

Г.О. Сіренко, Л.Я. Мідак, М.Б. Квич

Пошук оптимального вмісту вуглецевого волокна в полімерній матриці антифрикційного композиту

Прикарпатський університет імені Василя Стефаника, вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76000, Україна

Досліджено залежність діелектричної проникності та тангенса кута електричних втрат композиційного матеріалу на основі політетрафторетилену, наповненого вуглецевим волокном, від послідовності та часу змішування композиту, а також тангенса кута механічних втрат від вмісту вуглецевого волокна для пошуку оптимального вмісту наповнювача в полімерній матриці. Встановлено, що утворення оптимальної структури композиційного матеріалу, яка відповідає максимальній зносостійкості, завершується, коли вміст вуглецевого волокна перевищує 15%.

Ключові слова: композит, політетрафторетилен, поліетилен, полімерна матриця, наповнювач, вуглецеве волокно, діелектрична проникність, тангенс кута електричних втрат.

Стаття поступила до редакції 11.10.2004; прийнята до друку 15.11.2005.

Вступ

Теоретично при гексагональній упаковці волокон одного діаметру вміст їх у композиті може сягнути 90,7 об. % [1]. Але в реальних композитах, навіть при високій орієнтації волокон, вміст їх не перевищує 65-70% [2]. При більшій концентрації волокон матеріал не можна назвати композитом, тому що матриця не може суцільно покрити і з'єднати частинки наповнювачів. Отже, фізичне існування заявлених композитів з 75-95 % наповненням викликає сумнів.

Ділянка оптимального (за коефіцієнтом тертя і зносостійкістю) вмісту вуглецевих волокон (ВВ) залежить від типу матриці і коливається в межах: 15-40 % при терті без мащення і 5-25 % при мащенні водою [3]. Додавання інших порошків і волокон до карбопластиків змінює оптимальний вміст ВВ до 5-15 % [4].

При зростанні концентрації графітованих високоміцних типу НТ волокон до 50 об. % анізотропія зносостійкості карбопластика проявляється в меншій мірі [5, 6]. Знайдено, що для композитів з графітованими високоміцними волокнами типу НТ зростання об'ємної частки вуглецевих волокон збільшує зносостійкість, а для композитів із високомодульними волокнами типу НМ спостерігається зворотна залежність [7] або зносостійкість мало змінюється [8].

Мета роботи полягала в дослідженні залежності діелектричної проникності та тангенса кута електричних втрат композиційного матеріалу на основі політетрафторетилену, наповненого вуглецевим волокном, від послідовності і часу

змішування композиту, а також тангенса кута механічних втрат від вмісту вуглецевого волокна для пошуку оптимального вмісту наповнювача в полімерній матриці та порівнянні цих результатів з оптимальним вмістом волокон за зносостійкістю.

І. Експериментальна частина

Вуглецева карбонізована тканина (КТ) була виготовлена з гідратцелюлозної шляхом попередньої обробки у 20 %-вому водному розчині антипіренів $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (1:1) і відпалювання в середовищі природного газу послідовно при температурах 723 ± 10 К та 1123 ± 20 К зі швидкістю протягування тканини через руркову піч опору "Таммана" 10 м за годину.

Виготовлена вуглецева тканина містила: 60-65% С, 1,1-4,5% Н, 3,5-4,5% О, 3,0-3,6% сполук В та 3,0-3,6% сполук Р, 21-26% золи [9] (за мінімальним вмістом Н і О елементний склад відповідав формулі $\text{C}_{36}\text{H}_5\text{O}$ [10]). На поверхні карбонізованого волокна (КВ) цієї тканини містився піровуглець (внаслідок часткового розкладу метану), пекові та смоляні відкладення. Вуглецева карбонізована тканина мала такі властивості: розривну міцність 70-235 Н/см по основі та 20-100 Н/см по підтканню, діаметр волокна 10-12 мкм, міцність карбонізованого волокна з КТ при розриві $\sigma_{\text{в}} = 0,52-0,60$ ГПа, модуль пружності $E_{\text{в}} = 27-47$ ГПа [11]. Карбонізовану тканину піддавали графітизації в середовищі азоту при температурі 2763 ± 50 К зі швидкістю протягування тканини через піч 10 м за годину. Отримана

графітована тканина (ГТ) мала такі властивості графітованого волокна (ГВ): $\sigma_{\text{в}} = 0,45-0,50$ ГПа; $E_{\text{в}} = 30-50$ ГПа [12].

Композит виготовляли за двома технологіями, з яких вибирали оптимальну. За технологією I попереднє подрібнення коротких вуглецевих волокон довжиною 2-20 см проводилось 2-30 хв. в млинку з подовими ножами МРП-1 при швидкості їх обертання 7000 об./хв. (частота обертання ножа 117 с^{-1} , максимальна швидкість 78 м/с). Змішування протягом 5 хв. компонентів: порошку політетрафторетилену (ПТФЕ) або поліетилену низької густини (ПЕНГ) і ВВ, яке проводили в тому ж обладнанні, супроводжувалося разом з тим додатковим подрібненням компонентів композиції. Волокна мали об'ємний (масовий) розподіл за довжинами за гамма-законом [13] в межах 20-1200 мкм (80-150 мкм основна фракція). Таким чином, отримували композицію [9] за технологією [14], яку перетворювали у зразки за технологією переробки наповнених фторопластів. Волокна в зразках були розташовані випадково в площині, що була направлена перпендикулярно до напрямку пресування і паралельно до поверхні тертя.

Технологія II полягала у безпосередньому 2-30 хв. подрібнюванні коротких (2-20 см) ВВ та одночасному змішуванні їх з порошком полімерів.

Електрофізичні дослідження. Вимірювання діелектричної проникності та тангенса кута діелектричних втрат зразків композиту проводили на приладі "Міст змінного струму" Р 5010 при робочій частоті вимірювань 1000 Гц. Опір вимірювали, з'єднуючи комірку з приладом "Тероометр – ТО-2А" та ИИН-4-1044. Зразок матеріалу розміром 40х40х10 мм або 40х40х2 мм розміщували в комірці та стискували між електродами. Діелектричну проникність визначали по відношенню до повітря. З цієї метою використали відношення ємності комірки із зразком до порожньої. Прогрівання зразків у термостаті становило 30-45хв.

Механофізичні дослідження. Вивчали залежність тангенса кута механічних втрат ПТФЕ від вмісту ВВ і температури. Динамічний модуль пружності (E^*) і тангенс кута механічних втрат ($\text{tg } \delta^*$) зразків одержаного композиційного матеріалу вимірювали резонансним методом на приладі "язикового типу" [15] в проміжку температур 293-423 К (температуру підтримували в межах $\pm 0,3$ К).

Трибологічні дослідження проведені на трибометрі ХТІ – 72 за схемою "сфера – площа" [16]. Полімерні зразки були виконані у вигляді циліндрів діаметром 10 мм і висотою 15 мм з кінцевою сферою радіусом 6,35 мм. Три зразка контактували з поверхнею контртіла – сталі 45 (твердість НВ $4,6 \pm 0,1$ МПа; шорсткість поверхні за середнім арифметичним відхиленням профілю $Ra_0 = 0,09 \pm 0,02$ мкм) при випробуваннях композиту на основі ПТФЕ і з поверхнею сталі 30Х13 (НВ $4,2 \pm 0,1$ МПа; $Ra_0 = 0,09 \pm 0,02$ мкм) при випробуваннях композиту на основі ПЕНГ. Нормальне навантаження на один зразок $N_i = 100$ Н,

швидкість ковзання 0,3 м/с. Температура металічного контртіла була визначена термопарою ХК на відстані 0,5-1 мм від поверхні. Тепловий режим поверхні підтримували потоком води, що проходив через порожнину контртіла. Температура контртіла становила 323 ± 1 К при випробуваннях композиту на основі ПТФЕ і 313 ± 1 К при випробуваннях композиту на основі ПЕНГ. Досліджували залежність інтенсивності об'ємного зношування від вмісту ВВ (об'ємної частки) на ділянках шляху тертя: від 0 до 2 км, коли величина зносу зростає нелінійно (питоме навантаження зменшується від начального $p_0 = \text{НВ}$ композиту до кінцевого граничного $p_{1к}$) і від 2 до 22 км, коли величина зносу зростає за лінійним законом (питоме навантаження зменшується від граничного $p_{1к} = p_{20}$ до $p_{2к}$). Інтенсивність об'ємного зношування визначали за вимірюваннями діаметрів плями зношування на оптичному мікроскопі і розраховували за формулою (1):

$$I = \frac{\Delta V_i}{N_i \cdot S} \quad (1)$$

де ΔV_i – втрати об'єму i-зразка при зношуванні;

N_i – нормальне навантаження на i- зразок;

S – шлях тертя.

II. Результати та їх обговорення

Пошук оптимального вмісту ВВ в ПТФЕ пов'язаний з тим, що природа і дисперсність полімеру і наповнювача значно впливають на залежність інтенсивності зношування від вмісту ВВ. При збільшенні вмісту ВВ знижується об'ємна частка полімерної матриці, яка бере (разом з ВВ) участь у формуванні переносної плівки на поверхні контртіла, а основне навантаження несуть на собі ВВ, що виступають над поверхнею тертя композиту. Граничний і оптимальний вміст ВВ при фрикційних випробуваннях може не співпадати з таким при випробуванні на згин, розтягування або стискання.

Оптимальний вміст композиції буде визначатися разом з тим вмістом частинок подрібнених ВВ в одиниці об'єму композиту, тобто способом введення ВВ в композицію, тривалістю подрібнення волокон і змішування композиції.

На першому етапі дослідження вибрали технологію, що дозволила обмежити багатоваріантність дослідження. На рис. 1 показана залежність діелектричної проникності та тангенса кута діелектричних втрат матеріалу на основі ПТФЕ +20 % ВВ від часу змішування ПТФЕ з волокном довжиною 2-20 см (криві 1 і 3) в дробарці МРП-1 (технологія II) та від часу їх попереднього подрібнення і наступного змішування композиції 5 хв. у цій же дробарці (технологія I). Мінімальні значення ϵ' та $\text{tg } \delta$ при $t \rightarrow \text{min}$ пов'язане з існуванням контакту між довгими волокнами. Як видно із рис. 1, ці показники зростають із збільшенням часу подрібнення композиції і волокон, а потім різко зменшуються внаслідок формування оптимальної

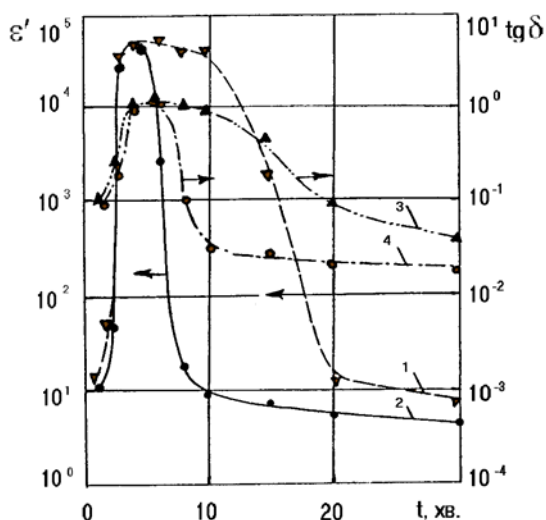


Рис. 1. Залежність діелектричної проникності (1, 2) та тангенса кута електричних втрат (3, 4) матеріалу на основі ПТФЕ + 20 % КВ від часу змішування композиції з волокнами довжиною 2-20 мм (1, 3) в дробарці МРП-1 (7000 об./хв.) та від часу попереднього подрібнення волокон і наступного змішування 5 хв. в МРП-1 (2, 4)

структури, при цьому цей процес завершується за 20 хв. змішування композиції з відносно довгими волокнами (технологія II) та за 5 хв. змішування при введенні ВВ, які 9-10 хв. попередньо були подрібнені (технологія I). На підставі цих даних для отримання композицій була вибрана технологія I з 10 хв. попереднього подрібнення ВВ+5 хв. змішування композиції.

Як показали дослідження динамічного модуля пружності ПТФЕ (E^*) від вмісту КВ, при вмісті волокон до 3-4 % E^* знижується, при збільшенні вмісту ВВ від 4 % і більше – E^* збільшується. Максимальний ефект пониження динамічного модуля пружності ПТФЕ спостерігається при 303-305 К. Враховуючи, що динамічний модуль пружності вуглецевого волокна приблизно в 100 разів вищий порівняно з ненаповненим ПТФЕ, то можна очікувати безперервного збільшення E^* ПТФЕ при зростанні вмісту ВВ в композиції при $C > 4$ %. На кривій $\tan \delta^* - T$ в області 300-306 К спостерігаються максимуми $\tan \delta^*$. Тангенси кута механічних втрат при 302-304 К змінюються складним чином в залежності від масового вмісту наповнювача (C) (рис. 2, крива 1): до $C < 3-4$ % максимуми зростають і при $C = 3-4$ % досягають найбільших величин, до $C = 5-6$ % максимуми різко зменшуються і при вмісті волокна від 6 до 15 % проходять другу ділянку зменшення, а при $C \geq 15$ % (об'ємна частка волокна $V_f \geq 0,196$) максимуми змінюються мало. Зміна тангенса кута механічних втрат від концентрації КВ при 352-354 К не має максимумів і крива $\tan \delta^* - T$ має спадний характер.

Таку поведінку композиту ПТФЕ+КВ можна пов'язати з трьома процесами: аморфізацією ПТФЕ [17] за рахунок руйнування кристалітів і паракристалітів (відомо [18], що при 300-420 К

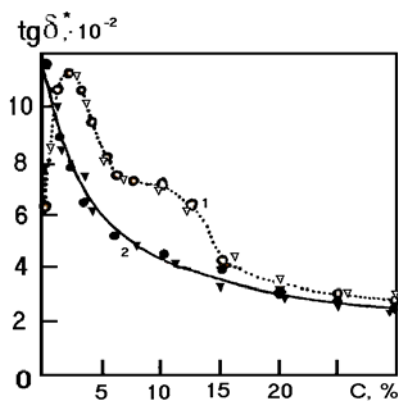


Рис. 2. Залежність максимуму тангенса кута механічних втрат ПТФЕ при 303 ± 1 К (1) та тангенса кута механічних втрат при 353 ± 1 К (2) від вмісту КВ при подрібненні волокон 10 хв. і змішуванні композиції 5 хв. (○ – УТМ-8-1С; ▽ – ТГН-Т-850).

проходять релаксаційні процеси якраз у цих ділянках); утворення квазірідких кристалітів [18]; утворення міжфазних шарів на поверхнях ВВ, які різко відрізняються від полімерної матриці за в'язкопружними властивостями [19].

При малому вмісті ВВ в умовах, коли структурний каркас несформований і, відповідно, не створені умови для швидкого відведення тепла при охолодженні зразка композиту в процесі термообробки зразків, переважають процеси аморфізації полімеру, які досягають максимуму при $\sim 3-4$ % ВВ. При $C > 3-4$ %, незважаючи на те, що частка аморфної фази продовжує зростати (про що свідчить різке зниження $\tan \delta^*$ при 353 К (рис. 2, крива 2), значно зростає частка міжфазних шарів, яка зменшує дефектність структури полімеру. В межах $C = 6-12$ % ці два процеси врівноважені. При $C > 12$ % знову різко зменшується $\tan \delta^*$ за рахунок утворення квазірідких кристалітів. При $C \geq 15$ % завершується утворення оптимальної структури композиту, що повинно відповідати максимальній зносостійкості. Такі результати відрізняються від [20], бо пов'язані з хіміко-механо-активаційною технологією отримання композиту [21]. Зміна природи матриці ПТФЕ на ПЕНГ безумовно буде змінювати ці закономірності та оптимальний вміст ВВ.

Наповнення політетрафторетилену та поліетилену низької густини (ПЕНГ) карбонізованими волокнами типу КВ (температура карбонізації $T_k = 1120$ К) приводить до більшого фрикційного зміцнення у порівнянні з наповненням графітованими волокнами з гідратцелюлози типу ГВ ($T_k = 2670$ К), але залежність інтенсивності зношування від вмісту ВВ для ПТФЕ і ПЕНГ носить відмінний характер (рис. 3). Наповнення 2-3 об. % ВВ знижує інтенсивність зношування ПТФЕ в 100 разів, наповнення 8-12 об. % - в 1200 разів, одночасно для ПЕНГ до 15 об. % ВВ інтенсивність зношування знижується менше, ніж на порядок, і мало залежить від T_k волокна. Оптимальна концентрація волокна в ПТФЕ знаходиться в межах 19,6-34,5 об. % (15-

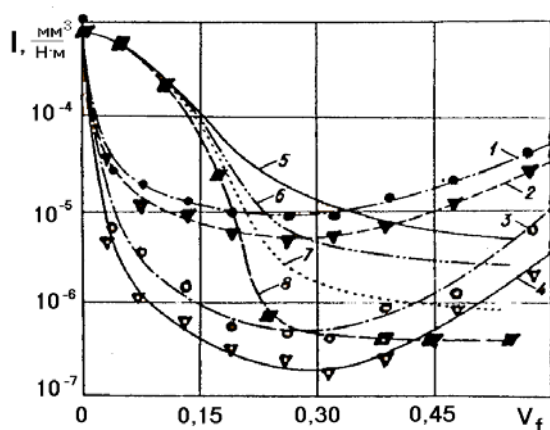


Рис. 3. Залежність інтенсивності зношування карбопластиків на основі ПТФЕ (1-4) при терті по сталі 45 і ПЕНГ (5-8) по сталі 30Х13 від об'ємної частки КВ: 1, 3, 5, 7 –наповнювач ГВ; 2, 4, 6, 8 – наповнювач КВ; 1, 2, 5, 6 – $S_1 = 2$ км; 3, 4, 7, 8 – $S_2 = 20$ км.

28 мас. %). Для композицій на основі ПЕНГ при вмісті ВВ 20-25 об. % зношування різко знижується і при збільшенні місту до 55 об. % інтенсивність зношування падає мало. При концентрації ВВ більш 42,5 об. % композиції на основі ПЕ перевищують за зносостійкістю ПТФЕ-композиції.

Висновки

1. Досліджено залежність діелектричної проникності та тангенса кута електричних втрат композиційного матеріалу на основі політетрафторетилену, наповненого вуглецевим волокном, від часу змішування композиту. Встановлено, що процес формування оптимальної структури, якому відповідають мінімальні значення діелектричних властивостей матеріалу, завершується за 20 хв. змішування композиції з довгими волокнами та за 5 хв. змішування при введенні ВВ, які 9-10 хв. попередньо були подрібнені.
2. Результати дослідження тангенса кута механічних втрат від вмісту наповнювача показали, що утворення оптимальної структури композиційного матеріалу, яка відповідає мінімальній зносостійкості, завершується, коли вміст вуглецевого волокна перевищує 15 %.
3. Встановлено, що наповнення полімерних матеріалів карбонізованими волокнами приводить до більшого фрикційного зміднення, ніж наповнення графітованими волокнами.

Сиренко Г.О. – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри теоретичної і прикладної хімії;
Мідак Л.Я. – асистент кафедри теоретичної і прикладної хімії;
Квич М.Б. – аспірант кафедри теоретичної і прикладної хімії.

- [1] Л.В. Пучков, А.М. Куперман, Э.С. Зеленский Исследование композиционных материалов с высоким относительным содержанием волокон // Тез. докладов I Всесоюз. конф. по композиционным полимерным материалам и их применению в народном хозяйстве. ТПИ, Ташкент, 2, сс. 39 (1980).
- [2] Malmo Jardar. Karbonfiberforsterket plast // *Teknisk Ukeblad*, 116(19), pp. 584-585, 596 (1969).
- [3] R. Keuerleber Kohlenstoffaserverstärkte Thermoplaste // *Kunststoffe*, 68(6), pp. 331-334 (1978).
- [4] Пат. № 54-8694 (Япония). Кл. 25 (1) A211, 1 (C08K3(04)). Оpubл. 18.04.79.
- [5] J.R. Giltrow, J.K. Lancaster The counterface in the friction and wear of carbon fibers reinforced thermosetting resins// *Wear*, 16(5), pp. 359-374 (1970).
- [6] J. Metals and Mater, 2(5), pp. 285-288 (1968).
- [7] T. Tzukizoe, N. Ohmae Tribo-mechanics of carbon-fiber reinforced plastics// *Industrial Lubrication and Tribology*, 28(1), pp. 19-25 (1976).
- [8] T. Tzukizoe, N. Ohmae Wear mechanism of indirectionally oriented fiber-reinforced// *Trans. ASME*, 99, Ser.F (4), pp. 401-407 (1977).
- [9] Антифрикционная композиция флубон-15: А.с. 1244933, C08J5/16, C08L27/18. / Г.А. Сиренко, Н.И. Кретов, В.П. Свидерский, Б.О. Таланкин, С.С. Кононюк. - № 3697338; Заяв. 30.11.83. - Бюл. № 26 за 1986 г.
- [10] Н.М. Черненко, В.Г. Морозов, А.Т. Каверов, С.Д. Федосеев. К вопросу об изучении процесса превращения углеродистых волокон при высоких температурах/ *Применение синтетических материалов*. Картя Молдовеняскэ, Кишинеу, сс. 52-56 (1975).
- [11] Г.А. Сиренко, В.П. Свидерский, В.Д. Герасимов, В.З. Никонов. Антифрикционные термостойкие полимеры. Техніка, К. 246 с. (1978).
- [12] Графитированая ткань / В.Г. Морозов, Н.М. Черненко, А.Т. Каверов, Г.А. Сиренко // *Применение синтетических материалов*. Картя Молдовеняскэ, Кишинеу, сс. 56-60 (1975).
- [13] Г.О. Сиренко, О.В. Шийчук. Математичний опис процесу дроблення вуглецевих волокон для наповнених полімерів // *Композиційні полімерні матеріали*, XXV(1), сс. 49-53 (2003).
- [14] Способ получения антифрикционной композиции «флубон»: А.с. 1736171 (СССР), МКИ C08J5/16; C08L27/18/ Г.А. Сиренко, А.Ф. Будник (Украина). - №4741996; Заяв. 3.10.89; опубл. 22.01.92.
- [15] Ю.В. Зеленев // *Заводская лаборатория*, 29, сс. 86-88 (1969).

- [16] Г.О. Сіренко, Л.Я. Мідак. Вплив твердого мастила та технологічних параметрів на механічні властивості композиційного матеріалу на основі політетрафторетилену та карбонового волокна // *Вопросы химии и химической технологии*. (3), сс. 122-129 (2004).
- [17] И.И. Перепечко, О.В. Старцев // *Высокомолекулярные соединения*, **Б18**(4), сс. 235-238 (1976).
- [18] И.И. Перепечко // *Механика полимеров*, 5, сс. 943-946 (1974).
- [19] Ю.С. Липатов. *Физика-химия многокомпонентных полимерных систем*. Наукова думка, К. 196с. (1986).
- [20] И.М. Брянская, В.Н. Суриков, Ю.К. Маликов Влияние углеродного волокна на вязкоупругие свойства ПТФЕ // *Пласт. массы*, 3, сс. 33-34 (1993).
- [21] Г.О. Сіренко. *Створення антифрикційних композитних матеріалів на основі порошків термостійких полімерів та вуглецевих волокон*: Дис. доктора техн. наук: 05.16.06., Ін-т матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАНУ, К. 431с. (1997).

H.A. Sirenko, L.Ya. Midak, M.B. Kvych

The Search of Optimal Contents of Carbon Fiber in Polymer Matrix of Antifriction Composite

‘Vasyl Stefanyk’ Precarpathian National University, 57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine

Dependences of dielectric permittivity and dielectrical loss-angle of composite material based on polytetrafluoroethylene and carbon fiber from succession and time of mixing of composite and also mechanical loss-angle from contents of carbon fiber for search of optimal contents of filler in polymer matrix have been researched. It has been ascertained, that the forming of optimal structure of composite material, which corresponds to maximal wearhardness, is near completion, when contents of carbon fiber is over 15 %.