

## **ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ УГЛЕВОЛОКНИСТОГО ФТОРОПЛАСТОВОГО КОМПОЗИТА НА ЕГО ВЛАГОПОГЛОЩЕНИЕ И СЛУЖЕБНЫЕ СВОЙСТВА**

*А.Ф.Будник, А.А.Томас, П.В.Руденко, О.А.Будник\*, А.А.Ильиных*

*Сумский государственный университет, г. Сумы;*

*\*Украинский государственный химико-технологический университет, г. Днепропетровск.*

*Работа посвящена исследованию влияния технологии получения углеволокнистых фторопластовых композиций на влагопоглощение и служебные свойства композитов из них. Оценку воздействия среды на углеволокнистый фторопластовый композит проводили по относительному изменению массы исследуемого образца в среде концентрированной серной кислоты, бензине, моторном масле, воде, растворителе. Установлена временная зависимость влагопоглощения для углеволокнистых фторопластовых композитов различного состава. Выявлен нефиковский характер процесса сорбции среды, обусловленный релаксационными явлениями в процессе проникновения воды в углефторопластовый композит. Исследовано влияние технологических факторов на диффузионные характеристики композита и определена сравнительная износостойкость различных композитов после экспозиции в средах.*

### **ВВЕДЕНИЕ**

Существенной частью развития современной промышленности является использование новых материалов, имеющих высокий уровень физико-механических и эксплуатационных свойств при работе в условиях интенсивного изнашивания, и учёт влияния на эти свойства коррозионно-активных сред в широком диапазоне температур. Требования, предъявляемые к новым материалам, постоянно возрастают, их создание неразрывно связано с применением современных методов исследования, производством и внедрением новых технологий и оборудования, а также с использованием нетрадиционных технологических решений. Практически во всех отраслях современной промышленности вследствие сочетания высокого уровня механических свойств с малой удельной массой широкое применение нашли полимерные композитные материалы на основе политетрафторэтилена (фторопласт-4, Ф-4) и углеродных волокон (УВ) в качестве основного наполнителя.

Важнейшим преимуществом полимерных композитных материалов по сравнению с другими композитами является потенциально более широкий диапазон достижимых свойств, обусловленный применением различных технологических приемов получения наполнителя и композиции (дизайном технологии). Особое место в этом плане принадлежит технологической стадии совмещения (смешения) подготовленного наполнителя (УВ) с рецептурным количеством матрицы (Ф-4).

Отличительной особенностью углефторопластового композита является его влагопоглощение, причем, как показали исследования, при диффузии влаги в нем могут происходить различные процессы, сопровождающиеся перестройками структуры, изменением фазового и элементного состава. Наиболее часто употребляемый в многочисленных исследованиях, посвященных данному вопросу, – кинетический весовой метод исследования диффузионных характеристик, принят и в наших исследованиях.

## ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Исходя из этого, целью настоящей работы явилось изучение диффузии влаги (влагопоглощения) в углеволокнистом фторопластовом композите (CFFC) и протекающих при этом процессов при различном составе и технологии получения композита.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектом для исследований послужили углефторопластовые композиты на основе Ф-4, наполненные углеродным волокном.

Матрица исследуемых композитов – политетрафторэтилен (фторопласт-4) – это продукт суспензионной полимеризации тетрафторэтилена. В соответствии с ГОСТ 10007 в зависимости от назначения и методов переработки он выпускается следующих марок: С - для изготовления специзделий; П - для электроизоляционной и конденсаторной пленок; ПН - для электротехнических изделий с повышенной надежностью; О - для изделий общего назначения и композиций; Т - для толстостенных изделий и трубопроводов.

Помимо этих марок промышленностью освоен выпуск еще двух марок фторопласта: Ф-4А<sub>1</sub> и Ф-4А<sub>2</sub> (ТУ 6-05-1999-85). Эти марки представляют собой гранулированные сорта фторопласта-4, отличающиеся повышенной сыпучестью и большой насыпной плотностью – до 0,7 г/см<sup>3</sup>, с размером гранул в среднем от 0,5 до 0,7мм.

Промышленностью выпускается также измельченный фторопласт марки Ф-4Т (ТУ 6-05-1999-85), который отличается малыми размерами частиц (от 0,025 до 0,04 мм) и предназначен для изготовления высококачественных электротехнических изделий, электроизоляционных пленок и наполненных композиций.

Свойства указанных марок фторопластов приведены в табл.1[1].

Четвертьвековая практика разработки и теоретических исследований технологии и свойств углефторопластовых волокнистых композитов показала, что наиболее приемлемым для нужд общего машиностроения является фторопласт-4 марки ПН.

Основным наполнителем для фторопластового композита является углеродное волокно, получаемое из углеродной ткани методом механического измельчения [2].

Углеродная ткань как наполнитель для фторопластового композита была изготовлена из гидратцеллюлозной путем предыдущей обработки в 20% водном растворе антипиренов  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  (1:1) и отжигании в среде природного газа последовательно при конечных температурах  $450 \pm 10$  °С и  $850 \pm 20$  °С протягиванием через методическую печь сопротивления.

Изготовленная углеродная ткань содержала: 60-65% С; 1,1-4,5% Н; 3,5-4,5% О; 3,0-3,6% соединений В и 3,0-3,6% соединений Р; 21-26% золы (по минимальному содержанию Н и О элементный состав отвечал формуле  $\text{C}_{36}\text{H}_5\text{O}$ ). На поверхности волокна ткани содержались пироуглерод (в результате частичного разложения метана), пековые и смоляные отложения. Углеродная ткань имела: разрывную прочность 70-235Н/см по основе и 20-100 Н/см по утку, волокна ткани имели диаметр 10-12 мкм, прочность при разрыве 0,52-0,60 ГПа, модуль упругости 27-47 ГПа.

Полоски ткани предварительно измельчали, смешивали с порошком фторопласта-4 и готовили композицию проектного (требуемого) объемного (массового) распределения волокон по длинам [3].

Образцы производили из полученной композиции прессованием по технологии переработки фторопластов[4].

Таблица 1 – Свойства фторопласта-4 различных марок

Показатели	Марки фторопласта-4				
	С	П	ПН	О	Т
Внешний вид	Легкокомкующийся порошок белого цвета без видимых включений				
Плотность, г/см <sup>3</sup>	2,19	2,19	2,19	2,20	2,21
Разрушающее напряжение незакаленного образца, Н/мм <sup>2</sup>	25,5	24,5	24,5	22,5	14,7
Относительное удлинение при разрыве незакаленного образца, %	350	350	350	350	250
Термостабильность, ч	100	100	100	100	15
Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом*м	10 <sup>19</sup>	10 <sup>19</sup>	10 <sup>19</sup>	Не определялось	
Тангенс угла диэлектрических потерь при частоте 10 <sup>8</sup> Гц	0,00025	0,00025	0,00025	Не определялось	
Диэлектрическая проницаемость при частоте 10 <sup>8</sup> Гц	2,0±0,1	2,0±0,1	2,0±0,1	Не определялось	
Электрическая прочность (толщина образца 0,098 мм) при постоянном напряжении, кВ/мм	50	60	50	Не определялось	
Внешний вид строганой пленки	Без металлических включений, отверстий и трещин	-	-	Не определялось	
Относительное удлинение при разрыве строганой пленки	Нет	175	Не определялось		
<i>Примечание.</i> Массовая доля влаги для всех марок – 0,02%					

Наполнитель в качестве углеродного волокна играет роль армирования матрицы. Он придает ей более высокие показатели твердости композита, снижает коэффициент линейного теплового расширения, ползучесть под нагрузкой, повышает износостойкость, а также обладает инертностью по отношению к действию агрессивных сред. Но углеволокно имеет существенный недостаток в виде гидрофобности, вследствие наличия в структуре микро – и макрообъемных дефектов. К микродефектам относятся вакансии и инородные включения. Макродефекты - частицы графита и другие примеси, поры и пустоты. Все эти несовершенства выливаются в способность УВ накапливать в себе относительно большие объемы влаги. Причем дефекты наполнителя закладываются еще на стадии его изготовления.

Тем не менее многогранность свойств УВ позволила решить целый ряд сложных материаловедческих проблем, связанных с созданием углеволокнистых фторопластовых композитов и изделий многофункционального назначения из них.

Известно [5], что свойства композитных полимерных систем определяются не только количеством наполнителя, но и долей полимера, находящегося в пограничном слое "матрица-наполнитель". При этом характер изменения свойств композита зависит от интенсивности взаимодействия макромолекул полимера с поверхностью наполнителя, гибкости молекулярных цепей, определяющих структурные особенности композитного материала.

Добиться усиления взаимодействия полимера (Ф-4) с поверхностью наполнителя (УВ) представляется возможным активизацией процесса формирования кластера будущего композита технологией смешения его

компонентов [6].

Установлено, что окончательное механическое поведение композита в значительной степени зависит (и определяется) от метода и технологии смешения, поскольку эффективное смешение ответственно за достижение оптимальной дисперсии УВ и оптимизацию свойств получаемого композита.

В нашей работе это достигалось предварительным смешением рецептурной части наполнителя с определенным объемом матрицы, обеспечивающим максимальную адгезионную связь.

В ходе проведенных исследований изучалась возможность влияния технологических приемов получения композиции (изменения параметров совмещения матрицы (Ф-4) и наполнителя (УВ)) на влагопоглощение и эксплуатационные свойства (износостойкость) углеволокнистого фторопластового композита (CFFC).

Вообще все агрессивные среды по характеру их влияния на полимерные композиты подразделяют на физически и химически активные. Первые приводят к обратимым изменениям в структуре композита, вторые – к необратимым изменениям.

Проникая к композиту за счет диффузии и молекулярного переноса по дефектам структуры, внешняя влага способствует повышению подвижности его структурных элементов. При этом существует граница некоторой зоны, в которой можно считать справедливым закон Фика. За пределами этой зоны наблюдается отклонение кинетической кривой от положения, предвиденного законом Фика. Невыполнение закона Фика для описания процесса диффузии приводит к необходимости использования нелинейных уравнений массопереноса. При этом и нами, и другими авторами [7] наблюдалось снижение механических свойств разных материалов в разных средах. Процесс диффузии химически активных сред к материалу в общем виде описывается системой уравнений Фика до той поры, пока не произойдут изменения в диффузионных характеристиках материала [8]. Совместное протекание физико-химических и механических процессов (в нашей работе трения и изнашивания) приводит к так называемым механохимическим явлениям и снижению механических свойств композита.

Повысить эти свойства можно, улучшив адгезионную связь между наполнителем (УВ) и матрицей (Ф-4) и создав условия, которые препятствуют гидролизу созданных адгезионных связей.

Результатом такого технологического приема является плотное прилегание пограничных слоев матрицы (Ф-4) и наполнителя (УВ). Последующее термическое воздействие при термообработке сформированного композита в результате теплового воздействия обеспечивает хороший контакт политетрафторэтилена (Ф-4) с поверхностью наполнителя (УВ) и отсутствие в пограничных слоях композита пор и пустот, являющихся "воротами" для проникновения влаги и ухудшающих, вследствие этого, физико-механические свойства углеволокнистого фторопластового композита.

Теоретические предпосылки наших исследований подтверждены экспериментально.

В ходе проведенных исследований установлено также, что снижение влагопоглощения композита CFFC существенно повышает его износостойкость, что является важнейшим фактором и существенным доказательством его конкурентоспособности.

На рис.1 представлены результаты исследований влагопоглощения композита Ф4УВ20 с 20% УВ при традиционной технологии получения и при авторской (CFFC). Рисунок 2 подтверждает повышение износостойкости композита CFFC по сравнению с композитом Ф4УВ20.

### Ф4УВ20

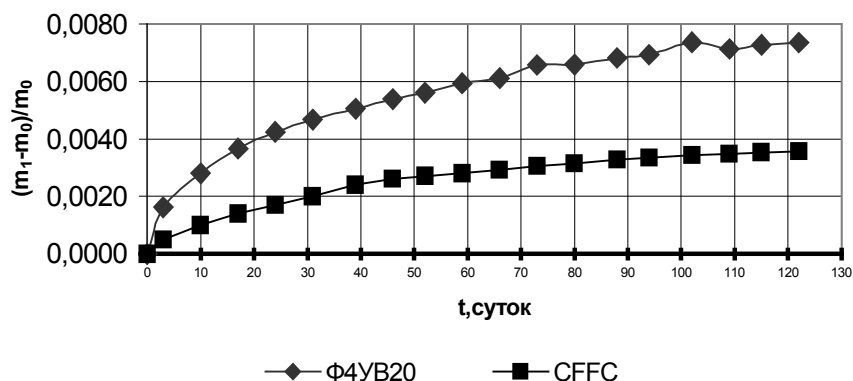


Рисунок 1 – График влагопоглощения исследуемых композитов

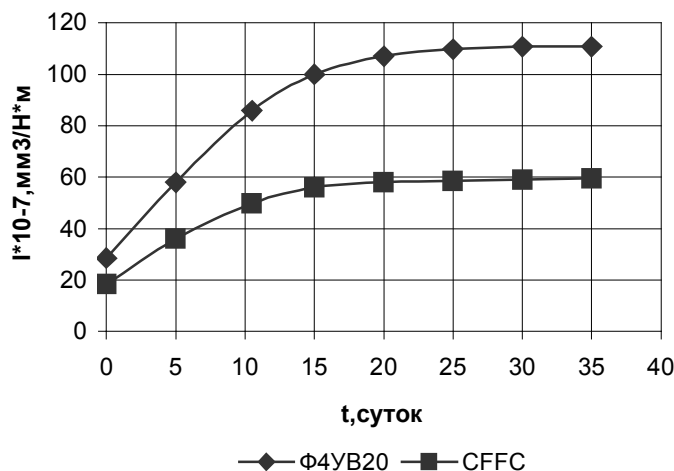


Рисунок 2 – Зависимость интенсивности изнашивания образцов после экспонирования в воде дистиллированной от технологии получения композита

### ВЫВОДЫ

Таким образом, проведенные исследования показали, что существует реальная возможность влиять на влагопоглощение и служебные характеристики углеволокнистых фторопластовых композитов (CFFC) технологией их изготовления. Поэтому предложенный в нашей работе подход к решению этой проблемы, по нашему мнению, имеет реальную перспективу на его продолжение и совершенствование.

Важным видится также то, что предложенный подход к решению задачи получения свойств композитов технологическими методами (даже при одной и той же рецептуре и методах получения) имеет возможность учесть синергетический эффект составляющих процесса и создать перспективную полнофункциональную управляемую технологию, имеющую все предпосылки для эффективной практической реализации.

## SUMMARY

### INFLUENCE OF OF CARBON FIBER OF POLYTETRAFLUORETHYLENE COMPOSITE TECHNOLOGY ON ITS MOISTURE ABSORPTION AND SERVICE PROPERTIES

*Budnyk A.S., Tomas A.A., Rudenko P.V., Budnyk O.A., Il'inyh A.A.*

*Researches showed that existed the real possibility to influence on moisture absorption and official descriptions of carbon fiber of polytetra fluorethylene composites (CFFC) by technology of their making.*

*Offered approach to the decision of task of receipt of properties of composites technological methods is in a position to take into account the synergetic effect of constituents of process.*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фторопласты: Каталог.- Черкассы: НИИТЭХХИМ,1983.
2. Будник А.Ф., Будник О.А. Технологические процессы подготовки наполнителя и композиции в производстве композиционных материалов на основе политетрафторэтилена//Восточно-европейский журнал передовых технологий. – 2007. – №3/4(27). – С.9-13.
3. Способ получения антифрикционной композиции «флубон»: А.с. 1736171(СССР), МКИ С 08 5/16; С08 27/18/ Г.А. Сиренко, А.Ф. Будник (Україна).-№4741996; Заяв. 3.10.89; Опубл. 22.01.92
4. Пугачев А.К., Росляков О.А. Переработка фторопластов в изделия: Технология и оборудование.-Л.:Химия, 1987.-168с.
5. Липатов Ю.С. Физическая химия наполненных полимеров. – М.:Наука,1977.
6. Будник А.Ф., Руденко П.В., Бурмистр М.В. Влияние процесса смешения наполнителей и матрицы на технологию композитного материала на основе политетрафторэтилена // Весник Сумского государственного университета. – 2007. – №1. – С.72-79
7. Степанов Р.Д., Шленский О.Ф. Расчет на прочность конструкций из пластмасс, работающих в жидких средах. – М.: Машиностроение,1981.
8. Тынный А.Н. Прочность и разрушение полимеров при воздействии жидких сред. – К.: Наукова думка,1975.

*Будник А.Ф.*, канд. техн. наук, доцент;

*Томас А.А.*, студентка;

*Руденко П.В.*, зав. лаб.;

*Будник О.А.*, аспирант;

*Ильиных А.А.*, зав. лаб.

*Поступила в редакцию 29 мая 2008 г.*