

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ
ІМЕНІ ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»**

БЕРЛАДІР ХРИСТИНА ВОЛОДИМИРІВНА



УДК 66.095.261:621.763:621.893(043.3)

**АНТИФРИКЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ
МЕХАНОАКТИВОВАНИХ ПОЛІТЕТРАФТОРЕТИЛЕНУ
ТА НАПОВНЮВАЧІВ**

05.17.06 – технологія полімерних та композиційних матеріалів

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Київ – 2017

Дисертацією є рукопис

Робота виконана на кафедрі хімічної технології композиційних матеріалів Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» Міністерства освіти і науки України та на кафедрі прикладного матеріалознавства та технології конструкційних матеріалів Сумського державного університету Міністерства освіти і науки України

Науковий керівник:

доктор технічних наук, професор
Свідерський Валентин Анатолійович,
Національний технічний університет
України «Київський політехнічний інститут
імені Ігоря Сікорського» МОН України,
завідувач кафедри хімічної технології
композиційних матеріалів.

Офіційні опоненти:

доктор технічних наук, професор
Пашенко Євген Олександрович,
Інститут надтвердих матеріалів
ім. В.М. Бакуля НАН України,
завідувач відділу технології формування
структурованих інструментальних
композитів.

кандидат технічних наук, професор
Авраменко В'ячеслав Леонідович,
Національний технічний університет
«Харківський політехнічний інститут»,
завідувач кафедри технології пластичних
мас і біологічно активних полімерів.

Захист відбудеться «27» червня 2017 р. о «14⁰⁰» годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.002.24 у Національному технічному університеті України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» (03056, м. Київ, проспект Перемоги, 37, корпус 21, ауд. 209)

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського».

Автореферат розісланий «26» травня 2017 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради,
кандидат технічних наук, доцент



В.В. Глуховський

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Створення високоефективної техніки, значне прискорення науково-технічного прогресу та реалізація ресурсозберігаючих технологій потребують розробки нових матеріалів у складі деталей машин, що працюють при терті ковзання і мають низький коефіцієнт тертя.

Перспективними у цьому відношенні є полімерні композитні матеріали (ПКМ) на основі політетрафторетилену (ПТФЕ) завдяки його унікальним експлуатаційним властивостям – найнижчого коефіцієнту тертя серед полімерів, високої хімічної інертності, термо- і холодостійкості. Однак низька зносостійкість і теплопровідність, високий коефіцієнт теплового розширення та повзучість обмежують можливості його застосування в чистому вигляді.

Технічний прогрес призводить до ускладнення умов використання ПКМ, при яких вони вже не відповідають необхідним вимогам. Це викликає необхідність одержання 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.

Доцільною в разі ПТФЕ представляється модифікування полімеру шляхом механічної активації, яка пов'язана з низькими енерго- і металоємністю обладнання, простотою та безпекою процесу, а також можливістю введення відповідних функціональних наповнювачів. Вплив режимів механоактиваційних процесів у технології підготовки інгредієнтів на структуру і властивості композитів досліджено недостатньо. Залишається також невирішеним завдання підвищення працездатності композитних ущільнюючих елементів вузлів тертя та збільшення терміну їх експлуатації.

Дисертаційна робота спрямована на вивчення і вдосконалення механоактиваційної технології підготовки ПТФЕ – наповнювачів різної хімічної природи з метою формування досконалої структури і необхідного рівня експлуатаційних властивостей фторопластових композитів. Важливим аспектом при цьому є об'єктивна оцінка та аналіз впливу наповнювачів на структуру і фізико-механічні властивості ПКМ, розкриття його механізмів, розробка моделей композитів та прогнозування на їх основі експлуатаційних характеристик антифрикційних матеріалів з використанням ПТФЕ.

Тому питання дослідження особливостей технології активації і модифікування матриці та наповнювачів, розробки засад одержання композитів триботехнічного призначення на основі ПТФЕ є актуальним завданням технології полімерних і композитних матеріалів, що складає важливу науково-технічну проблему.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Дисертаційна робота виконана на кафедрі прикладного матеріалознавства та технології конструкційних матеріалів Сумського державного університету в рамках держбюджетних тем: «Створення модифікованих полімеркомпозиційних матеріалів з комплексом керованих властивостей для трибосистем ковзання» МОН України (номер держреєстрації 0115U000680C), «Розробка технології переробки та використання відходів композитного матеріалу РЕЕК» (номер держреєстрації 0115U000548), ініціативної теми «Сучасні технології розробки та отримання перспективних матеріалів і формоутворення виробів машинобудівної галузі» (номер держреєстрації 0114U005445) та на кафедрі хімічної технології композиційних матеріалів Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» в рамках ініціативної теми «Розробка технології одержання полімерних плівок з підвищеними фізико-механічними властивостями в процесі їх просторового структурування» (номер держреєстрації 0110U006030).

Здобувач безпосередньо брала участь у науково-дослідних роботах з теми дисертації у 2012–2016 рр.

Мета і задачі дослідження. Мета роботи – створення композитів триботехнічного призначення з підвищеними експлуатаційними властивостями на основі механоактивованих ПТФЕ та наповнювачів різної хімічної природи.

У відповідності з поставленою метою вирішувалися такі основні задачі:

- провести інформаційний аналіз відомих теоретичних та експериментальних даних по модифікуванню ПТФЕ шляхом механічної активації і введення наповнювачів різної хімічної природи;
- дослідити надмолекулярну структуру, фізико-механічні та триботехнічні властивості матричного ПТФЕ в залежності від режимів механічної активації;
- оцінити вплив наповнювачів різної хімічної природи на структуру та властивості механоактивованих ПТФЕ-композитів;
- виконати комплексні дослідження структури та експлуатаційних властивостей ПТФЕ-композитів з бінарним наповнювачем у широкому діапазоні його концентрацій, температур і умов експлуатації;
- на основі встановлених факторів впливу механічної активації, вмісту і властивостей наповнювачів на експлуатаційні характеристики одержати антифрикційний матеріал на основі ПТФЕ з підвищеними фізико-механічними властивостями для роботи в умовах інтенсивного зношування;
- провести дослідно-промислову апробацію розроблених ПКМ і технологій одержання та розробити нормативно-технічну документацію для виробництва одержаних композитів.

Об'єкт дослідження – модифікуючий вплив механічної активації матриці і наповнювачів різної хімічної природи на структуру та експлуатаційні властивості ПТФЕ-композитів.

Предмет дослідження – композити триботехнічного призначення на основі ПТФЕ з наповнювачами різної хімічної природи.

Методи дослідження. Експериментальні дані отримані з використанням стандартних методів визначення фізико-механічних і триботехнічних властивостей ПКМ та сучасних методів дослідження: електронної мікроскопії, диференціально-термічного, термогравіметричного і рентгеноструктурного аналізу, ІЧ-спектроскопії. Обробка результатів експериментів здійснена методами математичної статистики.

Наукова новизна одержаних результатів. В результаті теоретичних та експериментальних досліджень одержані наступні результати:

1. Встановлено особливості формування матриці та наповнювачів різної хімічної природи для одержання ПТФЕ-композитів шляхом обґрунтованого вибору співвідношення інгредієнтів та методів їх модифікування.

2. Уперше вивчено вплив параметрів механічної активації на структуру, фізико-механічні та триботехнічні властивості ПТФЕ-матриці.

3. Уперше встановлено фактори оптимізації процесу механічної активації матричного ПТФЕ, волокнистих і дисперсних наповнювачів.

4. Розроблено уперше принципи поетапної технології підготовки матриці та наповнювачів для одержання ПТФЕ-композиту з максимальною зносостійкістю при збереженні достатнього рівня фізико-механічних властивостей.

Достовірність одержаних результатів забезпечується застосуванням стандартних методів випробувань ПКМ на сучасному обладнанні з використанням тонких інструментальних методів аналізу й відповідністю отриманих результатів літературним даним, лабораторним і дослідно-промисловим випробуванням.

Практичне значення одержаних результатів. Виявлені загальні закономірності і розроблені методи регулювання властивостей ПКМ дозволили сформулювати об'єктивні дані для їх промислового виробництва і застосування.

Розроблено технологію одержання ПТФЕ-композитів з механоактивованими інгредієнтами, які мають підвищений комплекс експлуатаційних властивостей: зносостійкість в (3,7–6,0) разів, міцність при розриві в 1,4 рази у порівнянні з промисловим аналогом Ф4ВВ20 (ТУ 301-05-16-89).

На розроблені ПТФЕ-композити та технології їх одержання отримано 3 патенти України: № 101976, № 102877, № 110989.

В умовах ТОВ «Науково-впровадницьке підприємство СумиПластПолімер» (м. Суми) апробовані поршневі і сальникові кільця для компресора 4ГМ 2,5 У-3,4/2,8-251 з розробленого матеріалу Ф4ВВ14КС6, що забезпечило збільшення ресурсу роботи вузлів тертя в (1,8–2,3) рази (акт впровадження від 08.02.2016 р.).

Результати дисертаційної роботи впроваджено в навчальний процес на факультеті технічних систем і енергоефективних технологій Сумського державного університету в курсах «Порошкові та композиційні матеріали», «Неметалеві матеріали», «Фізика і механіка тертя та зношування», «Наукові основи вибору матеріалів і прогресивних технологій» спеціальності 132 «Матеріалознавство» (акт впровадження від 10.10.2016 р.).

Особистий внесок здобувача полягає в дослідженні особливостей структурної модифікації ПТФЕ [19, 22], розробленні методик та досліджень режимів механічної активації матричного ПТФЕ [2, 3, 10, 23–25, 30], вивченні впливу механічної активації на структуру та властивості ПТФЕ-композитів [4–7, 9], дослідженні впливу бінарного наповнювача на властивості ПТФЕ-композиту [20, 21, 26], моделюванні структури композитного матеріалу з наповнювачами різної хімічної природи [1, 11, 31], проведенні промислової перевірки теоретичних положень дисертаційної роботи [8, 12–15, 27–29, 32] та оптимізації складів і способів отримання композитів, захищених патентами [16–18].

Автор висловлює подяку за наукову консультацію к.т.н., доц. кафедри прикладного матеріалознавства та технології конструкційних матеріалів Сумського державного університету А.Ф. Буднику.

Апробація результатів дисертації. Основні результати досліджень доповідалися і обговорювалися на: VII і VIII Міжнародній науково-технічній WEB-конференції «Композиційні матеріали» (м. Київ, 2013 та 2014 р.), IX і XI Міжнародній конференції «Стратегія якості у промисловості і освіті» (м. Варна, Болгарія, 2013 та 2015 р.), Міжнародній науково-технічній конференції «Полімерні композити та трибологія» (м. Гомель, Білорусь, 2013 та 2015 р.), I і II Міжнародній науково-практичній інтернет-конференції «Сучасне матеріалознавство та товарознавство: теорія, практика, освіта» (м. Полтава, 2014 та 2015 р.), Ювілейній міжнародній науково-практичній конференції «Наукоємні технології та інновації» (м. Білгород, Російська Федерація, 2014 р.), V і VI Міжнародній науковій конференції «Матеріали для роботи в екстремальних умовах – 5, 6» (м. Київ, 2015 та 2016 р.), II Міжнародній конференції «Деформування і руйнування композиційних матеріалів та конструкцій» (м. Москва, Російська Федерація, 2016 р.), II Міжнародній науково-практичній конференції «Сучасні технології промислового комплексу СТПК-2016» (м. Херсон, 2016 р.).

Публікації. Основні положення і результати досліджень опубліковані

в 32 наукових працях: 14 статтях у наукових фахових виданнях (з них 4 статті у виданнях іноземних держав, 10 у виданнях України, які включені до міжнародних наукометричних баз даних), 1 у інших виданнях, 3 патентах на корисну модель, 14 тезах доповідей в збірниках матеріалів конференцій.

Структура та обсяг роботи. Дисертація включає вступ, 5 розділів, висновки, список використаних джерел, додатки. Загальний обсяг становить 260 сторінок. Обсяг основного тексту становить 139 сторінок. Всього в дисертації 32 таблиці, 43 рисунка, об'єм бібліографії 176 джерел, 5 додатків.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність теми дисертації, сформульовано мету і задачі досліджень, показано наукову новизну роботи та перспективи розвитку, практичне значення одержаних результатів.

У першому розділі проведено аналітичний огляд інформаційних джерел за темою дисертаційної роботи, розглянуто сучасний стан і проблеми створення та модифікування ПКМ на основі ПТФЕ, а також прогнозування їх експлуатаційних властивостей. Проведено аналіз існуючих способів модифікування полімерів, приведено класифікацію наповнювачів різної хімічної природи. Встановлено, що вплив механоактиваційних процесів технології на структуру та властивості композиту досліджено недостатньо. Дана оцінка його впливу на структуру і антифрикційні властивості композитів на основі ПТФЕ. Описана загальна технологія одержання композитів з використанням ПТФЕ. Показано, що тільки системний підхід до технології одержання таких ПКМ забезпечує створення ефективних технологічних процесів, апаратурно оформлених відповідним устаткуванням, як того вимагає розвиток сучасної промисловості і технології. Обрано об'єкт і предмет досліджень.

У другому розділі наведено основні характеристики об'єктів та охарактеризовано методи дослідження.

Об'єкти дослідження: матриця – політетрафторетилен марки Ф-4 «О» (ГОСТ 10007-80); волокнисті наповнювачі – вуглецеве волокно (ВВ) марки УТМ-8-1с (ТУ 48-20-17-77) та базальтове волокно (БВ) (ДСТУ Б В.2.7-94-2000 (ГОСТ 4640-93)); дисперсні – каоліни марки КС-1 Глуховецького (Вінницька обл.) та Просянського (Дніпропетровська обл.) родовищ, графіт марки С-1 (ТУ 113-08-48-63-90), кокс ливарний кам'яновугільний марки КЛІ-1 (ТУ У 322-00190443-61-94), ультрадисперсний фторорганічний матеріал «Форум» (товарний знак № 140123), хлорид натрію (ГОСТ 13830-97).

Вплив особливостей технологічних режимів механічної активації та змішування інгредієнтів на властивості композитного матеріалу досліджували на високообертovому млині МРП-1М. Максимальне

завантаження становить 100 г/хв. Потужність – 1 кВт.

Матеріали для випробувань виготовляли за технологією холодного пресування (тиск $P_{пр} = 50,0\text{--}70,0$ МПа). Максимальне навантаження – 500 кН, потужність – 1,5 кВт. Спінання таблетованих заготовок проводили на повітрі при (638 ± 5) К зі швидкістю нагрівання – охолодження 40 К/год.

Міцність і відносне подовження при розриві оцінювали на кільцях $\varnothing 50 \times 40$ та висотою 10 мм за допомогою жорстких напівдисків (ГОСТ 25.603-82) на розривній установці МР-05-1 при швидкості переміщення захватів 10 мм/хв. та навантаженні 100 кгс. Густина ρ (кг/м³) визначали методом гідростатичного зважування (ГОСТ 15139-69).

Дослідження інтенсивності зношування проводили на серійній машині тертя 2070 СМТ-1 за схемою «часткова вставка – вал» відповідно до ГОСТ 11629-75. Величину зносу зразків визначали гравіметрично. При оцінці інтенсивності зношування ПКМ середньоквадратична похибка регламентувалася похибками вимірювання маси зразка, швидкості і тривалості тертя та не перевищувала 5 %. Температуру в зоні контакту «ПКМ – сталеве контртіло» визначали інфрачервоним термометром професійним СЕМ DT-8867Н.

Структури активованого порошку ПТФЕ та композитів на його основі вивчали на сканувальному електронному мікроскопі високої роздільної здатності TESCAN MIRA 3 LMU.

Термографічні дослідження активованого ПТФЕ проводили на дериватографі «Thermoscan-2» у температурному діапазоні $\Delta T = (298\text{--}873)$ К, рентгенографічні – на дифрактометрі ДРОН-4-07, застосовуючи фільтроване $\text{CuK}\alpha$ випромінювання (довжина хвилі 0,154 нм), а структури розроблених ПТФЕ-композитів – $\text{CoK}\alpha$ випромінювання (довжина хвилі 0,179 нм). ІЧ-спектри ПТФЕ реєстрували на спектрофотометрі Specord 75-IR.

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

У третьому розділі представлені результати дослідження впливу механічної активації на структуру, фізико-механічні та триботехнічні властивості ПТФЕ.

Механічну активацію матричного ПТФЕ проводили у високообертovому млині МРП-1М при різних режимах роботи: число обертів робочих органів млина варіювалося в інтервалі $n = (5000\text{--}14000)$ хв⁻¹. Загальний час активації становив $\tau = (3\text{--}8)$ хв. (з позмінним режимом роботи млина через 1 хв.).

Зафіксовано появу у структурі ПТФЕ після механічної активації сочевицеподобних утворень у вигляді гранул з мікронними розмірами по площі і по товщині (рис. 1, б), ниткоподібні пасма волокон довжиною від 10 до 50 мкм і діаметром від 10 до 100 нм (рис. 1, в) та інші формування («павутина», «морозні візерунки», «мереживні» і «гілкові» структури та ін.) (рис. 1, г-е), які відсутні в неактивованому полімері (рис. 1, а).

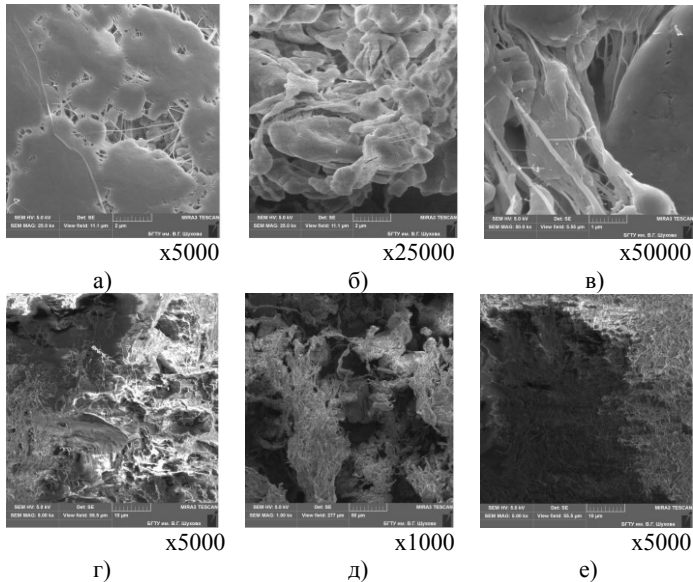


Рисунок 1 – Структура ПТФЕ до (а) та після (б-е) механічної активації

Тобто, надмолекулярна структура (НМС) ПТФЕ при механічній активації зазнає істотних змін – з ламелярної неупорядкованої переходить до вищої впорядкованої аж до сферолітної. Різниця в морфології частинок фракцій викликана тим, що продукти, отримані при різному енергетичному впливі, мають неоднозначні співвідношення молекулярних складових, а кожна з них зумовлена до побудови певних морфологічних утворень.

Механічна активація ПТФЕ, в цілому, призводить до збільшення жорсткості макромолекул, яке проявляється в зростанні термостійкості модифікованого полімеру на (293–353) К (рис. 2). Виявлено, що під дією механічної активації при режимі $n = 9000 \text{ хв}^{-1}$ і $\tau = 5 \text{ хв.}$ формується термостійкий матеріал у температурному діапазоні (593–673) К з високим ступенем структурування.

Різниця підтверджується даними рентгенівських досліджень неактивованого і активованого полімеру (рис. 3). Аморфне гало ПТФЕ знаходиться при $2\theta = 18,10$ град. Інтенсивна механічна активація зміщує його в область більш низьких кутів Вульфа-Брегга ($2\theta = 17,82\text{--}17,98$ град.), одночасно знижуючи інтенсивність (рис. 3, криві 2–8). Істотне зниження інтенсивності дифрагovanого випромінювання (в 3,1 рази) спостерігається в матеріалах (крива 7), виготовлених після активації ПТФЕ при $n = 9000 \text{ хв}^{-1}$ протягом $\tau = 5 \text{ хв.}$ Зазначають змін при цьому як параметри комірки, так і розміри кристалітів у площині (100) (табл. 1).

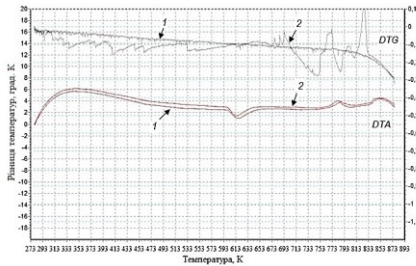


Рисунок 2 – Термограма промислового ПТФЕ (1) та його активованої форми (2) при режимі активації $n = 9000 \text{ хв}^{-1}$, $\tau = 5 \text{ хв}$.

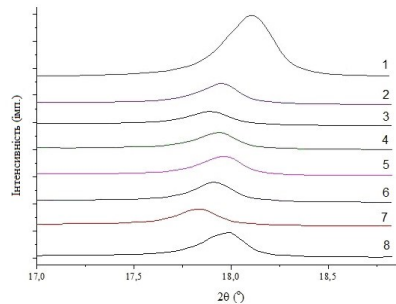


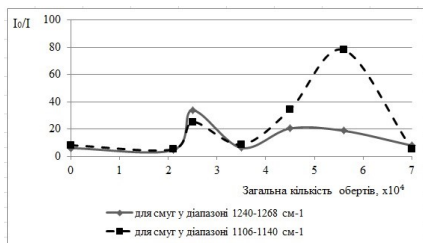
Рисунок 3 – Дифракційні криві промислового ПТФЕ (1) і його структурних модифікацій (2–8)

Таблиця 1 – Параметри структури ПТФЕ

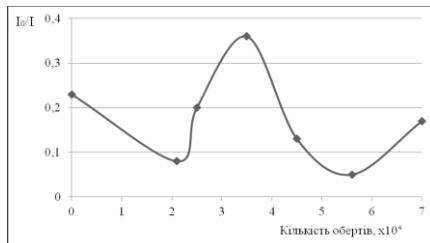
Режим механічної активації	Розмір кристалітів в площині (1 0 0), нм	Параметри елементарної комірки $a=b$, нм	Параметр комірки c , нм	Ступінь кристалічності
—	29	0,566	0,972	0,52
$\tau=5 \text{ хв.}, n=5000 \text{ хв}^{-1}$	28	0,570	0,949	0,28
$\tau=8 \text{ хв.}, n=5000 \text{ хв}^{-1}$	26	0,572	0,949	0,25
$\tau=5 \text{ хв.}, n=7000 \text{ хв}^{-1}$	29	0,570	0,921	0,28
$\tau=8 \text{ хв.}, n=7000 \text{ хв}^{-1}$	29	0,570	0,921	0,31
$\tau=3 \text{ хв.}, n=9000 \text{ хв}^{-1}$	29	0,571	0,959	0,28
$\tau=5 \text{ хв.}, n=9000 \text{ хв}^{-1}$	27	0,574	0,965	0,26
$\tau=8 \text{ хв.}, n=9000 \text{ хв}^{-1}$	31	0,570	0,965	0,32

Виявлено зниження ступені кристалічності при різних режимах, що, ймовірно, пов'язано зі зміною розміру кристалітів. Зменшення міжшарової відстані при збільшенні параметрів елементарної комірки позитивно позначається на структурній пристосовуваності модифікованого ПТФЕ і, як результат, на його зносостійкості.

Встановлено, що зі збільшенням загальної кількості обертів при механічній активації зростає концентрація груп CF_2 , що підтверджується даними відношень I_0/I їх валентних коливань у діапазонах поглинання (1240–1268) та (1106–1140) см^{-1} (рис. 4, а). Паралельно з цим підвищується концентрація кінцевих груп, коливання яких фіксуються при (1778–1794) см^{-1} (рис. 4, б), що свідчить про зростання дефектності структури активованого полімеру.



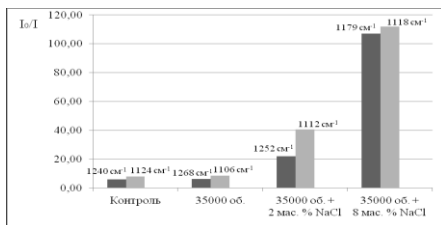
а)



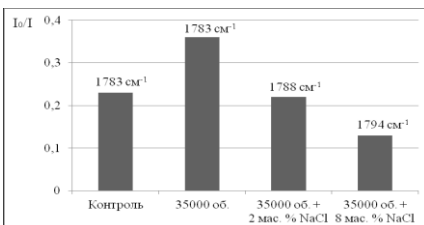
б)

Рисунок 4 – Залежність відношення I_0/I від кількості обертів у діапазонах поглинання: а) (1240 – 1268) та (1106 – 1140) cm^{-1} ; б) (1778 – 1794) cm^{-1}

Додавання до ПТФЕ хлориду натрію призводить до збільшення концентрації груп CF_2 у 5 і 14 разів при 2 та 8 мас. % наповненні відповідно порівняно з вихідним полімером (рис. 5, а).



а)



б)

Рисунок 5 – Вплив домішки NaCl на відношення I_0/I у діапазоні поглинання: а) (1106 – 1268) cm^{-1} ; б) (1783 – 1794) cm^{-1}

Збільшення вмісту наповнювача при цьому ініціює зростання числа таких груп у (2,8–4,8) разів, а також зменшення концентрації кінцевих груп ($-\text{CF}=\text{CF}_2$), зареєстрованих у діапазоні поглинання (1783–1794) cm^{-1} у 1,7 та 2,8 разів порівняно з вихідним і активованим полімером відповідно (рис. 5, б).

Можна зробити висновок, що механічна активація не приводить до помітного руйнування молекулярного ланцюга ПТФЕ, але відбуваються конформаційні зміни, які полягають у підвищенні концентрації валентних і кінцевих груп CF_2 , що може призводити до покращення фізико-механічних і триботехнічних властивостей полімеру (табл. 2).

Встановлено оптимальний режим механічної активації ПТФЕ ($n = 9000 \text{ хв}^{-1}$, $\tau = 5 \text{ хв}$), при якому його властивості максимальні: міцність при розриві $\sigma_{\text{pp}} = 24,8 \text{ МПа}$, відносне подовження $\delta = 415 \%$, інтенсивність зношування $I = 610 \cdot 10^{-6} \text{ мм}^3/\text{Н} \cdot \text{м}$. У порівнянні з неактивованим полімером рівень міцності зріс у 2,6 разів, відносного подовження – в 4,3 рази, зносостійкості – в 1,86 разів.

Таблиця 2 – Вплив режимів механічної активації на фізико-механічні та триботехнічні властивості ПТФЕ-матриці

Режими механічної активації	Густина ρ , кг/м ³	Міцність при розриві σ_{pp} , МПа	Відносне подовження при розриві δ , %	Інтенсивність зношування $I \cdot 10^{-6}$, мм ³ /Н·м
неактивованій	2269	9,5	96	1133
$\tau=3$ хв., $n=5000$ хв ⁻¹	2208	10,2	240	1080
$\tau=5$ хв., $n=5000$ хв ⁻¹	2211	21,6	416	930
$\tau=8$ хв., $n=5000$ хв ⁻¹	2175	17,3	280	800
$\tau=3$ хв., $n=7000$ хв ⁻¹	2199	10,7	270	970
$\tau=5$ хв., $n=7000$ хв ⁻¹	2205	23,5	423	820
$\tau=8$ хв., $n=7000$ хв ⁻¹	2211	18,2	358	717
$\tau=3$ хв., $n=9000$ хв ⁻¹	2203	19,6	290	890
$\tau=5$ хв., $n=9000$ хв ⁻¹	2214	24,8	415	610
$\tau=8$ хв., $n=9000$ хв ⁻¹	2213	18,0	340	720
$\tau=3$ хв., $n=14000$ хв ⁻¹	2209	17,0	305	1100
$\tau=5$ хв., $n=14000$ хв ⁻¹	2160	16,3	198	690
$\tau=8$ хв., $n=14000$ хв ⁻¹	2119	17,9	320	780

Із застосуванням методів математичного моделювання підтверджено експериментально одержані оптимальні значення параметрів технології механічної активації ПТФЕ, що забезпечують максимум значення експлуатаційних властивостей полімеру.

У четвертому розділі приведені результати досліджень ефективності методів підвищення адгезійної взаємодії у зв'язку з потенційною інертністю між матрицею і наповнювачем при їх поєднанні шляхом: 1) введення наповнювачів різної хімічної природи до механоактивованої ПТФЕ-матриці; 2) механічної активації наповнювачів різної хімічної природи; 3) механічного легування матричного ПТФЕ та композитів на його основі.

На підставі досвіду попередніх досліджень вміст вуглецевих наповнювачів (ВВ, кокс, графіт) варіювався в широкому інтервалі від 5 до 25 мас. %, ВВ – аналогічно до ВВ (для порівняння); каоліну – від 2 до 6 мас. %.

За результатами досліджень визначено оптимальні концентрації наповнювачів різної хімічної природи, при яких досягається максимальне підвищення експлуатаційних властивостей фторопластових композитів (табл. 3).

Матеріали на основі активованого ПТФЕ мають, в середньому, вищу міцність при розриві на 12,5 %, відносне подовження – на 19 %, зносостійкість – на 18 % у порівнянні з неактивованою матрицею.

Таблиця 3 – Властивості композитів на основі механоактивованого ПТФЕ

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 ВВ	1960/1980*	20,4/22,1*	120/145*	32,0/27,0*
80 ПТФЕ + 10 БВ	2251/2262*	18,7/19,3*	167/168*	42,5/37,5*
98 ПТФЕ + 2 КС-1 (Проснянський)	2190/2180*	15,0/16,6*	350/409*	11,95/10,80*
80 ПТФЕ + 20 кокс	2090/2100*	16,0/17,2*	100/110*	47,5/40,0*
80 ПТФЕ + 10 графіт	2140/2146*	15,7/16,5*	105/118*	58,0/55,5*

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

Результати електронної мікроскопії свідчать, що механоактивований ПТФЕ більш інтенсивно адгезує з поверхнею волокнистого наповнювача (рис. 6, а, в), ніж вихідний (рис. 6, б, г).

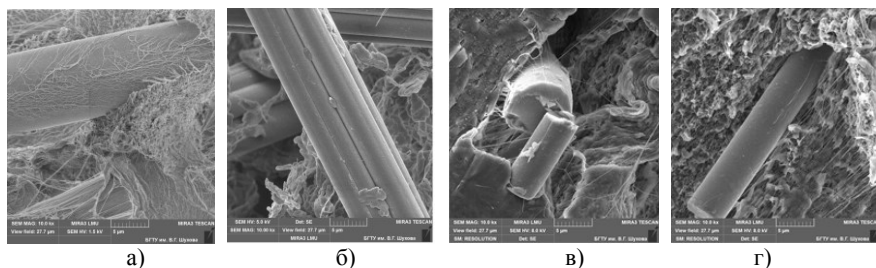


Рисунок 6 – Мікроструктура ПТФЕ-композиту, наповненого 20 мас. % фрагментами ВВ (а, б) і 10 мас. % БВ (в, г) з активованою (а, в) та неактивованою (б, г) матрицею (x10000)

Наступний технологічний метод підвищення адгезійної взаємодії між інгредієнтами ПКМ полягає у механічній активації наповнювачів різної хімічної природи, яку проводили у високообертovому млині МРП-1М при числі обертів $n = 7000 \text{ хв}^{-1}$ протягом 9 хв. для волокнистих і 5 хв. для дисперсних.

Встановлено, що механічна активація наповнювачів дозволяє підвищити експлуатаційні властивості композиту: міцності при розриві – на (3,1–9,5) і (6,7–8,1) %, відносного подовження – на (1,2–6,2) і (4,5–13,6) %, зносостійкості – в (1,8–5,8) і (1,2–1,6) рази у порівнянні з використанням неактивованого волокнистого та дисперсного наповнювача відповідно (табл. 4), що опосередковано свідчить про підвищення адгезійної взаємодії «полімер – наповнювач».

Таблиця 4 – 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 ВВ	1980/1990*	22,1/24,2*	145/154*	27,0/5,0*
80 ПТФЕ + 10 БВ	2262/2270*	19,3/19,9*	168/170*	37,5/14,0*
98 ПТФЕ + 2 КС-1 (Присянський)	2180/2170*	16,6/17,8*	409/432*	10,8/8,1*
80 ПТФЕ + 20 кокс	2100/2110*	17,2/18,6*	110/115*	40,0/28,0*
80 ПТФЕ + 10 графіт	2146/2153*	16,5/17,6*	118/1345*	55,5/44,0*

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

Спостерігається утворення на поверхні волокон і коксу стабільного проміжного шару з ПТФЕ, який «заліковує» поверхневі дефекти наповнювача та сприяє утворенню його стабільного просторого кластеру в об'ємі матриці (рис. 7, а-в), натомість активовані шаруваті частинки каоліну та графіту виконують роль зародків кристалізації, формуючи сферолітну НМС композитів (рис. 7, г, д).

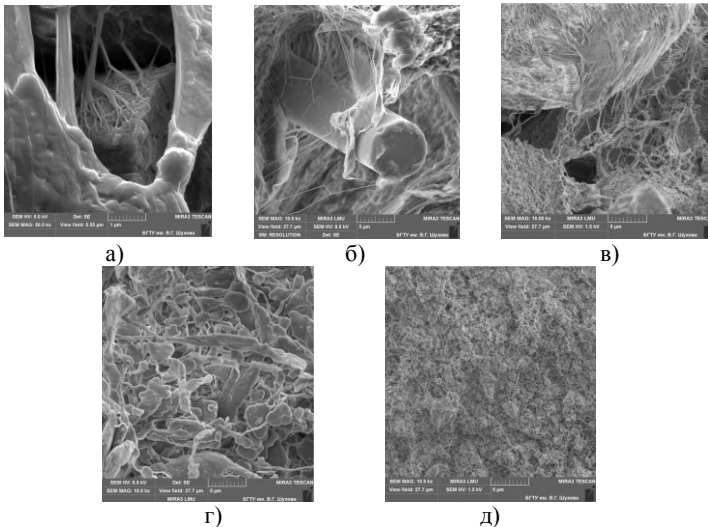


Рисунок 7 – Мікроструктура композиту на основі активованого ПТФЕ, наповненого активованим: а) 20 мас. % фрагментами ВВ (x50000); б) 10 мас. % ВВ, в) 20 мас. % коксом, г) 2 мас. % каоліном, д) 10 мас. % графітом (x10000)

Досліджено механічне легування матричного ПТФЕ та ПТФЕ-композиту

Таблиця 6 – 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 $1 \cdot 10^{-6}$, мм ³ /Н·м
80 ПТФЕ + 19 ВВ + 1 «Форум»	2030	18,5	135	1,05
80 ПТФЕ (актив.) + 20 ВВ (актив.)	1990	24,2	154	3,50

Таким чином, показано перспективність використання механічної активації не тільки матриці, але й наповнювачів різної хімічної природи для підвищення експлуатаційних характеристик композитів. Механоактивований ПТФЕ може використовуватись для деталей вузлів тертя енергетичного, хімічного та спеціального обладнання чи як матричний полімер для виготовлення композицій з високими експлуатаційними властивостями.

У п'ятому розділі досліджено вплив вмісту бінарного наповнювача на структуру та експлуатаційні властивості ПТФЕ-матриці, оптимізовано склади ПКМ на її основі з наповнювачами різної хімічної природи та представлено результати практичного випробування розроблених фторопластових композитів з механоактивованими інгредієнтами.

Запропоновано модель і алгоритм пошуку структур трикомпонентних композитних матеріалів з полімерною матрицею на основі ПТФЕ, що забезпечують високі показники зносостійкості згідно критерію узгодження властивостей пластичності і пружності. В основі розрахунків властивостей використовується єдиний варіаційний підхід. Розраховано, що при проектуванні трифазної структури матеріалу на основі ПТФЕ, армованого об'ємним вмістом ВВ (10–20) мас. %, другий компонент (дисперсні частинки коксу) слід прийняти в кількості (20–22) мас. %, що забезпечить, згідно з прийнятим критерієм, максимум зносостійкості. Методику апробовано на розрахунках реальних трикомпонентних матеріалів триботехнічного призначення, які використовуються у вузлах тертя.

Встановлено, що найбільше підвищення зносостійкості (в 2,6–4,1 рази) при збереженні високих значень фізико-механічних властивостей ПТФЕ-композитів спостерігається при наступних концентраціях бінарного наповнювача (мас. %): 1) 10 ВВ і 10 БВ; 2) 14 ВВ і 6 каоліну; 3) 5 ВВ і 15 коксу; 4) 15 ВВ і 5 графіту.

Введення бінарного наповнювача в матрицю супроводжується структурною самоорганізацією трьохкомпонентної системи (матриця + волокно + дисперсний наповнювач) в умовах механічної активації її інгредієнтів та спікання спресованої композиції вище температури плавлення кристалічної фази. За даними рентгеноструктурного аналізу, в результаті формується аморфно-кристалічна НМС зі зменшеними розмірами кристалітів: для чистого ПТФЕ ~ 64 нм, для наповненого змінюється в межах (35–60) нм (табл. 7).

Таблиця 7 – Розміри кристалітів по Шерреру і ступінь кристалічності розроблених композитів

d , нм	0,719	0,490	0,360	0,2835	0,2455	0,2423	0,2184	DC
2θ , °	14,3	21,0	28,9	36,8	42,7	43,3	48,3	
Ф4ВВ10БВ10	48,1	32,6	51,5	34	40,1	41,1	40,5	0,467
Ф4ВВ14КС6	36,0	28,1	39,2	41,3	–	36,7	36,9	0,480
Ф4ВВ5К15	40,4	29,0	45,1	26,7	49,6	43,7	40,4	0,489
Ф4ВВ15Гр5	35,2	31,8	35,4	29,5	57,4	45,0	41,6	0,418
Ф4ВВ20	40,0	29,6	51,2	31,4	64,7	40,3	44,6	0,406

Синергетичний ефект від застосування механічної активації матриці, наповнювачів, їх змішування за двостадійним режимом, а також використання бінарного наповнювача різної хімічної природи знайшов відображення у підвищенні показників експлуатаційних властивостей розроблених ПТФЕ-композитів (табл. 8).

Таблиця 8 – Фізико-механічні та експлуатаційні властивості ПТФЕ-композитів з наповнювачами різної хімічної природи

Параметр	Контроль			Введення наповнювача				
	Ф4ВВ20*	Ф4ВВ20**	Ф4ВВ20***					
1	2	3	4	5				
Склад, % (мас.)								
ПТФЕ	80	80	80	80	80	80	80	80
Вуглецеве волокно	20	20	20	10	14	5	15	19
Базальтове волокно	—	—	—	10	—	—	—	—
Каолін	—	—	—	—	6	—	—	—
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: *ТУ 301-05-16-89; **механічна активація тільки ПТФЕ; ***механічна активація як ПТФЕ, так і ВВ.

Розроблена технологія одержання антифрикційних ПТФЕ-композитів з бінарним наповнювачем шляхом механічної активації дозволила підвищити зносостійкість матеріалів в (3,7–6,0) разів, міцність при розриві в 1,4 рази у порівнянні з промисловим аналогом (ТУ 301–05–16–89).

Експлуатаційна перевірка працездатності розроблених ПТФЕ-композитів показала, що при використанні в якості другого наповнювача БВ зносостійкість підвищується в 3,78 рази, довговічність – в 1,46 рази; каоліну – відповідно в 6,0 і 1,90 рази; коксу – в 4,10 і 1,54 рази; графіту – в 4,25 і 1,39 рази; домішки «Форум» – в 4,86 і 1,79 рази у порівнянні з промисловим матеріалом (ТУ 301–05–16–89) (рис. 10).

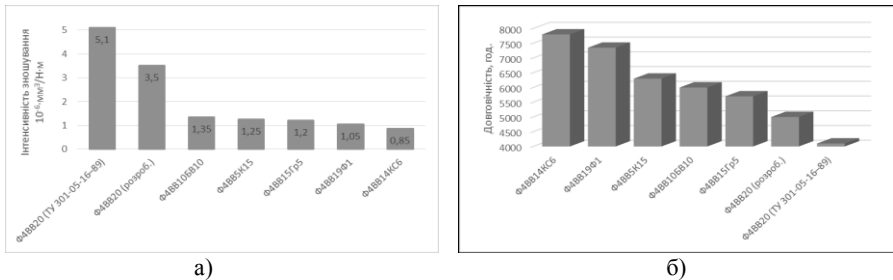


Рисунок 10 – Характеристики розроблених ПТФЕ-композитів: а) – випробування за схемою «вал – часткова вставка» на машині тертя; б) – випробування в складі компресора 4ГМ 2,5 У–3,4/2,8–251 на виробництві

Отже, на підставі результатів проведених досліджень підтверджено, що оптимальний склад антифрикційного матеріалу на основі ПТФЕ з підвищеними фізико-механічними властивостями для роботи в умовах інтенсивного зношування містить (мас. %): 80 ПТФЕ, 14 ВВ, 6 каоліну. По інтенсивності зношування в 6 разів, коефіцієнту тертя – на 21 %, довговічності – в 1,9 рази він перевищує характеристики промислового аналогу Ф4ВВ20.

Аналіз мікроструктур поверхонь тертя показує, що для композиту, наповненого тільки ВВ (рис. 11, а) сліди зношування глибші, спостерігаються борозни знеміцнення матеріалу, які відсутні на поверхні композиту з бінарним наповнювачем (рис. 11, б). Відбувається синергетичне підвищення зносостійкості останнього внаслідок сприйняття контактних навантажень елементами ВВ, а також зниження коефіцієнта тертя й утворення плівки перенесення на контртілі за рахунок включень каоліну. На руйнування такої структури потрібно значно більше енергетичних затрат, що сприяє збільшенню зносостійкості композиту в (4,1–7,6), 717 і 1333 рази порівняно з вуглецевоволокнистим композитом, механоактивованим та вихідним ПТФЕ відповідно.

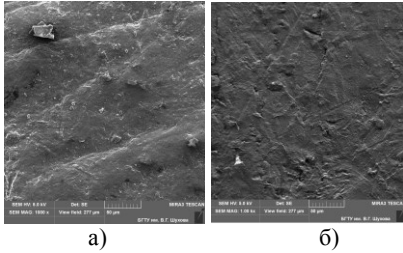


Рисунок 11 – Мікроструктура поверхні тертя ПТФЕ-композиту, наповненого (x1000): а) ВВ (14 мас. %) + каоліну (6 мас. %), б) ВВ (20 мас. %)

Виготовлені з розробленого матеріалу Ф4ВВ14КС6 кільця компресора 4ГМ 2,5 У–3,4/2,8–251 дозволили збільшити ресурс роботи обладнання компресорної галузі машинобудування в (1,8–2,3) рази, випуск продукції і знизити витрати на ремонт, простой та зменшити втрати від невипущеної продукції.

Розроблено проект технічних умов та технологічного регламенту на виготовлення заготовок з фторопластових композицій ФС для підготовки розробленої технології виготовлення і організації промислового випуску матеріалів нового покоління.

Розрахований економічний ефект від використання розробленого ПТФЕ-композиту становить 161,9 тис. грн. на рік.

ОСНОВНІ ВИСНОВКИ І РЕЗУЛЬТАТИ РОБОТИ

У дисертаційній роботі вирішено актуальну науково-технічну проблему підвищення працездатності композитних ущільнюючих елементів вузлів тертя шляхом створення антифрикційних композитів з підвищеними експлуатаційними властивостями на основі механоактивованих ПТФЕ та наповнювачів різної хімічної природи.

1. Проведено огляд і аналіз сучасного стану та проблеми створення ПКМ на основі ПТФЕ, існуючих способів модифікування полімерів та класифікацію наповнювачів різної хімічної природи. Встановлено, що недостатньо вивчений процес механічної активації матричного ПТФЕ, а дані відносно впливу її режимів на структуру та властивості останнього – відсутні взагалі. Обмеженням представляється об'єм досліджень з комплексного вивчення впливу наповнювачів різної хімічної природи на структуру і властивості композитів на основі механоактивованого ПТФЕ.

2. Показано, що під дією механічної активації формується впорядкована сферолітна надмолекулярна структура матричного ПТФЕ, яка характеризується мікро- і нанорозмірами та сприяє зростанню термостійкості модифікованого полімеру на (293–353) К. Встановлено, що механоактивація не приводить до помітного руйнування молекулярного ланцюга ПТФЕ, але

відбуваються конформаційні зміни, які полягають у збільшенні концентрації валентних і кінцевих груп CF_2 , що може призводити до підвищення фізико-механічних і триботехнічних властивостей полімеру.

Методами математичного планування експерименту оптимізовано режими технологічного процесу механічної активації за різним технологічним підходом (міцність при розриві, відносне подовження при розриві, інтенсивність зношування). Знайдено оптимальний режим механічної активації ПТФЕ ($n = 9000 \text{ хв}^{-1}$, $\tau = 5 \text{ хв.}$), при якому його властивості максимальні. У порівнянні з неактивованим полімером рівень міцності зріс у 2,6 разів, відносного подовження – в 4,3 рази, зносостійкості – в 1,86 разів.

3. Встановлено, що визначальним фактором підвищення комплексу експлуатаційних властивостей механоактивованих ПТФЕ-композитів є формування сферолітної структури композитів під впливом активних шаруватих частинок дисперсних наповнювачів (каолін, графіт, «Форум»), виконуючих роль зародків кристалізації та утворення на поверхні волокон і коксу проміжного шару з ПТФЕ, який сприяє появі стабільного просторого кластеру наповнювача в об'ємі матриці композиції і дозволяє досягати максимального армуючого ефекту, тим самим, підвищуючи міцнісні характеристики композиту та його зносостійкість.

Механічне легування ПТФЕ домішкою «Форум» 1 мас. % призводить до підвищеної активності при взаємодії інгредієнтів і утворення перенесеного шару при фрикційному контакті, що проявляється у зростанні зносостійкості в (7–9) разів порівняно з вихідним полімером. Введення до складу бінарної композиції «ПТФЕ – ВВ» 1 мас. % легуючої домішки сприяє гомогенізації структури, більш рівномірному розподілу фрагментів ВВ у матричному полімері та, як наслідок, зростанню зносостійкості в 3,3 рази у порівнянні з вуглецевоволокнистим матеріалом.

4. Виявлено, що введення бінарного наповнювача підвищує зносостійкість розроблених композитів в (2,6–4,1) рази в порівнянні з двокомпонентними композитами при його наступних концентраціях (мас. %): 10 ВВ і 10 БВ; 14 ВВ і 6 каоліну; 5 ВВ і 15 коксу; 15 ВВ і 5 графіту.

Досліджено, що додавання до складу композиції «ПТФЕ – ВВ» другого наповнювача (БВ, каоліну, коксу або графіту) може призвести до істотної зміни структури поверхонь тертя з переорієнтацією поверхневих шарів ПКМ в напрямку ковзання. Сформовані під дією сил тертя такі структурні утворення локалізують зсувні деформації і захищають матеріал від зношування.

Методами математичного моделювання запропоновано модель і алгоритм оптимізації складів трикомпонентних ПКМ основі ПТФЕ, що забезпечують високі показники зносостійкості згідно критерію узгодження властивостей пластичності і пружності.

5. На підставі результатів експлуатаційної перевірки працездатності розроблених ПТФЕ-композитів підтверджено оптимальний склад антифрикційного матеріалу на основі ПТФЕ з підвищеними фізико-механічними властивостями для роботи в умовах інтенсивного зношування (мас. %): 80 ПТФЕ, 14 ВВ, 6 каоліну, що по зносостійкості в 6 разів і довговічності в 1,9 рази перевищує показники промислового аналогу Ф4ВВ20 (ТУ 301–05–16–89).

6. З розробленого матеріалу Ф4ВВ14КС6 виготовлено деталі вузлів компресора (сальникові та поршневі кільця) та змонтовано їх до компресора 4ГМ 2,5 У–3,4/2,8–251, що входить до складу автомобільної газонаповнювальної компресорної станції (АГНКС). Проведено натурні випробування розробленого матеріалу та складено акт впровадження розробок дисертаційної роботи.

Розроблена технічна документація: проект технічних умов на виготовлення заготовок з фторопластових композицій FC і технологічний регламент на технологічний процес виробництва заготовок з фторопластових композицій FC.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. 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. (Українське видання, яке входить до міжнародних наукометричних баз даних Index Copernicus Journals Master List, РИНЦ, BASE, EBSCO). *Здобувачем поставлені задачі дослідження, виконані експериментальні роботи по визначенню впливу сферичних та еліпсоїдних частинок наповнювача на триботехнічні властивості ПТФЕ-композитів.*

2. Влияние механической активации политетрафторэтиленовой матрицы на ее физико-химические и эксплуатационные свойства / О.А. Будник, В.А. Свидерский, К.В. Берладир, А.Ф. Будник, П.В. Руденко // Научно-теоретический журнал «Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова». – 2014. – № 5. – С. 176–179. (іноземне фахове видання). *Здобувачем поставлені задачі дослідження, виконані експериментальні роботи по визначенню впливу механічної активації полімерного композиту на його структуру і властивості.*

3. Берладир К.В. Структурная модификация матричного политетрафторэтилена методами механической активации / К.В. Берладир, В.А. Свидерский // Сборник научных трудов SWorld. – № 4 (37). – 2014. – С. 63–67. (іноземне фахове видання). *Здобувачем поставлені задачі дослідження, експериментально досліджено режими механічної активації ПТФЕ.*

4. Фізико-хімічні аспекти механічної активації політетрафторетиленової композиції при отриманні та рециклінгу / А.Ф. Будник, Х.В. Берладір, В.А. Свідерський, О.А. Будник, П.В. Руденко, А.А. Ільїних // Восточно-

европейский журнал передовых технологий. – 2014. – № 2/11 (68). – С. 9–15. (Українське видання, яке входить до міжнародних наукометричних баз даних Index Copernicus Journals Master List, РИНЦ, BASE, EBSCO). *Здобувачем поставлені задачі дослідження, виконані експериментальні роботи з вибору технологічного обладнання для ефективної активації інгредієнтів ППТЕ-композиції.*

5. Підвищення фізико-механічних та експлуатаційних властивостей триботехнічних ППТЕ композитів методами механічної активації / О.А. Будник, Х.В. Берладір, А.Ф. Будник, П.В. Руденко // Проблеми тертя та зношування. – 2014. – № 4 (65). – С. 130–135. (Українське видання, яке входить до міжнародних наукометричних баз даних EBSCO, Google Scholar, WorldCat, РИНЦ). *Здобувачем поставлені задачі дослідження, досліджено вплив механічної активації ППТЕ-матриці на зміну структури, фізико-хімічних та експлуатаційних властивостей полімерного композиту.*

6. 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. (Українське видання, яке входить до міжнародних наукометричних баз даних Scopus, CAS, DOAJ, CrossRef, «VINITI», «Dzherelo»). *Здобувачем поставлені задачі дослідження, вивчено будову порошкоподібного ППТЕ до і після інтенсивної механічної активації.*

7. 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. (Українське видання, яке входить до міжнародних наукометричних баз даних Scopus, Web of Science Core Collection, Index Copernicus, CAS, ProQuest, Inspec, DOAJ, DRJI, EBSCO, CiteFactor). *Здобувачем поставлені задачі дослідження, виконані експериментальні роботи по визначенню впливу технології отримання наноструктурованих матеріалів на їх будову і властивості.*

8. 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. (Українське видання, яке входить до міжнародної наукометричної бази даних РИНЦ). *Здобувачем поставлені задачі дослідження, експериментально випробуваний розроблений антифрикційний композит на основі ППТЕ.*

9. Влияние геомодификатора на структуру и свойства механически активированного политетрафторэтилена / К.В. Берладир, А.Ф. Будник, В.А. Сви́дeрский, О.А. Будник, П.В. Руденко // Журнал інженерних наук. – 2015. – Т. 2, № 1. – С. F1–F5. (Українське видання, яке входить до міжнародних наукометричних баз даних Research Bible, WorldCat, Open Academic Journals Index, ISSUU, «Dzherelo», SIS, DRJI). *Здобувачем поставлені задачі дослідження, виконані експериментальні роботи по вивченню впливу геомодифікатора на структуру і властивості композитів на основі ППТЕ.*

10. 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. (хімічні науки). *Здобувачем поставлені задачі дослідження, експериментально виявлено вплив технології механічної активації на структурну перебудову та зміну морфології і надмолекулярної структури ПТФЕ.*

11. 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. (Українське видання, яке входить до міжнародної наукометричної бази даних РИНЦ). *Здобувачем поставлені задачі дослідження, теоретично описано стратегію створення композитного матеріалу на основі ПТФЕ.*

12. 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 // Журнал нано- та електронної фізики. – 2016. – Т.8, No 1. – P. 01033-1–01033-5. (Українське видання, яке входить до міжнародних наукометричних баз даних Scopus, Web of Science Core Collection, Index Copernicus, CAS, ProQuest, Inspec, DOAJ, DRJI, EBSCO, CiteFactor). *Здобувачем поставлені задачі дослідження, експериментально розроблена технологія почергової механічної активації інгредієнтів композиції перед їх суміщенням шляхом енергетичного впливу.*

13. Композитный материал для узлов трения химического и нефтегазового оборудования / О.А. Будник, В.А. Свидерский, А.Ф. Будник, К.В. Берладир, П.В. Руденко // Химическое и нефтегазовое машиностроение. – 2016. – № 1. – С. 40–43. (іноземне фахове видання). *Здобувачем поставлені задачі дослідження, теоретично досліджено питання оптимізації та інтенсифікації традиційної технології ПТФЕ-композитів для вузлів тертя.*

14. 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. (іноземне фахове видання). *Здобувачем поставлені задачі дослідження, проаналізований та систематизований досвід значної кількості як теоретичних, так і практичних робіт з технології створення ПТФЕ-композитів.*

15. 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. (Українське видання, яке входить до міжнародних наукометричних баз даних Scopus, Index Copernicus Journals Master List, РИНЦ, BASE, EBSCO). *Здобувачем поставлені задачі дослідження, оцінено вплив механоактиваційних технологій на міжфазну взаємодію інгредієнтів композитів на основі ПТФЕ.*

16. 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. *Здобувачем експериментально оцінено вплив режимів механічної активації на властивості матричного ПТФЕ та наведені рекомендації щодо його застосування, підготовлено та оформлено пакет документів для отримання патенту.*

17. Пат. № 102877 U 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. *Здобувачем експериментально оцінено вплив легуючої домішки «Форум» на властивості ПТФЕ-композитів та наведені рекомендації щодо застосування легованого ПТФЕ, підготовлено та оформлено пакет документів для отримання патенту.*

18. 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. *Здобувачем експериментально оцінено вплив механічної активації як матриці, так і наповнювачів на властивості ПТФЕ-композитів та наведені рекомендації щодо застосування полімерної композиції, підготовлено та оформлено пакет документів для отримання патенту.*

19. Структурная модификация фторопласта-4 с целью повышения эксплуатационно-технологических свойств композитов на его основе / К.В. Берладир, В.А. Свидерский, А.А. Томас, П.В. Руденко, А.Ф. Будник // Матеріали VII Міжнародної науково-технічної WEB-конференції «Композиційні матеріали», березень-травень, 2013 р. – Київ, 2013. – С. 90–91. *Здобувачем проаналізовано вплив різних наповнювачів-модифікаторів на структуру та експлуатаційні властивості політетрафторетилену.*

20. Углефторопластовые композиты с бинарным наполнителем для работы в узлах трения / А.Ф. Будник, В.А. Свидерский, А.А. Томас, П.В. Руденко, К.В. Берладир // Материалы IX Международной конференции «Стратегия качества в промышленности и образовании», 31 мая - 7 июня 2013 г. – Варна, Болгария, 2013. – Т. 3. – С. 27–29. *Здобувач приймав участь у плануванні, описанні експерименту та обговоренні результатів досліджень.*

21. Антифрикционные фторопластовые композиты для работы во влажных средах / А.Ф. Будник, В.А. Свидерский, А.А. Томас, К.В. Берладир // Тезисы Международной научно-технической конференции «Полимерные композиты и трибология» (Поликомтриб-2013), 24-27 июня 2013 г. – Гомель, Беларусь. – С. 273. *Здобувач приймав участь у плануванні, описанні експерименту та обговоренні результатів досліджень.*

22. Надмолекулярная структурная модификация полимерных композитных материалов на основе политетрафторэтилена в процессе термической обработки / А.А. Ильиных, А.Ф. Будник, А.А. Томас,

П.В. Руденко, К.В. Берладир, В.А. Сви́дерский // Матеріали VIII Міжнародної науково-технічної WEB-конференції «Композиційні матеріали», березень-квітень, 2014 р. – Київ, 2014. – С. 115–117. *Здобувачем проаналізовано вплив структурної модифікації матричного ПТФЕ на його надмолекулярну структуру шляхом.*

23. Будник О.А. Фізико-хімічні методи активації ПТФЕ та композицій на його основі / О.А. Будник, Х.В. Берладір, П.В. Руденко // Матеріали I Міжнародної науково-практичної інтернет-конференції «Сучасне матеріалознавство та товарознавство: теорія, практика, освіта», 26-27 лютого 2014 р. – Полтава, 2014. – С. 68–71. *Особистий внесок здобувача полягає в проведенні експериментальних досліджень структури та фізико-механічних властивостей механоактивованого полімеру.*

24. Особенности физико-химического воздействия на матрицу при механоактивационной технологии получения политетрафторэтиленовых композитов / О.А. Будник, А.Ф. Будник, К.В. Берладир, П.В. Руденко // Юбилейная Международная научно-практическая конференция, посвященная 60-летию БГТУ им. В.Г. Шухова «Наукоемкие технологии и инновации», 9-10 октября 2014 г. – Белгород, 2014. – С. 50–54. *Особистий внесок здобувача полягає у створенні полімерних композиційних матеріалів на основі механоактивованого полімеру, проведенні експериментальних досліджень, написанні тез.*

25. Effect of mechanical activation of matrix polytetrafluoroethylene on its structure and properties / K.V. Berladir, A.F. Budnik, P.V. Rudenko, O.A. Budnik // Тезиси Международной научно-технической конференции «Полимерные композиты и трибология» (Поликомтриб-2015), 23-26 июня 2015 г. – Гомель, Беларусь. – С. 245. *Особистий внесок здобувача полягає в проведенні експериментальних досліджень структури та характеристик механоактивованого полімеру, статистичній обробці даних і написанні тез.*

26. 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. *Здобувачем досліджено оптимальні технологічні процеси одержання матриці та наповнювача ПТФЕ-композиту.*

27. 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. *Особистий внесок здобувача полягає у створенні полімерних композиційних матеріалів, проведенні експериментальних досліджень їх фізико-механічних і триботехнічних властивостей, написанні тез.*

28. 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. *Здобувачем розроблено основи впливу механічної активації ПТФЕ на його надмолекулярну структуру, фізико-механічні та триботехнічні властивості ПТФЕ-композитів.*

29. 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. *Особистий внесок здобувача полягає в проведенні експериментальних досліджень, статистичній обробці даних і написанні тез.*

30. 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. *Особистий внесок здобувача полягає у розробці математичної моделі, перевірки її на адекватність та написанні тез.*

31. 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. *Здобувачем поставлені задачі дослідження, теоретично описано стратегію створення композитного матеріалу на основі ПТФЕ, написано тези.*

32. 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. 381–382. *Особистий внесок здобувача полягає в проведенні експериментальних досліджень, статистичній обробці даних, написанні тез.*

АНОТАЦІЯ

Берладір Х.В. Антифрикційні матеріали на основі механоактивованих політетрафторетилену та наповнювачів. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.06 – технологія полімерних та композиційних матеріалів. – Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» МОН України, Київ, 2017.

Дисертаційна робота присвячена створенню композитів

триботехнічного призначення з підвищеними експлуатаційними властивостями на основі механоактивованих ПТФЕ та наповнювачів різної хімічної природи.

Запропоновано підхід підготовки матриці та наповнювачів різної хімічної природи для одержання ПТФЕ-композитів шляхом обґрунтованого вибору співвідношення інгредієнтів та технології їх модифікування.

Встановлено оптимальні режими процесу механічної активації матричного ПТФЕ, волокнистих і дисперсних наповнювачів. Вивчено вплив технологічних параметрів процесу механічної активації на структуру, фізико-механічні та триботехнічні властивості ПТФЕ-композиту.

З розробленого ПТФЕ-композиту виготовлені поршневі кільця і сальникові ущільнення поршневих компресорів 4ГМ 2,5 У–3,4/2,8–251, які успішно пройшли промислові випробування на ТОВ «Науково-виробничке підприємство СумиПластПолімер» і за експлуатаційними характеристиками не поступаються промисловим зразкам.

Ключові слова: політетрафторетилен, наповнювач різної хімічної природи, антифрикційний композит, механічна активація, структура, міцність, зносостійкість, ущільнення компресорів, довговічність.

АННОТАЦИЯ

Берладир К.В. Антифрикционные материалы на основе механоактивированных политетрафторэтилена и наполнителей. – Рукопись.

Диссертация на соискание научной степени кандидата технических наук по специальности 05.17.06 – технология полимерных и композиционных материалов. – Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт имени Игоря Сикорского» МОН Украины, Киев, 2017.

Диссертация посвящена созданию композитов триботехнического назначения с повышенными эксплуатационными свойствами на основе механоактивированных ПТФЭ и наполнителей различной химической природы.

Предложен подход подготовки матрицы и наполнителей различной химической природы для получения ПТФЭ-композитов путем обоснованного выбора соотношения ингредиентов и технологии их модифицирования.

Установлены оптимальные режимы процесса механической активации матричного ПТФЭ, волокнистых и дисперсных наполнителей. Изучено влияние технологических параметров процесса механической активации на структуру, физико-механические и триботехнические свойства ПТФЭ-композита.

Из разработанного ПТФЭ-композита изготовлены поршневые кольца и

сальниковые уплотнения поршневых компрессоров 4ГМ 2,5 У-3,4/2,8-251, которые успешно прошли промышленные испытания на ООО «Научно-внедренческое предприятие СумыПластПолимер» и по эксплуатационным характеристикам не уступают промышленным образцам.

Ключевые слова: политетрафторэтилен, наполнитель различной химической природы, антифрикционный композит, механическая активация, структура, прочность, износостойкость, уплотнения компрессоров, долговечность.

SUMMARY

Berladir K.V. Antifriction materials based on mechanically activated polytetrafluoroethylene and fillers. – Manuscript.

Thesis for the degree of candidate of technical sciences in specialty 05.17.06 - technology of polymer and composite materials. – National Technical University of Ukraine «Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute», MSE of Ukraine, Kyiv, 2017.

The thesis is devoted to creation of composites of tribotechnical appointment with the increased operational properties based on mechanically activated polytetrafluoroethylene and fillers of various chemical nature.

An approach of preparation of a matrix and fillers of various chemical nature for obtaining PTFE-composites by the reasonable choice of a ratio of ingredients and technology of their modifying is offered.

The optimum modes of process of mechanical activation of PTFE-matrix, fibrous and disperse fillers are set. Influence of technological parameters of process of mechanical activation on structure, physical and mechanical and tribotechnical properties of the PTFE-composite is studied.

It is shown that under the influence of mechanical activation the ordered spherulitic supramolecular structure of matrix PTFE is formed which is characterized micro- and the nanoscale and leads to an increase in the thermal resistance of a modified polymer on (293–353) K. It is established that mechanical activation does not result in noticeable destruction of polytetrafluoroethylene molecular chain, but there are conformational changes which consist in an increase in concentration of the valent and finite CF_2 groups that can lead to enhanced physical, mechanical and service properties of the polymer.

It is revealed that the main factors that determine tribotechnical and physical and mechanical properties of PTFE are the time of activation and rotating speed of working organs of a mill. It is mathematically proved the practical experimental mode of mechanical activation at which operational characteristics of matrix PTFE are maximum ($n = 9000 \text{ min}^{-1}$, $\tau = 5 \text{ min.}$). In comparison with non-activated polymer the level of breaking strength has grown by 2,6 times, relative elongation - by 4,3 times, wear resistances – by 1,86 times.

Different technological methods of increasing the adhesive interaction between the ingredients of PTFE-composites are investigated. The prospects of using mechanical activation not only of the matrix but also fillers of various chemical nature for improving of operational characteristics of composites are shown.

The determining factor of increase in a complex of operational properties of mechanically activated PTFE-composites is forming spherulitic composite structure under the influence of active particles of disperse layered fillers which playing a role of germs of crystallization and formation on a surface of fibers and coke of the interfacial layer of PTFE which contributes to the emergence of a stable spatial cluster of a filler in volume of a matrix of composition and allows to reach the maximum reinforcing effect, thereby, raising strengthening characteristics of the material and its wear resistance.

It is revealed that introduction of a binary filler increases wear resistance of the developed composites by (2,6–4,1) times in comparison with two-component composites.

The greatest increase in wear resistance at preservation of high values of physical and mechanical properties of PTFE-composites is watched at synergetic effect of application of mechanical activation of a matrix, fillers, their mixing by two-stage mode and use of a binary filler of various chemical nature.

The feature of the developed manufacturing technology of PTFE-composites consists in preliminary separate preparation of a matrix and fillers before their mixing by mechanical activation at various modes of the equipment therefore there is an increase in level of their breaking strength by 1,4 times and wear resistances by (3,7–6,0) times in comparison with industrial analogs that increases durability of work of frictional units of the compressor by (1,8–2,3) times.

Piston rings and packing seals of piston-type compressors 4ГМ 2,5 Y-3,4/2,8-251 are made of developed PTFE-material that successfully passed industrial tests at LLC «Scientific and innovative enterprise SumyPlastPolymer» and they are not worse than the industry samples.

Technological process of PTFE-composite production is developed.

Key words: polytetrafluoroethylene, filler of the different nature, antifriction composite, mechanical activation, structure, wear resistance, properties, seals of compressors, life level.