

УДК 678.067:539.538

Л.Р. Вишняков¹, В.Н. Морозова¹, В.Т. Варченко¹, В.П. Мороз¹, А.С. Тульженкова², Т.Г. Сичкар²

Институт проблем материаловедения им. И.Н.Францевича НАН Украины¹, г.Киев
Национальный педагогический университет им. И.П.Драгоманова², г.Киев

О СВОЙСТВАХ «ВТОРИЧНЫХ» ЭПОКСИПОЛИМЕРОВ С НАПОЛНИТЕЛЯМИ ИЗ ОТХОДОВ УГЛЕПЛАСТИКОВ

Проведена оцінка триботехнічних, теплофізических і механіческих свойств «вторичных» композитов. Установлено, що при об'ємній долі наповнювача в виде дисперсных частиц углепластиков с содержанием 18 мас.% «вторичный» композит приобретает повышенную износостойкость. Перспектива промышленной утилизации дисперсных частиц углепластиков в качестве наполнителей полимерных материалов трения связана с необходимостью сбора, классификации, изготовления и адресного применения этих материалов.

Ключевые слова: углепластики; отходы; утилизация; износостойкость; «вторичный» композит.

Л.Р. Вишняков, В.М. Морозова, В.Т. Варченко, В.П. Мороз, О.С. Тульженкова, Т.Г. Сичкар ПРО ВЛАСТИВОСТІ «ВТОРИННИХ» ЕПОКСИПОЛІМЕРІВ З НАПОВНЮВАЧАМИ З ВІДХОДІВ ВУГЛЕЦЬПЛАСТИКІВ

Проведена оцінка триботехнічних, теплофізических і механіческих властивостей «вторинних» композитів. Встановлено, що при об'ємній частці наповнювача у вигляді дисперсних частинок вуглецьпластиків з вмістом 18 мас.% «вторинний» композит набуває підвищену зносостійкість. Перспектива промислової утилізації дисперсних частинок вуглецьпластиків у якості наповнювачів полімерних матеріалів тертя пов'язана з необхідністю збору, класифікації, виготовлення та адресного застосування цих матеріалів.

Ключові слова: вуглецьпластики; відходи; утилізація; зносостійкість; «вторинний» композит.

L. Vishnyakov, V. Morozova, V. Varchenko, V. Moroz, A. Tulzhenkova, G. Sichkar PROPERTIES OF "SECONDARY" EPOXY POLYMERS WITH FILLERS FROM WASTES OF CARBON FIBRE REINFORCED PLASTIC

Experiments in production of "secondary" epoxy polymers with fillers from disperse machine wastes of constructional carbon fibre reinforced plastics have been carried out. It has been established that at volume fraction of a filler in the form of disperse particles of carbon fibre reinforced plastics containing 18 wt.% the "secondary" composite (carboplastic) attains increased wear-resistance. The kind of carbon fibres that form disperse wastes, as well as working conditions for a frictional couple have a substantial effect on the wear-resistance rate and values of the friction factor of "secondary" composites.

Evaluation of tribotechnical, thermophysical and mechanical properties of "secondary" composites has been carried out. Prospects for industrial utilization of disperse particles of carbon fibre reinforced plastics as fillers for polymeric friction materials are pertaining to necessity of collection, classification, production and targeted application of such materials.

Key words: carbon fibre reinforced plastic; waste; utilization; wear-resistance; "secondary" composite.

Постановка проблеми. Проблема утилизации отходов термореактивных углепластиков и, в особенности, армированных углеродными волокнами (УВ) полимерных конструкций для самолетов и ветролопастей является весьма острой. Мировые производители авиационной техники наращивают производство изделий из углепластиков. При этом возрастают объемы механообработки деталей из углепластиков с накоплением дисперсных отходов, требующих очистки и вентиляции рабочей зоны, сбора, хранения, складирования и других экологических мероприятий.

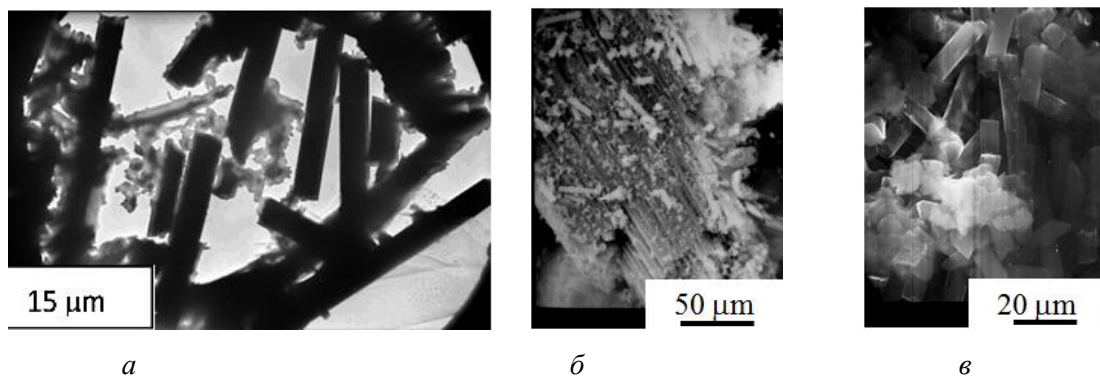
Анализ последних исследований и публикаций. Важной проблемой является также утилизация препрегов на основе эпоксидных смол для композитов, используемых в строительстве, автомобилестроении и других отраслях промышленности особенно, если срок хранения препрегов превышен. В этом случае весьма заманчивым является измельчение таких препрегов на дисперсные частицы с последующим их использованием в качестве износостойкого наполнителя «вторичных» композитов на основе эпоксидных смол.

В настоящей работе полученные ранее данные в [1] дополнены результатами измерения теплофизических и механических свойств композитов. Комплекс полученных характеристик новых материалов позволит уточнить рекомендации по использованию подобных композитов в технике и стимулировать продолжение этих работ.

Постановка задач. Цель настоящей работы состояла в проведении экспериментов по получению «вторичных» композитов на основе трудно утилизируемых отходов механической обработки углепластиков, характеризации их износостойкости и некоторых физико-механических свойств, что позволит более конкретно подойти к полезному использованию таких материалов.

Изложение основного материала. В качестве исходных материалов для получения вторичного композита были использованы дисперсные продукты механической обработки углепластиков, эпоксидная смола ЭД-20 и отвердитель ПЭПА. Вид дисперсных продуктов механической обработки углепластиков фрезерованием показан на рис.1. Форма образовавшихся частиц различная, на фрагментах углеродных волокон имеются сколы и ступенчатые следы хрупких изломов.

Для усреднения размеров дисперсных частиц их подвергали просеву через сито с ячейкой $0,5 \times 0,5$ мм. Операция просева через сито, в принципе, может быть заменена другими видами классификации частиц по форме и размерам.



**Рис.1.- Дисперсные отходы механической обработки углепластиков.
(Электронный микроскоп JEM 100-CXII).**

a – на основе углеродной ткани УОЛ 300 1А с остатками эпоксидного связующего ЭДТ 69Н
б, в – на основе ткани УТ-900 3А.

На последующих операциях по принятой в [1] технологии осуществляли совмещение дисперсной фазы со связующим на основе эпоксидиановой смолы ЭД-20. После введения дисперсного наполнителя в связующее и перемешивания (15÷20 мин.), в смесь добавляли отвердитель ПЭПА. Полученную суспензию выливали в стальную форму, выложенную лентой из фторопласта, и проводили отверждение по принятому для смолы ЭД-20 режиму: выдержка при комнатной температуре 24 часа, отверждение при 80 °С – 1 час, при 120 °С – 3 часа с последующим охлаждением в термошкафу.

Испытания композитов проводились в лаборатории триботехнических измерений ИПМ НАН Украины на стенде М-22 (рис.2) по методике, описанной в [1]. Материалом контртела служила сталь Ст.45 (HRC 48÷55; Ra 0,32÷0,63) или нержавеющая сталь Х18Н9Т (НВ 158-160).

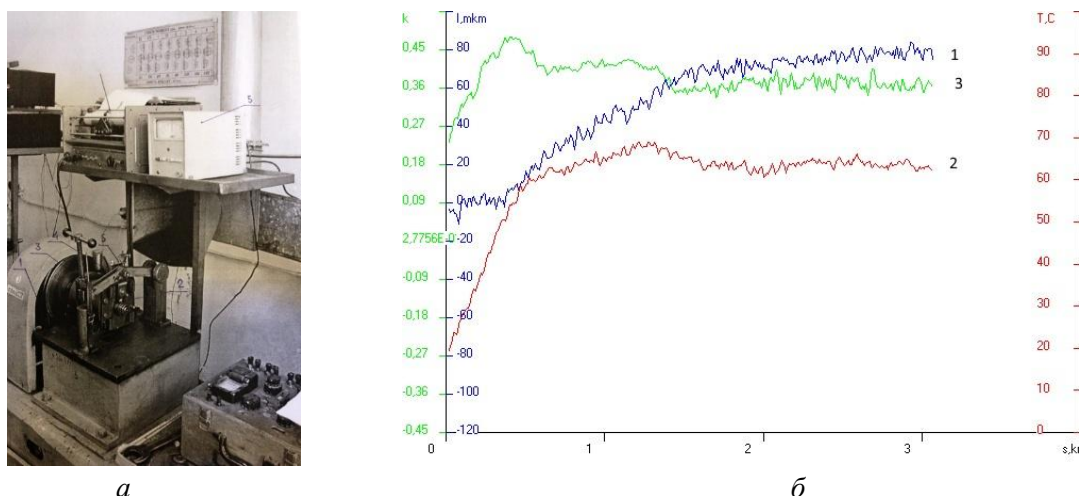


Рис.2.- Стенд М-22 для определения триботехнических характеристик (а) и рабочий график измерения температуры, линейного износа и коэффициента трения (б):

1 – линейный износ; 2 – температура, 3 – коэффициент трения.

Результаты измерения триботехнических свойств карбопластика с 18 мас.% наполнителя из просеянных на сите 0,5×0,5 отходов углепластика из углеленты УОЛ 300 1А показаны в табл.1.

Таблица 1

**Триботехнические свойства «вторичного» композита на воздухе
(скорость скольжения – 0,5 м/с, контртело – сталь Ст. 45)**

Нагрузка, Р (МПа)	Коэффициент трения, f	Линейный износ пары трения, I (мкм/км)	Температура образца, Т °С	Массовый износ, I (мг/км)	
				Образец	Контртело
0,5	0,62	4,3	45	0,11	0,1
1,0	0,6	5,8	66	0,5	0,5
1,5	0,49	9,8	79	0,56	0,43
2,0	0,45	10,4	89	0,6	0,3
2,5	0,39	15,9	91	0,76	0,3
3,0	0,33	10,9	91	0,53	0,2
4,0	0,26	7,46	91	0,4	0,1
6,0	0,19	10,5	93	0,6	0,16
8,0	0,16	21,7	93	0,2	0,1
100 % ЭД-20					
1,0	0,51	107,7*	82	4,3	0,73

В связи с тем, что подшипники из карбопластиков получили применение в узлах трения, работающих в водной среде [2], нами были проведены трибоиспытания «вторичных» композитов в водной среде (табл. 2). При скорости скольжения 0,5 м/с установлено, что водная смазка существенно уменьшает коэффициент трения: с $f=0,6$ до $f=0,42$ при нагрузке 1,0 МПа и при этом линейный износ пары трения также снижается с 5,8 мкм/км до 1,46 мкм/км.

Таблица 2

**Триботехнические свойства «вторичного» композита углепластика в водной среде.
Скорость скольжения V – 0,5 м/с. Материал контртела - нержавеющая сталь 1X18H9T**

Нагрузка, Р (МПа)	Коэффициент трения, f	Линейный износ, I (мкм/км)	Массовый износ, I (мг/км)		Температура образца, Т°С
			образец	контртело	
1	0,42	1,46	0,20	0,16	16
2	0,26	1,66	0,38	0,32	19
3	0,24	1,80	0,45	0,35	25
4	0,24	2,60	0,48	0,38	29
5	0,24	3,00	0,51	0,28	35
6	0,26	3,20	0,53	0,32	39
7	0,26	3,40	0,50	0,30	46
8	0,26	3,50	0,38	0,37	47
9	0,26	3,30	0,38	0,35	50
10	0,25	3,50	0,36	0,30	53
11	0,24	4,50	0,38	0,31	55
12	0,22	6,80	0,70	0,40	58
15	0,18	3,3	0,3	0,3	35
20	0,17	7,4	0,45	0,28	39
25	0,17	14,6	0,73	0,32	44

В водной среде нагрузка на образец 8,0 МПа обеспечивает коэффициент трения по нержавеющей стали 0,26 при линейном износе 3,50 мкм/км и массовом износе 0,38 мг/км. С увеличением нагрузки поверхность трения образца выглаживается, шероховатость поверхности снижается. На поверхности трения образца появляется слабо выраженная пленка темного цвета. Установлено, что в водной среде состав образца с 18 масс.% дисперсных отходов работоспособен до нагрузки 25 МПа. Массовый износ образца составляет 0,73 мг/км, линейный износ – 14,6 мкм/км; коэффициент трения составляет – 0,17.

Следует отметить, что замена контртела из углеродистой стали Ст.45 на контртело из нержавеющей стали 1Х18Н9Т изменила параметры процесса изнашивания, сделав его более стабильным. Так, даже при небольших нагрузках 8-12 МПа значения массового износа образца композита и контртела из стали 1Х18Н9Т являются невысокими, а температура нагрева образца не превышает 58°C. При испытаниях пары трения на воздухе температура повышалась до 93°C при нагрузке 8 МПа (табл.1), а водная среда при этой нагрузке снизила температуру до 47 °С (табл. 2).

Оценка механических свойств разработанных «вторичных» композитов с 18 масс.% наполнителя была проведена на установке TiraTest 2300. В соответствии с действующими стандартами были определены: средняя прочность композита на растяжение (ГОСТ 11 262-80), которая составила 41,0 МПа. Для этого же композита средняя прочность при изгибе (ГОСТ 4648-2014) составила 79,3 МПа; а средний модуль упругости при изгибе – 2453 МПа. Средняя прочность при сжатии (ГОСТ 4651-2014) составила 162,8 МПа.

Таким образом, введение в эпоксидную матрицу 18 масс. % дисперсных отходов углепластика обеспечивает прочность, приемлемую для работы подшипников в рассматриваемых условиях [2].

Поскольку в зоне трения повышается температура, особый интерес вызывают теплофизические свойства «вторичного» композита. Измерения теплофизических свойств карбопластиков проводилось в Национальном педагогическом университете им. И.П.Драгоманова, г. Киев. Было установлено, что введение дисперсного наполнителя в эпоксидное связующее снижает удельную теплоемкость карбопластика и увеличивает его размерную стабильность (рис.3). Установлено также, что коэффициент теплопроводности «вторичного» композита в диапазоне температур от 40°C до 140°C увеличивается (приблизительно на 10 %) (рис.4).

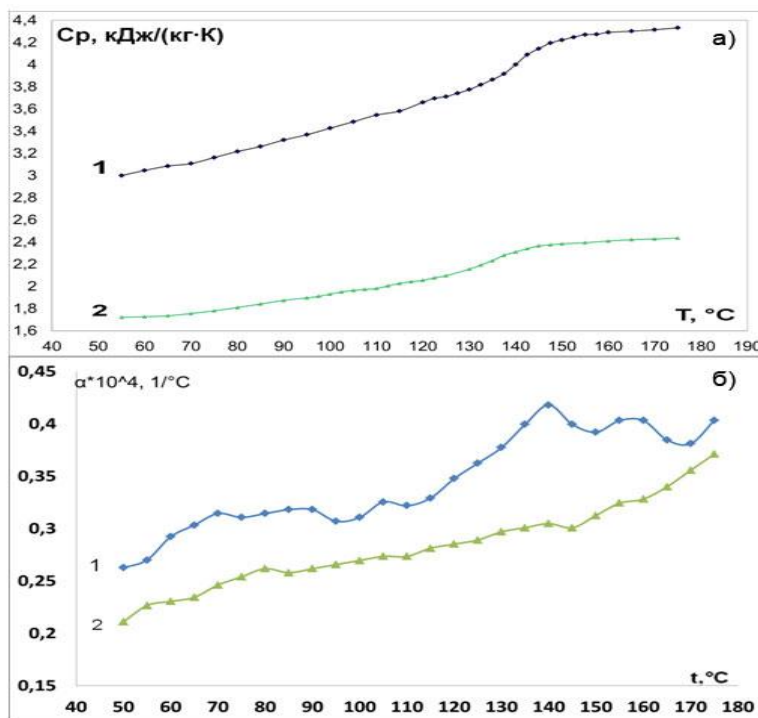


Рис.3.- Температурная зависимость удельной теплоемкости (а) и температурного коэффициента линейного расширения ТКЛР (б):
1 – ЭД-20; 2 – ЭД-20 + 18% наполнителя

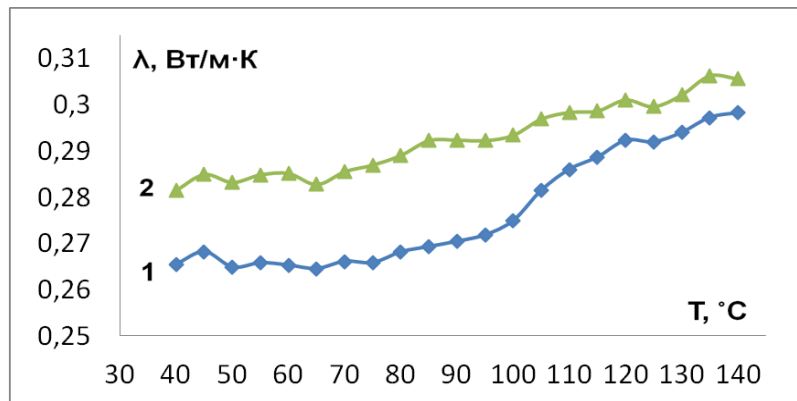


Рис. 4- Температурная зависимость теплопроводности:
1 – ЭД-20; 2 – ЭД-20 +18% наполнителя

В научной литературе, посвящённой антифрикционным карбопластикам, обсуждается вопрос о влиянии природы углеродных волокон на износостойкость композитов [3-5]. В отходах механической обработки углепластиков могут оказаться две группы углеродных волокон: как высокопрочные, так и высокомодульные. Обе эти группы находят всё большее применение в технике, однако, каждая из них имеет свои структурные особенности, благодаря режимам проведения карбонизации или графитации углеродных волокон. В высокомодульных УВ с температурой обработки до 2800°C поверхность волокна имеет участки со структурой графита и выходы кристаллитов углерода, а у высокопрочных волокон (с температурой обработки до 1500°C) поверхность характеризуется выходами турбостратных пачек [6]. Такие особенности структуры поверхности УВ, присутствующие в дисперсных частицах отходов, по-разному отражаются на триботехнических свойствах: от проявления свойств твёрдых смазок до преимущественного влияния особо твёрдых частиц-кристаллитов. Соотношение участков поверхности углеволокон, попадающих в рабочую зону пары трения, определяет характер фрикционного контакта пары трения. Высокомодульные волокна благодаря структурным особенностям и более графитированной поверхности, по данным [3], имеют меньший коэффициент трения, а износостойкость выше, чем высокопрочные углеволокна. В то же время, по данным других авторов, износостойкость выше у высокопрочных волокон. Например, при испытаниях по контртелу из стали, имеющей шероховатость поверхности 0,26 мкм со скоростью 1 м/сек интенсивность износа углепластика с высокомодульными волокнами составила $2,6 \times 10^{-5}$, а композита с высокопрочными волокнами – 9×10^{-10} мм³/Н.м. Большое влияние на процессы износа оказывают также трибохимические превращения, обусловленные процессами деструкции полимерной сетки связующего и её структурированием с образованием плёнки полимера трения.

В наших экспериментах при испытании композита с наполнителем из отходов углеволокон марки ТС 42S–24К, которые можно отнести к высокопрочным, износ композита оказался намного выше, чем с наполнителем из отходов углеленты УОЛ 300 1А (табл.3).

Таблица 3

Сравнительные данные по износостойкости «вторичных» карбопластиков с 18 мас. % отходов углеволокон.

Наполнитель из отходов УВ	Нагрузка, Р, МПа	Коэффициент трения, f	Линейный износ пары трения, мг/км
Углелента УОЛ 300 1А	1	0,6	12,4
	2	0,35	10,9
	3	0,33	9,8
	4	0,26	7,46
Высокопрочные углеволокна марки Т-42S-24К	1	0,58	95,6
	2	0,36	74,5
	3	0,27	51,2
	4	0,24	49,2

Можно заключить, что неоднозначность данных полученных при измерении износостойкости карбопластиков в зависимости от вида углеродных волокон требует оценки данных эксперимента в конкретных условиях работы данной пары трения.

Таким образом, по комплексу полученных характеристик – по износостойкости и результатам испытаний физико-механических свойств – разработанный «вторичный» композит-карбопластик можно рекомендовать для использования в нагруженных узлах трения, работающих как на воздухе, так и в водной среде.

Выводы. Отходы механической обработки углепластиков могут быть использованы в качестве эффективных наполнителей «вторичных» композитов-карбопластиков с повышенной износостойкостью. Испытания теплофизических свойств «вторичных» композитов показали, что углеродный дисперсный наполнитель снижает удельную теплоёмкость, увеличивает размерную стабильность и теплопроводность материала. По уровню износостойкости, механическим и теплофизическим характеристикам «вторичные» карбопластики могут быть рекомендованы в качестве материала для нагруженных подшипников скольжения. Природа углеродных волокон, использованных в дисперсных отходах, отражается на уровне износостойкости и зависит от конкретных условий работы пары трения.

Список использованных источников.

1. Вишняков Л.Р. Полимерные износостойкие композиты с наполнителями из порошковых отходов механической обработки углепластиков Вишняков Л.Р. Морозова В.Н., Мороз В.П., Варченко В.Т., Бычков А.С., Андреев А.В. // Технологические системы.– 4 (73) 2015.– С.44-51
2. Бахарева В.Е. Антифрикционные углепластики для узлов трения скольжения / Бахарева В.Е., Николаев Г.И., Орыщенко А.С. // Вопросы материаловедения.– 2012.– №4.–С.15-33.
3. Бахарева В.Е. Модификация химического состава и степени гетерогенности полимерной матрицы и углеродных армирующих материалов с целью оптимизации триботехнических характеристик антифрикционных углепластиков / Бахарева В.Е., Анисимов А.В., Рыбин В.В. // Вопросы материаловедения.– 2009.– № 3 (59).– С. 217-228.
4. Сиренко Г.А. Антифрикционные термостойкие полимеры / Сиренко Г.А., Свидерский В.П. Герасимов, В.Д., Никонов В.З.– К. Техніка, 1978.- 244 с.
5. Сиренко Г.А. Антифрикционные карбопластики. К.: Техніка, 1985.- 196 с.
6. Молчанов Б.И., Чукаловский П.А., Варшавский В.Я. // Углепластики.– М.: Химия .– 1985.– 208 с.

Стаття надійшла до редакції 24.04.2017