

Х.В. Берладір¹, О.А. Будник², В.А. Свідерський³, П.В. Руденко¹, К.О. Дядюра¹

Особливості технології одержання полімерних композиційних матеріалів на основі політетрафторетилену (огляд)

¹Сумський державний університет, вул. Римського-Корсакова, 2, м. Суми, 40007, Україна,
e-mail: kr.berladir@pmtkn.sumdu.edu.ua

²Білгородський державний технологічний університет ім. В.Г. Шухова, вул. Костюкова, 46,
м. Білгород, 308012, Російська Федерація

³Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут», проспект Перемоги, 37,
м. Київ, 03056, Україна

Зроблено огляд робіт, присвячених дослідженню впливу різних факторів технологічного процесу підготовки складових на фізико-механічні та експлуатаційні властивості композитних матеріалів на основі політетрафторетилену. Визначено ефективні режими роботи технологічного обладнання, після обробки на яких політетрафторетиленові композити мають підвищені експлуатаційні властивості.

Ключові слова: політетрафторетилен, полімерний композит, технологія, механічна активація, змішування, пресування, спікання, структура, властивості.

Стаття постуила до редакції 18.07.2016; прийнята до друку 05.12.2016.

Вступ

Сучасна промисловість потребує виробництва нових полімерних і композиційних матеріалів (ПКМ) з високим рівнем експлуатаційних характеристик [1, 2]. Перспективним напрямом створення таких матеріалів є застосування різних способів модифікації відомих матеріалів. Дуже важливою проблемою, що визначає техніко-економічну ефективність застосування нових композиційних матеріалів, є прогнозування експлуатаційних властивостей і пов'язані з цією проблемою моделювання ПКМ. Тому подальший розвиток виробництва ПКМ на основі політетрафторетилену (ПТФЕ) має базуватися на наукових засадах технології полімерів і композитів на їх основі, прикладного матеріалознавства та фізико-хімічної механіки композитних структур [3].

Матеріали з провідним майбутнім для застосування у вузлах тертя промислового обладнання є вуглепластики на основі політетрафторетилену та модифікованих наповнювачів, що успішно застосовуються для заміни традиційних матеріалів триботехнічного призначення [4].

Обґрунтовані режимні параметри процесу підготовки матриці та наповнювачів і виготовлення ПТФЕ-композиції впливають на рівень фізико-

механічних і триботехнічних властивостей вуглепластика.

Довгий час розвиток технології створення ПКМ на основі ПТФЕ базувався, найчастіше, на емпіричних дослідженнях. Це зрозуміло, якщо враховувати всю складність міжфазних взаємодій в багатокомпонентних полімерних системах і їх зв'язок з властивостями полімерних композитів. Поєднання теоретичних досліджень структурно-фазових перетворень, що відбуваються при введенні наповнювачів в ПТФЕ-матрицю композиту, з експериментальними дослідженнями, це шлях, який дозволяє сформулювати науково обґрунтований підхід до прогнозування і цілеспрямованого регулювання властивостей ПТФЕ-композитів.

Виявлення закономірностей впливу наповнювачів, хіміко-технологічних факторів на основі поглиблення наукових уявлень про процеси структуроутворення композитів з гібридним наповнювачем, вивчення їх фізико-механічних і триботехнічних характеристик дозволяє керувати властивостями ПТФЕ-композитів, що є однією з важливих проблем сучасного полімерного матеріалознавства. Питання дослідження підготовки матриці і наповнювачів та розробки основ отримання композитів на основі ПТФЕ вирішує важливу науково-технічну проблему і визначає актуальність теми роботи.

Над аспектами цієї проблеми працювали автори роботи під керівництвом к.т.н., доцента Будника А.Ф. та продовжують подальшу роботу у цьому напрямку. Проведений значний об'єм пошукових та госпдоговірних робіт дає змогу констатувати, що експериментально підтверджену концепцію, згідно з якою визначальну роль у властивостях ПТФЕ композитів відіграють міжфазні та поверхневі явища на межі розділу полімер – тверде тіло та способи підготовки композиції.

Метою роботи є узагальнення результатів дослідження впливу факторів технологічного процесу підготовки складових на фізико-механічні та експлуатаційні властивості композитних матеріалів та встановлення їх оптимальних значень (швидкості обертання робочих органів подрібнювача, тривалість подрібнення, режими та тривалість змішування інгредієнтів композиції, параметри та режими пресування композиції в заготовку, режими та тривалість монолітизації (спікання) заготовки, режими термомеханічного впливу на властивості одержаного композиту).

Результати науково-обґрунтованого вирішення таких задач дозволяють створити керовану технологію одержання ПТФЕ-композитних матеріалів і забезпечити споживачів композитними матеріалами з прогнозними властивостями на рівні кращих світових аналогів.

I. Об'єкти та методи досліджень

Об'єкт дослідження – порошкоподібний політетрафторетилен (ПТФЕ) торгової марки Ф-4-ПН (ГОСТ 10007-80) та композити на його основі.

Як основний волокнистий наповнювач використовували виготовлене з гідратцелюлозної тканини вуглецеве волокно (ВВ) марки УТМ-8, одержуване методом хімічної обробки у водному розчині антипіренів $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ і відпалі за температури $723 \pm 20 \text{ K}$ в середовищі природного газу CH_4 .

Методика дослідження властивостей композиту включала визначення густини ρ (г/см^3), міцності при розриві σ_r (МПа), відносного подовження δ (%) та інтенсивності зношування $I \cdot 10^{-7}$ ($\text{мм}^3/\text{Н} \cdot \text{м}$), як основних, необхідних даних про матеріал для конструкторів, технологів і експлуатаційників.

Випробування на міцність і відносне подовження при розриві проводили на кільцевих зразках діаметрами 50x40 і висотою 10 мм за допомогою жорстких напівдисків (ГОСТ 25.603-82) на розривній установці МР-05-1 при швидкості руху повзуна 0,25 см/хв.

Густину ρ (г/см^3) зразків визначали методом гідростатичного зважування (ГОСТ 15139-69).

Дослідження інтенсивності зношування проводили на серійній машині тертя СМТ-1 за схемою «часткова вставка-вал» відповідно до ГОСТ 11629-75.

Комплект зразків випробовували в режимі тертя при швидкості ковзання $V = 1 \text{ м/с}$ і тиску $P = 1 \text{ МПа}$. Контртіло являло собою ролик діаметром 48 мм зі

сталі 45 (HRC – 25, Ra – 0,38 мкм). Часткова вставка виготовлялася з ПТФЕ і являла собою сектор шириною 16 мм з кільця діаметром 80x60 мм і висотою 9 мм.

Швидкість масового зношування оцінювали за втратою маси зразків в одиницю часу. Величину зносу зразків визначали гравіметрично на аналітичних вагах з точністю до 10^{-5} грам і перераховували на інтенсивність зношування за відомими методиками [5].

Температуру в зоні контакту «ПКМ – контртіло» визначали термопарою, закріпленою в полімерній втулці на відстані 1 мм від поверхні тертя і дублювали вимір інфрачервоним термометром (пірометром) професійним СЕМ DT-8867H.

Вивчення надмолекулярної структури активованого порошку ПТФЕ проводили за допомогою скануючого електронного мікроскопа високої роздільної здатності TESCAN MIRA 3 LMU. Морфологію поверхні ВВ досліджували за допомогою растрового електронного мікроскопа РЕМ-200.

Планування та обробку експериментальних даних здійснювали методами математичного планування експерименту і математичної статистики [6].

II. Методи модифікації матриці ПТФЕ

Незважаючи на унікальність характеристик ПТФЕ, він володіє рядом властивостей, що обмежує його застосування в якості матеріалу триботехнічного призначення. До них відносяться [7–9]:

висока повзучість матеріалу, що виявляється при розтягуванні під навантаженням всього 3 МПа при нормальних температурах;

високий коефіцієнт теплового розширення при нормальних температурах, що аномально змінюється з температурою в області структурних фазових переходів (в інтервалі температур приблизно від 280 до 310 K);

низька теплопровідність (в 10–50 разів менша, ніж у металів);

низька зносостійкість при сухому терті, особливо при підвищених швидкостях ковзання.

Тепло, що виділяється в зоні тертя внаслідок низької теплопровідності, сприяє значному підвищенню температури на поверхні тертя. В результаті цього інтенсифікуються такі фізико-хімічні процеси, що знижують міцність і жорсткість полімеру, внаслідок чого значно збільшуються лінійні розміри, що в кінцевому підсумку може призвести до руйнування вузла тертя [8]. У зв'язку з цим виникає необхідність застосування фізико-хімічних методів модифікування ПТФЕ.

Огляд літературних джерел [8–10] дозволяє констатувати низький потенціал традиційних технологічних підходів при отриманні ПКМ на основі ПТФЕ. Однак можуть бути здійснені різні прогресивні технологічні прийоми, що дозволяють



Fig. 1. Scheme of the main methods of modification PCM based on PTFE.

забезпечити отримання композитних матеріалів і виробів з них з необхідними експлуатаційними властивостями. Це, зокрема, синтез полімерних матриць різного складу і будови [11]; утворення сумішей поєднанням полімерів і олігомерів з різним рівнем взаємодії [11]; модифікування матриць різного походження спрямованою зміною структури і структурної взаємодії енергетичним впливом [8, 12, 13]; матричне модифікування активуючими добавками різного розміру, форми і властивостей [14, 15]; створення нанофазних матриць з істотно відмінними характеристиками [10, 16] (рис. 1).

Найбільш прийнятною в разі ПКМ з матрицею з ПТФЕ представляється технологія енергетичного впливу на структуру і властивості матриці та наповнювачів [14, 17, 18].

III. Промислова технологія одержання ПКМ з ПТФЕ-матрицею

Технологія одержання наповнених полімерів, в першу чергу, процес змішування вихідних компонентів, визначає кінцеву макро- та

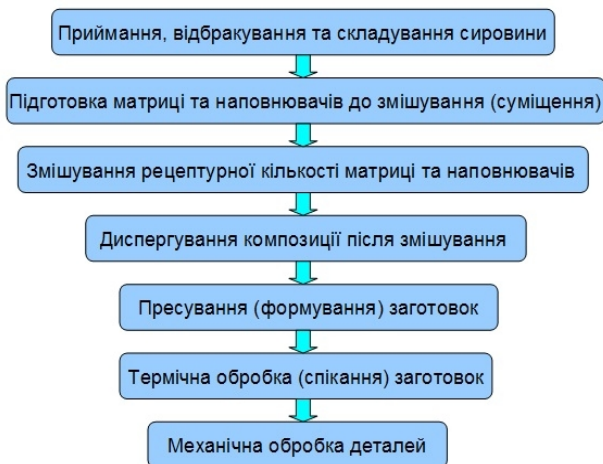


Fig. 2. Scheme of the industrial process of obtaining composites based on PTFE.

мікроструктуру композитних матеріалів, їх фізико-механічні та триботехнічні характеристики. Фізико-механічні та триботехнічні характеристики наповнених полімерів обумовлені не тільки взаємодією між компонентами, але й зміною структури та властивостей ПКМ, пов'язаних з фазовими та структурними перетвореннями.

Протягом тривалого часу розвитку і вдосконалення технологічний процес отримання композиційних матеріалів на основі ПТФЕ пройшов важкий шлях становлення [19].

В даний час промисловий процес одержання вуглецевоволокнистого композиту на основі ПТФЕ [18], в основному, складається з наступних ланок технологічного ланцюжка операцій (рис. 2):

При практичному застосуванні досягти оптимальних режимів роботи технологічного обладнання при отриманні ПТФЕ-композитів не завжди надається можливим. Вихід із цього становища представляється в максимальній інтенсифікації кожного з етапів технологічного процесу.

Структурні ланки цього ланцюжка можуть доповнюватися новими елементами (процесами) [20, 21] або навпаки, деякі складові ланок можуть виключатися з технологічного процесу за непотрібністю.

Всебічний підхід до кожного з етапів створення ПТФЕ-композиту дозволить виявити найбільш суттєві чинники впливу енергетичних полів на структуроутворюючу активність інгредієнтів композиції та виявлення критеріїв їх сумісності. При цьому важливу роль відіграють як технологічні режими поетапного впливу на композицію (сушіння, дроблення, змішування, пресування, термічна обробка), так і впорядкованість елементів структури композиції та активація фізико-хімічної взаємодії на межі фаз.

IV. Підготовка матриці ПТФЕ енергетичним впливом

Активация порошку ПТФЕ проводилася на млині МРП-1М з різною частотою обертання робочих органів в інтервалі $n = (5000 - 9000) \text{ хв}^{-1}$ і протягом експериментально визначеного інтервалу часу $\tau = (3 - 8) \text{ хв}$. [22].

Морфологія та фракційний склад ПТФЕ при процесі механічної активації з числом обертів менше 5000 хв^{-1} не забезпечує рівномірного розподілу активованих частинок ПТФЕ за об'ємом матеріалу, а більше 9000 хв^{-1} призводить до коагуляції активованих частинок та утворення гетерогенної структури матеріалу.

Відмінність будови структури активованого і неактивованого ПТФЕ призводить до відмінності фізико-механічних властивостей (табл. 1).

При попередній активації проходить механохімічне руйнування макромолекул ПТФЕ з утворенням макрорадикальних осколків полімерних молекул. Наявність, з одного боку, активної поверхні частинки наповнювача, а з іншого – вільного

Table 1

Effect of mechanical activation PTFE on physical and mechanical and tribotechnical properties

No. of sample	Technology of obtaining	Density ρ , g/cm ³	Breaking strength σ_b , MPa	Relative elongation δ , %	Wear intensity $I \cdot 10^{-7}$, mm ³ /N·m
1	non-activated	2,269	9,5	96	113,3
2	$\tau = 3$ min., $n = 5000$ min ⁻¹	2,208	10,2	240	108,0
3	$\tau = 5$ min., $n = 5000$ min ⁻¹	2,211	21,6	416	93,0
4	$\tau = 8$ min., $n = 5000$ min ⁻¹	2,175	17,3	280	80,0
5	$\tau = 3$ min., $n = 7000$ min ⁻¹	2,199	10,7	270	97,0
6	$\tau = 5$ min., $n = 7000$ min ⁻¹	2,205	23,5	423	82,0
7	$\tau = 8$ min., $n = 7000$ min ⁻¹	2,211	18,2	358	71,7
8	$\tau = 3$ min., $n = 9000$ min ⁻¹	2,203	19,6	290	89,0
9	$\tau = 5$ min., $n = 9000$ min ⁻¹	2,214	24,8	415	61,0
10	$\tau = 8$ min., $n = 9000$ min ⁻¹	2,213	18,0	340	72,0

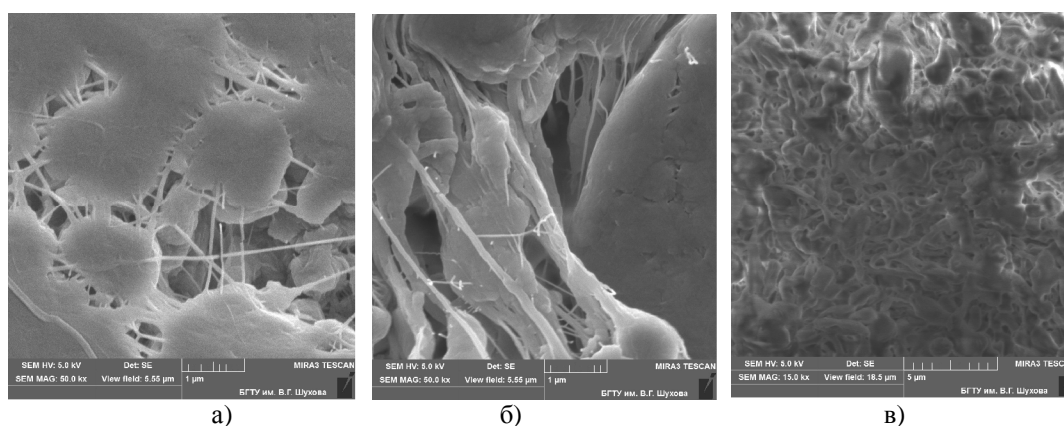


Fig. 3. Structure of PTFE before (a) and after (b, c) mechanical activation.

радикала макромолекули ПТФЕ, може ініціювати реакцію прищеплення полімеру до поверхні наповнювача. Хоча такі реакції з утворенням хімічних зв'язків між полімером і поверхнею наповнювача протікають тільки по активних центрах і носять ймовірний характер, проте їх внесок у зміцнення композиційного матеріалу дуже суттєвий.

Визначено, що оптимальним за результатом, що досягається, є режим механічної активації матриці ПТФЕ з числом обертів робочих органів подрібнювача $n = 9 \cdot 10^3$ хв⁻¹ протягом 5 хвилин. При цьому міцність при розриві $\sigma_p = 24,8$ МПа, відносне подовження $\delta = 415$ %, інтенсивність зношування $I = 61,0 \cdot 10^{-7}$ мм³/Н·м. У активованого ПТФЕ, одержаного за технологією прототипу, $\sigma_p = 9,5$ МПа, $\delta = 96$ %, $I = 113,3 \cdot 10^{-7}$ мм³/Н·м.

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.

Підвищення зносостійкості ПТФЕ в ході механоактивації пов'язано із зменшенням ступеня

кристалічності і збільшенням середньої міжмолекулярної відстані в процесі фрикційної взаємодії та структурної пристосованості модифікованого ПТФЕ в умовах тертя і прояви синергетичних ефектів самоорганізації трибоструктур, що володіють підвищеною зносостійкістю.

Методами електронної мікроскопії встановлено, що надмолекулярна структура ПТФЕ при механічній активації зазнає істотних змін – з ламелярної неупорядкованої в структуру з вищою впорядкованістю до сферолітної (рис. 3).

У структурі зразків ПТФЕ після механічної активації спостерігаються ниткоподібні пасма волокон довжиною від 10 до 50 мкм і діаметром від 10 до 100 нм (рис. 3, б) та «мереживні візерунки» (рис. 3, в), які відсутні в структурі неактивованого ПТФЕ (рис. 3, а).

Різниця морфології частинок фракцій викликана тим, що продукти, отримані при різному термобаричному впливі, мають різне співвідношення молекулярних складових, а кожна з них зумовлена до побудови певних морфологічних утворень.

Таким чином, завдяки високим фізико-механічним та зносостійким показникам механічно активованій ПТФЕ та композиції на його основі можуть бути використані при виготовленні деталей антифрикційного призначення в рухомих з'єднаннях

машин і обладнання [20].

V. Технологічні прийоми підготовки та модифікації волокнистого наповнювача

Поверхня ВВ за звичайних умов інертна [13]. Композиція ПТФЕ з ВВ є складною гетерогенною системою з багаточисельними поверхнями розподілу фаз. В таких композиціях суттєвий вклад у процес формування структури, а отже, і основних експлуатаційних властивостей, вносять фізико-хімічні процеси, що протікають в примежових шарах при формуванні композиції [13].

Для забезпечення технологічного поєднання вуглецевого волокна з полімерною матрицею в антифрикційних композитних матеріалах на основі ПТФЕ запропоновано модифікувати поверхню вуглецевого волокна різними способами [22-25]. 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 [26].

За результатами дослідів вивчали особливості термічної (до подрібнення) та термомеханічної (в процесі подрібнення) модифікації поверхні волокна.

Наведені в табл. 2 результати дослідження зносостійкості вуглепластиків, що містять термооброблене волокно, свідчать про ефективність термічної (спостерігається зростання зносостійкості до 100 %) та термомеханічної модифікації (зростання майже до 130 %) ВВ.

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.

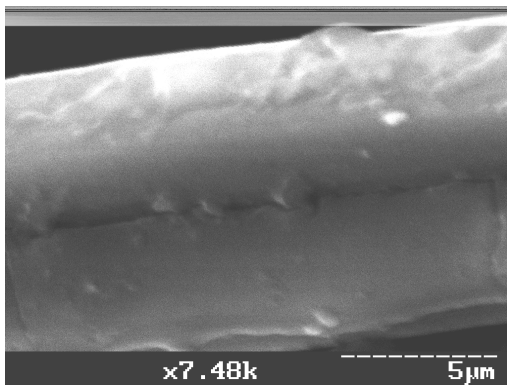
Дані електронної мікроскопії (рис. 4, б) свідчать про суттєву зміну характеру поверхні ВВ після термічної модифікації.

Для підсилення енергетичної дії при подрібненні

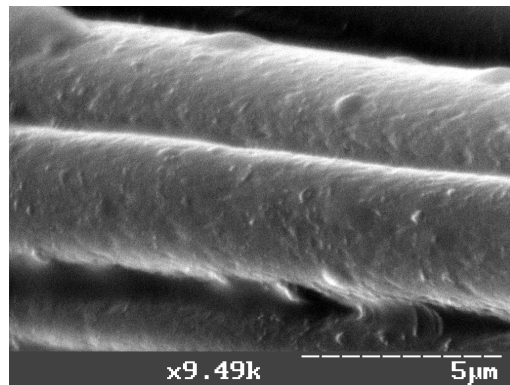
Table 2

Wear intensity of CFRP ($1 \cdot 10^{-7} \text{ mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$) at introduction of CF after thermal and thermomechanical modification

Modification	Control	Temperature, K					
		373	473	573	673	773	873
Thermal	12,5	12,0	10,0	8,0	6,0	12,5	13,0
Thermomechanical		11,0	9,0	7,0	5,5	11,5	–



a)



б)

Fig. 4. Photomicrographs of scanning electron microscopy the surface of CF: a) before heat treatment (x7500); b) after heat treatment (673 K, 15 min.) (x9500).

Table 3

Physical and mechanical properties of CFRP depending on the conditions of grinding fiber (grinding time 15 min., vacuum $p = 550 \pm 10 \text{ mm Hg}$)

Parameter	Control	Rotation speed of working, min^{-1}			
		7000		9000	
		Environment			
		Air	Vacuum	Air	Vacuum
Tensile strength, MPa	15,0	20,0	22,0	21,0	22,5
Wear intensity $1 \cdot 10^{-7}$,	12,5	7,0	6,0	7,1	6,5

Table 4

Properties of CFRP at thermomechanical modification of grinding fiber on the vacuum conditions
($p = 550 \pm 10$ mm Hg)

Parameter	Control	Temperature processing, K				
		373	473	573	673	773
Tensile strength, MPa	15,0	24,8	24,9	25,2	26,0	24,4
Wear intensity $I \cdot 10^{-7}$, $\text{mm}^3/\text{N} \cdot \text{m}$	12,5	4,4	4,4	4,2	4,0	4,5

вуглецевого волокна механічну модифікацію здійснювали в умовах вакууму ($p = 550 \pm 10$ мм. рт. ст.). Встановлено, що при подрібненні вуглеволокон в умовах вакууму зростає рівень міцності вуглепластиків майже на 50 % та зносостійкості до 100 % для вуглепластиків, які містять модифіковане в умовах вакууму волокно (табл. 3).

Сучасне матеріалознавство широко застосовує синергетичний підхід щодо проблеми підвищення рівня міцності композитів, тому було здійснено дослідження сумісного впливу термомеханічного оброблення та вакуумування вуглеволокон на рівень фізико-механічних і триботехнічних властивостей вуглепластику (табл. 4).

Як видно з наведених даних (табл. 4) 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.

Таким чином, проаналізувавши серію експериментів з вияву ефективності впливу різних технологічних методів на властивості композиту 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.

VI. Особливості технології змішування інгредієнтів композиції

Міцний зв'язок між ПТФЕ-матрицею та ВВ важко отримати традиційними прийомами підготовки наповнювача. Поверхня ВВ має недостатній ефект поверхневого змочування політетрафторетиленом, крім того його поверхня гідрофільна, що перешкоджає фізичній і хімічній сорбції макромолекул ПТФЕ-матриці.

Поверхнева обробка вуглецевих волокон сприяє їх взаємодії з матрицею композиту [27, 28].

За традиційним способом отримання вуглецевоволокнистого наповнювача [29] з розподілом по довжині за певними залежностями вуглецева тканина подрібнюється в молотковій дробарці, а сепаровані через сито волокна з тканини підлягають наступному подрібненню в дробарці з подовими робочими органами. Параметри

технологічного процесу подрібнення гарантують одержання волокон з певним розподілом за довжиною. Але одержані ВВ фракційного складу менше «критичної» довжини практично не змішуються з ПТФЕ, утворюючи пиловмісні агломерати в об'ємі композиції та «засалюючи» більш довгі, реакційно-активні волокна, зменшуючи їх сумісність з ПТФЕ-матрицею. Це призводить до одержання полімерних композитів з недостатньо високими показниками міцності та зносостійкості, що обумовлено значною гетерогенністю структури створеного композиту.

Вдосконалення способу одержання вуглецевого наповнювача можливо шляхом наступного подрібнення ВВ у присутності введеного порошку ПТФЕ, що дозволяє зв'язати волокна з довжиною менше «критичної» у вуглецевофторопластові агломерати та запобігти їх «злипанням» з більш довгими волокнами. Такий якісний та реакційно-здатний вуглецевоволокнистий наповнювач забезпечує підвищення міцності та зносостійкості ПТФЕ-композиту [30].

За допомогою растрової електронної мікроскопії вивчено структуру ВВ, підготовленого за способом *in situ*. Як видно з мікрофотографії, на поверхні ВВ утворюється прошарок з підвищеним вмістом ПТФЕ (рис. 5).

Аналіз результатів випробувань композиції з ВВ, підготовленим за таким науково-технічним рішенням [30] і відомим технологічним процесом [29], показує, що одержані з таким наповнювачем композиції на

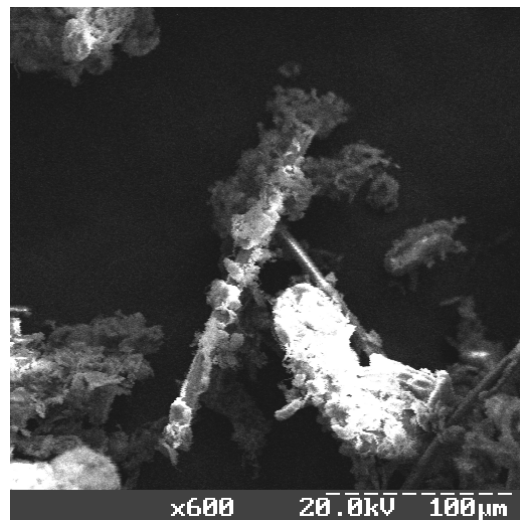


Fig. 5. REM - micrograph of the surface of CF modified by technology *in situ* (x600).

Table 5

Physical and mechanical and tribotechnical properties of CFRP obtained by traditional and author's technology

Parameters	Traditional technology [47]	Author's technology [49]
Wear intensity $I \cdot 10^{-7}$, $\text{mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$	8,2	4,9
Breaking strength σ_b , MPa	18,0	24,0
Ratio of CF and powder of PTFE (volume) in the preparation of filler	–	1:1

Table 6

Composition and properties of CFRP at the one- and two-stage mixing mode

Parameter	Control	Mode		
		One-stage mixing	Two-stage mixing	
			I-stage*	II- stage
Composition (mas. %)				
PTFE	100,0	80,0	20,0	60,0
CF	–	20,0	20,0	–
The mixture after I stage	–	–	–	40,0
Properties of CFRP				
Tensile strength, MPa	15,0	20,0	–	22,0
Strength at compression, MPa	28,0	31,0	–	35,0
Relative elongation, %	20,0	20,0	–	45,0
Wear intensity $I \cdot 10^{-7}$, $\text{mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$	12,5	9,0	–	7,0

*in situ

основі ПТФЕ перевершують відому за міцністю при розриві на 10 – 20 %, зносостійкістю на 17 – 40 %.

Ефект підвищення експлуатаційних характеристик композиту за рахунок розробленого науково-технологічного прийому полягає в тому, що механічне сполучення дрібних (пилоподібних) ВВ з порошком ПТФЕ приводить до утворення дисперсного композиційного продукту раніше, ніж створиться композиція в цілому. На момент закінчення процесу формування об'ємно структурованого скелету композиції вона буде складатися з трьох фракталів. Перший – зв'язані з порошком ПТФЕ пиловидні частинки ВВ, другий – більш довгі ВВ, покриті шаром ПТФЕ (рис. 5) і третій – незв'язана маса матричного ПТФЕ. Така структура полімерного композиту відповідно до теорії перколяції [31] є передумовою створення безкінечного кластеру наповнювача (ВВ) в полімерній матриці (ПТФЕ). Таким чином, термодинамічне сполучення дрібних часток волокна з порошком ПТФЕ в необхідних і достатніх об'ємах призводить до одержання більш реакційно активного наповнювача, який має більш високу термодинамічну сумісність у порівнянні з механічною сумішшю компонентів в аналогічних співвідношеннях, що підтверджується даними, наведеними в табл. 5. Введення в ПТФЕ-композицію такого підготовленого ВВ суттєво зміцнює її та підвищує зносостійкість.

Для підвищення ефективності процесу змішування ПТФЕ з подрібненим вуглеволокном вивчали вплив стадійності режиму змішування компонентів вуглепластику (табл. 6) – рекомендовано двостадійний процес: на першій стадії, *in situ*, виконується подрібнення ВВ при співвідношенні компонентів (за масою) 1:1, а на

другій стадії додатково вводять необхідну кількість ПТФЕ (оптимальне співвідношення 1:4) [32].

Як видно з наведених у табл. 6 даних, при виготовленні композиції за двостадійним режимом, у порівнянні з контрольним, рівень міцносних характеристик вуглепластику зростає на 45 %, а зносостійкість – на 80 %.

Позитивний ефект забезпечується «зв'язуванням» ПТФЕ пиловидних часток (2 - 60 мкм) ВВ і утворенням дискретних енергетично активних центрів з такої композиції при її високій фізико-хімічній активності в результаті механічної

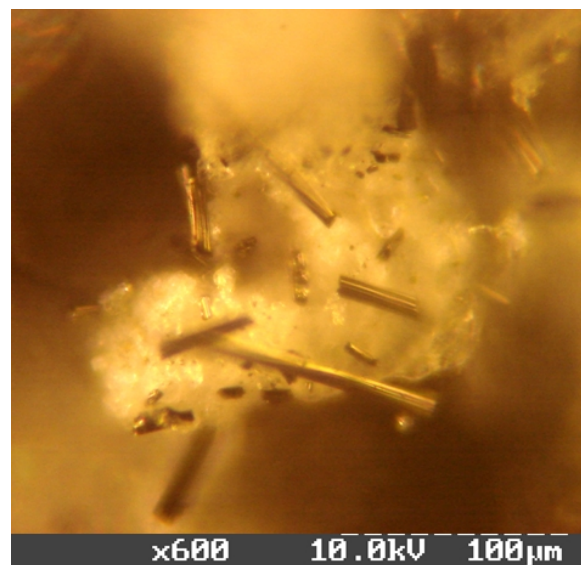


Fig. 6. REM - microphotograph of CFRP obtained in two-stage mode (x600).

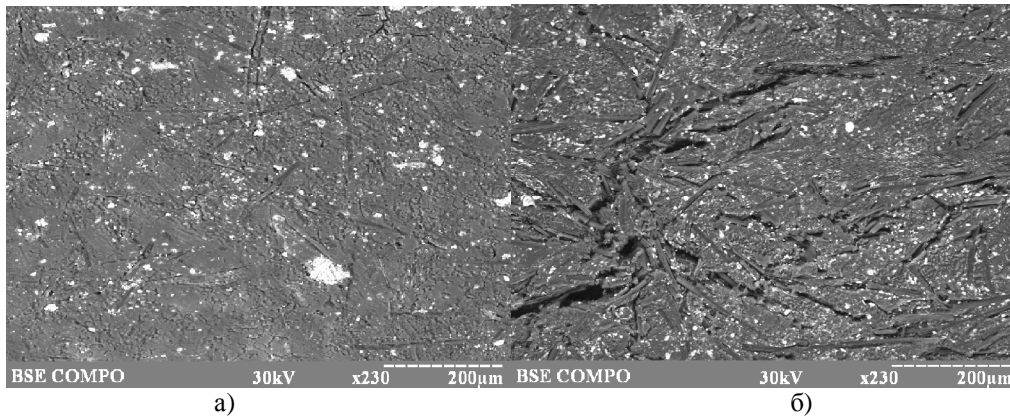


Fig. 7. Electron photomicrographs of CFRP F4CF20 (TC 301-05-16-89) before (a) and after (b) exposition in water (x230).

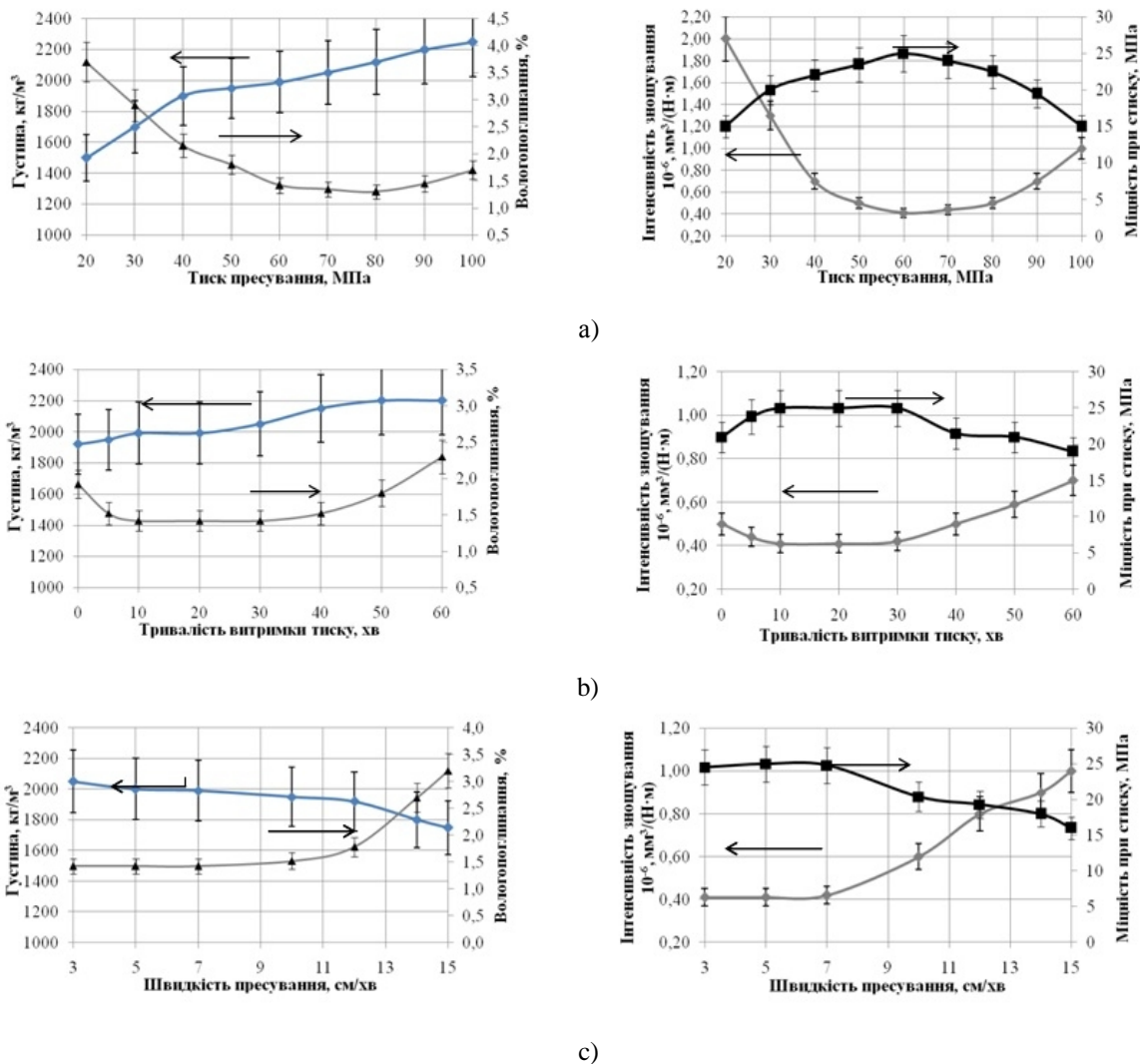


Fig. 8. Dependences of properties CFRP on molding pressure (a), time of molding under the maximum pressure (b) and molding speed (c).

активації, що доведено методами електронно-мікроскопічних досліджень (рис. 6) [33].

Завдяки високим показникам міцності і зносостійкості полімерна композиція може бути використана для виготовлення деталей вузлів тертя енергетичного, хімічного та спеціального обладнання.

VII. Особливості технології пресування композиції

Одним із суттєвих недоліків ПКМ на основі ПТФЕ та ВВ залишається вологопоглинання в

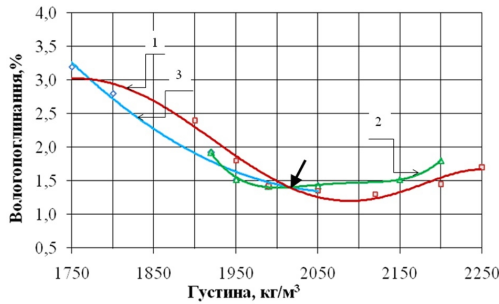


Fig. 9. Dependence of moisture absorption on density at a variation of parameters of pressing of a composite: 1) molding pressure; 2) time of molding under the pressure; 3) molding speed.

умовах роботи хімічного і нафтогазового обладнання з рідкими і газоподібними середовищами [17].

Матеріал деталей, що працюють в таких умовах, з часом проявляє стрибкоподібне зростання зносу, часто – до критичного. Позитивних результатів щодо зниження вологопоглинання вдається домогтися оптимізацією технології формування (пресування) композиції у виріб.

Забезпечення надійного зв'язку наповнювачів і ПТФЕ-матриці в композиті досягається за рахунок оптимальної структурованості ПКМ в процесі його формування (пресування). Цей 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 [34].

Зі збільшенням тривалості 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). Це вимагає зупинки обладнання та проведення позапланових ремонтів, що в кінцевому підсумку призводить до економічних втрат (витрати на запасні частини, втрати від простою тощо).

Як контрольний зразок використовували композит Ф4ВВ20 такого складу, % (мас.): ПТФЕ – 80, ВВ – 20, отриманий за відомою технологією [29]. 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 [18].

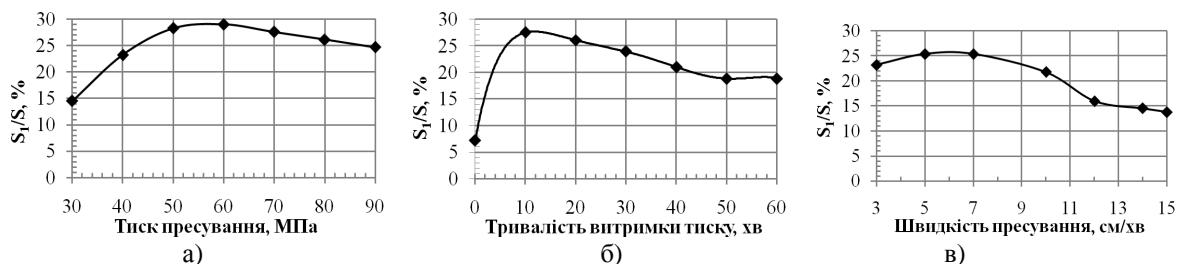


Fig. 10. Adhesive durability of the CFRP depending on the technological modes of process of pressing (S_1 – surface area of ruptures; S_2 – nominal area of the sample).

Проведені дослідження щодо з'ясування механізму та природи вологопоглинання ПТФЕ-композиціями з ВВ і оцінка втрат властивостей композиту при цьому.

Результати досліджень показали, що вже у процесі виготовлення виробів у ПТФЕ композиті з ВВ можуть утворитися поверхневі мікродфекти, які при дії рідкого середовища розвиваються в руйнівні тріщини (рис. 7, б).

Відповідно до аналізу отриманих у ході досліджень результатів виявлено, що вологопоглинання композиту з ВВ має коригуватися технологією пресування, яка визначає структуру, властивості та довговічність композитного матеріалу.

Визначено, що основними технологічними характеристиками, що впливають на суміщення складових, структуру і властивості композиту в процесі його пресування, є: тиск пресування, швидкість пресування, тривалість витримки пресування під тиском. Ці чинники взяті як основні для планування експерименту та розроблення математичної моделі процесу пресування [35].

Результати досліджень зміни фізико-механічних та експлуатаційних властивостей композитів від технологічних характеристик процесу пресування наведено на рис. 8.

Виявлено, що визначальним чинником, який істотно впливає на вологопоглинання, є густина композиту, що підтверджується результатами досліджень, наведеними на рис. 9. Значущими технологічними чинниками в цьому випадку є тиск формування та швидкість пресування.

Теоретично обґрунтовано та експериментально підтверджено (рис. 10), що оптимізація параметрів технології пресування ПКМ сприяє підвищенню адгезійної активності ПТФЕ-матриці з вуглеволокном. Це обумовлено активізацією взаємодії радикалів на межі поділу фаз і, як результат, зниженням вологопоглинання та поліпшенням фізико-механічних і триботехнічних властивостей ПКМ.

Таким чином, проведені в роботі дослідження дозволили виявити і науково довести, що оптимальними режимами, що забезпечують стійку взаємодію фаз ПТФЕ-матриці з ВВ при пресуванні заготовки у композиції за фізико-механічними і триботехнічними характеристиками є:

- тиск пресування – 60 МПа;
- швидкість пресування заготовки – 0,83 м/с;
- час витримки пресування під тиском – 600 с.

Такі режими забезпечують отримання заготовки ПТФЕ-композиту з ВВ з мінімальним

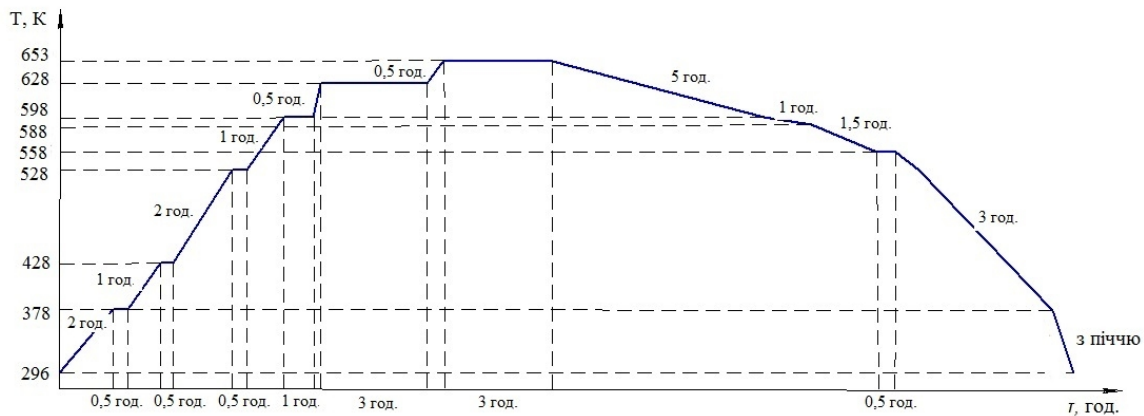


Fig. 11. Graph of cascade heat treatment during sintering of PTFE-composite.

вологопоглинанням (меншим на 15 - 20 % порівняно з аналогом) і високими показниками експлуатаційних властивостей (міцність при стиску вище аналога на 15–25 %, а зносостійкість на 40 – 45 %), за рахунок оптимального структурування ПТФЕ композиту з ВВ в процесі його пресування [35].

VIII. Особливості технології спікання композиції

Технологія термічної обробки композитів на основі ПТФЕ являє собою тепловий процес впливу на матеріал, який починається з моменту сушіння вихідного матеріалу і закінчується охолодженням термічно обробленого виробу [9].

Основним видом теплового впливу на ПТФЕ і його композиції є спікання, яке полягає у нагріванні заготовок до температури 633 – 653 К, витримці при цій температурі (протягом 1 години на 1 мм товщини) і швидкому охолодженні заготовок в інтервалі температур від 600 до 623 К [7, 9].

Тривалість витримки матеріалу при гартуванні істотно впливає на властивості готових виробів. Це обумовлено зміною в структурі полімеру конфігурації макромолекул і збільшенням числа прямолинійних ділянок, які при охолодженні ПТФЕ стають центрами кристалізації.

Таким чином, технологічні режими термічної обробки визначають ступінь кристалізації і, як наслідок, показники фізико-механічних властивостей матеріалу. Ступінь кристалічності спеченого ПТФЕ коливається від 50 до 70 % і залежить як від молекулярної маси, так і від швидкості охолодження заготовок. Більшість механічних властивостей ПТФЕ зі збільшенням ступеня кристалічності погіршуються [7-9].

В основу досліджень поставлене завдання збільшення міцності при розриві та зносостійкості композитного матеріалу на основі ПТФЕ, армованого ВВ, шляхом варіації режиму спікання.

Поставлене завдання досягається тим, що спікання композитного матеріалу проводять в режимі каскадної термічної обробки з урахуванням часу фазових переходів і критичних точок таких переходів

композитного матеріалу при цьому (рис. 11) [36].

В процесі спікання матеріалу заготовки на стадії сплавлення часток полімеру і вуглецевоволокнистого наповнювача в композиті закладаються хімічні, фізико-механічні, фізико-хімічні і електричні властивості майбутнього виробу. Після каскадного режиму термічного впливу на композит при спіканні, що включає поєднання нагрівання з різними швидкостями і витримки різної тривалості з повільним охолодженням, проходить позмінна почергова переорієнтація і стабілізація його структури на молекулярному рівні. При цьому відбувається орієнтація фрагментів макромолекул, що дозволяє сформувати більш однорідну надмолекулярну структуру і стабільні властивості композиту по всьому об'єму. В результаті цього міцнісні характеристики та зносостійкість композиту підвищуються.

Каскадний спосіб спікання ПТФЕ-композиту з почасовою витримкою на кожній із сходин каскаду дозволяє зняти некомпенсовані напруження від формування та забезпечити повне протікання структурних перетворень в об'ємі композиту при переході через характерні точки температур фазових перетворень, що попереджує порушення цілісності композиту при охолодженні (розтріскування) та формування потрібного співвідношення фаз полімерної матриці. Все це дозволяє сформувати структуру ПТФЕ-композиту з ВВ з високою гомогенністю за об'ємом і стабільними властивостями композиту. Як результат, характеристики міцності та зносостійкості композита суттєво підвищуються (на 25 і 50 % відповідно [37]) та він може рекомендуватися для виготовлення конструкційних матеріалів загального та антифрикційного призначення, здатних працювати при високих температурах, а також в хімічно активних середовищах.

Висновки

В роботі проаналізований та систематизований досвід значної кількості як теоретичних, так і практичних робіт з технології створення ПТФЕ-композитів, накопичений багатьма ведучими

спеціалістами у цій галузі та авторами.

Особливістю роботи є те, що ПТФЕ-композити, армовані ВВ, розглядаються як складні об'єкти з властивостями, притаманними триботехнічному матеріалознавству композитних матеріалів. Саме складність структури таких об'єктів забезпечує їх споживчі якості за рахунок багатьох факторів, які впливають на значне покращення фізико-механічних характеристик.

В результаті досліджень визначено режими роботи технологічного обладнання, після обробки на яких ПТФЕ-композити має підвищені, порівняно з базовим, експлуатаційні властивості та може бути використані для промислового втілення з найбільшою ефективністю:

1. 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.

2. Найбільш ефективною виявилася термовакуумна технологія модифікації вуглецевого волокна, яка дозволяє на 18 – 22 % підвищити міцність ПТФЕ-композиту та на 20 – 25 % його зносостійкість.

3. При виготовленні ПТФЕ-композиції з ВВ за двостадійним режимом, у порівнянні з контрольним, рівень міцнісних характеристик вуглепластику

зростає на 45 %, а зносостійкість – на 80 %.

4. Знайдені оптимальні режими пресування заготовки, які забезпечують стійку взаємодію фаз ПТФЕ-матриці з ВВ з мінімальним вологопоглинанням (меншим на 15 - 20 % порівняно з аналогом) і високими показниками експлуатаційних властивостей (міцність при стиску вище аналога на 15 - 25 %, а зносостійкість на 40 - 45%).

5. Каскадний спосіб спікання ПТФЕ-композиту дозволив отримати ПКМ, що характеризується підвищеними значеннями міцності та зносостійкості (на 25 і 50 % відповідно) порівняно з аналогом.

Берладір Х.В. - молодший науковий співробітник кафедри прикладного матеріалознавства та технології конструкційних матеріалів;

Будник О.А. - кандидат технічних наук, доцент, доцент кафедри неорганічної хімії;

Свідерський В.А. - доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри хімічної технології композиційних матеріалів;

Руденко П.В. – асистент кафедри прикладного матеріалознавства та технології конструкційних матеріалів;

Дядюра К.О. - доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри прикладного матеріалознавства та технології конструкційних матеріалів..

- [1] Handbook of engineering polymeric materials / edited by Nicholas P. Cheremisinoff (Marcel Dekker Inc., New York, 1997).
- [2] Handbook of fluoropolymer science and technology / edited by D.W. Smith, S.T. Iacono, S.S. Iyer (John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, 2014).
- [3] J.G. Drobny, Technology of fluoropolymers (CRC Press, New York, 2009).
- [4] S. Thomas, J. Kuruvilla, S.K. Malhotra, Ko. Goda, M.S. Sreekala, Polymer Composites. Volume 1: Macro - and Microcomposites (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2012).
- [5] I.V. Kragel'skij, M.N. Dobychin, V.S. Kambalov, Osnovy raschetov na trenie i iznos (Mashinostroenie, Moskva, 1977).
- [6] Ju.P. Adler, E.V. Markova, Ju.V. Granovskij, Planirovanie jeksperimenta pri poiske optimal'nyh uslovij (Nauka, Moskva, 1976).
- [7] Ju.K. Mashkov, Z.N. Ovchar, V.I. Surikov, L.F. Kalistratova, Kompozicionnye materialy na osnove politetraftorjetilena. Strukturnaja modifikacija (Mashinostroenie, Moskva, 2005).
- [8] G.A. Sirenko, Antifrikcionnye karboplastiki (Tehnika, Kiev, 1985).
- [9] A.K. Pugachev, O.A. Rosljakov, Pererabotka ftoroplastov v izdelija (Himija, Leningrad, 1987).
- [10] A.A. Skaskevich, V.A. Struk, O.V. Holodilov, Materialy, tehnologii, instrumenty 5(2), 47 (2000).
- [11] Tribohimicheskie tehnologii funkcional'nyh kompozicionnyh materialov / pod red. V.A. Struka, F.G. Lovshenko (GGAU, Grodno, 2007).
- [12] Dzh. Mjenson, L. Sperling, Polimernye smesi i kompozity / pod red. Ju.K. Godovskogo (Himija, Moskva, 1979).
- [13] Ju.S. Lipatov, Fizicheskaja himija polimerov (Himija, Moskva, 1977).
- [14] O.A. Budnik, V.A. Sviderskij, K.V. Berladir, A.F. Budnik, P.V. Rudenko, Nauchno-teoreticheskij zhurnal «Vestnik BGTU im. V.G. Shuhova» 5, 10 (2014).
- [15] V.M. Buznik, V.M. Fomin, A.P. Alhimov, Metallpolimernye nanokompozity (poluchenie, svojstva, primenenie) (Izd-vo SO RAN, Novosibirsk, 2005).
- [16] A.A. Ohlopkova, A.V. Vinogradov, L.S. Pinchuk, Plastiki, napolnennye ul'tradispersnymi neorganicheskimy soedinenijami (IMMS NANB, Gomel', 1999).
- [17] O.A. Budnik, V.A. Sviderskij, A.F. Budnik, K.V. Berladir, P.V. Rudenko, Chem. Petrol. Eng. 52(1), 63 (2016).
- [18] Tehnicheskie uslovija TU 301-05-16-89. Zagotovki iz ftoroplastovoj kompozicii. - Perm', 1989.

- [19] Ju.A. Panshin, S.G. Malkevich, C.S. Dunaevskaja, Ftoroplasty (Himija, Leningrad, 1978).
- [20] O.A. Budnik, A.F. Budnik, P.V. Rudenko, V.A. Sviderskiy, K.V. Berladir, *Funct. Mater.* 22(4), 499 (2015).
- [21] V.A. Shelestova, O.R. Yurkevich, P.N. Grakovich, *Polym. Sci. Ser. B*, 44(3-4), 94 (2002).
- [22] A.F. Budnik, H.V. Berladir, P.V. Rudenko, V.A. Sviders'kij, Patent 101976 U Ukraïna, MPK C08J5/04, opubl. 12.10.2015, *Bjul.* № 19 (2015).
- [23] L.R. Vishnjakov, A.V. Maznaja, T.V. Tamila, L.N. Pereselenceva, *Poroshkovaja metallurgija* 7/8, 3 (2008).
- [24] A.I. Burja, N.T. Arlamova, S.P. Suchilina-Sokolenko, *Kompozicijni polimerni materiali* 24(1), 24 (2002).
- [25] D.O. Chervakov, P.I. Bashtanik, M.V. Burmistr, *Voprosy himii i himicheskoy tehnologii* 3,100 (2009).
- [26] O.A. Novikova, V.P. Sergeev, V.F. Litvinov, *Plasticheskie Massy* 11, 37 (1980).
- [27] O.A. Budnik, M.V. Burmistr, *Issues of Chemistry and Chemical Technology*, 4, 80 (2009).
- [28] V.A. Shelestova, P.N. Grakovich, S.G. Danchenko, V.A. Smirnov, *Chem. Petrol. Eng.* 42(11), 663 (2006).
- [29] G.A. Sirenko, A.F. Budnik, A.s. 1736171 (SSSR), MKI S08j5/16; S08L27/18/ (Ukraine), opubl. 22.01.92 (1992).
- [30] A.F. Budnik, O.A. Budnik, P.V. Rudenko, M.V. Burmistr, A.A. Il'nih, V.B. Juskaev, O.A. Tomas, Patent 40960 Ukraïna, MPK S08L27/00, opubl. 27.04.2009, *Bjul.* № 8 (2009).
- [31] V.U. Novikov, L.P. Kobec, I.S. Deev, *Plasticheskie massy* 2, 15 (2004).
- [32] O.A. Budnik, A.F. Budnik, M.V. Burmistr, P.V. Rudenko, A.A. Il'nih, Patent 40282 Ukraïna, MPK S08J5/16, opubl. 25.03.2009, *Bjul.* № 6 (2009).
- [33] O.A. Budnik, M.V. Burmistr, *Vostochno-evropejskij zhurnal peredovyh tehnologij* 4/10(40), 4 (2009).
- [34] A.F. Budnik, P.V. Rudenko, O.A. Budnik, M.V. Burmistr, A.A. Il'nih, V.B. Juskaev, A.O. Tomas, Patent № 41868 U Ukraïna, MPK S08L27/18, opubl. 10.06.2009, *Bjul.* № 11 (2009).
- [35] A.F. Budnik, A.A. Tomas, P.V. Rudenko, O.A. Budnik, A.A. Il'nih, *Vostochno-evropejskij zhurnal peredovyh tehnologij* 4/6(34), 24 (2008).
- [36] A.F. Budnik, A.A. Il'nih, P.V. Rudenko, O.A. Budnik, M.V. Burmistr, V.B. Juskaev, A.O. Tomas, Patent № 42870 U Ukraïna, MPK S08L27/18, opubl. 27.07.2009, *Bjul.* № 14 (2009).
- [37] A.A. Tomas, A.F. Budnik, *Kompressornaja tehnika i pnevmatika* 4, 10 (2013).

K.V. Berladir¹, O.A. Budnik², V.A. Sviderskiy³, P.V. Rudenko¹, K.O. Dyadyura¹

Features of Technology for Obtaining Polymer Composite Materials Based on Polytetrafluoroethylene (Review)

¹Sumy State University, str. Rimsky-Korsakov, 2, Sumy, 40007, Ukraine,
e-mail: kr.berladir@pmtkm.sumdu.edu.ua

²Belgorod State Technological University of V. Shukhov, str. Kostyukova, 46, Belgorod, 308012, Russian Federation

³National Technical University of Ukraine «Kyiv Polytechnic Institute», Prospekt Pobedy, 37, Kyiv, 03056, Ukraine

The experience of many theoretical and practical works concerning the technology of PTFE-composites formation has been analyzed and systematized. The peculiarity of the work consists in the fact that PTFE-composites reinforced by carbon fibers are considered to be complex objects with properties characteristic to tribotechnical material science of composite materials. The structure complexity of such objects provides their consumer properties due to many factors, which influence the significant increase of physicomaterial characteristics. The research results defined operation regimes of process equipment: after the processing PTFE-composites have increased operation properties in comparison with basic and can be most effectively used for industrial implementation.

Keywords: polytetrafluoroethylene, polymer composite, technology, mechanical activation, mixing, pressing, sintering, structure, properties.