

Визначення впливу наповнювача на властивості композитних матеріалів на основі політетрафторетилену для трибоспряжень механізмів і машин

В. Ю. Дудін, Д. О. Макаренко, О. Д. Деркач, Є. С. Муранов

Проведені комплексні лабораторні дослідження теплофізичних, фізико-механічних характеристик і трибологічних властивостей розроблених композитних матеріалів на основі політетрафторетилену. В конструкціях машин і механізмів значне місце займають трибоспряження з полімерних та полімерно-композитних матеріалів. Саме від надійності рухомих з'єднань в значній мірі залежить надійність машин в цілому. Композитні матеріали неметалевого походження мають невисоку вартість, стійкість до більшості агресивних хімічних речовин, здатність працювати в умовах без змащування. Встановлено, що характеристики та властивості матеріалів необхідно адаптувати до умов роботи окремо взятих трибоспряжень.

Встановлено механізми термодеструкції, як основного матеріалу, так і вуглепластика на його основі. Виявлено, що вуглецеве волокно, незалежно від його вмісту (кількості), в полімерно-композитному матеріалі на основі політетрафторетилену, переважно орієнтуються перпендикулярно до площини прикладання зусилля. Встановлено, що з ростом вмісту вуглецевого волокна від 10 до 40 мас. % теплоємність знижується на 16–39 % у порівнянні з основним матеріалом. Обґрунтовано оптимальні режими експлуатації розроблених композитних матеріалів за фактором r_v : у режимі сухого тертя – до 4 МПа·м/с; при терті зі змащенням – до 36,4 МПа·м/с. Встановлено залежність коефіцієнту тертя від режимів експлуатації композитного матеріалу на основі політетрафторетилену, що містить 20 мас. % вуглецевого волокна при змащенні оливою і водою.

Отримані результати дають можливість синтезувати фізико-механічні характеристики та трибологічні властивості композитних матеріалів відповідно до необхідних режимів роботи трибоспряження.

Ключові слова: політетрафторетилен, полімерно-композитний матеріал, вуглецеве волокно, трибоспряження, фізико-механічні характеристики, трибологічні властивості.

1. Вступ

Надійність машин та механізмів в значній мірі залежить від надійності рухомих з'єднань. В їх конструкції в якості обертових елементів використовуються підшипники кочення або ковзання, оснащені, за необхідності, ущільнюючими елементами. Тому, підвищення надійності цих елементів є ключовим завданням забезпечення високого технічного рівня машин. Одним із вирішень цього завдання є впровадження полімерно-композитних матеріалів (ПКМ) конструкційного призначення [1, 2]. Розвиток застосування ПКМ в машинобу-

дуванні обумовлено їх надійністю та здатністю працювати в трибоспряженнях, що експлуатуються в умовах без змащення [3, 4], за низьких та високих температур, стійкістю до агресивних хімічних речовин тощо. Одним із полімерних матеріалів, що має унікальні фізико-механічні характеристики та трибологічні властивості і широко використовується в трибоспряженнях, є політетрафторетилен (ПТФЕ). Основний напрямок підвищення фізико-механічних та триботехнічних характеристик ПТФЕ є його модифікування різноманітними наповнювачами. Існують технології створення ПКМ на основі ПТФЕ, що дозволяють значно підвищити його характеристики, але вартість таких матеріалів, зазвичай, перевищує економічний ефект від їх впровадження. Саме тому, розробка нових технологій отримання ПКМ при незначних затратах на їх виробництво є актуальним завданням матеріалознавства і галузевого машинобудування. Дослідження характеристик та властивостей нових ПКМ є підґрунтям для розробки матеріалів із запрограмованими властивостями, що відкриває шлях до вдосконалення конструкцій трибоспряжень машин і механізмів.

2. Аналіз літературних даних та постановка проблеми

Серед існуючих напрямків підвищення фізико-механічних характеристик ПТФЕ основним є введення в його структуру волокнистих та дисперсних наповнювачів. В роботі [5] наведено результати досліджень характеристик ПКМ матеріалу на основі ПТФЕ та волокнистих наповнювачів. Встановлено, що вуглецеві волокна (ВВ) виконують функцію армування та забезпечують підвищення фізико-механічних характеристик до 3...5 разів, у порівнянні з вихідним матеріалом. Але залишилися невирішеними питання, пов'язані з підвищенням адгезії наповнювача та основного матеріалу. Причиною цього можуть бути об'єктивні труднощі, пов'язані з витратною частиною на підготовку складових ПКМ перед змішуванням. Одним із варіантів подолання труднощів пов'язаних із низькою та нестабільною адгезією наповнювача з основним матеріалом є обробка ВВ перед введенням його в матрицю ПТФЕ. Саме такий підхід використаний в роботі [6], в якій запропоновано використовувати термоокислювальну обробку та подрібнення ВВ дробаркою в середовищі вакууму. Дослідженнями встановлено, що термічне окислювання та обробка ВВ рідким азотом сприяють незначному підвищенню характеристик створених ПКМ (до 8 %). Вакуумна обробка ВВ при подрібненні дає значний ефект, проте технологічний процес складний в реалізації та потребує значних затрат енергоресурсів. В роботі [7], для підвищення адгезії компонентів ПКМ на основі ПТФЕ, запропоновано введення, крім вуглецевого волокна, дисперсних частинок поліаміду 6. Проте, введення наповнювачів малих розмірів призводить до підвищення енергоємності процесу змішування, і як результат до збільшення вартості отриманого матеріалу. Одним із варіантів зменшення витрат на виробництво ПКМ є використання механічної активації в середовищі повітря [8]. Це дозволило зменшити інтенсивність зношування при деяких концентраціях наповнювача в 5...6 разів. Проте, недоліком запропонованих композицій є зменшення міцності при розриві, в залежності від складу ПКМ, до 25 %. Модифікування полімерів шляхом ведення силікатів, що призводить до трансформації властивостей ПКМ, запропоновано

в роботі [9]. В роботі [10] для підвищення фізико-механічних характеристик запропоновано виконувати радіаційне опромінення готової композиції при її спіканні (переробці). Використання радіаційно-хімічного опромінення ПКМ, на основі ПТФЕ, призводить до утворення нових мікроструктур, що сприяє підвищенню фізико-механічних характеристик та триботехнічних властивостей композитів. Але залишилися невирішеним питання щодо широкого впровадження запропонованої технології у виробництво. Причиною цього можуть бути об'єктивні труднощі, пов'язані з витратною частиною на спеціальне обладнання для опромінення композиції при її спіканні. Одним із варіантів вирішення задач пов'язаних із підвищенням характеристик ПТФЕ, за незначних додаткових витрат на технологічний процес переробки є введення, крім ВВ, спеціальних дисперсних наповнювачів (нанопорошків). В роботі [11] в якості наповнювачів, крім ВВ, запропоновано використовувати оксид (діоксид) цирконію. Показано, що введення згаданого наповнювача, дозволяє підвищити фізико-механічні характеристики ПТФЕ, зокрема міцність на розрив, більш ніж втричі. Проте, незначні концентрації діоксиду цирконію, які не перевищують обсягів 1...2 % мас. створюють додаткові перепони, щодо рівномірності розподілення наповнювача в матриці. Цьому питанню в роботі [11] належної уваги не приділено. Крім того, вартість нанопорошків досить висока, що призводить до подорожчання модифікованого ПКМ. Варіантом подолання відповідних труднощів може бути використання відходів промислового виробництва. Саме такий підхід використаний у роботі [12]. В якості наповнювача запропоновано використовувати відновлений, з відходів промисловості, кремній. Введення наповнювача дозволило підвищити фізико-механічні характеристики та трибологічні властивості ПКМ на основі ПТФЕ. Проте дослідження виконані при максимальному значенні тиску – 1,5 МПа, що обмежує сферу застосування таких матеріалів.

Переважає більшість наукових досліджень направлених на підвищення фізико-механічних характеристик ПКМ, тоді як для значної кількості рухомих з'єднань такі високі значення окремих показників не потрібні, і перевищують необхідні в десятки разів. На основі проведеного аналізу технологій отримання ПКМ встановлено, що відомі технології або не дозволяють отримати бажаного результату, або ж з економічної точки зору недоцільні. Саме тому, перспективними є дослідження, присвячені розробці доступної технологічно та недорогої економічно технології отримання ПКМ, для трибоспрямих машин і механізмів, на основі ПТФЕ. Це дозволило б вирішити проблему, пов'язану з невідповідністю характеристик ПКМ та його вартістю.

3. Мета та завдання дослідження

Метою дослідження є визначення впливу наповнювача на характеристики та властивості композитних матеріалів, отриманих застосуванням простої технології переробки в готові вироби.

Для досягнення мети були поставлені такі завдання:

– проаналізувати мікроструктуру розроблених ПКМ, обґрунтувати особливості розподілення наповнювача в матриці;

– дослідити теплофізичні, фізико-механічні характеристики та трибологічні властивості експериментальних зразків розроблених ПКМ, на основі ПТФЕ та ВВ.

4. Матеріали та методи дослідження

Дослідження проводили на зразках ПКМ, виготовлених на основі ПТФЕ та наповнювача – ВВ. Контртіло – диск зі Ст. 45 (1.1191, EN 10083). Технологія підготовки компонентів ПКМ передбачала сушіння ВВ за температури 200 °С протягом 2 годин. Змішування складових ПКМ виконували в сухому стані, на установці АВС-150К, що проводиться протягом 40...60 секунд в обертальному електромагнітному полі з величиною магнітної індукції 0,09...0,14 тесла за допомогою феромагнітних елементів. Вилучення останніх з полімерної композиції виконували магнітною сепарацією. Отриману композицію переробляли у зразки методом прямого компресійного пресування (тиск – 40 МПа). Зразки для досліджень мали такі розміри: діаметр – 9 мм, висота – 18 мм.

Визначення теплопровідності при кімнатній температурі виконували згідно ГОСТ 15173-70 на приладі ИТЭМ-1М. Використовували зразки з вуглепластика діаметром 15 і висотою 3 мм. Прилад градуювали за допомогою зразкових мір з міді і оргскла (висота і діаметр яких склали 1 і 15 мм відповідно). Потім вимірювали висоту і діаметр зразка, що досліджувався, після чого його встановлювали в пластинку тепломіра, попередньо змастивши силіконовим мастилом контактні поверхні. Роботу здійснювали за допомогою органів управління, розташованих на лицьовій панелі вимірювального блоку. Перед випробуванням у вимірювальний блок вводили розміри висоти і діаметра досліджуваного зразка. Потім опускали термоблок і здійснювали автоматичне вимірювання теплопровідності, значення якої зчитували із цифрового табло. Середнє арифметичне значення теплопровідності, отримане в результаті не менше 10 вимірювань, які відрізнялись не більше, як на 1 %, приймали за остаточний результат.

Температуропровідність розраховували за формулою:

$$a = \frac{\lambda}{C_p \rho}, \quad (1)$$

де a – температуропровідність, м²/с;

λ – коефіцієнт теплопровідності, Вт/(м·К);

C_p – питома теплоємність, кДж/кг·К;

ρ – щільність зразка, кг/м³.

Для обробки експериментальних даних використовували програму розрахунку теплофізичних характеристик за допомогою прикладної програми Microsoft Excel (США).

Диференціально-термічний аналіз виконували на деріватографі Q-1500Д (рис. 1) (Угорщина). Випробування проводили в спеціальних керамічних тиглях на повітрі в інтервалі температур 298...1273 К. Швидкість піднімання температури складала 5 °С/хв. В якості еталонної речовини використовували Al₂O₃, кількість речовини – 100 мг. Ретельно подрібнену навіску деталей з ПКМ роз-

міщували у спеціальній випробувальній камері 1 та за допомогою блоку управління встановлювали швидкість піднімання температури. Випробування здійснювали в автоматичному режимі. Результати термогравіметричного аналізу одержували за допомогою блоку реєстрації 3 з виводом на спеціальний бланк 4, який потім оброблявся.

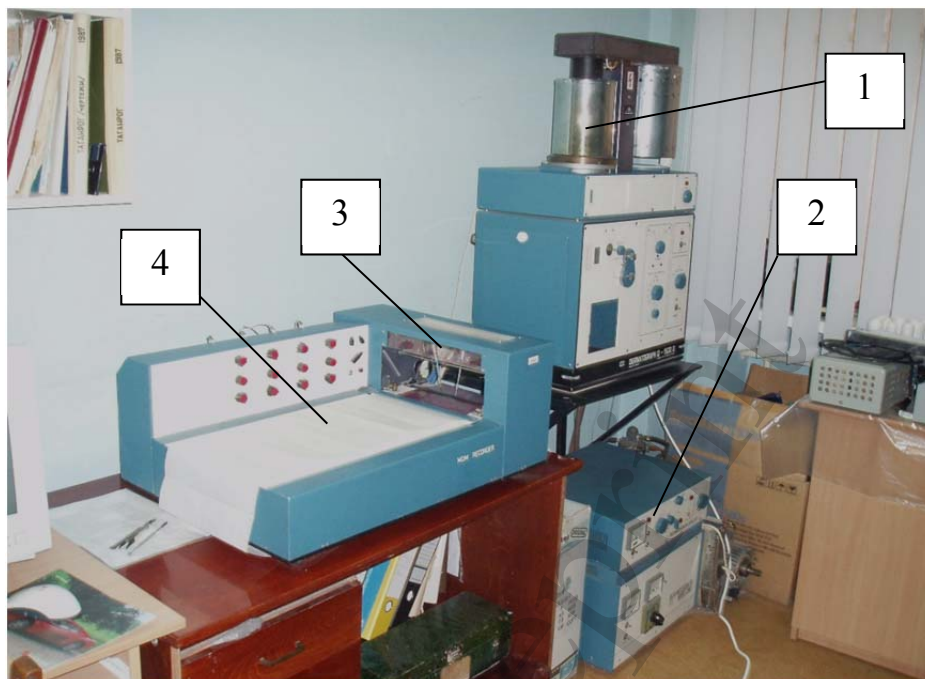


Рис. 1. Деріватограф Q-1500Д системи Ф. Паулік, Й. Паулік, Л. Ердей типу МОМ: 1 – випробувальна камера; 2 – блок управління; 3 – блок реєстрації результатів; 4 – бланк реєстрації

У процесі випробувань реєструвалися температури, при яких втрачається 0, 5, та 30 % маси матеріалу, а також реєстрували температуру, при якій спостерігалася максимальна швидкість деструкції матеріалу.

Дослідження поверхні тертя та розподілення вуглецевих волокон у полімерній матриці здійснювали за допомогою мікроскопу NEOFOT 30 (рис. 2). Причому, зображення об'єктів досліджень на мікроскопі NEOFOT 30 передавали на великий екран 1 для більш зручного візуального контролю, та на фотопластинку через екран 2 для фотографування.

Визначення коефіцієнту тертя визначали на машині тертя та зношування СМЦ-2 за методикою [4].

Перед початком кожного випробування, для того щоб поверхні тертя зразків мали паралельну форму і площа контакту становила не менше 85 %, зразки притирали.

Коефіцієнт тертя ковзання визначали за формулою:

$$f = \frac{M_{\text{кр}}}{P \cdot \Delta}, \quad (2)$$

де $M_{кр}$ – крутний момент, що виникає на диску, Н·м;
 P – навантаження на зразок, Н;
 Δ – крок паперу, м. Для всіх дослідів однаковий, $\Delta=0,0025$ м.



Рис. 2. Оптичний мікроскоп NEOFOT 30: 1 – екран для візуального аналізу, 2 – екран для фотографування

Температуру в зоні тертя визначали за допомогою хромель-алюмелевої електронної термопари “Termometer 301 Type K”. Отвір для вимірювання температури виконували на глибину, що дорівнює половині діаметру зразка, і на відстані 1 мм від поверхні тертя. Дані знімалися кожні 5 хв. Тиск в трибо спряженні змінювали в діапазоні від 1 МПа до 14 МПа, швидкість ковзання – 0,8...2,6 м/с.

Міцнісні властивості ПКМ визначали на випробувальній машині FP-100, згідно ГОСТ 4651-82. Для дослідження границі міцності при стисканні використовували зразки діаметром 10 і висотою 15 мм. При цьому опорні площини зразків повинні бути паралельні в межах 0,1 % у напрямку перпендикулярному прикладання навантаження.

Границю міцності при стисканні (σ_p) розраховували за формулою:

$$\sigma_p = P/A, \quad (3)$$

де P – тиск, МПа, A – мінімальна площа поперечного перерізу зразка, мм²;

$$A = \pi d^2/4, \quad (4)$$

де d – діаметр зразка, мм.

Відносну деформацію при стисканні (ϵ) розраховували за формулою:

$$\varepsilon = \Delta h_p \cdot 100 / h_0, \quad (5)$$

де Δh_p – величина зменшення висоти зразка, мм; h_0 – початкова висота зразка, мм.

Ударну в'язкість визначали на маятниковому копрі КМ-0,4 за методом Шарпі згідно ГОСТ 4647-80 за температури 23 ± 2 °С і відносній вологості повітря 50 ± 5 %.

Суть методу полягала у випробовуванні, при якому зразок, лежачи на двох опорах (відстань між опорами 40 мм), руйнується при ударі маятника, причому лінія удару знаходиться посередині між опорами.

Таблиця 1

Кінетичні рівняння різних механізмів гетерогенних процесів [13]

Функція	Рівняння	Процес, що визначає швидкість реакції	Математична модель
N_1	$k\tau = \alpha$	Зародкоутворення за статичним законом, швидкість зародкоутворення визначає швидкість процесу, $n=1$	(9)
N_2	$k\tau = 2\alpha^{\frac{1}{2}}$	Зародкоутворення за статичним законом, швидкість зародкоутворення визначає швидкість процесу, $n=2$	(10)
R_2	$k\tau = 2 \left[1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{2}} \right]$	Реакція на межі розділу фаз, циліндрична симетрія	(11)
R_3	$k\tau = 3 \left[1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}} \right]$	Реакція на межі розділу фаз, сферична симетрія	(12)
F_1	$k\tau = -\ln(1 - \alpha)$	Випадкове зародкоутворення, одне ядро на кожному частку	(13)
A_2	$k\tau = 2 \left[-\ln(1 - \alpha) \right]^{\frac{1}{2}}$	Випадкове зародкоутворення, рівняння Авраамі-Єрофєєва, $n = 2$	(14)
A_3	$k\tau = 3 \left[-\ln(1 - \alpha) \right]^{\frac{1}{3}}$	Випадкове зародкоутворення, рівняння Авраамі-Єрофєєва, $n = 3$	(15)

Ударну в'язкість зразків з ПКМ розраховували за формулою:

$$a_n = \frac{J_n}{b \cdot s \cdot 1000}, \quad (6)$$

де J_n – енергія удару, затрачена на руйнування зразка, кДж/(кг·см²), фіксується на цифровому табло приладу; b – ширина зразку по його середині, мм; s – товщина зразка по його середині, мм.

Визначення можливого механізму процесу й розрахунок кінетичних параметрів термодеструкції ПТФЕ і ПКМ на його основі здійснювали з використанням інтегральних кінетичних рівнянь різних механізмів гетерогенних процесів (табл. 1) [13].

Критеріями вибору математичної моделі були коефіцієнт кореляції прямій r у координатах рівняння Аррениуса й мінімум функції S :

$$s = f\{\alpha / (\tau), T(\tau), \Delta T(\tau), E, Z\}, \quad (7)$$

$$S = \sqrt{\sum_{i=1}^m \frac{(\alpha_{\text{експ}} - \alpha_{\text{рас}})^2}{m}}, \quad (8)$$

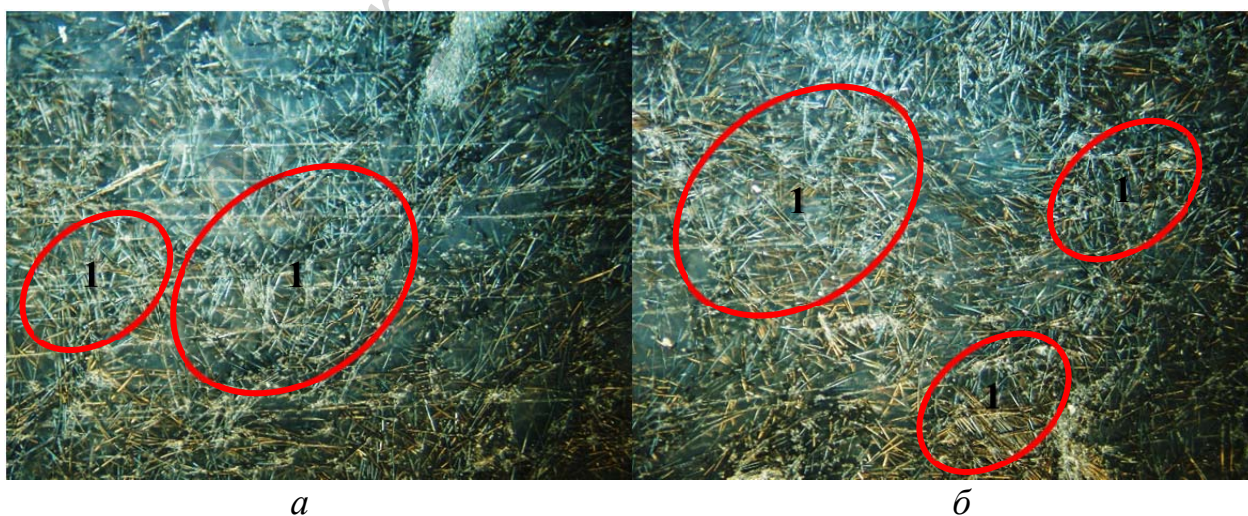
де α – значення ступеня перетворення; $\alpha_{\text{експ}}$, $\alpha_{\text{рас}}$ – експериментальні й розрахункові значення ступеня перетворення; τ – час; m – кількість експериментальних даних; T – температура; E – енергія активації; Z – передекспоненціальний множник.

Кінетичні рівняння різних гетерогенних процесів дозволяють, на основі експериментальних та розрахункових даних, обґрунтувати процес термодеструкції новостворених ПКМ.

5. Результати досліджень характеристик та властивостей полімерно-композитних матеріалів

5.1. Результати дослідження мікроструктури розроблених полімерно-композитних матеріалів

Вивчення мікроструктури ПКМ на основі ПТФЕ (рис. 3, 4) дозволило з'ясувати, що незалежно від вмісту (кількості) ВВ переважно орієнтуються перпендикулярно до площини прикладання зусилля, зони 1 (рис. 3).



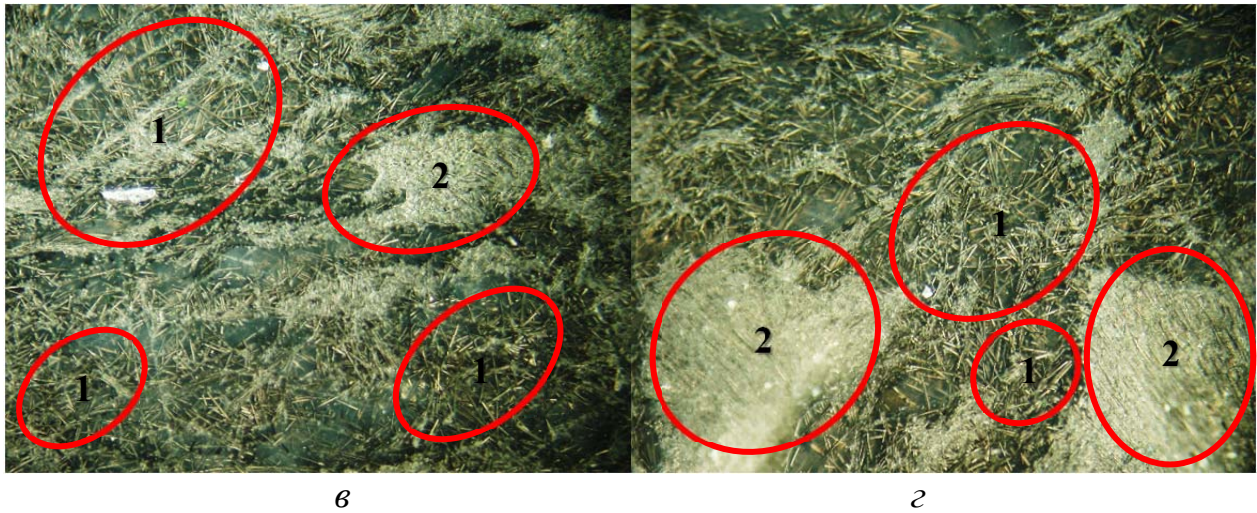


Рис. 3. Мікроструктура у перетинах перпендикулярному напрямку пресування полімерно-композитних матеріалів на основі політетрафторетилену, наповненого вуглецевим волокном: *а* – 10 мас. %; *б* – 20 мас. %; *в* – 30 мас. %; *г* – 40 мас. %, $\times 150$.

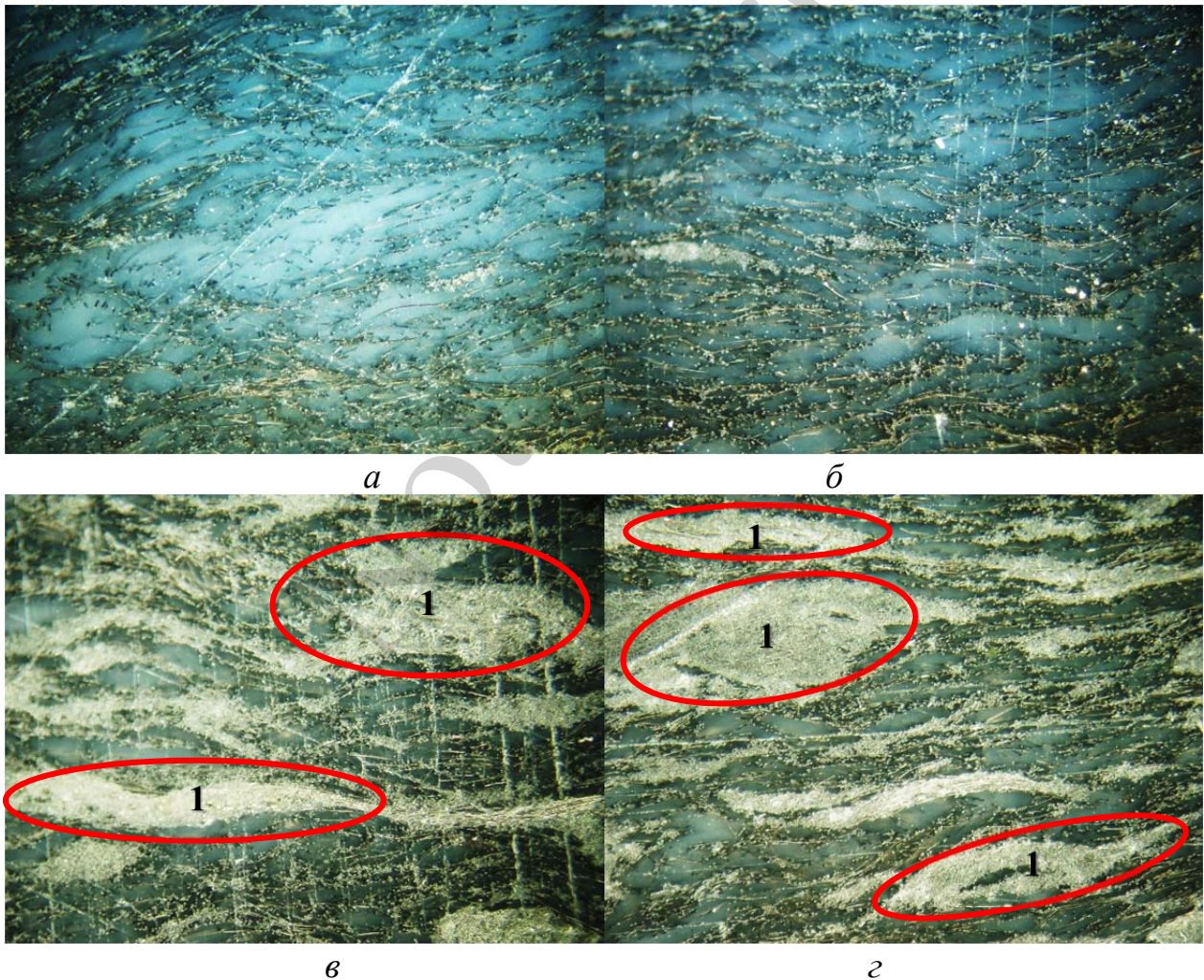


Рис. 4. Мікроструктура у перетинах паралельному напрямку пресування полімерно-композитних матеріалів на основі політетрафторетилену, наповненого вуглецевим волокном: *а* – 10 мас. %; *б* – 20 мас. %; *в* – 30 мас. %; *г* – 40 мас. %, $\times 150$.

Крім того, аналіз фотографій показує, що зі збільшенням вмісту ВВ ця тенденція не змінюється. Що стосується якості розподілу наповнювача, то зі збільшенням вмісту ВВ до 30 та 40 мас. % спостерігається розшарування ПКМ у площині паралельній напрямку пресування, зони 1 (рис. 4).

При збільшенні $\times 300$ можна побачити, що тільки частина ВВ має хаотичний розподіл в матриці, а білі плями розшарування насправді є місцями концентрації ВВ, зони 1 (рис. 5).



Рис. 5. Мікроструктура полімерно-композитних матеріалів на основі політетрафторетилену який містить 40 мас. % вуглецевого волокна: *а* – перпендикулярно напрямку пресування; *б* – паралельно напрямку пресування, $\times 300$

Значна концентрація ВВ (більше 30 мас. %) призводить до розшарування ПКМ при його пресуванні, і як результат, в подальшому при нагріванні монолітний ПКМ не утворюється.

5. 2. Результати дослідження теплофізичних, фізико-механічних характеристики та трибологічних властивостей розроблених композитних матеріалів

Найбільш часто поведінка матеріалів при нагріванні характеризують термостійкістю [13], основним методом визначення якої є диференційно-термічний аналіз. Дані термогравіметричного аналізу ПТФЕ та ПКМ на його основі наведені в табл. 2.

Таблиця 2
Термостійкість ПТФЕ і ПКМ на його основі

Матеріал	T_{10}	T_{20}	T_{30}
ПТФЕ	889	920	924
ПТФЕ+10 % ВВ	864	894	907
ПТФЕ+20 % ВВ	874	899	908
ПТФЕ+30 % ВВ	880	900	908
ПТФЕ+40 % ВВ	878	895	914

Примітка: T_{10} , T_{20} , T_{30} – температури 10, 20, 30 % втрати маси, К

Згідно з отриманими даними встановлено, що термостійкість ПКМ у порівнянні з в'язучим знижується.

Що стосується кривих "втрата маси – температура" (рис. 6), то їхні контури аналогічні, тобто розкладання армованого фторопласта протікає подібно чистому.

На першому етапі для досліджуваних матеріалів спостерігається поступове зменшення маси, потім відбувається монотонне зростання втрати маси матеріалів з ростом температури. Інтенсивна деструкція досліджуваних матеріалів, що супроводжується значною втратою маси, починається після 853 К. З метою вибору оптимальної кінетичної моделі для опису процесу термодеструкції ПТФЕ і ПКМ на його основі була розглянута можливість застосування математичних моделей різних гетерогенних процесів [13].

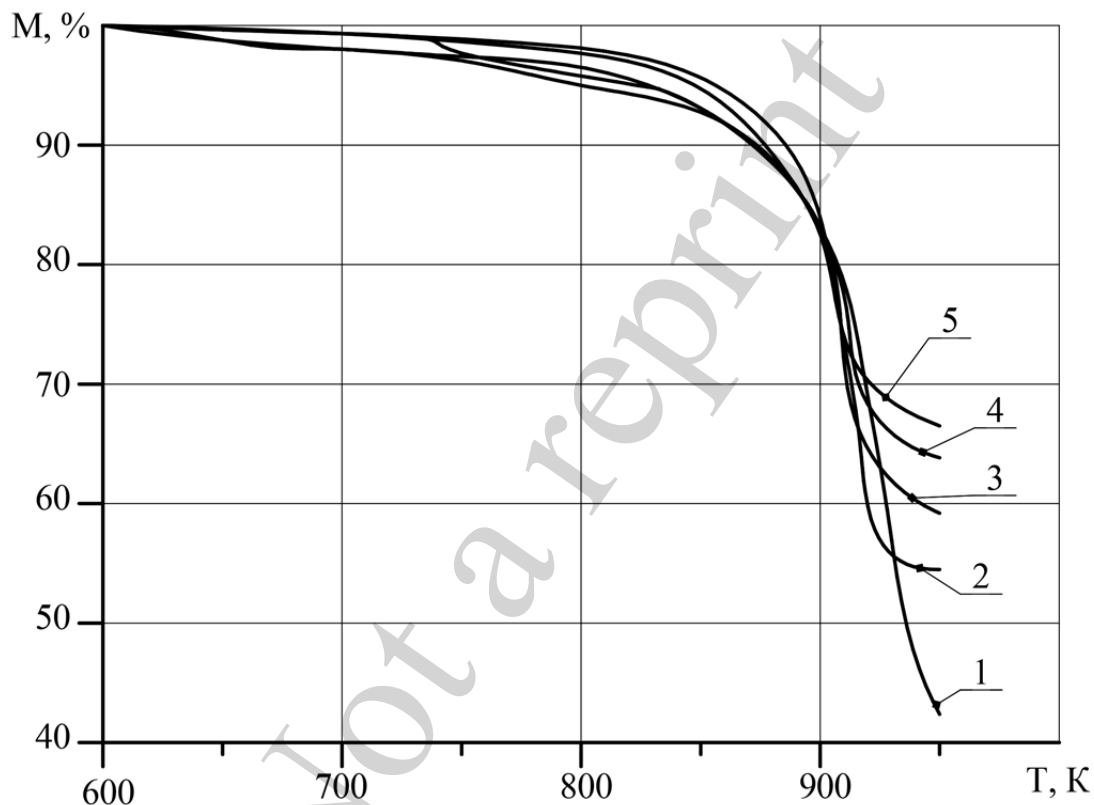


Рис. 6. Криві термогравіметричного аналізу політетрафторетилену та композитних матеріалів на його основі: 1 – політетрафторетилен; 2 – політетрафторетилен+10 мас. % вуглецевого волокна; 3 – політетрафторетилен+20 мас. % вуглецевого волокна; 4 – політетрафторетилен+30 мас. % вуглецевого волокна; 5 – політетрафторетилен+40 мас. % вуглецевого волокна

Результати розрахунку вихідних параметрів термодеструкції ПТФЕ: коефіцієнта кореляції, мінімуму функції, енергії активації, передекспоненціального множника, розраховані в програмному забезпеченні на ПК, наведені в табл. 3.

Встановлено, що найбільш високі значення коефіцієнту кореляції й мінімальне значення S відповідають кінетичному рівнянню (13). Таким чином, виходячи з даних табл. 3 встановлено, що найкраще процес термодеструкції ПТФЕ описується рівнянням першого порядку. Що стосується ПКМ, то процес

їх термодеструкції щонайкраще характеризується рівнянням, що описує процес зародкоутворення за ступеневим законом – рівняння (9), з кінетичними параметрами, наведеними в табл. 4.

Таблиця 3

Розрахункові кінетичні параметри неізотермічного процесу термічного розкладання ПТФЕ

Математична модель процесу	R	$S \cdot 10^{-2}$	$E_{\text{акт.}}$, кДж/моль	$\lg Z$
(9)	0,948	9,04	223,79	9,19
(10)	0,943	8,58	106,39	2,79
(11)	0,959	5,96	243,83	10,42
(12)	0,962	5,35	250,97	10,86
(13)	0,968	4,43	265,89	11,78
(14)	0,950	7,25	81,256	1,49
(15)	0,965	33,9	127,45	4,09

Таблиця 4

Розрахункові кінетичні параметри неізотермічного процесу термічного розкладання ПКМ на основі ПТФЕ

Матеріал	R	$S \cdot 10^{-2}$	$E_{\text{акт.}}$, кДж/моль	$\lg Z$
ПТФЕ+10 % ВВ	0,994	2,47	204,61	8,06
ПТФЕ+20 % ВВ	0,989	4,73	197,26	7,65
ПТФЕ+30 % ВВ	0,998	2,62	224,81	9,31
ПТФЕ+40 % ВВ	0,998	2,05	197,24	7,68

Результати досліджень зміни питомої теплоємності ПКМ, на основі ПТФЕ, від вмісту ВВ наведені на рис. 7.

Збільшення коефіцієнту теплопровідності в порівнянні з вихідним матеріалом відбувається лише у ПКМ, армованого 40 мас. % ВВ – на 10 % (табл. 5).

Таблиця 5

Вплив вмісту ВВ на коефіцієнт теплопровідності ПКМ на основі ПТФЕ

Вміст ВВ, мас. %				
0	10	20	30	40
0,164	0,138	0,141	0,152	0,182

Коефіцієнт теплопровідності при введенні 10 мас. % ВВ в ПТФЕ зменшується на 15,8 %. Подальше збільшення концентрації наповнювача супроводжується підвищенням вказаного показника, і навіть перевищення його, у порівнянні з ненаповненим ПТФЕ, при 40 мас. %.

Встановлено, що введення термостійкого ВВ у ПТФЕ дозволяє підвищити теплостійкість по Віка: при збільшенні вмісту волокна Урал у полімерному в'язучому цей теплофізичний показник зростає на 60...140 °С. Максимальне під-

вищення теплостійкості відбувається при армуванні ПТФЕ до 20 мас. % ВВ, після чого вона незначно змінюється (рис. 8). Похибка експериментів не перевищувала 6 %, величина достовірності апроксимації для ударної в'язкості, границі міцності при стиску та теплостійкості по Віка становить відповідно: 0,974, 0,970, 0,973.

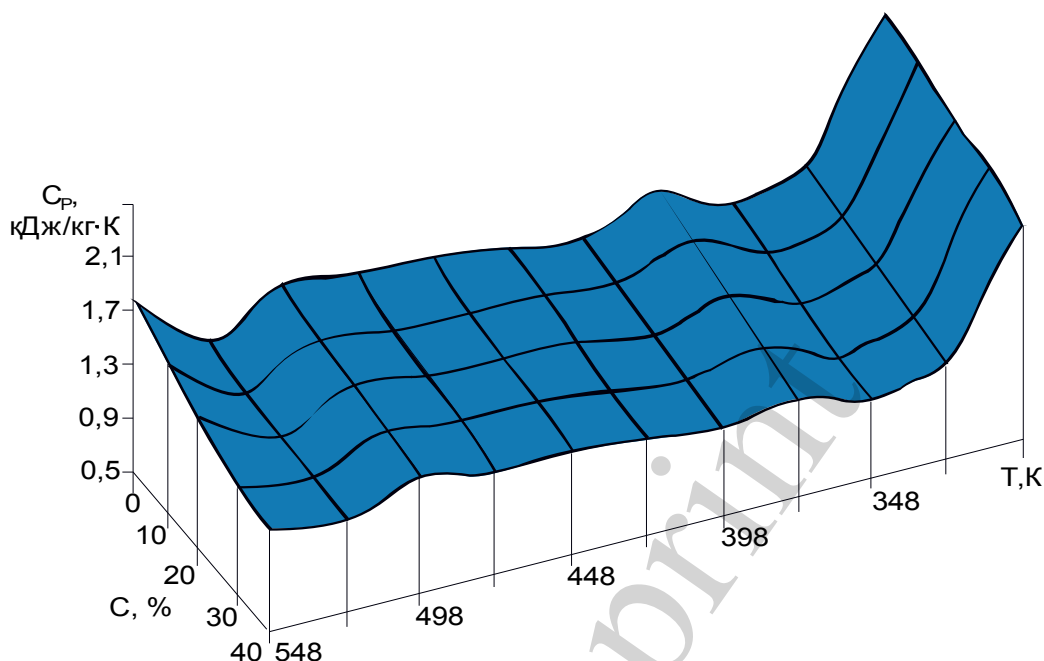


Рис. 7. Вплив вмісту вуглецевого волокна на питому теплоємність полімерно-композитних матеріалів на основі політетрафторетилену: C – вміст вуглецевого волокна, мас. %; T – температура, К; C_p – питома теплоємність

Вивчення впливу змісту ВВ на міцнісні характеристики ПКМ на основі ПТФЕ (рис. 8) свідчать про те, що оптимальний вміст ВВ у ПКМ – 20 мас. %. Зокрема, для ПКМ із зазначеним вмістом наповнювача границя міцності при стиску майже в 4 рази вище, ніж у вихідного полімеру (87 МПа).

Звертає на себе увага той факт, що характер зміни кривих σ - ϵ для ПТФЕ й ПКМ на його основі різний (рис. 9).

Вивчався вплив природи змащення й режимів випробувань на триботехнічні характеристики ПКМ. Як змащувальне середовище використовувалося оливу марки МС-20 (ГОСТ 21743-76) і вода питна (ГОСТ 2874-82). У випадку змащення оливою (рис. 10, а) в інтервалі тисків 1...8 МПа спостерігається картина протилежна сухому тертю (зі збільшенням швидкості ковзання коефіцієнт тертя збільшується). В інтервалі від 10 і до 14 МПа зміна швидкості ковзання не впливає на коефіцієнт тертя.

Необхідно відзначити, що при швидкостях ковзання 0,8 і 1,3 м/с коефіцієнт тертя зростає з підвищенням тиску, у той час як при 2,6 м/с він залишається практично незмінним у всьому діапазоні тисків і становить 0,051...0,053.

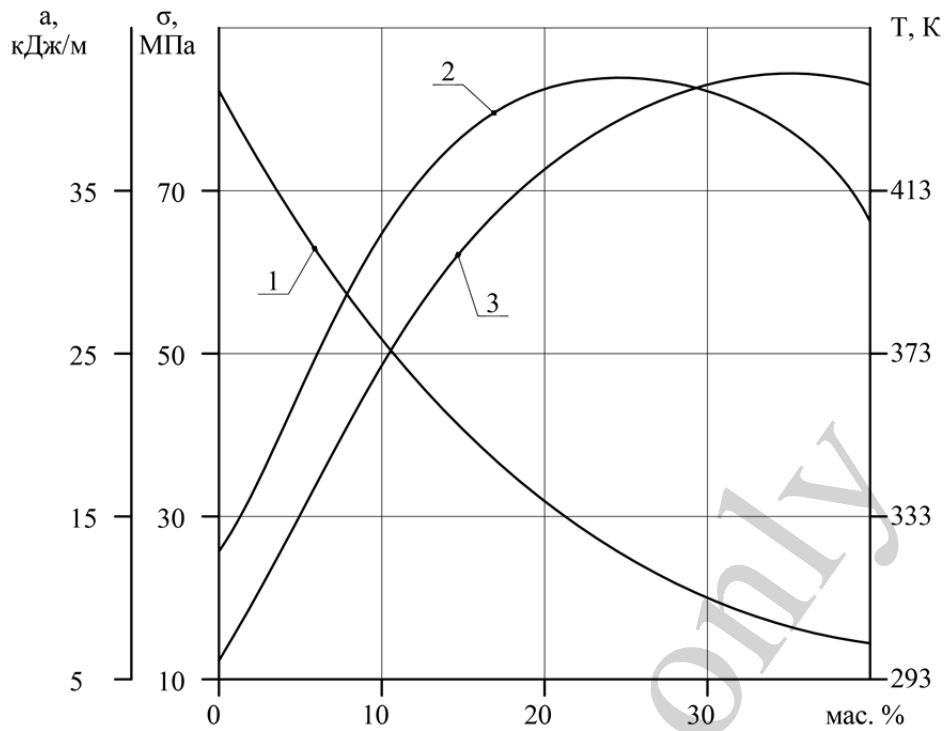


Рис. 8. Залежність фізико-механічних характеристик полімерно-композитних матеріалів на основі політетрафторетилену від вмісту мас. % вуглецевого волокна: 1 – ударна в'язкість; 2 – границя міцності при стиску; 3 – теплостійкість по

Віка

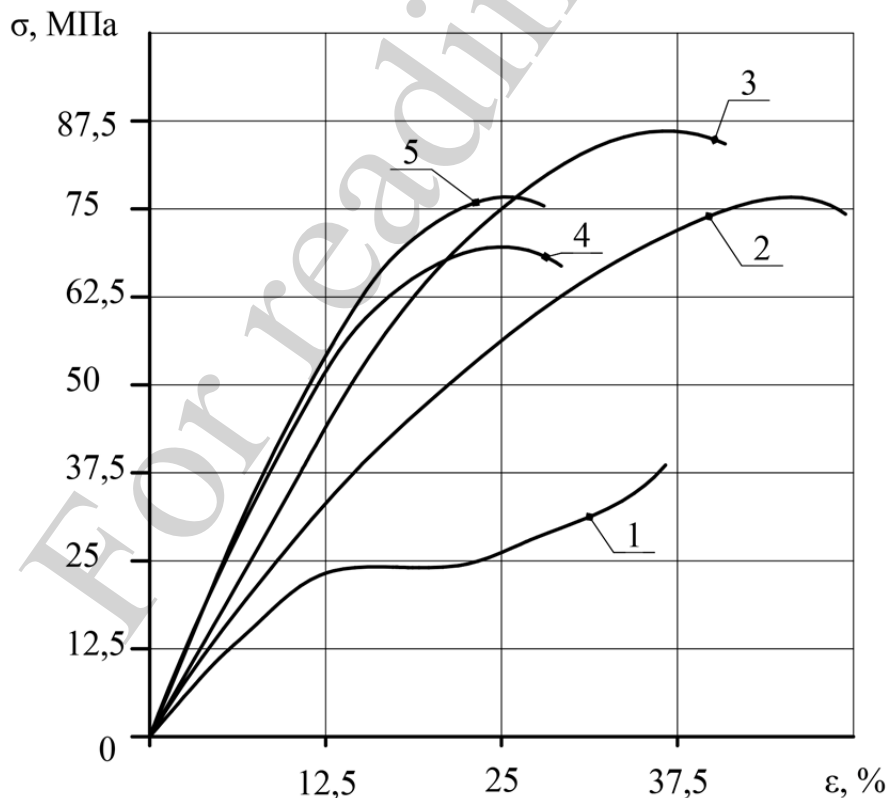


Рис. 9. Залежність границі міцності й відносного подовження при стиску полімерних матеріалів, на основі політетрафторетилену, від вмісту вуглецевого волокна: 1 – політетрафторетилен (без наповнення); 2 – 10 мас. % вуглецевого волокна; 3 – 20 мас. % вуглецевого волокна; 4 – 30 мас. % вуглецевого волокна; 5 – 40 мас. % вуглецевого волокна

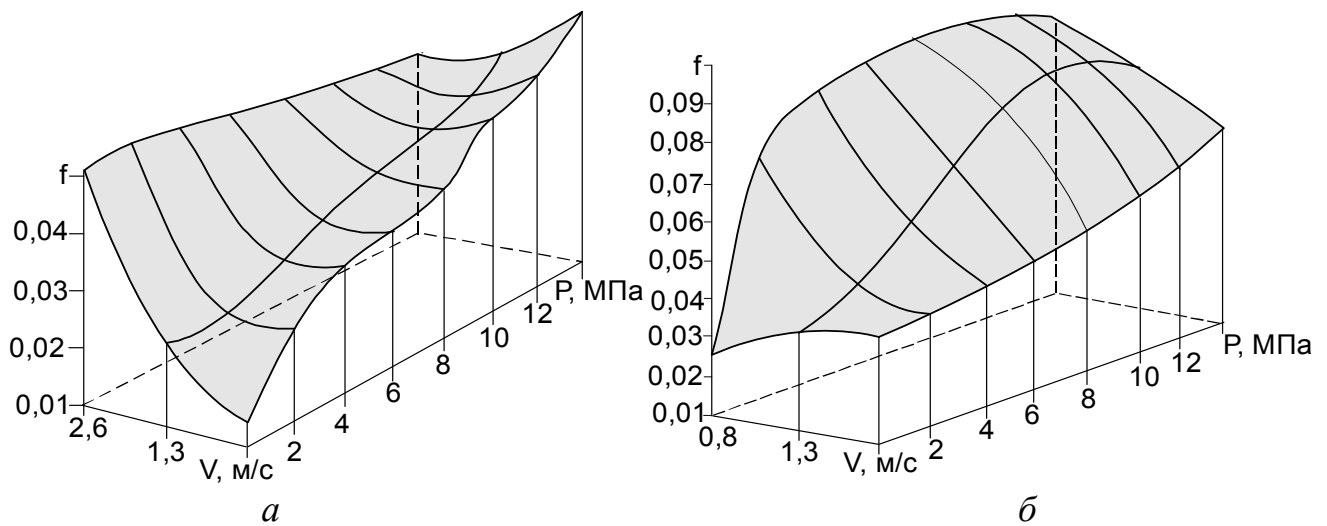


Рис. 10. Залежність коефіцієнту тертя від режимів експлуатації полімерно-компонитного матеріалу на основі політетрафторетилену, що армований 20 мас. % вуглецевим волокном: *a* – при мащенні оливою; *б* – при змащуванні водою

Таблиця 7

Вплив режимів експлуатації на вагове зношування ПКМ при змащенні оливою і водою

Тиск, МПа	Швидкість, м/с					
	Олива			Вода		
	0,8	1,3	2,6	0,8	1,3	2,6
1,0	+0,013	+0,045	+0,048	+0,025	+0,058	+0,067
2,0	+0,005	+0,046	+0,050	+0,02	+0,011	-0,011
4,0	+0,002	+0,039	+0,047	+0,03	+0,019	-0,012
6,0	0	+0,016	+0,06	+0,014	+0,019	-0,012
8,0	+0,012	+0,022	-0,025	+0,09	-0,004	+0,051
10,0	+0,024	+0,022	-	-0,012	-0,012	-0,044
12,0	-0,002	0	-	-0,017	-0,028	+0,018
14,0	-0,002	0	-	-0,02	-0,088	+0,007

Примітка: у табл. 7 наведені дані зміни маси зразків в %

При змащенні водою (рис. 10, б) закономірність кривих має інший характер. Зі збільшенням тиску (4...8 МПа) коефіцієнт тертя збільшується до певного значення після досягнення якого, стабілізується. Коефіцієнт тертя при зниженні швидкості ковзання та менших значеннях тиску є стабільним. Це обумовлено сприятливими умовами утворення на контртілі плівки переносу. У той же час, вплив зміни швидкості аналогічний процесу сухого тертя, із її збільшенням коефіцієнт тертя знижується. Так, при максимальній швидкості ковзання він підвищується монотонно з 0,037 при тиску 1 МПа до 0,082 при 14 МПа, тобто зростає більш ніж в 2 рази. При швидкості 1,3 м/с коефіцієнт тертя різко підвищується на ділянці з 1 до 8 МПа (до 0,074), потім стабілізується в інтервалі тисків з 8 до 12 МПа, після чого незначно падає. При швидкості 0,8 м/с коефіцієнт

тертя різко зростає до тиску 4 МПа, досягаючи значення 0,085. Ділянка стабілізації припадає на діапазон тисків 4-12 МПа. Тут коефіцієнт тертя росте незначно (з 0,085 до 0,089) при 12 МПа, після чого дещо падає – до 0,082.

Результати дослідження вагового зносу ПКМ наведено в табл. 7

Результатами досліджень встановлено (табл. 7), що при незначному тиску (до 6 МПа), маса майже всіх експериментальних зразків збільшується, незалежно від швидкості ковзання. Виключенням становлять тільки умови роботи трибосприяження при швидкості 2,6 м/с у випадку мащення водою.

6. Обговорення результатів дослідження характеристик та властивостей полімерно-композитних матеріалів

При наповненні ПКМ 10 і 20 мас. % ВВ (рис. 3, а, б) останні розміщуються в матриці рівномірно, без утворення областей скупчень. Це пояснюється оптимальним співвідношенням кількості складових системи «полімер-ВВ». А при збільшенні % вмісту ВВ до 30...40 починається процес розшарування ПКМ, зона 2 (рис. 3, в, г). Його можна пояснити, спираючись на мікрофотографії наведені на рис. 3, в, г та рис. 4, в, г). У випадку коли ВВ перетинається, вони силами тертя зчіплюються між собою. При стисканні об'єм зразка зменшується і локули скупчень ВВ збільшуються. Встановлено, що кількість локул і їх об'єм (розмір) зростає із збільшенням масової долі ВВ у ПКМ. Локули утворюються в процесі пресування, тобто при зменшенні фізичного об'єму зразка. Наявного тиску (до 40 МПа) недостатньо для того, щоб ПТФЕ огорнув волокна, які знаходяться в локулах. Як наслідок, при нагріванні відбувається процес розшарування, бо полімер роз'єднаний волокнами, а температура і тиск в місцях скупчення волокон не забезпечують монолітної структури отриманого ПКМ. Даний процес – інтенсивного розшарування – справедливий для наповнення 30 і 40 мас. % ВВ через велику їх фізичну кількість. Локули, зони 1 (рис. 4, в, г, 5, б), формуються у напрямку перпендикулярному пресуванню через механізм упорядкування волокнистих наповнювачів при стисненні. Вказаний ефект набув уваги [6], а тому отримані результати можуть бути його доповненням.

Уведення ВВ в матрицю полімеру суттєво не впливає на термостійкість ПКМ. Деяка втрата його маси зафіксована при введенні 10 % мас. ВВ і це пов'язано із втратою вологи та вигорянням модифікаторів ВВ. У подальшому вплив ВВ на термостійкість незначний.

Аналіз температурної залежності питомої теплоємності, наведеної на рис. 7, дає підставу стверджувати, що спадаючі ділянки кривих в області температур до $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ обумовлені тим, що нижче $19,6\text{ }^{\circ}\text{C}$ елементарний осередок кристала фторопласта-4 складається з 13 груп CF_2 , вище $19,6\text{ }^{\circ}\text{C}$ – з 15 груп CF_2 . При $19,6\text{ }^{\circ}\text{C}$ триклинне упакування переходить у менш упорядковане, гексагональне, що супроводжується збільшенням обсягу кристалітів на $0,0058\text{ см}^3/\text{г}$ (1,2 об'ємн. %), або збільшенням обсягу зразка при ступені кристалічності 68 % на 0,74 %. За наявності зовнішнього тиску точка переходу знижується на $0,013\text{ }^{\circ}\text{C}$ на кожну атмосферу. При $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ має місце другий перехід кристалічної структури, але зміна обсягу становить ледь 1/10 частини зміни обсягу при $19,6\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Характер кривих (рис. 7) в інтервалах температур від 363 до 403 К можна ідентифікувати, як перехід аморфного твердого ПТФЕ в переохолоджену рідину. На цій ділянці поверхня графіку має спадаючий характер. В діапазоні температур від 498 до 548 К відбувається початок плавлення кристалітів і перехід полімеру в аморфний стан. У цілому встановлено, що з ростом вмісту ВВ від 10 до 40 мас. % у дослідженому температурному інтервалі (298...523 К) теплоємність знижується на 16...39 % у порівнянні з в'язким.

Зниження ударної в'язкості (рис. 8) із збільшенням кількості уведеного ВВ обумовлюється крихкою структурою самих ВВ. Таким чином, вязкість (еластичність) ПКМ зменшується, а крихкість – зростає. Такі показники, як границя міцності при стиску та теплостійкість по Віка, зростають при наповненні до 20 % мас. ВВ і 30 % мас. ВВ відповідно. Наповнювач сприяє як армуючому ефекту, так і підвищує теплостійкість за рахунок того, що ВВ є термостійкою складовою ПКМ. При досягненні вказаних параметрів наповнення 20 % мас., границя міцності при стиску та теплостійкість по Віка, стабілізуються або починають знижуватись через втрату армуючих і теплостійких ефектів. Для такої великої кількості волокон (30...40 % мас.) в'язучого недостатньо для отримання раціональної структури ПКМ.

Виходячи з наведених результатів на рис. 9, крива 1 (ПТФЕ без наповнення), належить до кривих I типу. Вона має прямолінійну ділянку до напруження, що відповідає межі пропорційності; ділянку, де спостерігається деяке відхилення від закону Гука, пов'язана із проявом сегментальної рухливості макромолекул. Крім цього, чітко проглядається границя текучості, після якої розвивається пластична деформація та стадія деформаційного зміцнення й руйнування. Криві 2...5 ПКМ на рис. 9, належать до II типу: крім прямолінійної ділянки, що описує пружну деформацію при малих її значеннях спостерігається параболічна ділянка кривої, що характеризує гомогенну пластичну деформацію.

Виявлено, що при дослідженні вагового зносу зразків (табл. 7), спостерігається протікання двох конкуруючих процесів. А саме, набрякання, що приводить до збільшення ваги зразків (на 0,007...0,067 % при змащенні водою й на 0,002...0,05 % при змащенні оливою) і властиво зношування.

Обмежуючим фактором запропонованого методу змішування компонентів композитного матеріалу є неможливість отримання монолітного ПКМ, через розшарування композиції, на стадії холодного пресування, при концентрації ВВ більше 30 мас. %. До недоліків проведеного дослідження можна віднести відсутність проміжних значень концентрації ВВ в діапазонах 10...20 мас. % та 20...30 мас. %. В перспективі необхідно виконати детальні дослідження щодо зміни характеристик та властивостей ПКМ на основі ПТФЕ та ВВ з меншим кроком (2,5...3 мас. %) варіювання концентрації наповнювача.

Таким чином можливо рекомендувати ПКМ, на основі ПТФЕ армованого 20 % мас. ВВ, для тробоспряжень машин і механізмів, що працюють, як в режимі сухого тертя, так і в середовищі зі змащенням. В подальших дослідженнях, в даному напрямку, необхідно звернути увагу на вплив тривалості змішування та величини електромагнітного поля, на якість розподілення наповнювача та його адгезію з основним матеріалом.

7. Висновки

1. Встановлено, що при введенні в ПТФЕ вуглецевих волокон у кількості 10 та 20 мас. % останні розподіляються в ПКМ рівномірно. Подальше збільшення концентрації наповнювача (30 та 40 мас. %) призводить до розшарування ПКМ. Пояснюється це локальними скупченнями ВВ та недостатньою кількістю в'язучого, що перешкоджає утворенню монолітного ПКМ при його нагріванні (спіканні).

2. Встановлено, що в порівнянні з вихідним полімером питома теплоємність композитів, армованих 10...40 мас. % ВВ знижується на 16...39 %. При цьому, теплостійкість по Віка та границя міцності при стиску зростають на 60...140 °С і в 1,7...3,5 разів відповідно. Характеристики та властивості розроблених ПКМ не поступаються відомим композитним матеріалам на основі ПТФЕ та ВВ, при цьому вартість їх виготовлення значно нижча. Підвищення теплостійкості при наповненні ВВ пояснюється термостійкістю наповнювача. Зростання границі міцності при стиску спричиняє ефект армування ВВ матриці вихідного матеріалу. При експлуатації матеріалу при змащенні оливою і водою коефіцієнт тертя знижується в 2...2,5 рази й 4...7 разів відповідно, у порівнянні з сухим тертям. Розроблений матеріал доцільно експлуатувати при значеннях критерію працездатності PV: у режимі сухого тертя – до 4 МПа·м/с; при терті зі змащенням – до 36,4 МПа·м/с.

Подяка

Дослідження фінансувалося з Державного бюджету України в рамках наукового проекту № 0119U104023 "Development of composite elements of maintenance free movable joints of machines and mechanisms using waste of household, industrial plastics" на замовлення Міністерства освіти і науки України.

Література

1. Smith, D. W., Iacono, S. T., Iyer, S. S. (2014). Handbook of fluoropolymer science and technology. John Wiley & Sons, Inc. doi: <https://doi.org/10.1002/9781118850220>
2. Singh, A. K., Siddhartha, Singh, P. K. (2017). Polymer spur gears behaviors under different loading conditions: A review. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part J: Journal of Engineering Tribology, 232 (2), 210–228. doi: <https://doi.org/10.1177/1350650117711595>
3. Aulin, V., Derkach, O., Makarenko, D., Hrynkiv, A., Pankov, A., Tykhyi, A. (2019). Analysis of tribological efficiency of movable junctions "polymeric-composite materials – steel." Eastern-European Journal of Enterprise Technologies, 4 (12 (100)), 6–15. doi: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2019.176845>
4. Kobets, A., Aulin, V., Derkach, O., Makarenko, D., Hrynkiv, A., Krutous, D., Muranov, E. (2020). Design of mated parts using polymeric materials with enhanced tribotechnical characteristics. Eastern-European Journal of Enterprise Technologies, 5 (12 (107)), 49–57. doi: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2020.214547>
5. Будник, О. А., Бурмістр, М. В. (2009). Наукові основи вибору технології вуглецевоволокнистого наповнювача фторопластоматричного компози-

ту. Восточно-Европейский журнал передовых технологий, 4 (10 (40)), 4–7.
URL: <http://journals.uran.ua/eejet/article/view/22342>

6. Будник, О. А. (2014). Физико-химические и технологические аспекты подготовки углеволокнистого наполнителя для композита на основе политетрафторэтилена. Вестник БГТУ им. В. Г. Шухова, 2, 116–122.

7. Tang, G., Chang, D., Wang, D., He, J., Mi, W., Zhang, J., Wang, W. (2012). Mechanical Property Improvement of Carbon Fiber-Reinforced PTFE Composites by PA6 Filler Dispersion. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 51 (4), 377–380. doi: <https://doi.org/10.1080/03602559.2011.639831>

8. Berladir, K., Sviderskiy, V. (2016). Designing and examining polytetrafluoroethylene composites for tribotechnical purposes with activated ingredients. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 6 (6 (84)), 14–21. doi: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2016.85095>

9. Kirillina, Y. V., Lazareva, N. N., Sleptsova, S. A., Okhlopkova, A. A. (2016). Effect of organomodified layered silicates on the properties and structure of polytetrafluoroethylene. *Polymer Science Series A*, 58 (1), 95–101. doi: <https://doi.org/10.1134/s0965545x16010065>

10. Konova, E. M., Sakhno, Yu. E., Khatipov, S. A., Klimenko, V. G., Sychkova, S. T., Sakhno, T. V. (2011). Mechanical and optical properties of polytetrafluoroethylene treated by γ -irradiation near the melting point. *Physics and chemistry of solid state*, 12 (4), 1013–1017.

11. Dykha, A., Svidersky, V., Danilenko, I., Bilichenko, V., Kukurudzyak, Y., Kirichenko, L. (2020). Design and study of nanomodified composite fluoropolymer materials for tribotechnical purposes. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 5 (12 (107)), 38–48. doi: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2020.214533>

12. Vishal, K., Rajkumar, K., Sabarinathan, P. (2021). Effect of Recovered Silicon Filler Inclusion on Mechanical and Tribological Properties of Polytetrafluoroethylene (PTFE) Composite. *Silicon*. doi: <https://doi.org/10.1007/s12633-021-01250-w>

13. Шестак, Я. (1987). Теория термического анализа. Физико-химические свойства твердых неорганических веществ. М.: Мир, 456.