investigated. Basic approaches to the development of PTFE-based composites with preassigned parameters of service characteristics are analyzed. The parameters of thermal characteristics of PTFE-based composites containing carbon fibers and obtained with various technological approaches are researched. A correlation between thermal conductivity parameter and strength parameters of PTFE-based composites is revealed. It is specified that the main factor influencing thermal characteristics of PTFE-based composites is the grade of macrostructure defectiveness. It is found that the use of special procedures may reduce the probability of formation of macroscopic defects during manufacturing process and reduce their number in the PTFE-based composites. This conclusion finds its reflection in increasing of composites' strength and tribological characteristics.

Keywords: PTFE-based composite, carbon fiber, defects of macrostructure, production technology.