

DOI: 10.32864/polymmattech-2019-5-3-64-68

УДК 678.743.41:678.046.76

## ВЛИЯНИЕ АНИЗОТРОПИИ ФТОРОПЛАСТОВЫХ КОМПОЗИТОВ И КОНЦЕНТРАЦИИ НАПОЛНИТЕЛЯ НА КОЭФФИЦИЕНТ ЛИНЕЙНОГО ТЕПЛООВОГО РАСШИРЕНИЯ

В. А. ШЕЛЕСТОВА<sup>+</sup>, И. В. КОВАЛЬ, А. Л. БАШЛАКОВА

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

*В работе изучено влияния содержания измельченных углеродных волокон на коэффициент линейного теплового расширения (КЛТР) фторопластовых композитов. Температурные зависимости КЛТР композитов имеют характерный вид, отличающийся резким подъемом КЛТР в области фазовых переходов (19–30 °С), соответствующих перестройке кристаллической решетки. Проявляется анизотропия теплового расширения: значения КЛТР для образцов, взятых вдоль и поперек направления прессования, отличаются в 1,5–3 раза. Вдоль направления прессования зависимость КЛТР от концентрации углеродных волокон имеет экстремальный характер. При небольших степенях наполнения (до 7 мас.%) КЛТР растет, затем снижается более резко, чем по аддитивной зависимости. Для образцов, взятых поперек направления прессования, характерно непрерывное снижение КЛТР с увеличением концентрацией УВ. Анизотропия КЛТР возникает из-за преимущественной ориентации углеродных волокон поперек направления прессования. Обнаружено, что разница в КЛТР вдоль/поперек тем больше, чем ниже плотность и прочностные свойства композита, которые зависят от пористости и дефектности. В зависимости от технологических особенностей получения композита его КЛТР может изменяться в 2–5 раз.*

**Ключевые слова:** фторопластовый композит, углеродное волокно, коэффициент линейного теплового расширения, фторполимерное покрытие, анизотропия.

## EFFECT OF THE ANISOTROPY OF FLUOROPLASTIC COMPOSITES AND THE FILLER CONCENTRATION ON THE COEFFICIENT OF LINEAR THERMAL EXPANSION

V. A. SHELESTOVA<sup>+</sup>, I. V. KOVAL, A. L. BASHLAKOVA

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

*The effect of the content of crushed carbon fibers on the coefficient of linear thermal expansion (CLTE) of fluoroplastic composites was studied in the paper. The temperature dependences of the composites CLTE have a special form, characterized by a sharp rise in the CLTE in the region of the phase transitions (19–30 °C), corresponding to the restructuring of the crystal lattice. The anisotropy of the composites is occurs. The CLTE values of samples cut along and across the pressing direction are significantly different (1.5–3 times). The dependence of CLTE on the concentration of carbon fibers of the samples along the pressing direction is extreme. CLTE with small degrees of filling (up to 7 wt.%) increases, then decreases more sharply than according to the simple mixture rule. A continuous decrease in CLTE with an increase in the proportion of carbon fibers is characteristic for samples across the pressing direction. Anisotropy of composites arises due to the preferential orientation of carbon fibers across the pressing direction. It was found the difference in CLTE along / across is the greater, the lower the density and strength properties of the compo-*

<sup>+</sup>Автор, с которым следует вести переписку. E-mail: sheles\_v@mail.ru

site, which depend on porosity and defectiveness. CLTE of composite may vary by 2–5 times depending on the its technological features.

**Keywords:** fluoroplastic composites, carbon fibers, coefficient of linear thermal expansion, pressing direction, fluoropolymer coating, anisotropy.

## Введение

Фторопластовые композиты с углеродными волокнами (УВ) широко применяют в подвижных уплотнениях компрессорного и насосного оборудования. Они сочетают в себе исключительную химическую стойкость, высокую термостойкость, низкий коэффициент трения. Недостатками их являются ползучесть под нагрузкой и высокий коэффициент линейного теплового расширения (КЛТП). Причем коэффициент расширения имеет сложную зависимость от температуры, резко увеличиваясь в области фазовых переходов, соответствующих перестройке кристаллической решетки (19–30 °С) [1, 2]. Эта область температур соответствует температурам, при которых, как правило, происходит изготовление деталей из фторопластовых композитов, что приводит зачастую к ошибкам при определении размеров и допусков.

В литературе недостаточно сведений о поведении фторопластовых композитов при тепловом расширении, что предопределяет необходимость изучения этого вопроса.

**Цель работы** — изучение влияния содержания измельченных углеродных волокон и особенностей технологии на коэффициент линейного теплового расширения фторопластовых композитов.

## Материалы и методы исследования

В качестве объектов исследований использовали композиты на основе Ф-4 марки ПН 90 по ГОСТ 10007 и измельченных УВ марки БЕЛУМ по ТУ ВУ 400084698.177-2006 (с фторполимерным покрытием). Концентрацию УВ варьировали от 1 мас.% до 30 мас.%.

Композиты получали методом холодного прессования и последующего спекания в виде цилиндрических заготовок, из которых вытачивали исследуемые цилиндрические образцы высотой 20 мм и диаметром 5 мм вдоль и поперек направления прессования.

КЛТП определяли с помощью dilatометра «DIL 801L» («TA Instruments», Германия) в температурном интервале –10 – +250 °С со скоростью нагрева 1,7 град/мин.

## Результаты и их обсуждение

Установлено, что температурные зависимости КЛТП для образцов композитов имеют характерный вид, отличающийся резким подъемом коэффициента в области фазовых переходов (19–30 °С), соответствующих перестройке кристаллической решетки [1, 2]. Характерна также анизотропия, проявляющая-

ся в том, что значения КЛТП образцов, вырезанных из заготовки вдоль и поперек направления прессования, существенно отличаются (рис. 1).

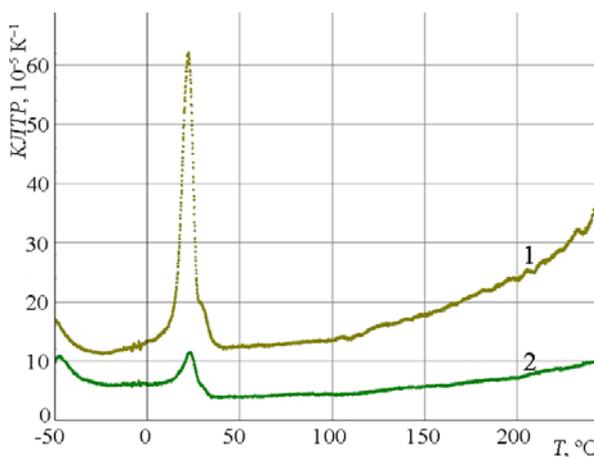


Рисунок 1 — КЛТП фторопластового композита с 17,5 мас.% УВ БЕЛУМ вдоль (1) и поперек (2) направления прессования  
Fig. 1 — CLTE of the fluoroplastic composite with 17,5 wt.% by of carbon fiber БЕЛУМ along (1) and across (2) the pressing direction

Влияние содержания наполнителя на КЛТП фторопластовых композитов оказалось отличным от традиционного представления о снижении коэффициента с введением наполнителя [3–4]. Получены температурные зависимости КЛТП для чистого ПТФЭ и композитов с возрастающей концентрацией УВ. Для сравнения выбраны значения КЛТП в интервале температур 25–100 °С и представлены на рис. 2.

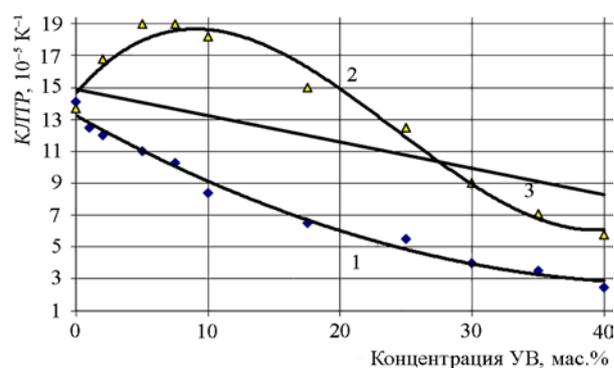


Рисунок 2 — Зависимость КЛТП в интервале температур 25–100 °С от концентрации УВ для фторопластовых композитов: 1 – поперек направления прессования; 2 – вдоль; 3 – правило смеси  
Fig. 2 — Dependence of CLTE in the temperature range of 25–100 °С on the concentration of carbon fiber for fluoroplastic composites: 1 – across the pressing direction; 2 – along; 3 – the mixture rule

Для образцов, взятых вдоль направления прессования, зависимость КЛТП от концентрации УВ имеет экстремальный характер при небольших степенях наполнения (до 7 мас.%) КЛТП растет, затем снижается более резко, чем по правилу смеси. По-

добное явление характерно для ПТФЭ с дисперсными неорганическими наполнителями, к которым отсутствует адгезия полимерной матрицы [5], когда каждая фаза расширяется независимо от другой.

*КЛТР* ( $\gamma_c$ ), согласно правилу смеси, которое выполняется тогда, когда каждая фаза расширяется независимо от другой, оценивают с помощью различных формул смешения, простейшей из которых является линейная:

$$\gamma_c = \gamma_m \varphi_m + \gamma_p \varphi_p \quad (1)$$

где  $\varphi_m$  и  $\varphi_p$  — объемные доли фаз,  $\gamma_c$ ,  $\gamma_m$ ,  $\gamma_p$  — *КЛТР* смеси, матрицы и наполнителя соответственно.

Для образцов поперек направления прессования характерно снижение *КЛТР* с увеличением концентрации УВ (рис. 2, кривая 3), что соответствует известным представлениям о влиянии наполнителя, имеющего адгезионную связь с матрицей [5].

По-видимому, причиной этих различий является анизотропия композита, возникающая при прессовании, в результате которого часть УВ, расположенных вдоль направления приложения силы, ломается или укладывается поперек. Таким образом, поперек направления прессования оказываются больше длинных УВ, а вдоль — коротких, сломанных. Короткие волокна приблизительно можно трактовать как дисперсные наполнители, и для них выполняется установленная в [5] закономерность, характерная для наполнителей без адгезии к матрице.

Более длинные поперечные УВ БЕЛУМ обладают адгезией к ПТФЭ за счет фторполимерного покрытия, что повышает их сцепление с матрицей, приводящее к снижению *КЛТР* поперек направления прессования на всем интервале изменения концентрации УВ. Недостаточная адгезия коротких УВ к ПТФЭ может объясняться негативным вкладом торцов волокон, лишенных фторполимерного покрытия, в результате чего они плохо армируют композит (имеют длину ниже критической).

Этот механизм позволяет объяснить также степень различия *КЛТР* вдоль/поперек для вариаций состава композита. Так, для чистого ПТФЭ анизотропия отсутствует, и значения *КЛТР* вдоль/поперек направления прессования совпадают, так как в нем нет УВ, которые могли бы ориентироваться при прессовании. Максимальное различие значений *КЛТР* вдоль/поперек наблюдается при содержании УВ 7–15 мас.% (рис. 3, а). Далее с увеличением концентрации УВ — начинает работать правило смеси и преобладает вклад в *КЛТР* УВ, имеющих *КЛТР* на два порядка ниже, чем фторопласт-4 (рис. 3, б).

При объяснении характера зависимостей *КЛТР* фторопластовых композитов необходимо учитывать также известные особенности их структуры, а именно, пористость, возникающую при прессовании и спекании заготовок вследствие неплавкости ПТФЭ и его низкой адгезии к наполнителям. Известно, что характер изменения теплофизических свойств полимеров зависит от наличия у них пустот молеку-

лярных размеров, т. е. свободного объема [6]. В композитах с УВ пустоты могут образоваться также по причине содержания в УВ воздуха и влаги.

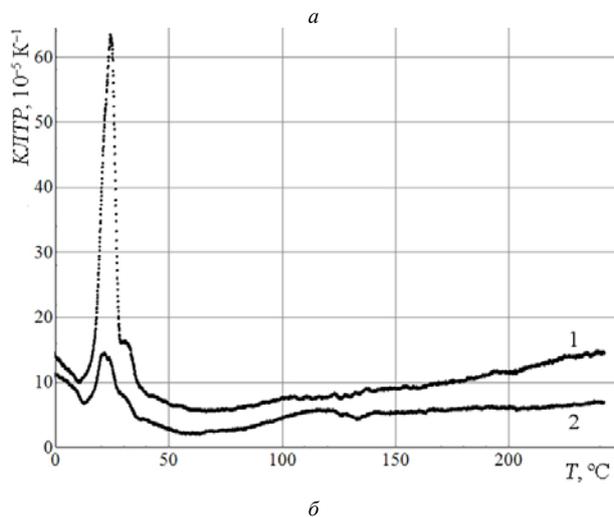
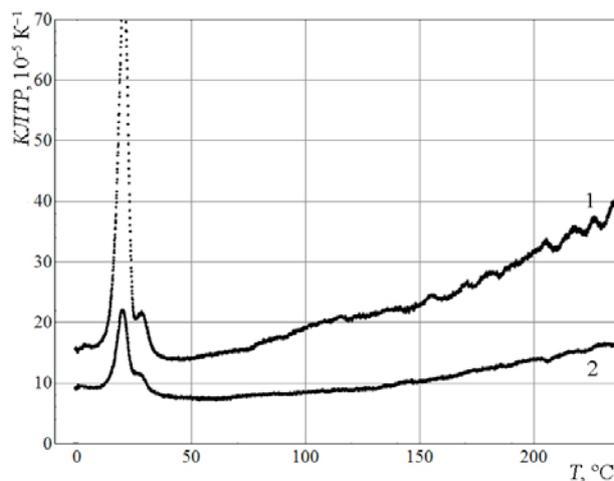


Рисунок 3 — Зависимость *КЛТР* вдоль (1) и поперек (2) направления прессования от температуры для фторопластовых композитов с различной концентрацией УВ: а — 7 мас.%; б — 30 мас.%  
Fig. 3 — Dependence of *CLTE* along (1) and across (2) the direction of pressing on temperature for fluoroplastic composites with different concentration of carbon fiber: а — 7 wt.%, б — 30 wt.%

УВ являются хорошими сорбентами. Несмотря на сушку УВ перед прессованием, полного удаления газов из них достичь невозможно, да и между технологическими операциями сушки и прессования проходит какое-то время. Поэтому в зависимости от пористости композита, которая связана с плотностью структуры и качеством композита, *КЛТР* может меняться в довольно больших пределах (табл. 1, рис. 4).

Наиболее часто качество фторопластовых композитов оценивают по их плотности (при одинаковом составе) и прочностным свойствам при растяжении и сжатии [3–4]. В табл. 1 представлены значения плотности и отклонение от расчетной плотности для композита с 17 мас.% УВ БЕЛУМ (Суперфлувис). Отклонение от расчетной плотности косвенно характеризует пористость композита.

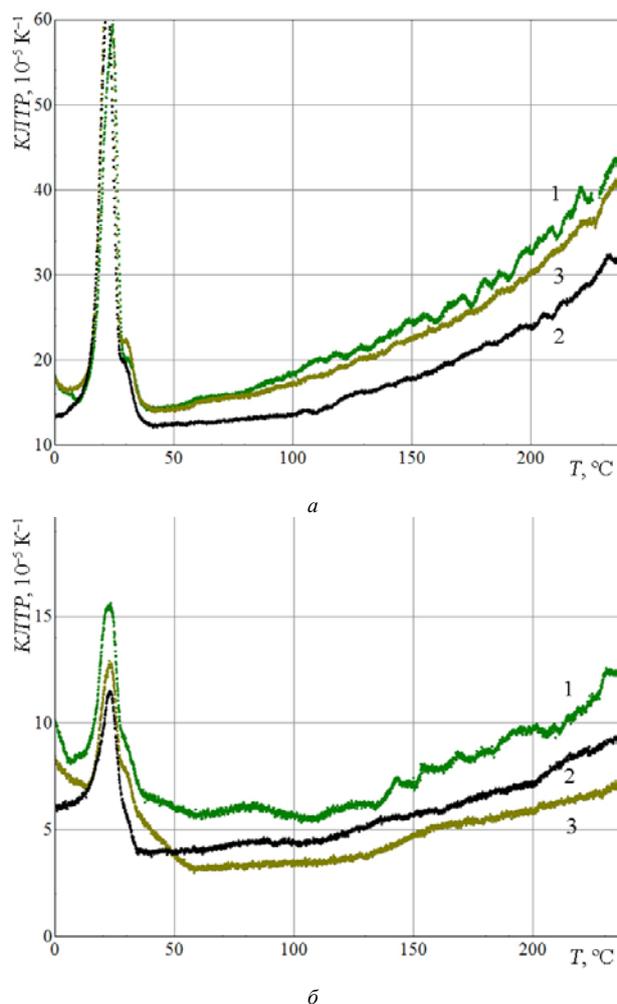


Рисунок 4 — Зависимость  $КЛТР$  от температуры для композита Суперфлувис разных партий:  $a$  — вдоль;  $b$  — поперек направления прессования

Fig. 4 — Temperature dependence of  $CLTE$  for Суперфлувис composite of different batches:  $a$  — along;  $b$  — across the direction of pressing

Таблица 1 — Свойства композита Суперфлувис разных партий  
Table 1 — Superfluvis composite properties of different batches

Номер композита	Плотность, $кг/м^3$	Отклонение от расчетной плотности, %	Прочность при разрыве, МПа
1	1967	4,9	21,2
2	1982	4,2	30,8
3	1993	3,6	22,7

Можно отметить, что значения  $КЛТР$  поперек направления прессования тем больше, чем ниже плотность композита, которая зависит от пористости. В продольном направлении эта зависимость проявляется в меньшей степени (рис. 4). По-видимому, здесь включаются дополнительные технологические факторы, например, вариации режимов прессования, изучение которых будет предметом дальнейших исследований. Но можно уже сейчас сделать определенный вывод о необходимости определения  $КЛТР$  фторопластовых композитов для каждой конкретной партии, так как исполь-

зование только справочных значений при изготовлении деталей узлов трения может привести к существенным ошибкам.

Подтверждением этого вывода служит поведение  $КЛТР$  композитов, спеченных в оправках. Технология ограничения теплового расширения при спекании с использованием специальных оправок позволяет получить композиты с повышенной на 50–70% прочностью при разрыве [7]. Однако, для спеченных в оправках фторопластовых композитов, где удаление газов при спекании затруднено, разница в значениях  $КЛТР$  вдоль и поперек направления прессования может достигать 5 раз (рис. 5).

Если препятствовать удалению воздуха из объема заготовки при спекании, то он остается внутри УВ. Поэтому при дальнейшем нагревании он, расширяясь более Ф-4, приводит к резкому расширению композита, преимущественно вдоль направления прессования. Поэтому при эксплуатации деталей из спеченных в оправках композитов есть угроза неконтролируемого, анизотропного изменения размеров детали.

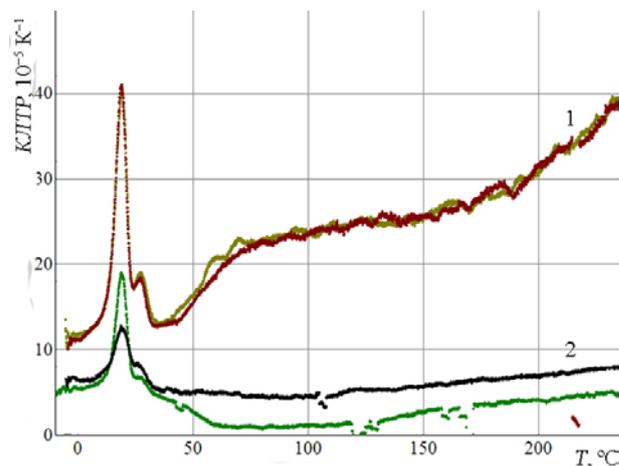


Рисунок 5 — Зависимость  $КЛТР$  от температуры для композитов, термообработанных в оправках: 1 — вдоль; 2 — поперек направления прессования

Fig. 5 — The dependence of  $CLTE$  on temperature for composites heat treated in mandrels: 1 — along; 2 — across the direction of pressing

## Выводы

Влияние концентрации УВ на значение  $КЛТР$  фторопластовых композитов различно в направлениях вдоль и поперек направления прессования — наблюдается экстремальная зависимость (вдоль) и непрерывное снижение (поперек). Анизотропия свойств возникает из-за преимущественной ориентации УВ поперек направления прессования.

На значения  $КЛТР$  существенное влияние оказывает пористость композита, которая связана с показателями его качества. В зависимости от технологических особенностей получения композита его  $КЛТР$  может изменяться в 2–5 раз.

При изготовлении деталей узлов трения из фторопластовых композитов необходимо учитывать  $КЛТР$  для конкретной партии материала, а не справочные значения.

## Обозначения

$KЛТР$  — коэффициент линейного теплового расширения; ПТФЭ — политетрафторэтилен; УВ — углеродное волокно;  $T$ , °С — температура;  $\gamma_c, \gamma_m, \gamma_p$  —  $KЛТР$  смеси, матрицы и наполнителя соответственно;  $\varphi_m, \varphi_p$  — объемные доли фаз.

## Литература

1. Фторполимеры / под ред. Л Уолла. М.: Мир, 1975. 448 с.
2. Паншин Ю. А., Малкевич С. Г., Дунаевская Ц. С. Фторопласты. Л.: Химия, 1978. 230 с.
3. Пугачев А. К., Росляков О. А. Переработка фторопластов в изделия. Л.: Химия, 1987. 168 с.
4. Молчанов Б. И., Чукаловский П. А., Варшавский В. Я. Углепластики. М.: Химия, 1985. 207 с.
5. Промышленные полимерные композиционные материалы / под ред. М. Ричардсона. М.: Химия, 1980. 471 с.
6. Бартев Г. М., Зеленов Ю. В. Физика и механика полимеров. М.: Высшая школа, 1983. С. 265.
7. Прушак Д. А., Михайлова Л. В., Воропаев В. В., Горбачевич Г. Н., Струк В. А. Технология триботехнических и герметизирующих композиционных материалов на

основе ПТФЭ // Горная механика и машиностроение. 2011. № 3. С. 19–31.

## References

1. *Ftoropolimery* [Fluoropolymers]. Moscow: Mir Publ., 1975. 448 p.
2. Panshin Yu. A., Malkevich S. G., Dunaevskaya Ts. S. *Ftoroplasty* [Ftoroplasty]. Leningrad: Khimiya Publ., 1978. 230 p.
3. Pugachev A. K., Roslyakov O. A. *Pererabotka ftoroplastov v izdeliya* [PTFE processing into products]. Leningrad: Khimiya Publ., 1987. 168 p.
4. Molchanov B. I., Chukalovskiy P. A., Varshavskiy V. Ya. *Ugleplastiki* [Ugleplastiks]. Moscow: Khimiya Publ., 1985. 207 p.
5. *Promyshlennye polimernye kompozitsionnye materialy* [Industrial polymer composite materials]. Moscow: Khimiya Publ., 1980. 471 p.
6. Bartenev G. M., Zelenev Yu. V. *Fizika i mekhanika polimerov* [Physic and Mechanic of Polymers]. Moscow: Vysshaya shkola Publ., 1983, pp. 265.
7. Prushak D. A., Mikhaylova L. V., Voropaev V. V., Gorbachevich G. N., Struk V. A. *Tekhnologiya tribotekhnicheskikh i germeti-ziruyushchikh kompozitsionnykh materialovna na osnove PTFE* [Technology of tribological and sealing composite materials based on PTFE]. *Gornaya mekhanika i mashinostroenie* [Mine mechanical engineering and machine-building], 2011, no. 3, pp. 19–31.

Поступила в редакцию 17.07.2019

© В. А. Шелестова, И. В. Коваль, А. Л. Башлакова, 2019