

DOI: 10.32864/polymmattech-2019-5-3-37-41

УДК 620.17.051:620.172.2

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ПРЕДЕЛА ТЕКУЧЕСТИ АРМИРОВАННОГО УГЛЕРОДНЫМИ ВОЛОКНАМИ СОПОЛИМЕРА ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА С ГЕКСАФТОРПРОПИЛЕНОМ

В. П. СЕЛЬКИН¹⁺, С. В. КОПЫЛОВ², И. С. ШИЛЬКО¹

¹Институт механики металлополимерных систем имени В. А. Белого НАН Беларуси, ул. Кирова, 32а, 246050, г. Гомель, Беларусь

²Московский политехнический университет, ул. Б. Семеновская, 38, 107023, г. Москва, Россия

Установлено, на примере сополимера тетрафторэтилена с гексафторпропиленом, что при наполнении фторсодержащих полимеров углеродными волокнами одним из основных факторов, влияющих на механические характеристики получаемых композитов в области максимальных температур их эксплуатации, является длина волокон. При этом чем больше значение длины волокон, тем выше предел текучести. Однако увеличение их длины приводит к падению такой характеристики композита, как относительное удлинение при разрыве. Также экспериментально показано, что существенное влияние на механические характеристики композитов оказывает и степень карбонизации волокон.

Разработана оснастка для испытания пленочных и листовых полимерных композиционных материалов на растяжение при высоких температурах на стандартных испытательных машинах серии «SHIMADZU Autograph AGS-X», которая позволяет значительно ускорить процесс испытания, по сравнению с оборудованием, снабженным нагревательными печами. Оснастка представляет собой специальное приспособление, которое генерирует направленный поток инфракрасного излучения при помощи снабженного рефлектором керамического нагревателя. Регулирование и контроль температуры осуществляется при помощи специальных датчиков температуры, выполненных из того же материала что и испытываемый. Это позволяет устранить погрешность регистрации температуры, вызванную изменением теплопоглощающей способности композитов при введении различных наполнителей.

Ключевые слова: фторполимеры, углеродное волокно, механические характеристики, испытание на растяжение при высокой температуре, относительное удлинение, сополимер тетрафторэтилена с гексафторпропиленом, высокотемпературный предел текучести.

INVESTIGATION OF HIGH-TEMPERATURE YIELD STRESS CARBON-FIBER-REINFORCED COPOLYMER OF HEXAFLUOROPROPYLENE AND TETRAFLUOROETHYLENE

V. P. SELKIN¹⁺, S. V. KOPYLOV², I. S. SHILKO¹

¹V. A. Belyi Metal-Polymer Research Institute of National Academy of Sciences of Belarus, Kirov St., 32a, 246050, Gomel, Belarus

²Moscow Polytechnic University, Bolshaya Semyonovskaya St., 38, 107023, Moscow, Russia

It was established, on the example of a copolymer of hexafluoropropylene and tetrafluoroethylene, that when filling fluorine-containing polymers with carbon fibers, one of the main factors affecting the mechanical characteristics of the resulting composites in the area of maximum temperatures for their operation is the

⁺ Автор, с которым следует вести переписку. E-mail: selkin_v@mail.ru

length of the fibers. In this case, the greater the value of the length of the fibers, the higher the yield stress. However, an increase in their length leads to a drop in such a characteristic of the composite as the relative elongation at break. It was also experimentally shown that the degree of carbonization of the fibers has a significant effect on the mechanical characteristics of the composites. Equipment has been developed for the testing of film and sheet polymer composites under tension at high temperatures on standard testing machines SHIMADZU Autograph AGS-X series. The tooling allows to speed up the test process considerably in comparison with the equipment equipped with heating furnaces. The equipment is a special device generated a directing flow of infrared radiation by means of a ceramic heater equipped with a reflector. Temperature regulation and control is carried out by means of special temperature sensors made of the same material as the test sample. It allows to eliminate error of temperature registration caused by change of heat-absorbing ability of composites at introduction of various fillers.

Keywords: fluoropolymers, carbon fiber, mechanical characteristics, tension test at high temperature, elongation, copolymer of hexafluoropropylene and tetrafluoroethylene, high-temperature yield stress.

Введение

В настоящее время одним из направлений развития полимерных технологий является разработка полимерных композиционных материалов различного назначения, в частности фторопластов, армированных углеродными волокнами [1]. Причем наблюдается тенденция широкого использования плавких фторполимеров как более технологичных [2]. Использование углеродных волокон в качестве наполнителя позволяет многократно повышать износостойкость данных материалов [3, 4], одновременно повышая их прочностные характеристики, особенно в области максимальных температур эксплуатации. Например, прочность при растяжении композита *Solef 8808/0902*, разработанного компанией «Solvey S. A.» (Бельгия) на основе поливинилиденфторида, армированного углеродными волокнами, согласно данным производителя достигает 100 МПа при 23 °С и 20 МПа при 150 °С. Композиты *Fluon ETFE* марок *CB-8015X* и *CF-5020-X* на основе наполненного углеродными волокнами сополимера тетрафторэтилена с этиленом, выпускаемые другим мировым лидером производства фторполимеров «AGC Chemicals» (Япония) сохраняют высокие механические характеристики в диапазоне температур до плюс 180 °С. «RTP Company» (США) поставляет на рынок наполненный углеродными волокнами композит *RTP 3583* на основе сополимера тетрафторэтилена с гексафторпропиленом (ФЭП), который может длительно эксплуатироваться при температурах до 200 °С. Однако вопрос зависимости механических свойств данных композитов от характеристик используемых при их наполнении углеродными волокнами в литературе освещен недостаточно. В частности, в работе [5] при сравнении условного предела текучести при температуре 200 °С ФЭП, армированного углеродными волокнами различных производителей, сделан вывод, что основными факторами, влияющими на предел текучести получаемых композитов при максимальной температуре их эксплуатации, являются длина волокон и степень их графитизации. Однако зависимостей предела текучести от характеристик волокон и подтверждающих экспериментов не приведено.

В то же время при изучении механических свойств полимерных композитов при высоких температурах имеются определенные трудности. Лидирующие позиции в мире в области производства оборудования для проведения механических испытаний занимает компания «Shimadzu Corporation» (Япония), в частности, наиболее широко применяются их универсальные испытательные машины серии «Autograph AGS-X» [6]. Для испытания материалов при высоких температурах машины комплектуются нагревательными печами. Однако их использование значительно увеличивает время проведения экспериментов из-за длительности выхода на заданную температуру после смены образцов. В то же время замена печей инфракрасными нагревателями позволяет в ряде случаев, например, при растяжении полимерных пленок, значительно ускорить процесс испытания.

Цель работы — исследование, на примере ФЭП, зависимости предела текучести при растяжении в области максимальных температур эксплуатации композитов типа «плавкий фторсодержащий полимер + углеродное волокно» от длины и степени графитизации волокон. Для достижения поставленной цели дополнительно решали техническую задачу — разработка оснастки с использованием инфракрасных керамических нагревателей для испытания пленочных и листовых полимерных композиционных материалов на растяжение при высоких температурах на испытательной машине «SHIMADZU Autograph AGS-X».

Материалы и методы исследования

Объектом исследования является фторопласт-4МБ марки П ТУ 301-05-73-90. Полимер армировали путем наполнения его 15 мас.% углеродных волокон, которые получали на молотковой мельнице из углеродной ткани марок ЛО-1-12Н с содержанием углерода 91–94% и ЛО-1-19Н с содержанием углерода 97–99%. Содержание углерода приведено по данным производителя ткани (ОАО «СветлогорскХимволокно», Беларусь). Волокна разделяли по их длине на фракции (<50 мкм, 50–140 мкм, 140–200 мкм, 200–400 мкм и >400 мкм) на лабораторной гравитационно-просеивающей установке «Siebtechnik ASM 200» («Siebtechnik GMBH», Герма-

ния). Среднее значение длины волокон во фракциях определяли путем количественного анализа цифрового изображения, полученного на растровом электронном микроскопе «VEGA II LSH» («Tescan», Чехия). За нулевое значение длины волокон принимали результаты растяжения ФЭП с волокнами нулевой длины принимали результаты растяжения ФЭП без наполнителя. Образцы получали методом прессования при температуре 300–310 °С и давлении 20 МПа. Размеры образцов: 100×10×0,5 мм.

Физико-механические характеристики определяли методом растяжения по ГОСТ 14236 при максимальной рабочей температуре эксплуатации ФЭП. Скорость растяжения 1 мм/мин, температура нагрева образцов 200±2 °С.

Для решения задачи нагрева образцов до температуры 200 °С испытательную машину «SHIMADZU Autograph AGS-1 kNX» снабдили специальным приспособлением, которое генерирует направленный поток инфракрасного излучения при помощи снабженного рефлектором керамического нагревателя «ECS-1» («Elcer», Польша) с номинальной мощностью 650 Вт (рис. 1). Для устранения влияния на равномерность температуры по длине испытываемых образцов конвекционной составляющей сверху и снизу рефлектора установили дополнительные теплоотражающие экраны, препятствующие движению потока воздуха (рис. 2). С целью ускорения процесса исследования образцы закрепляли не непосредственно в зажимах машины, а в промежуточных держателях, выполненных из материала с низкой теплопроводностью. Данное решение при наличии нескольких комплектов держателей позволяет осуществлять быструю смену образцов при поддержании постоянного режима работы нагревателя. Регулирование и контроль температуры осуществляли измерителем-регулятором «Сосна-003М» (НП ООО «Энергоприбор», Беларусь), снабженным датчиком температуры (рис. 2), представляющим собой термопару, горячий спай которой помещен в идентичном испытываемом контрольном образце. Нахождение горячего спаива в специальном образце-датчике, выполненном из того же материала что и испытываемый, позволило устранить погрешность регистрации температуры, вызванную изменением теплопоглощающей способности композитов при введении различных наполнителей.

Результаты и их обсуждение

Установлено, что наполнение углеродными волокнами ФЭП приводит к существенному (до 8 раз в зависимости от длины и степени карбонизации волокна) увеличению напряжения на начальном участке его растяжения и росту условного предела текучести материала, нагретого до температуры 200 °С. При этом на примере волокон, имеющих различное содержанием углерода (полученных из тканей ЛО-1-12Н и ЛО-1-19Н), показано, что

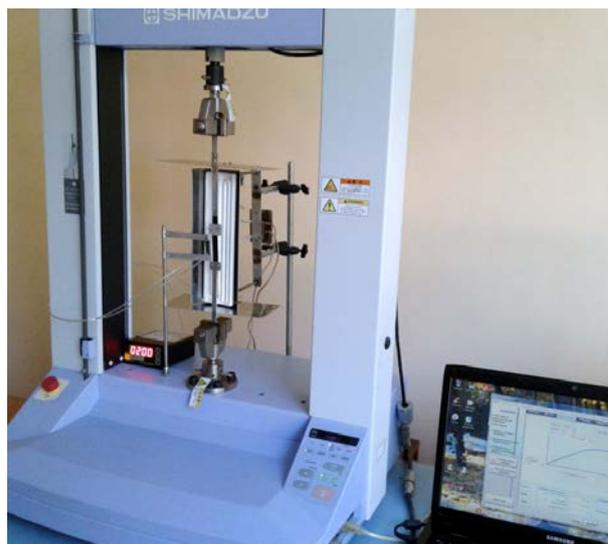


Рисунок 1 — Испытательная машина «SHIMADZU Autograph AGS-1kNX», снабженная керамическим ИК-излучателем
Fig. 1 — “SHIMADZU Autograph AGS-1kNX” tensile tester, equipped with ceramic IR emitter



Рисунок 2 — Приспособление для испытания полимерных композитов на растяжение при высоких температурах: 1 – керамический ИК-излучатель с отражающими экранами; 2 – образец; 3 – держатели образца из материала с низкой теплопроводностью; 4 – датчик температуры
Fig. 2 — Device for testing polymer composites in tension at high temperatures: 1 – ceramic IR emitter with reflective screens; 2 – sample; 3 – holders of the sample from the material with low thermal conductivity; 4 – temperature sensor

чем больше среднечисловое значение длины волокон наполнителя, тем выше напряжение растяжения и соответственно предел текучести композита (рис. 3). Особенно значительно эта зависимость проявляется при увеличении длины волокон в диапазоне до 200 мкм.

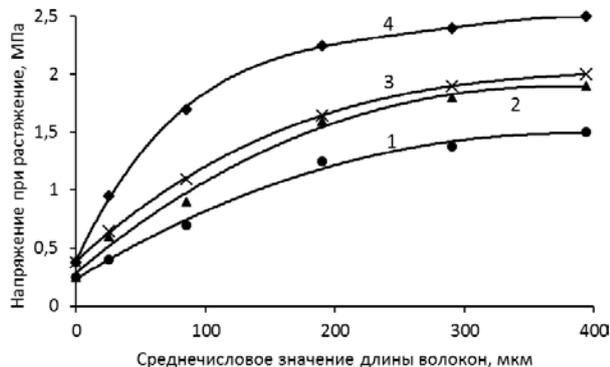


Рисунок 3 — Зависимость напряжения при растяжении ФЭП, армированного углеродными волокнами, до относительного удлинения 1% (1, 2) и 2% (3, 4) от среднечислового значения длины волокон, полученных из ткани марки ЛО-1-12Н (1, 3) и ЛО-1-19Н (2, 4)

Fig. 3 — The dependence of the tensile stress of the carbon-fiber-reinforced FEP at a relative elongation of 1% (1, 2) and 2% (3, 4) on the average length of the carbon fiber LO-1-12N (1, 3) and of the carbon fiber LO-1-19N (2, 4)

В то же время с ростом длины волокон уменьшается величина относительного удлинения при разрыве получаемого композита. Так, если данная характеристика ФЭП без наполнителя при 200 °С составляла не менее 200%, то для образцов композита с углеродными волокнами длиной 50–140 мкм она снизилась до 8–9% (ЛО-1-12Н) и даже 5% (ЛО-1-19Н), а с волокнами длиной более 200 мкм до значений близких 2%.

При сравнении показанных на рис. 3 зависимостей 1, 2 и 3, 4 установлено, что напряжения при растяжении ФЭП, армированного волокнами одинаковой длины, но с разной степенью карбонизации, существенно отличаются. Для составов с волокнами, имеющими более высокое содержание углерода, оно больше примерно в 1,5 раза. Для подтверждения влияния степени карбонизации на механические характеристики композитов типа «пластичный фторсодержащий полимер + углеродное волокно» провели эксперимент с наполнением ФЭП волокнами, полученными из подвергнутой дополнительной термической обработке ткани ЛО-1-12Н. Для этого ткань кратковременно помещали в струю высокотемпературной плазмы (температура у сопла 6000–8000 °С) плазматрона «Мультиплаз-3500» (ОАО «Мультиплаз», Россия). Время воздействия и расстояние от сопла подбирали из расчета достижения максимальной температуры нагрева ткани, исключающей возгорание материала. Сравнение зависимостей напряжения при растяжении от удлинения при температуре 200 °С композита ФЭП с углеродными волокнами, обработанными и не обработанными плазмой, приведено на рис. 4. Из зависимостей видно, что после

высокотемпературной обработки в струе плазмы условный предел текучести композита «ФЭП + углеродное волокно из ткани ЛО-1-12Н» при одинаковой длине волокон превысил показатели для композита «ФЭП + углеродное волокно из ткани ЛО-1-19Н» (рис. 4). Данный результат можно объяснить увеличением содержания углерода в волокнах до значений не менее, чем в волокнах ткани ЛО-1-19Н. Таким образом, эксперимент подтверждает вывод, что увеличение степени карбонизации приводит к росту предела текучести композитов «фторполимер + углеродное волокно» в области высоких температур эксплуатации.

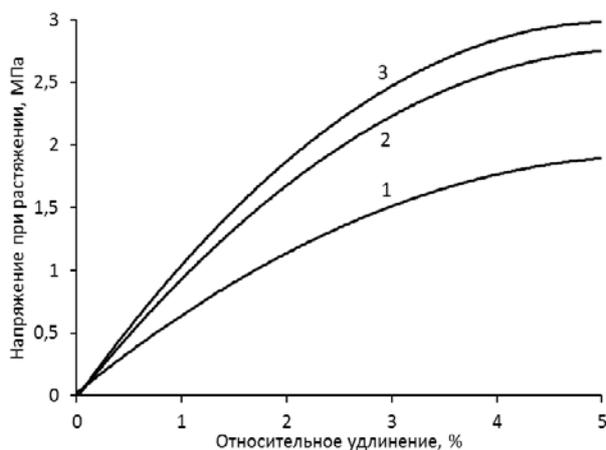


Рисунок 4 — Зависимость напряжения при растяжении от относительного удлинения композита ФЭП с углеродными волокнами (длина волокна 50–140 мкм): 1 – ЛО-1-12Н; 2 – ЛО-1-19Н; 3 – ЛО-1-12Н, обработанные высокотемпературной плазмой
Fig. 4 — The dependence of the tensile stress on the elongation of the FEP composite with carbon fibers (fiber length 50–140 μm): 1 – LO-1-12N; 2 – LO-1-19N; 3 – LO-1-12N treated with high-temperature plasma

Выводы

Показано, что при наполнении фторсодержащих полимеров, в частности ФЭП, углеродными волокнами одним из основных факторов, влияющих на предел текучести при растяжении получаемых композитов в области максимальных температур их эксплуатации, является длина волокон. При этом чем больше значение длины волокон, тем выше предел текучести. Однако, увеличение их длины приводит к падению такой характеристики композита, как относительное удлинение при разрыве. Также экспериментально показано, что существенное влияние на механические характеристики композитов оказывает и степень карбонизации волокон.

Благодарности

Авторы выражают благодарность Стерехову Олегу Семеновичу за работу по изготовлению оснастки для испытания полимерных композитов на испытательной машине «SHIMADZU Autograph AGS-1 kNX».

Обозначения

ФЭП — сополимер тетрафторэтилена с гексафторпропиленом.

Tester. [Электронный ресурс]. URL: <https://www.shimadzu.com/an/test/universal/ags-x/ags-x.html> (дата обращения: 20.05.2019).

Литература

1. Beider E. Ya., Donskoi A. A., Zhelezina G. F., Kondrashov E. K., Sytyi Y. V., Surnin E. G. An experience of using fluoropolymer materials in aviation engineering // *Russ. J. Gen. Chem.*, 2009, vol. 79, no. 3, pp. 548–564.
2. Ebnesajjad Sina. *Fluoroplastics, Volume 2. Melt processible fluoropolymers: the definitive user's guide and data book*. Amsterdam [et al.]: Elsevier, 2015. 766 p.
3. Selkin V. P., Makarenko A. V., Kopylov S. V. The Effect of the Carbon-Fiber Reinforcement of Thermoplastic Fluoropolymers on Their Wear under Heavy Loads // *Journal of Friction and Wear*, 2018, vol. 39, no. 2, pp. 99–102. doi.org/10.3103/S1068366618020150
4. Selkin V. P., Kopylov S. V. Improving the Wear Resistance of Carbon Fiber Reinforced Polyvinylidene Fluoride by the Method of Radiation Modification. *Journal of Friction and Wear*, 2019, vol. 40, no. 2, pp. 116–119. doi.org/10.3103/S1068366619020119
5. Selkin V. P., Kopylov S. V., Uporova A. V., Shilko I. S. The influence of reinforcement by carbon fibers of fluorethylene propylene on its fluidity at maximum operating temperatures // *Proceedings of the All-Russian scientific-practical conference «Science–Society–Technology–2019»*. Moscow, 2019, pp. 237–240.
6. Shimadzu. AGS-X Series, Precision Universal / Tensile

References

1. Beider E. Ya., Donskoi A. A., Zhelezina G. F., Kondrashov E. K., Sytyi Y.V., and Surnin E.G. An experience of using fluoropolymer materials in aviation engineering. *Russ. J. Gen. Chem.*, 2009, vol. 79, no. 3, pp. 548–564.
2. Ebnesajjad Sina. *Fluoroplastics, Volume 2. Melt processible fluoropolymers*. Amsterdam [et al.]: Elsevier, 2015. 766 p.
3. Selkin V. P., Makarenko A. V., Kopylov S. V. The Effect of the Carbon-Fiber Reinforcement of Thermoplastic Fluoropolymers on Their Wear under Heavy Loads. *Journal of Friction and Wear*, 2018, vol. 39, no. 2, pp. 99–102. doi.org/10.3103/S1068366618020150
4. Selkin V. P., Kopylov S. V. Improving the Wear Resistance of Carbon Fiber Reinforced Polyvinylidene Fluoride by the Method of Radiation Modification. *Journal of Friction and Wear*, 2019, vol. 40, no. 2, pp. 116–119. doi.org/10.3103/S1068366619020119
5. Selkin V. P., Kopylov S. V., Uporova A. V., Shilko I. S. The influence of reinforcement by carbon fibers of fluorethylene propylene on its fluidity at maximum operating temperatures. *Proceedings of the All-Russian scientific-practical conference «Science–Society–Technology–2019»*. Moscow, 2019, pp. 237–240.
6. Shimadzu. AGS-X Series, Precision Universal / Tensile Tester. Available at: <https://www.shimadzu.com/an/test/universal/ags-x/ags-x.html> (accessed 20.05.2019).

Поступила в редакцию 29.05.2019

© В. П. Селькин, С. В. Копылов, И. С. Шилько, 2019