

УДК 621.763:621.893

КП

№ держреєстрації 0115U000680С

Інв. №

Міністерство освіти і науки України

Сумський державний університет (СумДУ)

40007, м. Суми, вул. Р.-Корсакова, 2: тел. (0542) 33-41-08, факс (0542) 33-40-49

ЗАТВЕРДЖУЮ

Проректор з наукової роботи
доктор фіз.-мат. наук, проф.

_____ А.М. Черноус

ЗВІТ

ПРО НАУКОВО-ДОСЛІДНУ РОБОТУ

**СТВОРЕННЯ МОДИФІКОВАНИХ ПОЛІМЕРКОМПОЗИЦІЙНИХ
МАТЕРІАЛІВ З КОМПЛЕКСОМ КЕРОВАНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ДЛЯ
ТРИБОСИСТЕМ КОВЗАННЯ**
(заключний)

Начальник НДЧ

кандидат фіз.-мат. наук, с.н.с

Д.І. Курбатов

Керівник НДР

доктор техн. наук, проф.

К.О. Дядюра

2016

Рукопис закінчено 30 грудня 2016 р.

Результати цієї роботи розглянуто на засіданні наукової ради СумДУ,
протокол від 2016.12.23 № 4

СПИСОК АВТОРІВ

Старший науковий співробітник, доктор техн. наук, проф.	(2016.12.30)	К.О. Дядюра (вступ, 2-4)
Провідний науковий співробітник, канд. техн. наук, доцент		А.Ф. Будник (розділ 3)
Молодший науковий співробітник, провідний фахівець	(2016.12.30)	Х.В. Берладір (розділ 1, 2, 4, 6, висновки)
Молодший науковий співробітник, асистент	(2016.12.30)	П.В. Руденко (розділ 2, 3)
Молодший науковий співробітник, кандидат фіз.-мат. наук, доц.	(2016.12.30)	С.П. Шаповалов (розділ 5)
Лаборант, студент групи МТм-61	(2016.12.30)	М.С. Устименко (розділ 2, 4)
Лаборант, студент групи МТм-51	(2016.12.30)	А.І. Мартинов (розділ 2, 4)
Лаборант, студент групи ЕС-31	(2016.12.30)	М.О. Гермес (розділ 2, 4)

РЕФЕРАТ

Звіт про НДР: 98 с., 21 табл., 26 рис., 95 джерел.

Об'єкт дослідження – керований технологічний процес одержання полімерних композиційних систем, у тому числі нанокompозитних, з комплексом прогнозованих властивостей.

Мета роботи – встановлення основних закономірностей, створення моделей та вдосконалення технологічних процесів формування складу, структури та функціональних властивостей одно- і багатокомпонентних полімерних речовин, у тому числі удосконалення способів виробництва, обробки та підбору технологічних параметрів процесу одержання інгредієнтів полімерної композиції, що забезпечувала б оптимізацію режимів переробки і відтворення заданого технічними умовами рівня фізико-механічних властивостей.

Методи дослідження – стандартні методи визначення фізико-механічних і триботехнічних властивостей композиту, електронна мікроскопія для дослідження структури розроблених композитів.

В роботі досліджено вплив технологічних методів формування композиції з метою підвищення конструкційної стійкості майбутнього композиту.

Виявлено вплив механічної активації матриці, наповнювачів різної хімічної природи і композиції на структуру та експлуатаційні властивості ПТФЕ-композитів. Встановлено оптимальні режими процесу механічної активації матриці, волокнистих і дисперсних наповнювачів. Показано, що розроблені композити з механоактивованими інгредієнтами за рівнем міцності, зносостійкості і довговічності істотно перевищують аналоги

ДОВГОВІЧНІСТЬ, ЗНОСОСТІЙКІСТЬ, КОМПОЗИТНИЙ МАТЕРІАЛ, МЕХАНІЧНА АКТИВАЦІЯ, МІЦНІСТЬ, МОДИФІКУВАННЯ, НАПОВНЮВАЧІ РІЗНОЇ ХІМІЧНОЇ ПРИРОДИ, ПОЛІТЕТРАФТОРЕТИЛЕН, ТЕХНОЛОГІЯ ОДЕРЖАННЯ.

ЗМІСТ

Вступ	6
1 СУЧАСНИЙ СТАН І ПРОБЛЕМИ СТВОРЕННЯ АНТИФРИКЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ ПОЛІТЕТРАФТОРЕТИЛЕНУ	10
1.1 Особливості модифікування полімерів	10
1.2 Антифрикційні властивості ПТФЕ-композитів	11
1.3 Проблеми суміщення ПТФЕ-матриці з наповнювачами різного складу, морфології та фракцій	15
2 ОБ'ЄКТИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ.....	19
2.1 Об'єкти дослідження	19
2.1.1 Політетрафторетилен	19
2.1.2 Наповнювачі	20
2.2 Технологія отримання композиційних матеріалів	24
2.3 Методи вивчення структури та властивостей композитів	25
3 ВИБІР ЕФЕКТИВНИХ РЕЖИМІВ РОБОТИ ОБЛАДНАННЯ ТЕХНОЛОГІЧНОЇ ЛІНІЇ З ВИРОБНИЦТВА КОМПОЗИТУ.....	28
3.1 Розробка та створення експериментального стенду.....	28
3.2 Обґрунтування і вибір технологічних режимів змішування компонентів композиції.....	29
4 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДНІ ВИПРОБУВАННЯ ТА ЇХ НАУКОВО-ПРАКТИЧНИЙ АНАЛІЗ.....	35
4.1 Дослідження впливу механічної активації на структуру та властивості ПТФЕ-матриці	35
4.2 Дослідження впливу наповнювачів різної хімічної природи на активовану ПТФЕ-матрицю	41
4.3 Вплив механічної активації наповнювачів різної хімічної природи на властивості ПТФЕ-композитів	50
4.4 Механічне легування матричного ПТФЕ та ПТФЕ-композитів	55

4.5 ПКМ з бінарними наповнювачами	58
5 МАТЕМАТИЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПКМ, НАПОВНЕНИХ ВОЛОКНИСТИМИ І ДИСПЕРСНИМИ ЧАСТИНКАМИ .	65
6 ПРАКТИЧНА РЕАЛІЗАЦІЯ КОНЦЕПЦІЙ СТВОРЕННЯ АНТИФРИКЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ ПТФЕ	76
ВИСНОВКИ.....	83
ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ.....	86

ВСТУП

Композитні матеріали на основі політетрафторетилену (ПТФЕ) (фторопласту-4, тефлону) добре відомі, їх широко використовують в промисловості, виготовляючи деталі для високонавантажених вузлів тертя [1-6].

Найбільш поширеним матеріалом на території колишнього СРСР є Ф4К20, розроблений на початку 1960-х в Охтинському НВО «Пластполімер» під керівництвом А. К. Пугачова [7]. 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 композитних 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 ПКМ на основі наповненого ПТФЕ координує академік РАН В. М. Бузник [8-10]. 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 вплив невеликих кількостей

домішок різних активованих тонкодисперсних мінералів на структуру і властивості одержуваних композитів. Особлива увага приділяється характеристикам матеріалу за низьких температур [11-13]. Активно в цьому напрямі працює проф. Ю. К. Машков із Омського державного технічного університету [14-16]. 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 [17].

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 (Національний 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 вищезазначене, 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 тощо. 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 композитних 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 [18].

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 бінарним 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 матеріалів на основі ПТФЕ, що базуються на наукових засадах технології створення ПКМ, дослідження підготовки матриці і наповнювачів на основі прикладного матеріалознавства та фізико-хімічної механіки композитних структур якраз і визначають актуальність даних досліджень.

1 СУЧАСНИЙ СТАН І ПРОБЛЕМИ СТВОРЕННЯ АНТИФРИКЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ ПОЛІТЕТРАФТОРЕТИЛЕНУ

1.1 Особливості модифікування полімерів

Технічний прогрес призводить до ускладнення умов використання полімерних матеріалів, при яких вони вже не відповідають необхідним вимогам [19]. Це викликає необхідність отримання нових високомолекулярних речовин або модифікації вже існуючих полімерів. Перше вимагає великих матеріальних витрат (на синтез нових полімерів і створення нових технологічних виробництв). Друге є більш економічним і перспективним. Технічно воно може бути реалізовано за допомогою модифікування полімерів.

Модифікування полімерів – це спрямована зміна фізико-хімічних, механічних або хімічних властивостей полімерів (рис. 1.1) [20].



Рисунок 1.1 – Основні способи модифікування ПТФЕ

1. Структурне – модифікування фізико-механічних властивостей без зміни хімічного складу полімеру і його молекулярної маси, тобто зміна НМС полімеру. До структурного модифікування ПТФЕ належать механічна активація, ударно-хвильова обробка, радіаційне опромінення, використання магнітних та електромагнітних полів тощо [21-25].

2. Здійснюване введенням в полімер речовин, здатних з ним взаємодіяти, в тому числі і високомолекулярних (пластифікація, стабілізація, наповнення). До останнього відноситься введення в ПТФЕ різних твердих компонентів [26, 27]; матричне модифікування активуючими добавками різного розміру, форми і властивостей [28, 29]; створення нанофазних матриць з істотно відмінними характеристиками [10].

3. Хімічне – вплив на полімер хімічних або фізичних агентів, що супроводжується зміною хімічного складу полімеру і (або) його молекулярної маси, а також введення на стадії синтезу невеликої кількості речовини, яка вступає з основним мономером в сополімеризацію або сополіконденсацію. Це, зокрема, синтез полімерних матриць різного складу і будови [30, 31]; утворення сумішей поєднанням полімерів і олігомерів [32] тощо.

Слід зазначити, що промислова реалізація перерахованих технологій пов'язана з істотними енергетичними, матеріальними та трудовими витратами і вимагає менеджерського опрацювання у світлі тенденції «ціна – якість». Доцільною в разі ПКМ на основі ПТФЕ представляється модифікування полімеру шляхом механічної активації, яка пов'язана з низькими енерго- та металоємністю обладнання, простотою та безпекою процесу [22-24], а також введення відповідних наповнювачів [33].

1.2 Антифрикційні властивості ПТФЕ-композитів

Позитивний ефект наповнення ПТФЕ для покращення триботехнічних характеристик обумовлений ослабленням міжмолекулярних зв'язків в

полімері, формуванням оптимальної структури матеріалу, участю наповнювачів при терті в якості інгібіторів, підвищенням працездатності плівки фрикційного переносу [12, 14, 33].

В практиці триботехнічного матеріалознавства для ПТФЕ доступні багато потенційних наповнювачів. Використовують добавки неорганічної та органічної природи, що мають різну форму, розміри, концентрацію, стан поверхні, характер розподілу їх в матриці [34, 35]. Широко застосовують як дисперсні, так і волокнисті наповнювачі з метою поліпшення експлуатаційних властивостей.

Вплив наповнювачів на властивості аморфно-кристалічних полімерних матеріалів визначається переважно двома факторами – впливом на структуроутворюючі процеси в полімерній матриці і, як наслідок, зміною властивостей матриці, а також зміною механічних, теплофізичних та інших властивостей композитів за рахунок механічних, теплофізичних та інших властивостей самих наповнювачів [36]. Важливу роль при цьому відіграє вміст наповнювача в композиті. При малих концентраціях його частинки проявляють себе, в основному, як штучні зародки кристалізації (ШЗК), а при великих – вони чинять на структуру і властивості полімеру складний вплив, приводячи до аморфізації полімеру, з утворенням безперервних структур з частинок наповнювача, зростанням числа дефектів у вигляді порожнеч тощо.

Частинки високодисперсного наповнювача можуть бути центрами сферолітів, а також витіснятися при кристалізації в міжсферолітні неупорядковані області і розташовуватися, в основному, по межах розділу сферолітів, у місцях дефектів. Частинки низькодисперсних наповнювачів, розмір яких великий у порівнянні з діаметром ядра сферолітів, не можуть бути їх центрами – на зародкоутворення впливає поверхня самих частинок. Коли частинки наповнювача мають анізодіаметричну форму, в залежності від співвідношення між їх довжиною і розміром сферолітів, може утворюватися декілька морфологічних типів сферолітних структур – від парних сферолітних відростків до протяжних сферолітних ланцюгів.

Високонаповнені полімери, що кристалізуються, мають розпушену сферолітну структуру і містять агрегати з частинок наповнювача.

Технологія переробки ПКМ та введення наповнювачів активно впливають на розміри і морфологію сферолітів у структурі ПТФЕ. Однак існує певна межа концентрації останніх, вище якої їх вплив на розміри сферолітів незначний. Ступінь цього впливу залежить не тільки від природи, але і від розмірів та форми частинок.

Зростання кристалічних утворень при великому числі центрів у присутності ШЗК і уповільнення лінійного росту кристалічних структур виявляється ефективним для висококристалічних полімерів.

Встановлено, що структура та її зміни на всіх рівнях молекулярної та надмолекулярної організації є визначальним чинником у механізмі фрикційної взаємодії полімерів і матеріалів на їх основі. Зміна структури в поверхневих шарах полімерного матеріалу при терті супроводжується переорієнтацією, аморфізацією, руйнуванням і рекомбінацією окремих молекул і структурних утворень. Зроблено висновок про перспективність застосування у вузлах тертя наповнених полімерних матеріалів, зокрема, на базі ПТФЕ [37].

Пошук оптимальної технології поєднання компонентів наповненої системи визначається конструкцією та призначенням вузла тертя. Одні і ті самі наповнювачі або їх з'єднання в тих чи інших об'ємах чинять різний вплив на антифрикційні властивості пар тертя в залежності від експлуатаційних умов та від матриці. Розробка рецептури, придатної для використання в широкому діапазоні експлуатаційних умов, практично не представляється можливою – необхідний складний системний підхід. Тим не менш, результати досліджень показують, що для значного поліпшення антифрикційних характеристик полімерних композицій в цілому необхідно не менше 20 % наповнювача. Наповнення більше, ніж 30–40 % призводить до зменшення когезійної міцності композиції у зв'язку зі збільшенням питомої поверхні наповнювачів та зменшенням товщини міжфазного шару в

наповненій системі [38].

Під час тертя ненаповненого полімеру разом з термоокиснювальною деструкцією відбувається суттєва структурна перебудова, пов'язана з плавленням поверхневого шару з наступною його кристалізацією в момент видалення матеріалу із зони тертя. Внаслідок структурно-кінематичних особливостей молекули ПТФЕ крутильні коливання її сегментів можуть відбуватися узгоджено, супроводжуючись розкручуванням ланцюгів або зміною напрямів спіралей [39]. Такі конформаційні перебудови пов'язані з інтенсивним обертанням навколо поздовжніх осей, значними видовженнями і трансляційними зміщеннями молекулярних ланцюгів. Запропонована конформаційно-рухлива модель поверхні тертя ПТФЕ і поворотно-ізомерний механізм міжламельного ковзання, які пояснюють малу адгезію та антифрикційні властивості, а також їх анізотропію у фторполімерах.

Введення в ПТФЕ-матрицю наповнювача, як правило, збільшує генерацію теплової енергії в зоні тертя. Процес зношування цього полімеру та його композитів під час тертя по металічних суміжних поверхнях визначається макроциклами «теплове розширення – знос» теплонавантаженого приповерхневого шару, які періодично повторюються [40].

Можна відзначити наступне:

- в поверхневих шарах ПКМ при терті відбуваються однакові фізико-хімічні процеси, незалежно від складу наповнювачів;
- полімерна матриця композиту при терті аморфізується внаслідок руйнування кристалічних областей, розриву ланок молекулярного ланцюга в аморфній фазі;
- в плівці переносу, яка утворюється на металевому контртілі, спостерігається текстура як кристалічних, так і аморфних ділянок матриці ПТФЕ; при великому вмісті волокнистого наповнювача матриця ПТФЕ на плівці переносу знаходиться практично в аморфному стані;
- введення наповнювачів у всіх випадках призводить до погіршення антифрикційних властивостей модифікованого ПТФЕ (коефіцієнт тертя

збільшується в 1,5–2,0 рази), в той же час значно збільшується зносостійкість (для деяких матеріалів до 2000 разів).

На основі спільного структурного і термодинамічного аналізів механізму формування плівки фрикційного переносу та фізико-хімічних процесів утворення дисипативних трибоструктур в результаті фрикційного взаємодії наповненого ПТФЕ з металевим контртілом запропонована фізична модель механізму тертя і зношування та термодинамічна модель металополімерної трибосистеми [14-16]. Принципи і положення, що лежать в основі цих моделей, дозволили сформулювати основні технічні вимоги до складу, структури і властивостей композиційних матеріалів та технології їх одержання. Зокрема, введення наповнювачів у матрицю полімеру має сприяти досягненню:

- максимально високих міцності і жорсткості та мінімального зниження цих параметрів при підвищенні температури;
- максимально високої теплопровідності і максимальної зміни теплоємності;
- мінімальної сили (коефіцієнта) тертя;
- здатності полімерної матриці до утворення більш впорядкованої шаруватої (орієнтованої) структури типу РКС з аморфної фази.

1.3 Проблеми суміщення ПТФЕ-матриці з наповнювачами різного складу, морфології та фракцій

Застосування різних технологічних режимів виготовлення композитних матеріалів на основі ПТФЕ може у декілька разів змінити показники їх механічних властивостей і зносостійкості [41]. При цьому велике значення мають як марка і властивості початкового порошку ПТФЕ, ступінь кристалічності полімеру, так і дисперсність, форма, орієнтація частинок наповнювача. У ряді випадків все це може перебивати зміни, одержані за рахунок варіювання складу композитного матеріалу.

Технологія одержання наповнених полімерів, в першу чергу, процес змішування вихідних компонентів, визначає кінцеву макро- та мікроструктуру композитних матеріалів, їх фізико-механічні та триботехнічні характеристики. Фізико-механічні та триботехнічні характеристики наповнених полімерів обумовлені не тільки взаємодією між компонентами, але й зміною структури та властивостей полімеру, пов'язаних з наявністю межі розділу фаз та дією поверхневих сил на цій межі.

У композитах на основі ПТФЕ питання застосування оптимальної технології стоїть особливо гостро, оскільки перелік альтернатив традиційній технології в даний час обмежений. Тому актуальною є також проблема розробки і впровадження в технологію виробництва ПТФЕ-композитів методів, що забезпечують ефективність введення в полімерну матрицю нових видів модифікаторів.

В даний час [42] промисловий процес одержання композиту на основі ПТФЕ, в основному, складається з таких ланок технологічного ланцюжка операцій:

I Приймання, відбракування, складування сировини.

II Підготовка політетрафторетилену і наповнювачів до змішення (поєднання).

Ця ланка вимагає таких операцій:

1. Сушіння компонентів композиції.
2. Попередня обробка матриці і наповнювачів: хімічна, термічна, хіміко-термічна, механічна, радіаційна, комбінована та інші види обробки.

Кожний з цих видів обробки з тією або іншою повнотою описаний у відповідній літературі [43, 44] і має практичне застосування.

3. Подрібнення і диспергування матриці (ПТФЕ) і 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 виробу [45].

4. Остаточна (завершальна) обробка матриці і наповнювачів.

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

III Змішення (поєднання) рецептурної кількості матриці (ПТФЕ) і наповнювача для отримання композиції заданого складу.

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

IV Диспергування композиції після змішення.

Цей технологічний процес може виконуватися на тому самому технологічному устаткуванні, що і в п. 3, але має свою специфіку у тому, що в ході процесу, як правило, відбувається додрібнення наповнювачів (у т.ч. до розмірів навіть менших, ніж ті, що закладаються при проектуванні композиту), що шкідливо і, зрештою, приводить до зміни очікуваних фізико-механічних властивостей композитного матеріалу. Таким чином, очевидною стає необхідність створення моделі технологічного процесу диспергування композиції на цьому етапі технологічного ланцюжка отримання композиту на основі ПТФЕ, що дозволяє встановити зв'язок ступеня диспергування з параметрами технологічного процесу.

V Пресування (формування) заготовок і виробів з композиційного матеріалу з ПТФЕ матрицею.

Компресійне пресування – один з перших і найпоширеніших методів отримання заготовок композиту з порошку композиції [41].

VI Термічна обробка заготовок і деталей композитного матеріалу на основі ПТФЕ.

У процесі спікання відпресованого матеріалу на стадії сплавлення часток фторопласту і наповнювачів закладаються хімічні, фізико-механічні і

експлуатаційні властивості майбутнього виробу, тому спікання і подальша термічна обробка є важливим етапом технологічного процесу виготовлення виробів з композиту.

VII Калібрування, правка і механічна обробка заготовок з композитного матеріалу на основі ПТФЕ.

Ці операції технологічного процесу здійснюються на спеціальному устаткуванні. Специфіка обробки полімерних композитів достатньо широко описується в спеціальній літературі [46].

Таким чином, весь технологічний процес отримання виробу з фторопластового композиту складається з цілого технологічного ланцюжка (I-VII) наведеного вище. Відмітимо, що структурні ланки цього ланцюжка можуть доповнюватися новими елементами (процесами) або навпаки, деякі складові ланок можуть виключатися з технологічного процесу за непотрібністю.

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

2 ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1 Об'єкти дослідження

2.1.1 Політетрафторетилен

Зарубіжні аналоги: TEFLON 7, FLUON G 163, 190, ALGOFLON F, HOSTAFLON TF 1702, POLYFLON M 12, 14 [47].

Політетрафторетилен (фторопласт-4) випускається декількох марок залежно від середнього розміру часток, наприклад, Ф-4, Ф-4ПН-90, Ф-4ПН-40, Ф-4ПН-20.

Виготовлення композицій здійснювалось з використанням промислового ПТФЕ марки ПН (ВО «Уральський хімічний завод» м. Перм, РФ). Основні показники матеріалу наведено у табл. 2.1.

Таблиця 2.1 – Основні показники ПТФЕ марки ПН (ГОСТ 10007–80)

Параметр	Показник
Середній розмір частинок порошку, мкм	50–500
Молекулярна маса, тис	100–150
Ступінь кристалічності до спікання, %	95–98
Ступінь кристалічності після спікання, %	50–70
Густина, кг/м ³ , не більше	2190
Температура плавлення кристалітів, К	600±10
Температура склування аморфних ділянок, К	150±10
Міцність при стиску, МПа	18
Міцність при розриві незагартованого зразка, МПа	25
Відносне подовження при розриві незагартованого зразка, %	350
Модуль пружності при стиску, МПа	686,5
Модуль пружності при розтягу, МПа	410
Коефіцієнт теплопровідності, Вт/(м·К)	0,25
Модуль пружності при розтягу, МПа	410
Коефіцієнт тертя	0,04

2.1.2 Наповнювачі

Вуглецеве волокно. Використовували ВВ марки УТМ–8 (ТУ 48-20-17-77), виготовлене з гідратцелюлозної тканини і одержуване методом хімічної обробки у водному розчині антипіренів $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ та відпалі за температури 723 ± 20 К в середовищі природного газу CH_4 .

Наповнювач виготовлений на АТЗТ «Московський електродний завод», (м. Москва, РФ). Його хімічний склад і властивості наведено в табл. 2.2 і 2.3.

Таблиця 2.2 – Елементний склад (мас. %) вуглетканини УТМ-8-1с

С	Н	О	В	Р	Зола
60–65	1,1–4,5	3,5–4,5	3,0–3,6	3,0–3,6	21–26

Таблиця 2.3 – Механічні властивості вуглецевої тканини УТМ-8-1с

Густина, кг/м ³	Розривна міцність по основі, Н/см	Розривна міцність по утку, Н/см	Міцність при розтягу, ГПа	Модуль пружності, ГПа	Коефіцієнт теплопровідності, Вт/(м·К)
1510	70–235	20–100	0,52–0,60	27–47	0,08–0,12

Діаметр фрагментів ВВ – 10–12 мкм.

Поверхневий шар ВВ характеризується мікронерівностями з розмірами, що не перевищують 0,1–0,2 мкм, утвореними при карбонізації та графітізації гідратцелюлозної тканини (рис. 2.1).

Наявність таких поверхневих дефектів різної будови та геометричних розмірів дозволяє направлено використовувати технологічні прийоми, засновані на процесах деформування граничних шарів на поверхні наповнювача внаслідок їх заповнення частинками ПТФЕ [48].

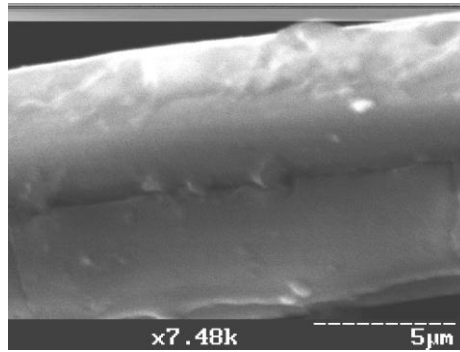


Рисунок 2.1 – Мікроструктура поверхні фрагменту ВВ, $\times 7480$

Базальтове волокно. Сировиною для отримання БВ слугує природний базальт [49]. За структурою та властивостями воно дуже близьке до скляного і технологія його отримання аналогічна.

Використовували базальтове надтонке волокно (БНВ) зі середнім діаметром 2 мкм виробництва компанії «Магма Індустрія» (м. Костопіль, Україна) (ДСТУ Б В.2.7–94–2000 (ГОСТ 4640–93)). Його хімічний склад і властивості наведено в табл. 2.4 і 2.5, мікроструктура – на рис. 2.2.

Таблиця 2.4 – Хімічний склад (мас. %) БНВ

SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	MnO	Na ₂ O	TiO ₂
51,56	15,49	10,43	4,42	8,5	5,22	0,2	2,1	2,08

Таблиця 2.5 – Властивості БНВ

Густина, кг /м ³	Модуль пружності, МПа	Температура спікання волокон, °С	Масова доля вологи, %, не більше	Коефіцієнт теплопровідності, Вт/(м·К)
30–125	910–1100	1100	0,8	0,034–0,098

Графіт. Використовувався сухий колоїдно-графітовий препарат марки С–1 (ТУ 113–08–48–63–90) (ТОВ Укрспецмасла), який представляє собою вискодисперсний порошок. Його основні властивості наведені в табл. 2.6.

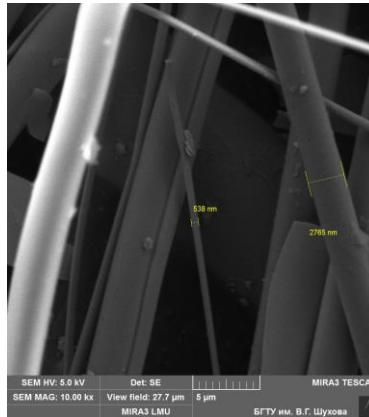
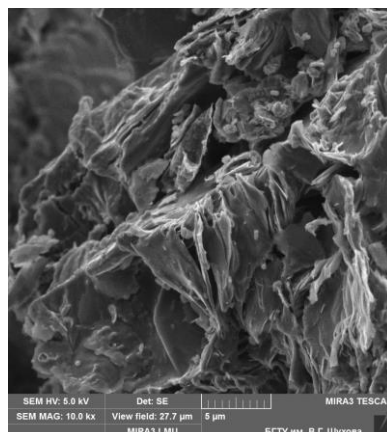


Рисунок 2.2 – Мікроструктура БНВ, x10000

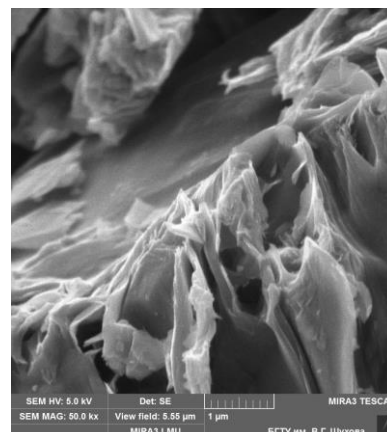
Таблиця 2.6 – Основні властивості графіту марки С-1

Основний розмір частинок, мкм	Густина, кг/м ³	Масова частка золи, %	Міцність при стиску, МПа	Коефіцієнт теплопровідності, Вт/(м·К)
15–30	1600	не більше 1,0	24,5–29,4	15,6

Частинки графіту мають шарувату структуру і неправильну форму з нерівною поверхнею, що ймовірно перешкоджає процесу структуроутворення на межі розділу фаз «полімер – наповнювач» (рис. 2.3).



x10000



x50000

Рисунок 2.3 – Морфологічні особливості дисперсних частинок графіту марки С-1

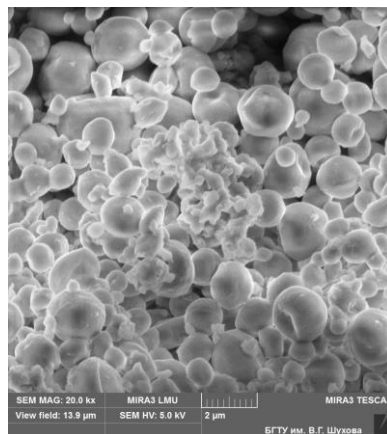
Кокс. Використовувався дрібнодисперсний кокс ливарний кам'яновугільний марки КЛ-1 (ТУ У 322–00190443–61–94) (ТОВ «ТД Вестпром»), який являє собою порошок чорного кольору. Основні властивості наведені в табл. 2.7.

Таблиця 2.7 – Основні властивості коксу марки КЛ-1

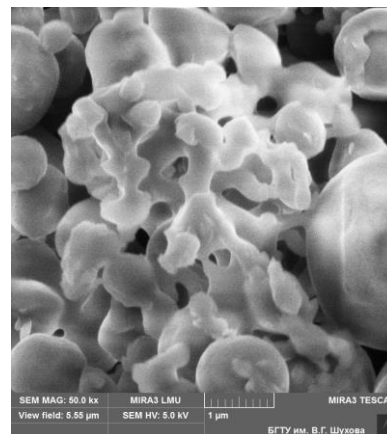
Середній розмір частинок, мкм	Густина, кг/м ³	Міцність при стиску, МПа	Коефіцієнт теплопровідності, Вт/(м·К)
10–50	1730	15–25	0,7

Ультрадисперсний ПТФЕ. В якості легуючої домішки матриці використовували УПТФЕ марки «Форум» (фторорганічний ультрадисперсний матеріал) (товарний знак «ФОРУМ» № 140123).

Електронні дослідження показали, що порошок УПТФЕ має сферичні частинки двох типів з розмірами 0,2–0,7 і 1,5–3,0 мкм [50] (рис. 2.4).



x20000



x50000

Рисунок 2.4 – Мікроструктура УПТФЕ марки «Форум»

Зроблено припущення про багаторівневу картину морфологічної будови частинок УПТФЕ: на першому рівні представлені квазисферичні

частинки розміром 1,5–10 нм, з яких на другому рівні утворюються досить міцні моночастинки, як правило, сферичної форми. На третьому рівні моночастинки об'єднуються в менш міцні конгломерати розміром 2–3 мкм. Асоціати розміром від 15 мкм, що утворюються з конгломератів, являють собою четвертий рівень організації частинок УПТФЕ [51].

2.2 Технологія отримання композиційних матеріалів

Порошок ПТФЕ готувався шляхом механічної активації в сухому стані у високообертovому млині МРП-1М при різних режимах роботи. Число обертів робочих органів млина варіювалося в інтервалі $n = (5000–9000) \text{ хв}^{-1}$ протягом експериментально визначеного інтервалу часу ($\tau = (3–8) \text{ хв.}$) [52].

Фрагменти ВВ отримували з тканини УТМ-8-1с шляхом різання і подрібнення в молотковій дробарці КДУ-2,0 (3000 хв^{-1}) та млині МРП-1М (7000 хв^{-1}) до середнього розміру волокон 100–150 мкм.

ВВ дробили у високообертovому млині МРП-1М при числі обертів робочих органів млина $n = 7000 \text{ хв}^{-1}$ протягом 5 хв. до середнього розміру волокон завдовжки 50–200 мкм.

Механічна активація усіх наповнювачів проводилася в сухому стані у високообертovому млині МРП-1М при числі обертів робочих органів млина $n = 7000 \text{ хв}^{-1}$ протягом 5 хв. для дисперсних наповнювачів і 9 хв. – для волокнистих [53].

Змішування інгредієнтів композиції, спираючись на досвід попередніх досліджень [48], проводилося за двохстадійною схемою: на першій стадії технологічного процесу готувалася «маткова суміш» із співвідношенням ПТФЕ : наповнювач = 1:1, яка піддавалася інтенсивній механічній активації в млині МРП-1М при числі обертів $n=7000 \text{ хв}^{-1}$ протягом 5 хв. та потім змішувалася з рецептурною кількістю ПТФЕ (1:4).

Матеріали для випробувань отримували за технологією холодного пресування (тиск пресування $P_{\text{пр}} = (50,0–70,0) \text{ МПа}$) з наступним вільним

спіканням таблетованих заготовок на повітрі при 365 ± 5 °С зі швидкістю нагріву – охолодження 40 °С /год.

2.3 Методи вивчення структури та властивостей композитів

Методика дослідження властивостей композиту включала визначення густини ρ (кг/м³), міцності при розриві σ_{pp} (МПа), відносного подовження при розриві δ (%) та інтенсивності зношування $I \cdot 10^{-6}$ (мм³/Н·м), як основних, необхідних даних про матеріал для конструкторів, технологів і експлуатаційників.

Показники міцності при розриві, відносного подовження при розриві та інтенсивності зношування вважали за основні, оскільки на них, в переважній більшості випадків, орієнтуються потенційні споживачі композитів триботехнічного призначення.

Інтенсивність зношування виробів з композиційного матеріалу є важливою характеристикою, що визначає термін служби деталей з ПКМ в металополімерних трибосполученнях.

Визначення густини. При структурно-фазових дослідженнях ПКМ застосовують деякі методи, в основі яких лежить вимірювання структурно-чутливих характеристик. Вони дозволяють отримати додаткову інформацію про морфологічні особливості НМС композитів, а також стану матриці.

До них відноситься метод гідростатичного зважування, який дозволяє визначити інтегральну характеристику стану ПТФЕ-композитів – густину (ГОСТ 15139–69).

Суть методу полягає в порівнянні мас однакових об'ємів досліджуваної речовини і рідини відомої щільності (дистильованої води), шляхом двократного зважування – спочатку на повітрі, а потім у воді. Зважування проводили при кімнатній температурі на вагах ВЛА–200–М з точністю до 2 мг.

Визначення механічних характеристик. Випробування на міцність і відносне подовження при розриві проводили на кільцевих зразках $\varnothing 50 \times \varnothing 40$ та висотою 10 мм за допомогою жорстких напівдисків відповідно до ГОСТ 25.603–82 на розривній установці МР–05–1 при швидкості переміщення захватів 10 мм/хв і навантаженні 100 кГс.

Міцність при розриві (σ_{pp}) в МПа обчислюють за формулою

$$\sigma_p = \frac{P}{2hh_1} = \frac{P}{2S},$$

де P – розривне зусилля, Н (кГс);

h – радіальна товщина стінки кільцевого зразка, м (см);

h_1 – осьова висота кільцевого зразка, м (см);

S – мінімальний перетин кільцевого зразка, м (см).

Відносне подовження (δ) в % обчислюють за формулою

$$\delta = \frac{\Delta l}{l_0} \cdot 100 \%,$$

де Δl – зміна розрахункової довжини зразка в момент розриву, мм;

l_0 – початкова розрахункова довжина зразка, мм.

За результат випробування приймають середнє арифметичне трьох значень, розбіжність між якими не повинна перевищувати допустиме розходження, рівне 15 % при визначенні міцності і 30 % при визначенні відносного подовження при розриві, від обчисленого середнього арифметичного значення.

Визначення триботехнічних характеристик. Дослідження інтенсивності зношування проводили на серійній машині тертя 2070 СМТ–1 за схемою «часткова вставка-вал» відповідно до ГОСТ 11629–75.

Контртіло являло собою ролик $\varnothing 48$ мм із сталі 45 (HRC 45, Ra 0,72 мкм). Часткова вставка виготовлялася з досліджуваного матеріалу і являла собою сектор шириною 16 мм з кільця $\varnothing 80$ на $\varnothing 60$ мм і висотою 9 мм.

Припрацювання і випробування для кожного із зразків матеріалу проводилося по одному сліду. Величину зносу зразків визначали

гравіметрично на аналітичних вагах з точністю до 10^{-5} грам і перераховували на інтенсивність зношування за відомими методиками [54].

Інтенсивність зношування (I) $\text{мм}^3/(\text{Н}\cdot\text{м})$ розраховують за формулою:

$$I = \frac{V}{P \cdot S},$$

де V – об'єм зношеного матеріалу, мм^3 ;

P – нормальне навантаження, Н ;

S – шлях тертя, м .

При оцінці інтенсивності зношування ПКМ середньоквадратична похибка регламентувалася похибками вимірювання маси зразка, швидкості і тривалості тертя та не перевищувала 5 %.

Відносна лінійна швидкість і питоме навантаження пари тертя обрано відповідно до реальних пар тертя «поршневі кільця – циліндр» в компресорі 4ГМ 2,5 У–3,4/2,8–251 (тиск $P = 12$ МПа, лінійна швидкість 2,0 м/с).

Температуру в зоні контакту «ПКМ – сталеве контртіло» визначали інфрачервоним термометром (пірометром) професійним СЕМ DT-8867Н.

Шорсткість поверхонь досліджуваних композитів вимірювали відповідно до ГОСТ 2789–79 і ГОСТ 25142–82 за допомогою профілометра моделі 283. Цей пристрій вимірює шорсткість по параметру R_a в межах $0,02 \div 100$ мкм з похибкою вимірювання ± 16 %. Радіус округлення щупа становить 10 мкм. Значення шорсткості контрольованих зразків визначалося як середнє трьох вимірів на базовій довжині 0,8 мм.

Вивчення НМС активованого порошку ПТФЕ, наповнювачів, ПТФЕ-композитів, структури композитів до та після тертя проводили за допомогою скануючого електронного мікроскопа високої роздільної здатності TESCAN MIRA 3 LMU.

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

3 ВИБІР ЕФЕКТИВНИХ РЕЖИМІВ РОБОТИ ОБЛАДНАННЯ ТЕХНОЛОГІЧНОЇ ЛІНІЇ З ВИРОБНИЦТВА КОМПОЗИТУ

3.1 Розробка та створення експериментального стенду

На основі попередньої оцінки роботи технологічного обладнання в технологічному ланцюзі одержання ПКМ на основі ПТФЕ виявлено, що впливати на фізико-механічні та експлуатаційні властивості композиту найбільш доцільно зміною частоти роботи подрібнюючого та змішуючого обладнання під час одержання та підготовки композиції ПТФЕ з наповнювачами різної хімічної природи та фракції [55]. Тому в технологічній схемі отримання ПКМ на основі ПТФЕ передбачається варіантова (на різних технологічних режимах) робота подрібнювача МРП-1М та формуючого обладнання (преса) при переробці композиції ПТФЕ в заготовку чи готовий виріб.

Проведена оцінка економічної доцільності таких операцій показала, що вказані зміни режимів роботи доцільні, так як збільшують строки експлуатації готового виробу з розроблюваного композитного матеріалу [56, 57]. У зв'язку з цим було модернізовано млин для підготовки наповнювачів та змішування інгредієнтів композиції ПТФЕ.

Експериментальний змішувач виготовлений на базі млина для розмелювання сухих рослинних проб МРП-2. Модернізація змішувача полягала в заміні штатного асинхронного двигуна змінного струму на колекторний двигун постійного струму з електронним управлінням, що дозволило плавно змінювати частоту обертання робочого органу змішувача від 500 до 9500 хв⁻¹. Блок управління двигуна змішувача оснащений вольтметром і амперметром для визначення показників споживаної потужності електродвигуна в процесі змішування композиції. Конструкція експериментального стенду дозволяє швидко робити заміну змішувальної камери різної конструкції.

Двигун змонтовано у складі експериментального стенда з наступними

характеристиками:

- 1) регульоване число обертів;
- 2) електронний лічильник обертів (частоти $1/c$) $\omega = \pi n/30$, стробоскоп, відеозйомка;
- 3) вимірювальний блок потужності;
- 4) можливість швидкої заміни робочих органів (штифтів);
- 5) регулювання продуктивності.

3.2 Обґрунтування і вибір технологічних режимів змішування компонентів композиції

На цьому етапі експериментальних досліджень у відповідності з технічним завданням вивчено вплив зміни швидкості і часу змішування на властивості композиції та виготовлених з неї зразків ПКМ.

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

Підготовку інгредієнтів композиції (для всіх експериментів) проводили за наступною 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 $\tau = 15$ хв., число обертів робочих органів млина = 7000 об/хв.). Такий режим підготовки ВВ наповнювача зберігався у всіх проведених експериментах. Значення насипної щільності і гранулометричних характеристик різних ВВ наповнювачів після подрібнення наведено в табл. 3.1. Отримані характеристики дискретних часток ВВ найкращим чином поєднуються з ПТФЕ матрицею, забезпечуючи необхідні фізико-механічні властивості ПТФЕ ПКМ.

Таблиця 3.1 – Насипна густина та гранулометричні характеристики ВВ наповнювача після подрібнення

Вуглецеве волокно	Насипна густина ρ_n , г/см ³	Гранулометричні характеристики ВВ наповнювача			
		Діаметр волокна d , мкм	Мінімальна довжина L_{min} , мкм	Середня довжина L_{cp} , мкм	Максимальна довжина L_{max} , мкм
УТМ-8	0,16	10	90	120	150

В результаті проведених досліджень рекомендований двохстадійний режим: на першій стадії *in situ* здійснюється змішування компонентів композиції ПТФЕ + ВВ при співвідношенні 1:1 (за масою), а на другій стадії додатково вводять необхідну рецептурну кількість ПТФЕ (оптимально 1:4).

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

Після отримання композицій при різних режимах і часу змішування були визначені:

- індекс змішування;
- насипна щільність композиції;
- гранулометричні характеристики виділеного з композиції ВВ наповнювача.

Мікрофотографії (рис. 3.1) обробляли за допомогою комп'ютерної спеціалізованої програми «Image Pro Plus». Для кожної проби проводився аналіз не менше 300 частинок ВВ наповнювача.

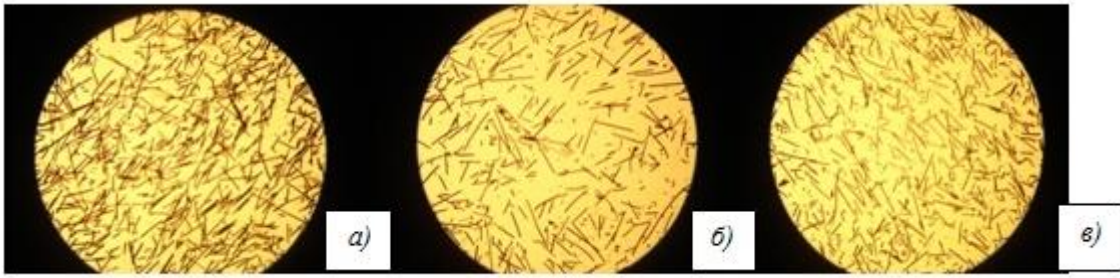


Рисунок 3.1 – Мікрофотографії ($\times 120$) виділених фрагментів ВВ з УТМ-8 з приготовленої при різних змішування композиції:

- а) число обертів робочих органів млина $n = 500$ хв, час змішування $\tau = 10$ хв.;
- б) число обертів робочих органів млина $n = 500$ хв, час змішування $\tau = 20$ хв.;
- в) число обертів робочих органів млина $n = 500$ хв, час змішування $\tau = 30$ хв.

З мікрофотографій, наведених на рис. 3.1, видно, що найбільш ефективним є технологічний режим змішування при числі оборотів робочих органів млина $n = 500$ хв. і часу змішування $\tau = 30$ хв.

Отримані результати насипної щільності композиції, індексу змішування і гранулометричних характеристик ВВ наповнювача залежно від технологічних режимів змішування наведені в табл. 3.2.

Таблиця 3.2 - Вплив режимів змішування композиції (ПТФЕ + ВВ) на насипну щільність і гранулометричні характеристики волокна в композиції

Вуглецеве волокно	Число обертів n , хв. ⁻¹	Час змішування τ , хв.	Насипна густина ρ_{ns} г/см ³	Індекс змішування, G	Гранулометричні характеристики ВВ наповнювача		
					Мінімальна довжина L_{min} , мкм	Середня довжина L_{cp} , мкм	Максимальна довжина L_{max} , мкм
1	2	3	4	5	6	7	8
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

Продовження табл. 3.2

1	2	3	4	5	6	7	8
	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

Значення показників властивостей і результати випробувань розроблених композитів наведено в табл. 3.3.

Таблиця 3.3 - Фізико-механічні характеристики композитів

Вуглецеве волокно	Число обертів $n, \text{хв}^{-1}$	Час змішуван ня $\tau, \text{хв.}$	Густина матеріалу $\rho, \text{г/см}^3$	Міцність при розриві $\sigma_p, \text{МПа}$	Відносне подовження $\delta, \%$	Інтенсивність зношування $I \cdot 10^{-6},$ $\text{мм}^3/\text{Н} \cdot \text{м}$
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

Найкращі показники фізико-механічних і триботехнічних властивостей має композиція, отримана при наступному технологічному режимі змішування інгредієнтів: число обертів робочих органів змішувача

$n = 500 \text{ хв}^{-1}$, час змішування $\tau = 30 \text{ хв}$. Ці режими прийняті при виготовлення зразків для подальших випробувань.

Вивчення структури поверхні зразків, отриманих за допомогою методів оптичної мікроскопії, дозволило виявити ряд особливостей при різних технологічних режимах змішування.

При першому режимі змішування (швидкість обертання подової змішувальної лопаті $V < 5 \text{ м/с}$) в зразках виявлені області скупчення, агломерації нерозподіленого в матриці вуглеволокнистого наповнювача (рис. 3.2). Характерним є наявність таких макрообластей довжиною 3-4 мм і шириною близько 1 мм, причому зміна часу змішування композиції ($\tau = 10, 20, 30 \text{ хв.}$) не призводить до руйнування агломератів ВВ.

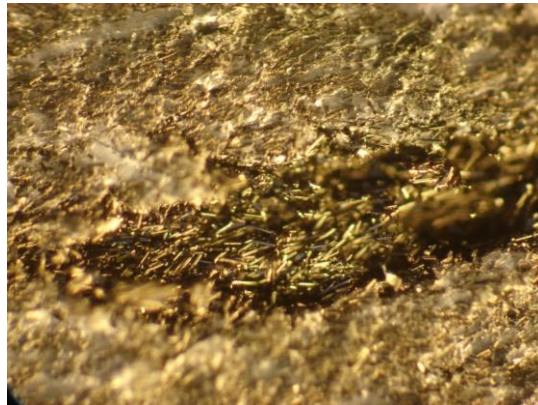


Рисунок 3.2 – Зона агломерату частинок ВВ наповнювача у виробі ($\times 200$)

Наявність агломератів ВВ наповнювача (рис. 3.2) в композиції вуглепластика при такому технологічному режимі змішування може бути пов'язана з недостатньою напругою зсуву, необхідною для руйнування агломератів ВВ при змішуванні, призводячи до зниження міцності матеріалу в цілому, що підтверджується невисокими значеннями межі міцності зразків при розтягуванні ($\sigma_p = 10-12 \text{ МПа}$). Агломерати фрагментів ВВ в ПКМ, з точки зору міцності матеріалу, є дефектами структури композиту і, в разі деформації зразка під дією навантаження, призводять до утворення

магістральних тріщин і крихкому руйнуванню зразка.

Наявність агломератів ВВ призводить до зниження триботехнічних властивостей ПКМ. В процесі тертя, при дії навантаження на матеріал, відбуватиметься винос незмішаної з матричним матеріалом ВВ наповнювача, а значить, буде зменшуватися площа тертя, що призведе до збільшення навантаження на матеріал і зростанню його зносу, що підтверджується результатами випробувань (знос збільшується на 12-15 %) порівняно з контрольними зразками.

У зразках ПКМ, отриманих при більш високих швидкостях обертання подовою змішувальної лопаті, макрообластей агломерації ВВ наповнювача вже не спостерігається (рис. 3.3).

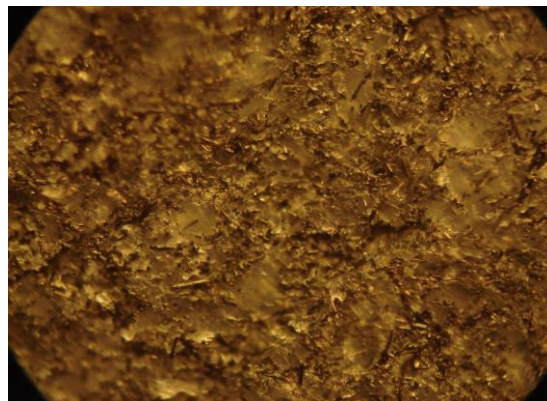


Рисунок 3.3 - Макроструктура поверхні зразків, отриманих при технологічних режимах змішування $V > 5 \text{ м/с}$ ($\times 200$)

Результати проведених експериментальних досліджень показують, що зміна фізико-механічних властивостей зразків ПКМ, отриманих при більш високих швидкісних режимах та різному часі змішування, пов'язана з впливом якості суміші композиції та середньої довжини волокон в композиції після змішування.

4 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДНІ ВИПРОБУВАННЯ ТА ЇХ НАУКОВО-ПРАКТИЧНИЙ АНАЛІЗ

4.1 Дослідження впливу механічної активації на структуру та властивості ПТФЕ-матриці

Будову порошкоподібного ПТФЕ до та після інтенсивної механічної активації вивчено за допомогою електронної мікроскопії [58-61].

Для промислового ПТФЕ характерна наявність частинок довільної форми з розмірами, що відрізняються на декілька порядків, (рис. 4.1, а).

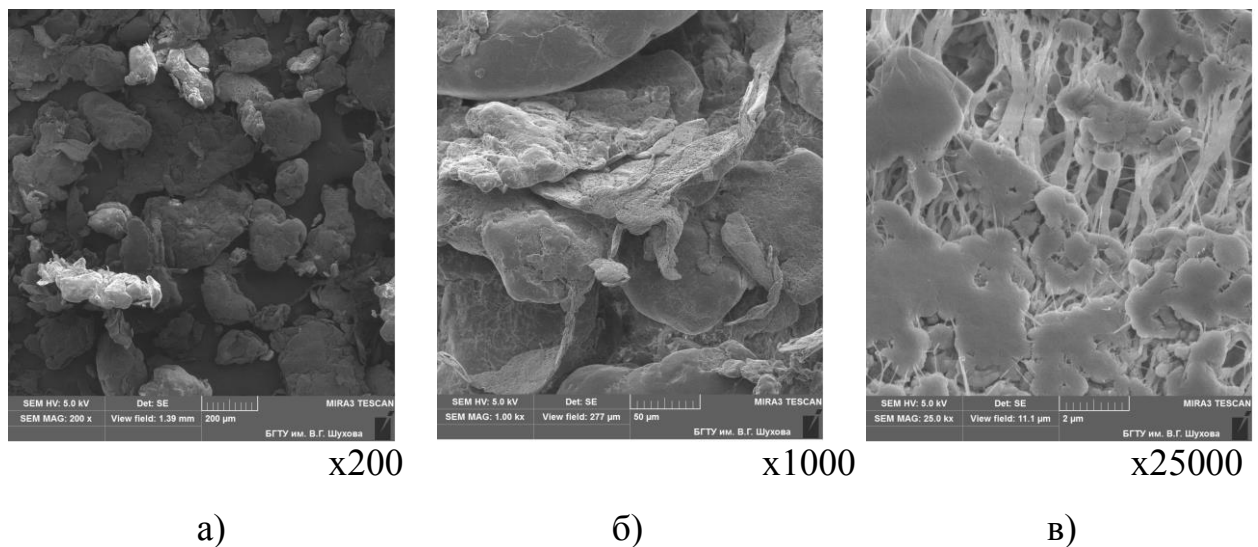


Рисунок 4.1 – Мікроструктура промислового ПТФЕ марки Ф-4

Великі частинки неправильної форми утворені переважно внаслідок агломерації дрібніших фракцій і формують кластерні структури зі статично невизначеною формою і розмірами (рис. 4.1, б). Частинка ПТФЕ утворена фрагментами довільної форми з вираженими структурними відмінностями. Це призводить до формування агрегатів, що мають фібрилярну будову з діаметром від декількох нанометрів до 300-500 нм (рис. 4.1, в). Такі агрегати здатні до зростання з подальшим утворенням структур неправильної форми, з'єднаних фібрилярними елементами.

Зазначені особливості вихідної структури ПТФЕ при дії технологічних

факторів (інтенсивного перемішування) обумовлюють отримання високомолекулярного продукту, який представляє собою полідисперсну суміш з різною молекулярною масою, габітусом одиничних частинок і довільної масою, розміром та морфологією кластерних структур (рис. 4.2). Внаслідок цього промисловий ПТФЕ визначає технології формування напівфабрикатів і виробів із заданими параметрами деформаційно-міцнісних та триботехнічних характеристик.

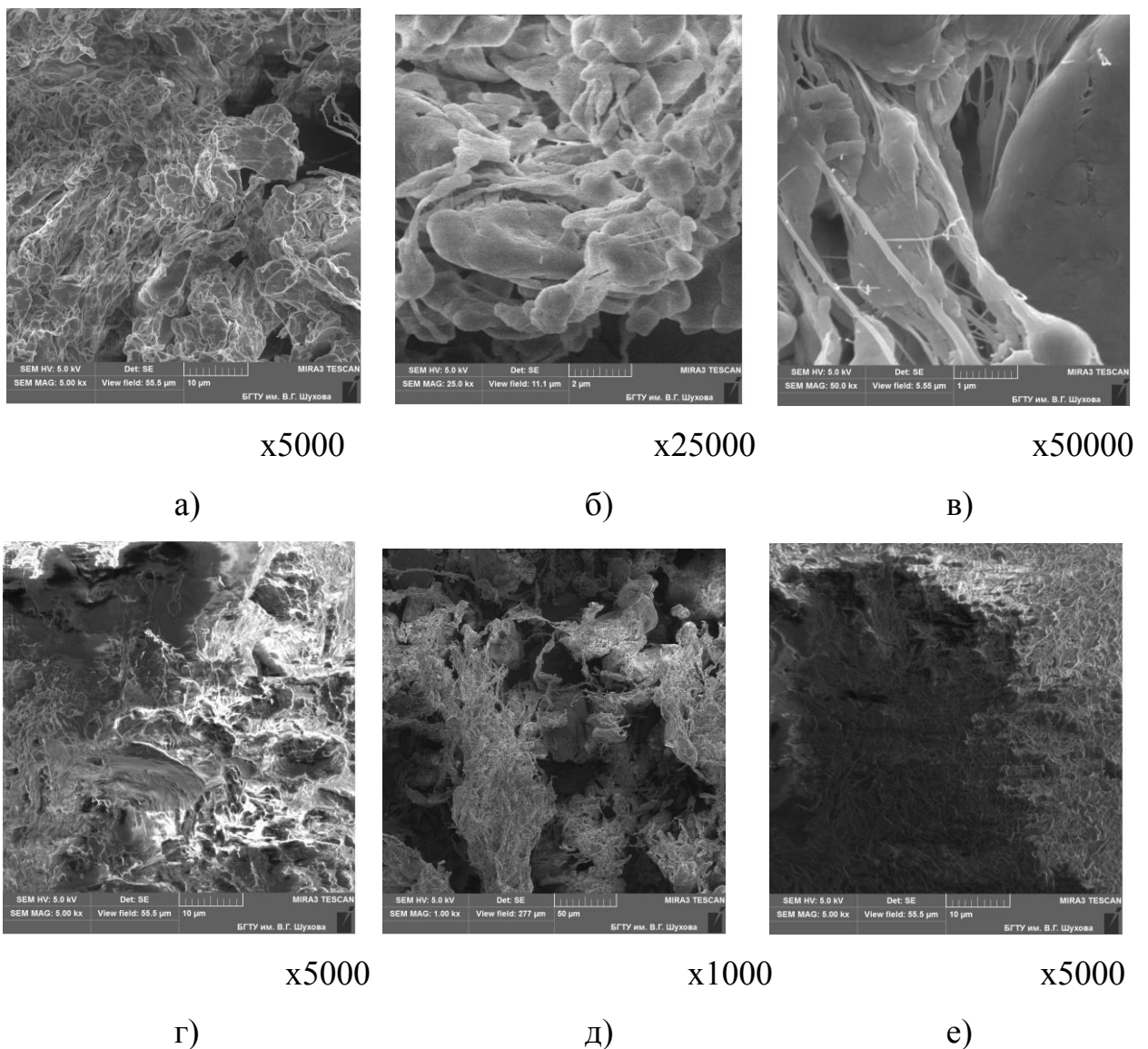


Рисунок 4.2 – Мікроструктура ПТФЕ після механічної активації

В структурі ПТФЕ після механічної активації спостерігаються сочевицеподібні утворення у вигляді гранул з мікронними розмірами по

площі і по товщині (рис. 4.2, а, б), ниткоподібні пасма волокон довжиною від 10 до 50 мкм і діаметром від 10 до 100 нм (рис. 4.2, в) та інші утворення («павутина», «морозні візерунки», «мереживні» і «гілкові» структури та ін.) (рис. 4.2, г–е), які відсутні в структурі неактивованого ПТФЕ (рис. 4.1).

З аналізу даних електронної мікроскопії випливає, що НМС ПТФЕ при механічній активації зазнає істотних змін – переходе з ламелярної неупорядкованої в структуру з вищою впорядкованістю аж до сферолітної. Різниця морфології частинок фракцій викликана тим, що продукти, отримані при різному термобаричному впливі, мають різне співвідношення молекулярних складових, а кожна з них зумовлена до побудови певних морфологічних утворень. Наведені результати досліджень показують, що поділ на нано- і мікророзмірні об'єкти в разі фторполімерів умовний. В основному, перші є частинами, що формують мікрооб'єкти.

Відмінність будови структури активованого і неактивованого ПТФЕ призводять до появи змін у фізико-механічних та триботехнічних властивостях [62-67].

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

В ході процесу активації енергія, яка передається змішувальним органом матеріалу при ударній дії, витрачається не тільки на перерозподіл часток в об'ємі полімеру, але і на збільшення питомої поверхні (диспергування матеріалу), а, більшою мірою, на збільшення внутрішньої енергії полімеру-матриці.

Залежно від часу впливу та імпульсу в процесі активації за рахунок енергії пружного деформування в поверхневих шарах матеріалу виникають активні нерівноважні стани, обумовлені коливанням атомів, електронним збудженням та іонізацією, деформуванням зв'язків і валентних кутів, а також

процесами міграції структурних елементів і масопереносу.

Механохімічне руйнування макромолекул ПТФЕ при попередній активації проходить з утворенням радикальних осколків. Наявність, з одного боку, активної поверхні частинки наповнювача, а з іншого – вільного радикала макромолекули ПТФЕ, може ініціювати реакцію прищеплення полімеру до наповнювача. Хоча такі реакції з утворенням хімічних зв'язків між полімером і поверхнею наповнювача протікають тільки по активних центрах і носять імовірнісний характер, проте їх внесок у зміцнення композиційного матеріалу дуже суттєвий [41].

Це призводить також до збереження речовиною полімеру надлишкової енергії, зміни термодинамічних характеристик, підвищенню його реакційної здатності.

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

З врахуванням відмічених особливостей встановлено, що вплив зовнішніх сил на ненаповнений ПТФЕ призводить до підвищення параметрів його деформаційно-міцнісних характеристик (міцності при розриві в 2,6 рази, відносного подовження при розриві в 4,3 рази) при збереженні високих триботехнічних показників. Це, очевидно, пов'язано з утворенням нових реакційних центрів і збільшенням поверхневої енергії окремих фрагментів макромолекул в результаті дії пружних і пластичних деформацій (табл. 4.1).

Таблиця 4.1 – Фізико-механічні та триботехнічні властивості активованого ПТФЕ

Технологія отримання	Густина ρ , г/см ³	Міцність при розриві σ_{pp} , МПа	Відносне подовження при розриві δ , %	Інтенсивність зношування $I \cdot 10^{-6}$, мм ³ /Н·м
неактивований	2,269	9,5	96	1133
$\tau=3$ хв., $n=5000$ хв ⁻¹	2,208	10,2	240	1080
$\tau=5$ хв., $n=5000$ хв ⁻¹	2,211	21,6	416	930
$\tau=8$ хв., $n=5000$ хв ⁻¹	2,175	17,3	280	800
$\tau=3$ хв., $n=7000$ хв ⁻¹	2,199	10,7	270	970
$\tau=5$ хв., $n=7000$ хв ⁻¹	2,205	23,5	423	820
$\tau=8$ хв., $n=7000$ хв ⁻¹	2,211	18,2	358	717
$\tau=3$ хв., $n=9000$ хв ⁻¹	2,203	19,6	290	890
$\tau=5$ хв., $n=9000$ хв ⁻¹	2,214	24,8	415	610
$\tau=8$ хв., $n=9000$ хв ⁻¹	2,213	18,0	340	720
$\tau=3$ хв., $n=14000$ хв ⁻¹	2,209	17,0	305	1100
$\tau=5$ хв., $n=14000$ хв ⁻¹	2,160	16,3	198	690
$\tau=8$ хв., $n=14000$ хв ⁻¹	2,119	17,9	320	780

Аналіз отриманих результатів показав, що різні режими механічної активації матричного ПТФЕ впливають на його властивостей, а саме:

– збільшення часу активації від 3 до 5 хв. при $n=5000$ хв⁻¹ призводить до збільшення міцності при розриві в 2,1 рази, відносного подовження – в 1,7 рази при незначному зменшенні інтенсивності зношування;

– при збільшенні часу активації від 5 до 8 хв. – суттєве зниження міцності (на 24,8 %) та відносного подовження при розриві (на 48,6 %) при зростанні зносостійкості на 11,6 %;

– збільшення часу активації від 3 до 5 хв. при $n=7000$ хв⁻¹ призводить

до збільшення міцності при розриві в 2,2 рази, відносного подовження – в 1,6 рази при зменшенні інтенсивності зношування на 18,3 %; при подальшому збільшенні часу активації від 5 до 8 хв. спостерігається суттєве зниження міцності (на 29,1 %), відносного подовження при розриві (на 18,2 %) при зростанні зносостійкості на 14,4 %;

– збільшення часу активації від 3 до 5 хв. при $n=9000 \text{ хв}^{-1}$ призводить до збільшення міцності при розриві на 26,5 %, відносного подовження – в 1,4 рази при зменшенні інтенсивності зношування в 1,5 рази; подальше збільшення тривалості активації від 5 до 8 хв. призводить до зниження міцності (на 37,8 %) та відносного подовження при розриві (на 22,0 %) при зниженні зносостійкості на 18,0 %;

– збільшення частоти обертів робочих органів млина від 5000 до 7000 хв^{-1} сприяє зростанню рівня міцності на 8,8 %, відносного подовження на 1,7 %, зносостійкості на 13,4 %; від 7000 до 9000 хв^{-1} – міцність при розриві зростає на 5,5 %, відносне подовження зменшується на 1,9 %, зносостійкість збільшується в 1,3 рази (при $\tau=5 \text{ хв.}$);

– подальше збільшення частоти обертів робочих органів млина до 14000 хв^{-1} призводить до зниження експлуатаційних показників ПТФЕ на 12-15 % в усьому дослідному часовому діапазоні ($\tau=3-8 \text{ хв.}$).

Встановлено оптимальний режим механічної активації ПТФЕ ($n = 9000 \text{ хв}^{-1}$, $\tau=5 \text{ хв.}$), при якому його властивості максимальні: міцність при розриві $\sigma_{pp} = 24,8 \text{ МПа}$, відносне подовження $\delta = 415 \text{ %}$, інтенсивність зношування $I = 610 \cdot 10^{-6} \text{ мм}^3/\text{Н}\cdot\text{м}$. У порівнянні з неактивованим ПТФЕ рівень міцності зріс на 161 %, відносне подовження – на 332 %, зносостійкість – в 1,86 разів.

Можливо передбачити, що покращення міцносних властивостей ПТФЕ після механічної активації буде пов'язано з релаксаційними процесами в результаті пружних та пластичних деформацій. При інтенсивній пластичній деформації, проходить переміщення та обертання елементів структури полімеру, руйнування і утворення нових НМС. Відбувається розкручування

макромолекулярних конформацій, перехід сферичних елементів у фібрилярні, що супроводжується розвитком деформацій та релаксацій напруг. Все це призводить при подальшій кристалізації ПТФЕ до зменшення молекулярної маси та ущільненню матеріалу.

Підвищення зносостійкості ПТФЕ в 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 проявів синергетичних ефектів самоорганізації трибоструктур, що володіють підвищеною зносостійкістю.

4.2 Дослідження впливу наповнювачів різної хімічної природи на активовану ПТФЕ-матрицю

Практично встановлено, що для збереження хоча б 60–70 % міцності і 50 % відносного подовження чистого ПТФЕ, об'ємна частка введених наповнювачів повинна становити не більше 20 % [41]. Концентрація вуглецевих наповнювачів (ВВ, кокс, графіт) варіювалася в широкому інтервалі від 5 до 25 мас. %, БВ – аналогічно до ВВ (для порівняння).

Змішування інгредієнтів композиції проводили за наступною технологічною схемою:

- механічна активація матричного ПТФЕ в дробарці МРП-1М ($n = 9000 \text{ хв}^{-1}$, $\tau = 5 \text{ хв.}$);
- введення попередньо активованого ПТФЕ до наповнювача (1:1 по масі) і спільне змішування ($n = 7000 \text{ хв}^{-1}$, $\tau = 5 \text{ хв.}$);
- введення решти рецептурної кількості активованого ПТФЕ до суміші і спільне змішування ($n = 7000 \text{ хв}^{-1}$, $\tau = 5 \text{ хв.}$).

Вплив наповнювачів різної хімічної природи на процеси структуроутворення в активованому ПТФЕ та на характер зміни його властивостей досліджувався із застосуванням методів електронної скануючої мікроскопії.

Механічно активований ПТФЕ більш активно адгезує з поверхнею фрагментів ВВ (рис. 4.3, а), ніж неактивований (рис. 4.3, б) при отриманні ПКМ [68-70].

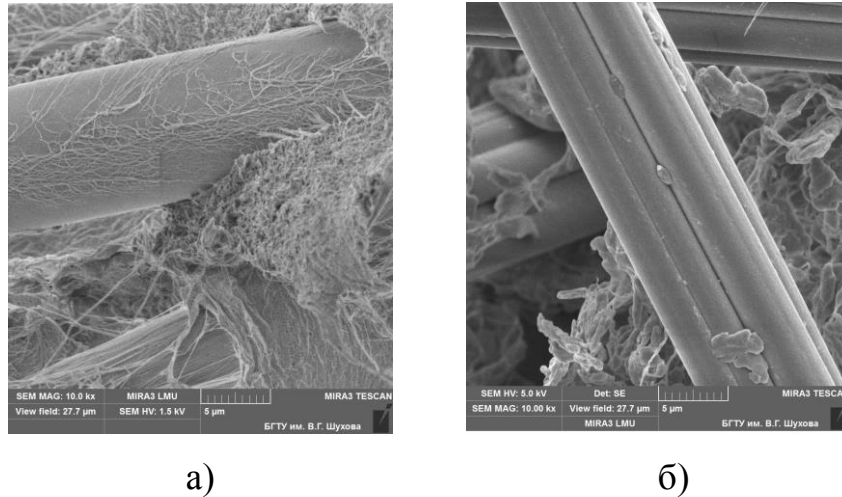


Рисунок 4.3 – Мікроструктура ПТФЕ-композиту з фрагментами ВВ з активованою (а) і неактивованою (б) матрицею, x10000

В результаті такої взаємодії відбувається модифікування поверхневого шару фрагментів ВВ активованим ПТФЕ (рис. 4.3, а), частинки ПТФЕ розподіляються на поверхні ВВ з більш високою однорідністю, що забезпечує підвищення їх активності в процесах взаємодії з матричним ПТФЕ при формуванні композиту. Утворюється гомогенна структура композиту зі зменшенням кількості пустот і формуванням більш рівномірного розподілу фрагментів наповнювача в матричному полімері. Фрагменти ВВ, контактуючи з активованими частинками ПТФЕ, формують первинні адгезійні зв'язки, зменшуючи дефектність композиції та ймовірність виникнення дефектів при формуванні композиту.

Вихідна структура полімеру з протяжними ламелярними утвореннями дробиться фрагментами ВВ на більш дрібні ділянки. У матриці з'являються ділянки полімеру зі структурою, що не характерна для ПТФЕ, які можуть бути ідентифіковані як сильно дефектні сфероліти неправильної форми.

Композити з фрагментами ВВ, створені на основі такої активованої

матриці, мають більш високі триботехнічні показники (табл. 4.2), ніж з неактивованої матрицею.

Таблиця 4.2 – Вплив механічної активації матриці на властивості ПТФЕ-композитів з фрагментами ВВ

Склад композиту ПТФЕ : ВВ (мас. %)	Густина ρ , кг/м ³	Міцність при розриві σ_{pp} , МПа	Відносне подовження δ , %	Інтенсивність зношування $I \cdot 10^{-6}$, мм ³ /Н·м
90 : 10	2010/2020*	17,5/17,9*	90/98*	25-60/21-51*
85 : 15	1980/1990*	18,3/19,1*	105/115*	20-50/17-42*
80 : 20	1960/1980*	20,4/22,1*	120/145*	19-45/16-38*
75 : 25	1950/1960*	16,9/18,4*	115/125*	18-40/15-34*

Примітка: * – в чисельнику дані для вихідної матриці, а в знаменнику – після механічної активації

Оптимальна концентрація фрагментів ВВ у композиті складає 20 мас. %, що відповідає утворенню більш однорідної структури композита і високих фізико-механічних та триботехнічних властивостей.

Використання механоактивованої матриці сприяє підвищенню властивостей ПТФЕ-композитів з фрагментами ВВ: міцності при розриві – на (2,3–8,9) %, відносного подовження – на (8,7–20,8) %, зносостійкості – на (15–16) % порівняно з композитами на основі неактивованого ПТФЕ.

Аналіз мікроструктури поверхні тертя композитів (рис. 4.4) підтверджує, що в результаті збільшення адгезійного зв'язку «активована матриця ПТФЕ – фрагменти ВВ» процес зношування менш інтенсивний, ніж у композиті з неактивованою матрицею.

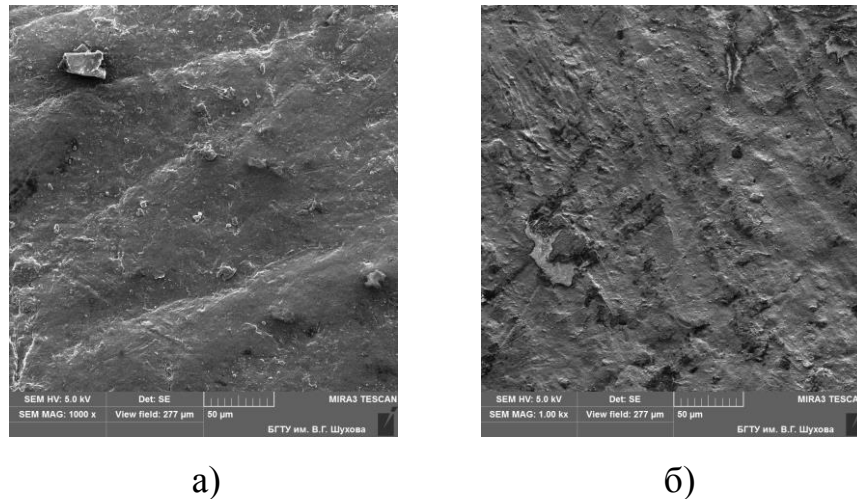


Рисунок 4.4 – Мікроструктура поверхні тертя вуглецевоволокнистих ПТФЕ-композитів з неактивованою (а) та активованою (б) матрицею, x1000

Встановлено, що в разі зношування композиту з неактивованим ПТФЕ (рис. 4.4, а) сліди зношування глибші, спостерігаються борозни знеміцнення матеріалу, які відсутні в композиті з активованим ПТФЕ (рис. 4.4, б), що сприяє зростанню зносостійкості.

Одержаний за розробленою технологією композитний матеріал [66] за рівнем показників властивостей на 15-45 % вищий, ніж у аналога (Флубон), що серійно випускається за ТУ 6-05-041-937-86. Виготовлені з розробленого композиту на основі ПТФЕ ущільнюючі елементи насосу ЦНВ-200/50 забезпечили підвищення міжремонтного ресурсу в 1,5-2,0 разів.

Результати електронної мікроскопії свідчать, що при використанні БВ механічна активація ПТФЕ також сприяє підвищенню адгезійної взаємодії інгредієнтів композиції, створюючи на поверхні БВ прошарок з ПТФЕ (рис. 4.5, а). Візуально видно, що товщина утвореного прошарку ПТФЕ на поверхні БВ менша, ніж при використанні ВВ, що підтверджується значеннями експлуатаційних властивостей композитів на основі активованого ПТФЕ з БВ (табл. 4.3).

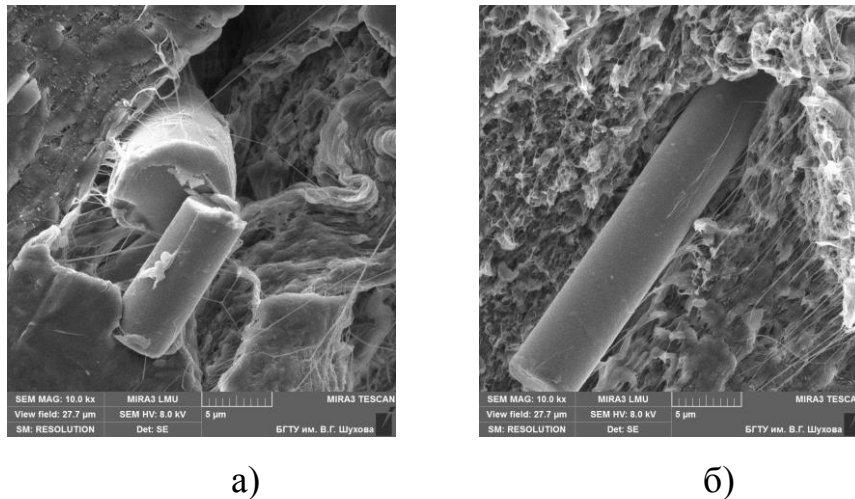


Рисунок 4.5 – Мікроструктура ПТФЕ-композиту з БВ з активованою (а) і неактивованої (б) матрицею, $\times 10000$

Таблиця 4.3 – Вплив механічної активації матриці на властивості ПТФЕ-композитів з БВ

Склад композиту ПТФЕ : БВ (мас. %)	Густина ρ , кг/м^3	Міцність при розриві σ_{pp} , МПа	Відносне подовження δ , %	Інтенсивність зношування $I \cdot 10^{-6}$, $\text{мм}^3/\text{Н} \cdot \text{м}$
90 : 10	2251/2262*	18,7/19,3*	167/168*	25-60/22-53*
85 : 15	2277/2285*	16,8/17,2*	136/136*	27-65/24-58*
80 : 20	2284/2293*	16,2/16,9*	123/125*	30-70/28-67*
75 : 25	2291/2301*	15,8/16,1*	95/96*	35-75/32-77*

Примітка: * – в чисельнику дані для вихідної матриці, а в знаменнику – після механічної активації

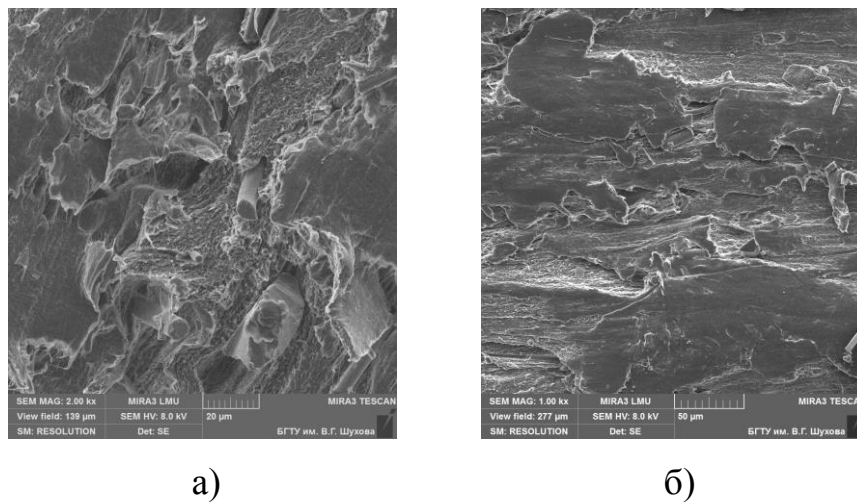
Оптимальний комплекс властивостей композиту досягається при вмісті 10 мас. % БВ. Механічна активація матричного ПТФЕ при цьому сприяє зростанню міцності при розриві на (1,9-4,3) %, що в 2 рази менше, ніж у ПТФЕ-композиті з БВ. Показник відносного подовження залишається практично сталим, що обумовлено малим поперечним перерізом використовуваного БВ.

Невисокі показники механічних властивостей ПТФЕ-композиту з

наповненням більше вказаної концентрації пояснюються розпушуванням об'єму композиту при великих об'ємах наповнення.

По зносостійкості та міцності при розриві композит на основі активованого ПТФЕ з вмістом БВ 15 мас. % може замінити композит, який містить неактивованій ПТФЕ та БВ 20 мас. %. З чого випливає, що використання механічної активації ПТФЕ рівносильно підвищенню концентрації наповнювача в композиті.

Структура поверхні тертя ПТФЕ-композиту з БВ з активованою матрицею відрізняється від композиту з неактивованим ПТФЕ: на поверхні відсутні вихідні БВ. Під дією навантажень у процесі тертя БВ руйнуються, трансформуються по формі та розмірам, виходячи на поверхню (рис. 4.6, а), чого не спостерігається у випадку активованої матриці (рис. 4.6., б).



а)

б)

Рисунок 4.6 – Мікроструктура поверхні тертя базальтоволоконистих ПТФЕ-композитів з неактивованою (а) та активованою (б) матрицею, x1000

Порівнюючи результати досліджень ПТФЕ-композитів з ВВ та БВ, можна зробити висновок про більшу ефективність використання перших, що підтверджується як даними електронної мікроскопії, так і рівнем експлуатаційних характеристик.

Результати дослідження впливу концентрації коксу в активованому ПТФЕ на властивості композиту представлені в табл. 4.4.

Таблиця 4.4 – Вплив механічної активації матриці на властивості ПТФЕ-композитів з коксом

Склад композиту ПТФЕ : кокс (мас. %)	Густина ρ , кг/м ³	Міцність при розриві σ_{pp} , МПа	Відносне подовження δ , %	Інтенсивність зношування $I \cdot 10^{-6}$, мм ³ /Н·м
95 : 5	2130/2145*	18,9/19,5*	145/150*	65-70/62-64*
90 : 10	2115/2125*	17,6/18,1*	132/142*	62-65/59-61*
85 : 15	2105/2115*	16,9/17,7*	115/118*	55-58/52-55*
80 : 20	2090/2100*	16,0/17,2*	100/110*	45-50/35-45*

Примітка: * – в чисельнику дані для вихідної матриці, а в знаменнику – після механічної активації

Оптимальна його концентрація в композиті складає 20 мас. %. При цьому досягається максимум значення зносостійкості при необхідному рівні механічних властивостей.

Використання механічно активованої матриці сприяє підвищенню властивостей ПТФЕ-композитів з коксом: міцності при розриві – на (2,8–7,5) %, відносного подовження – на (2,6–10) %, зносостійкості – на (10–12) % порівняно з композитами на основі неактивованого ПТФЕ.

Електронно-мікроскопічні дослідження підтвердили, що введення коксу в межах 20 мас. % сприяє утворенню дефектної сферолітної структури ПТФЕ-композитів (рис. 4.7). Разом з ламелярними структурами, притаманними ненаповненому ПТФЕ, ідентифікуються сферичні частинки коксу, що виступають ШЗК, від яких іде ріст сферолітних утворень в полімері.

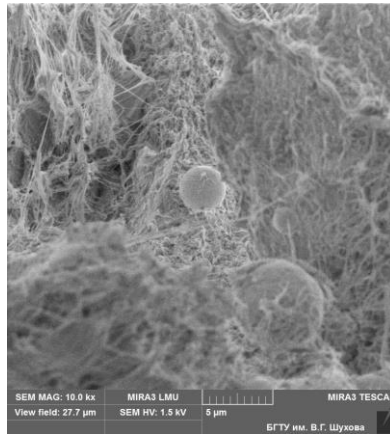


Рисунок 4.7 – Мікроструктура ПТФЕ-композиту з коксом (вміст 20 мас. %), x10000

Встановлено, що зі збільшенням вмісту графіту до 15 мас. % механічні властивості композиції різко знижуються: міцність при розриві – на 63,5 %, відносне подовження – на 69 %, а зносостійкість лінійно зростає з 56 до $47 \cdot 10^{-6}$ мм³/Н·м. Подальше збільшення концентрації графіту до 20 мас. % призводить до зниження механічних властивостей майже в 2 рази, інтенсивності зношування – на 30 %. Тому для досягнення оптимальних експлуатаційних властивостей ПТФЕ-композиту концентрація графіту не повинна перевищувати 10 мас. % (табл. 4.7).

Таблиця 4.7 – Вплив механічної активації матриці на властивості ПТФЕ-композитів з графітом

Склад композиту ПТФЕ : графіт (мас. %)	Густина ρ , кг/м ³	Міцність при розриві σ_{pp} , МПа	Відносне подовження δ , %	Інтенсивність зношування $I \cdot 10^{-6}$, мм ³ /Н·м
95 : 5	2150/2158*	19,3/20,0*	150/160*	63-68/60-64*
90 : 10	2140/2146*	15,7/16,5*	105/118*	56-60/52-59*
85 : 15	2130/2139*	9,6/10,3*	62/69*	47-55/42-51*
80 : 20	2120/2130*	5,5/7,0*	35/45*	36-43/25-35*

Примітка: * – в чисельнику дані для вихідної матриці, а в знаменнику – після механічної активації

Механічна активація ПТФЕ призводить до підвищення фізико-механічних властивостей композитів, наповнених графітом, в середньому, на (3,6–27) %, а інтенсивність зношування зменшується на (7,5–15) %.

Таким чином, знайдені оптимальні концентрації наповнювачів різної хімічної природи, при яких досягається утворення більш однорідної структури ПТФЕ-композиту, яка забезпечує високі експлуатаційні властивості, а саме:

- при 20 мас. % наповненні ПТФЕ фрагментами ВВ міцність при розриві композиту складає 22,1 МПа, відносне подовження – 145 %, інтенсивність зношування – $(16–38) \cdot 10^{-6} \text{ мм}^3/\text{Н} \cdot \text{м}$;

- 10 мас. % вміст БВ у композиті забезпечує отримання наступних значень експлуатаційних показників: міцність при розриві – 19,3 МПа, відносне подовження – 168 %, інтенсивність зношування – $(22–53) \cdot 10^{-6} \text{ мм}^3/\text{Н} \cdot \text{м}$;

- при вмісті 20 мас. % коксу досягається максимум значення зносостійкості при необхідному рівні механічних властивостей: міцність при розриві – 17,2 МПа, відносне подовження – 110 %, інтенсивність зношування – $(35–45) \cdot 10^{-6} \text{ мм}^3/\text{Н} \cdot \text{м}$;

- 5–10 мас. % графіту прийнято як критичну концентрацію в проведеній серії дослідів, при якій досягається оптимум значень експлуатаційних властивостей композиту: міцність при розриві – (16,5–20,0) МПа, відносне подовження – (118–160) %, інтенсивність зношування – $(52–64) \cdot 10^{-6} \text{ мм}^3/\text{Н} \cdot \text{м}$.

Проведений етап досліджень показав ефективність використання механічно активованого ПТФЕ в якості матриці як технологічного методу підвищення адгезійної взаємодії між інгредієнтами композиту.

4.3 Вплив механічної активації наповнювачів різної хімічної природи на властивості ПТФЕ-композитів

Механічна активація наповнювачів проводилася у високообертovому млині МРП-1М за такими режимами:

- для волокнистих наповнювачів – при числі обертів $n=7000 \text{ хв}^{-1}$ протягом 9 хв.;
- для дисперсних наповнювачів – при числі обертів $n=7000 \text{ хв}^{-1}$ протягом 5 хв.

Змішування інгредієнтів композицій проводили за наступною технологічною схемою:

- механічна активація матричного ПТФЕ в дробарці МРП-1М ($n = 9000 \text{ хв}^{-1}$, $\tau = 5 \text{ хв.}$);
- механічна активація наповнювача за вибраним режимом;
- введення активованого ПТФЕ до активованого наповнювача (1:1 по масі) і спільне змішування ($n = 7000 \text{ хв}^{-1}$, $\tau = 5 \text{ хв.}$);
- введення решти рецептурної кількості активованого ПТФЕ і спільне змішування ($n = 7000 \text{ хв}^{-1}$, $\tau = 5 \text{ хв.}$).

У процесі енергетичного впливу на складові композиції відбувається зростання вільної поверхневої енергії, диспергування та зміна їх форми. Механічне навантажування призводить до виникнення метастабільних станів поверхневих шарів. Всі ці явища ймовірно викликають появу на поверхні частинок наповнювачів некомпенсованих валентностей, сприяючих їх взаємодії з матрицею, ініціюванню реакції полімеризації мономерів або утворенню хімічного зв'язку з полімерними радикалами. Одночасно з процесами активації наповнювачів проходить механохімічне руйнування макромолекул ПТФЕ з утворенням радикальних осколків. Наявність, з одного боку, активної поверхні частинок наповнювачів, а з іншого – вільного радикала макромолекули полімеру може ініціювати реакцію прищеплення полімеру до поверхні наповнювача. І хоча такі реакції з утворенням хімічних

зв'язків між полімером і поверхнею наповнювача проходять лише на активних центрах та мають ймовірний характер, однак їх вклад у створення зміцненого композиційного матеріалу досить суттєвий [41].

Методами електронної мікроскопії встановлено утворення на поверхні наповнювачів стабільного проміжного шару з ПТФЕ, який «заліковує» поверхневі дефекти наповнювачів та сприяє утворенню стабільного просторого кластеру наповнювача в об'ємі матриці композиції, що дозволяє досягати максимального армуючого ефекту і, тим самим, підвищити міцнісні характеристики композита та його зносостійкість [71-74].

Електронно-мікроскопічні дослідження фрагменту ВВ показали (рис. 4.8), що характер поверхні вуглеволокна до активації (рис. 4.8, а) суттєво відрізняється від характеру поверхні елемента активованого волокна (рис. 4.8, б): структура волокна стає більш розпушеною, його площа збільшується, а це сприяє більш активній взаємодії між ПТФЕ і ВВ та підвищенню їх взаємної адгезії.

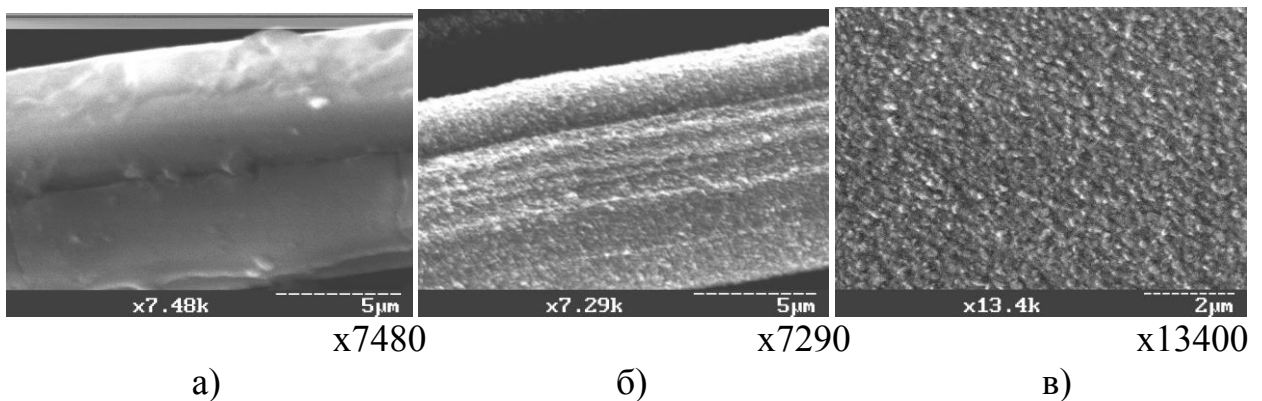


Рисунок 4.8 – Мікроструктура поверхні фрагменту ВВ до (а) та після (б, в) механічної активації (режим $n = 7000 \text{ хв}^{-1}$, $\tau = 9 \text{ хв.}$)

Ймовірно, це пов'язано з тим, що структура фрагментів ВВ має фібрилярну будову. Фібрили складаються зі стрічкоподібних графітоподібних шарів конденсованого вуглецю. Ці шари розділені між собою довгими (20–30 нм) і вузькими шпаринами (діаметр 1,5–2 нм), орієнтація яких співпадає з орієнтацією самих фібрил. Загальний обсяг

шпарин у ВВ складає від 5 до 30 %. Механічна активація фрагментів ВВ призводить до вибухового збурення цих шпарин і появи на поверхні волокна «зораного» рельєфу (рис. 4.8, в) [71]. Це повинно сприяти взаємодії в міжфазних шарах поверхонь частинок ПТФЕ зі структурно-активною поверхнею механоактивованого ВВ, завдяки чому реалізується максимально можливе число контактів сегментів ланцюгів полімеру з волокном (рис. 4.9, а).

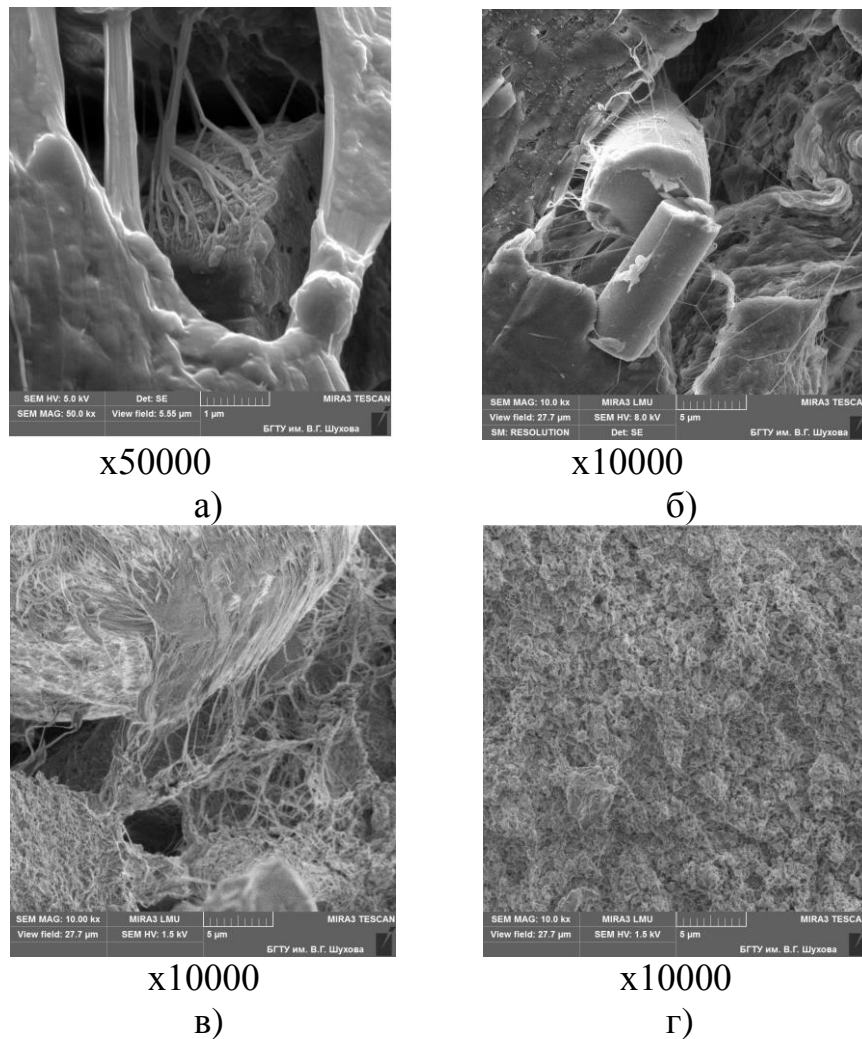


Рисунок 4.9 – Мікроструктура композиту на основі активованого ПТФЕ, наповненого: а) активованими фрагментами ВВ, б) активованим ВВ, в) – коксом, г) графітом

Ймовірним механізмом дії впливу механоактивованих ВВ на полімер є підвищення густини структури внаслідок формування міжфазних шарів з особливим укладанням макромолекул ПТФЕ на межі розділу «полімерна

матриця – БВ» (рис. 4.9, б).

У ПТФЕ-композиті, наповненого коксом, візуально спостерігається щільний прошарок полімеру на поверхні сферичної частинки наповнювача (рис. 4.9, в). Так як розміри частинки наповнювача візуально більше у порівнянні з діаметром ядра утворених сферолітів, вони можуть бути їх центрами – на зародкоутворення впливає тільки активована поверхня коксу.

Встановлено, що частинки високодисперсного активованого графіту стають центрами сферолітів, а також розташовуються по межах їх розділу (рис. 4.9, г). Спостерігається також деяке розпушування структури ПТФЕ-композиту, що, очевидно, пов'язано з недостатньою якістю змішування вихідних інгредієнтів.

Синергетичний ефект від застосування механічної активації як матричного ПТФЕ, так і наповнювачів перед їх змішуванням виявився у підвищенні показників експлуатаційних характеристик отриманих композитів, що опосередковано свідчить про підвищення адгезійної взаємодії «полімер – наповнювач» (табл. 4.8).

Таблиця 4.8 – Властивості композитів на основі активованих ПТФЕ та наповнювачів

Склад композиту (мас. %)	Густина ρ , кг/м ³	Міцність при розриві σ_{pp} , МПа	Відносне подовження δ , %	Інтенсивність зношування $I \cdot 10^{-6}$, мм ³ /Н·м
80 ПТФЕ + 20 БВ	1980/1990*	22,1/24,2*	145/154*	16-38/3,5-6,5*
80 ПТФЕ + 10 БВ	2262/2270*	19,3/19,9*	168/170*	22-53/12-16*
80 ПТФЕ + 20 кокс	2100/2110*	17,2/18,6*	110/115*	35-45/26-30*
80 ПТФЕ + 10 графіт	2146/2153*	16,5/17,6*	118/1345*	52-59/41-47*

Примітка: * – в чисельнику дані для вихідних наповнювачів, а в знаменнику – після механічної активації

Аналіз отриманих результатів показав, що механічна активація як матриці, так і наповнювача сприяє значному підвищенню показників ПТФЕ-композитів, а саме:

– при наповненні 20 мас. % ВВ міцність при розриві зростає на 9,5 % і 18,6 %, відносне подовження – на 6,2 % і 28 %, зносостійкість збільшується в 4,6-5,8 рази і в 5,4-6,9 рази у порівнянні з неактивованим ВВ та неактивованим ПТФЕ відповідно;

– у композиті з 10 мас. % БВ міцність при розриві зростає на 3,1 % і 6,4 %, відносне подовження – на 1,2 % і 1,8 %, зносостійкість збільшується в 1,8-3,3 рази і в 2,1-3,75 рази у порівнянні з неактивованим БВ та неактивованим ПТФЕ відповідно;

– при наповненні 20 мас. % коксу міцність при розриві зростає на 8,1 % і 16,3 %, відносне подовження – на 4,5 % і 15 %, зносостійкість збільшується в 1,3-1,5 рази і в 1,7 рази у порівнянні з неактивованим коксом та неактивованим ПТФЕ відповідно;

– при наповненні 10 мас. % графіту міцність при розриві зростає на 6,7 % і 12,1 %, відносне подовження – на 13,6 % і 27,6 %, зносостійкість збільшується в 1,3 рази і в 1,3-1,4 рази у порівнянні з неактивованим графітом та неактивованим ПТФЕ відповідно.

Виявлено більшу ефективність використання ВВ в якості основного волокнистого наповнювача порівняно з БВ: візуально спостерігається міцніший прошарок полімеру на поверхні ВВ (рис. 4.9, а, б). При цьому зносостійкість ПТФЕ-композиту, наповненого ВВ, в 2,5–3,4 рази вище порівняно з БВ (табл. 4.8). Тому у подальших дослідях БВ буде використовуватися як других наповнювач у композитній системі «ПТФЕ–ВВ».

Отримані дані дозволяють зробити загальний висновок, що механічна активація як матриці, так і наповнювача є перспективним методом підвищення фізико-механічних та триботехнічних властивостей композитів на основі ПТФЕ.

4.4 Механічне легування матричного ПТФЕ та ПТФЕ-композитів

Встановлено, що введення легуючої домішки «Форум» в невеликих кількостях (1–5 мас. %) до складу ПТФЕ призводить до формування надмолекулярної сферолітної структури з підвищеною густиною матеріалу (рис. 4.10).

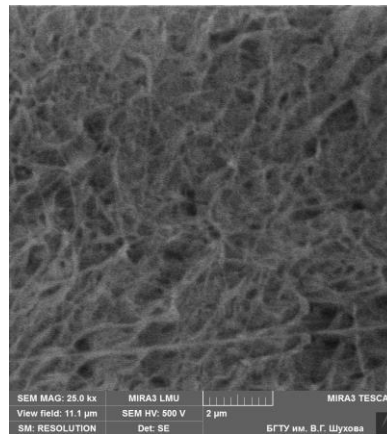


Рисунок 4.10 – Мікроструктура ПТФЕ-композиту з домішкою «Форум» (1 мас. %), x25000

Наявність внутрішньомолекулярних подвійних зв'язків, бічних гілок, кінцевих груп різного складу в «Форумі» призводить до підвищеної активності при взаємодії з ПТФЕ та утворенні перенесеного шару при фрикційному контакті. Це, в свою чергу, призводить до поліпшення зносостійкості композиту та підвищення міцності в результаті зменшення дефектності міжфазної межі в полімерному композиті (табл. 4.9) [75, 76].

Встановлено, що зі збільшенням вмісту «Форум» з 1 до 5 мас. % міцність при розриві знижується на 22,6 %, а знос зростає на 23,0 %. Оптимальним є наповнення ПТФЕ 1 мас. % «Форум», що забезпечує максимум міцносних та зносостійких параметрів.

Таблиця 4.9 – Залежність властивостей легованого ПТФЕ від вмісту домішки «Форум»

Склад композиції ПТФЕ : «Форум» (мас. %)	Міцність при розриві σ_{pp} , Мпа	Знос, мг/год.
99 : 1	20,6	65-70
98 : 2	19,1	68-72
97 : 3	18,5	70-75
96 : 4	17,8	73-78
95 : 5	16,8	80-85

Проблема забезпечення міцного міжфазного контакту між матрицею і наповнювачем в композитах на основі ПТФЕ вирішується різними способами. В результаті використання попередньої обробки наповнювача підвищується термодинамічна сумісність матриці і волокон, активність дискретних волокон в процесах взаємодії з полімерної фазою композиту.

Компенсувати різницю в термодинамічних характеристиках ПТФЕ і ВВ можна також, використовуючи ПТФЕ, легований домішками «Форум».

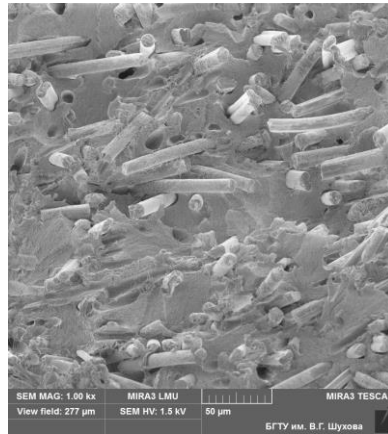
Композицію для дослідження отримували за наступною технологічною схемою змішування інгредієнтів:

– введення легованого ПТФЕ до ВВ (1:1 по масі) і спільне змішування ($n = 7000 \text{ хв}^{-1}$, $\tau = 5 \text{ хв.}$);

– введення решти рецептурної кількості легованого ПТФЕ до суміші і спільне змішування ($n = 7000 \text{ хв}^{-1}$, $\tau = 5 \text{ хв.}$).

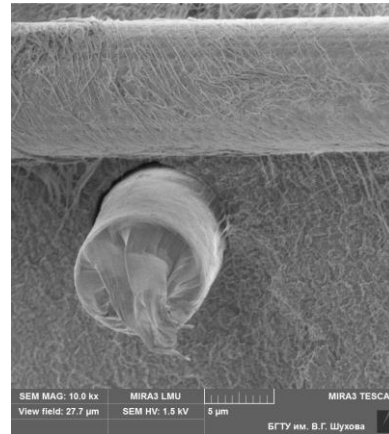
Дані електронної скануючої мікроскопії (рис. 4.11) свідчать про те, що в процесі змішування інгредієнтів композиції не відбувається втрата контакту між частинками «Форум» і фрагментами ВВ, формується специфічна структура, в якій кластерні утворення легованого ПТФЕ локалізуються в об'ємі агрегатів з фрагментів ВВ, забезпечуючи їх зв'язування (рис. 4.11, а). При цьому наявність у складі «Форум» олігомерної фракції сприяє адгезійному закріпленню кластерних частинок на поверхні

поодиноких фрагментів ВВ і утворення міцних шарів з товщиною не більше 0,1 мкм (рисунок 4.11, б) [77-79].



x1000

а)



x10000

б)

Рисунок 4.11 – Мікроструктура вуглецевоволокнистого композиту на основі легованого ПТФЕ

Частинки «Форум» розподіляються по поверхні ВВ однорідно, що забезпечує підвищення їх активності в процесах взаємодії з легованим ПТФЕ при формуванні композиту. Внаслідок цього зменшується ймовірність утворення дефектної структури при формуванні заготовки.

Введення до складу композиції домішки «Форум» сприяє гомогенізації структури заготовки зі зменшенням кількості пустот і формуванням більш рівномірного розподілу фрагментів ВВ в матричному полімері, що проявляється в підвищенні сумісності вихідних компонентів та, як наслідок, зносостійкості в 3,3 рази. При цьому міцність при розриві знизилась на 30 %, відносне подовження – на 14 % (табл. 4.10).

Підвищення зносостійкості композиту можна пояснити тим, що частинки «Форум» виступають як інгібітори зносу при контакті з матеріалом контртіла. Розташовуючись у нерівностях поверхні контртіла, вони утворюють плівку перенесення, завдяки якій зменшується знос під час тертя.

Таблиця 4.10 – Властивості композитів на основі легованого ПТФЕ

Склад композиції (мас. %)	Густина ρ , кг/м ³	Міцність при розриві σ_{pp} , МПа	Відносне подовження δ , %	Інтенсивність зношування $I \cdot 10^{-6}$, мм ³ /Н·м
80 ПТФЕ + 19 ВВ + 1 «Форум»	2030	18,5	135	1,05
80 ПТФЕ + 20 ВВ	1990	24,2	154	3,50

Зниження міцносних характеристик композиту ймовірно пов'язано зі збільшенням дефектності заготовки при змішуванні вихідних компонентів.

Таким чином, завдяки підвищеній міцності та зносостійкості легований ПТФЕ може використовуватись для деталей вузлів тертя енергетичного, хімічного та спеціального обладнання чи як матричний полімер для виготовлення композицій з високими фізико-механічними властивостями.

4.5 ПКМ з бінарними наповнювачами

Комбінування різних видів наповнювачів в ПКМ у відповідних пропорціях дозволяє надавати цим матеріалам характеристики, що відрізняють їх від композитів, модифікованих лише одним видом наповнювача. Взаємодія в складі композитів різних наповнювачів з полімером та одного з одним призводить до появи нових властивостей матеріалу, які неможливо було б отримати введенням якогось одного інгредієнта.

Волокнисті наповнювачі знижують дальнюдію зародження тріщини в об'ємі композиту, а дисперсні – підвищують енергетичний поріг утворення тріщини (руйнування). Тому при створенні ПКМ на основі ПТФЕ, що містять волокнисті і дисперсні наповнювачі, слід дотримуватися співвідношення, при якому вміст дисперсного модифікатора буде не більше, а волокнистого – не

менше 10 мас. %.

На механізми структурування композитів на основі ПТФЕ на різних рівнях впливає енергетичний стан поверхні частинок наповнювача. Розташовуючись у просторі матричного полімеру, наповнювач здатний виявляти функції структуроутворюючого компонента, що змінює розміри і число НМС, які формують кристалічну фазу матеріалу. Змінюючи енергетичні параметри частинок наповнювача, використовуючи механохімічний вплив, можливо управляти кінетикою процесів структурування граничних шарів, що визначають параметри деформаційно-міцнісних і триботехнічних характеристик композитів на основі ПТФЕ.

Змішування інгредієнтів композиції здійснювали за наступною технологічною схемою:

- механічна активація матричного ПТФЕ у високообертovому млині МРП-1М ($n = 9000 \text{ хв}^{-1}$, $\tau = 5 \text{ хв.}$);
- механічна активація волокнистого наповнювача у високообертovому млині МРП-1М ($n = 7000 \text{ хв}^{-1}$, $\tau = 9 \text{ хв.}$);
- механічна активація дисперсного наповнювача у високообертovому млині МРП-1М ($n = 7000 \text{ хв}^{-1}$, $\tau = 5 \text{ хв.}$);
- введення активованого ПТФЕ до активованого волокнистого наповнювача (1:1 по масі) і спільне змішування ($n = 7000 \text{ хв}^{-1}$, $\tau = 5 \text{ хв.}$);
- введення активованого ПТФЕ до активованого дисперсного наповнювача (1:1 по масі) і спільне змішування ($n = 7000 \text{ хв}^{-1}$, $\tau = 5 \text{ хв.}$);
- введення решти рецептурної кількості активованого ПТФЕ до суміші з п. 4 і п. 5 та їх спільне змішування (1:4 по масі) ($n = 7000 \text{ хв}^{-1}$, $\tau = 5 \text{ хв.}$).

Матеріал для порівняння (№ 14) отримували за технологією з п. 4.3.

Синергетичний ефект від застосування механічної активації матриці, наповнювачів, їх змішування за двостадійним режимом, а також використання бінарного наповнювача різної природи знайшов відображення у підвищенні показників експлуатаційних властивостей розроблених ПТФЕ-

КОМПОЗИТІВ (табл. 4.11) [80, 81].

Таблиця 4.11 – Фізико-механічні та триботехнічні властивості розроблених ПТФЕ-матеріалів

№ зразка	Склад композиту (мас. %)	Густина ρ , кг/м ³	Міцність при розриві σ_{pp} , МПа	Відносне подовження δ , %	Інтенсивність зношування $\Gamma \cdot 10^{-6}$, мм ³ /Н·м	Коефіцієнт тертя
1	80 ПТФЕ + 5 ВВ + 15 БВ	2279	19,7	85	2,10	0,29
2	80 ПТФЕ + 10 ВВ + 10 БВ	2269	20,0	100	1,35	0,25
3	80 ПТФЕ + 15 ВВ + 5 БВ	2149	17,4	95	1,30	0,25
4	75 ПТФЕ + 20 ВВ + 5 БВ	2135	16,7	90	1,20	0,25
8	80 ПТФЕ + 15 ВВ + 5 кокс	2104	15,2	95	1,25	0,26
9	80 ПТФЕ + 10 ВВ + 10 кокс	2053	21,3	110	1,45	0,27
10	80 ПТФЕ + 5 ВВ + 15 кокс	2144	19,1	116	1,20	0,26
11	80 ПТФЕ + 15 ВВ + 5 графіт	1706	17,3	75	1,20	0,26
12	80 ПТФЕ + 10 ВВ + 10 графіт	1928	9,7	45	5,08	0,28
13	80 ПТФЕ + 5 ВВ + 15 графіт	1944	6,7	30	9,18	0,29
14	80 ПТФЕ + 20 ВВ (контроль)	1,97	24,2	154	3,5-6,5	0,26

Встановлено, що найкращі експлуатаційні показники спостерігаються при наступних концентраціях інгредієнтів (мас. %): 1) по 10 ВВ і 10 БВ; 2) 5 ВВ і 15 коксу; 3) 15 ВВ і 5 графіту.

Вплив наповнювачів різної хімічної природи на процеси тертя та зношування ПТФЕ-композитів оцінювався по зміні температури поверхні тертя системи «ПТФЕ-композит – контртіло» в залежності від їх

концентрації та тривалості випробування на знос.

Випробування проводили при критичних режимах тертя без охолодження задля встановлення максимальної працездатності розроблених композитів (рис. 4.12).

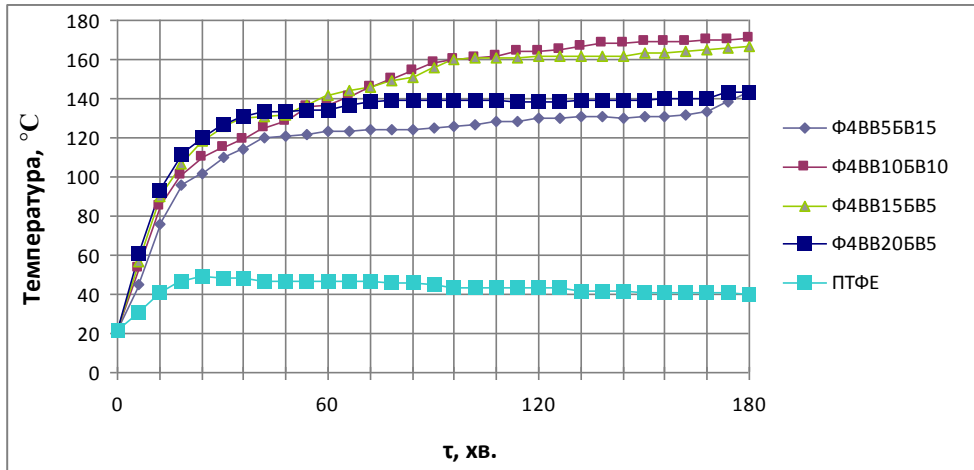
Показано, що активований ненаповнений ПТФЕ зношується рівномірно у всьому часовому інтервалі у відносно невисокому температурному інтервалі (40–50 °С).

Інша картина спостерігається при терті наповненого ПТФЕ: у ПТФЕ-композитів з комбінованим волокнистим наповнювачем (рис. 4.14, а) процес припрацювання завершується протягом 30–60 хв., після чого трибосистема переходить у рівноважний стан зі стабільним значенням температури (120 – 170 °С). Лінійної залежності від вмісту волокна на температурний діапазон в процесі випробування не простежується. Найменше значення інтенсивності зношування зафіксовано при вмісті 20 мас. % ВВ та 5 мас. % БВ в діапазоні середніх температур (130 – 140 °С).

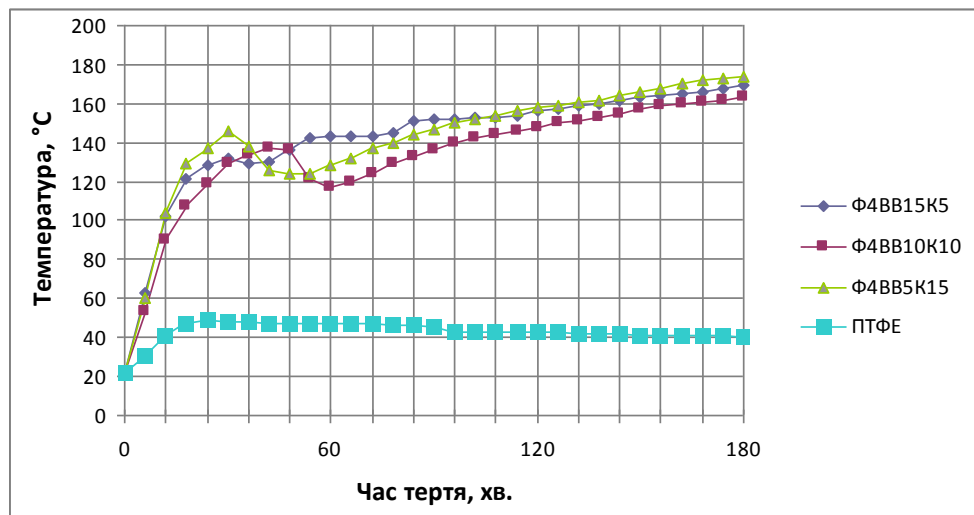
У ПТФЕ-композитів, наповнених ВВ та коксом, процес припрацювання завершується протягом 30 – 90 хв. З підвищенням температури в зоні тертя (від 130 до 160 °С) інтенсивності зношування ПТФЕ-композитів знижується на 16 % (рис. 4.14, б).

Збільшення концентрації графіту (рис. 4.14, в) супроводжується лінійним підвищенням (від 140 до 180 °С) температури в зоні тертя та інтенсивності зношування ПТФЕ-композитів в 7,65 разів.

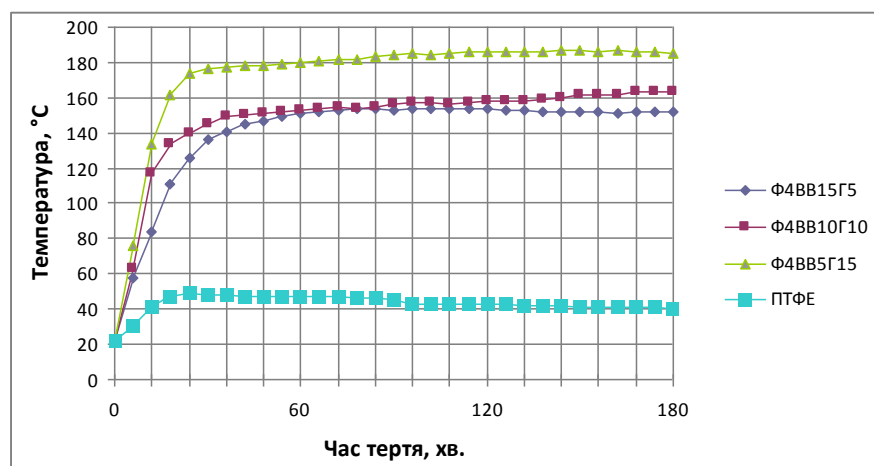
Отже, температура при зношуванні ПТФЕ-композитів відіграє подвійну роль. З одного боку, з її підвищенням в зоні тертя зростає енергія теплових флуктуацій, що повинно сприяти збільшенню інтенсивності зношування. З іншого боку, ріст температури послаблює вплив навантаження на енергетичний бар'єр терморуйнування, тим самим збільшуючи його. Так як в цілому інтенсивність зношування зменшується з підвищенням температури, то очевидно, що другий механізм впливу температури на знос ПТФЕ-композитів переважає.



а)



б)



в)

Рисунок 4.12 – Залежність температури поверхні тертя системи «ПТФЕ-композит – контртіло» від тривалості випробування на знос в залежності від виду і концентрації наповнювачів

Зниження коефіцієнта тертя пов'язане, з одного боку, зі зменшенням сил зчеплення поверхонь, що контактують, при підвищенні температури; а з іншого боку – з впливом температури на реологічні властивості плівки ПТФЕ, яка присутня на поверхні контртіла у процесі тертя.

Важливе значення при використанні композитів на основі ПТФЕ в ущільнюючих вузлах має знос контртіла. У випадку ущільнюючих елементів компресорів – це поверхня циліндра поршневої групи та поверхня штока сальникового ущільнення.

Проведене дослідження впливу виду та концентрації наповнювача ПТФЕ-композиту на шорсткість контртіла показало, що за показником шорсткості контртіла зі сталі 45 ($R_a = 0,72$ мкм), викликаного контактною взаємодією розроблених композитів, вони розташовуються в межах допустимої розбіжності (табл. 4.12).

Таблиця 4.12 – Вплив виду та концентрації наповнювача ПТФЕ-композиту на шорсткість контртіла

Склад композиту (мас. %)	Значення показника R_a , мкм			
	R_{a1}	R_{a2}	R_{a3}	$R_{a_{ср.}}$
80 ПТФЕ + 5 ВВ + 15 БВ	2,15	2,40	1,10	1,88
80 ПТФЕ + 10 ВВ + 10 БВ	1,20	1,30	1,60	1,37
80 ПТФЕ + 15 ВВ + 5 БВ	2,00	1,70	1,80	1,83
75 ПТФЕ + 20 ВВ + 5 БВ	1,00	1,45	1,30	1,25
80 ПТФЕ + 15 ВВ + 5 кокс	1,50	1,60	1,20	1,43
80 ПТФЕ + 10 ВВ + 10 кокс	1,80	1,55	1,60	1,65
80 ПТФЕ + 5 ВВ + 15 кокс	2,80	2,50	2,60	2,63
80 ПТФЕ + 15 ВВ + 5 графіт	1,80	1,50	1,50	1,60
80 ПТФЕ + 10 ВВ + 10 графіт	2,30	1,80	1,80	1,97
80 ПТФЕ + 5 ВВ + 15 графіт	2,30	1,70	2,00	2,00
80 ПТФЕ + 20 ВВ (контроль)	1,40	1,00	1,00	1,13

Мінімальне значення шорсткості контртіла при терті з ПТФЕ-композитом, наповненим 20 % ВВ, складає 1,13 мкм, максимальне – при терті з ПТФЕ-композитом, наповненим 5 % ВВ і 15 % коксом, складає 2,63 мкм. Це пояснюється тим, що ВВ у процесі тертя шліфують поверхню контртіла, згладжуючи шорсткість і контртіла, і поверхню композиту, тим самим підвищуючи зносостійкість композиту, кокс виступає абразивом для контртіла.

Корелюючого зв'язку між шорсткістю контртіла та зносостійкістю композиту не виявлено. Ці показники залежать від правильно підібраної концентрації використовуваних наповнювачів.

Аналіз мікроструктур поверхонь тертя показує, що при бінарному наповненні ПТФЕ-композиту відбувається синергетичне підвищення зносостійкості внаслідок сприйняття контактних навантажень елементами ВВ, а також зниження коефіцієнта тертя й утворення плівки перенесення на контртілі за рахунок включень дисперсних наповнювачів. На руйнування такої структури потрібно значно більше енергетичних затрат, що сприяє збільшенню зносостійкості композиту в 4,1–7,6 рази порівняно з ПТФЕ, наповненим тільки ВВ та в 717 і 1333 раз з механоактивованим ненаповненим та вихідним ПТФЕ відповідно.

Таким чином, показано, що введення до складу матричного ПТФЕ ВВ, БВ, коксу і графіту може призвести до істотної зміни структури поверхонь тертя з переорієнтацією поверхневих шарів ПКМ в напрямку ковзання. Сформовані під дією сил тертя структурні утворення, що складаються з ПТФЕ і наповнювачів, локалізують зсувні деформації і захищають матеріал від зношування.

5 МАТЕМАТИЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПКМ, НАПОВНЕНИХ ВОЛОКНИСТИМИ І ДИСПЕРСНИМИ ЧАСТИНКАМИ

Інтенсивність зношування ПКМ суттєво залежить від механічних властивостей, природи, структури і розмірів частинок матриці та наповнювачів, структури матеріалу композиту, його твердості, міцності, пружності, рівня зовнішньої дії на контакт «композит – контр тіло» [82].

Ефект зміцнення полімеру наповнювачами при зношуванні спостерігається тільки для деяких полімерів і наповнювачів [83]. Дійсна структура антифрикційного композитного матеріалу є складною, має випадковий характер. Пряме обчислення властивостей композиту є складним математичним завданням, тому що невідома геометрія і фізичні властивості поверхні розділу матриці з частинками наповнювачів.

Процес виготовлення зносостійкого полікомпонентного матеріалу забезпечений незначною керованою інформацією. Тільки показників властивостей наповнювачів і матриці, їх концентрації і геометричної форми недостатньо для точного та надійного передбачення властивостей проєктованого полімерного композиту. Така мала інформативність при проєктуванні композиту з наперед заданими властивостями вимагає надійних методів теоретичних та експериментальних досліджень композитних матеріалів. До таких методів відноситься варіаційний, який веде до границь ефективних властивостей [84, 85].

Зношування композиту залежить від того, наскільки ефективно мікроструктура композитного матеріалу може чинити опір різним процесам відділення матеріалу. Головний внесок у величину зносу забезпечує послідовність пластичних деформацій і розрив у тонкому шарі поверхні. Розподіл поглинаючої активним шаром енергії зумовлює кінетику накопичення пошкоджень і руйнувань та зміну фрикційних характеристик.

Полімерний матеріал повинен мати високі стійкість до в'язкопружної та пластичної деформацій, твердість і межу текучості та, в той же час,

деформуватися пластично. Таким чином, виникає завдання розрахунків механічних характеристик трикомпонентних полімерних композитів з бінарним наповнювачем за властивостями вихідних інгредієнтів.

У багатьох роботах [82-86] основними критеріями зносостійкості при зношуванні приймаються механічні характеристики матеріалу, які визначаються експериментально.

Аналіз цих робіт свідчить, що зносостійкість полімерних композитів обумовлена його фізико-механічними, реологічними та деформаційно-міцнісними характеристиками властивостей. Тому, розробка критерію оптимізації наповненого полімеру за цими характеристиками, які би визначалися теоретично за властивостями вихідних інгредієнтів на технологічній стадії виготовлення композиту, має практичне значення, так як дозволяє скоротити високовартісні експериментальні роботи.

Пропонується використовувати в якості характеристики, що описує здатність матеріалу до зносу при терті, відношення його твердості H до модуля пружності E [85] або твердість замінюють в'язкістю [87].

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

Інший підхід, що й застосовується в даній роботі, дозволяє застосувати варіаційні принципи механіки твердого тіла та сформулювати крайові задачі у вигляді умови мінімальності певного функціонала $\Phi(\nu)$ на множині кінематично можливих переміщень ν або їх швидкостей [88, 89]. Такий підхід є відображенням фундаментального енергетичного принципу, який полягає в тому, що деякий функціонал енергетичного типу приймає мінімальне значення тільки на значеннях змінних, які представляють собою рішення крайової задачі, на відміну від значень функціоналу для інших «допустимих» значень цих змінних.

Основними структурами для досліджень визначимо трикомпонентні композитні матеріали, структуру яких складають матриця (ПТФЕ), статистично однорідно армована включеннями різноманітної геометричної форми (рис. 5.1).

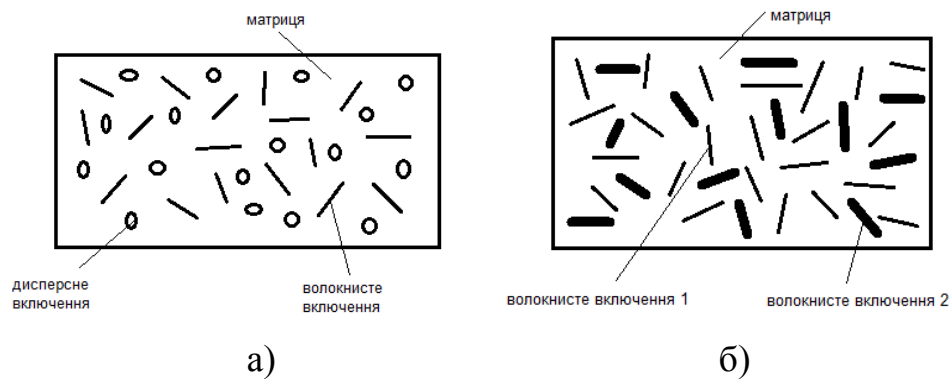


Рисунок 5.1 – Структура трикомпонентного матеріалу на основі ПТФЕ, наповненого: а) дисперсними та волокнистими включеннями; б) волокнистими включеннями двох видів

Завдання полягає в проектуванні композитних матеріалів різної структури, що поєднують необхідні властивості пружності, в'язкості, пластичності з високою зносостійкістю, що забезпечує можливість застосування цих матеріалів для виробів, які працюють у вузлах тертя.

В якості характеристики, що описує здатність композитного матеріалу до зносу, виберемо критерій узгодження пружних і пластичних властивостей:

$$T = k^*/E^*, \quad (5.1)$$

де k^* – межа пластичності композитного матеріалу,

E^* – модуль пружності.

Тоді задача проектування зносостійких матеріалів полягатиме в знаходженні таких структур композитів, при яких цей критерій досягає максимального значення. Основними змінними параметрами слугують об'ємні концентрації наповнювачів.

Розглянемо двофазний композитний матеріал випадкової структури, яку складають полімерна неперервна матриця, армована випадковим

розподілом в ній дискретних включень (рис. 5.2).

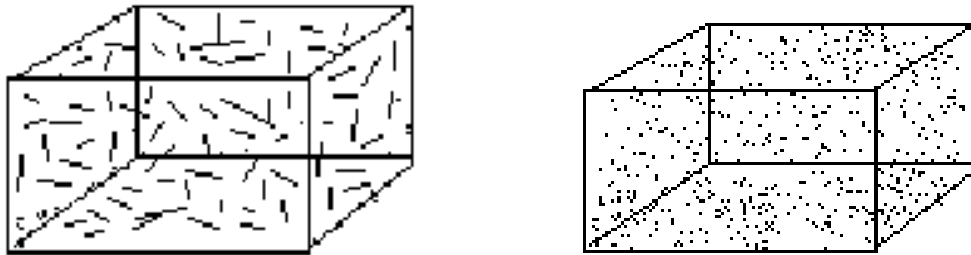


Рисунок 5.2 – Структура двокомпонентного матеріалу на основі ПТФЕ, наповненого: а) волокнами; б) дисперсним наповнювачем

Вибір в якості об'єкта дослідження двофазного матеріалу дещо спрощує (у порівнянні з трикомпонентним композитом) математичні викладки і в той же час містить всі гіпотези і вихідні передумови проведених далі досліджень.

Трикомпонентний композит в такій постановці представимо ієрархічною структурою [86]:

- перший рівень – матричний конгломерат – матриця з включеннями першого виду;
- другий рівень – структура композиту – матричний конгломерат з включеннями другого виду.

Включення моделюємо еліпсоїдами обертання з півосями a і b , що дозволяє представити різні геометричні форми – як включення у вигляді дискретних частинок сферичної форми ($a=b$), так і армування матриці короткими волокнами (співвідношення півосей a/b еліпсоїда визначає відношення довжини волокна до діаметру – $a/b \approx l/d$, де l – середня довжина волокон, d – їх діаметр).

Застосуємо гіпотезу ергодичності, згідно з якою усереднення випадкових величин за об'ємом матеріалу V збігається зі статистичним усередненням (по ансамблю реалізацій) і середні величини за об'ємом V позначимо

$$\langle (\bullet) \rangle = \frac{1}{V} \int_V (\bullet) dV \quad (5.2)$$

Геометрична структура матеріалу описується індикаторними випадковими функціями координат, які беруть значення одиниці в області включень n -го напрямку і нуля – інакше. При цьому:

$$\langle \chi_n \rangle = \frac{1}{V} \int_V \chi_n dV = \frac{1}{V} \int_{V_n} dV = \frac{V_n}{V} = c_n, \quad (5.3)$$

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

Випадкові поля напружень, деформацій, переміщень та індикаторних функцій представимо у вигляді суми математичних очікувань і флуктуацій:

$$\sigma_{ij} = \langle \sigma_{ij} \rangle + \sigma'_{ij}, \quad e_{ij} = \langle e_{ij} \rangle + e'_{ij}, \quad u_i = \langle u_i \rangle + u'_i, \quad \chi_n = \langle \chi_n \rangle + \chi'_n \quad (5.4)$$

В рамках єдиного варіаційного підходу досліджено деформації композитного матеріалу у відношенні пружності і в'язко-пластичності, вивчено макроскопічні властивості та на підставі прийнятого критерію зносостійкості визначено структуру матеріалу.

Будемо вважати обидві фази (матриця і включення) в композитному матеріалі ізотропними, міцно з'єднаними по межі розділу (безперервність переміщень при переході через межу розділу) і представимо пружну енергію деформації, віднесену до об'єму V як

$$\langle W \rangle = \frac{1}{V} \left(\int_{V-V_1} W_1 dV + \sum_n \int_{V_n} W_2 dV \right), \quad (5.5)$$

$$\text{де } W_1 = \mu e_{ij} e_{ij} + \frac{1}{2} \lambda_{II}^2, \quad W_2 = \mu_1 e_{ij} e_{ij} + \frac{1}{2} \lambda_{1II}^2.$$

Перейдемо до прийнятих вище позначень середніх і введемо обмеження на поле кінематичних можливих деформацій, виконавши в функціоналі наступне припущення $\langle e_{ij} e_{ij} \rangle_n \approx \langle e_{ij} \rangle_n \langle e_{ij} \rangle_n$, та отримаємо

$$\langle W \rangle = \mu \langle e_{ij} e_{ij} \rangle + \frac{1}{2} \lambda \langle e_{II}^2 \rangle + \sum_n (\bar{\mu}_1 c_n \langle e_{ij} \rangle_n \langle e_{ij} \rangle_n + \frac{1}{2} \bar{\lambda}_1 \langle e_{II}^2 \rangle_n), \quad (5.6)$$

Варіація отриманого функціонала на незалежних флуктуаціях

переміщень $\delta u'_i$ призводить до умови мінімальності функціоналу (5.5):

$$2\mu e'_{i,j,j} + \lambda e'_{ll,i} + \sum_n (2\bar{\mu}_1 \chi'_{n,j} \langle e_{ij} \rangle_n + \bar{\lambda}_1 \chi'_{n,i} \langle e_{ll} \rangle_n) = 0. \quad (5.7)$$

Отримана система диференціальних рівнянь визначає флуктуації поля деформацій композиту. Її рішення, після множення на χ'_m і усереднення отриманого виразу за об'ємом V , визначає необхідний функціональний зв'язок.

У разі просторового статистично однорідного армування можна застосувати процедуру переходу до властивостей ізотропності, отримані при цьому формули модулів пружності представлені нижче.

Модуль пружності композиту E^* для структури композитного матеріалу з коротко волокнистими включеннями визначається за наступною формулою

$$E^* = E / [1 + (1 - c_f) / (Qc_f) + E / (E_f - E)], \quad (5.8)$$

де E , E_f – модулі пружності матриці і волокнистих включень, c_f – об'ємний вміст волокон в композитному матеріалі, Q – функція геометричних параметрів волокон, яка визначається через параметр

$$\alpha = \sqrt{1 - z^2}, \quad z = \frac{d}{l},$$

де d – діаметр волокна, l – його довжина.

$$Q = 2\{1 + 0,1 / [6R_2 + E / (E_f - E)]\}, \quad (5.9)$$

$$\text{де } R_1 = \frac{1 - \alpha^2}{4\alpha^5} \left[(3 - \alpha^2) \frac{1}{2} \ln \frac{1 + \alpha}{1 - \alpha} - 3\alpha \right], \quad R_2 = \frac{3}{8} [1 - 4R_1 - R_3], \quad R_3 = \frac{1 - \alpha^2}{\alpha^5} \left[(1 - \alpha^2)\alpha + \frac{1}{2}(1 - \alpha^2) \ln \frac{1 + \alpha}{1 - \alpha} \right].$$

Для структури композитного матеріалу, матриця якого армовано включеннями сферичної форми, модуль пружності композиту E^* визначається наступною формулою

$$E^* = E \{1 + Q_1 c_s / (1 - c_s)\}, \quad (5.10)$$

$$Q_1 = 1 / [E / (E_s - E) + 0,4], \quad (5.11)$$

де E , E_s – модулі пружності матриці і дисперсних включень, c_s – об'ємний вміст дисперсних включень, Q_1 – функція пружних

властивостей.

Варіаційну задачу визначення в'язко-пластичних властивостей двокомпонентного композитного матеріалу сформулюємо як умову екстремальності функціонала W^* , що представляє собою дисипативну функцію

$$W^* = \frac{1}{V} \int_{V-V_1} (k\sqrt{\varepsilon_{ij}\varepsilon_{ij}} + \frac{1}{2}\eta\varepsilon_{ij}\varepsilon_{ij})dV + \frac{1}{V} \int_{V_1} (k_1\sqrt{\varepsilon_{ij}\varepsilon_{ij}} + \frac{1}{2}\eta_1\varepsilon_{ij}\varepsilon_{ij})dV \quad (5.12)$$

де індексом 1 позначені величини, що належать включенням, k – межа пластичності матеріалу, η – в'язкість матеріалу, ε_{ij} – швидкість деформації.

Введемо позначення: $I_0^2 = \langle \varepsilon_{ij} \rangle \langle \varepsilon_{ij} \rangle$; $I_1^2 = \langle \varepsilon_{ij} \rangle_1 \langle \varepsilon_{ij} \rangle_1$; $I^2 = I_0^2 + \langle \varepsilon'_{ij} \varepsilon'_{ij} \rangle - c_1 I_1^2$ і підставимо у вираз (5.12)

$$W^* = k\sqrt{1-c_1}I + k_1c_1I_1 + \frac{1}{2}\eta I^2 + \frac{1}{2}\eta_1c_1I_1^2. \quad (5.13)$$

Мінімізація функціоналу (5.13) по флуктуаціям ε'_{ij} при умові фіксованих значень $\langle \varepsilon_{ij} \rangle$ призводить до розрахунку параметру $W^*(\langle \varepsilon_{ij} \rangle)$, що у підсумку визначить значення напружень $\langle \sigma_{ij} \rangle = \partial W^* / \partial \langle \varepsilon_{ij} \rangle$.

Формули для обчислення інваріантів утворюють систему рівнянь:

$$I_1(1 - 2(1 - c_1)A/5) = I_0; \quad I^2 = I_0^2 - c_1 I_1^2 + 2c_1(1 - c_1)A^2 I_1^2/5; \quad (5.14)$$

$$A = (\eta_1 + k_1/I_1) / (\eta + k\sqrt{1-c_1}/I).$$

В залежності від напружень $\langle \sigma_{ij} \rangle$ можливий процес деформування, коли включення поведуться як жорсткі частинки. Для такого стану деформування ($I_1 = 0$) маємо

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

$$I^2 = I_0^2 + \frac{2}{5}c_1(1-c_1)k_1^2 / (\eta + k\sqrt{1-c_1}/I)^2, \quad (5.15)$$

Дисипативна функція в цьому випадку

$$W^* = k\sqrt{1 + \frac{3}{2}c_1}I_0 + \frac{1}{2}\eta \frac{1 + \frac{3}{2}c_1}{1-c_1} I_0^2. \quad (5.16)$$

Критичні значення інтенсивності деформування I_0^* , при якому

напруга у включеннях досягає межі пластичності

$$k_1 = \frac{5}{2} \left(\frac{k}{\sqrt{1 + \frac{3}{2}c_1}} + \frac{\eta}{1 - c_1} I_0^* \right). \quad (5.17)$$

Для спрощення приймемо, що включення (як волокна, так і дисперсні частинки) абсолютно тверді у порівнянні з матрицею (ПТФЕ). Тоді функціональна залежність межі пластичності композиту з дисперсними частками набуде вигляду

$$k^* = k \sqrt{1 + 1,5c_s}, \quad (5.18)$$

а в разі коротко волокнистих включень

$$k^* = k \sqrt{1 + (Q_2 - 1)c_f}, \quad (5.19)$$

$$Q_2 = \frac{1 - \frac{2(1 - 8R_1 - 7R_2)}{5(1 - 4R_1 - 5R_2)} + \frac{2(R_1 - R_2)}{15R_2}}{2(2R_1 + R_2)} \quad (5.20)$$

де

Метод в'язко-пружного аналогії Вольтера дозволяє отримати співвідношення, що визначає в'язкість композитного матеріалу. З урахуванням умови абсолютної жорсткості включень у порівнянні з матрицею, одержимо для композитного матеріалу першого рівня (матриця, дисперсно армована включеннями округлої форми):

$$\eta^* = \eta(1 + 2,5c_s / (1 - c_s)), \quad (5.21)$$

і для композитного матеріалу другого рівня (композитний конгломерат першого рівня, стохастично армований коротковолокнистими включеннями) маємо

$$\eta^k = \eta^*(1 + Qc_f / (1 - c_f)). \quad (5.22)$$

В формулах (21, 22), η – в'язкість матриці, c_s – об'ємний вміст дисперсних частинок, c_f – об'ємний вміст волокнистого наповнювача, Q визначається співвідношенням (5.8).

У зв'язку зі складністю багатофакторного процесу зносу, на перебіг якого впливають властивості пружності, в'язкості і пластичності матеріалу,

запропонуємо наступний алгоритм аналізу складів композитних матеріалів, що забезпечують високі антифрикційні властивості:

– за допомогою співвідношень (5.8), (5.10), (5.18), (5.19), (5.21), (5.22) вивчаємо можливості досягнення необхідних фізико-механічних показників композитним матеріалом, що забезпечує їх надійність в умовах експлуатації;

– вводимо критерій узгодженості властивостей композитного матеріалу у вигляді відношення пластичності матеріалу до його пружності (5.1) або у безрозмірному вигляді

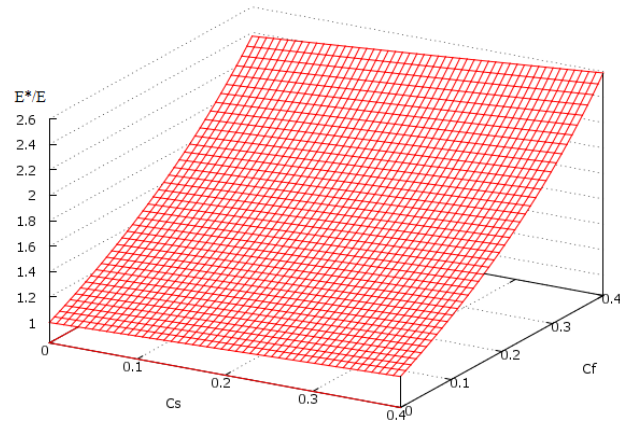
$$\tau = T/T_0 = (k \cdot E)/(kE^*) \quad (5.23)$$

– знаходимо об'ємні вмісти включень, що забезпечують оптимальні значення критерію узгодженості. Припускаємо, що отримана структура композитного матеріалу є оптимальною і забезпечує високу зносостійкість.

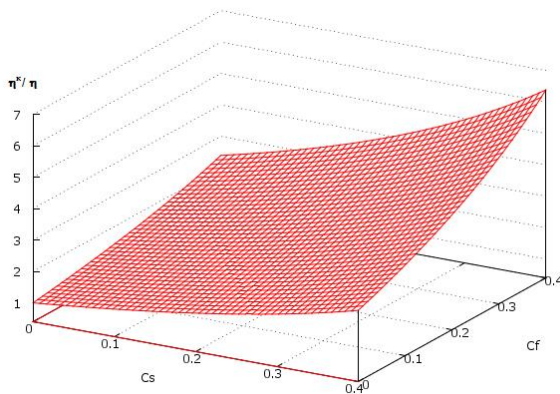
Досліджуємо трикомпонентну композитну структуру, складовими якої є ПТФЕ-матриця, що має модуль пружності $E_m = 410$ МПа; вуглецеві волокна з відношенням $d/l = 0,085$ і модулем пружності $E_f = 35$ ГПа; дисперсні частинки коксу діаметром 10–50 мкм і модулем пружності $E_s = 500$ МПа.

Результати теоретичного дослідження відношення критеріїв узгодження полімерної матриці і композиту в залежності від вмісту волокнистого і сферичного наповнювача показані на рис. 5.3 [90-92].

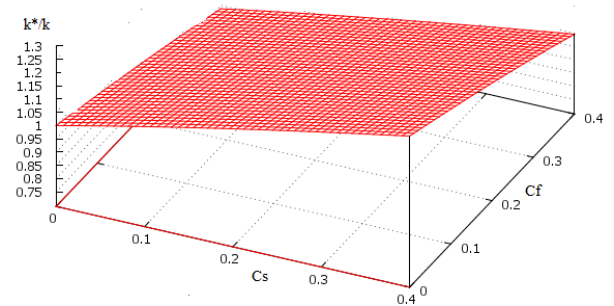
Розрахунковий підбір компонентів структури, що забезпечує високу зносостійкість за критерієм узгодженості властивостей, представлений на рис. 5.4. В даному випадку фіксується волокнистий вміст композиту (їх значення наведені в легенді графіків), а по об'ємному вмісту дисперсних частинок (коксу) шукається максимум критерію узгодження властивостей.



а)

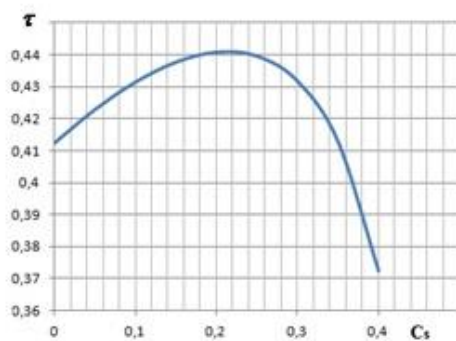


б)

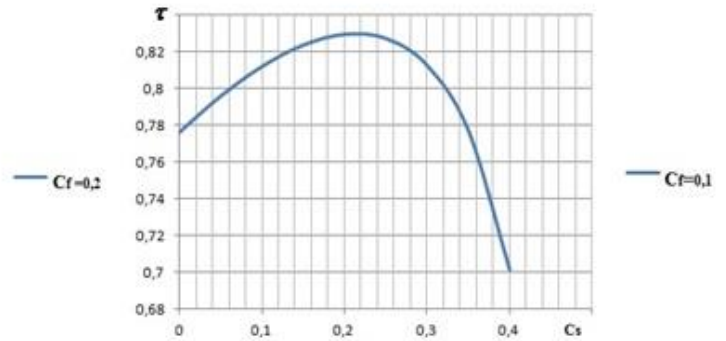


в)

Рисунок 5.3 – Залежність пружності (а), в'язкості (б) та пластичності (в) трикомпонентного ПТФЕ-композиту від вмісту волокнистого та дисперсного наповнювача



а)



б)

Рисунок 5.4 – Критерій узгодженості властивостей

Аналіз даних показав, що при проектуванні трифазної структури композитного матеріалу на основі ПТФЕ, армованого об'ємним вмістом вуглецевих волокон в кількості $C_f = 0,2$ (20 мас. %) або $C_f = 0,1$ (10 мас. %), другий компонент (дисперсні частинки коксу) слід прийняти в кількості $C_s = 0,2-0,22$ по об'ємному вмісту (20–22 мас. %), що забезпечить, згідно з прийнятим критерієм, максимум зносостійкості [93].

Запропонована методика, що апробована на розрахунках реальних трикомпонентних матеріалів триботехнічного призначення, які використовуються у вузлах тертя, показала свою ефективність і можливість застосування в задачах створення і проектування нових матеріалів.

6 ПРАКТИЧНА РЕАЛІЗАЦІЯ КОНЦЕПЦІЙ СТВОРЕННЯ АНТИФРИКЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ ПТФЕ

Кероване використання взаємодії інгредієнтів ПТФЕ-композитів в процесі механічної активації на різних етапах їх отримання та експлуатації виробів з них є перспективним методом створення трибосистем, працюючих в умовах їх інтенсивного зношування.

Наступні ефекти досягаються при використанні технології механічної активації компонентів:

- частинки ПТФЕ-матриці набувають близьку волокноподібну форму, що підвищує здатність композиту до утворення монолітних блоків холодним пресуванням;

- частинки композитного матеріалу набувають трибостатичного заряду, що покращує взаємодію наповнювача з ПТФЕ-матрицею при подальшому змішуванні, пресуванні і термообробці;

- ефект зміцнення обумовлений сумарною дією нормальних і тангенціальних напружень на межі розділу «матриця – наповнювач», що призводить до взаємодії утворюваних в результаті механічної активації макрорадикальних продуктів з активними центрами наповнювача і зниження дефектності граничного шару внаслідок заповнення матрицею мікронерівностей поверхні частинок наповнювача через механохімічну дію.

Базуючись на результатах досліджень розроблена технологічна схема одержання ПТФЕ-композитів з механоактивованими інгредієнтами (рис. 6.1).

Особливостями розробленої технології виготовлення композиту на основі ПТФЕ з високими експлуатаційними характеристиками є попередня окрема підготовка матриці та наповнювачів перед їх змішуванням шляхом механічної активації при різних режимах обладнання, в результаті чого відбувається підвищення показників міцності при розриві та зносостійкості композиції.

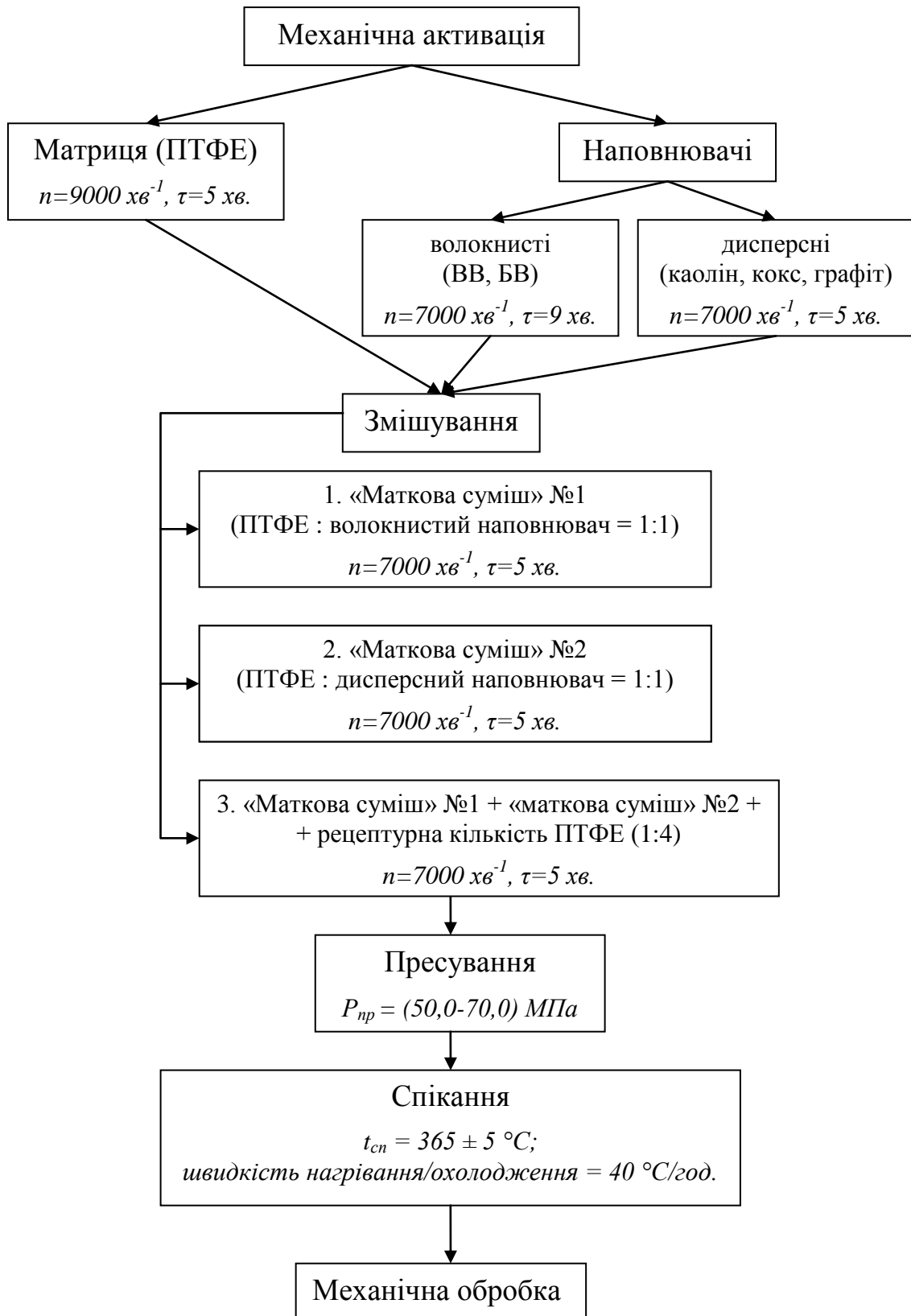


Рисунок 6.1 – Технологічна схема одержання ПТФЕ-композитів з механоактивованими інгредієнтами

Формування НМС і властивостей ПТФЕ-композитів починається в процесі виготовлення композиції під впливом різних технологічних факторів, включаючи наступні основні операції: 1) механоактивацію ПТФЕ до майже ультрадисперсного стану з утворенням активних полімерних радикалів; 2) механоактивацію наповнювачів по вибраним режимам з утворенням активних центрів на їх поверхні та рекомбінацію утворених радикалів з активними центрами на поверхні бінарного наповнювача; 3) подрібнення наповнювачів в млині у присутності матричного ПТФЕ; 4) перемішування всіх компонентів в спеціальному змішувачі; 5) пресування композиційної суміші зі заданим зусиллям; 6) спікання відпресованих заготовок за заданим режимом.

На її основі отримані матеріали нового покоління на основі ПТФЕ триботехнічного призначення з підвищеним комплексом експлуатаційних властивостей (табл. 6.1) [95, 96].

Показано, що механічна активація ПТФЕ-матриці призводить до підвищення міцності при розриві в 2,6 рази, відносного подовження – в 4,3 рази, інтенсивність зношування зменшується практично в 2 рази у порівнянні з неактивованим ПТФЕ.

У композитів на основі активованого ПТФЕ механічні властивості, в середньому, підвищуються на (2,3–27) %, зносостійкість – на (7,5–16) % у порівнянні з неактивованим ПТФЕ.

Механічна активація волокнистого наповнювача дозволила підвищити міцність при розриві на (3,1–9,5) %, відносне подовження – на (1,2–6,2) %, зменшити інтенсивність зношування в (1,8–5,8) рази; дисперсного – підвищити міцність при розриві на (6,7–8,1) %, відносне подовження – на (4,5–13,6) %, зменшити інтенсивність зношування в (1,2–1,6) рази у порівнянні з використанням неактивованого наповнювача.

Таблиця 6.1 – Фізико-механічні та експлуатаційні властивості ПТФЕ-композитів з наповнювачами різної природи

Параметр	Контроль			Введення наповнювача				
	Ф4ВВ20 ¹	Ф4ВВ20 ²	Ф4ВВ20 ³					
Склад, % (мас.)								
ПТФЕ	80	80	80	80	80	80	80	80
Вуглецеве волокно	20	20	20	10	14	5	15	19
Базальтове волокно	–	–	–	10	–	–	–	–
Кокс	–	–	–	–	–	15	–	–
Графіт	–	–	–	–	–	–	5	–
«Форум»	–	–	–	–	–	–	–	1
Властивості								
Густина, кг/м ³	1840	1980	1990	2269	2213	2144	1706	2030
Міцність при розриві, МПа	14,0	22,1	24,2	20,0	18,7	19,1	17,3	18,5
Відносне подовження при розриві, %	125	145	154	100	125	116	75	135
Інтенсивність зношування · 10 ⁻⁶ , мм ³ /Н·м	5,10	16,00	3,50	1,35	0,85	1,25	1,20	1,05
Коефіцієнт тертя по сталі 45	0,29	0,28	0,26	0,25	0,24	0,26	0,26	0,24

Примітки: 1. ТУ 301–05–16–89. 2. Механічна активація тільки ПТФЕ. 3. Механічна активація як ПТФЕ, так і ВВ.

У композитів на основі активованих ПТФЕ і волокнистих наповнювачів міцність при розриві збільшилась на 18,6 %, відносне подовження – на 28 %, зносостійкість – в (5,4–6,9) рази; а дисперсним – міцність при розриві збільшилась на (12,1–19,3) %, відносне подовження – на (15–27,6) %, зносостійкість – в (1,3–1,7) рази у порівнянні з використанням неактивованих інгредієнтів.

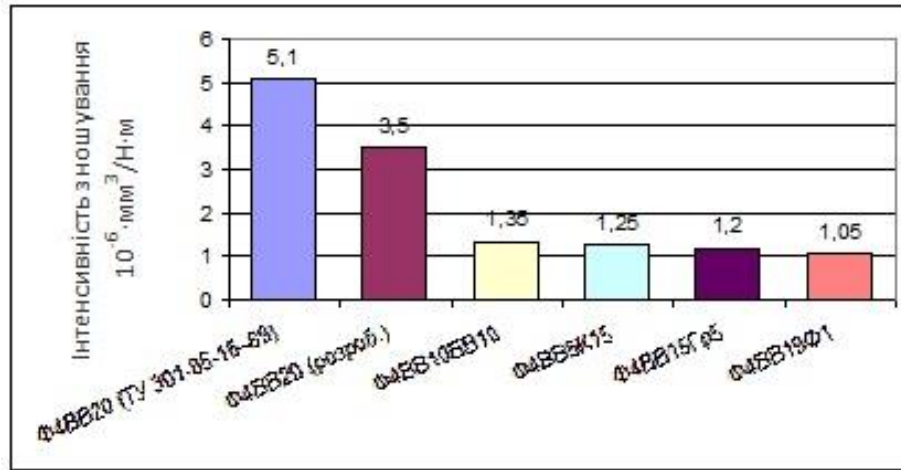
Введення бінарного наповнювача підвищує зносостійкість розроблених композитів в (2,6–4,1) рази у порівнянні з двокомпонентними композитами.

Розроблена технологія отримання антифрикційних ПТФЕ-композитів нового покоління дозволила підвищити зносостійкість матеріалів в (3,7 – 6,0) разів, міцність при розриві в 1,4 рази у порівнянні з матеріалами старого покоління (ТУ 301–05–16–89), що збільшує довговічність роботи вузлів тертя компресора в (1,8–2,3) рази.

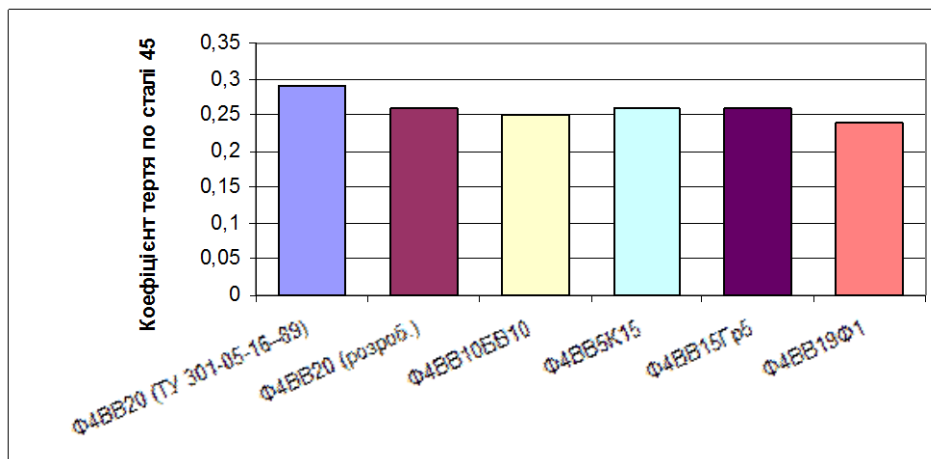
На підставі результатів дослідження фізико-хімічних закономірностей змішування ПТФЕ з механоактивованим бінарним наповнювачем розроблений оптимальний склад композиційного матеріалу триботехнічного призначення з поліпшеним комплексом експлуатаційних характеристик (мас. %): 80 ПТФЕ + 5 ВВ + 15 коксу.

Порівняльна характеристика розробленого композиту з поліпшеним комплексом експлуатаційних характеристик і композитів існуючих марок представлена на рис. 6.2.

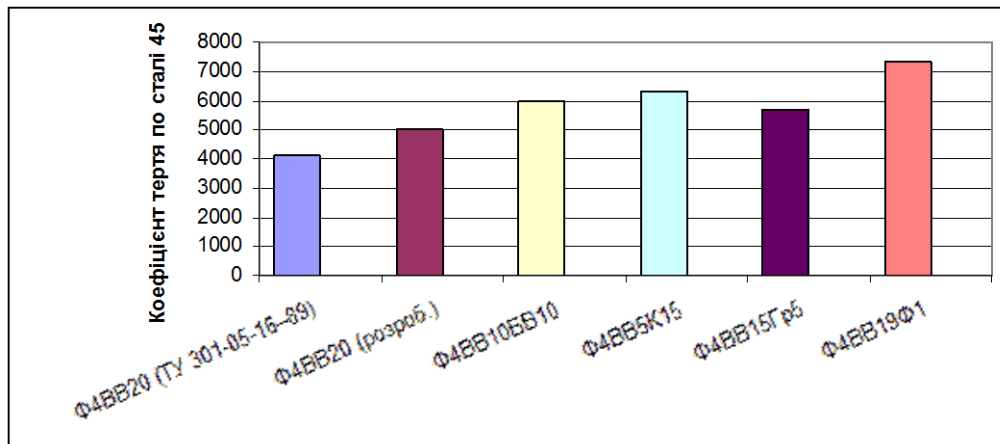
Встановлено, що розроблені ПТФЕ-композити з механоактивованими наповнювачами підвищують зносостійкість та довговічність вузла тертя: при використанні в якості другого наповнювача ВВ зносостійкість підвищується в 3,78 рази, довговічність – в 1,46 рази; при використанні в якості другого наповнювача коксу зносостійкість підвищується в 4,10 рази, довговічність – в 1,54 рази; при використанні в якості другого наповнювача графіту зносостійкість підвищується в 4,25 рази, довговічність – в 1,39 рази; при



а)



б)



в)

Рисунок 6.2 – Характеристики композитних матеріалів на основі ПТФЕ: а, б) – випробування за схемою «вал – часткова вставка» на машині тертя; в) – випробування в складі компресора 4ГМ 2,5 У–3,4/2,8–251 на виробництві

використанні в якості другого наповнювача сухої домішки «Форум» зносостійкість підвищується в 4,86 рази, довговічність – в 1,79 рази у порівнянні з промисловим матеріалом (ТУ 301–05–16–89).

Розроблений композит Ф4ВВ5К15 перевищує промисловий аналог Ф4ВВ20: по інтенсивності зношування в 6 разів, коефіцієнту тертя – на 21 %, довговічності – в 1,9 рази.

Заготовки із втулок розробленого матеріалу Ф4ВВ5К15 були перероблені на поршневі та сальникові кільця компресора та встановлені на третьому і четвертому ступенях поршневого компресора 4ГМ 2,5 У–3,4/2,8–251, що входить до складу автомобільної газонаповнювальної компресорної станції (АГНКС). Відповідно до результатів випробувань встановлено, що кільця, виготовлені з розробленого матеріалу, знаходяться в робочому стані без будь-яких пошкоджень. В даний час організовано дослідно-промисловий випуск матеріалу за авторською технологією.

Розроблені ПКМ на основі ПТФЕ та бінарного наповнювача впроваджені на виробництві ТОВ «Науково-впровадницьке підприємство СумиПластПолімер» в якості ущільнювальних кілець. Виготовлені з розробленого ПКМ кільця компресора дозволили збільшити ресурс роботи обладнання компресорної галузі машинобудування в (1,8–2,3) рази, випуск продукції і знизити витрати на ремонт, простої та зменшити втрати від невипущеної продукції. Крім компресора 4ГМ 2,5 У–3,4/2,8–251, розроблений композит Ф4ВВ5К15 застосовується в ряді сучасних компресорних машин, таких як 2РВ–3/220, СА1–174, СА–7–171.

На розроблені склади і технології ПТФЕ-композитів одержано 4 патенти України № 101976, № 102877, № 110989, 110136.

Науковий підхід при вирішенні питань конструкційної стійкості ПКМ в умовах інтенсивного зношування застосовується в навчальному процесі при виконанні курсових і магістерських робіт у Сумському державному університеті.

ВИСНОВКИ

В результаті виконання роботи отримані такі основні результати:

1. Розроблено експериментальний стенд дослідних випробувань створюваних композитів, а також виготовлені експериментальні зразки ПТФЕ композитів за вдосконаленою технологією.

2. Проведено порівняльну оцінку композитних матеріалів, одержаних за існуючою та розробленою технологіями та виявлено вплив технологічних режимів роботи обладнання на структуроутворення та властивості композиту.

3. Встановлено, що технологічні режими підготовки композиції та технологія одержання заготовок з композитів суттєво впливають на експлуатаційні характеристики матеріалу і можуть поліпшуватися варіацією режимів роботи складових технологічної ланки його одержання. Це підготовка матриці ПТФЕ до суміщення з наповнювачами; одержання наповнювачів композиту з необхідним розподілом за фракціями та високим ступенем активації; вибір раціональних режимів технології формування заготовки композиту з розробленої композиції; обґрунтований вибір термомеханічного впливу на структуру композиту при її формуванні (ТЦО).

4. Методами електронної мікроскопії досліджено, що механічна активація ПТФЕ призводить до утворення гранул з мікронними розмірами, ниткоподібних пасом нанорозмірної товщини, не властивих його промисловим зразкам.

5. Встановлено оптимальний режим механічної активації ПТФЕ ($n = 9000 \text{ хв}^{-1}$, $\tau = 5 \text{ хв.}$), при якому його властивості максимальні: міцність при розриві $\sigma_{pp} = 24,8 \text{ МПа}$, відносне подовження $\delta = 415 \%$, інтенсивність зношування $I = 610 \cdot 10^{-6} \text{ мм}^3/\text{Н}\cdot\text{м}$. У порівнянні з неактивованим ПТФЕ рівень міцності зріс на 161 %, відносне подовження – на 332 %, зносостійкість – в 1,86 разів. Це, очевидно, пов'язано з утворенням нових реакційних центрів і

збільшенням поверхневої енергії окремих фрагментів макромолекул в результаті дії пружних і пластичних деформацій.

6. Досліджено різні технологічні прийоми підвищення адгезійної взаємодії між інгредієнтами ПТФЕ-композитів: введення наповнювачів різної хімічної природи (ВВ, БВ, коксу, графіту) до активованої ПТФЕ-матриці; механічна активація наповнювачів різної хімічної природи для підвищення їх поверхневої і структурної активності; механічне легування матричного ПТФЕ та композитів на його основі; введення активованого бінарного наповнювача до активованої матриці для отримання синергетичного ефекту від поєднання різних матеріалів. Показано, що кожен з технологічних прийомів призводить до поліпшення експлуатаційних характеристик ПТФЕ-композитів, що опосередковано підтверджує підвищення адгезійної взаємодії між його інгредієнтами.

7. Встановлено, що найбільше підвищення зносостійкості при збереженні високих значень фізико-механічних властивостей ПТФЕ-композитів спостерігається при синергетичному ефекті від застосування механічної активації матриці, наповнювачів, їх змішуванні за двостадійним режимом, а також використання бінарного наповнювача різної хімічної природи. При цьому найкращі експлуатаційні показники спостерігаються при наступних концентраціях інгредієнтів (мас. %): 1) 10 ВВ і 10 БВ; 2) 5 ВВ і 15 коксу; 3) 15 ВВ і 5 графіту.

8. Базуючись на результатах досліджень, розроблена технологічна схема одержання ПТФЕ-композитів з механоактивованими інгредієнтами, особливостями якої є попередня окрема підготовка матриці та наповнювачів різної хімічної природи перед їх змішуванням шляхом механічної активації при різних режимах обладнання, в результаті чого відбувається підвищення показників міцності при розриві та зносостійкості композиції.

9. Розроблені нові склади антифрикційних ПТФЕ-композитів з підвищеним комплексом експлуатаційних властивостей: зносостійкість в

(3,7–6,0) разів, міцність при розриві в 1,4 рази у порівнянні з матеріалами старого покоління, що промислово випускаються.

10. Отримано новий склад антифрикційного композитного матеріалу на основі ПТФЕ з підвищеними фізико-механічними властивостями для роботи в умовах інтенсивного зношування (мас. %): 80 ПТФЕ + 5 ВВ + 15 коксу. Встановлено, що по інтенсивності зношування в 6 разів, коефіцієнту тертя – на 21 %, довговічності – в 1,9 рази композит Ф4ВВ5К15 перевищує промисловий аналог Ф4ВВ20 (ТУ 301–05–16–89).

11. Отримані наукові результати впроваджені у виробництво ТОВ «Науково-впровадницьке підприємство СумиПластПолімер» у вигляді сальникових та поршневих кілець компресора 4ГМ 2,5 У–3,4/2,8–251 з розробленого ПТФЕ-композиту, виготовленого за авторською технологією, що дозволило збільшити ресурс роботи обладнання компресорної галузі машинобудування в (1,8–2,3) рази, випуск продукції і знизити витрати на ремонт, простої та зменшити втрати від невипущеної продукції.

12. Практична значимість полягає у розробленні та оптимізації технології підготовки та модифікації матриці ПТФЕ та наповнювачів, ефективного змішування інгредієнтів композиції та створенні нових композитів триботехнічного призначення, захищених патентами України (№ 101976, 102877, 110989, 110136).

13. На основі результатів НДР у навчальному процесі оновлені курси лекцій та лабораторні роботи з дисциплін: «Неметалеві матеріали», «Порошкові та композиційні матеріали», «Фізика і механіка тертя та зношування», «Наукові основи вибору матеріалу і прогресивних зміцнюючих технологій», «Основи матеріалознавчої експертизи».

14. Результати НДР опубліковано в 15 статтях, з них 10 – у фахових виданнях України, 1 – Російської Федерації, 8 включені до міжнародних баз даних Scopus, Index Copernicus Journals Master List, РИНЦ, BASE, EBSCO, 2 навч. посібниках, 19 тезах доповідей у збірниках матеріалів міжнародних та всеукраїнських наукових конференцій та 4 патентах. Подано до друку 2 колективні монографії.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. 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.
2. Polymer composites. Vol. 1 / edited by S. Thomas, J. Kuruvilla, S. K. Malhotra, K. Goda, M. S. Sreekala. – Weinheim : Wiley, 2012. – 829 p.
3. Фторполимеры / под ред. Л. А. Уолла. – М. : Мир, 1975. – 448 с.
4. Паншин Ю. А. Фторопласты / Ю. А. Паншин, С. Г. Малкевич, Ц. С. Дунаевская. – Ленинград : Химия, 1978. – 232 с.
5. Семенов А. П. Металлофторопластовые подшипники / А. П. Семенов, Ю. Э. Савинский. – М. : Машиностроение, 1976. – 192 с.
6. Кшнякін В. С. Основи фізичного матеріалознавства : навч. посіб.: у 2-х ч. Ч.1 / В. С. Кшнякін, А. С. Опанасюк, К. О. Дядюра. – Суми : СумДУ, 2015. – 329 с.
7. Пугачев А. К. Переработка фторопластов в изделия / А. К. Пугачев, О. А. Росляков. – Ленинград : Химия, 1987. – 168 с.
8. 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.
9. Buznik V. M. New nano-sized and micro-sized objects on the basis of polytetrafluoroethylene / V. M. Buznik // Russian nanotechnologies. – 2009. – V. 4. – P. 35-41.
10. Ультрадисперсные и наноразмерные порошки: создание, строение, производство и применение / под ред. акад. В. М. Бузника. – Томск : Изд-во НТЛ, 2009. – 192 с.
11. Okhlopko 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.

12. Охлопкова А. А. Модификация полимеров ультрадисперсными соединениями / А. А. Охлопкова, О. А. Адрианова, С. Н. Попов. – Якутск : ЯФ Изд-во СО РАН, 2003. – 224 с.

13. Охлопкова А. А. Фторполимерные композиты триботехнического назначения / А. А. Охлопкова, П. Н. Петрова, О. В. Гоголева, А. Л. Федоров // *Трение и износ*. – 2007. – Т. 28, № 6. – С. 627–633.

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

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

16. Mashkov Yu. K. The formation of structure and properties of antifriction composites via modification of polytetrafluoroethylene with polydispersive fillers / Yu. K. Mashkov, O. V. Kropotin, S. V. Shil'ko et al. // *Inorganic Materials : Applied Research*. – 2015. – V. 6, No 4. – P. 289–292.

17. 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.

18. Особливості технології одержання полімерних композиційних матеріалів на основі політетрафторетилену (огляд) / Х. В. Берладір, О. А. Будник, В. А. Свідерський, П. В. Руденко, К. О. Дядюра // *Фізика і хімія твердого тіла*. – 2016. – Т. 17, № 4. – С. 582–593.

19. Кшнякін В. С. Основи фізичного матеріалознавства: навч. посіб.: у 2-х ч. / В. С. Кшнякін, А. С. Опанасюк, К. О. Дядюра. – Суми : СумДУ, 2015. – Ч. 2. – 291 с.
20. Мала гірничча енциклопедія, т. 2 / За редакцією В. С. Білецького. – Донецьк : Донбас, 2007. – С. 144.
21. Mikhailova L. Technology of tribotechnical and sealing composite materials based on polytetrafluoroethylene / L. Mikhailova, V. Voropaev, G. Gorbatshevich, I. Lauryniuk // Mining mechanical engineering and machine-building. – 2011. – V. 4. – P. 86–97.
22. Барамбойм Н. К. Механохимия высокомолекулярных соединений / Н. К. Барамбойм. – 3-е изд., перераб. и доп. – М. : Химия, 1978. – 384 с.
23. Аввакумов Е. Г. Механические методы активации химических процессов / Е. Г. Аввакумов. – 2-е изд., перераб. и доп. – Новосибирск : Наука, 1986. – 305 с.
24. Хайнике Г. Трибохимия : пер. с англ. – М. : Мир, 1987. – 584 с.
25. Хатипов С. А. Фторопласт : закалка радиацией / С. А. Хатипов // Химия и жизнь. – 2009. – № 8. – С. 4–7.
26. Буря О. І. Полімерні композитні матеріали з дисперсними і волокнистими наповнювачами / О. І. Буря, О. Ю. Кузнецова // Композитные материалы. – 2012. – Т. 6, № 1. – С. 3-18.
27. Носонова Л. В. Влияние наполнителей-модификаторов на структуру и свойства композиционных материалов на основе политетрафторэтилена (обзор) / Л. В. Носонова, А. Ф. Будник // Вісник СумДУ. Технічні науки. – 2011. – № 1. – С. 134-138.
28. Yan Y. Preparation and mechanical properties of PTFE/nano-EG composites reinforced with nanoparticles / Y. Yan, Z. Jia, Y. Yang // Procedia Environmental Sciences. – 2011. – V. 10. – P. 929-935.
29. Triboengineering and physicomachanical 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. – V. 29. – P. 466–469.

30. Ruiz P. 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. – V. 6, № 343. – P. 1-6.

31. 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. – V. 4. – P. 131–137.

32. Utracki L. A. Polymer Blends Handbook / L. A. Utracki, C. Wilkie. – Netherlands: Springer, 2014. – 2390 p.

33. Venkateswarlu G. Polytetrafluoroethylene (PTFE) based composites / G. Venkateswarlu, R. Sharada, M. R. Bhagvanth // Journal of Chemical and Pharmaceutical Research. – 2014. – V. 6. – P. 508–517.

34. Functional fillers for plastics. Second, updated and enlarged edition / edited by M. Xanthos. – Weinheim : Wiley, 2010. – 537 p.

35. Наполнители для полимерных композиционных материалов: справочное пособие / под ред. Г. С. Каца и Д. В. Милевски ; пер. с англ. – М. : Химия, 1981. – 736 с.

36. Адаменко Н. А. Конструкционные полимерные композиты : учеб, пособ. / Н. А. Адаменко, А. В. Фетисов, Г. В. Агафонова. – Волгоград : ВолгГТУ, 2010. – 101 с.

37. Трение и износ материалов на основе полимеров : монография / В. А. Белый [и др.] ; Ин-т механики металлополимерных систем АН БССР. – Минск : Наука и техника, 1976. – 340 с.

38. Щеголев В. А. Антифрикционные свойства ПТФЭ и конфигурационное разупорядочение фторуглеродных цепей / В. А. Щеголев, Д. Т. Авдеев, Н. В. Бабец, С. С. Мусиенко // Материалы V междуна. н.-техн.

конф. «Новые технологии управления движением технические объектов», 18-20 декабря 2002 г. Новочеркасск. – Новочеркасск : Изд-во ЮРГТУ, 2002. – С.62-65.

39. Особенности процесса изнашивания ПТФЭ и композита на его основе / А. Н. Сенатрев, В. В. Биран, В. В. Невзоров, В. Г. Савкин // Трение и износ. – 1989. – Т. 10, № 4. – С. 604–609.

40. Будник О. А. 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.

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

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

43. Новикова О. А. Модификация поверхности армирующих волокон в композиционных материалах / О. А. Новикова, В. Л. Сергеев. – Киев : Наукова думка, 1989. – 215 с.

44. Шелестова В. А. Влияние модифицирования углеволокон на структуру и теплофизические свойства наполненного политетрафторэтилена / В. А. Шелестова, О. Р. Юркевич, П. Н. Гракович // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 2002. – Т. 44, № 4. – С. 1-6.

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

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

47. Логинов Б. А. Удивительный мир фторполимеров / Б. А. Логинов. – 2-е изд., доп. – М. : 2009. – 168 с.
48. Будник О. А. Вуглепластики триботехнічного призначення на основі фторопласту-4 та модифікованого вуглецевоволокнистого наповнювача : дис. ... канд. техн. наук / О. А. Будник. – Д., 2011. – 160 с.
49. Singha K. A short review on basalt fiber / K. Singha // International Journal of Textile Science. – 2012. – 1(4). – P. 19–28.
50. 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.
51. Бузник В. М. Морфология и строение микронных и наноразмерных порошков политетрафторэтилена, полученных газофазным методом / В. М. Бузник, В. Г. Курявый // Рос. хим. журнал. – 2008. – Т. LII, № 3. – С. 131–139.
52. 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.
53. Пат. № 110989 U Україна, МПК C08J5/00, C08L27/00. Спосіб одержання полімерної композиції на основі політетрафторетилену / Х.В. Берладір, П.В. Руденко, К.О. Дядюра, В.П. Кашицький, П.П. Савчук. – № u201604525 ; заявл. 22.04.2016 ; опубл. 25.10.2016, Бюл. № 20.
54. Крагельский И. В. Основы расчетов на трение и износ / И. В. Крагельский, М. Н. Добычин, В. С. Комбалов. – М.: Машиностроение, 1977. – 526 с.
55. Основи формування структури політетрафторетиленового композиту 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.

56. Composite material for chemical and petrochemical equipment friction assemblies / O.A. Budnik, V. A. Sviderskii, A. F. Budnik, K. V. Berladir, P. V. Rudenko // Chemical and Petroleum Engineering. – 2016. – Volume 52, Issue 1. – P. 63–68.

57. Композитный материал для узлов трения химического и нефтегазового оборудования / О. А. Будник, В. А. Свицерский, А. Ф. Будник, К. В. Берладир, П. В. Руденко // Химическое и нефтегазовое машиностроение. – 2016. – № 1. – С. 40–43.

58. 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, V. A. Sviderskiy, K. V. Berladir // Functional Materials. – 2015. – 22, No.4. – P. 499–506.

59. Budnik O.A. Structural conformation of polytetrafluoroethylene composite material / O.A. Budnik, A.F. Budnik, V.A. Sviderskiy, K.V. Berladir, P.V. Rudenko // Chemistry & Chemical Technology. – 2016. – Vol. 10, No. 2. – P. 241–246.

60. Структурные изменения матрицы ПТФЭ-композитов / О. А. Будник, К. В. Берладир, А. Ф. Будник, П. В. Руденко // Научно-теоретический журнал «Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова». – 2015. – № 4. – С. 104-112.

61. Берладир К.В. Влияние геомодификатора на структуру и свойства механически активированного политетрафторэтилена / К. В. Берладир, А. Ф. Будник, В. А. Свицерский, О. А. Будник, П. В. Руденко // Журнал инженерних наук. – 2015. – Т. 2, № 1. – С. F1-F5.

62. Effect of mechanical activation of matrix polytetrafluoroethylene on its structure and properties / K. V. Berladir, A. F. Budnik, P. V. Rudenko,

О. А. Budnik // Тезисы Международной научно-технической конференции «Полимерные композиты и трибология» (Поликомтриб-2015), 23-26 июня 2015 г. – Гомель, Беларусь. – С. 245.

63. 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.

64. Вуглецевоволокнистий композит на основі модифікованого матричного політетрафторетилену / Х. В. Берладір, А. Ф. Будник, П. В. Руденко, О. А. Будник // Матеріали II Міжнародної науково-практичної інтернет-конференції «Сучасне матеріалознавство та товарознавство: теорія, практика, освіта», 25-26 березня 2015 р. – Полтава, 2015 – С. 36-39.

65. 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. – С. 247.

66. Хіміко-фізична активація матричного політетрафторетилену / Х. В. Берладір, А. Ф. Будник, П. В. Руденко, В. А. Свідерський // Шістнадцята Міжнародна конференція студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії», 20-22 травня, 2015 р. – Київ, 2015. – С. 148.

67. Вишегородцева М. С. Дослідження впливу механічної активації на структуру та властивості композитів на основі політетрафторетилену / М. С. Вишегородцева, Х. В. Берладір, Т. П. Говорун // Сучасні технології у промисловому виробництві : матеріали та програма IV Всеукраїнської міжвузівської науково-технічної конференції (м. Суми, 19-22 квітня 2016 р.) : у двох частинах / редкол.: О.Г. Гусак, В.Г. Євтухов. – Суми : Сумський державний університет, 2016. – Ч. 1. – С. 92–93.

68. Будник А. Ф. Модифіковані композити триботехнічного призначення на основі політетрафторетилену / К. О. Чугай, А. Ф. Будник // Journal of Engineering Science: notes the young scientist – 2015. – Vol. 1, Issue 1. – P. B1-B5.

69. Берладір Х. В. Композитні матеріали триботехнічного призначення на основі ПТФЕ, отримані методом механічної активації / Х. В. Берладір, К. О. Чугай, А. Ф. Будник // Сучасні технології у промисловому виробництві : матеріали науково-технічної конференції викладачів, співробітників, аспірантів і студентів факультету технічних систем та енергоефективних технологій (м. Суми, 14-17 квітня 2015 р.) 6 у двох частинах / редкол.: О.Г. Гусак, В.Г. Євтухов. – Суми : Сумський державний університет, 2015. – Ч. 1. – С. 74-75.

70. 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.

71. Nanostructural modification of polytetrafluoroethylene and its composition by energy influence / K. V. Berladir, T. P. Novorun, V. A. Sviderskiy, P. V. Rudenko, M. E. Vyshehorodtseva // Journal of Nano- and Electronic Physics. – 2016. – Т.8, No 1. – P. 01033-1 - 01033-5.

72. Руденко П. В. Дослідження технології модифікації волокнистого наповнювача для політетрафторетиленового композиту / П. В. Руденко, Х. В. Берладір, К. О. Дядюра // Матеріали III Міжнародної науково-практичної інтернет-конференції «Сучасне матеріалознавство та товарознавство: теорія, практика, освіта», 22-23 березня 2016 р. – Полтава, 2016 – С. 27–29.

73. Берладір Х. В. Особливості модифікації поверхні волокнистого наповнювача для політетрафторетиленових композитів / Х. В. Берладір,

П. В. Руденко, В. А. Свідерський, О. А. Будник // Матеріали ІХ Міжнародної науково-технічної Web - конференції «Композиційні матеріали», 20.03–15.05.2016 р. – Київ, 2016. – С. 60–62.

74. Research of Properties of Composite Material Based on Polytetrafluoroethylene Filled with Carbon Fiber with Titanium Nanocoating / K.A. Dyadyura, K.V. Berladir, P.V. Rudenko [et al.] // Nanomaterials: Applications & Properties (NAP-2016) : 6th International Conference, Lviv, 14-19 September, 2016. – Sumy : Sumy State University, 2016. – V. 5, No 2. – 02NNSA04.

75. Пат. № 102877 У Україна, МПК C08L77/00. Полімерний композиційний матеріал на основі політетрафторетилену / А. Ф. Будник, Х. В. Берладір, П. В. Руденко, В. А. Свідерський. – № u201504758 ; заявл. 18.05.2015 ; опубл. 25.11.2015, Бюл. № 22.

76. Вплив нанорозмірної легуючої домішки сополімеру політетрафторетилену на його структуру та властивості / Х.В. Берладір, П.В. Руденко, К.О. Дядюра, А.І. Мартинов // Міжнародна наукова конференція «Матеріали для роботи в екстремальних умовах – 6», 01-02 грудня 2016 р. – Київ, 2016. – С. 100-101.

77. 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.

78. Погребняк А. Д. Особенности термодинамически процессов на контактных поверхностях многокомпонентных нанокompозитных покрытий с иерархическим и адаптивным поведением / А. Д. Погребняк, К. О. Дядюра, О. П. Гапонова // Metallofiz. Noveishie Tekhnol. – 2015. – Т. 37, № 7. – С. 899-919.

79. Voskoboynik M. V. The fundamental thermodynamic relation on contact surfaces of multicomponent nanocomposite coatings / M. V. Voskoboynik,

К. О. Dyadyura // Сучасні технології у промисловому виробництві : матеріали та програма IV Всеукраїнської міжвузівської науково-технічної конференції (м. Суми, 19-22 квітня 2016 р.) : у двох частинах / редкол.: О.Г. Гусак, В.Г. Євтухов. – Суми : Сумський державний університет, 2016. – Ч. 1. – С. 79.

80. Physicochemical principles of polymer composite materials technology based on polytetrafluoroethylene / K. V. Berladir, O. A. Budnik, K. A. Dyadyura, V. A. Svidersky, Ya. O. Kravchenko // High Temperature Material Processes. – 2016. – 20(2). – P. 157–184.

81. Berladir K. V. Designing and examining polytetrafluoroethylene composites for tribotechnical purposes with activated ingredients / K. V. Berladir, V. A. Sviderskiy // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – 2016. – № 6 (84). – P. 14–21.

82. Будник А. Ф. Разработка абразивостойкого трехкомпонентного композитного материала на основе политетрафторэтилена : дис. ... канд. техн. наук / А. Ф. Будник. – Киев, 1993. – 132 с.

83. Сіренко Г. О. Створення антифрикційних композитних матеріалів на основі порошків термостійких полімерів та вуглецевих волокон : дис. ... докт. техн. наук / Г. О. Сіренко. – Київ, 1997. – 431 с.

84. Шаповалов С. П. Разработка новых структур износостойких композитов, применяемых в узлах трения / С. П. Шаповалов, А. Ф. Будник // Тез. докл. респуб. науч.- техн. конф. «Материалы и упрочняющие технологии - 92». – Курск, 1992. – С. 117-124.

85. Фирстов С. А. Актуальные проблемы определения характеристик деформации, упругости и прочности новых материалов, а также структурных и фазовых превращений в них методом индентирования / С. А. Фирстов, В. Ф. Горбань, Э. П. Печковский // Материалы XLVI Международной конференции «Актуальные проблемы прочности», ч. 2, Витебск, 2007. – С. 3-8.

86. Дизайн полімерного композиту, змодельованого сферами та еліпсоїдами за критерієм узгодження властивостей / А. Ф. Будник, В. А. Свідерський, А. О. Томас, П. В. Руденко, Х. В. Берладір // Восточно-европейский журнал передових технологій. – 2013. – № 2/5 (62). – С. 20–26.

87. 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.

88. Berdichevsky V. L. Variational Principles of Continuum Mechanics. Interaction of Mechanics and Mathematics. I. Fundamentals. – Springer, 2009. – 586 p.

89. Дудукаленко В. В. Моделирование пластических свойств материала на основе параметров мезоструктуры / В. В. Дудукаленко // Вестник ЧГПУ им. И. Я. Яковлева. Серия: Механика предельного состояния. – 2011. – № 2 (10). – С. 25–103.

90. Берладір Х. В. Розробка математичної моделі структурованого композитного матеріалу з наповнювачами різної природи / Х. В. Берладір, К. О. Дядюра, С. П. Шаповалов, П. В. Руденко // Міжвузівський збірник «Наукові нотатки» (за галузями знань «Технічні науки»). – 2016. – Вип. 54. – С. 41–43.

91. Створення критеріїв оптимального проектування структури антифрикційного композиційного матеріалу / Х. В. Берладір, С. П. Шаповалов, К. О. Дядюра, П. В. Руденко, М. С. Устименко // Матеріали II Міжнародної науково-практичної конференції «Сучасні технології промислового комплексу СТПК-2016», 14-18 вересня 2016 року. – Херсон, 2016. – С. 100-101.

92. Берладир К. В. Моделирование прочностных характеристик активированной политетрафторэтиленовой матрицы / К. В. Берладир,

Е. А. Белоус, Т. П. Говорун // Труды Второй международной конференции «Деформирование и разрушение композиционных материалов и конструкций», 18-20 октября 2016 г. – Москва, 2016. – С. 14–15.

93. Руденко П. В. Комплексный подход в подборе материалов и метода упрочнения основных узлов сальникового уплотнения кислородного компрессора // П. В. Руденко, М. С. Устименко // Сучасні технології у промисловому виробництві : матеріали та програма IV Всеукраїнської міжвузівської науково-технічної конференції (м. Суми, 19-22 квітня 2016 р.) : у двох частинах / редкол.: О.Г. Гусак, В.Г. Євтухов. – Суми : Сумський державний університет, 2016. – Ч. 1. – С. 86.

94. Розроблення фізико-хімічних основ технології одержання полімерних композиційних матеріалів / Х. В. Берладир, К. О. Дядюра, П. В. Руденко, С. П. Шаповалов, Ю. Ю. Куцомеля, М. С. Устименко // Системи розробки та постановки продукції на виробництво : матеріали I Міжнародної науково-практичної конференції (м. Суми, 17-20 травня 2016 року) / редкол.: О. Г. Гусак, К. О. Дядюра. – Суми : Сумський державний університет, 2016. – С. 193–194.

95. Берладир К. В. Антифрикционные политетрафторэтиленовые композиты нового поколения / К. В. Берладир, П. В. Руденко, К. А. Дядюра, М. С. Устименко // Материалы конференция «Композиты и стеклопластики – вектор развития», 25-26 мая 2016 г. – Запорожье, 2016. – С. 19–20.