Міністерство освіти і науки України
Сумський державний університет

НАУКОВІ ОСНОВИ РОЗРОБКИ ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ ТРИБОТЕХНІЧНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ НА ОСНОВІ ПОЛІТЕТРАФТОРЕТИЛЕНУ

Колективна монографія пам'яті А. Ф. Будника

За загальною редакцією К. О. Дядюри

Рекомендовано вченою радою Сумського державного університету

Суми
Сумський державний університет
2017

УДК 66.095.261:621.763:538.9
ББК 35.713
Н34

Авторський колектив:
Х. В. Берладір, молодший науковий співробітник (Сумський державний університет);
О. А. Будник, кандидат технічних наук, доцент (Бєлгородський державний технологічний університет ім. В. Г. Шухова);
К. О. Дядюра, доктор технічних наук, професор (Сумський державний університет);
П. В. Руденко, асистент (Сумський державний університет);
В. А. Свідерський, доктор технічних наук, професор (Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»);
С. П. Шаповалов, кандидат фізико-математичних наук, доцент (Сумський державний університет);
В. Б. Юскаєв, кандидат технічних наук, доцент (Сумський державний університет)

Рецензенти:
А. В. Букетов – доктор технічних наук, професор Херсонської державної морської академії;
П. П. Савчук – доктор технічних наук, професор, ректор Луцького національного технічного університету;
В. Б. Тарельник – доктор технічних наук, професор Сумського національного аграрного університету

Рекомендовано до видання вченою радою Сумського державного університету (протокол № 7 від 14 квітня 2016 року)

Н34 **Наукові** основи розробки полімерних композиційних матеріалів триботехнічного призначення на основі політетрафторетилену : монографія / Х. В. Берладір, О. А. Будник, К. О. Дядюра та ін. ; за заг. ред. К. О. Дядюри. – Суми : Сумський державний університет, 2017. – 176 с.
ISBN 978-966-657-652-4

У монографії проаналізований та систематизований досвід значної кількості як теоретичних, так і практичних робіт із технології створення ПТФЕ-композитів, накопичений багатьма провідними фахівцями у цій галузі та авторами.

Для фахівців у галузі полімерного матеріалознавства, викладачів, аспірантів і студентів вищих навчальних закладів.

УДК 66.095.261:621.763:538.9
ББК 35.713

© Берладір Х. В., Будник О. А., Дядюра К. О. та ін., 2017

ISBN 978-966-657-652-4

© Сумський державний університет, 2017

Зміст

	С.
ПЕРЕДМОВА ……	8
ВСТУП ……...	10
РОЗДІЛ 1. Сучасний стан, проблеми одержання і модифікування ПТФЕ-композитів …….	15
1.1. Технологічний процес одержання ПКМ на основі ПТФЕ та його особливості ……...	15
1.2. Технологічні методи модифікування ПТФЕ-матриці ..	19
1.3. Особливості одержання волокнистого наповнювача з необхідним розподілом за фракціями та властивостями ……...	21
1.4. Пріоритетні напрямки модифікації ВВ …….	24
1.5. Вплив технології змішування на властивості ПТФЕ-композитів …….	28
1.6. Формування властивостей ПКМ технологічними прийомами пресування …….	36
Список використаної літератури до розділу 1 ……...	45
РОЗДІЛ 2. Об’єкти та методика досліджень ……..	61
2.1. Об’єкти досліджень …….	61
2.1.1. Політетрафторетилен ……..	61
2.1.2. Вуглецеве волокно ……..	66
2.2. Методики досліджень …….	72
Список використаної літератури до розділу 2 ……...	76
РОЗДІЛ 3. Вплив технології одержання ПТФЕ-композитів на їх структуру та властивості …….	80
3.1. Структурна конформація матриці ПТФЕ-композитів під впливом механічної активації ……...	80
3.2. Технологічні прийоми підготовки та модифікації волокнистого наповнювача ……..	95
3.3. Обґрунтування та вибір технологічних режимів змішування компонентів композиції ……..	99
3.4. Двостадійний режим змішування інгредієнтів ПТФЕ-композитів …….	106

3.5. Особливості технології пресування композиції 111
3.6. Особливості технології спікання композиції …….. 116
3.7. Практичне застосування та впровадження розроблених ПТФЕ-композитів у промисловості …… 118
Висновки з розділу 3 ……..…... 125
Список використаної літератури до розділу 3 ……... 126
РОЗДІЛ 4. Математичне моделювання властивостей ПКМ, наповненого коротковолокнистими включеннями та дисперсними частинками сферичної форми …….. 134
4.1. Вибір моделі та методів розрахунку …… 137
4.2. Визначення макроскопічних властивостей пружності ……... 138
4.3. Визначення в'язкопластичних та теплофізичних властивостей …….. 144
4.4. Визначення міцності полімерного матеріалу, хаотично армованого короткими волокнами ……. 151
4.5. Створення критеріїв оптимального проектування структури композитного матеріалу ……. 160
4.6. Розрахунки ефективних властивостей композиційних матеріалів та порівняння із результатами за іншими дослідженнями …… 166
Висновки з розділу 4 ……... 171
Список використаної літератури до розділу 4 ……... 172
ПІСЛЯМОВА …… 174

ПАМ'ЯТІ АНАТОЛІЯ ФЕДОРОВИЧА БУДНИКА (13.08.1951 – 20.12.2015)

Колективна монографія присвячена пам'яті Анатолія Федоровича Будника – нашому колезі, керівнику в галузі полімерного та композиційного матеріалознавства, справжньому Вченому.

Анатолій Федорович народився 13 серпня 1951 р. у с. Синівці (Липоводолинський район, Сумська область, Україна).

У 1974 р. закінчив Сумський філіал Харківського політехнічного інституту за спеціальністю «Гідравлічні машини та засоби автоматики».

Після закінчення інституту в 1974 році працював інженером-конструктором. З 1976 року працював у науково-дослідному секторі Сумського державного університету спочатку на посаді старшого інженера, а з 1978 до 1995 року – старшого наукового співробітника.

У 1986 р. закінчив аспірантуру за спеціальністю 05.02.04. «Тертя та зношування в машинах» (Московський інститут нафти та газу, м. Москва, Росія).

З 1987 р. до 1991 р. очолював галузеву науково-дослідну лабораторію ущільнювальних композитних матеріалів.

У 1993 році в Інституті проблем матеріалознавства НАН України захистив кандидатську дисертацію з двох спеціальностей – «Порошкова металургія і композиційні матеріали» та «Тертя і зношування в машинах».

Тема дисертації – «Розроблення абразивостійкого трикомпонентного композитного матеріалу на основі фторопласту-4».

На кафедрі прикладного матеріалознавства та технології конструкційних матеріалів (ПМ та ТКМ) (Сумський державний університет) працював із 1995 року спочатку на посаді старшого викладача, а з 1998 р. – на посаді доцента.

У 2008 р. одержав Грамоту управління освіти і науки Сумської обласної державної адміністрації та Почесну грамоту Сумського обласного комітету працівників освіти і науки України. У 2009 р. нагороджений Почесною грамотою Міністерства освіти і науки України. У 2009 і 2010 рр. нагороджений Грамотами Міністерства освіти і науки України за наукове керівництво роботою лауреата Всеукраїнського конкурсу студентських наукових робіт.

Із 2009 до 2011 р. обіймав посаду в. о. завідувача кафедри ПМ та ТКМ Сумського державного університету.

Із 2008 до 2011 р. – член журі Всеукраїнського конкурсу студентських наукових робіт (Придніпровська академія будівництва та архітектури, м. Дніпропетровськ).

Із 2008 до 2011 р. працював заступником голови ДЕК зі спеціальності «Прикладне матеріалознавство» Сумського державного університету.

Із 2009 р. – член вченої ради Сумського державного університету; експерт Інституту науково-технічної і економічної інформації; академік Української технологічної академії (м. Київ, Україна).

Із 2004 до 2009 р. обіймав посаду голови профспілкової організації інженерного факультету Сумського державного університету.

Загальний стаж науково-педагогічної роботи у ВНЗ становить 41 рік.

Основні наукові напрями науково-дослідних робіт: триботехнічне матеріалознавство в галузі полімерних композитних матеріалів; технологія одержання полімерних композитів; технологія одержання виробів із полімерних композитів.

За період науково-педагогічної діяльності А.Ф. Будник опублікував 150 науково-методичних праць, брав участь у понад 40 наукових конференціях та семінарах різних рівнів.

Анатолій Федорович завжди залишиться в добрій пам'яті його студентів, колег та всіх хто його знав, кому пощастило з ним спілкуватися і разом працювати як приклад для успадковування. Він був не тільки професіональним визнаним вченим, який зробив значний внесок у галузь полімерного та композиційного матеріалознавства, але й цілеспрямованим, упевненим у своїх силах ентузіастом, генератором ідей та просто неординарною особистістю, завдяки якій ми навчилися багато чого в науці та житті.

ПЕРЕДМОВА

Необхідністю проаналізувати та систематизувати досвід значної кількості як теоретичних, так і практичних робіт із технології створення політетрафторетиленових (ПТФЕ) композитів, накопичений багатьма провідними фахівцями у цій галузі та особистими науковими інтересами, зумовлене виникнення цієї монографії. Досить сказати, що це роботи останніх десятиліть значної кількості науково-дослідних організацій, університетів, об'єднань, фірм, науково-технічних центрів як вітчизняного підпорядкування, так і зарубіжжя.

Результати цих робіт надруковані свого часу в різноманітних наукових виданнях, але їх продовження з метою пошуку оптимальних технологій створення ПТФЕ-композитів становить певний науковий та практичний інтерес.

Особливістю роботи є те, що ПТФЕ-композити, армовані вуглецевими волокнами (ВВ) або гібридними наповнювачами з ВВ, розглядаються як складні об'єкти з властивостями, характерними триботехнічному матеріалознавству композитних матеріалів.

Саме складність структури таких об'єктів забезпечує їх споживчі якості за рахунок багатьох факторів, що впливають на значне покращання фізико-механічних характеристик. Тобто ПТФЕ-композити – яскрава ілюстрація основної тріади матеріалознавства – «склад – структура – властивості». І хоча процеси зміцнення таких матеріалів неможливо описати за допомогою універсальної теорії, зрозуміле одне, – домінуючою тут є технологія створення ПТФЕ-композитів триботехнічного призначення.

Необхідно особливо відзначити, що дійсно дослідницьких робіт у цьому напрямі незрівнянно менше,

ніж робіт, пов'язаних із дослідженням впливу наповнювачів на властивості ПТФЕ-композитів.

Тому під час розгляду цього надзвичайно складного питання ми йшли шляхом теоретичного обґрунтування певних експериментальних фактів, поступово збільшуючи їх кількість та досягаючи створення саме промислової технології ПТФЕ-композитів зі стійким підґрунтям.

Колектив авторів:

Берладір Х. В. – молодший науковий співробітник (Сумський державний університет) (п. 1.1, п. 1.2, п. 2.1.1, п. 3.1, п. 3.7, п. 3.8);

Будник О. А. – кандидат технічних наук, доцент (Бєлгородський державний технологічний університет ім. В. Г. Шухова) (п. 1.3, п. 1.4, п. 2.1.2, п. 3.2, п. 3.4);

Дядюра К. О. – доктор технічний наук, професор (Сумський державний університет) (вступ);

Руденко П. В. – асистент (Сумський державний університет) (п. 1.5, п. 1.6, п. 2.2, п. 3.3, п. 3.5);

Свідерський В. А. – доктор технічних наук, професор (Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського») (п. 1.1, п. 1.2, п. 2.1.1, п. 3.1, п. 3.7);

Шаповалов С. П. – кандидат фізико-математичних наук, доцент (Сумський державний університет) (розділ 4);

Юскаєв В. Б. – кандидат технічних наук, доцент (Сумський державний університет) (п. 3.6).

ВСТУП

Композиційні матеріали на основі наповненого ПТФЕ (фторопласту-4, тефлону) добре відомі, їх широко використовують в промисловості, виготовлюючи деталі для високонавантажених вузлів тертя. Найбільш поширеним матеріалом на території колишнього СРСР є Ф4К20, розроблений на початку 1960-х в Охтинському НВО «Пластполімер» під керівництвом А. К. Пугачова. Унікальні фізико-хімічні та антифрикційні властивості ПТФЕ дозволяють вважати його найкращим матеріалом для полімерної основи антифрикційних композиційних матеріалів металополімерних вузлів тертя.

Введення до ПТФЕ різних наповнювачів-модифікаторів: волокнистих, дисперсних нанорозмірних вуглецевих, металевих та інших матеріалів дозволяє істотно підвищити зносостійкість і керувати фізико-механічними властивостями одержуваних полімерних композиційних матеріалів (ПКМ). Позитивне значення наповнення полімерів для покращання їх триботехнічних характеристик зумовлене ослабленням міжмолекулярних зв’язків у полімері, формуванням оптимальної структури та кластера композитного матеріалу, участю наповнювачів під час тертя композитного матеріалу як об’єктів «спрацювання» енергії зношування, підвищенням працездатності плівок фрикційного перенесення.

Останні дослідження композиційних матеріалів на основі наповненого ПТФЕ координує академік РАН В. М. Бузник [1]. Зокрема, під його безпосереднім керівництвом в Інституті хімії ДВО РАН (м. Владивосток) інтенсивно вивчається процес газової абляції ПТФЕ з утворенням тонкодисперсного порошку. Роботи з вивчення впливу наповнювача на властивості композитів на основі ПТФЕ найбільш інтенсивно проводяться у Північно-Східному федеральному університеті ім. М. К. Амосова (м. Якутськ, РФ), де під керівництвом

проф. А. А. Охлопкової вивчається в основному вплив невеликих кількостей домішок різних активованих тонкодисперсних мінералів на структуру і властивості одержуваних композитів. Особлива увага приділяється характеристикам матеріалу за низьких температур [2]. Активно в цьому напрямі працює проф. Ю. К. Машков із Омського державного технічного університету [3]. Аналогічні роботи проводяться в Китаї (м. Шанхай), а також у наукових центрах організацій, що виробляють ПТФЕ. Однак всі ці роботи обмежені використанням вихідної матриці – порошкового ПТФЕ, якого промислово випускається всього декількох марок, що відрізняються в основному дисперсністю.

Істотний прорив у галузі технології ПТФЕ в 2000–2015 рр. здійснив проф. С. А. Хатипов із АТ «Науково-дослідний фізико-хімічний інститут ім. Л.Я. Карпова» (м. Москва, РФ), який знайшов ефект різкого зростання зносостійкості та інших характеристик ПТФЕ після його оброблення гамма-випромінюванням у стані розплавлення. Однак спроби модифікувати таким чином наповнений ПТФЕ не дістали подальшого розвинення [4].

Довгий час розвиток технології створення ПКМ на основі ПТФЕ базувався найчастіше на емпіричних дослідженнях. Це зрозуміло, якщо враховувати всю складність міжфазових взаємодій у багатокомпонентних полімерних системах та їх зв’язок із властивостями полімерних композитів. Поєднання теоретичних досліджень структурно-фазових перетворень, що відбуваються під час введення наповнювачів до ПТФЕ-матриці композита, з експериментальними дослідженнями, дозволяє сформулювати науково обґрунтований підхід до прогнозування і цілеспрямованого регулювання властивостей ПТФЕ-композитів.

Крім того, необхідно враховувати специфічні умови роботи полімерних композитів у вузлах тертя реальних деталей машин і обладнання. Пріоритетність розроблення

та створення нових ПКМ на основі ПТФЕ, що містять різні наповнювачі, зумовлена тим, що існує проблема підвищення надійності, безпечності й ефективності експлуатації величезного парку поршневих компресорних машин. В основному це робота матеріалів в умовах високих питомих навантажень, контакту з фізико- та хімічно активними середовищами, робота в умовах тертя без мащення, у глибокоосушених та надмірно вологих середовищах, вакуумі тощо.

В Україні над окремими аспектами цієї проблеми працюють школи проф. О. І. Бурі (Дніпропетровський аграрний університет), проф. О. В. Суберляка (Національний університет «Львівська політехніка»), проф. П. П. Савчука (Луцький національний технічний університет), проф. В. О. Пахаренка (Київський національний університет технологій та дизайну), проф. В. А. Свідерського (Національній технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського») та ін. На цей час розроблено декілька методологій із формування структури ПКМ та виготовлення виробів із них. Але незважаючи на все це, питанню прогнозування властивостей одно- і багатокомпонентних полімерних речовин та аналізу закономірностей поведінки полімерів із молекулярною і субмолекулярною структурою приділяється дуже мало уваги. Мають місце лише окремі пошукові роботи стосовно аналізу поверхневих явищ у полімерних системах, зокрема вивчення фізичної поведінки полімерів на межі поділу фаз полімер – тверде тіло, рідина – повітря; дослідження адсорбції, структури адсорбційних шарів і моношарів, структури тонких плівок і т. ін. Відомі роботи А. Ф. Будника, О. І. Бурі, П. П. Савчука, В. А. Свідерського, О. В. Суберляка, В. О. Пахаренка, в яких зроблені спроби розглянути взаємозв'язок між структурою та фізичними властивостями композиційних матеріалів й умовами їх перероблення у вироби. Обґрунтовані режимні

параметри процесу підготовки матриці та наповнювачів і виготовлення ПТФЕ-композиції, що впливають на рівень фізико-механічних і триботехнічних властивостей вуглепластика.

Дуже важливим завданням, що визначає техніко-економічну ефективність застосування нових композиційних матеріалів, є прогнозування експлуатаційних властивостей і пов'язане з цим моделювання залежностей «склад – структура – властивості» ПКМ. Сучасна промисловість потребує виробництва нових ПКМ із високим рівнем експлуатаційних характеристик. Це завдання може бути вирішене створенням теоретичних засад фізико-хімічної технології одержання ПТФЕ-композитів на основі цілеспрямованого регулювання її складових.

Останнім часом успішно проводяться роботи щодо створення нових форм ПТФЕ, вільних від недоліків базового полімеру. До таких матеріалів відносять, зокрема, порошкові форми ПТФЕ. Перспективним напрямом створення таких матеріалів є застосування різних способів модифікації відомих матеріалів. Будова і властивості модифікованих форм, а отже, можливості у галузі їх застосування багато у чому залежать від технології їх приготування.

Виявлення закономірностей впливу наповнювачів, хіміко-технологічних факторів на основі поглиблення наукових уявлень про процеси структуроутворення композитів із гібридним наповнювачем, вивчення їх фізико-механічних і триботехнічних характеристик дозволяє керувати властивостями ПТФЕ-композитів, що є одним із найважливіших завдань сучасного полімерного матеріалознавства.

Питання розвитку виробництва ПКМ на основі політетрафторетилену, що базуються на наукових засадах технології створення полімерів і композитів, дослідження підготовки матриці і наповнювачів на основі прикладного

матеріалознавства та фізико-хімічної механіки композитних структур якраз і визначають актуальність теми монографії.

Теоретичні та експериментальні результати монографії є актуальними для аспірантів, фахівців із матеріалознавства композиційних матеріалів триботехнічного призначення.

Матеріали монографії можуть бути використані у навчальному процесі під час викладання дисциплін за напрямом «Матеріалознавство».

Список використаної літератури до вступу

1. Логинов Б. А. Российские фторполимеры : история, технологии, перспективы / Б. А. Логинов, А. Л. Вильямсон, В. М. Бузник. – Москва : ОАО «Первая образцовая типография», 2013. – 320 с.

2. Okhlopkova A. A. Development of polymer tribocomposites on the basis of polytetrafluoroethylene with an elevated wear resistance / A. A. Okhlopkova, P. N. Petrova, A. L. Fedorov // Inorganic Materials: Applied Research. – 2012. – Vol. 3, No. 4. – P. 329 – 333.

3. Самоорганизация и структурное модифицирование в металлополимерных трибосистемах / Ю. К. Машков, О. В. Кропотин, Ю. М. Плескачевский, С. В. Шилько. – Омск : Изд-во Омский государственный технический университет, 2013. – 232 с.

4. Изменение пористости политетрафторэтилена в процессе радиационного модифицирования выше температуры плавления / С. А. Иванов, С. П. Кабанов, С. А. Хатипов и др. // Высокомолекулярные соединения. – Серия А. – 2012. – Т. 54, № 8. – С. 1267 – 1274.

РОЗДІЛ 1
СУЧАСНИЙ СТАН, ПРОБЛЕМИ ОДЕРЖАННЯ І МОДИФІКУВАННЯ ПТФЕ-КОМПОЗИТІВ

1.1. Технологічний процес одержання ПКМ на основі ПТФЕ та його особливості

Ефективний розвиток машинобудівного комплексу України і конкурентоспроможність виробленої ним продукції на світовому ринку тісно пов'язані із впровадженням у виробництво новітніх технологічних методів і сучасних композитних матеріалів. Як показує аналіз працездатності компресорної техніки, до частих відмов найбільш схильні вузли тертя [1]. Витрати на проведення ремонтно-відновлювальних робіт, втрати від недоодержаної продукції, необхідність утримання резервної техніки та наявності великої кількості запасних частин призводять до значних збитків.

Аналіз причин низької надійності та довговічності деталей вузлів тертя показав, що це потребує першочергового вирішення двох проблем – підвищення експлуатаційних характеристик використовуваних матеріалів та їх раціонального застосування.

Актуальним завданням сучасного полімерного композитного матеріалознавства є розвиток теорії формувань ПКМ із метою вирішення завдання оптимізації режимів цього процесу та прогнозування властивостей готових виробів.

На сучасному етапі розробок ПКМ на основі ПТФЕ особлива увагу приділяється дослідженням зв'язку технології одержання композита з технологічними та експлуатаційними властивостями вже готового виробу [2, 3]. Це пов'язано зі всебічним з'ясуванням сукупності процесів, які відбуваються під час одержання ПКМ і, тим

самим можливістю ним впливати на експлуатаційні властивості готового виробу.

Застосування різних технологічних режимів виготовлення композитних матеріалів на основі ПТФЕ може у декілька разів змінити показники їх механічних властивостей і зносостійкості [4]. При цьому велике значення мають як марка і властивості початкового порошку ПТФЕ, ступінь кристалічності полімеру, так і дисперсність, форма і орієнтація частинок наповнювача. У ряді випадків все це може перекривати зміни, одержані за рахунок варіювання складу композитного матеріалу [5].

Літературний огляд джерел свідчить, що пильна увага дослідників фторопластових композитів приділена в основному їх властивостям [6 – 10] і лише незначна кількість публікацій пов'язує характеристики наповнювача і композиції з видом та режимами роботи забезпечуючого технологічного устаткування [11 – 13]. Наукове обґрунтування такого зв'язку дозволить гарантувати одержання наповнювача з необхідним розподілом за довжинами (фракціями), гранулометричним складом і в об'ємі композиції та, як наслідок, композиту з необхідними експлуатаційними властивостями.

На цей час промисловий процес одержання фторопластового композита в основному складається з таких ланок технологічного ланцюжка операцій [14] (рис. 1.1):

I. Приймання, відбракування, складування сировини.

II. Підготовка ПТФЕ і наповнювачів до змішування (поєднання).

Ця ланка вимагає таких операцій:

1. Сушіння компонентів композиції.

2. Попередньої обробки матриці та наповнювачів: хімічної, термічної, хіміко-термічної, механічної, радіаційної, комбінованої та інших видів обробки.

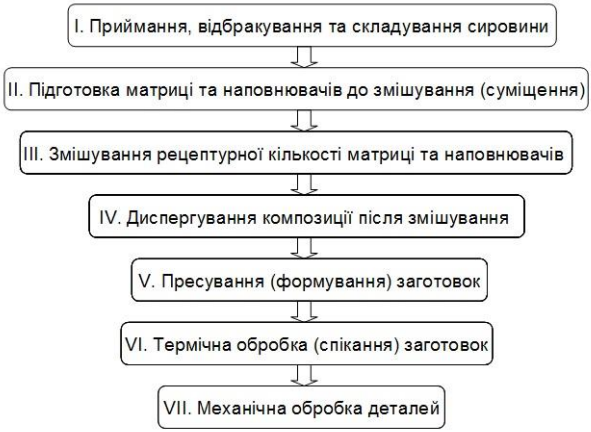


Рисунок 1.1 – Схема промислового процесу одержання композита на основі ПТФЕ

Кожний із цих видів обробки з тією або іншою повнотою описаний у відповідній літературі [15 – 19] і має практичне застосування.

3. Подрібнення і диспергування матриці (ПТФЕ) та наповнювачів.

Процес дуже важливий і особливо його важливість стає значущою, якщо врахувати, що цим процесам піддаються не тільки компоненти композицій при їх підготовці до поєднання, але і композиція матеріалу після змішування рецептурної кількості компонентів композиції перед переробкою у вироби.

4. Остаточна (завершальна) обробка матриці та наповнювачів.

Вона може повторювати технологічні операції п.2, бути їх комбінацією або мати свою специфіку.

III. Змішування (поєднання) рецептурної кількості матриці (ПТФЕ) і наповнювача для одержання композиції заданого складу.

Існує значна кількість типів і різновидів змішувальних пристроїв, але у разі одержання композицій на основі ПТФЕ найбільш виправданим виявився технологічний процес сухого змішування наповнювачів з матрицею на відповідному змішувальному устаткуванні.

IV. Диспергування композиції після змішування.

Цей технологічний процес може виконуватися на тому самому технологічному устаткуванні, що і в п.3, але має свою специфіку у тому, що у ході процесу, як правило, відбувається додрібнення наповнювачів (зокрема до розмірів, менших ніж ті, що закладаються при проектуванні композита), що зрештою приводить до зміни очікуваних фізико-механічних властивостей композитного матеріалу [20].

V. Пресування (формування) заготовок композитного матеріалу на основі ПТФЕ.

Компресійне пресування – один із перших і найпоширеніших методів одержання заготовок композита з порошку композиції.

VI. Термічна обробка заготовок композитного матеріалу на основі ПТФЕ.

У процесі спікання відпресованого матеріалу на стадії сплавлення часток ПТФЕ і наповнювачів закладаються хімічні, фізико-механічні й експлуатаційні властивості майбутнього виробу, тому спікання і подальша термічна обробка є важливим етапом технологічного процесу виготовлення виробів із композита.

VII. Механічна обробка заготовок із композитного матеріалу на основі ПТФЕ.

Ці операції технологічного процесу здійснюються на устаткуванні і за технологією обробки металів. Специфіка обробки полімерних композитів достатньо широко описується в спеціальній літературі [21].

Таким чином, весь технологічний процес одержання виробу з фторопластового композита складається з цілого технологічного ланцюжка (I–VII), наведеного вище.

Відзначимо, що структурні ланки цього ланцюжка можуть доповнюватися новими елементами (процесами) [16] або навпаки, деякі складові ланок можуть вилучатися з технологічного процесу за непотрібністю.

Огляд літературних і патентних джерел [11, 12, 22] дозволяє констатувати низький потенціал традиційних технологічних підходів під час одержання ПКМ на основі ПТФЕ.

Очевидно, тільки системний підхід [23] до технології одержання полімерних композитних матеріалів на основі ПТФЕ забезпечить створення ефективних технологічних процесів, апаратурно оформлених відповідним устаткуванням, як того вимагає розвиток сучасної промисловості [24].

1.2. Технологічні методи модифікування ПТФЕ-матриці

Незважаючи на унікальність характеристик ПТФЕ, він має ряд властивостей, що обмежує його застосування як матеріалу триботехнічного призначення. До них відносять [11, 12, 25, 26]:

- високу повзучість матеріалу, що виявляється при розтягуванні під навантаженням всього 3 МПа за нормальних температур;
- високий коефіцієнт теплового розширення за нормальних температур, що аномально змінюється з температурою в області структурних фазових переходів (в інтервалі температур приблизно від 280 до 310 К);
- низька теплопровідність (у 10 – 50 разів менша, ніж у металів);

- низьку зносостійкість під час сухого тертя, особливо за підвищених швидкостей ковзання.

Тепло, що виділяється в зоні тертя внаслідок низької теплопровідності, сприяє значному підвищенню температури на поверхні тертя. У результаті цього інтенсифікуються такі фізико-хімічні процеси, що знижують міцність і жорсткість полімеру, через що значно збільшуються лінійні розміри, що в кінцевому підсумку може призвести до руйнування вузла тертя [27, 28].

У зв'язку з цим виникає необхідність застосування фізико-хімічних методів модифікування ПТФЕ. Це, зокрема, синтез полімерних матриць різного складу і будови [29, 30]; утворення сумішей поєднанням полімерів і олігомерів із різним рівнем взаємодії [31, 32]; модифікування матриць різного походження спрямованою зміною структури і структурної взаємодії енергетичним впливом [33, 34]; матричне модифікування активувальними домішками різного розміру, форми і властивостей [35 – 37]; створення нанофазних матриць з істотно відмінними характеристиками [38 – 40].

Основні методи модифікування наведені на рис. 1.2.

Необхідно зазначити, що промислова реалізація перелічених технологій пов'язана з істотними енергетичними, матеріальними та трудовими витратами і вимагає менеджерського опрацювання у світлі тенденції «ціна – якість».

Найбільш прийнятною у разі ПКМ із ПТФЕ-матрицею уявляється технологія енергетичного впливу на його структуру і властивості проведенням механічної активації (механічного впливу) [33], не без підстави названої «механічним легуванням».

Рисунок 1.2 – Схема основних методів модифікування ПКМ на основі ПТФЕ

Розрізняють два випадки механічної активації: у першому – час механічного впливу і формування поля напружень та його релаксації більший від часу хімічної реакції (такі процеси називають механохімічними); у другому, – навпаки, час механічного впливу і формування поля напружень менші від часу хімічної реакції або взагалі ці процеси розділені в часі. В останньому випадку йде мова про механічну активацію [41].

1.3. Особливості одержання волокнистого наповнювача з необхідним розподілом за фракціями та властивостями

Численні дослідження у галузі створення ПКМ на основі ПТФЕ переконливо довели правомірність застосування як наповнювачів вуглецевих волокон (ВВ) різної природи з широкою гамою спеціальних властивостей [42].

Практика композиційного полімерного матеріалознавства показує, що найбільшу жорсткість (та інші експлуатаційні характеристики) має композитний матеріал, армований волокнами рівної довжини [43]. Досягти такого результату в реальних умовах підготовки ВВ для композитного матеріалу дуже складно. Сучасне подрібнювальне устаткування і прийоми подрібнення волокон приводять, як правило, до одержання наповнювача різної довжини.

Тому фактично використовують наповнювач, що має параметричний розподіл волокон за довжинами за певним законом із фіксованими значеннями параметрів розподілу [42]. Тут доречно відзначити, що характеристичне відношення довжини волокна L до його діаметра d – L/d є визначальною характеристикою при теоретичному проектуванні композита із заданими властивостями і опису зміни, із зростанням об'ємного вмісту наповнювача, його модулів пружності в межах варіаційної «вилки» Хашіна-Штрикмана [43].

Відзначимо також, що технологічні прийоми одержання вуглецевих армувальних волокон для ПТФЕ-композита істотно змінюють розміри, будову, властивості вуглеволокон, адгезію наповнювача до матриці і дозволяють створити композити з проектованими експлуатаційними властивостями [44].

Тому, актуальним завданням на цьому етапі досліджень є створення технології підготовки ВВ, що гарантувала б досягнення комплексу необхідних властивостей композита і забезпечення його працездатності впродовж необхідного періоду експлуатації.

Вона повинна мати науково обґрунтований зв'язок між часом знаходження ВВ у камері подрібнювання та швидкістю обертання різального елемента подрібнювача,

що забезпечить необхідний розподіл елементів волокон та властивості композита.

Особливістю формування фракційного і гранулометричного складу ВВ є те, що на вибір конструктивних ознак впливають не тільки деформаційно-пружні властивості волокон і термодинамічні параметри роботи устаткування [20], але і можливість одержання в ньому необхідного розподілу подрібнених волокон за довжинами. Численні дослідження [12, 20, 43] довели, що саме такий розподіл може гарантувати відповідність проектних [45] і одержуваних властивостей ПТФЕ-композита [46, 47].

Відомо [13], що для одержання щільноупакованого структурного каркаса полімерного композита на основі ПТФЕ середня довжина волокон повинна розміщуватися в межах 80 – 150 мкм при визначеному їх розподілі за довжинами в цілому [44].

Під час одержання ВВ необхідної довжини для створення ПКМ на основі ПТФЕ використовувалася молоткова дробарка КДУ-2,0 із модернізацією її робочих вузлів і технологічного процесу подрібнення [46].

Вихідне ВВ являло собою руноподібні грудки переплетених між собою волокон.

Для тонкого і надтонкого подрібнення ВВ застосовувалася дробарка із швидкообертовими 7 000 $хв^{-1}$ подовими робочими органами [12, 24, 45]. Вивчення залежностей впливу технологічних факторів одержання ВВ на їх розподіл за довжиною та об’ємом [24] показало, що існують критичні співвідношення між швидкістю обертання робочого органа дробарки та часом подрібнення, що й визначають ступінь диспергування та фракційний склад вуглецевого волокна.

Обмеженість у виборі числа обертів дробарки (n = 7 000 $хв^{-1}$ = const), яка використовувалася в попередньо

проведених дослідженнях [12, 42, 44, 47], залишає можливість досягти розподілу здрібнених волокон, близького до теоретичного, лише варіацією часу, впродовж якого здрібнюваний об'єм волокна перебуває в робочій камері дробарки. При цьому не вдається досягти розподілу волокон за фракціями [11, 12, 24], близького до проектного, оскільки збільшення часу технологічного процесу диспергування волокна (перебування його в робочій камері дробарки) призводить до появи значної кількості дрібних волокон [46, 48]. Тому для створення ефективної технології одержання ВВ з необхідним розподілом, близьким до теоретичного [47], необхідно розглянути та дослідити спільний вплив числа обертів дробарки та часу перебування здрібнюваного ВВ у камері помолу на розподіл ВВ за довжинами та фракціями, а також властивості фторопластового композита з таким розподілом ВВ і запропонувати ефективну технологію підготовки ВВ як наповнювача ПТФЕ [48].

1.4. Пріоритетні напрямки модифікації ВВ

Особливості будови ВВ і властивості його поверхні зумовили невідповідність між високими значеннями модуля, міцності під час розтягання і низькими показниками опору розшаруванню (зсувної міцності) вуглецевоволокнистих полімерних композиційних матеріалів. Тому питання підвищення адгезійної міцності зв'язку вуглецеве волокно – полімерна матриця має першорядне значення при створенні композитів [17, 49].

Модифікація поверхні вуглецевого волокна має на меті: підвищення стійкості його до кисню повітря, міцності, еластичності і, головне, збільшення адгезії до нього зв'язуючих (матриці).

Модифікацію проводять на різних стадіях одержання вуглецевого волокна, обробляючи початкові органічні

волокна, проміжні продукти в процесі термообробки або ж кінцеві волоконні матеріали.

Так, підвищення стійкості вуглецевого волокна до кисню повітря досягають введенням в прядильний розчин різних органічних сполук металів [50]; просоченням початкового, частково карбонізованого або карбонізованого вуглецевого волокнистого матеріалу водними розчинами солей металів, таких як Ti, Th, Mo, Zr [51]; введенням у розчин реагентів, що створюють при подальшому нагріванні до 1 273 К покриття типу нітриду бору [52]; обробкою сполуками, що розкладаються при карбонізації з утворенням оксидів, наприклад ZrO_2, MgO, MnO, SiO_2, BaO, MoO, які закріплюються на волокні в кількості 25–50 % [53]; нанесенням на волокно з газової фази пірографіту і карбідів [54, 55].

Питання модифікації поверхні вуглецевих волокнистих матеріалів із метою дослідження шляхів поліпшення адгезії ПТФЕ до вуглецевих волокон висвітлені в літературі достатньо широко. Можна провести класифікацію способів модифікації як за прийомами, так і за використовуваними хімічними реагентами.

Найпоширенішими способами є окиснення поверхні волокон; обробка за високих температур (1 473 К) у нейтрально–повітряних середовищах; осадження на поверхні карбідів бору, кремнію; віскеризація (вирощування на поверхні вуглецевого волокна монокристалів металу); щеплення мономерів і полімерів; апретування. Часто з метою підвищення ефективності декілька способів обробки поєднують або проводять послідовно.

У загальному випадку модифікація поверхні, пов'язана із збільшенням питомої поверхні волокна, приводить до поліпшення змочуваності і збільшення адсорбції. Методом газової хроматографії показано [56], що окислювальна

обробка поверхні графітизованих волокон приводить до зростання питомої поверхні. Ефективна обробка поверхні вуглецевого волокна в атмосфері аргону або водню за температури 1 473 К [56].

Встановлено [57], що термовакуумна обробка призводить до збільшення питомої поверхні: із зростанням температури від 293 до 1 273 К питома поверхня вуглецевого волокна (на основі поліакрилнітрилу) зростає від 0,24 до 1,0 $м^2/г$. Оскільки механічні властивості волокон при цьому не змінюються, таке збільшення поверхні пов'язують з десорбцією газів зі шпарин, що є в структурі волокна.

Збільшення питомої поверхні також не завжди відповідає поліпшенню зсувних характеристик полімерного композиційного матеріалу. Знайдена авторами [58] залежність між зсувною міцністю і питомою поверхнею пов'язана, очевидно, з невеликим діапазоном досліджених питомих поверхонь (від 4 до 11 $м^2/г$). Під час дослідження впливу питомої поверхні вуглецевого волокнистого матеріалу марки УУТ-2 в діапазоні від 0,4 до 69 $м^2/г$ на механічні характеристики полімерного композиційного матеріалу знайдено [59], що зсувна міцність має максимум при значенні питомої поверхні 2 – 3 $м^2/г$, а далі дещо знижується.

Із зіставлення літературних даних можна припустити, що підвищення опору розшаруванню пов'язане не із збільшенням поверхні ВВ, а із зростанням вмісту полярних кисневих груп, здатних вступати в хімічну взаємодію з активними групами полімерного зв'язуючого. Проте вважають [60, 61], що роль механічного компонента адгезії при формуванні міцної сполуки вуглецеве волокно – полімерна матриця достатньо велика.

Вивчення змочуваності [62] показало, що обробка високомодульного волокна 60 % HNO_3 вагою 1 г при 373 К

приводить до зменшення крайового кута змочування від 72º до 66 – 57º, а руйнівний опір зсуву вуглепластика збільшується у 2,6 раза. Автори вважають, що при обробці азотною кислотою змінюється структура поверхні і, головне, збільшується полярність вуглецевого волокна. Окремі дослідники [63, 64] вважають, що величина і швидкість змочуваності можуть бути порівняльними характеристиками властивостей вуглецевого волокна, які добре корелюють з величиною міжшарової міцності зсуву в готових виробах.

Великого поширення дістала модифікація поверхні вуглецевих волоконних матеріалів з окисненням. Запропоновані способи модифікації відрізняються не тільки типом уживаних окиснювачів, але і середовищем, в якому проводиться процес (рідке або газове), температурою обробки, концентрацією реагентів і деякими іншими технологічними особливостями [58].

Таким чином, реакційна здатність вуглецевого волокна є комплексною властивістю, що залежить від елементного хімічного складу, кристалографічної структури, морфологічних особливостей поверхні, а також наявності на ній слабкозв'язаних шарів і кисневих комплексів [65].

Усі розглянуті фактори суттєво впливають на міцність адгезійного зв'язку вуглецеве волокно – полімерна матриця, але на сучасному рівні досліджень важко виділити найбільш значні і встановити кількісний зв'язок між ними і показниками експлуатаційних властивостей.

Недоліком термоокиснювальної обробки вуглецевого волокнистого матеріалу є те, що вона супроводжується корозією поверхні – зменшенням фізико-механічних характеристик.

Аналітичний огляд літературних джерел та патентів [66 – 77] не виявив тісного зв'язку між типом та параметрами технологічного процесу модифікації ВВ і

властивостями композитів на основі ПТФЕ з вуглецевоволокнистим наповнювачем, тому потрібні додаткові дослідження впливу модифікації ВВ на властивості фторопластових композитів з ними та вияв найбільш ефективних із них.

Аналіз інформаційних джерел показав актуальність запропонованої до дослідження теми і визначив перспективні напрями для її вирішення.

1.5. Вплив технології змішування на властивості ПТФЕ-композитів

Змішування – це складні фізико-хімічні та фізико-механічні процеси, пов'язані з впливом силових полів, переміщенням вихідних компонентів суміші в об’ємі змішувального апарату по складних траєкторіях, з утворенням системи, що характеризується статистично випадковим розподілом компонентів [11, 20].

У процесі одержання пластичних мас у полімери вводять наповнювачі, стабілізатори, пластифікатори, мастила, барвники, пігменти та інші модифікатори та домішки. До складу суміші можуть входити два і більше вихідних компонентів. Для багатокомпонентних сумішей процес змішування можна розглядати як змішування кожного наступного компонента з раніше одержаною сумішшю.

Процес змішування може бути періодичним або безперервним.

Періодичний процес змішування полягає в завантаженні всіх компонентів одночасно або в певній послідовності в змішувач, їх перемішування впродовж заданого часу до одержання необхідної якості матеріалу, після цього він вивантажується зі змішувача. Цей процес найбільш поширений у промисловості перероблення пластмас. За таким принципом працюють змішувачі різних

типів: барабанні, вихрові, роторні, валкові, змішувачі закритого типу Бенбери, а також різні типи мішалок. Такі змішувачі зручні в роботі, дозволяють легко змінювати послідовність введення компонентів і регулювати температуру.

Безперервний процес змішування найбільш прогресивний і полягає в здійсненні змішування вихідних компонентів в об'ємі апарата під впливом робочих органів, одержанні готового матеріалу заданої якості змішування і безперервного його розвантаження.

Розрізняють два основних механізми змішування: просте і диспергувальне.

Під простим змішуванням розуміють процес, в результаті якого відбувається статистично випадковий розподіл частинок вихідних компонентів в об'ємі суміші без зміни їх початкових розмірів.

Диспергувальне змішування – це процес змішування, що супроводжується зміною (зменшенням) початкових розмірів частинок компонентів, пов'язаний з їх дробленням, руйнуванням агрегатів, деформацією і розпадом дисперсної фази.

Основне завдання диспергувального змішування полягає в руйнуванні агрегатів твердих частинок і розподіленні їх в об'ємі рідкого полімеру.

Елементарним актом руйнування агрегату є подолання сил зчеплення між твердими частинками в результаті впливу неоднорідного поля механічних напружень при деформації середовища. Розрахунки показують, що незворотний розпад агрегатів та їх розпорошення в рідкій дисперсійній фазі настає при співвідношенні:

$$6\pi R\tau/F \geq 4, \qquad (1.1)$$

де R – радіус частинки; τ – напруження зсуву; F – сила зчеплення частинок в агрегаті.

Звідси випливає, що чим вища в'язкість середовища, тим ефективніше диспергування. Зниження температури, збільшення частоти обертання робочих органів змішувача, зменшення зазору, де проходить перебіг дисперсної системи, сприяють диспергуванню.

Зменшення сил зчеплення частинок (F) в агрегаті також приводить до його руйнування і поліпшує диспергування. Введення поверхнево-активних речовин (ПАР), низькомолекулярних рідин та інших речовин, що адсорбуються на поверхні і послаблюють взаємодію частинок, також покращує диспергування.

У технології виробництва композитних матеріалів на основі ПТФЕ існує два основних способи одержання композиції (суміші полімеру з наповнювачами): «мокрий» та «сухий».

«Мокрий» спосіб виробництва – вихідним матеріалом, як правило, є суспензія ПТФЕ у воді з розміром частинок 0,05–0,5 мкм, в яку для забезпечення агрегатної стійкості частинок додають ПАР. Змішування суспензії ПТФЕ і наповнювача відбувається в кульових або віброзмішувачах, а також у змішувачах типу колоїдного млина в середовищі етилового спирту. Найкращі результати одержані в результаті змішування за низьких температур. Тверду фазу відокремлюють від спирту в вакуум-фільтрі. Сушку здійснюють за 100 – 120 °С упродовж 24 год., після цього продукт розмелюють в дрібнодисперсний порошок, з якого за тиску 30 – 35 МПа заготовки пресуються та спікаються [78].

Однак найбільш простим, продуктивним і найменш енергоємним є «сухий» спосіб змішування компонентів композиції на основі ПТФЕ. Реалізація методу «сухого» змішування стала можливою після розроблення обладнання для одержання тонкомолотого порошку ПТФЕ [79].

Одним із принципових питань у визначенні залежності структура-властивості ПКМ є вплив просторового розподілу частинок на механічні та триботехнічні характеристики композита [80]. Як було зазначено [11, 81], первісна структура наповненого ПТФЕ-матеріалу закладається на стадії змішування компонентів композиції. При цьому необхідно враховувати, що процес змішування не тільки впливає на розподіл компонентів композиції в об'ємі, а й призводить до зміни структури полімерної матриці, структури наповнювача і рівня взаємодії між ними [82].

Основними факторами, що впливають на процес формування структури матеріалу і його властивостей при сухому змішуванні ПТФЕ і ВВ, є [83 – 86]:

1) механіко-фізичні властивості та масове співвідношення вихідних компонентів суміші;

2) тип та технічні характеристики змішувального обладнання (швидкість обертання робочих органів змішувача, форма робочих органів, ступінь завантаження камери змішувача, потужність привода тощо;

3) час змішування композиції;

4) технологія введення компонентів суміші в змішувальний апарат;

5) вплив температури, тиску або розрідження на компоненти композиції в процесі змішування [80, 85, 87].

Процес сухого змішування ПТФЕ і ВВ здійснюється в результаті дії зовнішніх сил (напруги зсуву, що виникає внаслідок існування відносного руху полімерчастинки).

У результаті процесу змішування відбуваються структурні зміни компонентів композиції і суміші в цілому на макро- (частинки компонентів суміші) і мікро- (молекулярна будова компонентів) рівнях.

У процесі змішування на макрорівні в зв'язку з тим, що контакт між наповнювачем і полімером здійснюється на поверхні частинок, можливі два граничних випадки [11]:

1) поверхня частинок наповнювача в багато разів перевищує поверхню частинок полімеру;

2) поверхня полімеру значно більша від поверхні наповнювача.

У першому випадку наповнювач огортає частинки полімеру, створюючи оболонку, що перешкоджає їх сплавленню в моноліт на подальших стадіях термообробки, що значно знижує міцність і фрикційні властивості такого матеріалу або призводить до розтріскування заготовок. Це явище спостерігалося при використанні тонкодисперсних наповнювачів із дисперсністю менше 7 мкм і серійних порошків ПТФЕ з розміром частинок близько 100 мкм.

Крім того, така сама ситуація може спостерігатися, якщо порошок ПТФЕ перебуває в сильноагломерованому стані, а застосовуване технологічне обладнання не забезпечує повного руйнування грудок під час змішування.

Другий випадок має місце, коли частинки наповнювача значно більші частинок полімеру, а об'ємний його вміст невисокий. У цьому випадку хоча вся поверхня наповнювача повністю і використана, однак частинка полімеру, залученого до сфери дії наповнювача, невелика, а отже, і ефект посилення композиційного матеріалу від введення такого наповнювача незначний.

У зв'язку з цим під час розроблення технології змішування і складання рецептури композиційного матеріалу на основі ПТФЕ і ВВ необхідно враховувати, крім дисперсності наповнювача, і розмір частинок полімеру, що раніше не брали до уваги розробники композиційних матеріалів на основі ПТФЕ.

На макрорівні під впливом відцентрових сил у процесі змішування відбувається процес механохімічного руйнування матеріалу матриці і наповнювача.

У матричному матеріалі в результаті розпушення щільного молекулярного упакування полімеру відбувається розділення ланцюгів по лінії міжмолекулярної взаємодії і утворення «вільних» функціональних груп, некомпенсованих взаємодією з групами сусідніх ланцюгів. Наявність таких груп приводить до зростання хімічної активності полімеру і його реакційної здатності [11, 88].

Вплив диспергування наповнювачів, зокрема і ВВ, на властивості міцності ПКМ у процесі змішування на різному устаткуванні відзначено в роботах [11, 82].

У роботі [12] наведені дані про вплив часу змішування на розподіл волокна по довжинах при змішуванні порошку ПТФЕ з ВВ у подрібнювачі МРП-1. У роботі відзначено, що масова частка довгих і коротких волокон збільшується впродовж часу змішування залежно від дисперсності вихідних волокон. Введення у вихідний полімер коротких волокон, що мають розподіл Вейбулла і гамма-розподіл по довжинах, при нетривалому часі змішування не змінює закону розподілу. При введенні довгих волокон змінюється закон розподілу по довжинах від нормального до гамма-розподілу і розподілу Вейбулла. Автором [12] проведено аналіз об'ємного (масового) гамма-розподілу розподілу волокна по довжинах при змішуванні фторопластових композицій з 20 % попередньо подрібнених упродовж 3 – 30 хв. низькомодульних ВВ (ТТО = 1 120 К; $\sigma_в$ = 0,55 ГПа), час змішування 5 хв. Весь цикл проведених досліджень проходить при одній і тій самій частоті обертання робочих органів змішувача, що істотно обмежує інформативність досліджень.

Зроблено висновок, що порядок введення волокон у полімер суттєво впливає на параметри розподілу волокон і, отже, на залежність фізико-механічних властивостей від параметрів масового (об'ємного) розподілу волокон.

Під час введення коротких волокон (мають гамма-розподіл) у ПТФЕ в процесі змішування міцність при розтягуванні та ударна в'язкість великою мірою залежать від розмірного параметра розподілу, а відносне подовження при розриві – тільки від одного розмірного параметра. У міру збільшення значення міцності при розтягуванні залежність від двох параметрів розподілу зростає.

Під час введення довгих волокон, що мають нормальний розподіл і перехід їх до гамма-розподілу в процесі змішування з ПТФЕ, всі показники залежать від двох параметрів розподілу.

Автор у своїх дослідженнях [12] обмежився тільки однією маркою наповнювача ВВ, що значно скорочує обсяг інформації і спільність висновків.

Введення в матрицю ПТФЕ волокон інших марок, найбільш ймовірно, приведе до інших законів розподілу ВВ по довжинах та до інших властивостей ПКМ.

Аналіз літературних джерел [80, 83 – 87] дозволяє оцінити вплив технологічних і фізико-хімічних чинників процесу змішування на структуру і властивості одержуваної композиції.

З метою підвищення продуктивності процесу змішування при одержанні композицій ПТФЕ з ВВ особливого значення набуває оптимальний час змішування інгредієнтів композиції, при цьому необхідно враховувати, що технологічний процес змішування проходить спільно з диспергуванням обох компонентів, чому в аналізованих літературних джерелах приділено недостатньо уваги.

У роботах [89, 90] зазначено, що в будь-якому випадку спільний вплив температури і зсувних напружень призводить до нерівномірного розподілу внутрішніх напружень і розриву частини ковалентних зв'язків у ВВ та матриці. Цей ефект, відомий як механохімічний вплив, обумовлює перебіг різноманітних вторинних реакцій у матриці. Найчастіше вони призводять до зниження середньочисельної молекулярної маси полімеру, розширенню або, навпаки, звуженню молекулярно-масового розподілу, утворення розгалужень і зшитих включень. Напрямок перебігу вторинних реакцій буває важко передбачити, тому що він залежить від вихідних характеристик полімеру та умов обробки, проте істотно, що зміни молекулярної структури відбуваються завжди і їх необхідно контролювати.

Проведена систематизація літературних і патентних джерел показує відсутність даних про вплив вакууму на технологічний процес змішування ПТФЕ і ВВ. Є відомості про результати, досягнуті при перемішуванні компонентів металевих порошків у вакуумі в барабанних змішувачах [91]. Авторами відзначено [91], що при змішуванні у вакуумі поведінка компонентів практично не залежить від їх густини і частинки всередині змішувача рухаються з майже ідентичними швидкостями, що забезпечує високу рівномірність об'ємного розподілу компонентів в одержуваній суміші. Це є суттєвою передумовою для проведення досліджень щодо впливу вакууму на технологію одержання композиції на основі ПТФЕ з ВВ.

Таким чином, показано, що в процесі сухого змішування компонентів ПКМ відбувається не тільки перерозподіл в об’ємі та диспергування компонентів суміші, а й відбуваються різні фізико-хімічні процеси безпосередньо в самих матеріалах, які змішуються.

Проведений критичний аналіз літературних джерел за темою досліджень показав, що зміну властивостей матеріалу визначає технологія змішування ПКМ, яка залежить від характеристик обладнання та часу впливу (часу змішування) на матеріал. Тому виникла обґрунтована необхідність дослідження впливу різних технологічних прийомів змішування композиції на основі ПТФЕ з ВВ, що важливо для моделювання його властивостей і розроблення технології одержання.

1.6. Формування властивостей ПКМ технологічними прийомами пресування

Технологія пресування – це пресування дискретних матеріалів, що ущільнюються в прес-формі під дією тиску для одержання заготовки або виробу із заданими розміром, формою і щільністю, що забезпечує ефективність одержання композитів із необхідними експлуатаційними властивостями [92].

Ущільнювальний матеріал – це тіло, що складається з дискретних структуроутворювальних елементів (фаз), певним чином взаємно орієнтованих і упакованих в його об’ємі з утворенням механічних, адгезійних та інших зв'язків у місцях взаємного контакту частинок ПТФЕ і ПТФЕ – вуглецеве волокно [25]. Характер просторового розміщення структуроутворювальних елементів, консолідованих у зв'язне тверде тіло, визначає структурну будову матеріалу, який являє собою систему довільних каналів (пор) [93].

Сутність процесу пресування дискретного матеріалу подібна до пресування суцільного тіла, з тією різницею, що можливість суцільного тіла деформуватися у поперечному напрямку замінюється можливістю руху всередину самого себе за рахунок зменшення пористості [94, 95]. Об’єм дискретного тіла при пресуванні

змінюється в результаті заповнення порожнин між частинками за рахунок їх зміщення і пластичної деформації [96 – 98].

Для вирішення проблем пластичного деформування дискретних середовищ зазвичай застосовують феноменологічний підхід [99], розвинений у працях В. М. Анциферова, А. К. Григор'єва, Б. А. Друянова, В. Л. Колмогорова, М. Б. Штерна та ін. Згідно із зазначеним підходом дискретний матеріал подають стисненим середовищем, що задовольняє систему диференціальних рівнянь теорії плинності. Показано [100, 101], що для вирішення крайових задач деформування пористих тіл існують варіаційні принципи.

Основною властивістю ущільнювальних матеріалів, виходячи з дискретного характеру заготовок, є пористість [102], величина якої в спечених зразках ПТФЕ може досягати 10 – 15 % [103]. Будь-яка консолідація несуцільних матеріалів передбачає наявність залишкової пористості, якщо не враховувати можливі способи додаткової обробки, що забезпечують компактування матеріалу. Наслідком пористості ущільнювальних матеріалів часто є їх проникність для рідин і газів (газо- і вологопоглинання) [104], що може істотно знижувати їх довговічність і з часом фізико-механічні та експлуатаційні властивості [105].

Формування виробів із композиції класифікують за ступенем нагрівання порошку перед формуванням, типом навантаження, видом форм, умов зовнішнього тертя тощо [106, 107].

За ступенем нагрівання порошку перед пресуванням, тобто за величиною температури пресування, розрізняють холодне пресування, за температур, нижчих від кімнатної, тепле пресування, а також гаряче пресування у фіксованому об’ємі [108].

Літературний та патентний пошук показав, що для формування композиції на основі ПТФЕ використовують холодне пресування [11], а також гаряче пресування у фіксованому об’ємі, але з попереднім холодним підпресовуванням [109]. Це пов'язано зі структурними змінами в ПТФЕ, які відбуваються за температур, вищих від кімнатної, і супроводжуються подальшою усадкою [110].

Холодне пресування композицій ПТФЕ проводять у прес-формах (пресовий інструмент зі стабільними робочими деталями високої міцності і твердості) та еластичних оболонках з гуми [111].

За типом прикладеного навантаження пресування композиції на основі ПТФЕ проводять переважно з використанням статичного прикладення навантаження. За таким режимом, як показує досвід проведених раніше досліджень [112], можна досягти оптимального поширення фронту прикладеного навантаження в об’ємі ПКМ і, як наслідок, відсутності розшарувань, рівномірної щільності, структурної однорідності тощо.

Вибір технології пресування визначає і обмежує асортимент одержуваної продукції. Одержання заготовок широкої номенклатури виробів, зокрема і ущільнювальних елементів компресорів (поршневих і сальникових кілець), здійснюють компресійним пресуванням. Цей метод дає змогу одержувати заготовки простої форми у вигляді втулок, пластин, стрижнів, з яких після термічної обробки виготовляють вироби здебільшого механічною обробкою [11, 21].

Спосіб пресування визначає синтез фаз, структурну однорідність, стабільність властивостей за обсягом заготовки та рівень вологопоглинання ПТФЕ-композита [113].

На процес синтезу фаз і формоутворення ПТФЕ-композита першочерговий вплив чинять технологічні параметри формування заготовки [11]. Вони мають бути такими, щоб збереглася проектна структура композита, максимально сприяти адгезії фаз розроблюваної композиції [82] і якісно покращувати показники експлуатаційних властивостей [114].

Відповідно до сучасних уявлень процес пресування складається з трьох стадій [115].

На першій стадії ущільнення порошку ПТФЕ-композиції відбувається за рахунок перерозподілу частинок порошку і заповнення ними пор, утворених під час вільної засипки порошку матеріалу. Таке ущільнення не супроводжується пластичною деформацією частинок порошку композиції. Як показують дослідження [116], ця стадія характеризується значним впливом пружного розвантаження деяких контактів, яке відбувається вже на самому початку процесу ущільнення порошкової маси композиції. Таке місцеве розвантаження частини контактів зменшує сили адгезійного зв'язку між ними, а також приводить до скорочення площі зіткнення відповідних контактів між частинками і, отже, до виникнення контактних напружень.

Друга стадія процесу характеризується тим, що частинки порошку композиції, що мають щільне пакування, надають певного опору стисненню, тиск пресування зростає, а густина порошкового тіла при цьому деякий час не збільшується. При цьому через пружну деформацію частинок роль місцевого розвантаження контактів незначна, а пластична деформація в приконтактній зоні має обмежений місцевий характер.

Коли тиск пресування перевищує опір стиснення частинок порошку, і починається їх пластична деформація, процес ущільнення порошку композиції переходить на

третю стадію. З цього моменту пластична деформація охоплює весь об'єм кожної частинки фаз ПТФЕ-композиції, зсув контактів фактично припиняється, і вони фіксуються або руйнуються при досягненні значень контактних напружень, вищих за границю міцності.

На практиці в процесі пресування відбувається взаємне накладання зазначених стадій ущільнення, що проходять одночасно, і тому можна говорити лише про переважний характер кожної з вищенаведених стадій [117, 118]. Але в будь-якому випадку описаний механізм процесу пресування композиції призводить до збільшення щільності композита і зниження його пористості. Це обумовлює зниження вологопоглинання композита, але надлишкове зусилля пресування спричинює підвищення напруження у вуглеволокнистому наповнювачі, що призводять до його руйнування. Морфологія фаз ВВ наповнювача зсувається в бік менших значень, що є причиною різкого зниження експлуатаційних властивостей композита [119, 120].

Порошок у прес-формі під час ущільнення до певної міри поводить себе аналогічно рідині та прагне розтікатися у боки, внаслідок чого виникає тиск на стінки прес-форми, який називають бічним [121].

Однак на відміну від рідини, що рівномірно передає докладене зусилля у всіх напрямках, у композиції спостерігається значна нерівномірність цього розподілу. Внаслідок цього ступінь стиснення композиції в різних перерізах не однакова, а на бічні стінки прес-форми передається значно менший тиск, ніж у напрямку пресування, в основному через тертя між частинками, заклинювання та інших чинників, що ускладнюють переміщення частинок у боки. Це знижує адгезійну активність фаз системи полімер–наповнювач, призводить до зниження значень експлуатаційних властивостей

композита і підвищення вологопоглинання через наявність мікропор в об’ємі заготовки. У зв'язку з цим важливою величиною технологічного процесу пресування є так званий коефіцієнт бічного тиску ξ, що є відношенням бічного (горизонтального) тиску $p_г$, (тиску порошку на одиницю поверхні стінки прес-форми) до тиску пресування p:

$$\xi = p_г/p \leq 1. \qquad (1.2)$$

Величина ξ якісно характеризує пластичність ущільнювального матеріалу. Бічний тиск зменшується по висоті пресованих брикетів, оскільки сили тертя, що виникають між частинками композиції, які переміщуються, і стінками прес-форми, зменшують величину осьового тиску пресування. Це необхідно враховувати під час розроблень технологічного процесу пресування композиційного матеріалу та його математичної моделі.

Таким чином, у процесі пресування тиск, що прикладається, зменшується за рахунок тертя частинок композиції об стінки прес-форми і внутрішнього тертя композиції (міжчасткового), що обумовлює виникнення градієнта щільності по висоті пресованої заготовки, який тим більше, чим більша висота засипаного порошку прес-композиції.

Неущільнений порошок ПТФЕ-композиції слабо передає тиск на нижні шари. Це особливо помітно за великої висоти таблетки. У таблетках, вищих за 40–50 мм, і подання однобічного зусилля після спікання часто можна помітити різницю у діаметрах; при цьому з одного боку, до якого прикладався тиск, діаметр завжди більше, що свідчить про меншу усадку внаслідок більшого ущільнення під час таблетування [110].

Нерівномірна щільність пресування може прямо вплинути на викривлення форми і розмірів заготовки при

спіканні, а також спричинити небажані зміни властивостей спеченого виробу, наприклад, зниження міцності під час стиснення і зносостійкості [12, 122, 123].

Частина витрат зусилля пресування на подолання зовнішнього тертя прямо пропорційна висоті заготовки і обернено пропорційна її діаметру. Для певного об'єму пресованого порошку композиції і розмірів прес-форми частка вертикального тиску, що втрачається на тертя, є постійною величиною, пропорційною прикладеному тиску.

Міжчастковє (внутрішнє) тертя в об'ємі композиції, коефіцієнт якого може значно відрізнятися від коефіцієнта зовнішнього тертя, під час пресування відіграє певну роль, оскільки на його подолання також витрачається робота пресування. У загальному випадку втрати зусилля пресування на зовнішнє тертя залежать від коефіцієнта тертя в парі матеріал пресованої заготівки – матеріал прес-форми, схильності до схоплювання в цій парі, якості обробки стінок прес-форми, наявності змащення, висоти насипання пресованого порошку (наважки) і діаметра прес-форми.

Останньою технологічною операцією є вилучення заготовки з прес-форми. Операція виштовхування повинна проводитися за один безперервний і плавний хід виштовхувача, що виключає ривки і зупинення під час руху. У процесі пресування заготовка піддається радіальним напруженням, що не проходять після зняття тиску пресування. Ці напруження можуть спричиняти незначне збільшення заготовки по діаметру (до 1 – 3 %), тому будь-яке зупинення в процесі виштовхування заготовки може призвести до передчасного розширення матеріалу, в результаті якого утворюються тріщини по колу, які проявлять себе під час спікання заготовки. Щоб уникнути цього, спресовану заготовку необхідно витримати у вільному стані за кімнатної температури

впродовж певного часу, залежно від маси і габаритів заготовки.

Із вищесказаного можна зробити висновок, що міцність пресування при технологічному процесі формування заготовок ПТФЕ-композиту визначається як механічним зачепленням і переплетенням поверхневих виступів і нерівностей частинок композиції, так і дією міжатомних сил зчеплення (адгезією між складовими ПТФЕ-композиції), ступінь прояву яких зростає із збільшенням контактної площі матриці і наповнювача.

Оскільки міцність пропорційна контактній поверхні між частинками ПТФЕ-композиції, то вона має бути пропорційна і тиску пресування. На першому етапі пресування швидкість зростання міцності збільшується за рахунок різкого підвищення щільності заготовки. На третьому етапі із зростанням тиску густина і ділянки контактів збільшуються незначно, внаслідок чого швидкість зростання міцності ПТФЕ-композиту знижується. За попередніми даними під час другого етапу міцність ПТФЕ-композиту приблизно пропорційна першому ступеню зростання тиску пресування [124].

За інших однакових умов на міцність заготовок значно впливає гранулометричний склад прес-композиції на основі ПТФЕ. У процесі одержання композиції (ПТФЕ + ВВ) необхідно підтримувати постійну температуру, тиск і вологість довкілля через високу грудкуватість матеріалу. Така особливість вимагає попереднього розпушування перед стадією пресування композиції у виріб. Як показують дослідження [125], оптимальна довжина волокон ВВ наповнювача ПТФЕ перебуває в межах 80–150 мкм за їх закономірного розподілу в об'ємі композиції. Порушення режимів пресування ПТФЕ-композиції призводить до зниження експлуатаційних властивостей

композиту внаслідок подрібнення ВВ і втрати ними армованих властивостей.

Описаний механізм процесу пресування композиції призводить до збільшення густини композиту і зниження його пористості. Це обумовлює зниження вологопоглинання композита, але позамежне зусилля пресування викликає підвищення напруження у ВВ-наповнювачі, яке призводить до його руйнування.

Схема пресування, на відміну від механічної схеми деформації, визначається не тільки видом напружено-деформованого стану, поєднанням нормальних і дотичних напружень, а й напрямком прикладання найбільшого тиску [126, 127]. Розрізняють схеми однобічного, двобічного і гарячого пресувань у фіксованому об'ємі [128].

Відносна простота реалізації схем однобічного (одновісного) пресування [129, 130] у закритих прес-формах стала причиною їх великого поширення і активного дослідження. Застосування схеми всебічного пресування технологічно доцільно і економічно виправдано для одержання спеціальних великогабаритних, довгомірних виробів – переважно в умовах одиничного і дрібносерійного виробництв.

Будь-яка реальна схема ущільнення, як правило, супроводжується нерівномірністю розподілу щільності. Її наслідок – неоднорідність ділянки характеристик матеріалу композита всередині виробу. Серед причин, що призводять до формування неоднорідного поля щільності, найбільш важливу роль відіграє тертя композиції об стінки матриці, яке завжди має місце, незважаючи на застосування різноманітних мастил. Воно може обумовлювати помітний градієнт щільності навіть під час пресування виробів простої форми, коли відношення висоти до діаметра є істотним.

Список використаної літератури до розділу 1

1. Гракович П. Н. Применение фторопластового композита Флувис в поршневых компрессорах / П. Н. Гракович, В. А. Шелестова, В. В. Серафимович // Компрессорная техника и пневматика. – 2005. – № 3. – С. 33 – 35.

2. Handbook of fluoropolymer science and technology / edited by Dr. Dennis W. Smith, Dr. Scott T. Iacono, Dr. Suresh S. Iyer. – Hoboken : John Wiley & Sons, Inc., 2014. – 646 p.

3. Drobny J. G. Technology of fluoropolymers / J. G. Drobny. – CRC : Press, 2009. – 248 p.

4. Мікульонок І. О. Термопластичні композитні матеріали та їх наповнювачі: класифікація та загальні відомості / І. О. Мікульонок // Хімічна промисловість України. – 2005. – № 5. – С. 30 – 39.

5. Машиностроение : энциклопедия : в 40 томах. Раздел II. Материалы в машиностроении / Ю. В. Антипов, П. Г. Бабаевский, Ф. Я. Бородай и др. – Москва : Машиностроение, 2005. – Т. 2, № 4. – С. 61.

6. Эксплуатационные свойства фторполимерных нанокомпозитов, полученных молекулярным смешением / Г. С. Баронин, В. М. Бузник, Г. Ю. Юрков и др. // Вестник ТГУ. – Т. 18. – Вып. 4. – 2013. – С. 1982 – 1983.

7. Исследование механических и триботехнических свойств ПКМ и структуры в зависимости от тепловых процессов в условиях трения / Ю. К. Машков, А. С. Рубан, Б. Т. Грязнов и др. // Омский научный вестник. – 2009. – № 2 (80). – С. 54 – 57.

8. Охлопкова А. А. Исследование свойств базальто-фторопластовых композитов / А. А. Охлопкова, С. В. Васильев // Технические науки – от теории к практике. – 2013. – № 23. – С. 69 – 73.

9. Смелов А. В. Механические свойства и трибологические возможности модифицированного политетрафторэтилена / А. В. Смелов // Современные проблемы науки и образования. – 2012. – № 6. – С. 12 – 20.

10. Худяков В. В. Теплофизические и триботехнические свойства фторполимерных молекулярных композитов / В. В. Худяков, Ю. В. Мещерякова, Г. С. Баронин // Вестник ТГУ. – 2013. – № 4. – С. 1922 – 1924.

11. Пугачев А. К. Переработка фторопластов в изделия / А. К. Пугачев, О. А.Росляков – Ленинград : Химия, 1987. – 168 с.

12. Сиренко Г. А. Антифрикционные карбопластики / Г. А. Сиренко. – Киев : Техника, 1985. – 195 с.

13. Будник А. Ф. Вплив та місце технологічних процесів підготовки наповнювачів і композиції у технології виробництва композитів на основі фторопласту-4 / А. Ф. Будник, О. А. Будник, М. В. Бурмістр // Вісник СумДУ. – 2007. – № 1. – С. 64 – 72.

14. Технические условия ТУ 301-05-16-89. Заготовки из фторопластовой композиции. – Пермь, 1989.

15. Фізико-хімічні аспекти механічної активації політетрафторетиленової композиції при отриманні та рециклінгу / А. Ф. Будник, Х. В. Берладір, В. А. Свідерський та ін. // Восточно-европейский журнал передовых технологий. – 2014. – № 2/11 (68). – С. 9 – 15.

16. Surface modification of carbon fiber by fluoropolymer in a low-temperature plasma / V. A. Shelestova, S. F. Zhandarov, S. G. Danchenko, P. N. Grakovich // Inorganic Materials: Applied Research. – 2015. – № 6. – P. 219 – 224.

17. Sirenko H. A. Physics-chemistry of carbon fiber surface in thermal and mechanical actions / H. A. Sirenko, L. Ya. Midak, O. I. Fedoryshyn // Physics and Chemistry of Solid State. – 2008. – № 3. – P. 621 – 631.

18. Surface treatment of carbon fibers-fillers for polymer matrixes / A. A. Stepashkin, D. I. Chukov, V. V. Cherdyntsev, S. D. Kaloshkin // Inorganic Materials: Applied Research. – 2014. – № 5. – P. 22 – 27.

19. Будник О. А. Технологические особенности получения углеволокнистого наполнителя фторопластового композита / О. А. Будник, М. В. Бурмистр // Вопросы химии и химической технологии. – 2009. – № 4. – С. 80 – 85.

20. Ким В. С. Диспергирование и смешение в процессах производства и переработки пластмасс / В. С. Ким, В. В. Скачков. – Москва : Химия, 1988. – 240 с.

21. Степанов А. А. Обработка резанием высокопрочных композиционных материалов / А. А. Степанов. – Москва : Машиностроение, 1987. – 175 с.

22. Скаскевич А. А. Структура и технология малонаполненных машиностроительных материалов на основе конструкционных термопластов, модифицированных углеродными нанокластерами : автореф. дис. … канд. техн. наук. / А. А. Скаскевич. – Минск, 2000. – 18 с.

23. Сурмін Ю. П. Майстерня вченого / Ю. П. Сурмін. – Київ : НМЦ, 2006. – С. 143 – 150.

24. New antifriction materials of the Fluvis group based on modified carbon fibers / V. A. Shelestova, P. N. Grakovich, S. G. Danchenko, V. A. Smirnov // Chemical and Petroleum Engineering. – 2006. – № 42. – P. 663 – 666.

25. Композиционные материалы на основе политетрафторэтилена. Структурная модификация / Ю. К. Машков, З. Н. Овчар, В. И. Суриков, Л. Ф. Калистратова. – Москва : Машиностроение, 2005. – 240 с.

26. Khedkar J. Sliding wear behavior of PTFE composites / J. Khedkar, I. Neguleseu, E. I. Meletis // Wear. – 2002. – № 252. – P. 361 – 369.

27. Biswas S. K. Friction and wear of PTFE – a review / S. K. Biswas, K. Vijayan // Wear. – 1992. – № 158. – P. 193 – 211.

28. Машков Ю. К. Трибофизика и свойства наполненного фторопласта / Ю. К. Машков. – Омск : Изд-во Омский государственный технический университет, 1997. – 192 с.

29. Intermatrix synthesis: easy technique permitting preparation of polymer-stabilized nanoparticles with desired composition and structure / P. Ruiz, J. Macanás, M. Muñoz, D. N. Muraviev // Nanoscale Research Letters. – 2011. – № 6. – P. 1 – 6.

30. Structure of polytetrafluoroethylene powders obtained by photochemical polymerization of gaseous monomer / V. M. Buznik, Yu. E. Vopilov, V. K. Ivanov et al. // Inorganic Materials: Applied Research. – 2013. – № 4. – P. 131 – 137.

31. Utracki L. A. Polymer Blends Handbook / L. A. Utracki, C. Wilkie. – Springer : Netherlands, 2014. – 2378 p.

32. Авдейчик С. В. Трибохимические технологии функциональных композиционных материалов : в 2 ч. / С. В. Авдейчик и др.; под общ. ред. В. А. Струка, Ф. Г. Ловшенко. – Гродно : ГГАУ, 2007, 2008. – Ч. 1. – 320 с.; Ч. 2. – 399 с.

33. Підвищення фізико-механічних та експлуатаційних властивостей триботехнічних ПТФЕ-композитів методами механічної активації / О. А. Будник, Х. В. Берладір, А. Ф. Будник, П. В. Руденко // Проблеми тертя та зношування. – 2014. – № 4 (65). – С. 130 – 135.

34. Липатов Ю. С. Физическая химия полимеров / Ю. С. Липатов. – Москва : Химия, 1977. – 304 с.

35. Technology of tribotechnical and sealing composite materials based on polytetrafluoroethylene / L. Mikhailova, V. Voropaev, G. Gorbatsevich, I. Lauryniuk // Mining

mechanical engineering and machine-building – 2011. – № 4. – P. 86 – 97.

36. Yan Y. Preparation and mechanical properties of PTFE/nano-EG composites reinforced with nanoparticles / Y. Yan, Z. Jia, Y. Yang // Procedia Environmental Sciences. – 2011. – Vol 10. – P. 929 – 935.

37. Структурированные нанообъекты политетрафторэтиленовых композитов / А. Ф. Будник, П. В. Руденко, К. В. Берладир, О. А. Будник // Журнал нано- та електронної фізики. – 2015. – Т. 7, № 2. – С. 02022–1 – 02022–9.

38. Бузник В. М. Металлполимерные нанокомпозиты (получение, свойства, применение) / В. М. Бузник, В. М. Фомин, А. П. Алхимов и др. – Новосибирск : Изд-во СО РАН, 2005. – 260 с.

39. Бузник В. М. Новые наноразмерные и микроразмерные объекты на основе политетрафторэтилена / В. М. Бузник // Российские нанотехнологии. – 2009. – Т. 4, № 11–12. – С. 35 – 41.

40. Triboengineering and physicomechanical properties of nanocomposites based on PTFE and aluminum oxide / A. A. Okhlopkova, S. A. Sleptsova, A. G. Parnikova et al. // Journal of Friction and Wear. – 2008. – № 29. – P. 466 – 469.

41. Болдырев В. В. Механохимия и механическая активация твердых тел / В. В. Болдырев // Успехи химии. – 2006. – № 75 (3). – С. 203 – 216.

42. А.с. 1736171 (СССР), МКИ С08j5/16; С08L27/18 / Способ получения антифрикционной композиции «Флубон» / Сиренко Г. А., Будник А. Ф. (Украина). – 4741996 ; заяв. 3.10.89 ; опубл. 22.01.92, Бюл. № 18.

43. Дзенис Ю. А. Прогнозирование деформационных свойств полимерного композита с зернисто-волокнистым наполнителем / Ю. А. Дзенис, Р. Д. Максимов // Механика композитных материалов. – 1987.– № 5.– С.808 – 909.

44. Сіренко Г. О. Створення антифрикційних композитних матеріалів на основі порошків термотривких полімерів та вуглецевих волокон : дис. … доктора техн. наук : 05.16.06 / Г. О. Сіренко – Київ, 1997. – 431 с.

45. Дудукаленко В. В. Оптимальное использование собственной прочности волокон в композитах с пластической матрицей / В. В. Дудукаленко. – Сумы : СФХПИ, 1990. – С. 1 – 10.

46. Будник А. Ф. Технологические процессы подготовки наполнителя и композиции в производстве композиционных материалов на основе политетрафторэтилена / А. Ф. Будник, О. А. Будник // Восточно-европейский журнал передовых технологий. – 2007. – № ¾ (27). – С. 9 – 13.

47. Разработка уплотнительного углефторопластового композитного материала с требуемыми свойствами технологией его получения / О. А. Будник, П. В. Руденко, А. Ф. Будник, А. А. Ильиных // Тезисы XII Международной научно-технической конференции «Гервикон–2008». – Перемышль Кельце, Польша, 2008. – С. 299 – 306.

48. Будник О. А. Особенности техно-логии подготовки углеволокнистого наполнителя для композита на основе фторопласта-4 / О. А. Будник, М. В. Бурмистр // Вопросы химии и химической технологии. – 2009. – № 4. – С. 80 – 85.

49. Сіренко Г. О. Залежність показників фізико-механічних властивостей композитного матеріалу на основі політетрафторетилену від параметрів розподілу вуглецевих волокон / Г. О. Сіренко, Л. В. Базюк, О. В. Шийчук // Фізика і хімія твердого тіла. – 2007. – Т. 8, № 3. – С. 601 – 609.

50. Pat. 3351484 USA, IC C 23c 11/00. Carbon fibers and method / Gutzeit C. B. – Publ. 07.10.67.

51. Ермоленко И. Н. Элементосодержащие угольные волокнистые материалы / И. Н. Ермоленко, И. П. Люблинер, Н. В. Гулько. – Минск : Наука и техника, – 1982. – 272 с.

52. Pat. 3385915 USA, IC B 22 d 23/08. Process for producing metal oxide fibres, textiles and shapes / Hamling B. H. – Publ. 28.05.68.

53. Pat. 3281216 USA, IC b 41 m 5/24. Method of preparing refractory metal oxide coated carbonized acrylic textile fibers / Lynch J. A. – Publ. 25.10.66.

54. Favre I. P. Carbon fibre adhesion to organic matrices / I. P. Favre, I. Perrin // J. Mater. Sci. – 1972. – № 10. – P. 1113 – 1118.

55. Pat. 3369920 USA, IC B 41 m 5/24. Process for producing coating on carbon and graphit filaments / Bourdeau R. G., Papalegis F. E. – Publ. 20.02.68.

56. Brooks C. S. An examination of the surface reactivity of graphite fibers by gas-solid chromatography / C. S. Brooks, D. A. Scola // Inter. Coll. and Inter. Sci. – 1970. – Vol. 32, № 4. – P. 561 – 569.

57. Mimeault V. I. Surface areas of carbon fibres / V. I. Mimeault, D. W. Mc Kee // Nature. – 1969. – Vol. 224, № 5221. – P. 793 – 794.

58. Pat. 3660140 USA, IC COI b 31/07. Treatment of carbon fibers // Scola D. A., Rth H. A. – Publ. 02.05.72.

59. Влияние свойств поверхности углеродных волокон на физико-механические характеристики карбопластиков / О. А. Новикова, В. П. Сергеев, В. Ф. Литвинов и др. // Пласт. массы. – 1980. – № 11. – С. 37 – 38.

60. Brelants S. Chemical interaction between the carbon fibre surface and epoxy resins / S. Brelants // Carbon. – 1981. – Vol. 19, № 4. – P. 142.

61. Влияние поверхностной обработки на свойства углеродных волокон и пластиков на их основе /

Л. П. Кобец, Н. В. Полякова, М. А. Кузнецова и др. // Механика полимеров. – 1978. – № 4. – С. 579 – 582.

62. Perrin I. Mesure de l'adhesion de fibre de charbone-resine / I. Perrin, I. P. Faver // Recherche ferospatiate. – 1971. – № 1. – P. 52 – 53.

63. Kaelble D. H. Surface energy analysis of treated graphite fibres / D. H. Kaelble, P. I. Dynes, L. Maus // J. Adhes. – 1974. – Vol. 6, № 3. – P. 239 – 258.

64. Benedzung und hafting zwischen polimermatrix und verestanrhungsfasern, insbbesondere rohlenstoff / E. Fitzer, K. H. Geigl, M. Heyms, I. Simitzis // Chem. Ing. Techn. – 1975. – Vol. 47, № 19. – P. 8.

65. Chwastiak S. Carbon fibers for advanced composites / S. Chwastiak, R. Bacon // Amer. Chem. Soc. Polim. Prep. – 1981. – Vol. 22, № 2. – P. 222 – 233.

66. А.с. 770127 СССР, МКИ[6] С 08 L 27/18, С 08 К 3/22 : Антифрикционный самосмазывающийся материал / Корнопольцев Н. В. – № 2767831/05 ; заявл. 25.05.79 ; опубл. 21.01.96, Бюл. № 3.

67. Полимерная композиция на основе политетрафторэтилена : пат. 472345. Япония : МКИ[5] С 08 L 27/18, С 08 L 79/08/ Умемото нобору; Эну. Тн. Эну рурон к.к. - №2-186084 ; заявл. 12.07.90 ; опубл. 06.03.92. – Кокай токкё кохо. Сер 3 (3). – 1992. – Т. 28. – С. 375.

68. Пат. 2220160 Россия, МПК[7] С 08 J 5/16 С 08 L 27/18. Антифрикционная самосмазывающаяся композиция / Бородай А. В.; Юж.-Рос. ГТУ (Новочеркас. политех. ин-т). – № 20021117700/04 ; заявл. 02.07.2002 ; опубл. 27.12.2003, Бюл. № 14.

69. Пат. 4821 Беларусь, МПК[7] С 08 L 77/00. Антифрикционная композиция / Кудина Е. Ф., Злотников И. И., Шувалов В. Б. – № 970728 ; заявл. 30.12.1997 ; опубл. 3.12.2002, Бюл. № 20.

70. А.с. 794033 СССР, С08J5/16, С08L27/18. Способ изготовления заготовок из наполненного Ф-4 / Корнопольцев Н. В. и др. – № 2664286/2305 ; заявл. 18.09.1978 ; опубл. 07.01.1981, Бюл. № 12.

71. А.с. 992542 СССР, С08L27/18, С08К3/04. Полимерная композиция: / Нестор В. П. и др. – № 3283601/2305; заявл. 29.04.1981 ; опубл. 05.01.1983, Бюл. № 8.

72. А.с. 1578155 СССР, С08L27/18, С08К13/02, С08J5/16. Полимерная композиция / Нестор В. П. и др. – № 4469612 ; заявл. 01.08.1988 ; опубл. 15.07.1990, Бюл. № 16.

73. Пат. 2216553 Россия, МПК[7] С 08 J 5/16. Антифрикционный полимерный материал / Точильников Д. Г., Будтов В. П., Пугачев А. К. и др. – Ин-т проблем машиноведения РАН. – № 2001121512/04 ; заявл. 31.07.2001 ; опубл. 20.11.2003, Бюл. № 13.

74. Пат. 2064944 Россия, МКИ[6] С 08 J 5/16, С 08 L 27/18. Способ изготовления антифрикционных материалов / Гнедин Ю. Ф., Фиалков А. С., Шульгин М. М., Малютин Г. В. – АОЗТ «Моск. электродный з-д». – № 93040047/04 ; заявл. 06.08.93 ; опубл. 10.08.96, Бюл. № 22.

75. Пат. 47319 Украина, МПК[6] С 08 L 77/10. Антифрикційна композиція / Буря О. І., Дудін В. Ю., Головко Л. В. та ін. ; Днепропетров. держ. агр. ун-т. – № 2001117729 ; заявл. 12.11.2001 ; опубл. 17.06.2002, Бюл. № 18.

76. А.с. 93040047 Россия, МКМ[6] С08j5/16, С08L27/18 Способ изготовления антифрикционных материалов на основе наполненных фторопластов / Гнедин Ю. Ф., Фиалков А. С., Шульгин М. М., Малютин Г. В. № 93040047/04 ; заявл. 06.08.93 ; опубл. 27.12.96, Бюл. № 36.

77. Исследование влияния окисления поверхности углеродных волокон на физико-механические свойства

углепластиков / Б. Д.Соколов, Е. П. Смирнов, Г. П. Марков и др. // Журн. прикл. химии. – 1980. – № 1. – С.103 – 108.

78. Бернхардт Э. Переработка термопластичных материалов : пер. с англ.; под ред. Г. В. Виноградова. – Москва : Госхимиздат, 1962. – 747 с.

79. Технические условия ТУ 301-05-16-89. Заготовки из фторопластовой композиции. – Пермь, 1989.

80. Берлин А. А. Принципы создания композиционных полимерных материалов / А. А. Берлин, С. А. Вольфсон, В. Г. Ошмян, Н. С. Ениколопов. – Москва : Химия, 1990. – 240 с.

81. Буря О. І. Полімерні композити: одержання, властивості, застосування / О. І. Буря. – Дніпропетровськ : Вид-во «Федорченко А.А.», 2010. – 383 с.

82. Буря О. І. Синергетика та фрактальний аналіз полімерних композитів, наповнених короткими волокнами : монографія / О. І. Буря, Г. В. Козлов. – Дніпропетровськ : Пороги, 2008. – 258 с.

83. Торнер Р. В. Оборудование заводов по переработке пластмасс / Р. В. Торнер, М. С. Якутин. – Москва : Химия, 1986. – 400 с.

84. Макаров Ю. И. Аппараты для смешения сыпучих материалов / Ю. И. Макаров. – Москва : Машиностроение, 1973. – 215 с.

85. Шаргородский А. М. Подготовка и смешение композиций / А. М. Шаргородский, Ю. М. Журкин, В. В. Богданов (Библиотечка рабочего по переработке пластмасс). – Ленинград : Химия, 1973. – 80 с.

86. Басов Н. И. Техника переработки пластмасс / Н. И. Басов, В. Броя Совместное издание СССР и ГДР. – Издательство «Дейтчер Ферлаг Фюр Грундштоффиндустри, г. Лейпциг ; Москва : Химия, 1985. – 528 с.

87. Либенсон Г. А. Процессы порошковой металлургии : учебник в 2 т. / Г. А. Либенсон, В. Ю. Лопатин,

Г. В. Комарницкий. – Москва : МИСИС, 2002. – Том 2 : Формование и спекание. – 320 с.

88. Барамбойм Н. К. Механохимия высокомолекулярных соединений / Н. К. Барамбойм. – Москва : Химия, 1978. – 384 с.

89. Охлопкова А. А. Физико-химические принципы создания триботехнических материалов на основе политетрафторэтилена и ультрадисперсных керамик : дис. … д-ра техн. наук : 05.02.01, 05.02.04 / А. А. Охлопкова. – Гомель, 2000. – 295 с.

90. А.с. SU 1692996 A1 СССР, МКИ C 08 L 27/18 Антифрикционная композиция / Чапчиков И. И., Недобачий Г. Г., Хрипко С. Д., Лосев В. Г. – № 992542 ; заяв. 22.05.89 ; опубл 23.11.91, Бюл. № 43.

91. Буря А. И. Взаимосвязь типа структуры и ударной вязкости для полимерных композитов / А. И. Буря, Г. В. Козлов // Полімерний журнал: – 2004. – Т. 26, № 4. – С. 244 – 247.

92. Бальшин М. Ю. Научные основы порошковой металлургии и металлургии волокна / М. Ю. Бальшин. – Москва : Металлургия, 1972. – 335 с.

93. Витязь П. А. Фильтрующие материалы: свойства, области применения, технология изготовления / П. А. Витязь, В. Н. Канцевич, Р. А. Кусин / Минск : НИИ ПМ с ОП, 1999. – 304 с.

94. Жданович Г. М. Сопротивление порошковых материалов / Г. М. Жданович. – Минск : Бестпринт, 1999. – 340 с.

95. Степаненко А. В. Обработка давлением порошковых сред / А. В. Степаненко, Л. А. Исаевич, В. Е. Харлан. – Минск : Наука і техніка, 1993. – 167 с.

96. Скороход В. В. Теория физических свойств пористых и композиционных материалов и принципы управления их микроструктурой в технологических

процессах / В. В. Скороход // Порошковая металлургия. – 1995. – № 1/2. – С. 53 – 71.

97. Баглюк Г. А. Моделирование процесса уплотнения слоистых пористых заготовок / Г. А. Баглюк // Порошковая металлургия. – 2007. – № 5/6. – С. 16 – 21.

98. Андрианов Е. Н. Методы определения структурно-механических характеристик порошкообразных материалов / Е. Н. Андрианов. – Москва : Химия, 1982. – 256 с.

99. Залазинский А. Г. Пластическое деформирование структурно-неоднородных материалов / А. Г. Залазинский. – Екатеринбург : Изд-во УрО РАН, 2000. – 480 с.

100. Дегтярев И. С. О вариационном принципе для медленного течения сжимаемой вязко-пластической среды / И. С. Дегтярев, В. Л. Колмогоров : сб. трудов Пермского политехнического института. – 1972. – № 112. – С. 3 – 12.

101. Друянов Б. А. Прикладная теория пластичности пористых тел / Б. А. Друянов. – Москва : Машиностроение, 1989. – 168 с.

102. Пористая структура композиционных материалов / С. Ф. Гребенников, Т. В. Смотрина, Т. А. Ананьева, А. Ю. Кузнецов // Журн. прикл. химии. – 2005. – Т. 78, № 6. – С. 1006 – 1009.

103. Томас А. А. Технология углеволокнистого фторопластового композита с пониженным влагопоглощением и износом / А. А. Томас, А. Ф. Будник, М. В. Бурмистр // Международный научно-технический сборник «Композитные материалы». – Днепропетровск. – 2010. – Т. 4, № 2. – С. 18 – 21.

104. Чалых Т. И. Структура и влагообменные свойства пористых полимерных материалов : дис. … д-ра хим. наук / Т. И. Чалых. – Москва, 2000. – 307 с.

105. Полимерные композитные материалы: структура, свойства, технология : учеб. пособие / М. Р. Кербер, В. М. Виноградов, Г. С. Головкин и др.; под. ред.

А. А. Берлина. – Санкт-Петербург : Профессия, 2009. – 560 с.

106. Феноменологические теории прессования порошков / М. Б. Штерн, Г. Г. Сердюк, Л. А. Максименко и др. – Киев : Наук. думка. 1982. – 140 с.

107. Белозеров Б. П. Свойства, технология переработки и применение пластических масс и композиционных материалов / Б. П. Белозеров, В. В. Гузеев, К. Е. Перепелкин. – Томск : Изд-во НТЛ, 2004. – 224 с.

108. Неорганическое материаловедение : энциклопедическое издание : в 2 т. / под ред. Г. Г. Гнесина, В. В. Скорохода. – Т. 2. Кн. 2 : П-Э. Материалы и технологии. – Киев : Наук. думка, 2008. – 893 с.

109. Особенности прессования и спекания каркасных композитов / В. В. Скороход, С. М. Солонин. В. П. Каташинский и др. // Порошковая металлургия, 2006. – № 7/8. – С. 10 – 18.

110. Чегодаев Д. Д. Фторопласты / Д. Д. Чегодаев, З. К. Наумова, Ц. С. Дунаевская. – Москва : ГОСХИМИЗДАТ, 1960. – 192 с.

111. Суберляк О. В. Технологія переробки полімерних та композиційних матеріалів / О. В. Суберляк, П. І. Баштанник. – Львів : Растр-7, 2007. – 375 с.

112. Белов П. А. Общая теория дефектов сплошных сред / П. А. Белов, С. А. Лурье // Механика композиционных материалов и конструкций. – 2003. – Т. 9, № 4. – С. 210 – 222.

113. Томас А. А. Изучение особенностей формования углефторопластового композита методами математического моделирования / А. А. Томас, М. В. Бурмистр, А. Ф. Будник // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2011. – № 1/8 (49). – С. 44 – 46.

114. Тынный А. Н. Прочность и разрушение полимеров при воздействии жидких сред / А. Н. Тынный. – Киев : Наук. думка, 1975. – 206 с.

115. Порошковая металлургия и напыленные покрытия : учебник для вузов / В. Н. Анциферов, Г. В. Бобров, Л. К. Дружинин и др. – Москва : Металлургия, 1987. – 792 с.

116. Скороход В. В. Химические, диффузионные и реологические процессы в технологии порошковых материалов / В. В. Скороход, С. М. Солонин, И. В. Уварова. – Киев : Наук. думка, 1990. – 248 с.

117. Композиционные материалы : в 8 т. / под ред. Л. Браутмна, Р. Крока. – М. : Машиностроение, 1978. – Т. 2 : Механика композиционных материалов / под ред. Дж. Сендецки. – 457 с.

118. Особенности прессования и спекания нанодисперсных порошков гидроксиапатита / В. В. Скороход, С. М. Солонин и др. // Порошковая металлургия. – 2008. – № 9/10. – С. 21 – 30.

119. Введение волокон фторопласта-4 в углепластики как метод повышения их износостойкости / В. А. Шелестова, Л. Ф. Иванов, П. Н. Гракович и др. // Трение и износ. – 1996. – Т 17, № 5. – С. 699 – 702.

120. Шелестова В. А. Влияние размеров углеволокон на физико-механические свойства композита Флувис / В. А. Шелестова, В. В. Серафимович, П. Н. Гракович // Механика композиционных материалов. – 2002. – Т. 38, № 2. – С. 189 – 196.

121. Паншин Ю. А. Фторопласты / Ю. А. Паншин, С. Г. Малкевич, Ц. С. Дунаевская. – Ленинград : Химия, 1978. – 231 с.

122. Эволюция распределения плотности, накопленной деформации и топологических особенностей порошковых цилиндрических заготовок в условиях деформирующего

протягивания. Сообщение 2. Эволюция внутренней топологии полых цилиндрических пористых заготовок при упрочнении их внутренних поверхностей с одновременным уплотнением методом протягивания / О. А. Розенберг, Е. А. Пащенко, А. П. Майданюк и др. // Сверхтвердые материалы. – 2008. – № 4. – С. 79 – 85.

123. Эволюция распределения плотности, накопленной деформации и топологических особенностей порошковых цилиндрических заготовок в условиях деформирующего протягивания. Сообщение 1. Моделирование и анализ распределения плотности и накопленной деформации в порошковых телах, сформированных с использованием различных схем деформирующего протягивания / О. А. Розенберг, Е. А. Пащенко, А. П. Майданюк и др. // Сверхтвердые материалы. – 2008. – № 3. – С. 81 – 91.

124. Тадмор З. Теоретические основы переработки полимеров / З. Тадмор, К. Гогос ; пер. с англ. ; под ред. Р. В. Торнера. – Москва : Химия, 1984. – 632 с.

125. Будник О. А. Наукові основи вибору технології вуглецеволокнистого наповнювача фторопластоматричного композита / О. А. Будник, М. В. Бурмистр // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2009. – № 4/10 (40). – С. 4 – 7.

126. Влияние схемы уплотнения на распределение свойств материала облицовок кумулятивных зарядов при их формовании из гетерогенной порошковой композиции / Т. А. Епифанцева, И. Д. Мартюхин, О. В. Михайлов, Г. Г. Сердюк // Порошковая металлургия. – 2000. – № 11/12. – С. 21 – 27.

127. Епифанцева Т. А. Исследование влияния схемы уплотнения на конечные свойства порошкового материала облицовок кумулятивных зарядов / Т. А. Епифанцева, О. В. Михайлов, И. Д. Мартюхин : сб. науч. трудов «Порошковые композиционные материалы и изделия»

Новочеркасского Южно-Российского технического университета. – Новочеркасск. – 2000. – С. 189 – 194.

128. Реут О. П. Сухое изостатическое прессование уплотняемых материалов / О. П. Реут, Л. С. Богинский, Е. Е. Петюшик. – Минск : Дэбор, 1998. – 258 с.

129. Петросян А. С. Порошковая металлургия и технология композиционных материалов / А. С. Петросян. – Ереван : Изд-во А. С. Петросян, 2007. – 240 с.

130. Сосенушкин Е. Н. Технологические процессы производства изделий из порошковых материалов / Е. Н. Сосенушкин. – Москва : МГТУ «СТАНКИН». – 1995. – 96 с.

РОЗДІЛ 2
ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1. Об'єкти досліджень

2.1.1. Політетрафторетилен

Політетрафторетилен (фторопласт-4, його аналоги – TEFLON 7, FLUON G 163, 190, ALGOFLON F, HOSTAFLON TF 1702, POLYFLON M 12, 14) – продукт суспензійної полімеризації тетрафторетилену. Його молекулярна маса становить 140 – 10 000 т [1 – 3].

Сировиною для одержання політетрафторетилену слугує тетрафторетилен $CF_2 = CF_2$.

Тетрафторетилен одержують у промисловості через дифторхлорметан (фреон-22). На першій стадії фторують хлороформ сухим фтористим воднем в автоклаві за 100 °С:

$$CHCl_3 + 2HF \xrightarrow{SbF_5} CHClF_2 + 2HCl \qquad (2.1)$$

На другій стадії здійснюють піроліз дифторхлорметану у трубчастому реакторі зі срібла або платини при 600–800 °С

$$CHClF_2 \rightarrow [: CF_2] + HCl, \qquad (2.2)$$

$$2[: CF_2] \rightarrow CF_2 = CF_2. \qquad (2.3)$$

Як бачимо зі схеми процесу (2.2 – 2.3), проміжним продуктом є дифторкарбен.

Тетрафторетилен легко полімеризується за радикальним механізмом з великим тепловиділенням (197 кДж/моль), тому необхідне ефективне відведення тепла. Одночасно з високомолекулярним полімером утворюються олігомери:

$$nCF_2 = CF_2 \rightarrow [CF_2 - CF_2]. \qquad (2.4)$$

Ініціаторами полімеризації тетрафторетилену є пероксиди і азосполуки, а також різні редокс-системи. Процес здійснюють за відсутності кисню, який є інгібітором, і, крім того, може спричинити вибух мономера із розкладанням його до вуглецю та CF_4. Найчастіше

використовують суспензійний та емульсійний метод полімеризації за температур, нижчих за 70 °С [4, 5].

ПТФЕ – висококристалічний полімер. Ступінь кристалічності порошку, одержаного полімеризацією у водному середовищі, може досягати 97 %. За температури, нижчої 327 °С, монолітний ПТФЕ складається з двох видів ділянок: кристалічних і аморфних у високопластичному стані. Температура його плавлення близько 327 °С. При цьому не відбувається плавлення в звичному розумінні цього слова, а полімер весь переходить в аморфний стан, розм'якшується, стає напівпрозорим, гелеподібним. Температура склування аморфної фази близько 120 °С. Ступінь кристалічності монолітного ПТФЕ залежить від швидкості охолодження нижче температури плавлення. Під час повільного охолодження низькомолекулярного ПТФЕ можна одержати ступінь його кристалічності до 85 %, а найбільш високомолекулярного – не вище 65 %. За високих швидкостей охолоджування (гартування) ступінь кристалічності ПТФЕ становить близько 50 %. Густина ПТФЕ залежить від його молекулярної маси і ступеня кристалічності [6 – 8].

Одержують ПТФЕ п’яти марок у вигляді сипкого, волокнистого, легкогрудкуватого порошку (густиною 2 190 – 2 210 кг/м^3) із насипною густиною 400 – 500 кг/м^3.

Монолітний (компактний) ПТФЕ одержують пресуванням порошку з подальшою його термообробкою (спікання) у вільному стані або під тиском за температури 370 – 390 ºС.

Модуль пружності ПТФЕ залежить від ступеня кристалічності і температури. Полімер нижче температур склування і навіть за температури рідкого гелію (–269,3 °С) не стає крихким.

Відповідно до ГОСТ 10007 залежно від призначення і методів переробки він випускається таких марок:

- С – для виготовлення спецвиробів;
- П – для електроізоляційної й конденсаторної плівок;
- ПН – для електротехнічних та інших виробів із підвищеною надійністю;
- О – для виробів загального призначення і композицій;
- Т – для товстостінних виробів та трубопроводів.

Для ПТФЕ характерне явище псевдоплинності, що полягає в граничному значенні деформації під час дії зовнішнього навантаження. За великих навантажень ПТФЕ пластично деформується. Залишкова деформація без порушення цілісності може бути дуже великою (при плющенні можна обтиснути ПТФЕ у 3,5 раза). Необхідно враховувати, що ПТФЕ має досконалу «пластичну пам'ять». Під час нагрівання вище температури, за якої відбувалася деформація ПТФЕ, починається відновлення його колишньої форми, що завершується за 327 °С.

Основні властивості різних марок ПТФЕ наведені у табл. 2.1 [9].

ПТФЕ є найстійкішим зі всіх відомих пластиків. На нього абсолютно не діють кислоти, окиснювачі, луги, розчинники. Він не змочується водою при короткочасному зануренні (кут змочування 126º), але змочується за тривалого перебування в дистильованій воді (впродовж 15 – 20 діб). У солоній (наприклад, морській) воді на поверхні ПТФЕ через 15 – 20 діб відкладається плівка солей, що змивається дистильованого водою. Водопоглинання у нього практично відсутнє [10].

Таблиця 2.1 – Властивості політетрафторетилену різних марок

Показник	Марка фторопласту-4				
	С	П	ПН	О	Т
Густина, г/см^3	2,19	2,19	2,19	2,2	2,21
Міцність фторопласту, Н/мм^2	25,5	24,5	24,5	22,5	14,7
Відносне подовження при розриві фторопласту, %	350	350	350	350	350
Термостабільність, г	100	100	100	100	15
Питомий об'ємний електричний опір, Ом·м	1019	1019	1019	-	-
Тангенс кута діелектричних втрат за частоти 108 Гц	0,00025	0,00025	0,00025	-	-
Діелектрична проникність за частоти 108 Гц	2	2	2	-	-
Електрична міцність за постійної напруги (товщина зразка 0,098±0,004 мм), кВ/мм	50	60	50	-	-

Масова вологопроникність ПТФЕ за температури 20 °С становить $(3 – 6)\cdot10^{-8}$ г/(см·г·кПа), паропроникність за цієї самої температури – $(0,6 – 1,2)\cdot10^{-8}$ г/(см·г·кПа).

ПТФЕ стійкий у тропічних умовах і не схильний до дії цвілевих грибків.

ПТФЕ прозорий для видимого світла тільки за малої товщини плівки.

ПТФЕ не стійкий до дії іонізувального випромінювання. За інтегральної дози 104 рад спостерігається помітне погіршення механічних властивостей.

Навіть за температури, вищої за температуру розкладання (415 °С), ПТФЕ не переходить у в’язкотекучий стан (за 370 °С в'язкість його розплавлення дорівнює 10^9 Па·с, тобто у мільйон раз більша в'язкості, необхідної для литва під тиском), тому переробка його

можлива тільки методом спікання (вільного або під тиском) заготовок, що попередньо відпресовані (стрижнів, пластин, деталей). Залежно від швидкості охолодження (до температури нижче за 250 °С) після спікання можна одержувати вироби із ступенем кристалічності 50 % і густиною 2 150 кг/м^3 або зі ступенем кристалічності більше 65 % і густиною вище 2 200 кг/м^3 [9 – 11].

У цій роботі для виготовлення композицій використовували ПТФЕ марки ПН, що промислово виготовляється на ВО «Уральський хімічний завод» (ВО «Галоген», м. Перм, Російська Федерація) згідно з ГОСТ 10007. Основні показники матеріалу наведено у табл. 2.2.

Таблиця 2.2 – Основні показники ПТФЕ марки ПН (ГОСТ 10007)

Середній розмір частинок порошку, мкм	50 – 500	Коефіцієнт теплопровідності, Вт/(м• К)	0,25
Молекулярна маса, тис.	100 – 150	Міцність при стисканні, МПа	18
Ступінь кристалічності до спікання, %	95 – 98	Модуль пружності при стисканні, МПа	686,5
Ступінь кристалічності після спікання, %	50 – 70	Модуль пружності при розтяганні, МПа	410
Густина, кг/м ^{3}	2 150 – 2 260	Міцність при розтяганні, МПа	25
Температура плавлення кристалітів, К	600 ± 10	Відносне подовження при розтяганні, %	50
Температура склування аморфних ділянок, К	150 ± 10	Вологопоглинання за 24 год, %	0,00

Матеріал має аномально низький коефіцієнт тертя (0,01 – 0,04), але схильний до холодноплинності, яка може бути знижена введенням наповнювачів.

2.1.2. Вуглецеве волокно

Високомолекулярні вуглецеві волокна є дуже затребуваними наповнювачами у виробництві композитних матеріалів завдяки унікальному поєднанню фізико-механічних і хімічних властивостей (табл. 2.3) – високі модуль пружності і міцність, мала густина, висока електропровідність, низькі коефіцієнти тертя і термічного розширення, а також висока стійкість до атмосферних впливів і хімічних реагентів [12].

Таблиця 2.3 – Основні властивості вуглецевих волокон [13, 14]

Параметр	Значення
Вміст вуглецю, %	80,0 – 99,5
Діаметр $d \cdot 10^{-6}$, м	4 – 30
Густина, кг/м^3	1400 – 2000
Міцність при розтяганні, Па	0,1 – 3,5
Модуль пружності при розтяганні, ГПа	10 – 7000
Відносне подовження при розтяганні,	0,5 – 1,3
Питома теплоємність $\lambda \cdot 10^3$, Дж/(кг·К)	0,8 – 1,7
Коефіцієнт теплопровідності, Вт/(м·К)	0,8 – 125,6
Питомий електричний опір, Ом·м	$1 \cdot 10^{-5} – 1 \cdot 10^4$
Термічний коефіцієнт лінійного розширення $\alpha \cdot 10^6$, К$^{-1}$	2 – 20
Питома поверхня, м^2/г	0,3 – 1000,0
Тривалість згорання в полум'ї, с	3 – 300
Стійкість К до кисню повітря у відновлювально-інертних середовищах	до 673 –723, до 3273

ВВМ (вуглецеві волокнисті матеріали) виробляються в текстильній формі: нитки нескінченної довжини, джгути, шнури, стрічки, штапель, трикотаж, пряжа, фетр, папір, картон, мати, сітка і т.д. На відміну від інших видів волокнистих наповнювачів текстильна форма вуглецевих

волокнистих матеріалів визначається геометрією вихідного матеріалу. Необхідно зауважити, спеціально для антифрикційних цілей ВВМ не створюються.

У сучасній науково-технічній літературі класифікація ВВ часто ґрунтується на величині кінцевої температури термообробки при одержанні ВВ шляхом термолізу органічної сировини і вмісту вуглецю в складі продукту.

У відповідності до цього ВВ підрозділяють на три класи (табл. 2.4) :

1) частково карбонізовані (обвуглювання, піроліз), температура термічної обробки (ТТО) до 773 К, вміст вуглецю до 90 % (мас);

2) карбонізовані, ТТО 1 073 – 1 773 К, вміст вуглецю 91 – 98 % (мас);

3) графітовані, ТТО більше 1 773 К, вміст вуглецю вище 99 % (мас).

ВВ мають порівняно високу хімічну і корозійну стійкість за звичайних умов. Однак під впливом сильних окислювачів і галогенів їх стійкість значно зменшується (особливо за підвищених температур). Це використовується для обробки поверхні високомодульних волокон, яку проводять з метою підвищення міжшарової міцності, мале значення якої становило серйозну проблему в перші роки створення карбопластиків. Зазвичай вуглець і графіт стійки до впливу лужних розчинів за всіх концентрацій і температур, а також водних розчинів більшості неорганічних солей аж до температури їх кипіння.

Таблиця 2.4 – Класифікація ВВ за фізико-механічними властивостями

Клас	Міцність при розтяганні, Па	Модуль пружності при розтяганні, ГПа	Густина, кг/м ^{3}	Подовження при розтяганні, %	Електричний опір, 10^{-5} Ом · м
НМ	1,4 – 2,5	342 – 540	1600 – 2000	0,4 – 0,6	0,7 – 1,0
НТ	2,3 – 3,4	196 – 314	1700 – 1800	0,5 – 1,1	1,0 – 3,0
ММ	1,2 – 2,3	63 – 176	1400 – 1700	0,8 – 1,8	3,0 – 7,0
LM Вугільні графітовані	 0,5 – 1,2 0,4 – 0,9	 37 – 40 41 – 42	 1500 – 1600 1400 – 1500	 2,0 – 2,5 1,5 – 2,0	 12,0 – 18,0 5,0 – 6,0

Вуглецеві волокна при 323 К істотно не знижують міцності або модуля пружності під впливом таких реагентів: 50 % (об.) соляної, сірчаної та азотної кислот, розчину їдкого натру, гідрофосфорної і ортофосфорної кислот. За 293 К волокна стійкі до дії крижаної оцтової кислоти, 90 % (об.) мурашиної кислоти, 32 % бензол-сульфатної кислоти і 0,880 М водного розчину аміаку. Вуглецеві волокна легко реагують з більшістю розплавів металів.

Термічний коефіцієнт лінійного розширення вуглецевого волокна дорівнює приблизно $1 \cdot 10^{-6}$ $К^{-1}$ в напрямку осі волокна і $19 \cdot 10^{-6}$ $К^{-1}$ в поперечному напрямку. Низькі коефіцієнти термічного розширення ВВ дають можливість створювати композити, у яких практично відсутня усадка при пресуванні. Це дозволяє виготовляти з більшою точністю деталі різної товщини стінок без викривлення і утворення тріщин.

Сучасні уявлення про структуру ВВ викладені в роботах Руланда, Вікса і Норра, а також інших авторів [15 – 17].

На основі узагальнення запропонованих моделей структура анізотропного ВВ може бути подана схемою, де основним елементом структури є молекулярна (базисна) стрічка ароматичного конденсованого вуглецю. Така проміжна стрічкова гетероароматична поліконденсована структура з певним розміщенням вуглецевих гексагонів, названих паркетними складовими, утворюється вже на початкових стадіях карбонізації полімеру. Молекулярні стрічки орієнтовані переважно уздовж осі волокна, у процесі одержання ВВ сусідні макромолекули орієнтуються щодо один одного таким чином, що паркетні площини розміщуються переважно паралельно один одному, утворюючи турбостратну структуру вуглецю, яка відрізняється від структури графіту тим, що базисні

площини паралельні та розгорнені під різними кутами один до одного. Турбостратний вуглець сформований у мікрофібрили, що вміщують пачки паралельних турбостратних площин (кристалітів). Виміряні параметри кристалітів ВВ із ТТО 1 173 – 2 773 К, у яких L_α = = 2 – 20 нм, L_c = 1 – 12 нм, відстань між сусідніми площинами в кристалі d_{002} = 0,372 – 0,339 нм. Середній розмір мікрофібрил складає 5 – 10 нм.

Із підвищенням ТТО збільшуються параметри L_α і L_c і зменшуються міжплощинна відстань d_{002} і кут орієнтації (табл. 2.5).

Таблиця 2.5 – Структурні характеристики та властивості вуглецевих волокон [18]

ТТО, К	d_{002}	L_α	L_c	$\varphi_0/2$, °	σ	E
	нм				ГПа	
ВВ на основі ПАН						
3073	0,343	18,0	10,0	14,4	0,7	579
3073	3,420	9,0	4,1	–	–	9
ВВ на основі ПАН бороване						
3073 (0,8-1,0 % В)	0,336	80,0	40,0	5,7	0,80 – 0,93	632 – 820
3073 (0,3 % В)	3,360	28,0	11,0	–	–	902
ВВ на основі мезофазового пеку						
1273	0,345 – 0,355	–	2,5 – 6,0	30 – 40	0,69	37
1773	0,340 – 0,343	–	8,0 – 10,0*	10 – 20*	1,0 – 1,5	170 – 240
2273	0,336 – 0,370	–	>100,0	5 – 10	1,72 – 2,51	520 – 834
Примітка. * при ТТО = 2 223 К						

Вивчення структури поперечного перерізу ВВ дозволяє виділити поверхневу оболонку, в якій кристаліти переважно орієнтовані вздовж осі волокна, і серцевину з випадковою орієнтацією кристалітів [19].

ВВ мають різноманітні внутрішні і поверхневі мікро- і макродефекти, закладені у вихідному органічному волокні такі, що виникають в процесі термічної обробки.

До об'ємних мікродефектів ВВ відносять вакансії і сторонні включення. Недосконаліть будови ВВ закладає основу його гідрофільності [20].

Поверхневий і внутрішній шар ВВ подібні і мають фібрилярну структуру. Поверхня ВВ характеризується мікрошорсткістю, поперечними і поздовжніми тріщинами, розкритими порожнечами, сторонніми включеннями, відкладаннями піровуглецю та інших продуктів графітизації.

Високоорієнтована поверхнева частина волокна має базисні площини кристалітів із низькою енергією і гострі кромки з високою енергією. Перші хемосорбують частину кисню з утворенням нетривких вуглецево-кисневих комплексів, другі утворюють міцні кисневі комплекси. Менш орієнтована частина волокна бере участь також у хемосорбції кисню. Інші гази фізично або хімічно сорбуються на поверхні ВВ.

Частина кисню утворює або кислотні, або нейтральні групи, наявність кисневмісних груп призводить до хемосорбції ВВ води. Це викликає підвищення гідрофільності ПТФЕ-композита з ВВ і зростання його вологопоглинання.

Дефекти структури спотворюють поле поверхні ВВ і таким чином впливають на їх взаємодію з матрицею і з сполученою фрикційною поверхнею. Гетерогенність структури ВВ призводить до мікроанізотропії механічних, теплофізичних та фрикційних властивостей, доповнюючи анізотропію цих властивостей, викликану макроанізотропією структури композита. Під дією знакозмінних навантажень і сил тертя збільшуються дефектність ВВ і здатність їх поверхні до хемосорбції

вуглецю. Всі ці явища знижують зносостійкість ПТФЕ-композита з ВВ як наповнювача і збільшують його вологопоглинання.

Початковою сировиною для одержання ВВ є природні і хімічні органічні волокна. У результаті термообробки в інертному середовищі органічні волокна перетворюються на вуглецеві [21]. Цей складний перехід супроводжується одночасним перебігом великої кількості послідовних і паралельних гетеролітичних і гомолітичних реакцій. Відбувається зміна структури при збереженні елементів первісного полімерного скелета. Вид сировини, умови обробки визначають міцнісні та фізико-механічні властивості ВВ.

Основними видами сировини для одержання ВВ є ПАН-В (поліакрилонітрильне волокно) і ГЦ-В (гідратцелюлозне волокно), а також волокна на основі поліакрилонітрилу, лігніну і нафтового пеку (НП) [22].

У цій роботі досліджували карбонізовані вуглецеві волокна, що піддаються меншому руйнуванню в процесі одержання та перероблення наповненого ПТФЕ [23 – 28]. Волокна були одержані з гідратцелюлозної тканини із застосуванням суміші антипіренів $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ + + $(NH_4)_2HPO_4$. Оброблену антипіренами гідратцелюлозну тканину термооброблюють в природному газі CH_4 при 723 ± 20 К шляхом протягування через методичну піч зі швидкістю 10 м/год. У підсумку одержують частково карбонізовану тканину УТ-4. Подальшим відпалом тканини УТ-4 в атмосфері CH_4 при $1\,123 \pm 50$ К одержували карбонізовану тканину УТМ-8 [18 – 20].

2.2. Методики досліджень

Із застосуванням стандартних методик досліджувалися фізико-механічні властивості полімерних матеріалів і композитів на основі ПТФЕ: густина ρ (кг/см^3)

(ГОСТ 15139), міцність при розриванні $\sigma_р$ (МПа) (ГОСТ 25.603), відносне подовження δ (%) (ГОСТ 25.603), міцність при стисканні $\sigma_{ст}$ (МПа) (ГОСТ 4651), модуль пружності при стисканні $E_{ст}$ (МПа) (ГОСТ 4651).

Густину матеріалів оцінювали методом гідростатичного зважування (ГОСТ 15139) у дистильованій воді з використанням аналітичних ваг ВЛР-200.

Міцність при стисканні і модуль пружності при стисканні визначали на випробувальній машині Р-05 за швидкості переміщення захоплювачів 2 мм/хв і навантаженні 1000 Н на стовпчиках (ГОСТ 4651). Стиснення проводили до 10 – 25 %. Кількість зразків на одне випробування – 10.

Зразки для механічних досліджень виготовлялися у вигляді стовпчиків за такими розмірами: ширина 25 ± 0,5 мм, товщина 6 ± 0,2 мм, висота 50 ± 0,2 мм згідно з ГОСТ 4650.

Випробування на міцність і відносне подовження при розриванні проводили на кільцевих зразках діаметрами ø50хø40 і висотою 10 мм за допомогою жорстких півдисків (ГОСТ 25.603) на розривній установці Р-1 (ГОСТ 4651) за швидкості руху повзуна 0,25 см/хв.

Триботехнічні характеристики (коефіцієнт тертя, швидкість масового зношування, лінійне зношування, інтенсивність зношування ПКМ) визначали під час випробувань за загальноприйнятими методиками (ГОСТ 11629) на серійній машині тертя 2070 СМТ-1. Використовувалася схема «вставка – вал» без зовнішнього мастила. Виготовлені зразки для визначення інтенсивності зношування являли собою секторну вставку (вставка діаметром (50 – 0,5) мм, завширшки (16 – 0,5) мм і завдовжки (9 – 0,5) мм), контртіло – сталевий вал зі сталі 40Х із твердістю 48 – 50 HRC і шорсткістю R_a – 0,16 – 0,32 мкм.

Величину зношення зразків визначали гравіметрично на аналітичних вагах із точністю до 0,0001 г, яку перераховували на інтенсивність зношування за відомими методиками [32].

Відносна лінійна швидкість і питоме навантаження пари тертя обрано відповідно до реальних пар тертя «поршневі кільця–циліндр» у компресорі 4ГМ 2,5 У-2/3-250 (тиск P = 10,4 МПа, лінійна швидкість 2,0 м/с).

Під час оцінювання інтенсивності зношування ПКМ середньоквадратична похибка регламентувалася похибками вимірювання маси зразка, швидкості і тривалості тертя і не перевищувала 5 %.

Дослідження структури композитів до і після тертя та вивчення надмолекулярної структури активованого порошку ПТФЕ проводили на сканувальному електронному мікроскопі високої спроможності TESCAN MIRA 3 LMU.

Ступінь кристалічності і параметри кристалічної решітки визначали з використанням рентгенографічного методу (дифрактометр ДРОН-4-07), застосовуючи фільтроване CuKα випромінювання (довжина хвилі 0,154 нм), фокусування за Бреггом–Брентано θ-2θ (2θ – бреггівський кут). Значення струму і напруги на рентгенівській трубці становили 20 мА і 40 кВ відповідно. Знімання зразків проводилася в режимі покрокової реєстрації (експозиція – 3 с), діапазон кутів 2θ від 16° до 20°.

ІЧ-спектри поверхонь ПТФЕ та продуктів зношування реєстрували на спектрометрі FT-IR Nicolet5700 у режимі відображення. Продукти зношування попередньо таблетували за кімнатної температури при тиску 50 МПа. За смугу порівняння використовували смугу поглинання CF_2 груп ПТФЕ при 1 206 $см^{-1}$. Відносна

похибка визначення оптичної щільності в серії з трьох вимірювань становить ~20 %.

Термографічні дослідження активованого ПТФЕ проводили на дериватографі Q-1500 за температур від кімнатної до температури, яка вище температури плавлення кристалітів на 60 – 70 К (приблизно до 700 К), у режимі лінійного нагрівання на повітрі зі швидкістю 5 – 10 К/хв або охолодження зразків разом із піччю зі швидкістю приблизно 5 К/хв.

Планування та обробку експериментальних даних здійснювали методами математичного планування експерименту і математичної статистики [33].

Список використаної літератури до розділу 2

1. Чегодаев Д. Д. Фторопласты / Д. Д. Чегодаев, З. К. Наумова, Ц. С. Дунаевская. – Ленинград : ГНТИХЛ, 1960. – 192 с.

2. Venkateswarlu G. Polytetrafluoroethylene (PTFE) based composites / G. Venkateswarlu, R. Sharada, M. Bhagvanth Rao // Journal of Chemical and Pharmaceutical Research. – 2014. – № 6. – P. 508 – 517.

3. Biswas S. K. Friction and wear of PTFE – a review / S. K. Biswas, K. Vijayan // Wear. – 1992. – № 158. – P. 193 – 211.

4. Горяинова А. В. Фторопласты в машиностроении / А. В. Горяинова, Г. К. Божков, М. С. Тихонова. – Москва : Машиностроение, 1981. – 234 с.

5. Брацыхин Е. А. Технология пластических масс: учебное пособие для техникумов / Е. А. Брацыхин, Э. С. Шульгина. – 3-е изд., перераб. и доп. – Ленинград : Химия, 1982. – 328 с.

6. Паншин Ю. А. Фторопласты / Ю. А. Паншин, С. Г. Малкевич, Ц. С. Дунаевская. –Ленинград : Химия, 1978. – 232 с.

7. Логинов Б. А. Удивительный мир фторполимеров / Б. А. Логинов. – 2-е изд., доп. – Москва : 2009. – 168 с.

8. Машков Ю. К. Композиционные материалы на основе политетрафторэтилена. Структурная модификация / Ю. К. Машков, З. Н. Овчар, В. И. Суриков, Л. Ф. Калистратова. – Москва : Машиностроение, 2005. – 240 с.

9. Пугачев А. К. Переработка фторопластов в изделия / А. К. Пугачев, О. А. Росляков. – Ленинград : Химия, 1987. – 168 с.

10. Handbook of fluoropolymer science and technology / edited by Dr. Dennis W. Smith, Dr. Scott T. Iacono, Dr. Suresh S. Iyer. – Hoboken : John Wiley & Sons, Inc., 2014. – 646 p.

11. Drobny J. G. Technology of fluoropolymers / J. G. Drobny. – CRC : Press, 2009. – 248 p.

12. Сиренко Г.А. Антифрикционные карбопластики / Г.А. Сиренко. – Киев : Техніка, 1985. – 195 с.

13. Конкин А. А. Углеродные и другие жаростойкие волокнистые материалы / А. А. Конкин. – Москва : Химия, 1974. – 376 с.

14. Левит Р. М. Электропроводящие химические волокна / Р. М. Левит. – Москва : Химия, 1986. – 200 с.

15. Ruland W. General structural features of carbon fibres / W. Ruland // Int. Conference on carbon fibres, their composites and applications. – London, 1971. – P. 9.

16. Wicks B. Direct observations of the internal structure of carbon fibers / B. Wicks // J. Nater.sci. – 1971. – Vol. 6, № 2. – P. 22 – 23.

17. Barnet F. R. The etching of carbon fibres to show structure / F. R. Barnet, M. K. Norr // Carbon fibres, their place in modern technology. – London, 1971. – P. 6.

18. Азарова М. Т. Углеродные волокна и композиционные материалы на их основе / М. Т. Азарова, Т. Н. Козиорова, В. О. Горбачева. – Москва : НИИТЭХИМ, 1977. – 37 с.

19. Фиалков А. С. Углеграфитовые материалы / А. С. Фиалков. –Москва : Энергия, 1979. – 320 с.

20. Гребенников С. Ф. Гигроскопические свойства химических волокон. Обзор. инф. : Серия «Промышленность хим. волокон» / С. Ф. Гребенников, К. Е. Перепелкин, А. Т. Кынин. – Москва : НИИТЭХИМ. – 1989. – 87 с.

21. Варшавский В. Я. Углеродные волокна / В. Я. Варшавский. – Москва : Химия, 2005. – 500 с.

22. Перепелкин К. Е. Химические волокна : развитие производства, методы получения, перспективы /

К. Е. Перепелкин. – Санкт-Петербург : РИО СПБГУТД, 2008. – 354 с.

23. Будник А. Ф. Вплив та місце технологічних процесів підготовки наповнювачів і композиції у технології виробництва композитів на основі фторопласту-4 / А. Ф. Будник, О. А. Будник, М. В. Бурмістр // Вісник СумДУ. – 2007. – № 1. – С. 64 – 72.

24. Модифицирование углеволокон, используемых для наполнения политетрафторэтилена / В. А. Шелестова, П. Н. Гракович, А. А. Озолин и др. // Материалы. Технологии. Инструменты. – 2001. – № 4. – С. 86 – 89.

25. Grakovich P. N. Plasma – chemical modification of carbon fibers as an efficient method of regulation properties of PTFE-based composite materials / P. N. Grakovich, V. A. Shelestova // Science in China. Mathematics, Physics, Astronomy. – 2001. – Ser. A. – Vol. 44. – P. 292 – 296.

26. Изменение поверхностных свойств углеволокон в результате плазмохимического модифицирования / В. А. Шелестова, В. В. Серафимович, П. Н. Гракович и др. // Механика композиционных материалов. – 2003. – Т. 39, № 5. – С. 697 – 703.

27. Сіренко Г. О. Створення антифрикційних композитних матеріалів на основі порошків термотривких полімерів та вуглецевих волокон : дис. … доктора техн. наук / Г. О. Сіренко : 05.16.06. – Київ, 1997. – 431 с.

28. А.с. 1736171 (СССР), МКИ C08j5/16; C08L27/18. Способ получения антифрикционной композиции «Флубон» / Г. А. Сиренко, А. Ф. Будник (UA). – 4741996 ; заяв. 3.10.89 ; опубл. 22.01.92.

29. Кропотин О. В. Особенности влияния армирующего волокна «Урал Т-10» на структуру и некоторые физико-механические свойства политетрафторэтилена / О. В. Кропотин, В. И. Суриков, Ю. К. Машков // Трение и износ. – 1998. – Т.19, № 4. – С. 493 – 497.

30. Термо- и жаростойкие и негорючие волокна / под. ред. А. А. Конкина. – Москва : Химия, 1978. – 424 с.

31. Углеродные волокна / под ред. С. Симамуры. – Москва : Мир, 1987. – 304 с.

32. Крагельский И. В. Основы расчетов на трение и износ / И. В. Крагельский, М. Н. Добычин, В. С. Камбалов. – Москва : Машиностроение, 1977. – 526 с.

33. Адлер Ю. П. Введение в планирование эксперимента / Ю. П. Адлер. – Москва : Изд-во «Металлургия», 1965. – 155 с.

РОЗДІЛ 3

ВПЛИВ ТЕХНОЛОГІЇ ОДЕРЖАННЯ ПТФЕ-КОМПОЗИТІВ НА ЇХ СТРУКТУРУ ТА ВЛАСТИВОСТІ

3.1. Структурна конформація матриці ПТФЕ-композитів під впливом механічної активації

ПТФЕ має ряд унікальних властивостей і активно вивчається різними методами. Останнім часом успішно просуваються роботи із створення нових форм ПТФЕ, вільних від недоліків базового полімеру [1, 2]. Будова і властивості модифікованих форм, а отже, можливості та галузі їх застосування багато в чому залежать від технології їх використання [3, 4]. Тому виникає необхідність ретельного вивчення кожного продукту, одержаного за новою технологією [5].

Механічну активацію порошку ПТФЕ проводили у високошвидкісному лопатевому змішувачі МРП-1М з різною частотою обертання робочих органів в інтервалі $n = (5000 – 9000)$ хв$^{-1}$ і впродовж експериментально визначеного інтервалу часу $\tau = (3 – 8)$ хв [6].

При механічній активації проходить механохімічне руйнування макромолекул ПТФЕ з утворенням радикальних осколків. Наявність, з одного боку, активної поверхні частинки наповнювача, а з іншого – вільного радикала макромолекули ПТФЕ, може ініціювати реакцію щеплення полімеру до наповнювача. Хоча такі реакції з утворенням хімічних зв'язків між полімером і поверхнею наповнювача проходять лише активними центрами і мають ймовірний характер, проте їх внесок у зміцнення композиційного матеріалу дуже істотний [7].

Це приводить також до збереження речовиною полімеру надлишкової енергії, зміни термодинамічних характеристик, підвищення його реакційної здатності [8].

Крім того, механічне навантаження в результаті зіткнення частинок призводить до виникнення метастабільних станів поверхневих шарів частинок полімеру. Такі зіткнення частинок відбуваються впродовж декількох секунд і супроводжуються в точках дотику поверхонь локальним підвищенням температури і зростанням тиску. Всі ці явища приводять до утворення на поверхні частинок нескомпенсованих валентностей, сприяють взаємодії частинок наповнювача в композиті, ініціювання реакції полімеризації мономерів або утворення хімічного зв'язку з полімерними радикалами [7, 8].

Відмінність будови структури активованого і неактивованого ПТФЕ призводить до відмінності фізико-механічних властивостей (табл. 3.1) [9, 10].

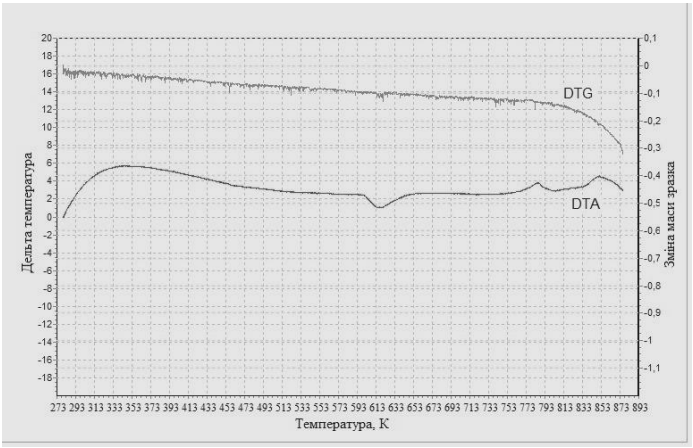
Морфологія та фракційний склад ПТФЕ під час процесу механічної активації з кількістю обертів менше 5000 $хв^{-1}$ не забезпечує рівномірного розподілу активованих частинок ПТФЕ за об’ємом матеріалу, а більше 9000 $хв^{-1}$ призводить до коагуляції активованих частинок та утворення гетерогенної структури матеріалу.

Аналіз даних, наведених у табл. 3.1, свідчить, що механічна активація ПТФЕ впродовж 3 хвилин при жодній частоті обертання в серії дослідів практично не приводить до суттєвого підвищення фізико-механічних властивостей ПТФЕ. Тому зразки № 2, 5, 8 були вилучені з подальших досліджень.

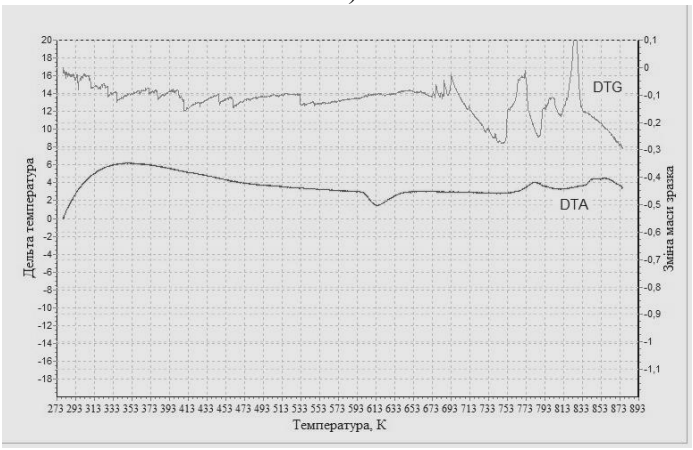
Таблиця 3.1 – Вплив механічної активації на фізико-механічні та триботехнічні властивості ПТФЕ

Номер зразка	Технологія одержання	Густина ρ, г/см^3	Міцність при розриванні $\sigma_р$, МПа	Відносне подовження δ, %	Інтенсивність зношування $I \cdot 10^{-7}$, мм^3/Н·м
1	неактивований	2,269	9,5	96	113,3
2	τ = 3 хв., n = 5000 хв$^{-1}$	2,208	10,2	240	108,0
3	τ = 5 хв., n = 5000 хв$^{-1}$	2,211	21,6	416	93,0
4	τ = 8 хв., n = 5000 хв$^{-1}$	2,175	17,3	280	80,0
5	τ = 3 хв., n = 7000 хв$^{-1}$	2,199	10,7	270	97,0
6	τ = 5 хв., n = 7000 хв$^{-1}$	2,205	23,5	423	82,0
7	τ = 8 хв., n = 7000 хв$^{-1}$	2,211	18,2	358	71,7
8	τ = 3 хв., n = 9000 хв$^{-1}$	2,203	19,6	290	89,0
9	τ = 5 хв., n = 9000 хв$^{-1}$	2,214	24,8	415	61,0
10	τ = 8 хв., n = 9000 хв$^{-1}$	2,213	18,0	340	72,0

Дериватографічні дослідження показали, що втрата ваги промислового зразка ПТФЕ марки Ф-4 (ГОСТ 10007) відбувається в температурному діапазоні 500 – 580 °С. Термічна поведінка активованого ПТФЕ інша: інтервал розкладання полімеру 580 – 600 °С (рис. 3.1).



а)



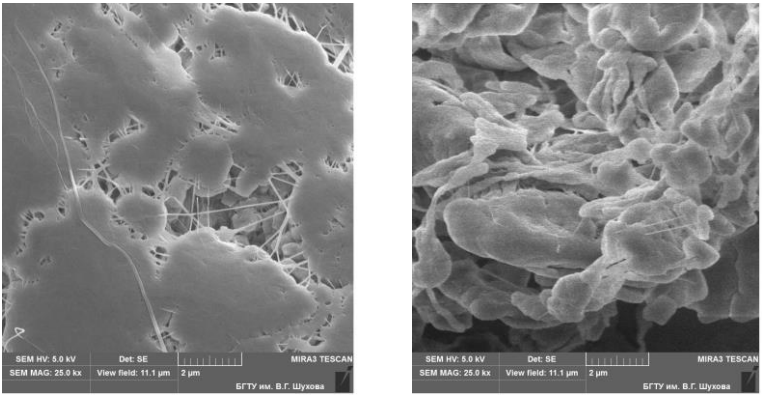
б)

Рисунок 3.1 – Дериватограми зразків промислового ПТФЕ (а) та його активованої форми при режимі активації n = 9 000 хв$^{-1}$, τ = 5 хв (б)

Результати термографічного аналізу зразків матеріалів свідчать, що механічна активація ПТФЕ збільшує жорсткість макромолекул, що призводить до зростання термостійкості модифікованого полімеру на 20 – 80 °С. Це пояснюється наявністю фаз із різною термічною стійкістю внаслідок їх різної молекулярної маси [11].

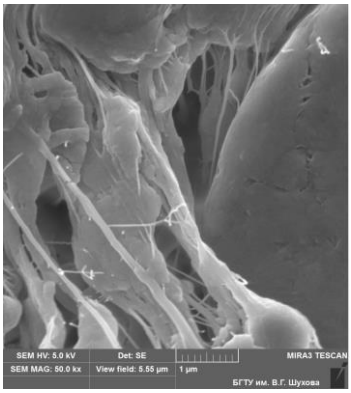
У структурі зразків ПТФЕ після мехактивації спостерігаються сочевицеподібні утворення у вигляді гранул із мікронними розмірами по площі і по товщині (рис. 3.2 б), ниткоподібні пасма волокон довжиною від 10 до 50 мкм і діаметром від 10 до 100 нм (рис. 3.2 в) та інші утворення («павутина», «морозні візерунки», «мереживні» і «гілкові» структури та ін.) (рис. 3.2 г, д, е), відсутні у структурі неактивованого ПТФЕ (рис. 3.2 а).

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

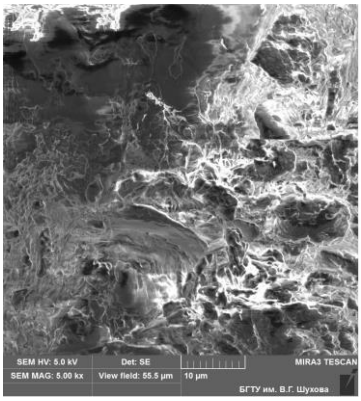


а) б)

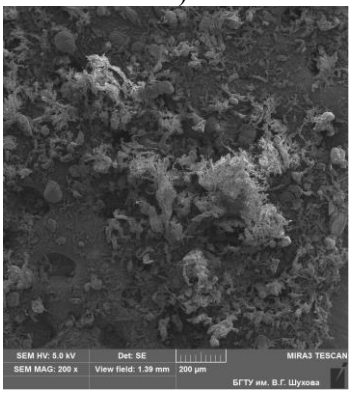
Рисунок 3.2 – Структура ПТФЕ до (а) та після (б-е) механічної активації



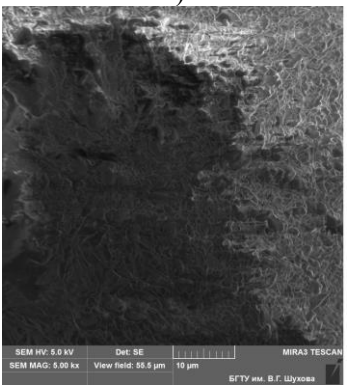
в)



г)



д)



е)

Рисунок 3.2, аркуш 2

Різниця виявляється і в рентгенівських дифрактограмах неактивованого і активованого полімеру (рис. 3.3).

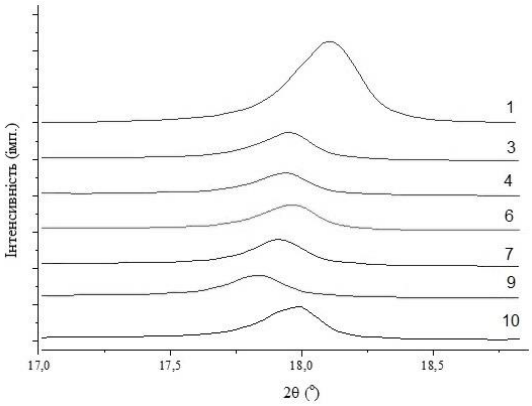


Рисунок 3.3 – Дифракційні криві промислового ПТФЕ (1) та його структурних модифікацій (3 – 10)

Із рис. 3.3 (крива 1) бачимо, що аморфне гало ПТФЕ Ф-4 знаходиться при 2θ = 18,10 град. Інтенсивна механічна активація зміщує його в область більш низьких кутів Вульфа-Брегга (2θ = 17,82 – 17,98 град.), одночасно знижуючи інтенсивність (рис. 3.2, криві 3 – 10). Істотне зниження інтенсивності дифрагованого випромінювання (в 3,1 раза) спостерігається в зразках (зразок 9), виготовлених після активації ПТФЕ при n = 9 000 $хв^{-1}$ упродовж τ = 5 хв. При цьому зазнають змін як параметри комірки, так і розміри кристалітів у площині (100) (табл. 3.2), що забезпечує оптимально-реакційну структуру ПТФЕ з максимумом фізико-механічних властивостей.

Фізико-механічні властивості ПТФЕ при цьому максимальні за міцністю при розриванні (σ_p), більшому в 2,6 раза, ніж у неактивованого ПТФЕ, відносному подовженню (δ) – у 4,3 раза, а за інтенсивністю зношування матеріалу менше за 54 %.

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 у ході механоактивації пов'язано із зменшенням ступеня кристалічності і збільшенням середньої міжшарової відстані в процесі фрикційної взаємодії та структурної пристосованості модифікованого ПТФЕ в умовах тертя і прояви синергетичних ефектів самоорганізації трибоструктур, що мають підвищену зносостійкість.

Таблиця 3.2 – Рентгеноструктурний аналіз

Номер зразка	Розмір кристалітів у площині (1 0 0), нм	Параметр елементарної комірки a = b, нм	Параметр комірки c, нм
1	29	0,566	0,972
3	28	0,570	0,949
4	26	0,572	0,949
6	29	0,570	0,921
7	29	0,571	0,959
9	27	0,574	0,965
10	31	0,570	0,965

Тому логічно зробити висновок, що інтенсивний енергетичний вплив у вигляді механічної активації істотно впливає на формування особливої надмолекулярної структури ПТФЕ, що з позицій механіки полімерів позитивно впливає на фізико-механічні характеристики полімеру.

Вивчення молекулярної і супрамолекулярної структури активованого політетрафторетилену проведено методом ІЧ-спектроскопії.

На рис. 3.4 зображений типовий ІЧ-спектр промислового політетрафторетилену марки фторопласт-4 (Ф-4) [12].

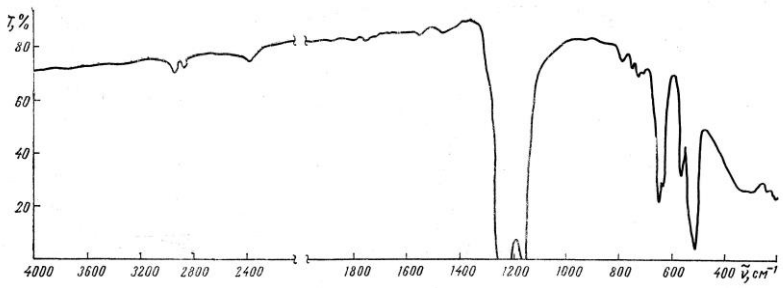


Рисунок 3.4 – ІЧ спектр поглинання промислового політетрафторетилену марки Ф-4

Як бачимо з рис. 3.4, найбільш інтенсивні смуги відносяться до валентних коливань груп CF_2 (1 211 і 1 154 $см^{-1}$) і коливання ν (СС), що виявляється у вигляді перегину при ~ 1 233 $см^{-1}$. В області нижче 650 $см^{-1}$ розміщуються деформаційні і позаплощинні коливання груп CF_2: віялові коливання γω (CF_2) виявляються при 639 $см^{-1}$, смуги 555 і 516 $см^{-1}$ характеризують деформаційні і маятникові коливання CF_2-груп відповідно [12, 13].

Під час модифікування політетрафторетилену механоактиваційною обробкою відбувається перехід полімеру в дисперсний, ультрадисперсний та інші стани (нитки, гранули, павутина та ін.) (рис. 3.2).

Зазвичай в ІЧ-спектрах таких утворень зберігаються смуги, що характеризують валентні коливання С-F і С-С, деформаційні коливання ССС і CF_2-груп, позаплощинні коливання CF_2-груп, окремих фрагментів і всього ланцюга [12–16], навіть при інтенсивному енергетичному впливі. Це підтверджує, що зовнішній вплив не призводить до повного руйнування молекулярного ланцюга політетрафторетилену. Однак є припущення, що на

молекулярному рівні відбуваються певні зміни, що приводять до зміни властивостей полімеру.

Аналіз проведених досліджень свідчить про на зміни морфології і супрамолекулярної структури політетрафторетилену після механічної активації при збереженні хімічної будови полімеру [16, 17]. ІЧ-спектри чутливі до такого роду змін і дають інформацію про структуру модифікованих форм полімеру.

На рисунку 3.5 наведено спектр поглинання промислового ПТФЕ марки Ф-4 після енергетичного впливу методом механічної активації.

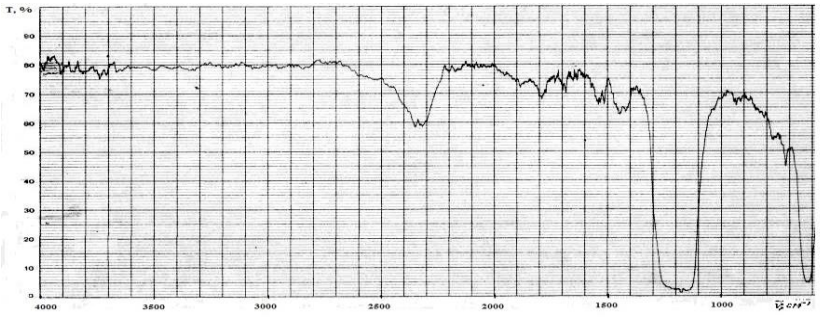


Рисунок 3.5 – ІЧ-спектри промислового ПТФЕ марки Ф-4 після механічної активації при режимі n = 9 000 хв$^{-1}$, τ = 5 хв

Як і варто було очікувати, при мехактиваціі ПТФЕ спостерігаються зміна форми і співвідношення інтенсивностей більшості смуг.

Оскільки інтерпретація смуг ІЧ-спектрів поглинання ПТФЕ, проведена різними авторами, не збігається в деяких деталях, ми додержувалися інтерпретації смуг в ІЧ-спектрі політетрафторетилену, зробленої в роботах [17].

Дослідження показали, яка оптична щільність смуги при 780 см$^{-1}$, що спостерігається в ІЧ-спектрах ПТФЕ, зростає лінійно зі зменшенням ступеня кристалічності

зразка. Ця смуга використовується для визначення ступеня впорядкованості у структурі політетрафторетилену [12]. Її і ряд інших смуг, що спостерігаються в області 700 – 800 $см^{-1}$, ми відносимо до коливань молекулярних ланцюгів в аморфній фазі. Смуги при 640, 625 і 516 $см^{-1}$ розглядаються як смуги кристалічності.

При зіставленні ІЧ-спектрів неактивованого і активованого ПТФЕ спостерігається ряд відмінностей. Вони полягають у збільшенні інтенсивності смуг в областях 700–800, 620, 575 і 490 $см^{-1}$. В ІЧ-спектрі ПТФЕ найбільш інтенсивні смуги 1 211 і 1 154 $см^{-1}$, відповідні валентним коливанням груп CF_2. В активованому ПТФЕ спостерігається зсув цих смуг і зростання їх інтенсивності (1 175 $см^{-1}$). Перегин коливань ν (СС) при 1 233 $см^{-1}$ у ПТФЕ зміщується в високочастотну область спектра у активованого ПТФЕ (1 350 $см^{-1}$). В області 800 – 1 100 і 1 350 – 2 230 $см^{-1}$ спостерігається ряд додаткових смуг, відсутніх у спектрі неактивованого ПТФЕ, які можуть бути віднесені до коливань кінцевих груп і груп бічної гілки структурних фракцій. Смуга при 2 390 $см^{-1}$ в неактивованому ПТФЕ зміщується в низькочастотну область спектра активованого ПТФЕ (2 330 $см^{-1}$), помітно розширюючись та інтенсифікуючись. Необхідно зазначити також, що коливання в спектрі активованого ПТФЕ в області 2 900 – 4 000 $см^{-1}$ в неактивованому полімері взагалі відсутні.

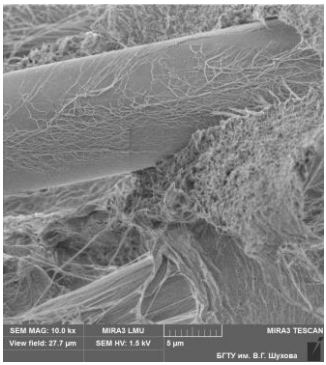
Розширення смуги в ІЧ-спектрі при максимумі поглинання, на наш погляд, пов'язано з утворенням безлічі подрібнених кристалітів у структурі полімеру, що не впливають домінуюче на ступінь кристалічності, але формують структуру, яка найбільш ефективно чинить опір розриву зв'язків і, отже, зношенню (до 54 %) [11].

Таким чином, при модифікуванні ПТФЕ в результаті механічної активації відбувається перехід полімеру в

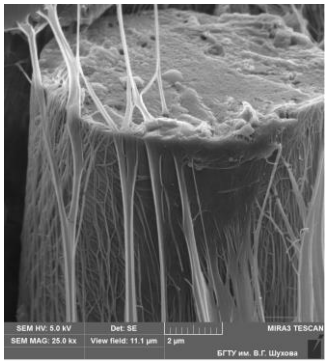
дисперсний, нанодисперсний та інший структурний стан. В ІЧ-спектрах таких утворень зберігаються смуги, що характеризують коливання окремих фрагментів і всього ланцюга навіть при інтенсивному енергетичному впливі. Це підтверджує, що зовнішній механічний вплив не приводить до суттєвого руйнування молекулярного ланцюга політетрафторетилену, але у ряді випадків на молекулярному рівні відбуваються певні зміни, це приводить до підвищення фізико-механічних та експлуатаційних властивостей полімеру.

Механічно активований ПТФЕ більш активно адгезує з поверхнею ВВ (рис. 3.6 а – в), ніж неактивований (рис. 3.6 г) при одержанні ПКМ.

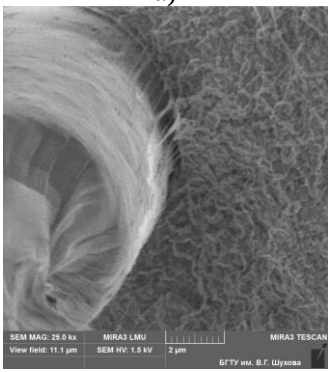
У результаті цього відбувається модифікування поверхневого шару ВВ активованим ПТФЕ, фрагменти ПТФЕ розподіляються на поверхні ВВ з більш високою однорідністю, що забезпечує підвищення їх активності в процесах взаємодії з матричним ПТФЕ при формуванні композита. Утворюється гомогенна структура композита зі зменшенням кількості пустот і формуванням більш рівномірного розподілу фрагментів наповнювача в матричному полімері. Частинки ВВ, контактуючи з активованими частинками ПТФЕ, формують первинні адгезійні зв'язки, що зменшує дефектність композиції та ймовірність виникнення дефектів при формуванні композита.



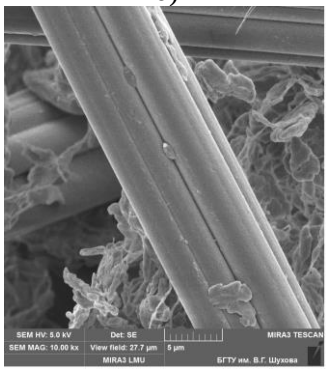
а)



б)



в)



г)

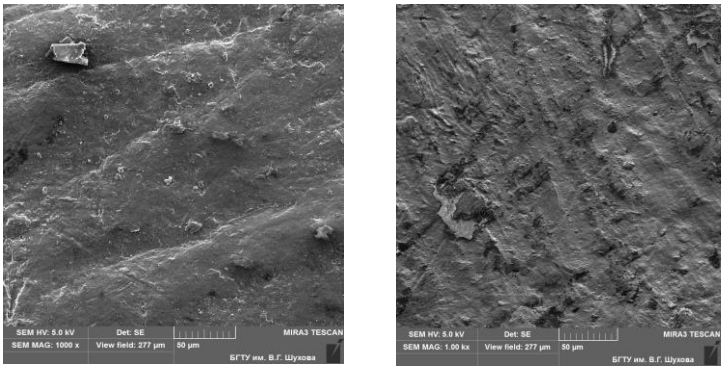
Рисунок 3.6 – Мікрофотографії структур ПТФЕ-композита з ВВ з активованою (а – в) і неактивованою (г) матрицями

Композити, створені на основі такої активованої матриці та ВВ мають значно вищі триботехнічні показники (табл. 3.3), ніж із неактивованою матрицею [18 – 20].

Мікрофотографії поверхні тертя композитів (рис. 3.7) підтверджують, що в результаті збільшення адгезійного зв'язку «активована матриця ПТФЕ – наповнювач» процес зношування менш активний, ніж у композиту з неактивованою матрицею.

Таблиця 3.3 – Властивості ПТФЕ-композитів залежно від механічної активації матриці

Композит	Властивості							
	Густина ρ, г/см³		Міцність при розриванні $\sigma_р$, МПа		Відносне подовження δ, %		Інтенсивність зношування $I \cdot 10^{-6}$, мм³/Н·м	
	неактив.	актив.	неактив.	актив.	неактив.	актив.	неактив.	актив.
Ф4ВВ10	2,01	2,02	17,5	17,9	90	98	25 – 60	21 – 51
Ф4ВВ15	1,98	1,99	18,3	19,1	105	115	20 – 50	17 – 42
Ф4ВВ20	1,96	1,98	20,4	22,1	120	145	19 – 45	16 – 38
Ф4ВВ25	1,95	1,96	16,9	18,4	115	125	18 – 40	15 – 34
Примітка. Цифри після ВВ у матриці композита зазначають на його масовий вміст (10, 15, 20, 25 мас. % відповідно)								



а) б)

Рисунок 3.7 – Мікроструктури поверхні тертя ПТФЕ-композитів з неактивованою (а) та активованою (б) матрицями

На мікрофотографіях чітко бачимо, що у разі зношування композита з неактивованим ПТФЕ (рис. 3.7 а) сліди зношування більш глибокі, спостерігаються борозни знеміцнення матеріалу тощо, чого не спостерігається при зношуванні композита з активованим ПТФЕ (рис. 3.7 б), що сприяє зростанню зносостійкості до 50 %.

Використання такого композита, як вузлів тертя компресорів 4ГМ 2,5 У-2/3-250, 2РВ-3/220, СА-1-174, СА-7-171 (сальникових ущільнень і поршневих кілець), сприяло в цілому підвищенню їх працездатності у 2,3 – 3,0 рази.

Таким чином, завдяки високим фізико-механічним та зносостійким показникам механічно активований ПТФЕ та композиції на його основі можуть бути використані при виготовленні деталей антифрикційного призначення у рухомих з’єднаннях машин і обладнання.

3.2. Технологічні прийоми підготовки та модифікації волокнистого наповнювача

Поверхня ВВ за звичайних умов інертна [21]. Композиція ПТФЕ з ВВ є складною гетерогенною системою з багаточисленними поверхнями розподілу фаз.

У таких композиціях істотний внесок у процес формування структури, а отже, і основних експлуатаційних властивостей роблять фізико-хімічні процеси, що проходять у примежових шарах при формуванні композиції [22].

Формування реакційно-активних поверхонь ПТФЕ-матриці та ВВ є важливим науково-практичним завданням, а його вирішення гарантує досягнення та відтворення проектних властивостей композита.

Для забезпечення технологічного поєднання вуглецевого волокна з полімерною матрицею в антифрикційних композитних матеріалах на основі ПТФЕ запропоновано модифікувати поверхню вуглецевого волокна різними способами [23 – 25]. Така обробка наповнювача дозволяє підвищити характеристики композитного матеріалу, які багато в чому залежать від адгезійного зв'язку вуглецевого волокна та ПТФЕ-матриці [26].

Проведені дослідження показали, що найбільш поширеним способом модифікації поверхні ВВ із метою покращання адгезії ПТФЕ до ВВ є термоокислення поверхні волокон. Термоокислювальна обробка поверхні ВВ приводить до зростання питомої поверхні і підвищення ступеня адсорбції [27].

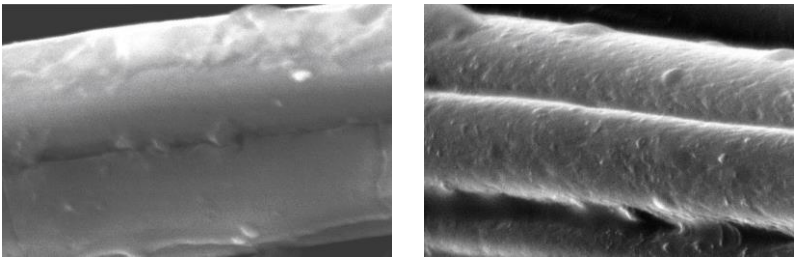
За результатами дослідів вивчали особливості термічної (до подрібнення) та термомеханічної (у процесі подрібнення) модифікації поверхні волокна.

Наведені в табл. 3.4 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 за температури 400 °С (температура плавлення кристалітів ПТФЕ 325 – 350 °С), внаслідок зміни надмолекулярної структури – за рахунок зростання гнучкості макромолекул ПТФЕ. Спостерігається зростання рівня міцності на 50 %, а зносостійкості – більше ніж удвічі для вуглепластиків, що містять ВВ після термомеханічної модифікації.

Дані електронної мікроскопії (рис. 3.8, б) свідчать про істотну зміну характеру поверхні ВВ після термічної модифікації.



а) б)

Рисунок 3.8 – Мікрофотографії растрової електронної мікроскопії поверхні вуглеволокна: а – до термооброблення (х7 500); б – після термооброблення (400 °С, 15 хв) (х9 500)

Для підсилення енергетичної дії при подрібненні вуглецевого волокна механічну модифікацію здійснювали в умовах вакууму (р = 550 ± 10 мм. рт. ст.). Встановлено, що при подрібненні вуглеволокна в умовах вакууму зростає рівень міцності вуглепластиків майже на 50 % та зносостійкості до 100 % для вуглепластиків, які містять модифіковане волокно в умовах вакууму (табл. 3.5).

Таблиця 3.4 – Інтенсивність зношування вуглепластику ($I \cdot 10^{-7}$, $мм^3/Н \cdot м$) при введенні ВВ після термічної та термомеханічної модифікації

Модифікація	Контроль	Температура, °С					
		100	200	300	400	500	600
Термічна	12,5	12,0	10,0	8,0	6,0	12,5	13,0
Термомеханічна		11,0	9,0	7,0	5,5	11,5	-

Таблиця 3.5 – Фізико-механічні та триботехнічні властивості вуглепластику залежно від умов подрібнення волокна (термін подрібнення 15 хв, вакуум р = 550 ± 10 мм рт. ст.)

Показник	Контроль	Швидкість обертання робочих органів, $хв^{-1}$			
		7 000		9 000	
		середовище			
		повітря	вакуум	повітря	вакуум
Міцність при розтягуванні, МПа	15,0	20,0	22,0	21,0	22,5
Інтенсивність зношування $I \cdot 10^{-7}$, $мм^3/Н \cdot м$	12,5	7,0	6,0	7,1	6,5

Таблиця 3.6 – Властивості вуглепластику при термомеханічній модифікації подрібненого вуглеволокна в умовах вакууму (р = 550 ± 10 мм. рт. ст.)

Показник	Контроль	Температура оброблення, °С				
		100	200	300	400	500
Міцність при розтягуванні, МПа	15,0	24,8	24,9	25,2	26,0	24,4
Інтенсивність зношування $I \cdot 10^{-7}$, $мм^3/Н \cdot м$	12,5	4,4	4,4	4,2	4,0	4,5

Сучасне матеріалознавство широко використовує синергетичний підхід щодо проблеми підвищення рівня міцності композитів, тому було здійснено дослідження сумісного впливу термомеханічного оброблення та вакуумування вуглеволокна на рівень фізико-механічних і триботехнічних властивостей вуглепластику (табл. 3.6).

Як бачимо з наведених даних (табл. 3.6), при термомеханічній модифікації волокна за температури 400 °С впродовж 15 хв в умовах вакууму (р = 550 ± 10 мм рт. ст.) рівень міцності вуглепластику зростає більше ніж на 75 %, а рівень зносостійкості – більше ніж у 3 рази порівняно з немодифікованим зразком.

Таким чином, проаналізувавши серію експериментів із виявлення ефективності впливу різних технологічних методів на властивості композита, встановили, що найбільш ефективною виявилася термовакуумна технологія модифікації ВВ, яка дозволяє на 18 – 22 % підвищити міцність ПТФЕ-композита та на 20 – 25 % – його зносостійкість, що становить практичний інтерес для промислового втілення.

3.3. Обґрунтування та вибір технологічних режимів змішування компонентів композиції

На цьому етапі експериментальних досліджень у відповідності до технічного завдання вивчено вплив зміни швидкості і часу змішування на властивості композиції та виготовлених із неї зразків ПКМ.

Дослідження проводилися на експериментальній установці зі стандартною змішувальною камерою млина МРП-2.

Підготовку інгредієнтів композиції (для всіх експериментів) проводили за такою технологією.

Вуглеволокнистий наповнювач готували для змішування. Попередньо, перед змішуванням ВВ,

наповнювач – вуглецеву тканину у вигляді полотна розрізали на шматки розміром 1×1 см і подрібнювали наважку (100 г) на млині МРП-2 (час подрібнення τ = 15 хв, кількість обертів робочих органів млина дорівнює 7 000 хв$^{-1}$.). Такий режим підготовки ВВ наповнювача зберігався у всіх проведених експериментах. Значення насипної щільності і гранулометричних характеристик різних ВВ наповнювачів після подрібнення наведено в табл. 3.7. Одержані характеристики дискретних частинок ВВ найкращим чином поєднуються з ПТФЕ-матрицею, забезпечуючи необхідні фізико-механічні властивості ПТФЕ ПКМ [28].

З метою з'ясування впливу процесу змішування інгредієнтів композиції на властивості композитного матеріалу, зміну властивостей при цьому визначали в залежності від зміни часу змішування ($\tau \approx$ var) і кількості обертів робочих органів млина (n ≈ var).

Після одержання композицій за різних режимів і часу змішування були визначені:

– індекс змішування;

– насипна щільність композиції;

– гранулометричні характеристики виділеного з композиції ВВ наповнювача.

Мікрофотографії (рис. 3.9) обробляли за допомогою комп'ютерної спеціалізованої програми «Image Pro PluS». Для кожної проби проводився аналіз не менше 300 частинок ВВ наповнювача.

Із мікрофотографій, наведених на рис. 3.9, бачимо, що найбільш ефективним є технологічний режим змішування за кількістю обертів робочих органів млина n = 500 хв і часу змішування τ = 30 хв.

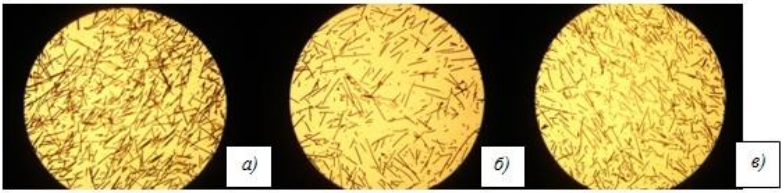


Рисунок 3.9 – Мікрофотографії (×120) виділених фрагментів ВВ з УТМ-8, виготовлених за різних режимів змішування композиції (n = 500 хв$^{-1}$): а) τ = 10 хв; б) τ = 20 хв; в) τ = 30 хв

Одержані результати насипної щільності композиції, індексу змішування і гранулометричних характеристик ВВ наповнювача залежно від технологічних режимів змішування наведені в табл. 3.8.

Значення показників властивостей і результати випробувань розроблених композитів наведено в табл. 3.9.

Найкращі показники фізико-механічних і триботехнічних властивостей має композиція, одержана при подальшому технологічному режимі змішування інгредієнтів: кількість обертів робочих органів змішувача n = 500 хв$^{-1}$, час змішування τ = 30 хв. Ці режими прийняті при виготовленні зразків для подальших випробувань.

Вивчення структури поверхні зразків, одержаних за допомогою методів оптичної мікроскопії, дозволило виявити ряд особливостей за різних технологічних режимів змішування.

При першому режимі змішування (швидкість обертання подової змішувальної лопаті V < 5 м/с) ПТФЕ та ВВ у зразках виявлені області скупчення, агломерації нерозподіленого в композитній матриці вуглеволокнистого наповнювача (рис. 3.10). Характерним є наявність таких макрообластей довжиною 3 – 4 мм і шириною близько 1 мм при використанні як наповнювача ВВ, причому зміна часу змішування композиції (τ = 10, 20, 30 хв) не призводить до руйнування агломератів ВВ.

Таблиця 3.7 – Насипна щільність та гранулометричні характеристики ВВ наповнювача після подрібнення

Вуглецеве волокно	Насипна густина $\rho_н$, г/см³	Гранулометрична характеристика ВВ наповнювача			
		діаметр волокна d, мкм	мінімальна довжина $L_{мін}$, мкм	середня довжина $L_{ср}$, мкм	максимальна довжина L_{max},мкм
УТМ-8	0,16	10	90	120	150

Таблиця 3.8 – Вплив режимів змішування композиції (ПТФЕ + ВВ) на насипну щільність і гранулометричні характеристики волокна в композиції

Вуглецеве волокно	Кількість обертів n, хв$^{-1}$	Час змішування τ, хв	Насипна густина $\rho_н$, г/см³	Індекс змішування G	Гранулометрична характеристика ВВ наповнювача		
					мінімальна довжина $L_{мін}$, мкм	середня довжина $L_{ср}$, мкм	максимальна довжина L_{max}, мкм
УТМ-8	250	10	0,237	0,56	85	115	145
		20	0,240	0,66	92	117	142
		30	0,242	0,74	86	112	138
	500	10	0,244	0,72	90	112	134
		20	0,244	0,86	93	110	127
		30	0,247	0,92	95	107	119
	1000	10	0,250	0,78	65	89	113
		20	0,251	0,89	50	76	102
		30	0,259	0,95	14	44	74

Таблиця 3.9 – Фізико-механічні характеристики композитів

Вуглецеве волокно	Число обертів n, хв$^{-1}$	Час змішування τ, хв	Густина ρ, г/см^3	Міцність при розриванні $\sigma_р$, МПа	Відносне подовження δ, %	Інтенсивність зношування I·10^{-6}, мм^3/Н·м
УТМ-8	250	10	1,91	11,6	9,8	56,8
		20	1,93	13,6	13,1	54,7
		30	1,90	13,1	12,8	45,9
	500	10	1,93	15,9	12,1	20,8
		20	1,91	18,0	14,9	7,6
		30	1,92	22,9	13,7	2,8
	1000	10	1,93	11,1	9,8	52,9
		20	1,93	8,9	9,5	54,8
		30	1,92	9,9	12,9	46,4

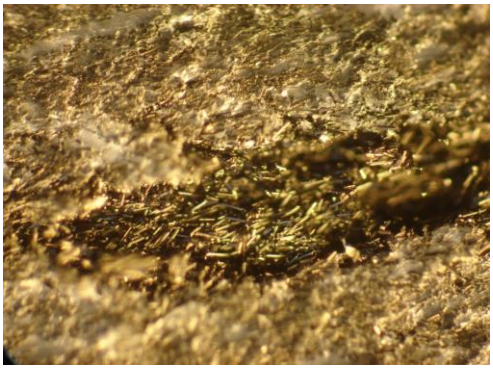


Рисунок 3.10 – Зона агломерату частинок ВВ у композиті (×200)

Наявність агломератів ВВ наповнювача (рис. 3.10) в композиції вуглепластику за такого технологічного режиму змішування може бути пов'язана з недостатнім напруженням зсуву, необхідного для руйнування агломератів ВВ при змішуванні ПТФЕ і ВВ. Наявність в такому матеріалі агломератів-концентраторів напружень призводить до зниження міцності матеріалу в цілому, що підтверджується невисокими значеннями межі міцності зразків при розтягуванні (σ_p = 10 – 12 МПа). Агломерати фрагментів ВВ у ПКМ, з точки зору міцності матеріалу, є дефектами структури композита і у разі деформації зразка під дією навантаження призводять до утворення магістральних тріщин і крихкого руйнування зразка.

Безсумнівно, наявність агломератів ВВ призводить до зниження і триботехнічних властивостей ПКМ. У процесі тертя, під час дії навантаження на матеріал, відбуватиметься винос незмішаної з матричним матеріалом ВВ наповнювача, а отже, буде зменшуватися площа тертя, що призведе до збільшення навантаження на матеріал і зростання його зношення, що підтверджується результатами випробувань (зношення збільшується на 12 – 15 %) порівняно з контрольними зразками.

У зразках ПКМ, одержаних за більш високих швидкостей обертання подової змішувальної лопаті, макрообластей агломерації ВВ наповнювача вже не спостерігається (рис. 3.11).

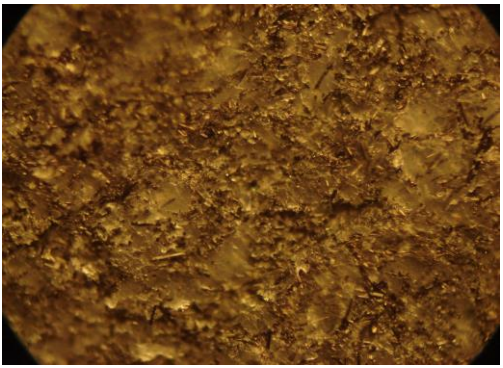


Рисунок 3.11 – Макроструктура поверхні зразків, одержаних за технологічних режимів змішування V > 5 м/с (×200)

Результати проведених експериментальних досліджень показують, що зміна властивості зразків ПКМ, одержаних за більш високих швидкісних режимів і різному часі змішування, пов'язана з впливом на мікроструктурні характеристики матеріалу: якості суміші композиції, середньої довжини волокна в композиції після змішування та її фізико-механічних властивостей.

3.4. Двостадійний режим змішування інгредієнтів ПТФЕ-композитів

Міцний зв'язок між ПТФЕ-матрицею та ВВ важко одержати 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 композита [23, 27, 29].

За традиційним способом одержання вуглецевоволокнистого наповнювача [30] з розподілом за довжиною за певними залежностями вуглецева тканина подрібнюється в молотковій дробарці, а сепаровані через сито волокна з тканини підлягають подальшому подрібненню в дробарці з подовими ножами. Параметри технологічного процесу подрібнення гарантують одержання ансамблю волокон із певним розподілом за довжиною. Але одержані ВВ фракційного складу менші «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 зумовлено значною гетерогенністю структури створеного композита.

Удосконалення способу одержання вуглецевого наповнювача можливе шляхом подальшого подрібнення ВВ у наявності введеного порошку ПТФЕ, що дозволяє зв'язати волокна з довжиною менше «критичної» у вуглецевофторопластові агломерати та запобігти їх «злипанню» з більш довгими волокнами. Такий якісний та реакційно-здатний вуглецевоволокнистий наповнювач

забезпечує підвищення міцності та зносостійкості ПТФЕ-композита [31].

За допомогою растрової електронної мікроскопії вивчено структуру ВВ, підготовленого за способом in situ. Як бачимо з мікрофотографії, на поверхні ВВ утворюється прошарок із підвищеним вмістом ПТФЕ (рис. 3.12).

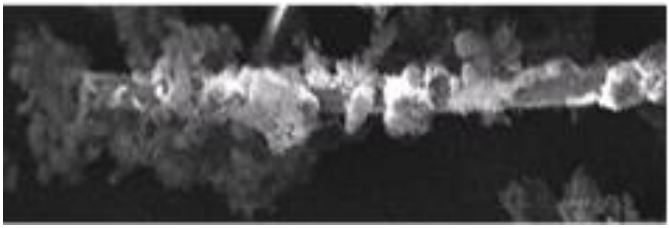


Рисунок 3.12 – РЕМ-мікрофотографія поверхні ВВ, модифікованої ПТФЕ (х1300)

Аналіз результатів випробувань композиції з ВВ, підготовлених за таким науково-технічним рішенням [31] і відомим технологічним процесом [30], показує, що одержані з таким наповнювачем композиції на основі ПТФЕ перевершують відому за міцністю при розриванні на 10 – 20 %, зносостійкість на 17 – 40 %.

Ефект підвищення експлуатаційних характеристик композита за рахунок розробленого науково-технологічного прийому полягає в тому, що механічне сполучення дрібних (пилоподібних) ВВ із порошком ПТФЕ приводить до утворення дисперсного композиційного продукту раніше, ніж створиться композиція в цілому. На момент закінчення процесу формування об'ємноструктурованого скелета композиції вона буде складатися з трьох фракталів. Перший – зв'язані з порошком ПТФЕ пилоподібні частинки ВВ, другий – більш довгі ВВ, вкриті шаром ПТФЕ (рис. 3.12) і третій – незв'язана маса матричного ПТФЕ. Така структура полімерного композита відповідно до теорії перколяції [32]

є передумовою створення безкінечного кластера наповнювача (ВВ) в полімерній матриці (ПТФЕ). Таким чином, термодинамічне сполучення дрібних частинок волокна з порошком ПТФЕ в необхідних і достатніх об'ємах призводить до одержання більш реакційно-активного наповнювача, який має більш високу термодинамічну сумісність порівняно з механічною сумішшю компонентів в аналогічних співвідношеннях, що підтверджується даними, наведеними в табл. 3.10. Введення до ПТФЕ-композиції такого підготовленого ВВ істотно зміцнює її та підвищує зносостійкість [33].

Таблиця 3.10 – Фізико-механічні та триботехнічні властивості ПТФЕ-композита з ВВ, одержаного за традиційною та авторською технологіями

Показник	Традиційна технологія [30]	Авторська технологія [31]
Інтенсивність зношування 10^{-7}, мм^3/Н·м	8,2	4,9
Міцність при розриванні, МПа	18,0	24,0
Співвідношення ВВ і порошку ПТФЕ (об'ємне) при підготовці наповнювача	-	1:1

Для підвищення ефективності процесу змішування ПТФЕ з подрібненим вуглеволокном вивчали вплив стадійності режиму змішування компонентів вуглепластику (табл. 3.11) – 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) [34].

Таблиця 3.11 – Склад та властивості вуглепластику за одно- та двостадійного режимів змішування

Показник	Контроль	Режим		
		одностадійний	двостадійний	
			I стадія (in situ)	II стадія
склад, % (мас.)				
ПТФЕ	100,0	80,0	20,0	60,0
ВВ	-	20,0	20,0	-
Суміш після I стадії	-	-	-	40,0
властивості вуглепластику				
Міцність при розтягуванні, МПа	15,0	20,0	-	22,0
Міцність при стисканні, МПа	28,0	31,0	-	35,0
Відносне подовження, %	20,0	20,0	-	45,0
Інтенсивність зношування $I \cdot 10^{-7}$, $мм^3/Н \cdot м$	12,5	9,0	-	7,0

Як бачимо з наведених у табл. 3.11 даних, при виготовленні композиції за двостадійним режимом, порівняно з контрольним, рівень міцнісних характеристик вуглепластику зростає на 45 %, а зносостійкість - на 80 %.

Позитивний ефект забезпечується «зв'язуванням» ПТФЕ пилоподібних частинок (2 – 60 мкм) ВВ і утворенням дискретних енергетично активних центрів із такої композиції при її високій фізико-хімічній активності в результаті механічної активації, що доведено методами електронно-мікроскопічних досліджень (рис. 3.13).

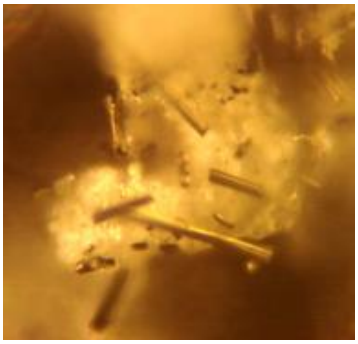


Рисунок 3.13 – РЕМ-мікрофотографія вуглепластику, виготовленого за двостадійним режимом (х200)

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

3.5. Особливості технології пресування композиції

Одним із істотних недоліків ПКМ на основі ПТФЕ та ВВ залишається вологопоглинання в умовах роботи хімічного і нафтогазового обладнання з рідкими і газоподібними середовищами [35].

Матеріал деталей, що працюють в таких умовах, з часом проявляє стрибкоподібне зростання зношення, 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 у 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 композита, мінімізації дефектів структури і вологопоглинання композитів під час роботи в умовах підвищеної вологості [36].

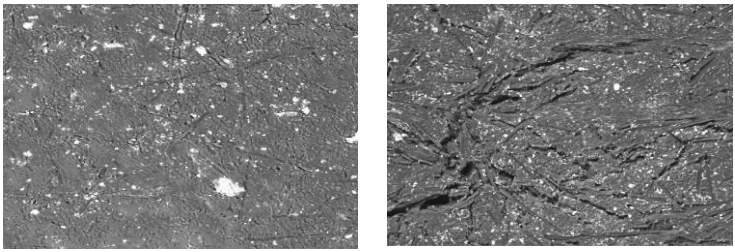
Зі збільшенням тривалості дії вологи на композитний матеріал ущільнень компресорів його експлуатаційні характеристики та ресурс роботи помітно знижуються (у 3 – 4 рази), а інтенсивність зношування різко збільшується (у 4 – 8 разів). Це вимагає зупинення обладнання та проведення позапланових ремонтів, 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, одержаний за відомою технологією [30]. Промисловий процес пресування реалізується за режиму пресування – 40 – 45 МПа, швидкості пресування – $0{,}5 \cdot 10^{-2}$ м/с і часу

витримки пресування під максимальним тиском – 300 с [37].

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

Результати досліджень показали, що вже у процесі виготовлення виробів у ПТФЕ композиті з ВВ можуть утворюватися поверхневі мікродефекти, які під час дії рідкого середовища розвиваються в руйнівні тріщини (рис. 3.14 б).



а) б)

Рисунок 3.14 – Електронні мікрофотографії структури ПТФЕ-композита з ВВ Ф4ВВ20 (ТУ 301-05-16-89) до (а) і після (б) експозиції у воді (х230)

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

Обґрунтовано основні шляхи зниження вологопоглинання композита і збереження його експлуатаційних властивостей технологією одержання. Це – вибір оптимальних режимів пресування; попередня обробка ВВ частинками ПТФЕ; введення технологічних домішок до ПТФЕ композиції з ВВ.

Визначено, що основними технологічними характеристиками, що впливають на суміщення складових, структуру і властивості композита в процесі його пресування, є тиск і швидкість пресування, тривалість витримки пресування під тиском. Ці чинники взяті як основні для планування експерименту та розроблення математичної моделі процесу пресування [38].

Для досягнення оптимальних функціональних характеристик ПТФЕ-композитів вирішальними експлуатаційними властивостями визначені інтенсивність зношування і межа міцності при стисканні як основні, які регламентують працездатність вузлів тертя в промислових компресорних машинах.

Результати досліджень зміни фізико-механічних та експлуатаційних властивостей композитів від технологічних характеристик процесу пресування наведено на рис. 3.15.

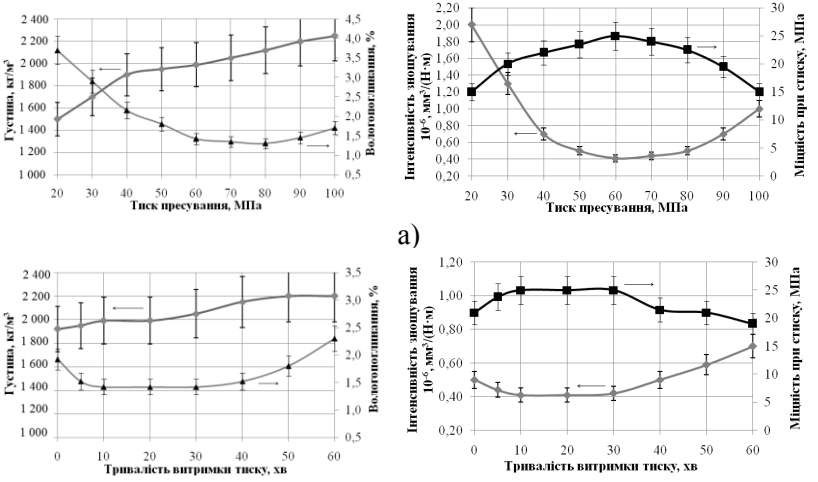
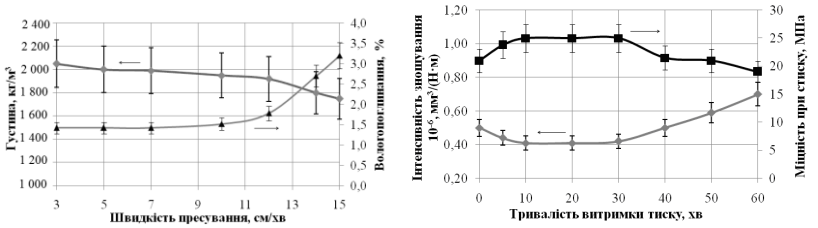


Рисунок 3.15 – Залежності властивостей ПТФЕ-композита з ВВ від тиску пресування заготовки (а), тривалості витримки в прес-формі за максимального тиску (б) і швидкості пресування композиції (в)



в)

Рисунок 3.15, аркуш 2

Виявлено, що визначальним чинником, що істотно впливає на вологопоглинання, є густина композита, це підтверджується результатами досліджень, наведеними на рис. 3.16. Значущими технологічними чинниками в цьому разі є тиск формування та швидкість пресування.

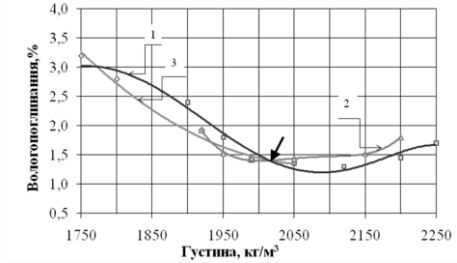


Рисунок 3.16 – Залежність вологопоглинання від густини при варіюванні параметрів пресування композита: 1) зусилля пресування; 2) тривалість витримки пресування під тиском; 3) швидкість пресування – ↙ оптимум параметрів

Теоретично обґрунтовано та експериментально підтверджено (рис. 3.17), що оптимізація параметрів технології пресування ПКМ сприяє підвищенню адгезійної активності ПТФЕ-матриці з вуглеволокном. Це зумовлене активізацією взаємодії радикалів на межі поділу фаз і, як наслідок, зниженням вологопоглинання та поліпшенням фізико-механічних і триботехнічних властивостей ПКМ.

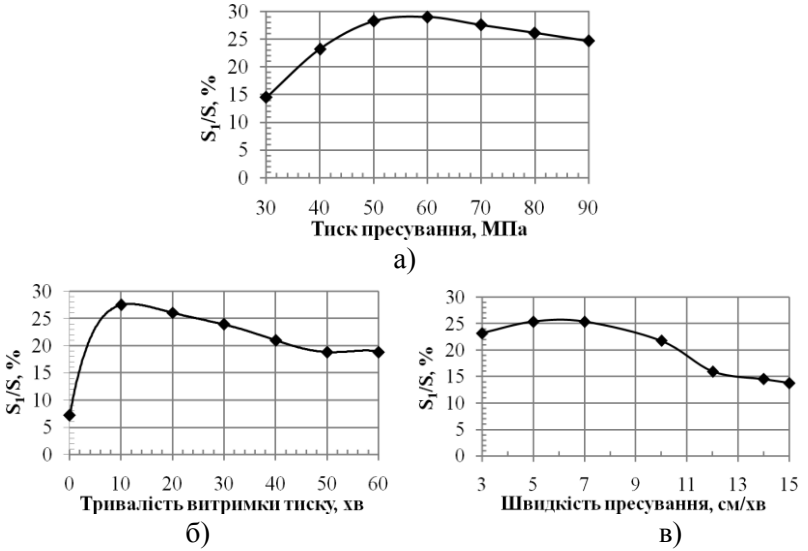


Рисунок 3.17 – Адгезійна міцність ПТФЕ-композита з ВВ залежно від технологічних режимів процесу пресування (S_1 – площа поверхні розривів; S – номінальна площа зразка)

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

– тиск пресування – 60 МПа;

– швидкість пресування заготовки – 0,83 м/с;

– час витримки пресування під тиском – 600 с.

Такі режими забезпечують одержання заготовки ПТФЕ-композита з ВВ із мінімальним вологопоглинанням (меншим на 15 – 20 % порівняно з аналогом) і високими показниками експлуатаційних властивостей (міцність при стискання вища від аналога на 15 – 25 %, а зносостійкість – на 40 – 45 %), за рахунок оптимального структурування ПТФЕ-композита з ВВ у процесі його пресування [39].

3.6. Особливості технології спікання композиції

Термін служби композитних деталей залежить від режиму теплового впливу в процесі їх виготовлення. Відсутність достатніх відомостей і узагальнених даних про вплив теплового впливу на властивості полімерних матеріалів ускладнює вибір оптимальних режимів виготовлення і термічної обробки композитів на ПТФЕ [40 – 43].

Технологія термічної обробки композитів на основі ПТФЕ являє собою тепловий процес впливу на матеріал, що починається з моменту сушіння вихідного матеріалу і закінчується охолодженням термічно обробленого виробу [26].

Основним видом теплового впливу на ПТФЕ і його композиції є спікання, яке полягає у нагріванні заготовок до температури 360 – 380 ºС, витримці за цієї температури (впродовж 1 години на 1 мм товщини) і швидкому охолодженні заготовок в інтервалі температур від 327 до 350 ºС [26, 44].

Тривалість витримки матеріалу при гартуванні істотно впливає на властивості готових виробів. Це зумовлене зміною в структурі полімеру конфігурацій макромолекул і збільшенням кількості прямолінійних ділянок, що 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 [41, 42].

Завдання дослідження ґрунтується на збільшенні міцності при розриванні та зносостійкості композитного

матеріалу на основні 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. 3.18) [45].

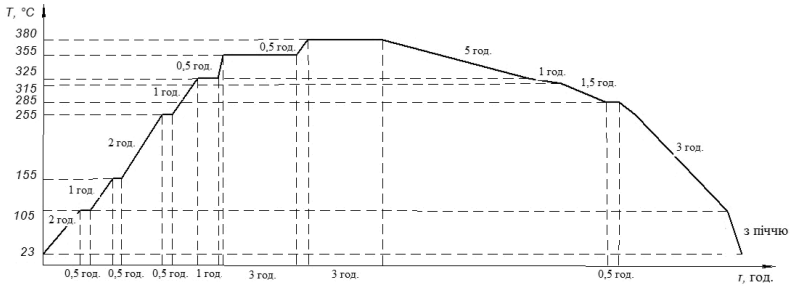


Рисунок 3.18 – Графік каскадної термічної обробки при спіканні пресування ПТФЕ-композита

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

Каскадний спосіб спікання ПТФЕ-композита з почасовою витримкою на кожній із сходин каскаду дозволяє зняти некомпенсовані напруження від формування та забезпечити повне протікання структурних перетворень в об'ємі композита при переході через характерні точки температур фазових перетворень, що попереджує порушення цілісності композита при охолодженні (розтріскування) та формування потрібного співвідношення фаз полімерної матриці. Все це дозволяє сформувати структуру ПТФЕ-композита з ВВ із високою гомогенністю за об'ємом і стабільними властивостями композита. Як наслідок, характеристики міцності та зносостійкості композита суттєво підвищуються (на 25 і 50 % відповідно [45]) та він може рекомендуватися для виготовлення конструкційних матеріалів загального та антифрикційного призначення, здатних працювати за високих температур, а також у хімічно активних середовищах [46, 47].

3.7. Практичне застосування та впровадження розроблених ПТФЕ-композитів у промисловості

Компресорні машини належать до найбільш поширених технічних пристроїв у всіх галузях промисловості [48]. Компресори поршневого типу всебічно використовують в багатьох галузях техніки. Їх потужність вимірюється тисячами кіловат, тиски досягають високих значень. Поршневі компресори незамінні в хімічній, нафтохімічній, газовій і нафтовій промисловості, енергетиці, металургії та цілому ряді інших галузей.

На рисунку 3.19 зображений загальний вигляд повітряного компресора 4ВМ10-55/71, на якому проводилися натурні випробування елементів ущільнювачів із розроблених композитів.

Рисунок 3.19 – Загальний вигляд повітряного компресора 4ВМ10-55/71

Широко затребувані спеціально розроблені (або модернізовані) компресори, що здійснюють компресію без масляного змащення і несприйнятливі до розчинників, це забезпечує необхідну якість кінцевого продукту і безпеку при стисненні багатьох агресивних і вибухонебезпечних газів. Для ущільнення поршня і поршневих штоків таких компресорів використовують зносостійкі елементи з композитів на основі політетрафторетилену (ПТФЕ) і вуглецевих волокон (ВВ) як основного наповнювача (рис. 3.20) [29, 49].

Рисунок 3.20 – Деталі з композитних матеріалів, спроектовані і виготовлені для модернізації компресорного устаткування

Теоретичні аспекти опису роботи циліндропоршневої групи компресора із застосуванням мастила і обґрунтування доцільності його переведення на безмастильний режим роботи показали, що нестача масла, неправильний підбір складу масла або мала його кількість призводять до зменшення підіймання поршня і зниження впливу швидкості на силу тертя, що призводить до підвищеного зношення ПТФЕ-матеріалу тертьових пар.

Складність обліку всіх факторів, які реально впливають на цей процес, визначає фактичну необхідність впровадження самозмащувальних композитних матеріалів на основі ПТФЕ, що дозволяють виключити необхідність подавання мастила і при цьому одержати значний техніко-економічний ефект.

Враховуючи наведені вище фактори, провівши всебічний аналіз умов експлуатації сучасних композитних матеріалів і беручи участь у створенні та впровадженні нових, спільно з Сумським НТЦ і «ТРІЗ» (м. Суми, Україна) проведено роботи із створення і модернізації поршневих компресорів для роботи в режимі «сухого тертя». При цьому підбір і розроблення композитних матеріалів проводилися з урахуванням складу робочого середовища, умов та граничних режимів роботи компресора.

Наприклад, на ГПУ «Полтавагазвидобування» компресор 6ГМ40-16/100-420 (виробник СМНВО ім. М. В. Фрунзе, продуктивність 1 600 нм^3/хв і тиск нагнітання 42 МПа) працювали в традиційному режимі примусового подавання мастила в порожнини циліндрів і сальників, що забезпечувало ресурс до вимушеного перегільзування циліндрів 3,5 – 5,3 тис. годин. Упродовж цього терміну зношення циліндрів становило 0,7 – 1,8 мм на діаметр, зношення штока – 0,7 – 1,2 мм, а також спостерігалися витоки газу через сальники залежно від

ступеня зносу штоків. Після модернізації компресора і переведення його на роботу без змащення зменшився знос циліндрів, а після 32 918 годин роботи компресора знос циліндра становив близько 0,2 мм, а штока – 0,1 – 0,15 мм. Напрацювання одного комплекту ущільнень становило 6 000 – 8 000 годин.

Модернізація компресорного устаткування з розробленням, виготовленням і постачанням необхідних ПКМ для вузлів і деталей «сухого» режиму роботи поршневих компресорів дозволяє забезпечити роботу створених сальникових ущільнень не лише при високих тисках нагнітання (до 250 МПа) і температурах (до 250 °С), але й з мінімальним перетіканням у поршневих і витоками газу в сальникових ущільненнях.

Для Уфимського і Новоуфимського НПЗ спроектований і виготовлений вакуум-компресор без змащення 4М2,5-55/0,15-1,7 із початковим тиском 9,8 – 29,4 кПа, тиском нагнітання 166,7 кПа і продуктивністю 60 $м^3$/хв; після зупинення компресора вакуум у циліндро-поршневій групі тримався більше 50 хв.

Проведена широка модернізація компресорів з переведенням більшої кількості машин різних типів на роботу без подачі масла: від бустерних компресорів фірми «Еслінген» із тиском всмоктування від 196,1 кПа (ПАТ «Сєвєродонецьке об’єднання Азот») до тиску нагнітання 41,2 МПа (компресора 6ГМ40-16/100-420 на ГПУ «Полтавагазвидобування»). Роботи впроваджено більш ніж на 20 підприємствах СНД на компресорах, що перебувають у промисловій експлуатації.

Модернізовані або поставлені запчастини до компресорів заводів-виготовлювачів як вітчизняного, так і близького і далекого зарубіжжя.

Тривають роботи з модернізації та переведення на беззмащувальний режим роботи поршневих компресорів різних фірм-виробників.

Для ГПУ «Львівгазвидобування» на ДКС «Летня» здійснена модернізація компресора 4ГМ10-10/4-46С (продуктивність 40 нм^3, тиск нагнітання 4,5 МПа, завод-виробник – СМНПО ім. М. В. Фрунзе), напрацювання ущільнень на відмову становило до 3 000 год. Після переведення компресора на роботу без змащування (без забезпечення осушення газу і відбору з газової суміші твердих механічних домішок на вході у компресор) компресор пропрацював на забрудненому природному газі 7 000 год., при цьому зменшився знос циліндрів (до 2,5 раза) і штоків (до 3 разів).

На ПАТ «Сєвєродонецьке об'єднання Азот» проведена реконструкція циліндропоршневих і сальникових вузлів 1-го і 2-го ступенів компресора фірми Borsig (Німеччина), працюючого на синтез-газі (тиск нагнітання 6,5 МПа), з переведенням на беззмащувальний режим роботи циліндрів 1-го і 2-го ступенів (1-й ступінь – ∅1 320 мм, 2-й ступінь – ∅700 мм, шток – ∅150 мм, хід поршня – 550 мм). До часу ревізії компресор пропрацював 18 900 год., знос усіх сальників та поршневих кілець 2-го ступеня мінімальний (не більше 0,15 мм), знос поршневих кілець 1-го ступеня – 5,3 – 6,0 мм при напрацюванні одного комплекту ущільнень близько 8 000 год.

На час ревізії компресор пропрацював 18 900 год. Знос усіх сальників та поршневих кілець 2-го ступеня мінімальний, не перевищує 0,15 мм. Знос поршневих кілець 1-го ступеня становить 5,3 – 6,0 мм при напрацюванні одного комплекту ущільнень близько 8 000 год.

Здійснена розробка і створений ряд самозмащувальних компресорів:

1) компресор марки 4М2,5-55/0,15-1,7 (Уфимський НПЗ) із тиском всмоктування від 9,8 – 29,4 кПа,' тиском нагнітання 166,7 кПа (продуктивністю 60 $м^3$/хв.);

2) компресор марки ВХ-0,45/230 (МНП РУСЬ-Б) із тиском всмоктування 98 – 294 кПа, тиском нагнітання 24,5 МПа;

3) компресор для дихальної суміші ВХ-0,25/320-С із тиском всмоктування 98 – 294 кПа, тиском нагнітання 31,4 МПа;

4) компресор для інертних газів 4ВМ2,5-25/6-С (Черкаський НПЗ) із тиском всмоктування 98 кПа, тиском нагнітання 588,4 кПа.

Порівняльний аналіз зносостійкості матеріалів, що використовуються, поданий на рис. 3.21 та 3.22.

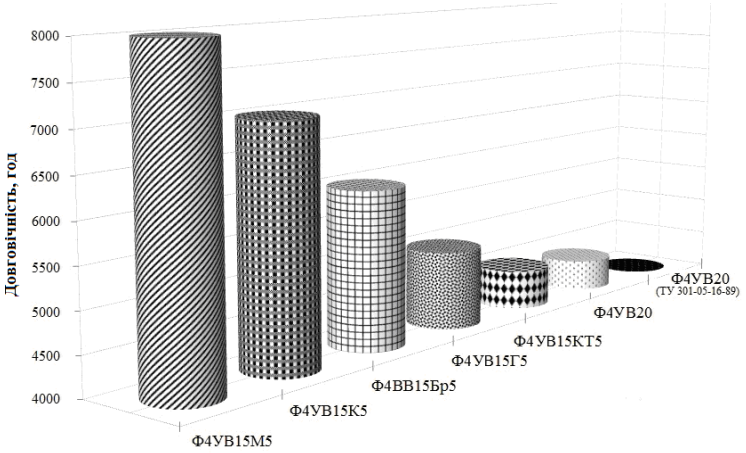


Рисунок 3.21 – Порівняльний аналіз працездатності використовуваних матеріалів

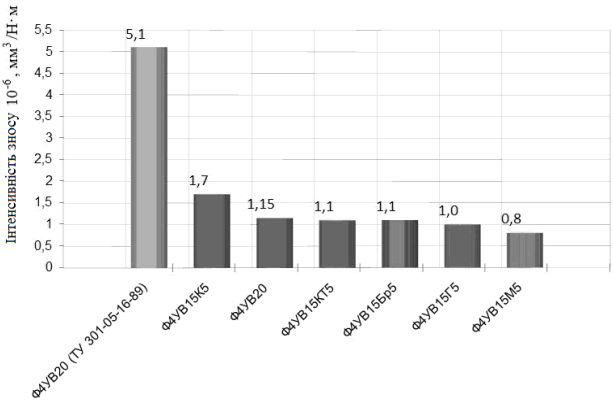


Рисунок 3.22 – Порівняльний аналіз зносостійкості використовуваних матеріалів

Таким чином, розроблені самозмащувальні композитні матеріали на основі ПТФЕ, апробовані методики розрахунків та принципи конструювання ущільнень з них залежно від технології їх отримання і геометричних даних конкретної машини, де вони використовуються, а також реальних властивостей газу дозволяють провести модернізацію компресорних циліндропоршневих і сальникових вузлів для режиму «сухого тертя» на машинах, що перебувають в експлуатації, що істотно продовжує термін їх роботи і скорочує експлуатаційні витрати.

Створені нові перспективні фторопластові композитні матеріали (ТУ У 22.2–05408289–011 2012, ТУ У 22.2–33729459–001:2014) і компресорні бази, дозволяють освоїти виробництво нової гами компресорних установок.

Зазначені роботи знаходяться в руслі сучасної світової тенденції розвитку технології полімерних композитних матеріалів, антифрикційного матеріалознавства та компресоробудування, що полягає в усе більшому розширенні номенклатури та сфер застосування «сухих» компресорних установок [18, 39, 50 – 53].

Висновки з розділу 3

У результаті досліджень визначено режими роботи технологічного обладнання, після обробки на яких ПТФЕ-композити мають підвищені порівняно з базовим експлуатаційні властивості та можуть 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 раза, відносного подовження при розриві в 4,3 раза) при збереженні високих триботехнічних показників.

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

3. При виготовленні ПТФЕ-композиції із ВВ за двостадійним режимом порівняно з контрольним рівень міцнісних характеристик вуглепластику зростає на 45 %, а зносостійкість – на 80 %.

4. Визначені 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 пресування ПТФЕ-композита дозволив одержати ПКМ, що характеризується підвищеними значеннями міцності та зносостійкості (на 25 і 50 % відповідно) порівняно з аналогом.

Список використаної літератури до розділу 3

1. Бузник В. М. Ультрадисперсные наноразмерные порошки: создание, строение, производство и применение / под ред. В. М. Бузника. – Томск : Изд-во НТЛ, 2009. – 192 с.

2. Структурированные нанообъекты политетрафторэтиленовых композитов / А. Ф. Будник, П. В. Руденко, К. В. Берладир, О. А. Будник // Журнал нано- та електронної фізики. – 2015. – Т. 7, № 2. – С. 02022-1 – 02022-9.

3. Technology of polytetrafluoroethylene based nanocomposite materials : Structural and morphological aspect / V. Voropaev, A. Skaskevich, S. Avdeychik et al. // Technology Transfer and Innovations, 2nd Annual Conference & Networking, October 29– 30, 2013. – Vol. 2, Issue 2. – November, 2013. – P. 19 – 28.

4. Основи формування структури політетрафторетиленового композита технологією підготовки його інгредієнтів / Х. В. Берладір, А. Ф. Будник, М. Є. Вишегородцева, М. С. Устименко // V Міжнародна наукова конференція «Матеріали для роботи в екстремальних умовах-5», 03 – 05 грудня 2015 р. – Київ, 2015. – С. 94 – 96.

5. Мэнсон Дж. Полимерные смеси и композиты / Дж. Мэнсон, Л. Сперлинг; под ред. Ю. К. Годовского. – Москва : Химия, 1979. – 440 с.

6. Пат. № 101976 U Україна, МПК C08J5/04. Спосіб приготування порошку політетрафторетилену методом механічної активації / А. Ф. Будник, Х. В. Берладір, П. В. Руденко, В. А. Свідерський. – № u201503443; заявл. 14.04.2015; опубл. 12.10.2015, Бюл. № 19.

7. Барамбойм Н. К. Механохимия высокомолекулярных соединений / Н. К. Барамбойм. – Москва : Химия, 1978. – 384 с.

8. Аввакумов Е. Г. Механические методы активации химических процессов / Е. Г. Аввакумов. – 2-е изд., перераб. и доп. – Новосибирск : Наука, 1986. – 297 с.

9. Влияние механической активации политетрафторэтиленовой матрицы на ее физико-химические и эксплуатационные свойства / О. А. Будник, В. А. Свидерский, К. В. Берладир и др. // Научно-теоретический журнал «Вестник БГТУ им. В. Г. Шухова». – 2014. – № 4. – С. 10 – 17.

10. Підвищення фізико-механічних та експлуатаційних властивостей триботехнічних ПТФЕ-композитів методами механічної активації / О. А. Будник, Х. В. Берладір, А. Ф. Будник, П. В. Руденко // Проблеми тертя та зношування. – 2014. – № 4 (65). – С. 130 – 135.

11. Influence of mechanical activation polytetrafluoroethylene matrix of tribotechnical composites at its structural and phase transformations and properties / O. A. Budnik, A. F. Budnik, P. V. Rudenko et al. // Functional Materials. – 2015. – Vol. 22, No. 4. – P. 499 – 506.

12. Дехант И. Инфракрасная спектроскопия полимеров. Химия / И. Дехант, Р. Данц, В. Киммер, Р. Шмольке. – Москва : Химия, 1976. – 472 с.

13. Игнатьева Л. Н. ИК-спектроскопические исследования политетрафторэтилена и его модифицированных форм / Л. Н. Игнатьева, В. М. Бузник // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). – 2008. – Т. LII, № 3. – С. 139 – 146.

14. Спектроскопическое исследование модифицированного политетрафторэтилена / Л. Н. Игнатьева, А. К. Цветников, А. Н. Лившиц и др. // Журнал структурной химии. – 2002. – Т. 43, № 1. – С. 69 – 73.

15. Курявый В. Г. Особенности иерархического и морфологического строения частиц ультрадисперсного политетрафторэтилена по данным просвечивающей

электронной и атомно-силовой микроскопии / В. Г. Курявый, А. К. Цветников, В. М. Бузник // Перспективные материалы. – 2005. – № 3. – С. 86 – 90.

16. The structures of polytetrafluoroethylene forms modified by various methods / L. Ignatieva, V. Kuryaviy, A. Tsvetnikov et al. // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 2007. – Vol. 68, No. 5. – P. 1106 – 1111.

17. Особенности строения порошковой формы политетрафторэтилена марки «ФЛУРАЛИТ®» / В. М. Бузник, М. В. Гришин, Ю. Е. Вопилов и др. // Перспективные материалы. – 2010. – № 1. – С. 63 – 67.

18. Берладир К. В. Структурная модификация матричного политетрафторэтилена методами механической активации / К. В. Берладир, В. А. Свидерский // Сборник научных трудов SWorld. – № 4 (37). – 2014. – С. 63 – 67.

19. Composite material for chemical and petrochemical equipment friction assemblies / O. A. Budnik, V. A. Sviderskii, A. F. Budnik et al. // Chemical and Petroleum Engineering. – 2016. – Vol. 52, Issue 1. – P. 63 – 68.

20. Антифрикционный политетрафторэтиленовый композит на основе модифицированной матрицы / К. В. Берладир, А. Ф. Будник, П. В. Руденко, О. А. Будник // Тезисы Международной научно-технической конференции «Полимерные композиты и трибология» (Поликомтриб-2015), 23 – 26 июня 2015 г. – Гомель, Беларусь, 2015. – С. 247.

21. Композитный материал на основе механически активированного политетрафторэтилена и геомодификатора / К. В. Берладир, А. Ф. Будник, П. В. Руденко, О. А. Будник // Материалы XI Международной конференции «Стратегия качества в промышленности и образовании», 05 – 12 июня 2015 г. – Варна, Болгария, 2015. – Т. 1. – С. 36 – 39.

22. Bijwe J. Nano and micro PTFE for surface lubrication of carbon fabric reinforced polyethersulphone composites /

J. Bijwe, M. Sharma // Tribology of Nanocomposites (Materials Forming, Machining and Tribology). – 2013. – Vol. 2. – P. 19 – 39.

23. Липатов Ю. С. Физическая химия полимеров / Ю. С. Липатов. – Москва : Химия, 1977. – 304 с.

24. Surface modification of carbon fiber by fluoropolymer in a low-temperature plasma / V. A. Shelestova, S. F. Zhandarov, S. G. Danchenko, P. N. Grakovich // Inorganic Materials: Applied Research. – 2015. – Vol. 6. – P. 219 – 224.

25. Sirenko H. A. Physics-chemistry of carbon fiber surface in thermal and mechanical actions / H. A. Sirenko, L. Ya. Midak, O. I. Fedoryshyn // Physics and Chemistry of Solid State. – 2008. – Vol. 3. – P. 621 – 631.

26. Surface treatment of carbon fibers-fillers for polymer matrixes / A. A. Stepashkin, D. I. Chukov, V. V. Cherdyntsev, S. D. Kaloshkin // Inorganic Materials: Applied Research. – 2014. – Vol. 5. – P. 22 – 27.

27. Пугачев А. К. Переработка фторопластов в изделия / А. К. Пугачев, О. А. Росляков. – Ленинград : Химия, 1987. – 168 с.

28. Будник О. А. Технологические особенности получения углеволокнистого наполнителя фторопластового композита / О. А. Будник, М. В. Бурмистр // Вопросы химии и химической технологии. – 2009. – № 4. – С. 80 – 85.

29. Будник О. А. Вуглепластики триботехнічного призначення на основі фторопласту-4 та модифікованого вуглецевоволокнистого наповнювача : дис. … канд. техн. наук / О. А. Будник. – Дніпропетровськ, 2011. – 160 с.

30. New antifriction materials of the Fluvis group based on modified carbon fibers / V. A. Shelestova, P. N. Grakovich, S. G. Danchenko, V. A. Smirnov // Chemical and Petroleum Engineering. – 2006. – Vol. 42. – P. 663 – 666.

31. А.с. 1736171 (СССР), МКИ C08j5/16; C08L27/18 / Г. Способ получения антифрикционной композиции «Флубон» / А. Сиренко, А. Ф. Будник (Украина). – 4741996 ; заяв. 3.10.89 ; опубл. 22.01.92.

32. Пат. № 40960 U Україна, МПК C08L27/00. Спосіб отримання вуглецевого наповнювача фторопластоматричного композиту / А. Ф. Будник, О. А. Будник, П. В. Руденко, М. В. Бурмістр, А. А. Ільїних, В. Б. Юскаєв, А. О. Томас. – № u200814771 ; заявл. 22.12.2008 ; опубл. 27.04.2009, Бюл. № 8.

33. Новиков В. У. Исследование углеродных волокон с использованием мультифрактального формализма / В. У. Новиков, Л. П. Кобец, И. С. Деев // Пластические массы. – 2004. – № 2. – С. 15 – 20.

34. Nanostructural modification of polytetrafluoroethylene and its composition by energy influence / K. V. Berladir, T. P. Hovorun, V. A. Sviderskiy, P. V. Rudenko, M. V. Vyshehorodtseva // Journal of nano- and electronic physics. – 2016. – Vol. 8. – P. 01033-1 – 01033-5.

35. Пат. 40282 Україна, МПК C08J5/16. Полімерна композиція / О. А. Будник, А. Ф. Будник, М. В. Бурмістр, П. В. Руденко, А. А. Ільїних. – № u200814041; заявл. 15.02.2008; опубл. 25.03.2009, Бюл. № 6.

36. Томас А. О. Антифрикційні ПТФЕ-композити для експлуатації у вологих середовищах : дис. … канд. техн. наук / А. О. Томас. – Київ, 2013. – 239 с.

37. Пат. № 41868 U Україна, МПК C08L27/18. Спосіб отримання полімерного композитного матеріалу на основі політетрафторетилену / А. Ф. Будник, П. В. Руденко, О. А. Будник, М. В. Бурмістр, А. А. Ільїних, В. Б. Юскаєв, А. О. Томас. – № u200900550 ; заявл. 26.01.2009 ; опубл. 10.06.2009, Бюл. № 11.

38. Технические условия ТУ 301-05-16-89. Заготовки из фторопластовой композиции. – Пермь, 1989.

39. Технологія отримання вуглецевоволокнистого фторопластового композита та його вологовбирання і властивості / А. Ф. Будник, А. А. Томас, П. В. Руденко, О. А. Будник, А. А. Ільїних // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2008. – № 4/6 (34). – С. 24 – 27.

40. Томас А. А. Антифрикционные углефторопластовые композиты для работы в условиях повышенной влажности / А. А. Томас, А. Ф. Будник // Компрессорная техника и пневматика : науч.-техн. и информ. журнал. – 2013. – Вып. 4. – С. 10 – 14.

41. Логинов Б. А. Удивительный мир фторполимеров / Б. А. Логинов. – 2-е изд., доп. – Москва, 2009. – 168 с.

42. Машков Ю. К. Композиционные материалы на основе политетрафторэтилена. Структурная модификация / Ю. К. Машков, З. Н. Овчар, В. И. Суриков и др. – Москва : Машиностроение, 2005. – 240 с.

43. Handbook of fluoropolymer science and technology / edited by D. W. Smith, S. T. Iacono, S. S. Iyer. – Hoboken : Wiley, 2014. – 646 p.

44. Надмолекулярная структурная модификация полимерных композитных материалов на основе политетрафторэтилена в процессе термической обработки / А. А. Ильиных, А. Ф. Будник, А. А. Томас и др. // Матеріали VIII Міжнародної науково-технічної WEB-конференції «Композиційні матеріали», березень-квітень, 2014 р. – Київ, 2014. – С. 115 – 117.

45. Пат. № 42870 U Україна, МПК C08L27/18. Спосіб одержання полімерного матеріалу на основі політетрафторетилену / А. Ф. Будник, А. А. Ільїних, П. В. Руденко, О. А. Будник, М. В. Бурмістр, В. Б. Юскаєв, А. О. Томас. – №u200901562 ; заявл. 23.02.2009 ; опубл. 27.07.2009, Бюл. № 14.

46.Ильиных А. А. Управление свойствами углефторопластов технологией их термической обработки / А. А. Ильиных, А. Ф. Будник // Матеріали науково-технічної конференції викладачів, співробітників, аспірантів і студентів інженерного факультету: конференція присвячена Дню науки України та 60-річчю СумДУ. – Суми : СумДУ, 2008. – Ч.ІІ. – С. 28.

47.Ильиных А. А. Исследование роли термической обработки в технологии получения карбофторопластов / А. А. Ильиных // Сучасні технології в промисловому виробництві : матеріали Всеукраїнської міжвузівської науково-технічної конференції (Суми, 19 - 23 квітня 2010 року) / редкол.: О. Г. Гусак, В. Г. Євтухов. – Суми : СумДУ, 2010. – Ч.ІІ. – С. 213.

48.Галеркин Ю. Б. Состояние и перспективы развития компрессорной техники в России / Ю. Б. Галеркин // Компрессорная техника и пневматика. – 2006. – № 6. – С. 2 – 16.

49.Сиренко Г. А. Антифрикционные карбопластики / Г. А. Сиренко. – Киев : Техника, 1985. – 195 с.

50.Модификационные технологии совершенствования получения углепластиков триботехнического назначения и аспекты внедрения «сухого трения» в поршневых компрессорах / А. А. Томас, А. Ф. Будник, В. И. Зозуля, О. А. Будник // Ремонт и модернизация компрессорного и насосного оборудования химических производств : сборник докладов участников семинара «ЭККОН-11» XIII Международной научно-технической конференции «Гервикон-2011» / под ред. В. С. Марцинковского. – Сумы : СумГУ, 2011. – С. 140 – 149.

51.Вологостійкі фторопластоматричні композити вузлів тертя трибосистем / А. Ф. Будник, А. О. Томас, П. В. Руденко, Л. І. Гутенко // Проблеми тертя та зношування. – 2012. – Вип. 57. – С. 188 – 196.

52. Будник А. Ф. Полимерные композиты на основе политетрафторэтилена для узлов трения компрессорного оборудования / А. Ф. Будник // Компрессорное и энергетическое машиностроение. – 2013. – № 3. – С. 36 – 39.

53. Берладір Х. В. Антифрикційний композит на основі активованого матричного політетрафторетилену / Х. В. Берладір, А. Ф. Будник, К. О. Дядюра // Міжвузівський збірник «НАУКОВІ НОТАТКИ» (за галузями знань «Технічні науки»). – 2015. – Вип. 50. – С. 18 – 20.

РОЗДІЛ 4

МАТЕМАТИЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПКМ, НАПОВНЕНОГО КОРОТКОВОЛОКНИСТИМИ ВКЛЮЧЕННЯМИ ТА ДИСПЕРСНИМИ ЧАСТИНКАМИ СФЕРИЧНОЇ ФОРМИ

Досвід застосування абразивних композитних матеріалів на основі полімерів у вузлах тертя технологічного обладнання різного призначення показав [1 – 3], що максимального успіху можна домогтися, лише творчо підійшовши до проектування виробів із композитних матеріалів, враховуючи особливості побудови моделей цих матеріалів на основі механіки композитних матеріалів та особливостей технологічного процесу їх виготовлення.

Комплексне завдання, яке вирішується в поєднанні теоретичних та експериментальних досліджень, є завданням оптимального проектування абразивного зносостійкого композитного матеріалу на основі полімерної матриці, армованої коротковолокнистим наповнювачем та дисперсними включеннями округлої форми, що забезпечить надійну роботу виготовлених конструкцій із цього матеріалу при мінімальних технологічних витратах.

У даному разі вирішенням завдання оптимального проектування є підбір складу композитного матеріалу, що забезпечить максимально можливе значення абразивної зносостійкості при заданих фізико-механічних характеристиках. При цьому необхідно враховувати багатофакторну залежність абразивної зносостійкості композитного матеріалу від його властивостей, що описують деформаційні процеси у рамках пружності, в’язкості та пластичності. Важливо також врахувати теплофізичні властивості композита, оскільки процеси тертя викликають підвищення температури, що спричиняє до появи теплових полів у матеріалі та впливає на зміну

макроскопічних характеристик. А впливи температури та пластичні деформації можуть привести до зміни навіть структури матеріалу.

Одним зі шляхів вирішення поставленого завдання є встановлення функціональних залежностей фізико-механічних властивостей композитного матеріалу від об'ємного складу, схеми розташування, геометричної форми та фізико-механічних характеристик компонентів, з яких складається композитний матеріал. Такого роду дослідження потребують розв'язання крайових задач механіки композитних матеріалів, що описують ті чи інші процеси деформування.

Інший підхід, що застосовується в роботі, дозволяє за допомогою варіаційних принципів механіки твердого тіла сформулювати крайові задачі у вигляді умови мінімальності певного функціонала $\Phi(\upsilon)$ на множині кінематично можливих переміщень υ або їх швидкостей [4]. Такий підхід є відображенням фундаментального енергетичного принципу, який стверджує, що деякий функціонал енергетичного типу набуває мінімального значення лише при значеннях змінних, що являють собою розв'язок крайової задачі, на відміну від значень функціонала для інших «допустимих» значень цих змінних.

Необхідно відмітити, що реальні абразивостійкі композитні матеріали мають випадкову структуру, зумовлену як неправильною формою включень, так і їх випадковим розміщенням у матриці. Технологічний процес виготовлення конструкцій вносить додаткову складність у структуру, наприклад, наявність пористості (захоплення повітря при спіканні) чи широкий розподіл довжин включень-волокон, які отримують із вуглецевої тканини шляхом подрібнення у дробарках-млинках. Цей розподіл довжин включень описують найчастіше гамма-функцією (гамма-розподіл у теорії ймовірностей) [3].

Зауважимо, що строго виведені теорії у механіці композитних матеріалів мають у своїй основі деякі припущення або гіпотези, що визначають межі застосування одержаних результатів та можливе коригування теоретичних моделей у вигляді проведення експериментальних досліджень. Це ще раз підтверджує значущість поєднання теоретичних та експериментальних досліджень при вирішенні завдання оптимального проектування композитних матеріалів.

Надалі основними структурами для досліджень визначимо трикомпонентні композитні матеріали, структуру яких складають матриця та статистично однорідно розподілені у ній включення різноманітної геометричної форми. На рисунках 4.1, 4.2 наведені деякі із таких структур:

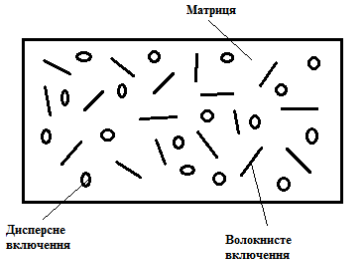


Рисунок 4.1 – Структура трикомпонентного матеріалу на основі політетрафторетилену, армованого вуглецевими волокнами та включеннями коксу округлої форми

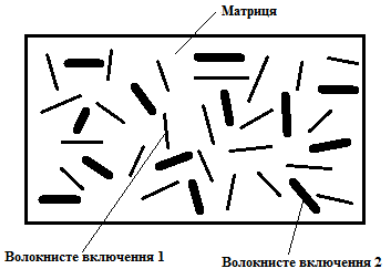


Рисунок 4.2 – Структура трикомпонентного матеріалу на основі політетрафторетилену, армованого вуглецевими волокнами та волокнами базальту

4.1. Вибір моделі та методів розрахунку

Розглянемо двофазовий композитний матеріал випадкової структури, яку складають полімерна неперервна матриця, армована випадковим розподілом у ній дискретних включень. Вибір як об'єкта дослідження двофазного матеріалу дещо спрощує (порівняно із трикомпонентним композитом) математичні викладки і в той самий час містить усі гіпотези й вихідні передумови проведених далі досліджень. Крім того, такий підхід дозволяє розглянути деякі добре вивчені двокомпонентні структури – матеріали зі сферичними включеннями і матеріали, армовані короткими волокнами. Наприклад, на рис. 4.3 наведена структура двокомпонентного матеріалу, включеннями в якому є короткі волокна, на рис. 4.4 – включеннями є дисперсні частинки.

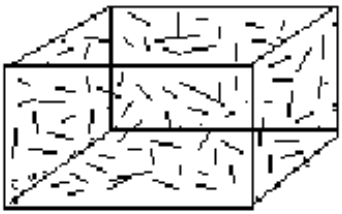


Рисунок 4.3 – Структура двокомпонентного матеріалу на основі політетрафторетилену, армованого вуглецевими волокнами

Рисунок 4.4 – Структура двокомпонентного матеріалу на основі політетрафторетилену, армованого дисперсними частинками

Композитний матеріал із випадковою структурою можна подати як середовище, фізико-механічні характеристики якого є випадковими функціями координат.

Включення подамо у вигляді витягнутих еліпсоїдів обертання із напівосями a і b, що дозволяє подати різні геометричні форми – як включення у вигляді дискретних частинок округлої форми (коли a = b), так і армування матриці короткими волокнами (коли співвідношення півосей a/b подамо через геометрію волокон – $a/b \approx l/d$, де l – середня довжина волокон; d – їх діаметр).

Статистично однорідний розподіл включень по об'єму матриці надасть можливість застосувати гіпотезу ергодичності, за якою усереднення випадкових величин за об'ємом матеріалу V збігається зі статистичним усередненням (за ансамблем реалізацій). Середні величини за об'ємом V будь-яких величин (•) будемо позначати кутовими дужками і визначати таке:

$$\langle (\bullet) \rangle = \frac{1}{V} \int_V (\bullet) dV . \qquad (4.1)$$

Геометричну структуру матеріалу задамо індикаторними випадковими функціями координат $\chi_n = (x_1, x_2, x_3)$, що набувають значення одиниці в області включень n-го напрямку і нуля – в іншому випадку.

Нехай маємо множину L_k – включення k-го напрямку, для яких задані χ_k. З умови, що множини не перетинаються, отримуємо $\langle \chi_n' \chi_n' \rangle = c_n (1 - c_n)$.

4.2. Визначення макроскопічних властивостей пружності

Будемо вважати обидві фази (матрицю і включення) в композитному матеріалі ізотропними, міцно з'єднаними на межі поділу (безперервність переміщень при переході

через межу з’єднання) і такими, що підпорядковуються закону Гука, що зв'язує напруги і деформації співвідношеннями:

– для включень

$$\sigma_{ij} = 2\mu_1 e_{ij} + \lambda_1 \delta_{ij} e_{ll}; \qquad (4.2)$$

– та матриці

$$\sigma_{ij} = 2\mu e_{ij} + \lambda\, \delta_{ij} e_{ll}, \qquad (4.3)$$

де μ, λ, μ_1, λ_1 – коефіцієнти Ламе матриці та включень відповідно, індексом 1 відмічені величини, що належать до включень.

За допомогою індикаторних функцій зв'язок напружень із деформаціями для композитного матеріалу подамо у вигляді

$$\sigma_{ij} = 2\mu e_{ij} + \lambda\, \delta_{ij} e_{ll} + \sum_n (2\overline{\mu}_1 \chi_n e_{ij} + \overline{\lambda}_1 \delta_{ij} \chi_n e_{ll}), \qquad (4.4)$$

де $\overline{\mu}_1 = \mu_1 - \mu, \quad \overline{\lambda}_1 = \lambda_1 - \lambda$.

Функції χ_n, напруги σ_{ij} та деформації e_{ij} вважаються випадковими статистичними однорідними функціями координат та згідно з умовою ергодичності їх усереднення за ансамблем збігається з усередненням за характерним об’ємом. При цьому в умовах статистичної однорідності середнє по тілу (по всьому об'єму V) є таким, що дорівнює середньому за будь-яким характерним об’ємом.

Випадкові поля напруг, деформацій, переміщень і індикаторних функцій подамо у вигляді суми математичних сподівань і флуктуацій:

$$\sigma_{ij} = \langle \sigma_{ij} \rangle + \sigma'_{ij}, \qquad e_{ij} = \langle e_{ij} \rangle + e'_{ij},$$

$$u_i = \langle u_i \rangle + u'_i, \qquad \chi_n = \langle \chi_n \rangle + \chi'.$$

При цьому

$$\langle \chi_n \rangle = \frac{1}{V} \int_V \chi_n dV = \frac{1}{V} \int_{V_n} dV = \frac{V_n}{V} = c_n, \qquad (4.5)$$

де c_n – концентрація включень, орієнтованих в n-му напрямку.

Для зв'язку $\langle e_{ij}\rangle_1$ та $\langle e_{ij}\rangle$ маємо співвідношення

$$\langle e_{ij}\rangle_1 = \langle e_{ij}\rangle + \langle \chi' e'_{ij}\rangle / c_1 . \qquad (4.6)$$

Розрахунок властивостей пружності композитного матеріалу передбачає визначення напружено-деформованого стану в умовах навантаження і обчислення макроскопічних властивостей пружності.

Усереднене рівняння визначає закон деформування (закон Гука) в умовах суцільності матеріалу

$$\langle \sigma_{ij}\rangle = 2\mu\langle e_{ij}\rangle + \lambda\,\delta_{ij}\langle e_{ll}\rangle + 2\overline{\mu}_1\chi_n\langle e_{ij}\rangle_1 + \overline{\lambda}_1\delta_{ij}\chi_n\langle e_{ll}\rangle_1 , \quad (4.7)$$

$$\sum_n c_n = c_1 , \ \sum_n c_n\langle e_{ij}\rangle_n = c_1\langle e_{ij}\rangle_1 , \qquad (4.8)$$

у загальному вигляді є залежністю

$$\langle \sigma_{ij}\rangle = \lambda^*_{ijkl}\,\langle e_{kl}\rangle , \qquad (4.9)$$

де λ^*_{ijkl} тензор макроскопічних модулів пружності.

Порівняння двох останніх виразів показує, що знаходження макромодулів пов'язане із встановленням залежності між полем середніх деформацій у включеннях і макродеформацій усього матеріалу. З огляду на властивості необхідно знайти функціональний зв'язок між кореляційним моментом і середніми деформаціями:

$$\langle \chi'_r e'_{ij}\rangle = \phi\langle e_{ij}\rangle . \qquad (4.10)$$

Для вирішення поставлених завдань скористаємося варіаційним принципом, згідно з яким абсолютний мінімум пружної енергії деформування, визначеної для всіх кінематично можливих розподілів деформацій, відповідає дійсному полю переміщень (або деформацій, дотримуючись закону Коші). Для композитного матеріалу сформулюємо таке: пружна енергія деформування матеріалу досягає мінімуму на множині статистичних полів переміщень u_i при заданих середніх деформаціях $\langle e_{ij}\rangle$.

Подамо пружну енергію деформування, віднесену до об'єму V, у вигляді

$$\langle W\rangle = \frac{1}{V}\Big(\int\limits_{V-V_1} W_1 dV + \sum_n \int\limits_{V_n} W_2 dV\Big), \qquad (4.11)$$

де $W_1 = \mu e_{ij}e_{ij} + \frac{1}{2}\lambda e_{ll}^2, \quad W_2 = \mu_1 e_{ij}e_{ij} + \frac{1}{2}\lambda_1 e_{ll}^2.$

Або, використовуючи застосовані вище позначення середніх, одержимо

$$\langle W\rangle = \mu\langle e_{ij}e_{ij}\rangle + \frac{1}{2}\lambda\langle e_{ll}^2\rangle + \sum_n (\overline{\mu}_1 c_n \langle e_{ij}e_{ij}\rangle_n + \frac{1}{2}\overline{\lambda}_1\langle e_{ll}^2\rangle_n). \quad (4.12)$$

Уведемо деякі обмеження на поле кінематично можливих деформацій, виконавши у функціоналі припущення $\left\langle e_{ij}e_{ij}\right\rangle_n \approx \left\langle e_{ij}\right\rangle_n \left\langle e_{ij}\right\rangle_n$.

Це наближення, що відповідає випадку $e_{ij}e_{ij} = const$ в області включень n-го типу, дозволяє уникнути труднощів, пов'язаних з нелінійністю статистичної задачі. Унаслідок введеного припущення функціонал набере вигляду

$$\langle W\rangle = \mu\langle e_{ij}e_{ij}\rangle + \frac{1}{2}\lambda\langle e_{ll}^2\rangle + \sum_n (\overline{\mu}_1 c_n \langle e_{ij}\rangle_n\langle e_{ij}\rangle_n + \frac{1}{2}\overline{\lambda}_1\langle e_{ll}^2\rangle_n). \quad (4.13)$$

Розглядаючи варіацію одержаного функціонала на незалежних флуктуаціях переміщень $\delta u_i'$, одержимо умову мінімальності функціонала (4. 13):

$$2\mu e'_{i\,j,j} + \lambda\, e'_{ll,i} + \sum_n (2\overline{\mu}_1 \chi'_{n,j}\langle e_{i\,j}\rangle_n + \overline{\lambda}_1 \chi'_{n,i}\langle e_{ll}\rangle_n) = 0. \quad (4.14)$$

Одержана система диференціальних рівнянь визначає флуктуації поля деформацій композита. Її розв'язок після множення на $\chi_m^{/}$ і усереднення отриманого виразу за об'ємом V визначає необхідний функціональний зв'язок.

Рівняння розв’язується методом інтегрального перетворення Фур'є. Спектральні розкладання флуктуацій випадкових функцій будемо розрізняти зазначенням аргумента ξ, що служить параметром перетворення Фур'є. Розв’язок в просторі змінних має вигляд

$$\mu e'_{ij}(\xi)=\frac{\lambda+\mu}{\lambda+2\mu}\cdot\frac{\sum_n(2\bar{\mu}_n\chi'_n(\xi)<e_{kl}>_n+\bar{\lambda}_n\chi'_n(\xi)<e_{rr}>_n\delta_{kl})}{\xi^4}\xi_i\xi_j\xi_k\xi_l-$$
$$-\sum_n\bar{\mu}_n\chi'_n(\xi)<e_{il}>_n\frac{\xi_l\xi_j}{\xi^2}-\sum_n\bar{\mu}_n\chi'_n(\xi)<e_{jl}>_n\frac{\xi_l\xi_i}{\xi^2}- \tag{4.15}$$
$$-\sum_n\bar{\lambda}_n\chi'_n(\xi)<e_{rr}>_n\frac{\xi_i\xi_j}{\xi^2}.$$

Співвідношення (4.15) розв’яжемо для трансверсально ізотропного середовища, коли включення мають однакову спрямованість.

Помноживши на χ'_m і усереднивши, приходимо до співвідношень:

$$\langle e_{12}\rangle_1=\frac{\langle e_{12}\rangle}{1-(4R\mu'A-2L\mu')/C_1},$$
$$\langle e_{i3}\rangle_1=\frac{\langle e_{i3}\rangle}{1-(4R\mu'(A+B)-\mu'(2L+M)/C_1},(i=1,2),$$
$$\langle e_{11}\rangle_1=X_1\langle e_{11}\rangle+Y_1\langle e_{22}\rangle+Z_1\langle e_{33}\rangle,$$
$$\langle e_{22}\rangle_1=X_2\langle e_{11}\rangle+Y_2\langle e_{22}\rangle+Z_2\langle e_{33}\rangle,$$
$$\langle e_{33}\rangle_1=X_3\langle e_{11}\rangle+Y_3\langle e_{22}\rangle+Z_3\langle e_{33}\rangle,$$
$$X_1=\frac{a_1a_5-a_3a_4}{\Delta},\ Y_1=\frac{a_3a_4-a_2a_5}{\Delta},\ Z_1=\frac{a_2a_3-a_1a_3}{\Delta},$$
$$X_2=Y_1,Y_2=X_1,Z_1=Z_2,\quad X_3=\frac{a_2a_4-a_1a_4}{\Delta},\ Y_3=X_3,\ Z_3=\frac{a_1^2-a_2^2}{\Delta},$$
$$R=(\lambda+\mu)/(\lambda+2\mu),$$
$$a_1=1-[R(6\mu'A+\lambda'L)-\lambda'L-2\mu L]/C_1,$$

$$a_2 = -[R(2\mu'A + \lambda'L) - \lambda'L]/C_1, a_3 = a_2 - 2\mu'RB/C_1,$$

$$a_4 = -[R(2\mu'A + 2\mu'B + \lambda'(L+M)) - \lambda'(L+M)]/C_1,$$

$$a_5 = 1 - [R(6\mu'A + 12\mu'B + 2\mu'C + \lambda'(L+M)) - \lambda'(L+M) - 2\mu'(L+M)]/C_1$$

$$\Delta = (a_1 - a_2)(a_5(a_1 + a_2) - 2a_3a_4).$$

Підстановка співвідношень у функціоналі пружної енергії W дозволяє установити закон деформування композитного матеріалу. У загальному вигляді закон подамо так:

$$\langle\sigma_{11}\rangle = C_{11}\langle e_{11}\rangle + C_{12}\langle e_{22}\rangle + C_{13}\langle e_{33}\rangle,$$

$$\langle\sigma_{22}\rangle = C_{12}\langle e_{11}\rangle + C_{11}\langle e_{22}\rangle + C_{13}\langle e_{33}\rangle,$$

$$\langle\sigma_{33}\rangle = C_{13}\langle e_{11}\rangle + C_{13}\langle e_{22}\rangle + C_{33}\langle e_{33}\rangle,$$

$$\langle\sigma_{12}\rangle = 2\mu_{12}^*\langle e_{12}\rangle,\ \langle\sigma_{13}\rangle = 2\mu_{13}^*\langle e_{13}\rangle,\ \langle\sigma_{23}\rangle = 2\mu_{13}^*\langle e_{23}\rangle, \quad (4.16)$$

де $C_{11}, C_{12}, C_{13}, C_{33}, \mu_{12}^*, \mu_{13}^*$ – ефективні властивості пружності композита. Так, наприклад, модулі зсуву μ_{12}^*, μ_{13}^* дорівнюють

$$\mu_{12}^* = \mu + \frac{\bar{\mu}_1 C_1}{1 - (4R\mu'A - 2L\mu')/C_1}, \quad (4.17)$$

$$\mu_{13}^* = \mu + \frac{\bar{\mu}_1 C_1}{1 - [(4R\mu'(A+B) - \mu'(2L+M)]/C_1}.$$

У разі просторового статистично однорідного армування можна застосувати процедуру переходу до властивостей ізотропності, описану, наприклад, у [1, 5]. Одержані при цьому формули модулів пружності наведені нижче.

У разі структури композитного матеріалу з коротковолокнистими включеннями (рис. 4.3) модуль пружності композита E^* визначається так:

$$E^* = E / [1 + (1 - c_f) / (Qc_f) + E / (E_f - E)], \quad (4.18)$$

де E, E_f – модулі пружності матриці та волокнистих включень; c_f – об'ємний вміст волокон у композитному матеріалі; Q – функція геометричних параметрів волокон,

що визначається через параметр $\alpha = \sqrt{1-z^2}$, $z = \frac{d}{l}$,у якому d – діаметр волокна; l – його довжина;

$$Q = 2\{1+0{,}1 / [6R_2 + E / (E_f - E)]\}, \quad (4.19)$$

$$R_1 = \frac{1-\alpha^2}{4\alpha^5}\left[(3-\alpha^2)\frac{1}{2}\ln\frac{1+\alpha}{1-\alpha} - 3\alpha\right],$$

$$R_2 = \frac{3}{8}\left[1 - 4R_1 - R_3\right],$$

$$R_3 = \frac{1-\alpha^2}{\alpha^5}\left[(1-\alpha^2)\alpha + \frac{1}{2}(1-\alpha^2)\ln\frac{1+\alpha}{1-\alpha}\right].$$

У разі структури композитного матеріалу, дисперсно армованого включеннями округлої форми (рис. 4.4), модуль пружності композита E* визначається так:

$$E^* = E\{1 + Q_1 c_s/(1-c_s)\}, \quad (4.20)$$

$$Q_1 = 1 / [E / (Es - E) + 0{,}4], \quad (4.21)$$

де E, E_S – модулі пружності матриці та дисперсних включень; c_s – об'ємний вміст дисперсних включень; Q_1 – функція пружних властивостей.

4.3. Визначення в'язкопластичних та теплофізичних властивостей

Розглянемо двофазову структуру композитного матеріалу, що складається з в'язкопластичних компонентів, підпорядкованих реологічним рівнянням Бінгама, що задають зв'язок між напруженнями σ_{ij} і швидкостями деформацій ε_{ij}:

$$s_{ij} = k\frac{\varepsilon_{ij}}{\sqrt{\varepsilon_{kl}\varepsilon_{kl}}} + \eta\varepsilon_{ij}, \quad s_{ij} = \sigma_{ij} - \frac{1}{3}\sigma_{ll}\delta_{ij}, \quad (4.22)$$

де k – межа пластичності матеріалу; η – в'язкість матеріалу.

Варіаційну задачу визначення в'язкопластичних властивостей двокомпонентного композитного матеріалу

сформулюємо за аналогією із постановкою задачі 1.1 як умову екстремальності функціонала W^*, що являє собою дисипацію енергії [4]:

$$W^* = \frac{1}{V}\int_{V-V_1}(k\sqrt{\varepsilon_{ij}\varepsilon_{ij}} + \frac{1}{2}\eta\varepsilon_{ij}\varepsilon_{ij})dV + \frac{1}{V}\int_{V_1}(k_1\sqrt{\varepsilon_{ij}\varepsilon_{ij}} + \frac{1}{2}\eta_1\varepsilon_{ij}\varepsilon_{ij})dV, \tag{4.23}$$

де індексом 1 відмічені величини, що належать включенням.

Нехай структура матеріалу знову описується ізотропною функцією χ, що набуває значення 1 на включеннях, та 0 – у матриці. Очевидно, $\langle\chi\rangle = c_1 = V_1/V$ та мають місце співвідношення

$$(1-c_1)\langle\varepsilon_{ij}\varepsilon_{ij}\rangle_2 = \langle\varepsilon_{ij}\varepsilon_{ij}\rangle - c_1\langle\varepsilon_{ij}\varepsilon_{ij}\rangle_1,$$
$$\langle\chi'\varepsilon'_{ij}\rangle = c_1(\langle\varepsilon_{ij}\rangle_1 - \langle\varepsilon_{ij}\rangle, \tag{4.24}$$

де індексом 2 позначено усереднення за матрицею, штрихом – флуктуації випадкових величин. Уведемо позначення: $I_0^2 = \langle\varepsilon_{ij}\rangle\langle\varepsilon_{ij}\rangle$; $I_1^2 = \langle\varepsilon_{ij}\rangle_1\langle\varepsilon_{ij}\rangle_1$; $I^2 = I_0^2 + \langle\varepsilon'_{ij}\varepsilon'_{ij}\rangle - c_1 I_1^2$. Тоді (4.24) подамо як

$$W^* = k\sqrt{1-c_1}\,I + k_1 c_1 I_1 + \frac{1}{2}\eta I^2 + \frac{1}{2}\eta_1 c_1 I_1^2. \tag{4.25}$$

Мінімізація функціонала (4.25) за флуктуаціями ε'_{ij} за умови фіксованих середніх $\langle\varepsilon_{ij}\rangle$ приводить до обчислення $W^*(\langle\varepsilon_{ij}\rangle)$, а отже, визначає середні значення напружень $\langle\sigma_{ij}\rangle = \partial W^*/\partial\langle\varepsilon_{ij}\rangle$.

Формули для обчислення інваріантів утворюють систему рівнянь

$$I_1(1 - 2(1-c_1)A/5) = I_0;\ I^2 = I_0^2 - c_1 I_1^2 + 2c_1(1-c_1)A^2 I_1^2/5;$$
$$A = (\eta_1 + k_1/I_1)/(\eta + k\sqrt{1-c_1}/I). \tag{4.26}$$

Залежно від напружень $\langle\sigma_{ij}\rangle$ можливий процес деформування, коли включення поводять себе як жорсткі частинки. Для такого стану деформування ($I_1 = 0$) маємо [2]

$$W^* = k\sqrt{1-c_1}\,I + \frac{1}{2}\eta I^2, \quad I_0 = \frac{2}{5}(1-c_1)\frac{k_1}{\eta + k\sqrt{1-c_1}/I}, \qquad (4.27)$$

$$I^2 = I_0^2 + \frac{2}{5}c_1(1-c_1)k_1^2/(\eta + k\sqrt{1-c_1}/I)^2.$$

Співвідношення (4.28) дають можливість визначити дисипаційну функцію у випадку жорстких включень

$$W^* = k\sqrt{1+\frac{3}{2}c_1}I_0 + \frac{1}{2}\eta\frac{1+\frac{3}{2}c_1}{1-c_1}I_0^2. \qquad (4.28)$$

Неважко встановити у залежності (4.28) значення меж пластичності та в'язкості композитного матеріалу із жорсткими включеннями.

Критичні значення інтенсивності I^*_0 деформування, при якому напруження у включеннях досягнуть межі пластичності, випливають із (4.27):

$$k_1 = \frac{5}{2}\left(\frac{k}{\sqrt{1+\frac{3}{2}c_1}} + \frac{\eta}{1-c_1}I_0^*\right). \qquad (4.29)$$

Для спрощення припустимо, що включення (як волокна так і дисперсні частинки) абсолютно тверді порівняно з матрицею. Тоді функціональна залежність межі пластичності композита з дисперсними частинками набере вигляду

$$k^* = k\sqrt{1+1{,}5c_s}\,, \qquad (4.30)$$

а в разі волокнистих включень

$$k^* = k\sqrt{1+(Q_2-1)c_f}\,, \qquad (4.31)$$

$$\text{де} \quad Q_2 = \frac{1 - \dfrac{2(1-8R_1-7R_2)}{5(1-4R_1-5R_2)} + \dfrac{2(R_1-R_2)}{15R_2}}{2(2R_1+R_2)}. \qquad (4.32)$$

Метод в'язкопружної аналогії Вольтера дозволяє одержати співвідношення, що визначають в'язкість композитного матеріалу. З урахуванням умови абсолютної жорсткості включень порівняно з матрицею для композитного матеріалу першого рівня (матриця дисперсно армована включеннями округлої форми) одержимо

$$\eta^* = \eta(1 + 2,5c_s / (1 - c_s)) \qquad (4.33)$$

і для композитного матеріалу другого рівня (композитний конгломерат першого рівня, в якому стохастично однорідно розміщені коротковолокнисті включення)

$$\eta^к = \eta^*(1 + Qc_f / (1 - c_f)). \qquad (4.34)$$

У формулах (4.33 – 4.34) η – в'язкість матриці; c_s – об'ємний вміст дисперсних частинок; c_f – об'ємний вміст волокнистого наповнювача; Q – визначається співвідношенням (4.19).

Теплофізичні властивості мають дуже важливе значення для визначення практичної цінності полімерних матеріалів. Такі пластмасові деталі технічних пристроїв, як ущільнювальні конструкції і багато інших, що працюють у нестаціонарних теплових полях, вимагають знання теплофізичних характеристик застосовуваних полімерних матеріалів. Ці дані необхідні для вибору параметрів процесів перероблення пластмас у вироби із використанням нагрівання або охолодження робочого тіла (розплавлення, затвердіння, розм'якшення і т. д.). Коефіцієнт температуропровідності композитного матеріалу β^* є фізичним параметром, що характеризує

теплоінерційні властивості фізичного об'єкта. Чим більше його значення, тим швидше відбувається вирівнювання температури у всіх точках тіла. Відповідно чим нижче величина β*, тим кращим теплоізолятором є матеріал. Знання температуропровідності необхідне з огляду на технологічні цілі для оцінювання часу охолодження виробів, одержуваних із розплаву полімеру або з його розм'якшеної заготовки, для оцінювання поведінки полімерної деталі в нестаціонарних теплових полях.

Розглядається трифазний композитний матеріал, який займає об'єм V, одна з компонент якого неперервна, дві інші мають форму дискретних включень, розподілених статистично однорідно у першій фазі. Будемо вважати, що всі компоненти в матеріалі є ізотропними, мають різні теплофізичні властивості, мають ідеальний тепловий контакт на межі поділу (безперервність температурного поля і теплового потоку при переході через межу) і підпорядковуються закону Фур'є, що зв'язує потік тепла q_i і градієнт температури $T_{,j}$:

$$q_i = -\beta_{ij} T_{,j} \tag{4.35}$$

де β_{ij} – тензор коефіцієнтів теплопровідності.

Ефективні коефіцієнти теплопровідності композитного матеріалу β^*_{ij} визначають як коефіцієнти, що входять до співвідношення

$$\langle q_i \rangle = -\beta^*_{ij} \langle T_{,j} \rangle \tag{4.36}$$

Тут і в подальшому кутовими дужками позначаються середні за об’ємом (4.1).

Знову геометричну структуру матеріалу задамо індикаторними випадковими функціями координат $\chi_n = (x_1, x_2, x_3)$, що набувають значення одиниці в області n-го включення і нуля – в іншому випадку.

Теплофізичні властивості компонент композитного матеріалу (коефіцієнти теплопровідності) вважаємо заданими, включення композитного матеріалу будемо вважати близькими до сферичних.

Розрахунок теплофізичних властивостей композитного матеріалу пропонує визначення розподілу температур у структурі матеріалу і обчислення макроскопічних теплофізичних властивостей (коефіцієнтів теплопровідності).

Для вирішення поставлених завдань скористаємося варіаційним принципом, згідно з яким абсолютний мінімум теплової енергії, визначеної за всіх можливих розподілів температур, відповідає дійсному полю температури. Для композитного матеріалу його сформулюємо таке: теплова енергія матеріалу досягає мінімуму на множині статистичних полів температур при заданих середніх градієнтах температури.

Представимо функціонал для теплового поля, віднесений до об'єму V:

$$\langle U\rangle = \frac{1}{V}\Big(\int_{V-V_1} U_1\,dV + \sum_n \int_{V_n} U_2\,dV\Big), \tag{4.37}$$

де $U_1 = \beta E_i E_i$, $U_2 = \beta_k E_i E_i$, (к = 1,2), $E_i = T_{,i}$ – градієнт температури; β, β_k – коефіцієнти теплопровідності матриці та включень.

У макрооб'ємі V випадкові поля температури T й індикаторні функції є статистично однорідними, і ми застосовуємо гіпотезу ергодичності. Використовуючи визначення середніх і замінюючи температурні стани включень на середні за об'ємом, одержимо

$$\begin{gathered}\langle U\rangle = \beta\langle E_i E_i\rangle + \bar{\beta}_k c_k \langle E_i\rangle_k \langle E_i\rangle_k, \\ \bar{\beta}_k = \beta_k - \beta, c_k = V_k / V.\end{gathered} \tag{4.38}$$

Варіаційна постановка задачі теплопровідності передбачає відшукування при заданих середніх $\langle E_i\rangle$

статистично однорідного поля флуктуацій температур T', яке відповідає мінімальному значенню функціонала (4.38). З умови екстремальності випливає, що

$$\beta E'_{i,i} + \bar{\beta}_k \left\langle E_i \right\rangle_k \chi'_{k,i} = 0. \qquad (4.39)$$

Для зв'язку температурних полів у включеннях із температурними полями композита має місце співвідношення

$$\left\langle E_i \right\rangle_k = \left\langle E_i \right\rangle + \left\langle \chi'_k E'_i \right\rangle / c_k. \qquad (4.40)$$

Застосувавши метод перетворення Фур'є і помноживши на χ'_1 та χ'_2, із виконанням усереднення одержимо

$$\begin{aligned} \left\langle \chi'_1 E'_i \right\rangle &= (-\beta'_1 \left\langle E_i \right\rangle_1 c_1 (1-c_1) + \beta'_2 \left\langle E_i \right\rangle_2 c_1 c_2)/3, \\ \left\langle \chi'_2 E'_i \right\rangle &= (-\beta'_1 \left\langle E_i \right\rangle_1 c_1 c_1 + \beta'_2 \left\langle E_i \right\rangle_2 c_1 (1-c_2))/3, \end{aligned} \qquad (4.41)$$

де $\beta'_k = \bar{\beta}_k / \beta$.

Розв'язуючи сумісно, одержимо

$$\begin{aligned} &\left\langle E_i \right\rangle_1 = (1+\beta'_2/3)\left\langle E_i \right\rangle / L, \quad \left\langle E_i \right\rangle_2 = (1+\beta'_1/3)\left\langle E_i \right\rangle / L, \\ &L = (1+\beta'_1(1-c_1)/3)(1+\beta'_2(1-c_2)/3) - \beta'_1 \beta'_2 c_1 c_2 /9. \end{aligned} \qquad (4.42)$$

Спростимо функціонал (4.38), використовуючи (4.42) . Згортка останніх із T' та усереднення призводять до рівняння

$$\beta \left\langle E'_i E'_i \right\rangle + \bar{\beta}_k \left\langle E_i \right\rangle_k c_k \left(\left\langle E_i \right\rangle_k - \left\langle E_i \right\rangle \right) = 0,$$

підстановка якого в (4.38) з урахуванням (4.41) призведе функціонал до вигляду

$$\begin{aligned} \left\langle U \right\rangle = \beta \left\langle E_i \right\rangle \left\langle E_i \right\rangle + (\bar{\beta}_1 c_1 (1+\beta'_2/3)/L) \left\langle E_i \right\rangle \left\langle E_i \right\rangle + \\ + (\bar{\beta}_2 c_2 (1+\beta'_1/3)/L) \left\langle E_i \right\rangle \left\langle E_i \right\rangle. \end{aligned} \qquad (4.43)$$

З рівняння (4.43) випливає формула для визначення ефективного коефіцієнта теплопровідності трифазового композитного матеріалу

$$\beta^* = \beta + \overline{\beta}_1 c_1 (1 + \beta_2' / 3) / L + \overline{\beta}_2 c_2 (1 + \beta_1' / 3) / L. \qquad (4.44)$$

Одержана формула визначає залежність коефіцієнта теплопровідності трифазового композитного матеріалу від властивостей компонент, що створюють цей композит, та їх об'ємного складу. Включення за формою близькі до сферичних.

Рівняння теплопровідності математично описує залежність між середніми (за об'ємом) значеннями потоку тепла і градієнта температури. Для знаходження температурного поля, тобто розподілу температури у структурі композитного матеріалу потрібно скористатися одержаними співвідношеннями та задати граничні умови.

4.4. Визначення міцності полімерного матеріалу, хаотично армованого короткими волокнами

(дослідження виконані спільно із канд. фіз.–мат. наук В. М. Долгіх)

Прогнозування властивостей міцності пов'язане з аналізом процесів, що відбуваються у структурі композитного матеріалу при виникненні та поширенні тріщин. Механіка композитних матеріалів [6, 7] розглядає в основному односпрямовано армовані матеріали із полімерною чи металевою матрицею, що має більш граничну деформацію, ніж волокна, унаслідок чого руйнування композита починається з обриву волокон. Перетинаючи поверхню тріщини волокна створюють опір її розкриттю, що приводить до збільшення межі міцності композита.

Розглянемо композитний матеріал, що являє собою полімерну матрицю, хаотично армовану короткими вуглецевими волокнами, що має у структурі плоску дископодібну тріщину радіусом *a*, пересічену в різних напрямках волокнами. На нескінченності перпендикулярно до тріщини діє розтягувальна напруга σ^{∞} (рис. 4.5).

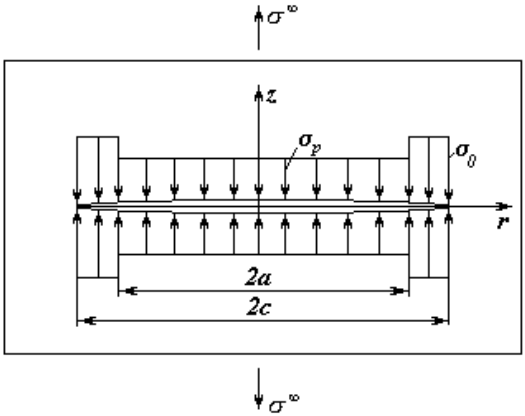


Рисунок 4.5 – Розрахункова схема композита з макротріщиною

Нехай r – полярний радіус точки. Область $0 \le r \le a$ відповідає розірваним зв'язкам між частками матриці. Замінимо дію волокон, що стримують розкриття тріщини рівномірно розподіленими по її поверхні напругами σ_p. Відповідно до моделі Леонова – Панасюка [8] у кільцевій області $a \le r \le c$ протилежні краї тріщини притягаються з постійною напругою σ_0, якщо відстань між ними не перевищує граничної величини розкриття тріщини δ_k.

Величина σ_0 дорівнює межі міцності композита. Умова поширення тріщини має вигляд [8]:

$$2w(a,0) = \delta_k, \qquad (4.45)$$

де $w(r, z)$ – переміщення уздовж осі Z точки з координатами (r, z).

Зсув точок матеріалу на поверхні тріщини щодо площини $z = 0$ можна обчислити за формулою [8]:

$$w(r,0) = B_k \int_0^{\pi/2} d\alpha \int_{r\sin\alpha}^{c\sin\alpha} \frac{q(\rho)d\rho}{\sqrt{\rho^2 - r^2\sin^2\alpha}}, \qquad B_k = \frac{4(1-\nu_k^2)}{\pi E_k},$$

$$q(r)=\begin{cases}\sigma^{\infty}-\sigma_p, & 0\le r\le a,\\ \sigma^{\infty}-\sigma_0, & a<r\le c,\end{cases}$$

$$c=a\left[1-\left(\sigma^{\infty}-\sigma_p\right)^2\Big/\left(\sigma_0-\sigma_p\right)^2\right]^{-1/2}, \qquad (4.46)$$

де ν_k, E_k – коефіцієнт Пуассона і модуль Юнга композита.

Обчислюючи внутрішній інтеграл, одержуємо

$$w(r,0)=B_k\left(\sigma_0-\sigma_p\right)\int\limits_{\arcsin(a/c)}^{\pi/2}\sqrt{a^2-r^2\sin^2\alpha}\,d\alpha, \quad 0\le r\le a, \qquad (4.47)$$

$$w(r,0)=B_k\left(\sigma_0-\sigma^{\infty}\right)\int\limits_{\arcsin(a/c)}^{\arcsin(a/r)}\sqrt{a^2-r^2\sin^2\alpha}\,d\alpha, \quad a<r\le c.$$

При $r = a$ із формули (4.42) визначаємо переміщення точок на лінії, що розділяє зону зчеплення й зону розірваних зв'язків:

$$w(a,0)=B_k\left(\sigma_0-\sigma_p\right)a\left(1-a/c\right). \qquad (4.48)$$

Використовуючи критерій (4.41), знаходимо зовнішню граничну напругу

$$\sigma_*^{\infty}=\sigma_p^*+\left(\sigma_0-\sigma_p^*\right)\sqrt{\frac{2a_*}{a}}\sqrt{1-\frac{a_*}{2a}}, \quad a\ge a_*=\frac{\pi E_k\sigma_k}{8\left(1-\nu_k^2\right)}, \qquad (4.49)$$

де a_* – критичний розмір тріщини. При $a = a_*$ досягається найбільша величина міцності композита

$$\sigma_*^{\infty}=\sigma_p^*+\sigma_m^*, \quad (\sigma_m^*=\sigma_0-\sigma_p^*). \qquad (4.50)$$

При подальшому збільшенні радіуса тріщини ($a > a_*$) гранична напруга σ_*^{∞} зменшується, тому σ_*^{∞} є руйнівним навантаженням для композитного матеріалу з дископодібною тріщиною радіусом $a \ge a_*$. Композит із тріщиною радіусом $a<a_*$ має міцність бездефектного матеріалу.

Розглянемо пружне циліндричне волокно довжиною *L*, що витягується із силою *P* із пружної матриці, що заповнює півпростір $z \geq 0$ (рис. 4.6).

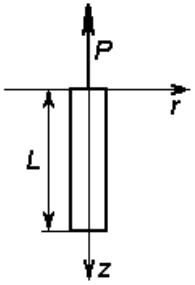


Рисунок 4.6 – Схема витягування волокна з матриці

Знайдемо розподіл уздовж волокна контактних напружень τ_{rz} та напружень у волокні σ_z^f. У праці [9] задача зведена до числового розв'язку інтегрального рівняння. Для одержання наближеного аналітичного розв'язку скористаємося теорією, викладеною у [6].

Рівняння для матриці:

$$\frac{\partial^2 w}{\partial r^2} + \frac{\partial w}{r \partial r} = 0, \quad \sigma_z = E_m \frac{\partial w}{\partial z}, \quad \tau_{rz} = G_m \frac{\partial w}{\partial r}, \tag{4.51}$$

де *w(r, z)* – переміщення уздовж осі *Z точки* матриці із координатами (*r*, *z*); E_m, G_m – модулі Юнга і зсуву матеріалу матриці.

Рівняння рівноваги елемента волокна подамо у вигляді

$$\frac{d\sigma_z^f}{dz} = -\frac{2}{R}\tau_{rz}, \tag{4.52}$$

де σ_z^f – напруження у волокні; τ_{rz} – дотичне напруження на поверхні поділу волокна з матрицею; *R* – радіус поперечного перерізу волокна.

Позначаючи r_* – радіус зони примежового шару, $W(z)$ – переміщення точки волокна із координатою z і використовуючи закон Гука:

$$\sigma_z^f = E_f \frac{dW}{dz}, \tag{4.53}$$

а також умову спільності деформацій волокна й матриці, одержуємо

$$\frac{d^2W}{dz^2} + k^2 W = 0, \quad k^2 = 2G_m \left[E_f R^2 \ln \frac{R}{r_*} \right]^{-1}. \tag{4.54}$$

Розв'язок рівняння, що задовольняє крайові умови $\sigma(0) = P/\pi R^2$, $\sigma(l) = 0$ має вигляд

$$W(z) = -\frac{P\,\mathrm{ch}[k(l-z)]}{k\pi R^2\,\mathrm{sh}(l)}. \tag{4.55}$$

Співвідношення (4.52 – 4.55) дозволяють знайти шукані напруження

$$\sigma_z^f(z) = \frac{2\tau_0\,\mathrm{sh}[k(l-z)]}{kR\,\mathrm{ch}(kl)}, \tau_{rz}(z) = \tau_0 \frac{\mathrm{ch}[k(l-z)]}{\mathrm{ch}(kl)}, \ \tau_0 = \tau_{rz}(0). \tag{4.56}$$

При $r_* = 8R$ і $E_f / E_m = 4$ напруження σ_z^f, обумовлене формулою (4.56), збігається з точністю до 4 % із числовим розв'язком, наведеним у [9].

При зростанні сили P максимальне дотичне напруження збільшується, досягаючи деякого граничного значення $\langle \tau \rangle$, при якому відбувається відшарування волокна від матриці. Припускаючи, що на ділянці відшарування діє рівномірно розподілене по поверхні волокна дотичне напруження тертя τ_s, одержуємо такі

закони зміни $\tau_{rz}(z), \sigma_z^f(z)$ волокна, що відшарувалося на глибину h :

$$\tau_{rz}(z)=\begin{cases}\tau_s, & 0\le z\le h, \quad \chi=\sqrt{\left(1+\nu_m\right)\dfrac{E_f}{E_m}\ln\left(\dfrac{r_*}{R}\right)},\\ \langle\tau\rangle \mathrm{ch}\left[(l-z)/(\chi R)\right]/\mathrm{ch}\left[(l-h)/(\chi R)\right], & h\le z\le l,\end{cases} \tag{4.57}$$

$$\sigma_z^f(z)=\begin{cases}2\langle\tau\rangle\chi \mathrm{sh}\left[(l-z)/(\chi R)\right]/\mathrm{ch}\left[(l-h)/(\chi R)\right], & h\le z\le l,\\ 2\tau_s(h-z)/R+2\langle\tau\rangle\chi \mathrm{th}\left[(l-h)/(\chi R)\right], & 0\le z\le h.\end{cases} \tag{4.58}$$

Із (4.57), (4.58) знаходимо подовження частини волокна на ділянці відшарування

$$W(h)-W(0)=\left\{\tau_s h^2/R+2\langle\tau\rangle\chi h\mathrm{th}\left[(l-h)/(\chi R)\right]\right\}/E_f. \tag{4.59}$$

Для визначення *W(h)* скористаємося розв'язком задачі Міндліна [11], що дозволяє обчислити поле переміщень, викликане дією зосередженої сили, прикладеної в деякій точці пружного півпростору. Припускаючи, що на ділянці $0 \le z \le h$ уздовж осі Z на матрицю діє погонне навантаження інтенсивністю $\tau_s 2\pi r$, а в точці $z = h$ прикладена зосереджена сила, що дорівнює сумарному зусиллю, сприйманому не відшарованою ділянкою волокна, одержуємо вираз для *W(h)*, що після лінеаризації за h набере вигляду

$$W(h)=-\frac{R}{2G_m}\left\{\left(1-\frac{h}{l}\right)\langle\tau\rangle\chi \mathrm{th}\left(\frac{l}{\chi R}\right)+\tau_s\frac{h}{l}\ln\left(\frac{l}{R}\right)\right\}. \tag{4.60}$$

Зв'язок напруги у волокні із переміщенням $W_0 = |W(0)|$ має вигляд

$$\begin{aligned}&\sigma_z^f(0)=2\tau_s h/R+2\langle\tau\rangle\chi \mathrm{th}\left[(l-h)/(\chi R)\right], \quad l>l_0,\\ &\sigma_z^f(0)=2\tau_s l/R, \ l\le l_0=\sqrt{RW_0E_f/\tau_s}.\end{aligned} \tag{4.61}$$

Для волокна, зануреного в матрицю на глибину l під кутом θ до осі Z (рис. 4.7), співвідношення, аналогічні (4.61), запишемо у вигляді

$$\begin{aligned}
&\sigma_z^f(0)=\left\{2\tau_s\sqrt{VE_f\cos\theta/(R\tau_s)}+2\langle\tau\rangle\chi\,\mathrm{th}\left[(l-h_\theta)/(\chi R)\right]\right\}\cos\theta,\\
&l_0\le l\le L,\ 0\le\theta\le\theta_*,\sigma_z^f(0)=2\tau_s l\cos\theta/R,\\
&0\le l<l_0=\sqrt{RVE_f\cos\theta/\tau_s},\quad 0\le\theta\le\theta_*,\\
&\sigma_z^f(0)=E_f V\cos^2\theta\,\mathrm{th}\left(l/(\chi R)\right)/(\chi R),\\
&\theta_*\le\theta<\pi/2,\quad 0\le l\le L.
\end{aligned}\qquad (4.62)$$

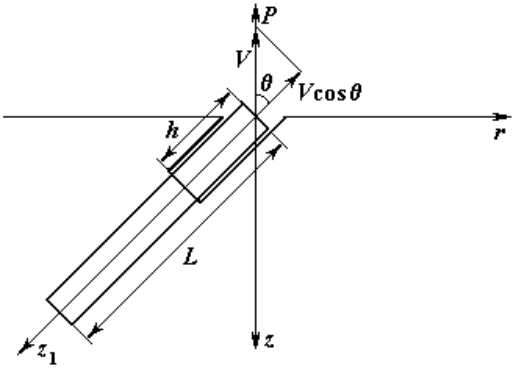


Рисунок 4.7 – Витягування волокна з матриці

Тут $2L$ – довжина волокна; $h_\theta=\sqrt{RV\cos\theta E_f/\tau_s}$, $\theta_*=\arccos\left[\langle\tau\rangle R\ln(r/R)/\left(VG_m\right)\right]$ – граничний кут (при $0\le\theta\le\theta_*$ волокна відшаровуються, при $\theta_*\le\theta<\pi/2$ – волокна не відшаровуються). Далі припустимо, що $\theta_*=\pi/2$.

Усереднення співвідношення (4.62) за орієнтаціями і глибинами занурення дасть можливість одержати значення середньої напруги у волокні $\langle\sigma_f\rangle$, що перетинає тріщину.

Наприклад, при статистично однорідному в площині армуванні воно дорівнює

$$\left\langle \sigma_f \right\rangle = \frac{4}{\pi L}\int_0^{\pi/2} d\theta \int_0^{L} \sigma_z^f(l,\theta)dl = \frac{8\tau_s}{\pi}\left\{0{,}8741\sqrt{\frac{VE_f}{R\tau_s}} + \chi\frac{\langle\tau\rangle}{\tau_s} - \frac{\pi}{8}\frac{VE_f}{L\tau_s}\right\}. \qquad (4.63)$$

Співвідношення (4.50), (4.51), (4.63) дозволяють установити залежність міцності композитного матеріалу від геометричних і механічних характеристик його компонентів. Кількість волокон N, що перетинають поверхню тріщини площею F при статистично однорідному об'ємному армуванні визначається формулою $N = c_f F/(2S)$ при площинному армуванні $N = c_f F/(2\pi S)$, де c_f – об'ємний вміст волокон у композитному матеріалі; S – площа поперечного перерізу волокна. Перемножуючи середню напругу у волокні $\langle\sigma_f\rangle$, що відповідає граничному розкриттю тріщини δ_k на N, одержимо сумарне зусилля, що діє на краї тріщини з боку волокон. Розділивши це зусилля на площу поверхні тріщини, знайдемо σ_p*. Залежність межі міцності композита $\sigma_k = \sigma_*^{\infty}$ від c_f, межі міцності матриці на розтягання σ_m й усередненої за орієнтаціями і глибинами анкерування напруги у волокні $\langle\sigma_f\rangle$ подамо у вигляді:

– для об'ємного армування:

$$\sigma_k = \langle\sigma_f\rangle c_f/2 + \sigma_m(1-c_f); \qquad (4.64)$$

– для площинного армування:

$$\sigma_k = \langle\sigma_f\rangle c_f/\pi + \sigma_m(1-c_f). \qquad (4.65)$$

Використання побудованої моделі знаходження граничних значень міцності вимагає знання деяких експериментально визначених характеристик.

Покажемо її застосування для матеріалів, що мають потрібні характеристики для розрахунків.

У таблиці 4.1 порівнюються розраховані за пропонованою методикою й експериментально визначені

[11] граничні значення міцності на розтяг склогіпсу і склоцементу.

Характеристики композицій:

а) склогіпс – $E_m = 1{,}7 \cdot 10^4\, MN/m^2$, $\sigma_m = 2{,}75\, MN/m^2$, $E_f = 7{,}6 \cdot 10^4\, MN/m^2$, $\tau_s = 5{,}52\, MN/m^2$, $2L = 43\, mm$;

б) склоцемент – $E_m = 1{,}7 \cdot 10^4\, MN/m^2$, $\sigma_m = 2{,}75\, MN/m^2$, $E_f = 7{,}6 \cdot 10^4\, MN/m^2$, $\tau_s = 10{,}34\, MN/m^2$, $2L = 34\, mm$.

Скляні нитки складаються із 204 моноволокон, міцність на розтяг $\sigma_f = 1210\, MN/m^2$, ефективний діаметр нитки d = 0,144 mm. Армування в обох випадках – статистично однорідне у площині. При розрахунках припускалося, що $\langle\tau\rangle/\tau_s = 3$, $\delta_k = 2{,}2 - 2{,}5 \cdot 10^{-3}\, mm$.

Таблиця 4.1 – Порівняння розрахункових і експериментальних границь міцності

Матеріал	Склогіпс		Склоцемент
Об'ємний вміст волокон	0,047	0,089	0,0325
Границя міцності на розтяг, розрахована	12,39	21,0	13,38
Границя міцності на розтяг, експериментальна	13,8	21,8	13,4

4.5. Створення критеріїв оптимального проектування структури композитного матеріалу

Абразивне зношування композита залежить від того, наскільки ефективно мікроструктура композитного матеріалу може чинити опір різним процесам відділення матеріалу. Тому під час проектування абразивостійкого композита, який деформується та зношується, необхідно врахувати його пластичну і пружну поведінку, зміну фізико-механічних характеристик властивостей, вплив концентрації, форми і відносних розмірів частинок двокомпонентного наповнювача на твердість, модуль пружності і деформацію композита, на співвідношення в'язких і пружних властивостей, абразивну стійкість і теплофізичні властивості. Таким чином, виникає завдання розрахунків механічних характеристик трикомпонентних полімерних композитів із бінарним наповнювачем за властивостями вихідних інгредієнтів.

У багатьох працях основними критеріями зносостійкості при абразивному зношуванні виступають механічні характеристики матеріалу, які визначаються експериментально. Аналіз цих праць свідчить, що абразивна зносостійкість полімерних композитів залежить від їх фізико-механічних, реологічних та деформаційно-міцнісних властивостей. Тому розроблення критерію оптимізації наповненого полімера за цими характеристиками, які б визначалися теоретично за властивостями вихідних інгредієнтів на технологічній стадії виготовлення композита, має практичне значення, оскільки дозволяє скоротити високовартісні експериментальні роботи. Закономірності абразивного зношування матеріалів наведені у працях [1, 6, 12].

Дослідження вказують на особливі межі пластичності композитів залежно від концентрації наповнювачів: лінійний характер залежності (для випадку пластичного

стану частинок наповнювачів) або закон квадратного кореня (для випадку жорсткого стану частинок). У загальному випадку необхідно визначити чотири ділянки на кривих деформування композита:

• матрицю і частинки наповнювачів, що деформуються пружно;

• матрицю, що деформується пластично, частинки, – пружно;

• матрицю і частинки, що деформуються пластично;

• один із компонентів, що починає руйнуватися.

Від концентрації наповнювачів залежить процес руйнації композита, який є наслідком руйнації одного із компонентів. Для випадку, коли еліпсоїдні частинки руйнуються, використаємо метод, що (за аналогією з теорією пружних композитів) приводить до виразу

$$H_k = H_0 \sqrt{1 + \frac{1}{\frac{1-c_f}{c_s Q_f} + \frac{\sigma_f^2}{\sigma_f^2 - \sigma_0^2}}}\ , \qquad (4.66)$$

де функція визначається за формулою

$$Q_f = \frac{1 + \frac{4(R_1 - R_2)}{5\sigma_0^2(\sigma_f^2 - \sigma_0^2)^{-1} - 1 + 6R_2}}{\sigma_0^2(\sigma_f^2 - \sigma_0^2)^{-1} + 2(R_1 - R_2)}. \qquad (4.67)$$

Завдання оптимального проектування трикомпонентного абразивостійкого композита поставимо таке: необхідно підібрати склад композита на основі полімеру та двокомпонентного наповнювача, змодельованого сферичними та еліпсоїдними частинками, який забезпечує максимум абразивостійкості при заданих механічних властивостях полімерної матриці й наповнювачів.

Нехай структура композиційного матеріалу утворена полімерною матрицею і частинками наповнювача, в'язко-пружні, пластичні та міцнісні властивості яких відомі;

компоненти композита однорідні і міцно зв'язані з матрицею на межі поділу фаз, а матриця, крім пружних властивостей – модуля пружності E_0, має в'язкість η_0 і межу пластичності τ_0, які підпорядковані умовам текучості Мізеса та рівнянню в'язкопружності Максвела. Індекси у символах величин належать до сферичних (s) та еліпсоїдних (f) частинок, матриці (o) відповідно. Припустимо, що пружні деформації малі порівняно із пластичними. Поля швидкостей деформацій ε_{ij} і напружень σ_{ij} є статистично однорідними і задовольняють умови ергодичності.

Для вибору критерію оптимізації, який надійно може дати оцінку абразивостійкості наповнених полімерів, необхідно брати характеристики композита, які надійно визначаються за характеристиками вихідних компонентів. Критерії гранично допустимого зносу композита повинні характеризувати початкові прояви процесу катастрофічного абразивного зношування (наприклад, текучості, граничної деформації), які передують повному руйнуванню композита. Таким чином, у зв'язку з таким широким тлумаченням критерію граничного стану і абразивного зношування практично неможливо охарактеризувати його із достатнім ступенем визначення.

Граничним станом полімеру часто називають такий напружений стан, при якому подальше підвищення напруження супроводжується процесом вимушеної деформації. При суміщенні в одному аналітичному виразі умов крихкого руйнування і вимушеної високоеластичної деформації можна створити узагальнені критерії гранично напруженого стану. Необхідність у розробленні таких узагальнених критеріїв виникає у зв'язку з тим, що при зміні стану напруження змінюється стан композита.

Візьмемо відоме положення, згідно з яким межі текучості матриці σ_0 і композита $\sigma_к$ пропорційні їх

твердості H_0 і $H_к$ відповідно. Межі текучості розглянемо як межі міцності, виходячи з тих умов, що процес руйнування полімеру під час абразивного зношування супроводжується значними пластичними деформаціями, а крихкий характер руйнування привносять волокна і сферичні частинки. Досягнення частинками наповнювача напружень, при яких відбуваються їх руйнування, можна виразити умовами, коли міцність частинок наповнювача σ_1 дорівнює величині напруження, обчисленій для не зруйнованих жорстких частинок наповнювача.

Узгодження пружних і пластичних властивостей і відповідно максимальної абразивостійкості композита досягається при певному оптимальному вмісті наповнювача. Згідно з рис. 4.7 відносний модуль пружності збільшується, а відносна деформація зменшується при зростанні c_f і c_s. Серед розрахункових параметрів абразивостійкості вибираємо в'язкість матеріалу η і модуль пружності під час розтягу E, використовуючи методи теорії $T= \eta/E$, що має фізичний зміст часу релаксації напружень.

Для виключення розмірностей із критерію узгодження та зносостійкості використаємо поняття відносних характеристик:

$$\tau = \frac{T_0}{T_k} = \frac{\eta_0}{E_0 \frac{\eta_k}{E_k}} = \left(\frac{\eta_0}{\eta_k}\right) \cdot \left(\frac{E_k}{E_0}\right); \quad j = \frac{J_k}{J_0} = \frac{I}{I_k \frac{I}{I_0}} = \frac{I_0}{I_k}, \qquad (4.68)$$

де τ − відносний критерій узгодження пружних та пластичних властивостей композита; T_0, T_k − критерії узгодження пружних та пластичних властивостей полімерної матриці і композита відповідно; J_0, J_k − абразивна зносостійкість полімерної матриці і композиту відповідно; I_0, I_k − інтенсивність (або питома інтенсивність) абразивного зношування полімерної

матриці і композита відповідно; j − відносна абразивна зносостійкість композита.

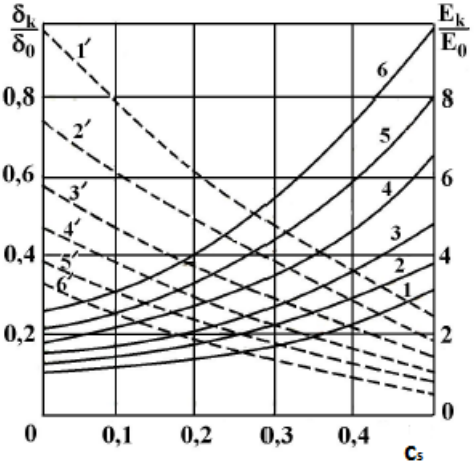


Рисунок 4.8 – Залежність відносного модуля пружності $E_к/E_0$ (1 − 6) та відносної деформації $\delta k/\delta_0$ (1′ − 6′) трикомпонентного композита від об'ємної частки сферичних C_S частинок при об'ємній частці еліпсоїдних частинок C_f: 1,1′ − 0; 2,2′ − 0,05; 3,3′ − 0,10; 4,4′ − 0,15; 5,5′ − 0,20; 6,6′ − 0,25

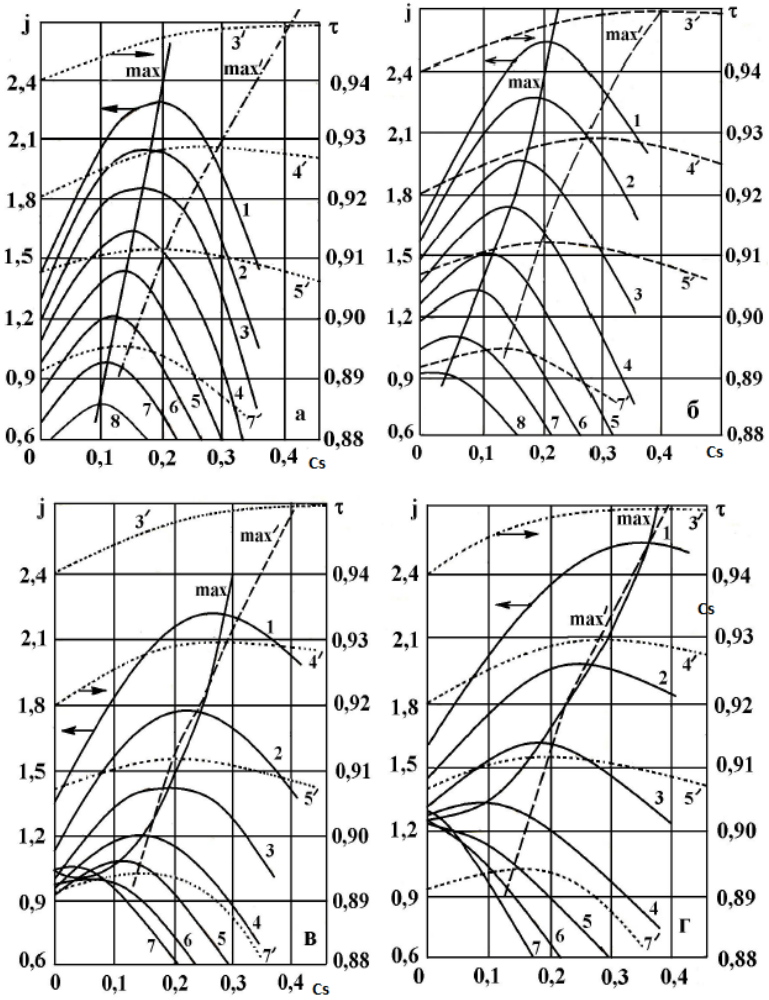


Рисунок 4.9 – Залежність відносної абразивної зносостійкості I_0/I_k (1 – 8) при нормальному навантаженні N = 20 Н (а), 50 Н (б), 105 Н (в), 160 Н (г) на зразок та відносного критерію узгодження пластичних та пружних властивостей T_0/T_k (3′ − 5′,7′) трикомпонентного композита на основі ПТФЕ від об'ємної частки порошку карбіду титану (Cs) при об'ємній частці вуглецевого волокна УТМ-8 (Cf): 1 − 0; 2 − 0,05; 3,3′ − 0,10; 4,4′ − 0,15; 5,5′ − 0,20; 6 − 0,25; 7,7′ − 0,30; 8 − 0,35

4.6. Розрахунки ефективних властивостей композиційних матеріалів та порівняння із результатами за іншими дослідженнями

Розглянемо трикомпонентний композиційний матеріал як ієрархічну структуру, що розподілена на такі рівні:

- перший рівень – матричний конгломерат, який складається із полімерної матриці та статистично однорідно розподілених у ній включень першого типу;
- другий рівень – матричний конгломерат першого рівня, в якому статистично однорідно розподілені включення другого типу.

У такій постановці ми зможемо розрахувати макровластивості як композитних матеріалів, поданих на рис. 4.1, 4.2, так і змоделювати інші трикомпонентні структури. Наприклад, розглянемо антифрикційні композити на епоксидній основі, дисперсно армовані включеннями двох видів, геометрично близькими до сферичних, пружні характеристики яких досліджувалися в праці [13]. У ній матричний конгломерат першого рівня складають – матриця УП–610 (E = 5,2 ГПа), в якій розподілені включення графіту (E_1 = 10,9 ГПа) з фіксованою 10 % масовою концентрацією, а на другому рівні до нього додається компонент другого типу, концентрація якого змінюється від 0 до 0,8. Із розглянутих в праці варіантів вибрані компоненти другого рівня – скло (E = 7 ГПа) та мідь (E = 125 ГПа).

На рис. 4.10 наведені розрахунки модуля Юнга E* композитного матеріалу на основі полімерного зв'язуючого УП–610 при фіксованій концентрації включень графіту (10 %) та включень зі скла (на графіку макровластивості цієї композиції зазначені синім кольором) або включень з міді (на графіку макровластивості цієї композиції защначені червоним кольором). Розрахунки проводилися за формулами (4.22),

(4.23). Порівнюючи одержані результати із результатами роботи [13], можна зробити висновок, що при малих концентраціях включень вони мало відрізняються (при $c_s \leq 0{,}2$), а для достатньо великих концентрацій ($c_s \geq 0{,}5$) – результати наших досліджень перевищують результати [13]. Тобто для майже лінійних ділянок графіки збігаються, а також збігаються із відомим розв'язком для окремого випадку, коли включення абсолютно тверді порівняно з матрицею – $E^* = E\{1+5c_s/2\}$.

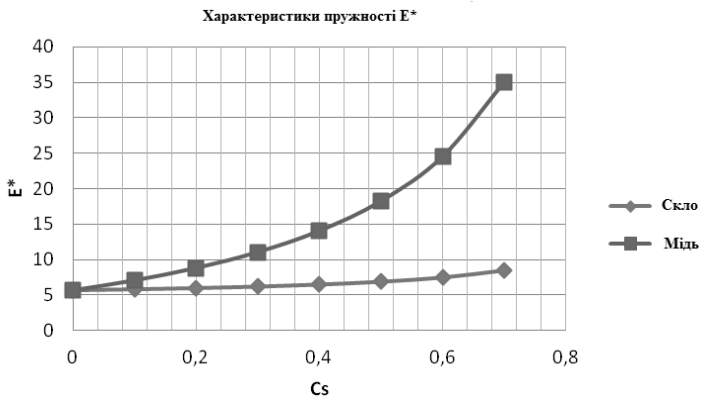


Рисунок 4.10 – Ефективні характеристики антифрикційних композитів за вхідними даними із [7]

Вплив довжини волокна на ефективні пружні властивості композитного матеріалу досліджено для двофазного композитного матеріалу такого складу: полімерна матриця на основі політетрафторетилену (Ф-4) з E = 410 МПа, армована вуглецевими волокнами E_f = 35 ГПа, що статистично однорідно розподілені в ній з концентрацією за об'ємом c_f = 0,18. Діаметр включень d = 10 мкм залишався незмінним. Довжина волокон змінювалася в діапазоні 120 – 240 мкм. На графіку (рис. 4.11) спостерігаємо незначний спад E* при збільшенні довжини армованих волокон.

Рисунок 4.11 – Залежність модуля Юнга композита від довжини волокна

Якщо довжина волокна стала (припускалось, що l = 150 мкм), а діаметр його змінювався у діапазоні 5 – 17 мкм, спостерігається незначне збільшення E* (рис. 4.12).

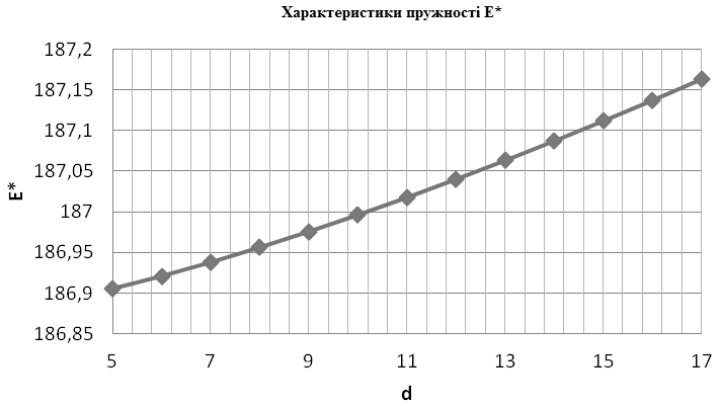


Рисунок 4.12 – Залежність модуля Юнга композита від діаметра волокна

На рис. 4.13 подані розрахунки відносного модуля пружності композитного матеріалу E_k / E_m, структуру якого становлять: матриця – фторопласт (ПТФЕ), що має

E_m = 410 МПа; вуглецеві волокна E_f = 35 ГПа; дисперсні частинки коксу E_s = 500 МПа.

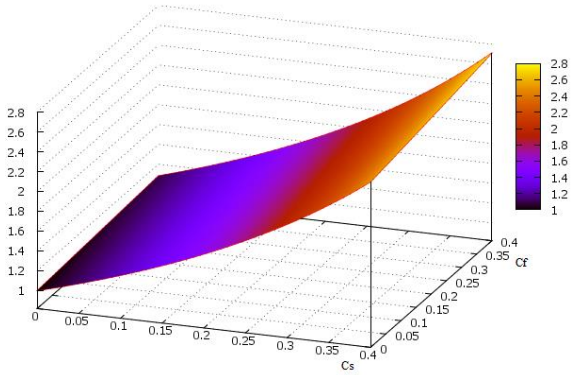


Рисунок 4.13 – Залежність модуля Юнга композитного матеріалу від об'ємного складу вуглецевих волокон та дисперсного армування

На рис. 4.14 наведені в'язкопластичні властивості одержаної композиції.

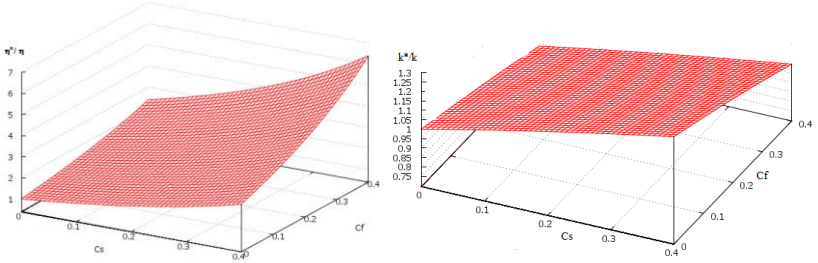


Рисунок 4.14 – В'язкопластичні властивості трикомпонентного композитного матеріалу

Поставимо завдання розрахувати підбір компонентів трифазної структури, що забезпечує високу абразивну зносостійкість за критерієм узгодження властивостей:

$$\tau = T / T_0 = (k*E) / (kE*). \qquad (4.69)$$

У цьому дослідженні зафіксуємо вміст включень волоконної геометрії (їх об'ємний вміст у матриці поданий в легенді до графіків), а за об'ємним вмістом дисперсних включень знаходимо максимальне значення критерію (4.69). Дослідження подані на рисунку 4.15.

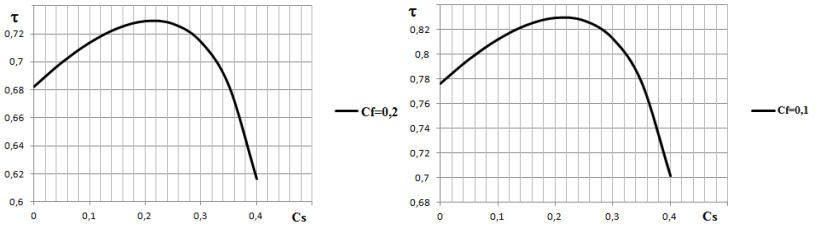


Рисунок 4.15 – Оптимальне проектування трикомпонентної структури за критерієм узгодження властивостей

Дані рис. 4.15 свідчать, що при проектуванні трифазної структури композитного матеріалу на основі ПТФЕ, армованого об'ємним вмістом вуглецевих волокон у кількості C_f = 0,2 або C_f = 0,1, другу компоненту – дисперсні частинки коксу – необхідно взяти Cs в кількості 0,2 – 0,22 за об'ємним вмістом, що забезпечить згідно з прийнятим критерієм максимум зносостійкості. Такий висновок підкріплений експериментальними даними.

Висновки з розділу 4

Використовуючи варіаційний метод теорії композитних матеріалів, досліджується як пружна, так і в'язкопластична поведінка матеріалу. Метод апробований на трикомпонентних композитних матеріалах, включення яких геометрично та фізико-механічно відрізняються між собою (мають форму коротких волокон або близьких до сферичних). Розрахунки пружних та в'язкопластичних властивостей порівнюються з результатами інших досліджень.

У математичну процедуру оптимізації складу композитного матеріалу введений критерій абразивної стійкості, що узгоджує пластичні і пружні властивості – відношення динамічної в'язкості до модуля пружності. Наведені розрахунки за цим критерієм. Досліджується процес руйнування композитного матеріалу під дією напруги. Визначена межа міцності композиційного матеріалу, армованого короткими волокнами залежно від геометричних і механічних характеристик його компонентів.

Запропоноване математичне моделювання апробоване на розрахунках реальних трикомпонентних три-ботехнічних матеріалів, що використовуються у вузлах тертя, що показало його ефективність і застосовність у задачах створення і проектування нових матеріалів.

Список використаної літератури до розділу 4

1. Будник А. Ф. Разработка абразивостойкого трехкомпонентного композитного материала на основе политетрафторэтилена : дис. … канд. техн. наук / А. Ф. Будник. – Киев, 1993. – 132 с.

2. Сиренко Г. А. Антифрикционные карбопластики / Г. А. Сиренко. – Киев : Техника, 1985. – 195 с.

3. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология / М. Л. Кербер, В. М. Виноградов, Г. С. Головкин и др. – Санкт–Петербург : Профессия, 2008. – 560 с.

4. Дудукаленко В. В. Об установившейся ползучести огнеупорных композитов / В. В. Дудукаленко, С. П. Шаповалов // Прикл. мех. и техн. физика. – 1984. – № 4. – С. 142 – 145.

5. Дудукаленко В. В. Моделирование пластических свойств материала на основе параметров мезоструктуры / В. В. Дудукаленко // Вестник ЧГПУ им. И. Я. Яковлева. Серия: Механика предельного состояния. – Чебоксары. – 2011. – № 2 (10). – С. 25 – 103.

6. Долгіх В. М. Міцність бетонів, хаотично армованих короткими волокнами / В. М. Долгіх, Я. В. Долгіх, С. П. Шаповалов // Вісник Сумського національного аграрного університету. – Суми. – 2003. – Вип. 10. – С. 75 – 81.

7. Сіренко Г. О. Оптимізація полімерного композиту, наповненого сферичними та еліпсоїдними частинками, за теоретичним критерієм узгодження пружних та пластичних властивостей / Г. О. Сіренко, Л. В. Базюк, А. Ф. Будник, С. П. Шаповалов // Фізика і хімія твердого тіла. – 2011. – Т. 12, № 3.– С. 727 – 747.

8. Фудзии Т. Механика разрушения композиционных материалов / Т. Фудзии, М. Дзако. – Москва : Мир, 1982. – 232 с.

9. Новацкий В. Теория упругости / В. Новацкий. – Москва : Мир, 1975. – 872 с.

10. Шаповалов С. П. Проектирование трехфазных композитов и исследование напряжений в элементах структуры : дис. … канд. физ. – мат. наук / С. П. Шаповалов. – Куйбышев, 1988. – 172 с.

11. Материалы, армированные волокном : пер. с англ. – Москва : Стройиздат, 1982. – 180 с.

12. Кристенсен Р. Введение в механику композитов / Р. Кристенсен. – Москва : Мир, 1982. – 334 с.

13. Дудукаленко В. В. Выбор структуры трехфазного карбопластика для износостойких уплотнений / В. В. Дудукаленко, С. П. Шаповалов, А. Ф. Будник // Сборник науч. трудов «Химическое машиностроение: расчет, конструирование, технология». – Киев. – 1992. – С. 94 – 100.

14. Эффективные упругие характеристики антифрикционных композитов на эпоксидной основе / В. И. Колесников, В. В. Бардушкин, А. В. Лапицкий и др. // Вестник южного научного центра РАН. – 2010. – Т. 6, № 1. – С. 5 – 10.

ПІСЛЯМОВА

Оптимізація технологічних режимів виготовлення і переробки ПТФЕ-композитів із застосуванням доступного обладнання дозволяє досягти економічно значущих результатів і збільшити їх конкурентоспроможність в номенклатурі аналогів. Важливою обставиною такого підходу до технології ПТФЕ-композитів є реалізація принципу «розумної достатності» при виборі складу, співвідношення компонентів, технології виготовлення матеріалу і переробки його у вироби із заданими експлуатаційними характеристиками.

Подібний підхід дозволяє забезпечити оптимальне поєднання деформаційно-міцнісних, триботехнічних характеристик виробу, а також техніко-економічних і технологічних параметрів та створити виробництво матеріалів, адаптованих до конкретних умов промисловості й практичного застосування.

Зміст монографії відображає результати багаторічних досліджень і розробок канд. техн. наук, доцента Анатолія Федоровича Будника, його колег та аспірантів в області створення нових композитних матеріалів триботехнічного призначення на основі політетрафторетилену, технологій структурного модифікування антифрикційних матеріалів, розроблення нових металополімерних трибосистем (підшипників, герметизувальних пристроїв).

Вищеназвані результати досліджень з практичної реалізації сформульованих концепцій створення антифрикційних матеріалів на основі ПТФЕ для надійної експлуатації техніки та технологічного обладнання в умовах інтенсивного зношування багаторазово обговорювалися на різних наукових конференціях і одержали підтримку фахівців.

ДЛЯ НОТАТОК

Наукове видання

Берладір Христина Володимирівна,
Будник Олег Анатолійович,
Дядюра Костянтин Олександрович та ін.

НАУКОВІ ОСНОВИ РОЗРОБКИ ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ ТРИБОТЕХНІЧНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ НА ОСНОВІ ПОЛІТЕТРАФТОРЕТИЛЕНУ

Колективна монографія пам'яті А. Ф. Будника

За загальною редакцією К. О. Дядюри

Художнє оформлення обкладинки Х. В. Берладір
Головний редактор К. О. Дядюра
Технічний редактор Х. В. Берладір
Редактори: Н. В. Лисогуб, М. Я. Сагун
Комп'ютерне верстання Х. В. Берладір, В. Д. Вінницької

Формат 60х84/16. Ум. друк. арк. 10,23. Обл.-вид. арк. 8,95. Тираж 300 пр. Зам. № .

Видавець і виготовлювач
Сумський державний університет,
вул. Римського-Корсакова, 2, м. Суми, 40007
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 3062 від 17.12.2007.