

СТУДЕНТСЬКА НАУКОВА РОБОТА

**РОЗРОБКА ФТОРПОЛІМЕРНОГО КОМПОЗИТУ ДЛЯ
ТРИБОТЕХНІЧНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ**

ШИФР «КРИСТАЛ»

ЗМІСТ

ВСТУП.....	3
1. МЕТА, ЗАВДАННЯ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ.....	5
2. ЛІТЕРАТУРНО-АНАЛІТИЧНИЙ ОГЛЯД СТАНУ ПРОБЛЕМИ	6
2.1 Трибологічна поведінка фторполімерів	6
2.2 Особливості наповнення полімерних композитних матеріалів	9
3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА	13
3.1 Об'єкти та методи дослідження	13
3.2 Проведення випробувань та аналіз результатів	16
ВИСНОВКИ	24
ПЕРЕЛІК ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ	26

ВСТУП

Потреба поліпшення техніко-економічних показників виробництва і експлуатації виробів машинобудування, заміна дорогих металів, екологічні проблеми роблять актуальними пошуки нових конструкційних матеріалів при створенні приладів і машин нового покоління.

Все більш широке застосування в якості нових конструкційних матеріалів, в тому числі спеціального призначення, в даний час знаходять композити на основі аморфно-кристалічних лінійних полімерів, таких як політетрафторетилен (ПТФЕ). Він має унікальні антифрикційні властивості, високу хімічну інертність, термо- і холодостійкість. Перевагою цього полімеру є вищі значення їх механічних властивостей у порівнянні з аморфними полімерами. Однак низька зносостійкість і недостатні механічні властивості обмежують можливості його застосування в ненаповненому вигляді. Для ПТФЕ існує можливість ефективного цілеспрямованого регулювання експлуатаційних характеристик шляхом модифікування та технологією одержання.

Специфічні особливості молекулярної і надмолекулярної будови структури ПТФЕ обумовлюють характерні механізми формування міжфазних шарів, які визначають параметри деформаційно-міцнісних і триботехнічних характеристик ПТФЕ-композитів при термобаричній монолітизації дисперсних частинок матричного полімеру і композиційного матеріалу, що містить функціональні наповнювачі різної природи, елементного складу, морфології і дисперсності, які дозволяють позбутися недоліків базової матриці.

Забезпечення оптимального рівня взаємодії матричного полімеру і елементів наповнювача визначає структуру і характеристики граничних шарів композиту. Вони ускладнені специфічною будовою молекулярного ланцюга ПТФЕ, який обумовлює виражену хімічну інертність до більшості твердофазних компонентів композиції і практично відсутність в'язкотекучого стану, який міг би сприяти змочуванню поверхневого шару частинок наповнювача-модифікатора.

Практична реалізація цього напрямку технології полягає в забезпеченні оптимальної структури міжфазного шару на основі всебічного аналізу особливостей морфології поверхневих шарів частинок модифікаторів, їх енергетичних параметрів впливу на процеси адсорбційної та хемосорбційної взаємодії. Це обумовлює необхідність застосування спеціальних методів активуючого впливу на композицію, перш за все, – механохімічного та енергетичного.

1. МЕТА, ЗАВДАННЯ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Метою роботи є дослідження особливостей механізмів структурної організації при модифікації ПТФЕ енергетичними методами впливу та наповнювачами, а також створення на їх основі композитів з поліпшеними експлуатаційними характеристиками.

Для досягнення поставленої мети вирішувалися наступні **задачі**:

- провести дослідження надмолекулярної структури ПТФЕ-композитів та аналіз змін структурно-фазового стану в залежності від складу і властивостей компонентів-наповнювачів;
- виконати комплексні дослідження властивостей полімерних композитних матеріалів (ПКМ) на основі ПТФЕ в широкому діапазоні концентрацій наповнювачів та виявити закономірності їх зміни, викликані структурною перебудовою матриці композитів і модифікуючими факторами технології компонентів-наповнювачів;
- на базі узагальнення отриманих в ході досліджень результатів отримати фторполімерний композитний матеріал з високими фізико-механічними властивостями для роботи в умовах зношування.

Об'єкт дослідження – вплив наповнювачів на структуру та триботехнічні властивості фторопластових композитів.

Предмет дослідження – розроблені композити на основі ПТФЕ, їх структура та властивості.

Методи дослідження – стандартні методи визначення фізико-механічних і триботехнічних властивостей композиту, оптично-електронна мікроскопія для дослідження структури ПТФЕ та композитів на його основі. Обробка результатів експериментів здійснена методами математичної статистики.

2. ЛІТЕРАТУРНО-АНАЛІТИЧНИЙ ОГЛЯД СТАНУ ПРОБЛЕМИ

2.1 Трибологічна поведінка фторполімерів

Трибологія полімерів, включаючи поняття механізму тертя та зносу, є більш складною і менш зрозумілою, ніж для металів. Хоча встановлені основні закономірності механізму тертя контактів металу та кераміки у відносному русі, пари «полімер – метал» зазвичай не відповідають цим законам. Причин цьому декілька, включаючи відносну м'якість полімерів порівняно з металами, їх значно нижчу теплопровідність, пов'язану з утворенням тепла в контактах, а також значно нижчі температури плавлення. Якщо ці механізми не будуть вивчені, тоді застосування полімерів для кочення, ковзання або несучих деталей буде «проблематичним». Діапазон доступних полімерів, придатних для різних робочих умов міцності, діапазону робочих температур, стійкості до руйнування навколишнього середовища, тертя ковзання та зносу, є величезним. Такі полімери можна схематично розташувати у піраміді на основі їх фізичних властивостей, діапазонів робочих температур та вартості [1].

Трибологічну поведінку полімерних матеріалів можна покращити за рахунок меншої адгезії та вищої жорсткості та міцності. Цього можна досягти, використовуючи спеціальні наповнювачі: для зменшення адгезії, наприклад, часто додають шаруваті мастила, такі як ПТФЕ або графіт. Вони також дозволяють утворювати переносну плівку, що зменшує тертя, на поверхні відповідного матеріалу. Для збільшення жорсткості та міцності полімерної системи використовуються суцільні або короткі арамідні, вуглецеві або скляні волокна. Крім того, трибологічні властивості полімерів та композитів на їх основі можуть бути змінені за допомогою використання інших теплопровідних наповнювачів, включаючи нанорозмірні частинки або вуглецеві нанотрубки [2].

На підставі комплексних досліджень [3-6] встановлено, що основним фактором, що відповідає за прояв структурного парадоксу в традиційних технологіях фторидних композитів, що полягає у пропорційному зменшенні значень параметрів міцності та трибологічних характеристик із збільшенням

ступеня наповнення армуючого наповнювача, є невідповідність між геометричними, розмірними та трибологічними параметрами частинок матриці (ПТФЕ) та наповнювача, що призводить до утворення кластерних структур при підготовці композиту, що є передумовою для формування макродефектів на стадіях холодного пресування та подальшого спікання продукції (заготовки).

Системний аналіз впливу структури композитів на механізми деформування, руйнування і зношування виробів з них в різних умовах експлуатації дозволив виявити основні фактори, що впливають на прояв структурного парадоксу при реалізації традиційних технологій їх виготовлення на молекулярному, надмолекулярному, фазовому і міжфазному рівнях (рис. 1).



Рисунок 1 – Основні фактори, що впливають на вираження структурного парадоксу у формуванні фторокомпозитів відповідно до технологічної парадигми [3].

Сукупний аналіз вищенаведених основних чинників, що призводять до прояву негативного ефекту зниження параметрів деформаційно-міцнісних і триботехнічних характеристик фторкомпозитів при збільшенні вмісту наповнювача, свідчить про переважну роль параметрів, обумовлених

особливостями технології отримання матричного матеріалу і армуючого наповнювача, які посилюють негативний вплив характерної хімічної будови основних компонентів на процеси формування оптимальної структури на різних рівнях організації при використанні традиційних технологічних прийомів. Тому для забезпечення підвищення значення параметрів міцності і зносостійкості композитів з вмістом наповнювача більше 20% мас. необхідно змінити традиційні підходи технологічної парадигми виходячи з особливостей складу, будови і геометричних параметрів основних компонентів. Сутність цих змін полягає в наступному:

- необхідно застосовувати технології суміщення компонентів матеріалу, що забезпечують руйнування кластерних структур, утворених частками ПТФЕ і ВВ в процесі змішування;
- характерна морфологія частинок матричного ПТФЕ обумовлює можливість використання в якості цільових модифікаторів компонентів з високою термодинамічною сумісністю, які підвищують пластичність матриці при холодному пресуванні і монолітизації завдяки ефекту пластифікування. Ефективним модифікатором цього типу є продукти термогазодинамічного синтезу політетрафторетилену (УПТФЕ), що містять олігомерні і полімерні фракції з близькою до ПТФЕ молекулярною будовою;
- заповнення порожнин кластерних структур, утворених частками ПТФЕ і ВВ в процесі змішування можливо шляхом використання вискодисперсних частинок УПТФЕ на стадії попереднього модифікування стрічкового напівфабрикату ВВ;
- кластерна будова композиційного матеріалу на стадії змішування компонентів дозволяє реалізувати принцип його багаторівневого модифікування компонентами нанорозмірних і мікрометричних фракції з різною формою частинок (технічний вуглець, УПТФЕ, ВВ);
- при використанні в якості багатофункціонального модифікатора ПТФЕ диспергованого вуглецевого волокна роль морфологічного фактора, який зумовлює утворення градієнта концентрації компонентів гетерогенної

системи «ПТФЕ – ВВ», превалює над роллю інтенсивності адсорбційної взаємодії на межі розділу «матриця – модифікатор». Необхідно застосування технологічних прийомів, що сприяють зменшенню ймовірності утворення кластерних структур модифікатора в композиті на стадіях підготовки, поєднання, пресування і монолітизації.

2.2 Особливості наповнення полімерних композитних матеріалів

Робота [7] присвячена дослідженню властивостей ПКМ на основі поліетилену надвисокої молекулярної маси (ПНММ) та ПТФЕ, модифікованих вуглецевими волокнами. Встановлено, що збільшення концентрації ВВ супроводжується зменшенням напружено-деформованих властивостей композитів на основі ПТФЕ, а також зміною поведінки кривих деформацій розтягування. Показано, що зниження напружено-деформованих властивостей і зміна режиму руйнування композитів на основі ПТФЕ, що містять ВВ марки LO-1-12N/40, відбуваються при концентрації 5 мас.% і при введенні волокна марки Velum, необхідна концентрація 10 мас.%. Ймовірно, це пов'язано з різними значеннями вмісту критичного об'єму наповнювача в ПТФЕ-матриці. Було виявлено, що міцність збільшується на 80% при 5% стисненні ПКМ, і вона подвоюється при 10% стиснення в порівнянні з ненаповненим фторполімером. Швидкість масового зносу матеріалів на основі ПТФЕ, що містить дискретні вуглецеві волокна, зменшується із збільшенням концентрації наповнювача. Також у статті висвітлено перспективи використання ВВ як армуючого елемента для матриці з ПНММ з метою отримання нових композитів з високими триботехнічними характеристиками. Такі матеріали призначені для експлуатації в умовах обмеженого змащення або сухого тертя. Експериментально підтверджено, що для поліпшення напружено-деформованих властивостей та зносостійкості ПКМ на основі ПНММ необхідно використовувати ВВ марки Velum як наповнювач, оскільки міжфазна взаємодія ПНММ з волокном є сильною завдяки гідрофобному фторорганічному покриттю на поверхні цих волокнистих наповнювачів.

Вивчено вплив комплексного наповнювача, що містить вуглецеві нанотрубки, полідисперсний прихованокристалічний графіт і дисульфід молібдену, на механічні та триботехнічні властивості розробленого нанокомпозиту з ПТФЕ [8]. Показано, що найбільш ефективним є комплексний наповнювач, що містить полідисперсний порошок прихованокристалічного графіту і вуглецеві нанотрубки [9], які забезпечують найбільшу зносостійкість ПКМ. Запропоновано і відпрацьовано спосіб підвищення ефективності структурної модифікації ПТФЕ шляхом спікання матеріалу в умовах об'ємного обмеження теплового розширення, що призводить до посилення контактної взаємодії та адгезійних зв'язків полімерної матриці з наповнювачем, що забезпечує значне підвищення показників механічних і триботехнічних властивостей [10].

Автори в роботі [11] вивчали вплив дисперсності полімерного наповнювача (ПТФЕ) на структуру та властивості композиційних матеріалів на основі ПНММ. Знайдено, що дисперсність наповнювачів сильно впливає на структуру та властивості ультрависокомолекулярних композитів ПНММ-ПТФЕ: при додаванні ПТФЕ з дрібними частинками (~14 мкм) структура композитів більше однорідна, а механічні властивості знижуються менше, ніж у разі додавання наповнювача з більшими розмірами (~100-180 мкм); зносостійкість композитів з дрібнішими наповнювачами в 2 рази вища, ніж композитів з більшими наповнювачами, і в 3,5 рази вища, ніж у чистого ПНММ. Найкраща вагова частка ПТФЕ становить 10 мас. %.

У роботі [12] продемонстровано порівняльний аналіз експлуатаційних властивостей композитів на основі ароматичного поліаміду, наповненого промисловим та синтезованим силікагелем. Встановлено, що силікагель має найкращий підсилюючий ефект на полімерну матрицю серед найбільш поширених діоксидів кремнію, що випускаються промисловістю. Він не створює агломератів, які сприяють розшаруванню матеріалів при високих навантаженнях, таких як діоксид кремнію марок аеросил та біла сажа. Це є наслідком того, що домішки, які присутні у промисловому силікагелі,

зменшують його підсилюючий ефект на полімерну матрицю та негативно впливають на процес тертя при фрикційній взаємодії отриманого ПКМ із сталлю.

У статті [13] представлені результати дослідження ПКМ на основі ПТФЕ, наповненого ВВ та ультрадисперсним політетрафторетиленом (УПТФЕ). Одночасне введення вуглецевих волокон та УПТФЕ у полімер змушує деформаційно-міцнісні характеристики залишатися на рівні характеристик полімерної матриці незалежно від вмісту ВВ. Збільшений вміст волокнистого наповнювача в ультрадисперсному ПТФЕ збільшує напруження під час стиснення та зменшує щільність ПКМ. Зносостійкість зростає до 310 разів, а коефіцієнт тертя полімерних композитів зменшується на 17–19% порівняно з початковим полімером. Методом рентгенографічного аналізу та скануючої електронної мікроскопії встановлено, що введення наповнювачів у ПТФЕ змінює надмолекулярну структуру, що супроводжується підвищеним ступенем кристалічності. Зроблено висновок, що розроблені матеріали з бінарним наповнювачем перспективні для використання в вузлах тертя машин та обладнання.

Автори [14] провели комплексні дослідження характеристик формування гетерофазної структури в композитних матеріалах на основі ПТФЕ, що містять наповнювачі та модифікатори різного складу та геометричної форми у концентраціях 20-35 мас.%. Визначено напрями вдосконалення технологічного процесу виготовлення виробів із підвищеними параметрами міцності та трибологічних характеристик, що полягають у контролі структурних композитів на різних рівнях. Встановлено режим модифікуючої дії продуктів термогасдинамічного синтезу ПТФЕ в композиті. Як результат досліджень була розроблена технологія модифікації вуглецевих волокон надтонкими частинками продуктів термогасдинамічного синтезу (УПТФЕ) для композитів на основі ПТФЕ, яка забезпечує підвищення зносостійкості в 1,1-1,2 рази і міцності в 1,1-1,35 разів при формуванні виробів холодним пресуванням з подальшою агломерацією.

У статті [15] описуються результати, отримані при вивченні властивостей ПТФЕ, модифікованого природними шаруватими силікатами – серпентинітом. Показано, що введення невеликої кількості шаруватих силікатів значно підвищує триботехнічні характеристики матеріалу. Отримані матеріали з низьким вмістом наповнювача (2-5 мас.%) мають істотно покращені властивості комплексу порівняно з комерційними композитами. Ефективність застосування комплексної модифікації трибологічних матеріалів з ПТФЕ показала, що одночасне введення серпентиніту і наношпінелі магнію в якості наповнювача з ПТФЕ значно покращило зносостійкість матеріалу (до 2500 разів), зберігаючи при цьому високі значення міцнісних характеристик. Показано, що додавання наношпінелі магнію сприяло утворенню відшарованих та інтеркальованих полімер-силікатних наноструктур.

Композити з політетрафторетилену, як правило, застосовується для динамічних ущільнень в енергетичних системах Стерлінга завдяки його чудовому самозмащуванню та стійкості. Авторами [16] досліджено трибологічну поведінку сумішей поліфеніленсульфіду (ПФС)-ПТФЕ, наповнених нано- Al_2O_3 , при різних контактних навантаженнях, швидкості ковзання та робочих температурах за допомогою випробування на тертя та знос. Результати вказують на те, що додавання нано- Al_2O_3 може суттєво покращити протизносні характеристики суміші ПФС-ПТФЕ. Показано, що такі полімери, наповнені нано- Al_2O_3 , мають гарні трибологічні показники в умовах високої температури: при вмісті нано- Al_2O_3 5 мас.%, швидкість зносу композиту в 276 разів краща, ніж у чистому ПТФЕ і більш ніж у 150 разів, ніж у ненаповненому ПФС-ПТФЕ. Динамічний механічний аналіз виявив, що блок руху молекулярних ланцюгів ПТФЕ з додаванням частинок нано- Al_2O_3 може бути відповідальним за значне зменшення швидкості зносу. Найбільший вплив на зносостійкість композиту для двигунів Стерлінга має навантаження з подальшою температурою, а мінімальний ефект обумовлений швидкістю ковзання.

3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

3.1 Об'єкти та методи дослідження

Для виготовлення композицій використовували ПТФЕ марки ПН згідно ГОСТ 10007. Середні розміри частинок порошку - 50-500 мкм, коефіцієнт теплопровідності - 0,25 Вт/м·К, молекулярна маса - 100-500 тис., міцність при стиску - 11,8 МПа, ступінь кристалічності до спікання - 95-98 %, модуль пружності при стиску - 686,5 МПа, ступінь кристалічності після спікання - 50-70 %, міцність при розтягуванні незагартованого зразка - 25,0 МПа, щільність - 2150-2260 кг/м³, модуль пружності при розтягуванні - 410,0 МПа, температура плавлення кристалітів - 330±10 °С, відносне подовження при розриві незагартованого зразка - 350 %, температура склування аморфних ділянок - 120±10 °С, вологопоглинання (24 год.) - 0,00 %. Матеріал володіє аномально низьким коефіцієнтом тертя (0,01-0,04).

Як волокнистий наповнювач використовували карбонизовані вуглецеві волокна, які піддаються меншому руйнуванню в процесі отримання та переробки наповненого ПТФЕ. Волокна були отримані з гідратцелюлозної тканини із застосуванням суміші антипіренів $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$.

Як дисперсну фазу при бінарному наповненні використовували каолін марки КС-1 Просянського родовища (Дніпропетровська обл.). Просянські каоліни типу КС-1 за вмістом 49,8-56,2 мас. % тонкодисперсних частинок фракцій < 0,001 мм відносяться до групи середньодисперсних, а за загальним вмістом 88,1-89,6 мас. % частинок фракцій < 0,01 мм – до високодисперсних [17].

Попереднє подрібнення вихідних вуглецевих волокнистих матеріалів з вуглецевої тканини УТМ-8 проводилось в молотковій дробарці КДУ – 2.0 при 3000 хв⁻¹. робочих органів, а остаточне – у подовому подрібнювачі при числі обертів ножів-подрібнювачів 7000 хв⁻¹.

Порошок ПТФЕ готували шляхом механічної активації в сухому стані у високообертовому млині МРП-1М при числі обертів робочих органів млина $n = 9000 \text{ хв}^{-1}$ протягом $\tau = 5 \text{ хв.}$ [18].

Механічна активація наповнювачів проводилася у високообертовому млині МРП-1М за наступними режимами: 1) для волокнистих наповнювачів – при числі обертів робочих органів $n=7000 \text{ хв}^{-1}$ протягом 9 хв.; 2) для дисперсних наповнювачів - при числі обертів робочих органів $n=7000 \text{ хв}^{-1}$ протягом 5 хв.

Змішування інгредієнтів композицій, спираючись на досвід попередніх досліджень [19], проводили за двостадійним режимом: 1) механічна активація матричного ПТФЕ; 2) механічна активація наповнювача за вибраним режимом; 3) введення активованого ПТФЕ до активованого наповнювача (1:1 по масі) і спільне змішування ($n = 7000 \text{ хв}^{-1}$, $\tau = 5 \text{ хв.}$); 4) введення решти рецептурної кількості активованого ПТФЕ і спільне змішування ($n = 7000 \text{ хв}^{-1}$, $\tau = 5 \text{ хв.}$).

Зразки матеріалів для випробувань отримували за технологією холодного пресування композиції (тиск пресування $P_{\text{пр}} = (50,0-70,0) \text{ МПа}$) з наступним вільним спіканням таблетованих заготовок на повітрі при $365 \pm 5 \text{ }^{\circ}\text{C}$ зі швидкістю нагріву – охолодження $40 \text{ }^{\circ}\text{C/год.}$

Методика дослідження властивостей композиту та його складових включала визначення густини $\rho \text{ (кг/м}^3\text{)}$, міцності при розриванні $\sigma_r \text{ (МПа)}$, відносного подовження $\delta \text{ (\%)}$ стандартними методами, оптичні та електронно-мікроскопічні дослідження дисперсного та ВВ наповнювача і фторопластового композиту, триботехнічні дослідження одержуваних композитів.

Дослідження впливу технології підготовки ПТФЕ, ВВ та дисперсного наповнювача композиту на його міцність та відносне подовження при розриві проводили на кільцевих зразках діаметрами $\varnothing 50 \times \varnothing 40$ і висотою 10 мм за допомогою жорстких напівдисків (ГОСТ 11262) на розривній установці Р-1 (ГОСТ 4651) при швидкості руху повзуна $0,25 \text{ см/хв.}$ При цьому ж випробуванні визначали і відносне подовження при розриві δ .

Міцність при розриві (σ_r) в МПа (кгс/см^2) обчислювали за формулою

$$\sigma_p = \frac{P}{2hh_1} = \frac{P}{2S}, \quad (1)$$

де P - розривне зусилля, Н (кгс);

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

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

S - мінімальний переріз кільцевого зразка, м (см).

Відносне подовження (δ) в% обчислюють за формулою

$$\delta = \frac{\Delta l}{l_0} \cdot 100 \%, \quad (2)$$

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

l_0 - початкова розрахункова довжина зразка, мм.

За результат випробування приймають середнє арифметичне трьох визначень, розбіжність між найбільш відрізняються значеннями яких не повинно перевищувати допустиме розходження, рівне 15% при визначенні міцності і 30% при визначенні відносного подовження при розриві, від обчисленого середнього арифметичного значення.

Щільність матеріалів оцінювали методом гідростатичного зважування (ГОСТ 15139) в дистильованій воді з використанням аналітичних вагів ВЛР-200.

Вивчення надмолекулярної структури композитів проводили за допомогою скануючого електронного мікроскопа високої роздільної здатності TESCAN MIRA 3 LMU.

Випробування за схемою «часткова вставка - вал» проводилися в режимі тертя без зовнішнього змащування. Контртілом був ролик $\varnothing$ 48 мм зі сталі 45 (HRC 25, Ra – 0,30 мкм). Часткова вставка виготовлялась з ПТФЕ композиту і являла собою сектор шириною 16 мм з кільця $\varnothing$ 80 на $\varnothing$ 60 мм і висотою 9 мм. Величину зносу зразків визначали гравіметрично на аналітичних вагах з точністю до 10^{-5} грам та перерахували на інтенсивність зношування за відомими методиками.

Інтенсивність зношування (I) мм³/(Н * м) обчислюють за формулою:

$$I = \frac{V}{P \cdot S}, \quad (3)$$

де V - об'єм зношеного матеріалу, мм³;

P - нормальна навантаження, Н;

S - шлях тертя, м.

Питоме навантаження та відносна лінійна швидкість пари тертя вибрана такою, що відповідає реальним в парі тертя «поршневе кільце - циліндр» в компресорі (тиск $P=14,0$ МПа, лінійна швидкість 2,0 м/с).

Час випробувань (шлях тертя) вибирали таким чином, щоб результат вимірювань зносу перевищував похибку вимірювання в 10 -15 разів.

3.2 Проведення випробувань та аналіз результатів

Результати дослідження впливу механічної активації матричного ПТФЕ на експлуатаційні властивості ПТФЕ-композитів, наповнених волокнистим наповнювачем при різній концентрації, наведені на рис. 2 [20].

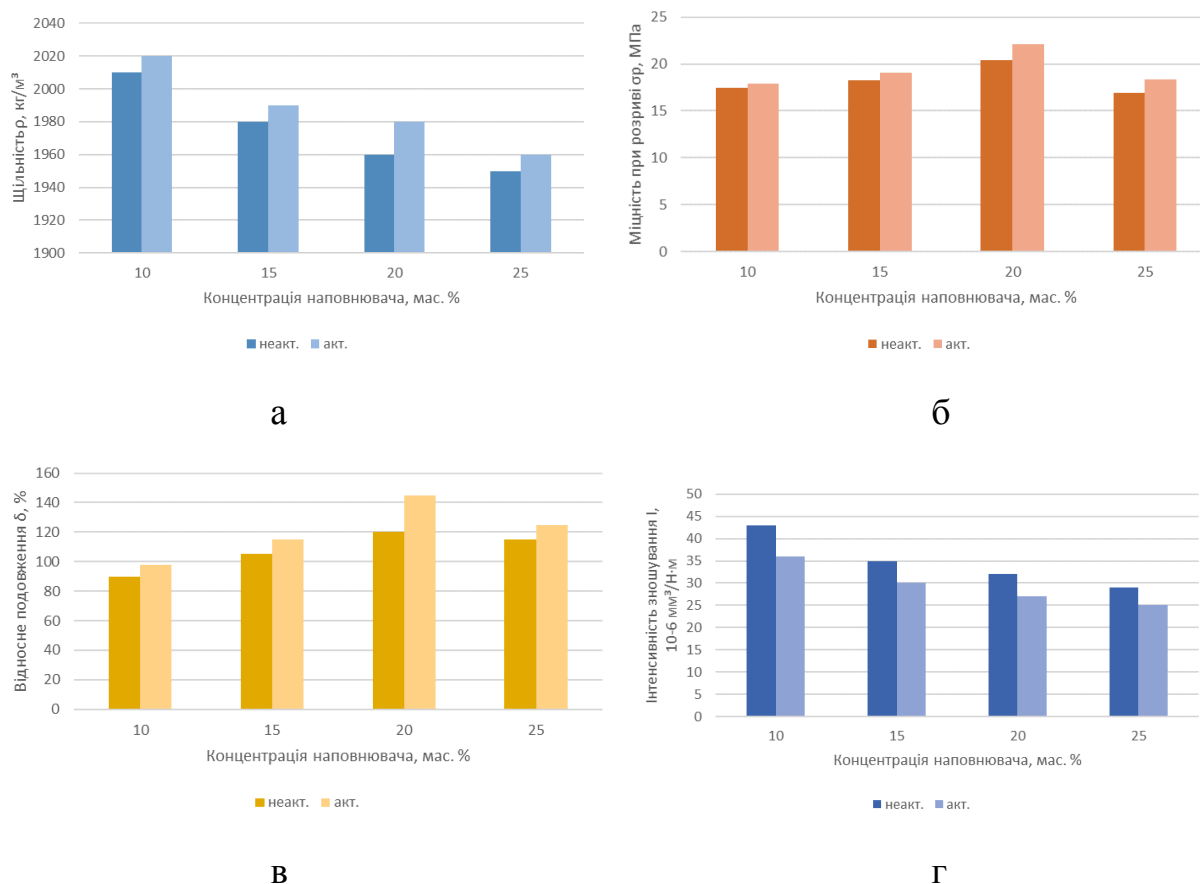


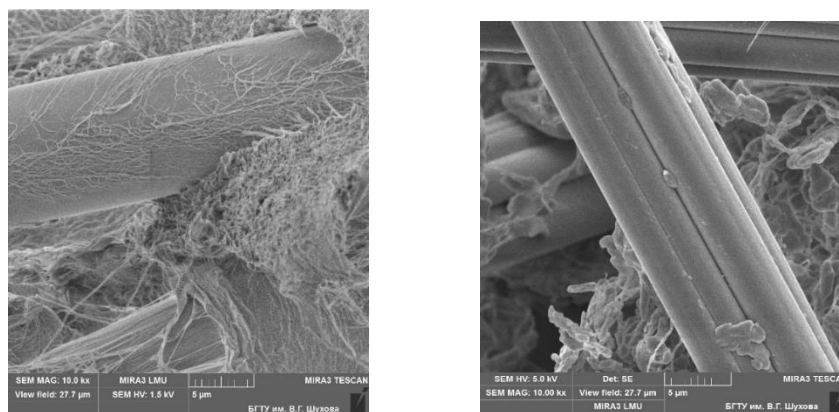
Рисунок 2 – Графіки залежності щільності (а), міцності при розриві (б), відносного подовження (в) та інтенсивності зношування в залежності від

концентрації волокнистого наповнювача та застосування або незастосування механічної активації для матриці полімеру.

Проаналізувавши інформацію з вищеподаних графіків, можна констатувати, що застосування механічної активації для ПТФЕ-матриці сприяє підвищенню властивостей композитів, наповнених вуглецевими волокнами: міцності при розриві – до 8,5 %, відносного подовження – до 20 %, зносостійкості – до 15 % порівняно з композитами на основі звичайного ПТФЕ.

Також можна зробити висновок, що концентрація вуглецевих композитів у композиті повинна складати не менше 15 мас. %, оптимально - 20 мас. %, що повинно відповідати утворенню більш однорідної структури матеріалу, яка забезпечує і високі фізико-механічні та триботехнічні властивості.

Електронно-мікроскопічні дослідження структури композитів, наповнених ВВ, з активованою і неактивованою матрицею приведені на рис. 3.



а

б

Рисунок 3 – Мікрофотографії структур ПТФЕ-композитів, наповнених фрагментами ВВ, з активованою (а) і неактивованою (б) матрицею.

В результаті механоактиваційного впливу відбувається модифікування поверхневого шару фрагментів ВВ активованим ПТФЕ (рис. 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. ВВ, контактуючи з активованими частинками

ПТФЕ, формують первинні адгезійні зв'язки, зменшуючи дефектність композиції та ймовірність виникнення дефектів при формуванні композиту.

Результати дослідження впливу механічної активації матричного ПТФЕ на експлуатаційні властивості композитів, наповнених каоліном при різних концентраціях, наведені на рис. 4 [21].

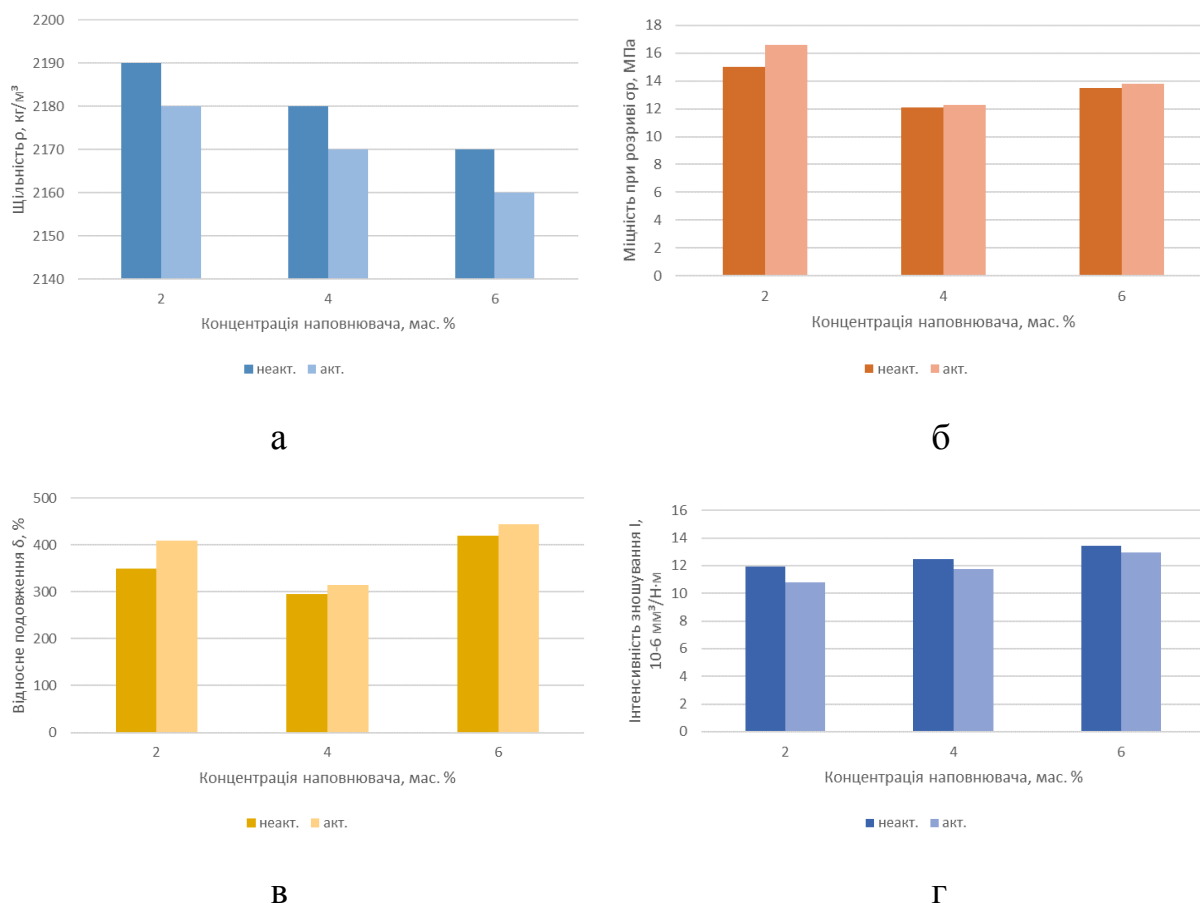


Рисунок 4 – Графіки залежності щільності (а), міцності при розриві (б), відносного подовження (в) та інтенсивності зношування в залежності від концентрації каоліну та застосування або незастосування механічної активації для матриці полімеру.

Проаналізувавши інформацію з вищеподаних графіків, можна констатувати, що механохімічно полімер з каоліном не взаємодіє, тобто в полімерному композиті «ПТФЕ – каолін» компоненти не пов'язані між собою хімічними зв'язками. Найвірогідніше цей зв'язок здійснюється за рахунок Ван-дер-ваальсових сил, що дозволяє отримати композити з необхідними фізико-

механічними властивостями. Невисокі значення експлуатаційних властивостей ПТФЕ-композиту з каоліном обумовлені значно низькою адгезійною здатністю наповнювача і очевидно, потребують додаткових технологічних прийомів для її підвищення, в т. ч. технологічними методами енергетичного впливу як при підготовці інгредієнтів, так і отриманні композиції.

Електронно-мікроскопічні дослідження структури композитів, наповнених каоліном, з активованою і неактивованою матрицею приведені на рис. 5.

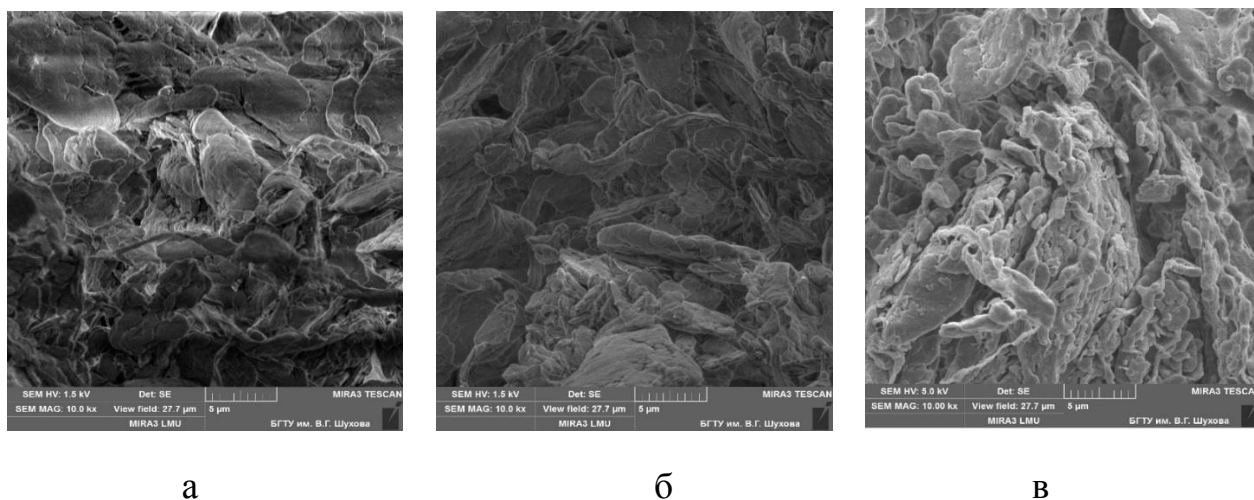


Рисунок 5 – Мікроструктура ПТФЕ-композиту з каоліном при його вмісті (мас. %): а – 2; б – 4; в – 6.

На мікрофотографіях ідентифікуються частинки каоліну і надмолекулярні утворення активованої матриці, характер яких залежить від концентрації наповнювача. У всьому концентраційному діапазоні наповнення дані композити мають однотипну структуру, подібну структурі чистого ПТФЕ, але більш пористу (рис. 5, а). При збільшенні концентрації наповнювача надмолекулярна структура матриці стає більш пухкою і дефектною, збільшується кількість мікропорожнин (рис. 5, б), спостерігаються окремі частки каоліну, які відокремлені від матриці мікротріщинами уздовж всієї поверхні частинки. Збільшення концентрації наповнювача призводить також до агрегування частинок каоліну. Ці зміни проявляються особливо помітно при концентраціях геомодифікатору вище 6 мас. % (рис. 5, в).

Поєднання застосування механічної активації як для матриці ПТФЕ, так і для наповнювачів перед їх змішуванням викликало підвищення рівня експлуатаційних характеристик дослідних композитів (рис. 6).

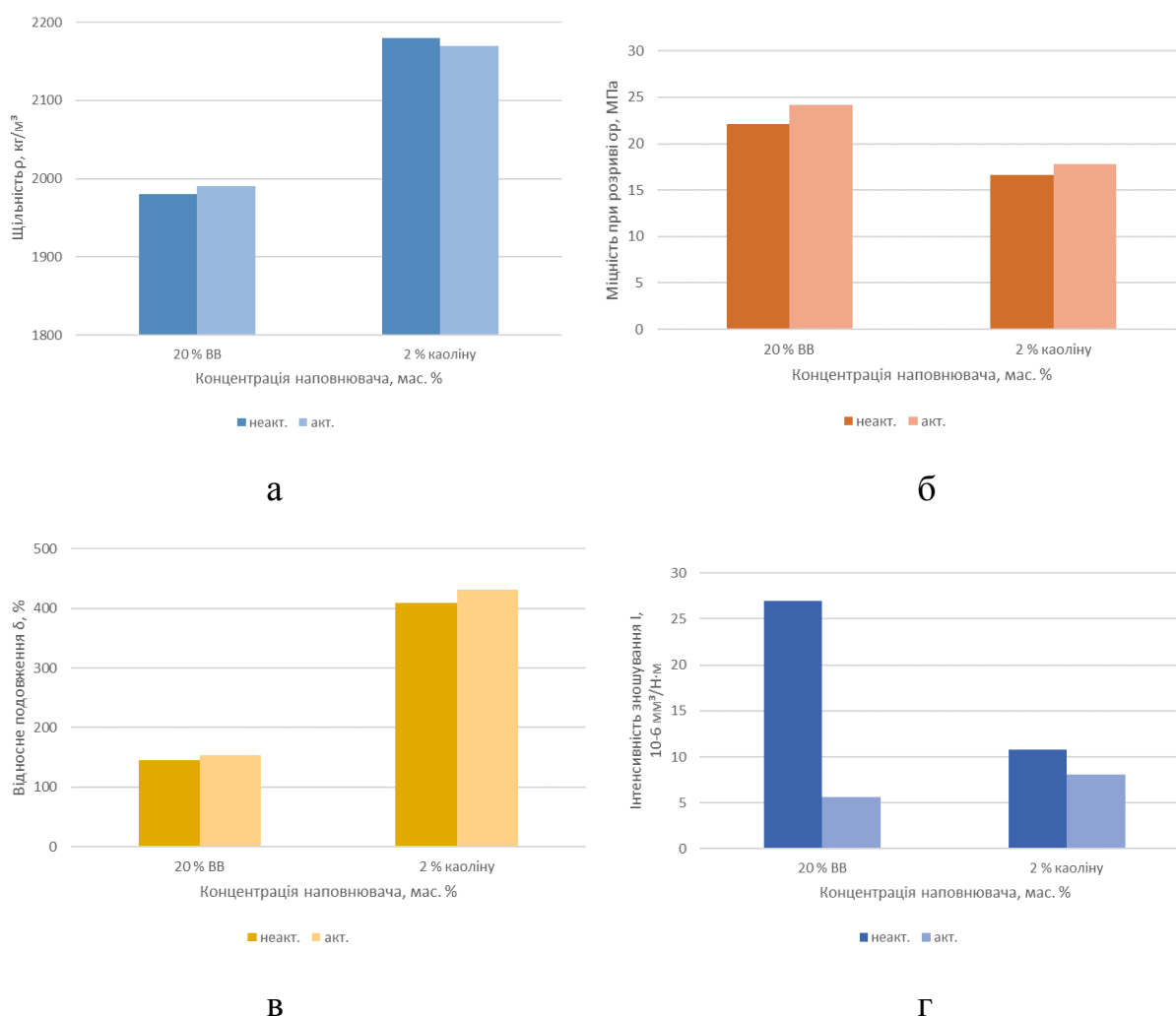


Рисунок 6 – Графіки залежності щільності (а), міцності при розриві (б), відносного подовження (в) та інтенсивності зношування в залежності від типу використовуваного наповнювача та застосування або незастосування механічної активації для компонентів композиту.

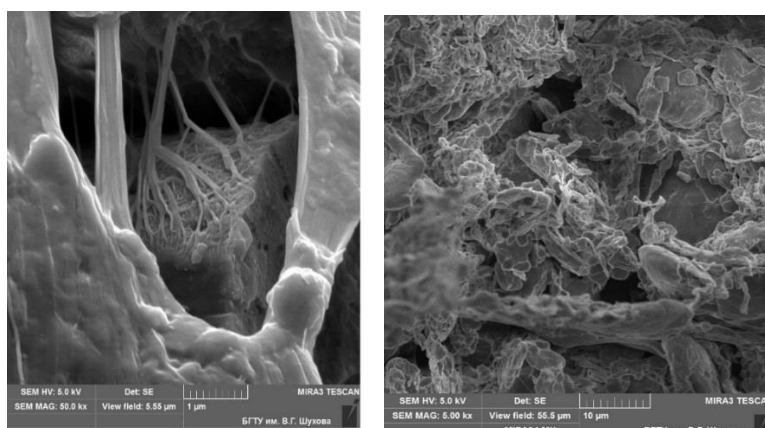
Аналіз рис. 6 показав, що механічна активація як матриці, так і наповнювачів сприяє значному підвищенню показників композитів на основі ПТФЕ:

– при наповненні 20 мас. % BB 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 2 мас. % каоліну міцність при розриві зростає на 7,8 % і 19,3 %, відносне подовження – на 5,6 % і 23,4 %, зносостійкість збільшується в 1,2-1,6 рази і в 1,3-1,7 рази у порівнянні з неактивованим каоліном та неактивованим ПТФЕ відповідно.

Методами електронної мікроскопії досліджено структури таких ПТФЕ-композитів з активованими наповнювачами (рис. 7).



а

б

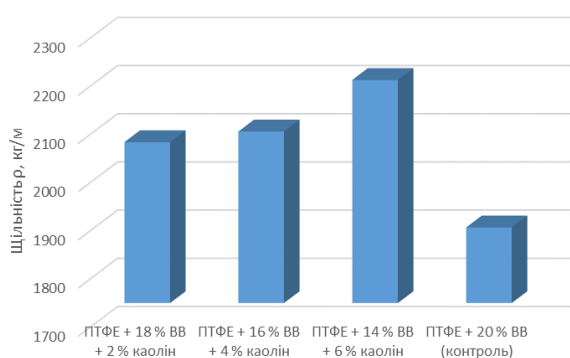
Рисунок 7 – Мікроструктура композиту на основі активованого ПТФЕ, наповненого активованим: а –ВВ, б – каоліном.

В процесі енергетичного впливу на інгредієнти композиції, в результаті окремої механічної активації інгредієнтів перед їх змішуванням, відбувається зростання вільної поверхневої енергії, диспергування та зміна їх форми. Механічне навантажування призводить до виникнення метастабільних станів поверхневих шарів. Всі ці явища спричиняють появу на поверхні частинок наповнювачів некомпенсованих валентностей, сприяючих взаємодії частинок наповнювача 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

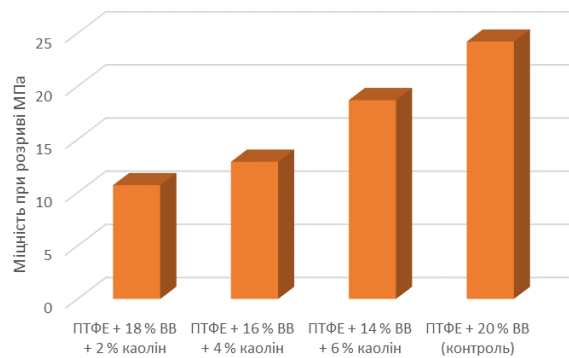
макромолекули полімеру може ініціювати реакцію щеплення полімеру до наповнювача.

Методами електронної мікроскопії встановлено утворення при цьому 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 (рис. 7, а), що дозволяє досягати максимального армуючого ефекту і, тим самим, підвищити міцнісні характеристики композита та його зносостійкість. Механічна активація каоліну призводить до збільшення значення некомпенсованого заряду мінеральних часток, обумовленого особливостями кристалохімічної будови геомодифікаторів. В результаті проявляється ефект орієнтованої дії частинок наповнювача, які, виступаючи в ролі зародків кристалізації, формують сферолітну надмолекулярну структуру ПТФЕ (рис. 7, б).

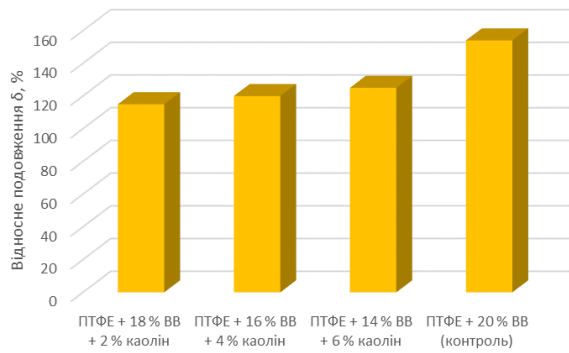
Поєднання застосування механічної активації матриці, наповнювачів, їх змішування, а також використання бінарного наповнювача знайшов викликало значне підвищення зносостійкості при збереженні необхідних значень фізико-механічних властивостей розроблених ПТФЕ-композитів (рис. 8).



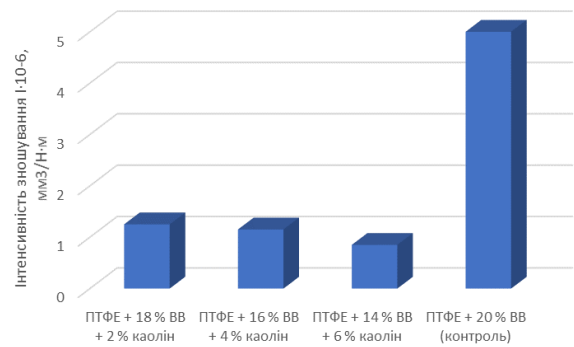
а



б



В



Г

Рисунок 8 – Графіки залежності щільності (а), міцності при розриві (б), відносного подовження (в) та інтенсивності зношування в залежності від концентрації використовуваних наповнювачів композиту у порівнянні з промисловим композитом.

Проаналізувавши інформацію з вищеподаних графіків, можна констатувати, що найкращі показники експлуатаційних властивостей спостерігаються при наступних концентраціях інгредієнтів: 14 % ВВ, 6 % каоліну, решта – ПТФЕ.

ВИСНОВКИ

У результаті проведених комплексних досліджень в студентській науковій роботі показано, що одночасне введення активованого бінарного наповнювача дозволило значно підвищити зносостійкість матеріалу при збереженні високих значень фізико-механічних властивостей. Для кожного виду наповнювачів визначена оптимальна концентрація, що забезпечує утворення більш однорідної структури композита і високих фізико-механічних та триботехнічних властивостей. Показана перспективність використання механічної активації як для ПТФЕ–матриці, так і для наповнювачів різної природи для покращення експлуатаційних властивостей композитів.

Науковий підхід при вирішенні питань конструкційної стійкості ПКМ застосовується в навчальному процесі при підготовці лекцій, лабораторних робіт та кваліфікаційних робіт у Сумському державному університеті (додаток А).

ТОВ «НВП Сумипластполімер» спільно з кафедрою «Прикладне матеріалознавство та ТКМ» Сумського державного університету проводили роботи, спрямовані на підвищення конструкційної стійкості полімерних композиційних матеріалів триботехнічного призначення. З цією метою була запроваджена вдосконалена механоактиваційна технологія отримання полімерного композиту на основі політетрафторетилену, наповненого вуглецевими волокнами та дисперсним наповнювачем – каоліном. Механічні та триботехнічні випробування одержаних композитів показали зростання міцності при розриві в 1,5 рази та зносостійкості в 3,5 рази у порівнянні з промисловим аналогом. Отримані результати досліджень свідчать про перспективність використання механічної активації як для ПТФЕ–матриці, так і для наповнювачів різної природи для покращення експлуатаційних властивостей композитів та дозволяють рекомендувати їх застосування у промисловості (додаток Б).

Результати роботи опубліковано у збірнику тез міжнародної наукової конференції «МАТЕРІАЛИ ДЛЯ РОБОТИ В ЕКСТРЕМАЛЬНИХ УМОВАХ – 10», яка проходила 10 – 11 грудня 2020 р. у Національному технічному університеті України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», Інститут матеріалознавства та зварювання ім. Є.О. Патона.

ПЕРЕЛІК ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Friedrich K.: Polymer composites for tribological applications. Advanced Industrial and Engineering Polymer Research (2018), doi: 10.1016/j.aiepr.2018.05.001.
2. Кравець В.В., Берладір Х.В. Особливості впливу наповнювачів на трибологічну поведінку полімерних матриць // Збірник тез доповідей Міжнародної наукової конференції «Матеріали для роботи в екстремальних умовах – 10», 10 - 11 грудня 2020 р. – Київ, 2020. – у друці.
3. Avdeychik S., Vorontsov A., Mishuk Y., Sarokin V., Struk V. Structural principles of formation highly durable tribotechnical materials based on polytetrafluorethylene. Materials Science. Non-Equilibrium Phase Transformations. International Scientific Jurnal. Vol. 1 (2015), Issue 1, 25-31.
4. Трение и износ материалов на основе полимеров / В.А. Белый, А.И. Свириденко, М.И. Петраковец и др. – Минск : Наука и техника, 1976. – 430 с.
5. Машков, Ю.К. Трибофизика и свойства наполненного фторопласта. – Омск : Изд-во ОмГТУ, 1997. – 192 с.
6. Погосян, А.К. Трение и износ наполненных полимерных материалов. - М. : Наука, 1977. - 139 с.
7. O. V. Gogleva, P. N. Petrova, E. S. Kolesova, A. A. Okhlopko. (2020) Influence of Component–Mixing Methods on the Properties and Structure of UHMWPE-Based Composites. Journal of Friction and Wear 41:1, 36-39.
8. Ю.К. Машков, О.А. Кургузова, А.С. Рубан Разработка и исследование износостойких полимерных нанокомпозитов. Вестник СибАДИ, том 15, № 1, 36-45 (2018).
9. Антифрикционный полимерный композиционный материал // Патент РФ 2525492 С2. № 2012146766/05; заявл. 10.05.2014; опубл. 20.08.2014, Бюл. № 23 / Ю.К. Машков, О.В. Кропотин, О.А. Кургузова. (RU). 3 с.
10. Способ изготовления из полимерных композиционных материалов на основе политетрафторэтилена и устройство для изготовления изделий //

Патент на изобретение 2546161 С2. № 2013125074/05; заявл. 10.12.2014; опубл. 10.04.2015, Бюл. № 10 / Ю.К. Машков, О.В. Кропотин, В.А. Егорова, О.А. Кургузова (RU). 3 с.

11. Nguyen Xuan Thuc. Effect of polytetrafluoroethylene dispersion on structure and properties of ultra-high-molecular-weight polyethylene-based composites. Hue University Journal of Science: Natural Science Vol. 126, No. 1B, 2017, P. 47–53.

12. Oleh Kabat, Krystyna Heti, Ihor Kovalenko, Anatoliy Dudka: Fillers on the Silica Base for Polymer Composites for Constructional Purposes. Journal of Chemistry and Technologies 27(2), 247–254 (2019).

13. A.P. Vasilev, T.S. Struchkova, A.A. Okhlopkova, A.G. Alekseev, A.P. Vasilev Development of Antifriction Materials Based on Polytetrafluoroethylene Filled with Binary Fillers. Atlantis Highlights in Material Sciences and Technology (AHMST), volume 1. International Symposium "Engineering and Earth Sciences: Applied and Fundamental Research" (ISEES 2019). 337-341.

14. Voropaev, Victor, 2013. Technology of polytetrafluoroethylene-based nanocomposite materials: Structural and morphological aspect", Applied Technologies and Innovations, Vol.9, Issue2, pp.59-68.

15. Sleptsova SA, Kirillina YV, Lazareva NN, Grigoryeva LA, Ammosov MK (2017) Joint Effect of Serpentine and Nano Magnesium Spinel on the Properties of Polytetrafluoroethylene. J Nanosci Nanotechnol Res Vol.1: No.1: 6.

16. Yue Wang, Jun Gong, Dongya Yang, Gui Gao, Junfang Ren, Bo Mu, Shengsheng Chen & Honggang Wang (2014) Tribological Behavior of Nano-Al₂O₃-Reinforced PPS-PTFE Composites, Tribology Transactions, 57:2, 173-181.

17. Свідерський, В. А. Фізико-хімічні властивості поверхні каолінів і каолінітвмісних глин та їх водних дисперсій : монографія / В. А. Свідерський, В. Г. Сальник, Л. П. Черняк. – К. : Знання, 2012. – 166 с.

18. Спосіб приготування порошку політетрафторетилену методом механічної активації : пат. № 101976 U Україна : МПК C08J5/04 / Будник А. Ф., Берладір Х. В., Руденко П. В., Свідерський В. А. ; заявник і власник Сумський

державний університет. – № u201503443 ; заявл. 14.04.2015 ; опубл. 12.10.2015, Бюл. № 19. – 3 с.

19. Будник, О. А. Вуглепластики триботехнічного призначення на основі фторопласту-4 та модифікованого вуглеволокнистого наповнювача : автореф. дис... канд. техн. наук : 05.17.06 / О. А. Будник. – Дніпропетровськ, 2010. – 20 с.

20. 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.

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