

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
«Федеральный исследовательский центр «Якутский научный центр  
Сибирского отделения Российской академии наук»»  
обособленное подразделение Институт проблем нефти и газа  
Сибирского отделения Российской академии наук

На правах рукописи



Маркова Марфа Алексеевна

**РАЗРАБОТКА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ  
ТРИБОТЕХНИЧЕСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ НА ОСНОВЕ  
ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА, МОДИФИЦИРОВАННОГО  
УГЛЕРОДНЫМ ВОЛОКНИСТЫМ НАПОЛНИТЕЛЕМ**

2.6.17. «Материаловедение»

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

**Научный руководитель:**

кандидат технических наук, доцент

Петрова Павлина Николаевна

Якутск – 2024

## Оглавление

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	14
1.1 Анализ рынка и эксплуатационных свойств политетрафторэтилена и композитов на его основе.....	14
1.2 Анализ достижений и опыт внедрения разработок ведущих российских и зарубежных центров в области композиционных материалов на основе ПТФЭ.....	19
1.3 Проблемы разработки композитов на основе ПТФЭ и наиболее перспективные способы их решения .....	30
1.4 Модифицирование полимерных композиционных материалов путем введения углеродных наполнителей .....	39
ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТА .....	49
2.1 Структура исследования .....	49
2.2 Объекты исследования .....	51
2.3 Технология переработки ПТФЭ .....	55
2.4 Методы исследования.....	57
2.4.1 Определение плотности и пористости полимерных материалов .....	57
2.4.2 Определение максимальной объемной доли наполнителя.....	57
2.4.3 Исследование триботехнических характеристик ПКМ .....	58
2.4.4 Исследование физико-механических свойств ПКМ .....	62
2.4.5 Структурные методы исследования.....	64
2.5 Математическое моделирование теплового процесса ПКМ на основе ПТФЭ и УВИС-АК-П для определения допустимых нагрузочно-скоростных режимов трения.....	65
ГЛАВА 3. РАЗРАБОТКА КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПТФЭ И УГЛЕРОДНОГО МАТЕРИАЛА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕХАНОАКТИВАЦИИ В ПЛАНЕТАРНОЙ МЕЛЬНИЦЕ .....	72
3.1 Влияние способа введения углеродных волокон марки УВИС-АК-П в ПТФЭ через концентрат на деформационно-прочностные и триботехнические свойства ПКМ .....	72
3.2 Свойства полимерных композитов, полученных с использованием технологического приема совместной механоактивации компонентов .....	78

3.3 Структурные исследования ПКМ в зависимости от способа введения УВ .....	91
Выводы по третьей главе .....	105
<b>ГЛАВА 4. РАЗРАБОТКА КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПТФЭ И УГЛЕРОДНОГО МАТЕРИАЛА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ВАЛЬЦЕВАНИЯ</b> .....	107
4.1 Свойства ПТФЭ, модифицированного УВ, полученного с использованием механоактивации порошковой композиции на вальцах .	107
4.2 Исследование влияния вальцевания порошковой композиции на структуру ПКМ .....	111
4.3 Изучение влияния способа получения ПКМ на основе ПТФЭ и углеродных волокон на ползучесть.....	114
4.4 Исследование изменение триботехнических характеристик ПКМ при повышении нагрузочно-скоростных параметров трения .....	118
Выводы по четвертой главе .....	128
<b>ГЛАВА 5. ПРОГНОЗИРОВАНИЕ РАБОТОСПОСОБНОСТИ РАЗРАБОТАННЫХ ПКМ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ НАГРУЗОЧНО- СКОРОСТНЫХ ПАРАМЕТРАХ.....</b>	129
5.1 Двухфакторный анализ разработанных композитов.....	129
5.2 Экспериментально-расчетное определение допустимых нагрузочно- скоростных режимов трения ПКМ на основе ПТФЭ и УВИС-АК-П .....	132
Выводы по пятой главе.....	144
<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....</b>	146
<b>СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....</b>	148
<b>СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ .....</b>	149
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ А .....</b>	176
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ Б.....</b>	177

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность работы.** В настоящее время в промышленности появилась необходимость в разработке материалов, способных эксплуатироваться в широком диапазоне температур, в том числе адаптированных к природно-климатическим условиям северных и арктических регионов РФ. Специфика природно-климатических условий данных регионов, такая как экстремально низкая температура эксплуатации, резкие перепады годовых и суточных температур предъявляет повышенные требования ко всем эксплуатируемым здесь видам оборудования, сооружений и средств транспорта. Обеспечение высокой надежности и работоспособности техники при таких экстремальных условиях эксплуатации тесно связано с применением новых конструкционных материалов, в том числе и полимерных.

Вследствие сочетания высокой морозостойкости и теплостойкости, а также других уникальных свойств, таких как химическая инертность ко всем известным рабочим средам, стойкость к процессам старения, уникальные антифрикционные характеристики, композиты на основе политетрафторэтилена (ПТФЭ) широко используются для изготовления различных деталей для узлов трения и остаются до сих пор одними из наиболее востребованных триботехнических композитов для транспорта, машин, оборудования и механизмов, эксплуатируемых в экстремальных условиях. В то же время ПТФЭ имеет и существенные недостатки в виде высокой текучести при незначительных нагрузках, низкой прочности и теплопроводности, высокого коэффициента линейного расширения, что снижает эффективность его применения и стимулирует поиск новых модификаторов и технологических способов устранения описанных недостатков с сохранением или совершенствованием свойств.

Эффективными модификаторами полимеров, в том числе и ПТФЭ, являются различные типы углеродных волокон (УВ), отличающиеся по

составу, свойствам, технологии изготовления. Характерной особенностью УВ является их высокий удельный модуль упругости, прочность, превосходные электрические и термические свойства, что позволяет использовать их для армирования полимеров. Однако при использовании УВ в качестве наполнителя ПТФЭ остро стоят проблемы повышения адгезионного взаимодействия между компонентами ввиду высокой инертности ПТФЭ и достижения гомогенного распределения дискретных УВ в объеме матрицы, что препятствует реализации потенциальных армирующих свойств УВ по отношению к полимерному связующему. В связи с этим, разработка технологических приемов совмещения углеволокнистых наполнителей с ПТФЭ, направленных на интенсификацию адгезионного взаимодействия на границе раздела фаз, на повышение равномерности их распределения в полимерной матрице, а также проведение механических и триботехнических исследований материалов на их основе в широком диапазоне изменения параметров для прогнозирования поведения этих материалов в различных уплотнительных устройствах и узлах трения является актуальным направлением, представляющим научный и практический интерес.

**Степень разработанности темы исследования.** Исследования по разработке полимерных фторкомпозитов, в том числе с проведением модифицирования ПТФЭ УВ при использовании различных активационных технологий широко востребованы и ведутся в России и за рубежом. Среди научных школ, научных институтов и компаний, которые активно занимаются исследованиями в этой области, в России можно выделить следующие: школа трибологии и материаловедения под руководством Ю.К. Машкова (г. Омск), коллектив лаборатории химии полимеров БИП СО РАН, ИПНГ СО РАН, учебно-научно-технологическая лаборатория "Технологии полимерных нанокомпозитов» при СВФУ под руководством д.т.н. Охлопковой А.А. (г. Якутск), ЗАО «Фторопластовые технологии», ООО «Формопласт» и т.д. За рубежом, среди научных институтов выделяется Институт механики металлополимерных систем имени В.А. Белого (Республика Беларусь).

Современные требования к продукции машиностроения призывают к разработке новых материалов, которые обладают высокими физико-механическими, технологическими и эксплуатационными свойствами. Несмотря на большое количество исследований по созданию композитов на основе ПТФЭ и наличие достаточно широкого ассортимента промышленно-выпускаемых фторопластовых материалов, высокий потенциал ПТФЭ как матричного полимера для разработки эффективных полимерных композитов не исчерпан, и исследования в области повышения триботехнических и механических характеристик ПТФЭ-композитов продолжаются.

Как показывают практика и анализ проводимых исследований, для разработки полимерных композиционных материалов (ПКМ) на основе ПТФЭ с дискретными УВ с улучшенным комплексом свойств необходимо использовать технологические приемы совмещения компонентов, из которых наиболее простой в реализации и эффективной является технология механической активации компонентов композита. Использование даже традиционных активационных технологий, показавших свою эффективность в определенных случаях, в других - требует совершенствования и оптимизации режимов активации с проведением комплекса исследований свойств разрабатываемого материала. В связи с этим, исследования, направленные на разработку технологических приемов активации наполнителя и ПТФЭ-матрицы для повышения функциональных характеристик разрабатываемого ПКМ, являются перспективными.

**Целью работы** является разработка ПТФЭ-композитов с улучшенным комплексом физико-механических и эксплуатационных свойств на основе исследования влияния модифицирования углеродным волокнистым наполнителем марки УВИС-АК-П с применением различных приемов механоактивации компонентов на процессы их структурообразования, изменение деформационно-прочностных и триботехнических показателей, механизмы изнашивания при трении скольжения.

Для достижения поставленной цели были сформулированы и решены следующие основные задачи:

1. Разработка эффективных способов введения углеродного волокнистого материала марки УВИС-АК-П в объем ПТФЭ с применением различных видов механической активации компонентов.

2. Исследование деформационно-прочностных, триботехнических характеристик и структуры экспериментальных ПТФЭ-УВ композитов в зависимости от концентрации наполнителя, режимов и вида активации компонентов.

3. Исследование механизмов изнашивания композитов ПТФЭ-УВ в зависимости от состава и способа получения.

4. Разработка экспериментального-расчетного метода определения допустимых нагрузочно-скоростных параметров трения ПКМ.

5. Разработка полимерных композитов на основе ПТФЭ, модифицированных углеродным наполнителем марки УВИС-АК-П, характеризующихся улучшенными деформационно-прочностными и триботехническими показателями.

#### **Научная новизна.**

1. Установлены закономерности влияния технологических параметров совмещения компонентов на процессы структурообразования полимерного композита ПТФЭ-УВ. Показано, что использование технологического приема подготовки компонентов, заключающееся в смешении  $\frac{1}{2}$  части исходного ПТФЭ с предварительно активированной в планетарной мельнице в течение 2 минут при скорости вращения барабанов 400 об/мин смесью ПТФЭ с УВ марки УВИС-АК-П, а также комбинация технологии поэтапного смешения компонентов с активацией порошковой смеси путем вальцевания с зазором между валками менее 1 мм, способствуют реализации структурной активности частиц УВ и формированию структуры более высокого порядка в виде плотноупакованных сферолитоподобных образований с центрами кристаллизации на поверхности частиц УВ за счет

интенсификации адгезионного взаимодействия на границе раздела фаз полимер-наполнитель.

2. Установлены закономерности влияния состава и способа получения ПКМ на последовательность процессов разрушения при трении, определяющих скорость изнашивания полимерных композитов с дискретными волокнами. При содержании в ПТФЭ УВ в диапазоне 1-3 мас. %, в первую очередь, изнашивается мягкая полимерная составляющая композита, при повышении содержания УВ до 5-10 мас. % частицы наполнителя при трении выступают на поверхностях и воспринимают часть нагрузки на себя, что вызывает повышение износостойкости ПКМ в значительной степени. При этом использование разработанных технологий совмещения и активации компонентов способствует упрочнению поверхностного слоя за счет интенсификации адгезионного взаимодействия ПТФЭ-УВ, что повышает устойчивость волокна на полимерном основании и значительно замедляет процесс вовлечения полимерного связующего в процесс трения.

3. Выявлено изменение спиральной конформации макромолекул ПТФЭ с переходом от конформации  $13_6$  к более стабильной конформации  $15_7$  при повышении подаваемой на ПКМ нагрузки в процессе трения, связанное с протеканием процессов аморфизации и рекристаллизации полимерного композита, что приводит к упрочнению поверхностного слоя полимерного материала.

### **Практическая и теоретическая значимость полученных результатов.**

Разработаны технологические приемы получения ПКМ, основанные на смешении  $\frac{1}{2}$  части исходного ПТФЭ с предварительно активированной в течение 2 минут при скорости вращения барабанов планетарной мельницы 400 об/мин смесью ПТФЭ с УВ марки УВИС-АК-П и на активации порошковой композиции путем вальцевания, что привело к разработке новых ПТФЭ-композитов с повышенными до 2000 раз износостойкостью и в 1,7-4 раза сопротивляемостью деформациям ползучести по сравнению с аналогичными

показателями для исходного полимера. На разработанный материал с содержанием УВ 5 мас %, полученного с использованием технологического приема механической активации в планетарной мельнице, получен патент РФ № 2675520. Разработанные технологические приемы перспективны для использования при создании ПТФЭ-композитов, содержащих и другие виды волокон. Разработана математическая модель трибопроцесса с ограничением допустимой температуры на выходе из скользящего контакта ПКМ-стальное контртело до 120 °С, позволившая определять нагрузочно-скоростные параметры трения разработанных материалов. Математическая модель и предложенная методика вычисления могут быть использованы для оценки температурных полей и определения нагрузочно-скоростных параметров для других ПКМ. Разработанные композиты прошли опытно-промышленные испытания в системах водоснабжения и отопления АО «Водоканал» г. Якутска в качестве уплотнений и прокладок.

Теоретическая значимость полученных в работе результатов заключается в расширении знаний о влиянии технологических приемов введения наполнителей в полимер на структуру, механические и триботехнические характеристики ПКМ на основе ПТФЭ.

**Методология и методы исследования.** В ходе проведения исследований использовали современные методы исследования, такие как: растровая электронная, оптическая микроскопия и инфракрасная спектроскопия. Используются стандартизованные методы изучения физико-механических и триботехнических свойств, а также методы вычислительной математики и статистической обработки данных.

**Основные положения,** выносимые на защиту:

1. Использование технологического приема подготовки компонентов, заключающегося в смешении  $\frac{1}{2}$  части исходного ПТФЭ с предварительно активированной в течение 2 минут при скорости вращения барабанов планетарной мельницы 400 об/мин смесью ПТФЭ с дискретными УВ марки УВИС-АК-П, является эффективным технологическим решением,

обеспечивающим комплексное улучшение физико-механических и триботехнических характеристик ПКМ.

2. При содержании в ПКМ наполнителя более 5 мас. % эффективно введение технологической операции в виде активации порошковой композиции путем вальцевания с зазором между валками менее 1 мм, способствующей повышению адгезионного взаимодействия полимера с наполнителем за счет механического воздействия силами трения о поверхность валков, вращающихся навстречу друг к другу. Это позволяет повысить износостойкость и сопротивляемость к деформациям ползучести по сравнению с аналогичными показателями исходного ПТФЭ до 2000 и 3-4 раз, соответственно.

3. Расчетно-экспериментальный метод определения предельных нагрузочно-скоростных параметров разработанных полимерных композитов в паре трения «стальной диск-полимерный диск» при ограничении допустимой температуры в зоне контакта в процессе трения скольжения до 120 °С.

4. Новые рецептурные составы композитов на основе ПТФЭ и УВ марки УВИС-АК-П, характеризующихся улучшенными деформационно-прочностными и триботехническими показателями в широком диапазоне изменения параметров.

**Достоверность результатов** подтверждается воспроизводимостью и возможностью проверки экспериментальных данных, которые были получены с применением современного оборудования и стандартных методик.

Работа **соответствует паспорту специальности 2.6.17. Материаловедение:** п. 1, 2, 3, 4, 5, 6, 16.

**Апробация результатов.** Основные результаты исследований были представлены и обсуждены на: IX Международной научно-технической конференции «Техника и технология нефтехимического и нефтегазового производства» (Омск, 2019); Всероссийской научно-практической конференции с международным участием «Вклад Д.И. Менделеева в развитие фундаментальных наук, в углубление и расширение образования для

устойчивого развития» (Якутск, 2019); Международной научно-технической молодежной конференции «Перспективные материалы конструкционного и медицинского назначения» (Томск, 2019); Международной научной конференции «Far East Con» (Владивосток, 2019, 2020); II Всероссийской конференции «Физико-технические проблемы добычи, транспорта и переработки органического сырья в условиях холодного климата» (Якутск, 2019); Международной научно-технической конференции «Пром-Инжиниринг» (Сочи, 2020); Всероссийской научно-практической конференции с международным участием, посвященной 120-летию открытия синтетического каучука И. Л. Кондаковым (Якутск, 2021); Всероссийской научно-практической конференции «Эрэл-2021» (Якутск, 2021); III Молодежной конференции ФИЦ «ЯНЦ СО РАН» (Якутск, 2021); V Международной конференции с элементами научной школы «Новые материалы и технологии в условиях Арктики» (Якутск, 2022, 2023); X Евразийском симпозиуме по проблемам прочности и ресурса в условиях климатически низких температур, посвящ. 100-летию образования ЯАССР и 300-летию Российской Академии наук (Якутск, 2022, 2023); Всероссийской научной конференции с междунар. участием «IV Байкальский материаловедческий форум» (Улан – Удэ, 2022); Всероссийской молодежной научно-практической конференции «Нанотехнологии. Информация. Радиотехника» (НИР-23) (Омск, 2023); Международной инновационной конференции молодых ученых и студентов (МИКМУС-2023) (Москва, 2023); XX Международной научно-практической конференции «Новые полимерные композиционные материалы «Микитаевские чтения» (Эльбрус, 2024); Научно-практической конференции «Фторидные материалы и технологии» (Москва, 2024).

**Публикации.** Основное содержание работы изложено в 25 работах, в том числе, 8 статьях в рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК по специальности, 3 статьи в других научных изданиях, 1 патенте РФ, 13 тезисах и докладах в сборниках материалов конференций.

**Личный вклад** автора заключается в сборе и анализе литературных источников, подборе рецептуры композита и подготовке образцов для испытаний, а также в проведении экспериментальных исследований. Автор также занимался статистической обработкой и интерпретацией данных, подготовкой публикаций по итогам работы и формированием выводов. Совместно с научным руководителем, к.т.н., доцентом Петровой П.Н., были определены цели и задачи исследования, а также проведено обсуждение экспериментальных данных.

**Связь работы с Государственными научными программами и темами:**

Основные результаты диссертации получены при выполнении следующих программ и тем:

- Госзадание Министерства науки и высшего образования РФ АААА-А17-117040710038-8 «Исследование и разработка полимерных и композиционных материалов для северных и арктических условий эксплуатации» – 2017-2020 гг.;

- Госзадание Министерства науки и высшего образования РФ №122011100162-9 «Научные основы создания морозостойких композитов технического и дорожно-строительного назначения с высокой надежностью и долговечностью при эксплуатации в арктическом климате» с использованием научного оборудования Центра коллективного пользования ФИЦ ЯНЦ СО РАН грант № 13 ЦКП.21.0016 – 2021-2025 гг.;

- НИР по государственному контракту (№ 0708, №5304) «Создание и испытания композиционных материалов и конструкций с их применением, предназначенных для эксплуатации в климатических условиях Республики Саха (Якутия)» (Заказчик – Академия наук РС(Я) – 2021-2022 гг.;

- Грант Главы Республики Саха (Якутия) – 2024 г.

**Структура** научно-квалификационной работы. Работа состоит из введения, 5 глав, заключения и списка использованной литературы из 210

источников. Объём работы составляет 177 страниц, включая 60 рисунков, 10 таблиц и 2 приложения.

Автор выражает искреннюю благодарность и признательность за помощь в подготовке диссертации своим коллегам из ИПНГ СО РАН, а также сотрудникам ИГАБМ СО РАН и СВФУ им. М.К. Аммосова.

## ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

### 1.1 Анализ рынка и эксплуатационных свойств политетрафторэтилена и композитов на его основе

Известно, что продолжительное воздействие экстремально низких температур вплоть до минус 50-60 °С и температурных перепадов с большой амплитудой до 30 °С оказывают сильное влияние на результативность использования и долговечность техники в климатических условиях северных регионов РФ. Помимо всех видов тяжелой промышленности (промышленная техника, автомобили, речные, морские суда, авиация и даже космические летательные аппараты), где важно использование полимерных деталей с высокой устойчивостью к низким температурам, эта проблема еще и актуальна для производства изделий массового потребления (упаковка пищевых продуктов, детали одежды и прочие), а также для строительной промышленности - компоненты кровли, отделки фасадов, оконные рамы, прочие конструктивные элементы зданий. При этом следует учитывать, что проблема низкой стойкости полимерных материалов к отрицательным температурам актуальны не только для условий Севера, но и даже в зонах более мягкого климата низкие зимние температуры представляют серьезный риск, а потому требуют применения соответствующих полимеров.

ПТФЭ представляет собой один из редких полимеров, способных сохранять свою работоспособность в широком температурном диапазоне от минус 250 °С до плюс 200 °С, что выгодно отличает его от других морозостойких полимерных материалов. Благодаря сочетанию в нем таких свойств, как высокая стойкость к химическим воздействиям, отличная термостойкость и низкий коэффициент трения, ПТФЭ отлично подходит для различных технических приложений, особенно в механизмах трения и других условиях, где необходимы надежность и долговечность. Кроме этого, он еще обладает рядом положительных качеств, таких как устойчивость к воздействию водяного пара, полная гидрофобность, высокие диэлектрические

показатели, таким сочетанием эффективных свойств не обладает ни один известный материал [1].

Развитие области производства и реализации фторполимерной продукции по большей части связано с расширением производства машин и электроники еще во времена СССР. На эти отрасли промышленности приходится более 70 % суммарного потребления данного полимера. С появлением на российском рынке зарубежных автопроизводителей и достижение необходимого уровня потребления отечественного производства автокомплектующих, востребованность на фторполимерную продукцию быстро возрастает. Перспективными потребителями фторполимерной продукции являются нефтяная, газоперерабатывающая и химическая отрасли промышленности [2]. Это связано с тем, что в этих отраслях эффективность действия большого количества устройств в значительной мере определяется характеристиками используемых в них герметизирующих элементов. К ним относятся поршневые кольца компрессоров, подшипники скольжения, торцевые, сальниковые уплотнения и другие детали узлов трения, работающих в условиях, где применение смазки ограничено или вовсе не допустимо. В связи с этим, широкое распространение в качестве материала для уплотнительных и герметизирующих элементов находят самосмазывающиеся и износостойкие композиты основе ПТФЭ. Добавление различных наполнителей-модификаторов, таких как волокнистые, дисперсные, металлические и другие материалы, в полимерную матрицу значительно улучшает износостойкость и позволяет контролировать физико-механические свойства создаваемых полимерных композиционных материалов [3, 4]. Эта информация также отражено в научных публикациях автора<sup>5,6</sup> [5, 6].

---

<sup>5</sup> Markova, M.A. Investigation of the influence of carbon fibers and technologies for producing composites on the properties of polymer composite materials based on polytetrafluoroethylene / M.A. Markova, P.N. Petrova // Inorganic Materials: Applied Research. – 2021. – Vol. 12, No 2. – P. 551-557.

<sup>6</sup> Петрова, П. Н. Исследование свойств композитов на основе политетрафторэтилена и углеродных волокон в зависимости от технологии получения / П. Н. Петрова, М. А. Маркова, В. Д. Черных // Материаловедение. – 2023. – № 3. – С. 22-32.

На фоне мирового потребления фторполимерных композитов российский рынок ограничен. Объясняется это тем, что сейчас в нашей стране выпускается преимущественно ПТФЭ (фторопласт-4, Ф-4), а в мире растет интерес к плавким, более технологичным и разнообразным по своим характеристикам фторопластам [7]. Зарубежные конкуренты наших производителей за последние годы наладили выпуск совершенно новых марок фторполимеров. В России же в последние 30 лет исследований в этой сфере проводилось очень мало. Отечественные производители теряют конкурентоспособность на мировом уровне, их преимущество в виде низкой цены также утрачивается на фоне конкурентов производителей из Китая. Отмечено, что в последние годы растет импорт в страну современных марок фторопласта, которые вытесняют из многих отраслей традиционный Ф-4 [2].

В таблице 1.1 представлены основные российские производители фторполимерной продукции. Как видно, в основном выпуск фторопласта-4 (фторполимера) представлен ООО «Галополимер», предприятия которых находятся в Кировской области и Пермском крае - ООО «Галополимер Кирово-Чепецк» и АО «Галополимер Пермь» [8]. Стоит отметить, что производство фторопласта-4 (фторполимера) не является единственным профилем данных предприятий. Эта компания обеспечивает не менее 9% от общего объема производства фторполимеров на мировом рынке, что составляет более 80% внутреннего рынка.

Как видно из таблицы 1.1, среди ведущих российских регионов - поставщиков фторполимерной продукции является Санкт-Петербург. Это связано с тем, что в регионе базируются ОАО «Пластполимер», ЗАО «Фторопластовые технологии», Завод по переработке пластмасс им. «Комсомольская правда», ООО «Формопласт».

Таблица 1.1 – Российские промышленные производители фторполимерной продукции

Предприятие	Продукция
АО «Галополимер» (г. Пермь, г. Кирово-Чепецк)	Широкий ассортимент фторполимеров от сырья до изделий, фторопластовые суспензии, мономеры, хладоны, фторуглероды, полифторированные спирты-теломеры
ОАО «Пластполимер»	Фторопласты, полиолефины, полистирольные пластики
ФГУП «ВНИИ авиационных материалов ГНЦ РФ» («ВИАМ», г. Москва)	Разработка и опытное производство элементоорганических (фтор-, серу-, кремнийсодержащих) материалов, обладающих огне- и теплозащитными свойствами
ЗАО «Фторопластовые технологии» (г. Санкт-Петербург)	Изделия из фторопласта
ООО «Формопласт» (г. Санкт-Петербург)	Изделия из фторопласта
Завод по переработке пластмасс им. «Комсомольская правда» (г. Санкт-Петербург)	Изделия из фторопластов и реактопластов
ООО «Промарматура» (г. Кирово-Чепецк)	Высокоточные изделия из фторопластов и различных композитов для массового и эксклюзивного потребителя
ООО «Кедрон-Пермь» (г. Пермь)	Производит и поставляет точные изделия из фторопласта, полиамида, полиуретана и композиций
ООО ПКП «МИТО» (г. Кирово-Чепецк)	Широкий ассортимент изделий из фторопласта-4 для использования в различных областях техники
ОАО «Уральская химическая компания» («Уралхимпласт», г. Нижний Тагил)	Изделия из фторопласта
ООО «Константа-2» (г. Волгоград)	Кольца резиновые во фторопластовой оболочке для жестких условий эксплуатации, фторопластовые уплотнения

Следует отметить, что отдел переработки плавких фторопластов в ОАО «Пластполимер» является единственным в России производителем пленок из плавких фторопластов шириной до 500 мм. Изготавливаемые марки пленок: Ф-2М (ТУ 2245-075-00203521-2001), Ф-4МБ (ТУ 2245-098-00203521-98), Ф-40Э (ТУ 2245-083-00203521-2003), Ф-10 (ТУ 2245-062-00203521-2000), ориентированные пленки Ф-2МЭ. Таким образом, ОАО «Пластполимер» считается инновационным предприятием, выпускающим продукцию на основе плавких фторполимеров.

В РФ импортные поставки продукции занимают большие объемы. К примеру, за 2020 год импортные отгрузки составили 108,00 тонн на сумму более 2,6 миллионов долларов. Основные страны – импортеры – это Япония (25,7%), Китай (46,8%), Финляндия (7%). При этом основные ввозимые товары – полимеры винилхлорида – 89%, фторэластомеры – 10% [9, 10]. Как показывает исследование рынка фторполимеров [11], объемы российского производства постоянно растут. На данный момент Российская Федерация также успешно работает на внешнем рынке. Но экспортировать готовую продукцию в больших количествах РФ не может по ряду причин, поэтому доля экспорта составляет не более 25%. Основными странами для экспорта являются Латинская Америка и Западная Европа.

Подводя итог, хочется отметить, у российского рынка фторполимеров имеется значительный потенциал из-за наличия большого количества инновационных научных результатов в области создания ПКМ с заданными свойствами на их основе, имеющих прикладное значение. Основным фактором, тормозящим развитие рынка России, стал рост цен на порошковый фторопласт. Зарубежные компании такие как Chemours (США), Daikin (Япония), 3M (США), Solvay (Бельгия), AsahiGlassCompany (Япония), ShandongDongyue (Китай), ZhejiangJuhua (Китай), Shanghai 3F NewMaterials (Китай), HaloPolymer (Россия) и GujratFluorochemicals (Индия) и другие в настоящее время активно развиваются за счет совместных проектов по созданию новых фторполимерных продуктов.

## **1.2 Анализ достижений и опыт внедрения разработок ведущих российских и зарубежных центров в области композиционных материалов на основе ПТФЭ**

Анализ результатов многих исследований показывает, что полимерные композиционные материалы (ПКМ) на основе ПТФЭ играют важную роль в повышении надежности и долговечности узлов трения, особенно в ситуациях, когда использование смазки невозможно [11]. К таким композиционным материалам относятся марки Криолон-3, Криолон-5, Ф4К20 и Ф4К15М5. Особенно широкое применение нашли композиции Ф4К20, а также смеси с бронзой, которые улучшают теплопроводность и механические свойства ПКМ [12]. Эти материалы рекомендуются для производства уплотнительных элементов подвижных соединений, таких как поршневые кольца и манжеты, а также других изделий триботехнического назначения.

Среди научных школ, которые активно занимаются исследованиями в области разработки ПКМ на основе ПТФЭ в России выделяется научная школа трибологии и материаловедения (г. Омск) под руководством Ю.К. Машкова. Школа сформировалась в конце 80-х годов прошлого столетия в г. Омске на базе НПО «Сибкриогентехника», дальнейшее развитие НИР происходит на базе ОмГТУ и на базе Омского танкового инженерного института (ОТИИ). Комплексное улучшение свойств ПТФЭ достигается методами многоуровневой структурной модификации полимерной матрицы путем введения наполнителей различной природы и морфологии: волокнистых, дисперсных и наноразмерных. Разработаны полимерные композиты на основе ПТФЭ под марками Криолон-3, Криолон-5, предназначенные для изготовления поршневых и направляющих колец поршневых безмасляных компрессоров; ремкомплектов для гидроцилиндров (уплотнительные и направляющие кольца для штока и поршня, грязесъемники); манжет, торцевых уплотнений. Композиционные материалы Криолон-3 и Криолон-5 (ТУ 26-1120-02-88) содержат в своем составе как дисперсные, такие как  $\text{MoS}_2$

и бронза, так и волокнистые наполнители. Такое комбинирование обеспечивает повышение деформационно-прочностных свойств, теплопроводности и износостойкости ПКМ, особенно в условиях низких температур. Данные характеристики делают данные материалы особенно ценными для применения в условиях, требующих высокой износостойкости и надежности в работе. Разработанные составы запатентованы [13, 14]. Разработан способ повышения эффективности структурной модификации ПТФЭ, основанный на спекании материала в условиях объемного ограничения теплового расширения. Это приводит к улучшению контактного взаимодействия и адгезионных связей между полимерной матрицей и наполнителем, что значительно повышает механические и триботехнические свойства материала [15-22]. Также есть исследования ПКМ, содержащих не только два компонента, но и дополнительные дисперсные модификаторы, такие как никель, кобальт и дисульфид молибдена, что позволяет улучшить их триботехнические показатели [23].

Одними из инновационных разработок последних лет являются новые триботехнические материалы на основе радиационно-модифицированного ПТФЭ. Работы по исследованию влияния радиационного излучения на ПТФЭ проводятся уже давно. За последние двадцать лет известны работы, проведенные в Японии [24-27] и Германии [28, 29, 30]. Инновационный подход, основанный на облучении ПТФЭ  $\gamma$ -лучами в отсутствие кислорода при температуре выше температуры плавления кристаллической фазы (327 °C), разработанный сотрудниками АО «НИФХИ им. Л.Я. Карпова», позволил создать уникальный сверхизносостойчивый материал, превосходящий по своим свойствам лучшие композиты на основе ПТФЭ на сегодняшний день [31]. С использованием данной технологии в настоящее время ООО «Инновационные фторопластовые технологии» («ИФТ») выпускает три модификации радиационно-модифицированного фторопласта, промышленное название которых РАФЛОН, для различных применений, отличающиеся по дозе облучения: Ф-4РМ5, Ф-4РМ10 и Ф-4РМ20. Новый

материал РАФЛОН прошел промышленные испытания в составе различных изделий в качестве деталей антифрикционного, уплотнительного и электрофизического назначений, а так же деталей самолетов ТУ и СУ на ведущих предприятиях РФ и ближнего зарубежья: ПО «Белаз», ЗАО «Гидрогаз», ОАО Омское машиностроительное конструкторское бюро, ООО «Газпром добыча Оренбург» и т.д. В настоящее время эти материалы уже используются в ряде изделий с повышенным ресурсом, например, в изготовлении электротехнических и уплотнительных деталей для космических проектов. АО «НИФХИ им. Л.Я. Карпова» занимаются также разработкой композитов на основе ПТФЭ с применением химических и традиционных физических способов модификации. В качестве основных наполнителей в настоящее время применяют: кокс, графит, УВ, нанотрубки, базальтовые волокна, стекловолокно, металлы и их оксиды и многое другое, при этом содержание наполнителя достаточно высокое и составляет 20–30 мас. %.

В работах Хатинова Р.С. [32] рассматривается гамма-облучение композитов ПТФЭ, которое ведет к значительному увеличению адгезии частиц наполнителя к полимерной матрице и образованию аксиолитов с радиальной ориентацией фибрилл. Увеличение межфазного взаимодействия объясняется радиационной прививкой макромолекул к поверхности частиц наполнителя. Скорость износа этих композитов при этом снижается до 50 раз по отношению к необлучённым композитам, модуль упругости увеличивается до 2 раз.

Авторы работы [30] исследовали механизм влияния гамма-облучения на поверхностные свойства ПТФЭ. На основании полученных результатов предложена физико-химическая модель увеличения работы адгезии полярной жидкости, основанная на формировании двойного электростатического слоя на межфазной границе за счет ион-дипольного взаимодействия.

В последнее время также отмечается широкое использование радиационной обработки композитов на основе ПТФЭ с различными

наполнителями, в результате чего достигается существенный эффект снижения ползучести (доля обратимой деформации в общей деформации увеличивается в 4 раза) и увеличения износостойкости (до 5000 раз выше, по сравнению с необлученным нанокомпозитом, например, ПТФЭ-ультрадисперсный алмаз) [33]. Несмотря на значительные улучшения свойств ПТФЭ после радиационной обработки в сравнении с традиционными методами, этот процесс связан с несколькими техническими трудностями, которые включают в себя использование дополнительного технологического и защитного оборудования. Основным недостатком радиационно-модифицированного ПТФЭ и композитов все еще остается высокая стоимость, обусловленная дороговизной необходимого оборудования и технологий их производства.

Коллективом лаборатории химии полимеров БИП СО РАН накоплен большой опыт в разработке ПКМ на основе ПТФЭ. Ведутся целенаправленные работы по получению на поверхности металлических деталей износостойких покрытий на основе ПТФЭ. На разработанные методы получения листовых металлофторопластовых материалов, используемых для опор скольжения, имеются патенты РФ [34, 35, 36]. Способ включает формирование на стальной подложке пористого бронзового слоя заданной структуры и пористости, свободное пространство которого заполняется антифрикционными композициями на основе порошкового фторопласта, позволившие в несколько раз увеличить предельно допустимую скорость скольжения металлофторопластовых опор в режиме сухого трения. С целью получения тонких фторопластовых покрытий непосредственно на гладкой поверхности металлических подложек проводятся исследования по модифицированию поверхности ПТФЭ металлоароматическими комплексами и изучение механизмов адгезионного взаимодействия модифицированного фторопласта с металлами. Показана возможность получения фторопластовых покрытий на металлических поверхностях с использованием раствора полибензимидазола в качестве полимерного адгезива. Адгезионная прочность

металлофторопластовых композитов увеличивается до 20–24 МПа [37]. Разработана технология легирования поверхности трения ПТФЭ ароматическими полигетероариленами и их смесями типа полувзаимопроникающих полимерных сеток (полу-ВПС). Износостойкость полученных композиционных материалов повышается в 30–70 раз при сохранении коэффициента трения и высоких деформационно-прочностных характеристик на уровне исходного ПТФЭ. Такой способ модификации поверхности ПТФЭ позволяет повысить адгезионную прочность и регулировать толщину износостойкого слоя полигетероарилена в пределах 1–2 мм. Внедрение разработок осуществлено на созданном при БИП СО РАН малом инновационном предприятии ООО «Мегаресурс», созданным в 2011 г. Основными видами деятельности ООО «Малое инновационное предприятие «Мегаресурс» являются производство полимерных композиционных материалов, опор скольжения из листовых антифрикционных материалов, нанесение на стальные детали защитных износостойких покрытий с повышенными эксплуатационными свойствами [38, 39].

В развитие исследований в отрасли по фторидным материалам необходимо отметить вклад «Центра химии фтора–21» (ИНЭОС РАН) и Консорциума «Фторполимерные материалы и нанотехнологии». Их основная цель заключается в повышении эффективности как прикладных, так и фундаментальных исследований в поиске, модификации и синтезе фторполимеров, а также изучении их свойств и структуры. Консорциум также направлен на расширение областей применения фторполимерных материалов, совершенствование процессов их производства и содействие инновационному внедрению. Созданный в 2007 году в форме простого товарищества (с координатором академиком РАН В.М. Бузником), Консорциум представляет собой платформу для взаимодействия исследователей и производителей фторполимеров [40].

Обособленное подразделение Федерального исследовательского центра Якутского научного центра Сибирского отделения Российской академии наук,

Институт проблем нефти и газа СО РАН (ИПНГ СО РАН), обладает значительным многолетним опытом проведения фундаментальных и прикладных исследований в области разработки морозостойких композиционных полимерных материалов для техники, предназначенной для работы в условиях Севера. В результате многолетних систематических исследований по разработке полимерных материалов, повышающих надежность, безопасность и высокий ресурс различных узлов арктической техники, проводимых Институтом, получен и обобщен большой объем экспериментальной и теоретической информации по физико-механическим и триботехническим свойствам полимерных композитов, их морозо- и агрессивостойкости и поведению в условиях низких температур в динамически контактирующих металлополимерных сопряжениях. Полученная экспериментальная информация по поведению различных классов ПКМ в холодном климате уникальна и не имеет аналогов в мире. Разрабатываются материалы антифрикционного и уплотнительного назначения на основе ПТФЭ и сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ). Составы и технологии получения полимерных композитов защищены многочисленными патентами РФ [41-45].

Разработкой новых технологий и материалов для получения морозостойких полимерных композитов триботехнического назначения занимаются также в учебно-научно-технологической лаборатория "Технологии полимерных нанокомпозитов» при СВФУ им. М. К. Аммосова (г. Якутск) [46, 47]. Разрабатываются материалы на основе ПТФЭ, содержащие природные силикаты (серицит), с использованием механической и термической активации силиката перед смешением полимеров. ПТФЭ, наполненный термически активным силикатом, характеризуется высокими значениями физико-механических и триботехнических свойств [48]. Также проведены исследования влияния термической обработки на надмолекулярную структуру ПТФЭ и ПКМ на его основе. Выявлено, что введение УВ и бинарных наполнителей в ПТФЭ приводит к существенному

улучшению износостойкости при сохранении низкого коэффициента трения и деформационно-прочностных характеристик на уровне исходной полимерной матрицы [49, 50]. Изучается влияние комплексной механической активации наполнителей на конечные свойства ПКМ [51].

Среди компаний, занимающихся разработкой инновационных технологий и новых материалов, исследованиями по расширению сфер применения фторопластов можно выделить ЗАО «Фторопластовые технологии» и ООО «Формопласт». ЗАО «Фторопластовые технологии» находится в списке промышленных производителей фторполимерной продукции, однако, кроме этого, они имеют научную базу для разработки новых материалов и выпускают продукцию не только на стандартных рецептурах, но и на своих собственных разработках [40]. Выпускаемые композиции на основе фторопласта-4 условно разделены на 4 большие группы: минерало- и малонаполненные; углеродо- и стеклосодержащие; металлонаполненные и гибридные материалы. Такой подход к группировке основан на степени изменения свойств чистого фторопласта за счет пропорций смешения и характера наполнителей. Например, минерало- и малонаполненные композиты характеризуются низким содержанием наполнителя, что позволяет сохранять гибкость и эластичность на уровне немодифицированного фторопласта. При этом наблюдается лишь незначительное уменьшение хладотекучести и эластичности, однако остальные полезные свойства оригинального материала остаются практически неизменными. Графит и дисульфид молибдена служат компонентами для создания самосмазывающихся композиционных материалов, в то время как кобальт синий в качестве наполнителя значительно улучшает износостойкость композита. Производство фторопластовых композиций с добавлением кокса, графита, УВ и стекловолокна в различных пропорциях, начиная от 10% и более к фторопласту-4, способствует увеличению твердости, предела текучести и износостойкости материала. Фторопластовые композиции, содержащие металлические порошки бронзы, никеля и железных порошков,

покрытых хромом, не только способствуют увеличению твердости, но и значительно в два-три раза повышают теплопроводность материала, что позволяет также улучшить механические, магнитные свойства и электропроводность. Однако, следует отметить, что при содержании наполнителя свыше 20% наблюдается увеличение коэффициента трения и ускорение износа материала.

ЗАО «Фторопластовые технологии» также занимается разработкой и производством гибридных материалов на основе фторопласта-4, применяя уникальные наполнители, такие как полиэфиркетон, керамика, слюда, ароматический полиэфир и другие. Это значительно расширяет области применения этих материалов в промышленности, улучшая свойства, описанные в других группах композиций, и в то же время сохраняя ключевые характеристики чистого фторопласта-4. Эти композиты можно отнести к материалам нового поколения [52].

Еще одной компанией, производящей фторполимерную продукцию на основе собственных разработок, является ООО «Формопласт», которая работает на рынке полимерных материалов более 20 лет. Предприятие было создано на базе технологической лаборатории Объединения "ПЛАСТПОЛИМЕР". В настоящее время компания специализируется на изготовлении и поставке различных изделий из конструкционных пластиков, включая фторопласт, сверхвысокомолекулярный полиэтилен, полипропилен, полиоксиметилен и капролон. ООО «Формопласт» активно занимается разработкой технологий, которые позволяют значительно (в десятки раз) улучшать эксплуатационные свойства с получением сверхвысокомодульных и сверхпрочных полимерных материалов, которые по своим эксплуатационным характеристикам приближены к металлическим материалам. Среди них особо можно выделить две марки упрочненного фторопласта-4 «Фторосад» (ТУ 6-05-810-88) и «Фторогид» (ТУ 22.21-005-27408634-2018). Эти материалы отличаются повышенной в 2–3 раза прочностью, сниженной ползучестью по сравнению с традиционным ПТФЭ (Ф-4). Условный предел текучести этих

материалов может достигать до 90 МПа, что в 10 раз выше, чем у традиционного ПТФЭ [53]. Однако для получения данных материалов используется не традиционная технология наполнения ПТФЭ, а специальные технологии, основанные на пластической деформации полимерных заготовок, которые являются «ноу-хау» компании.

Среди научных институтов, активно занимающихся исследованиями в области разработки композитов на основе ПТФЭ, выделяется Институт механики металлополимерных систем имени В.А. Белого (Республика Беларусь). В конце 80-х годов в СССР была разработана серия композитов нового поколения под названием «Флубон», которые содержат ПТФЭ и УВ, произведенные в Запорожье [54]. Эти композиты обладают значительно более высокими потребительскими свойствами, такими как прочность и износостойкость, и при этом не повреждают контртело, в отличие от материала Ф-4К20. В настоящее время композиты «Флубон» продолжают производиться в различных городах России, включая Пермь, Рошаль, Санкт-Петербург и Симферополь. После развала СССР в Институте механики и машиностроения НАН Беларуси был разработан антифрикционный материал с торговой маркой «Флувис» (ТУ РБ 03535279.071-99), использующий высококачественные УВ белорусского производства, его промышленное производство организовано на ОАО «Гродненский механический завод». Композит «Флувис» и применяется в особо ответственных узлах трения, где высокие требования к ресурсу работы и надежности оборудования оправдывают использование данного дорогого материала. «Флувис» и его производные, такие как «Вакофлувис» и «Суперфлувис», находят широкое применение в производстве деталей, таких как поршневые кольца, уплотнения штоков, опорные поршневые кольца для компрессоров, поршневые кольца для гидравлических систем, осевые подшипники, а также седла клапанов и шаровых кранов. С 2005 года наряду с марками Флувис-10, Флувис-20 и Флувис-30 начат выпуск материала «Вакофлувис» согласно ТУ РБ 40084698.165-2005, который оптимизирован для работы в условиях трения в

среде сухих газов и вакууме. Материалы «Флувис» используются более чем на 100 предприятиях в Беларуси и России, а производство на Гродненском механическом заводе аттестовано по стандартам ISO-9001. С 1998 года на экспорт в Россию было поставлено композитов на сумму более 1 млн долларов США. Основные характеристики материалов заключаются в их высокой износостойкости, термостойкости и химической стойкости, а также герметизирующей способности, способность работать без смазки. «Вакофлувис» специально разработан для эксплуатации в сухих газах и вакууме. По отзывам российских потребителей, «Флувис» был признан лучшим серийно выпускаемым материалом за всю историю российского производства и самой качественной продукцией среди аналогов на рынке СНГ. Это подтверждается регулярными закупками заготовок из «Флувис» Кирово-Чепецкими предприятиями «Поликс +» и «МИТО», которые изготавливают из этого материала наиболее ответственные заказы. Суперфлувис изготавливается на основе углеткани «Белум» (ТУ ВУ 400084698.177), которая состоит из углеволокон с плазмополимеризованным фторполимерным покрытием и предназначена для использования в высоконагруженных узлах трения, работающих в экстремальных условиях. Композиты группы «Флувис» серийно производятся на ОАО «Гродненский механический завод», а ткани «Белум» — в Институте механики и материаловедения НАН Беларуси [54, 55].

На основании библиометрического анализа научных публикаций по фторполимерам с использованием реферативных наукометрических баз «Scopus» и «Web of Science» за периоды с 2000 г. по 2023 г. было выявлено что в списке стран-лидеров по количеству публикаций по фторполимерам находятся США и Китай. Среди организаций, занимающихся исследованиями в области фторполимеров, можно выделить Нанкинский Университет Аэронавтики и Астронавтики «Nanjing University of Aeronautics And Astronautics» NUAA, Яньшаньский университет «Yanshan University» и Университет Цинхуа Tsinghua University [56-59]. Анализ этих патентов

показывает, что для повышения прочности, износостойкости, снижения коэффициента трения используются известные технологии, такие как совместная механоактивация компонентов, фторирование наполнителей для повышения активности ее поверхностного слоя в процессах взаимодействия с ПТФЭ, использование полимерных наполнителей, инкапсулирование в поры восстанавливающих агентов, а также технология ультразвукового смешения компонентов в органическом растворителе для равномерного смешения компонентов.

Известная компания «Trelleborg Sealing Solutions», имеет 9 научно-исследовательских центров в Европе и Америке. Предлагает полный комплекс решений - от универсальных уплотнительных колец до геометрически сложных форм из эластомеров, а также из композитов на основе ПТФЭ и полиуретана. За последние 50 лет они разработали широкий ассортимент уплотнений и подшипников, которые могут применяться в наиболее требовательных и ответственных отраслях промышленности. Занимается разработкой новых материалов и их производством. Обладает более 2000 запатентованными материалами, разработанных с учетом требований отрасли, а также широким ассортиментом запатентованных инженерных конструкций для статических и динамических уплотнительных решений.

В исследованиях Гуджрати и др. [60] установлено, что добавление наполнителей приводит к снижению скорости изнашивания. Наполнители образуют защитный слой между стержнем и контртелом, что способствует повышению износостойкости композита. В работе [61] изучены трибологические характеристики композитов, где ПТФЭ использован как наполнитель. Результаты показали, что при добавлении 10-15% ПТФЭ достигается наименьший коэффициент трения и скорость износа в условиях сухого скольжения, если в качестве контртела используются шарики из подшипниковой стали. В работе [62] исследовалась зависимость трибологических характеристик композитов на основе ПТФЭ от размеров частиц  $Al_2O_3$ , варьирующихся от 5 до 200 мкм. Показано, что размер абразива

существенно влияет на эти характеристики трибопар. Однако в этих исследованиях не рассматривались изменения триботехнических свойств ПТФЭ-композитов в широком диапазоне нагрузок и скоростей скольжения, что не позволяет полностью отразить поведение материала в реальных эксплуатационных условиях.

Таким образом, на основании проведенного литературного обзора показано, что разработки полимерных фторсодержащих композитов с применением различных технологий широко востребованы и ведутся в России и за рубежом. Это вызвано тем, что несмотря на ряд таких недостатков как низкая износостойкость и высокая ползучесть ПТФЭ, композиты на его основе обладают высокими эксплуатационными характеристиками по сравнению с аналогами из других полимеров. Благодаря низкому коэффициенту трения, широкому рабочему температурному интервалу и химической стойкости детали на основе ПТФЭ могут применяться в экстремальных условиях.

### **1.3 Проблемы разработки композитов на основе ПТФЭ и наиболее перспективные способы их решения**

Несмотря на свои превосходные характеристики, исходный ПТФЭ (фторопласт-4, Ф-4) зачастую не соответствует требованиям для ряда областей применения. В частности, в механических устройствах его использование ограничивается значительной деформацией под нагрузкой, низкой износостойкостью и недостаточной теплопроводностью. Эти характеристики можно улучшить путем модифицирования ПТФЭ наполнителями. Системный анализ структуры фторкомпозитов и ее воздействия на механизмы деформирования, разрушения и изнашивания в различных условиях эксплуатации позволил выявить ключевые факторы, приводящие к структурному парадоксу в традиционных технологиях их производства. На основе этого можно обозначить основные проблемы при разработке полимерных композитов на основе ПТФЭ и эффективные способы их решения, имеющиеся на сегодня.

ПТФЭ характерен особенным строением макромолекул за счет прочных связей между фтор-углеродом и углерод-углеродом, которые придают ему высокую инертность. Однако, это является препятствием взаимодействию макромолекул ПТФЭ с каким-либо наполнителем.

Кроме того, ПТФЭ характеризуется отсутствием вязкотекучего состояния. Это обстоятельство подчеркивает необходимость применения специальных технологических приемов для формования изделий, обеспечивающих эффективное взаимодействие на границе раздела фаз и способствующих образованию малодефектной структуры при температурном воздействии на спрессованный образец. Именно по этой причине авторами был проведен ряд работ по исследованию влияния различных технологических приемов получения ПКМ на их свойства, основные результаты которых отражены в работе<sup>63</sup> [63].

На надмолекулярном уровне структура фторкомпозита сталкивается с парадоксом: невозможно одновременно создать градиентную структуру с ламеллярным поверхностным слоем для низкого коэффициента трения и мелкоферолитное структурообразование матрицы для повышения прочности и износостойкости. Оптимизация надмолекулярной структуры ПТФЭ при термическом воздействии осложнена низкой подвижностью макромолекул в связующем.

На фазовом уровне несовершенная структура возникает из-за агломерации частиц матричного полимера и наполнителя, что приводит к микродефектам после холодного прессования и сохранению этих дефектов после спекания из-за межчастичного трения и реологических препятствий [64, 65].

Снижение ползучести или деформации под нагрузкой композитов на основе ПТФЭ в российской и мировой практике достигается разработкой

---

<sup>63</sup> Маркова, М. А. Исследование трибологических свойств полимерных композитов на основе ПТФЭ в режиме сухого трения и в среде жидких смазок / М. А. Маркова, П. Н. Петрова, А. Л. Федоров // Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Техника и технологии. – 2022. – Т. 15, № 5. – С. 569-582.

высоконаполненных композиций с использованием различных волокон, особенно углеродных. Однако создание высоконаполненных композитов на основе ПТФЭ сталкивается с проблемой снижения прочности. Каждое добавление процента наполнителя приводит к уменьшению прочности фторопластовых композитов при растяжении на 0,5–0,6 МПа [64]. В результате получают жесткие материалы, такие как Ф-4К20, Ф-4К15М5 и Ф-4С15, обладающие низкими значениями прочности при растяжении. Области применения промышленно-выпускаемых композиций на основе ПТФЭ [66] приведены в таблице 1.2.

Таблица 1.2 – Промышленно-выпускаемые материалы на основе ПТФЭ и области их применения

Материал	Область применения
Ф-4К20	для изготовления поршневых колец, подшипников скольжения, уплотнительных манжет и др. изделий
Ф-4К15М5	
Ф-4С15	для изготовления уплотнительных и опорных элементов, узлов трения, работающих в компрессорах общего назначения или других машинах и механизмах с ограниченной смазкой и без нее
Ф-4УВ15	
Ф-4УВ20	
АФГМ	для компрессоров, сжимающих осушенные газы
Ф-4КС2	для изготовления различных подвижных уплотнений и неподвижных деталей антифрикционного назначения
АФГ-80ВС	для компрессоров, сжимающих влажные газы

В связи с указанной проблемой, перспективными направлениями при разработке наполненных композитов на основе ПТФЭ являются разработка технологических приемов, направленных на сохранение либо некритичное снижение их прочности при содержании УВ до 10 мас.%. В то же время важным условием является создание износостойких материалов, обладающих высоким сопротивлением к деформациям ползучести на уровне высоконаполненных композитов с содержанием УВ не менее 25 мас.%. Это

позволит достичь оптимального сочетания свойств и улучшить эксплуатационные характеристики композитов. Решение данной задачи была отражена в работе автора<sup>67</sup> [67], где полученные ПКМ показывали повышение как прочности, так и износостойкости благодаря способу получения ПКМ через активацию компонентов.

В работах [66, 68] предлагаются следующие эффективные технологии (рисунок 1.1), приводящие к получению высокопрочных ПКМ при использовании традиционных технологий изготовления ПТФЭ-композитов на разных уровнях на примере ПКМ, модифицированных УВ.



Рисунок 1.1 – Технологические методы получения высокопрочных износостойких фторкомпозитов с повышенным содержанием УВ [68]

Таким образом, для повышения прочности и износостойкости композитов необходимо пересмотреть традиционные технологические

<sup>67</sup> Петрова, П. Н. Определение PV-фактора полимерного композита на основе политетрафторэтилена и углеродных волокон / П. Н. Петрова, М. А. Маркова, Р. С. Тихонов // Вестник машиностроения. – 2024. – Т. 103, № 4. – С. 331-335.

методы с учетом состава, структуры и геометрии компонентов. Как показывает анализ можно предложить следующие решения:

- применение технологий совмещения компонентов с использованием активационных способов, например, таких как механическая активация;
- использование модификаторов с высокой термодинамической совместимостью с ПТФЭ, что увеличивает пластичность матрицы при формировании композита. Эффективными модификаторами являются УПТФЭ и другие фторполимеры, позволяющие провести многоуровневое модифицирование нано- и микрометрическими добавками;
- улучшение активности поверхностного слоя наполнителей через технологии, такие как травление и плазмохимическая обработка;
- применение методов для снижения образования кластерных структур модификаторов при подготовке, прессовании и монолитизации [69].

Используя изложенные выше технологические методы (рисунок 1.1), были разработаны эффективные технологии формирования структуры композитов на основе ПТФЭ с малой регистрацией дефектов при высоких концентрациях наполнителя (25 - 35 мас.%) [69]. Практическое применение этих методов позволило превзойти аналоги серии «Флубон» и «Флувис» по деформационно-прочностным и триботехническим характеристикам в 1,5–2,0 раза. Данные методологические подходы также эффективны для получения ПКМ на основе ПТФЭ с использованием не только углеродных, но и других волокон, таких как стеклянные, базальтовые, оксалоновые и другие термостойкие волокна.

В последнее время перспективными являются нанокompозиты на основе ПТФЭ, где используются нанонаполнители (нанодисперсные, нанослоистые, углеродные наноматериалы (нанотрубки, фуллерены, графен)). В этом случае, в отличие от высоконаполненных композитов содержание наполнителей составляет от 0,1 до 5-10 мас.%, что позволяет сохранить деформационно-прочностные показатели на уровне исходного ПТФЭ. Однако, при таком содержании наполнителя в объеме полимерной матрицы возникает проблема

его равномерного распределения за счет процесса агломерации частиц наполнителя, требующая определенного решения. Например, для равномерного распределения небольшого количества добавок (красители, стабилизаторы, отвердители), которое может составлять доли процента или несколько процентов, часто используют предварительное получение концентратов. Для введения 0,1 % красителя в полимер готовят 10-30%-й концентрат красителя в том же полимере. Затем рассчитываемое количество концентрата добавляют в исходный полимер, что обеспечивает его равномерное окрашивание [70, 71]. Подобный способ можно использовать для получения полимерных композитов с равномерным распределением частиц наполнителя в объеме полимерной матрицы.

Преимущества введения наполнителя через концентрат:

- Экономическая эффективность: концентраты обладают высокой концентрацией наполнителя, что позволяет использовать меньшее количество материала и уменьшать затраты на транспортировку и хранение.
- Улучшенная дисперсия: концентраты обеспечивают лучшую дисперсию наполнителя в матрице, что повышает механические свойства и равномерность композитного материала.
- Гибкость в процессе производства: метод введения через концентрат позволяет легко контролировать концентрацию наполнителя и изменять его пропорции для достижения оптимальных свойств композитного материала.
- Повышение безопасности производства за счет снижения пылеобразования дисперсных неорганических наполнителей.

В работе Кириллиной Ю.В. и других авторов [72] показано влияние способа смешения малого количества наполнителя с полимерной матрицей. В данной работе в качестве наполнителя использовались минералы группы серпентинита, в качестве полимерной матрицы ПТФЭ. Авторы отметили, что значительное влияние на структурообразование и свойства композитов является процесс совмещения компонентов. В работе предлагаются два способа смешения компонентов: в лопастном смесителе в течение двух минут

(способ 1) и в планетарной мельнице без использования металлических шариков (способ 2). По результатам выявлено, что использование активации порошковой композиции в планетарной мельнице без металлических шаров приводит к снижению деформационно-прочностных свойств и коэффициента трения, тогда как композиты, полученные первым способом, показали повышение прочности до 15 % и износостойкости до 30 % по сравнению с исходным ПТФЭ. Это свидетельствует о том, что не всегда применение активационных технологий оправдано.

Известно, что перспективным направлением повышения физико-механических свойств ПКМ является обработка порошковых компонентов в активаторах широкого спектра действия, таких как атриторы, шаровые и планетарные мельницы и т.д. Эти устройства реализуют процесс механической активации, который способствует изменению структуры и свойств материалов на микро- и наноуровнях [72-75]. Механическая активация позволяет улучшить дисперсию наполнителей, увеличить площадь их поверхности, а также усилить взаимодействие между матрицей полимера и наполнителем. Эффективность использования механической активации в планетарной мельнице порошковых наполнителей полимерных композитов обусловлена уникальными условиями, создаваемыми в процессе измельчения. В планетарных мельницах частицы измельчаемого материала подвергаются множеству соударений как с мелющими телами, так и со стенками барабана, что приводит к значительному ударному и истирающему воздействию на диспергируемые твердые вещества [72, 75, 76, 77]. В результате механического воздействия реакционная способность активированных частиц повышается, что влияет на дальнейшее взаимодействие на границе раздела фаз полимер-наполнитель усиливая их адгезию. Известно, что для повышения эксплуатационных свойств необходимо повысить межфазное взаимодействие компонентов композита, которые определяют конечные свойства ПКМ. По этой причине разработка различных технологических приемов является перспективным направлением создания малонаполненных материалов, не

уступающих по свойствам высоконаполненным с сохранением эластичности исходного полимера [77-82].

В исследовании авторов [82] изучено влияние механической активации ПТФЭ на планетарно-центробежном активаторе марки АГО-2У на его термостойкость. По результатам исследования выявлено, что обработка ПТФЭ в планетарном активаторе, приводящая к аморфизации структуры порошка ПТФЭ, не сопровождается заметным снижением термостойкости последнего и не вызывает процесс деструкции полимера. Показано, что использование данного технологического приема приводит к повышению деформационно-прочностных характеристик ПТФЭ при сохранении триботехнических показателей на уровне исходного неактивированного полимера. Авторы считают, что, в результате упругих и пластических деформаций происходит образование новых реакционных центров и увеличение поверхностной энергии макромолекул ПТФЭ, что приводит к повышению физико-механических характеристик [83, 84].

В других исследованиях зарегистрировано изменение надмолекулярной структуры полимера за счет механической активации, что приводит к повышению его реакционной способности с наполнителем, и являются причиной повышения физико-механических показателей и износостойкости ПТФЭ [85-88]. Однако, повышение этих свойств весьма умеренное, и это авторы объясняют относительно невысокой адгезионной способностью наполнителя, что требует введения дополнительных технологических приемов для ее повышения, и поэтому авторы предполагают, что применение энергетического воздействия необходимо как на этапах подготовки ингредиентов, так и получения композитов.

Предполагая, что, при повышении интенсивности механической активации произойдет усиление адгезионного взаимодействия между компонентами в композите, в работе Стручковой Т.С. [85] было рассмотрено влияние активации не только наполнителя, но и полимера в планетарной мельнице АГО-2 в течение 0,5-10 минут. Выявлено оптимальное время

активации ПТФЭ (2-5 мин) при котором повышаются деформационно-прочностные показатели до 40% по сравнению с неактивированным полимером, а также повышается износостойкость в 2-4 раза.

Также возрос интерес и к другим технологическим методам воздействия на ПКМ в целях повышения их эксплуатационных свойств, и одним из них является воздействие ультразвуковых колебаний на порошковую смесь [89, 90]. Исследованию влияния ультразвука на свойства и структуру полимеров посвящено множество работ, в которых подробно рассматриваются различные аспекты данного вопроса [91-93]. Некоторые исследования влияния ультразвука на полимерные растворы показали, что возникают процессы деструкции полимеров и снижение молекулярной массы, что в свою очередь сближает термодинамические параметры растворимости несовместимых полимеров [92, 94]. Однако в исследованиях других авторов указывается на отсутствие деструкции под действием ультразвука, регистрируются лишь изменение вязкости полимеров [91].

Влияние ультразвуковых колебаний на механические и триботехнические свойства полимеров связано с изменением их структуры [95, 96]. В процессе ультразвуковой обработки происходит облегчение возникновения и развития пластической деформации частиц порошка, а также активация дислокаций из-за поглощения акустической энергии в местах дефектов кристаллической решетки [97]. Это приводит к локальному нагреву материала, увеличению молекулярной подвижности и более интенсивному развитию пластической деформации. Ультразвуковое воздействие может эффективно применяться при твердофазной технологии синтеза дисперснонаполненных композитов на основе ПТФЭ [98, 99].

Негров Д.А и Еремин Е.Н. (г. Омск, ОмГТУ) в своих работах исследуют влияние ультразвуковых колебаний на механические свойства ПТФЭ. В одной из публикаций они изучали воздействие ультразвуковых колебаний на ПТФЭ, модифицированного детонационными наноалмазами. Данная технология получения ПКМ в процессе формования инициирует изменение

деформационно-прочностных свойств материала, при этом модуль упругости увеличивается на 8,6 %, предел прочности на 8 %, а относительное удлинение уменьшается на 10 % по сравнению с ненаполненным ПТФЭ [100]. В другой публикации этих же авторов показано, что воздействие ультразвука большой интенсивности проявляется в снижении скорости изнашивания и коэффициента трения дисперснонаполненного ПТФЭ [101].

Таким образом, при разработке ПКМ для достижения значительного повышения механических, триботехнических и т.д. свойств, кроме подбора природы и количества вводимого наполнителя, огромная роль отводится разработке и использованию оригинальных технологических способов введения наполнителей в структуру базового полимера, обеспечивающих их равномерное распределение по всему объему полимера, с применением различных активационных технологий энергетического воздействия как при подготовке компонентов композита, так и в процессе их получения (формования) для повышения межфазного взаимодействия на границе раздела фаз полимер-наполнитель. На основании вышеизложенного можно сказать, что проведение подобных исследований указывает на актуальность их использования в промышленности и необходимость развития исследований в данном направлении.

#### **1.4 Модифицирование полимерных композиционных материалов путем введения углеродных наполнителей**

Наполнение — один из самых простых и эффективных способов модификации фторопластов [102, 103]. В частности, путем добавления наполнителей во фторопластовую матрицу изменяется кристаллическая структура фторопласта, тем самым улучшая и преодолевая исходные дефекты фторопласта [104]. К перспективным материалам на основе ПТФЭ относятся композиты, модифицированные углеродными наполнителями (УВ, нанотрубки, графит, сажа, наноалмазы и т.д.) с различным распределением по размерам [105, 106]. Это обусловлено тем, что углеродные наполнители

характеризуются высокой термостойкостью, прочностью и модулем упругости при низкой плотности. УВ сегодня широко используются в качестве армирующих элементов для полимерных матриц во многих высокотехнологичных областях применения благодаря их высокому удельному модулю растяжения и прочности, а также превосходным электрическим и термическим свойствам [107].

В последнее десятилетие использование углеродных наполнителей в полимерных композитах привлекло большой научный и промышленный интерес в связи с растущим технологическим потенциалом таких материалов во многих областях применения. Известный эффект армирования углеродных наполнителей для полимерных композитов связан с улучшением электропроводности и механических свойств матричных полимеров. Было опубликовано много исследований, посвященных структурным и физическим свойствам полимерных композитов, включая различные формы углерода, которые существенно различаются по размерам, геометрии и физическим свойствам, таким как одиночные и многослойные углеродные нанотрубки (ОУНТ и МУНТ-нанотрубки) [108, 109, 110], фуллерены [111, 112], технический углерод [113, 114], УВ [115, 116, 117], графит [118, 119], и производные графита (например, оксид графита, графен, поверхностно модифицированные графены и т.д.) [120, 121].

Композиционные материалы с дискретными волокнами занимают промежуточное положение между дисперснонаполненными и армированными непрерывными волокнами композитами, обладающих высокими показателями механических свойств. Одним из способов разделения композиционных материалов на три класса — с дисперсными частицами, короткими и непрерывными волокнами — является отношение наибольшего и наименьшего размеров частиц наполнителя, в данном случае отношение длины к диаметру частицы наполнителя. Композиции с дисперсными наполнителями представляют собой один из крайних случаев, когда это отношение равно единице, тогда как композиты с непрерывными

волокнами — другой крайний случай, когда отношение равно бесконечности. Между этими предельными системами и находятся композиции с дискретными волокнами, для которых отношение длины к диаметру обычно лежит в интервале от 10 до 1000. При этом, в ПКМ с дискретными волокнами при условии, когда отношение длины к диаметру больше 10, напряжение при растяжении ПКМ может быть частично передано на волокно при условии высокой адгезионной прочности между полимером и волокном, что приведет к повышению прочности композита [11].

В работе Руныцин Хэ и других авторов [122] рассмотрены механические свойства полимерных композитов, армированных УВ. Для улучшения механических свойств композитов волокна/ПТФЭ без ущерба для прочности волокон на растяжение, на поверхность УВ методом химического осаждения из паровой фазы наносился оксид графена. Данное гибридное покрытие повысило взаимодействие УВ с ПТФЭ за счет повышения смачиваемости и шероховатости частиц, что сказалось на повышении деформационно-прочностных показателей.

В работе Венбо Сана и других авторов [123] исследованы трибологические свойства ткани из композита, на основе модифицированного ПТФЭ/кевларом при дополнительном модифицировании УВ на основе измельченного пека, а также изучена микроскопическая морфология изношенной поверхности. Этот композит предназначен для использования в качестве самосмазывающихся материалов вкладышей подшипников. Показано, что при определенном способе введения УВ может снизить скорость изнашивания тканевого композита при практически неизменном коэффициенте трения. Скорость изнашивания композитов ткани ПТФЭ/кевлар, наполненных 5 мас.% УВ, снижается на 30% и 48% для двух видов композитов, изготовленных из волокон разных производителей, по сравнению с композитами ткани без наполнителя. Структурные исследования с использованием сканирующей электронной микроскопии показывают, что соответствующее включение УВ улучшает межфазное сцепление и уменьшает

вытягивание, тем самым разрушение кевларового волокна. Тем временем, введение УВ в нужной фракции способствует образованию гладкой и непрерывной пленки переноса на поверхности металлического аналога. Механизм улучшения триботехнических свойств композита при введении УВ объясняется увеличением механической прочности, теплопроводности и эффектом самосмазывания.

В работе [85] изучено влияние различных видов механической активации и углеродных наполнителей на формирование структуры композитов на основе ПТФЭ. Введение дискретных УВ в полимерную матрицу способствует улучшению триботехнических характеристик материала благодаря переориентации структуры поверхностных слоев в направлении скольжения. В этой работе рассматривается четыре вида активации (рисунок 1.2):



Рисунок 1.2 – Влияние вида активации на эксплуатационные свойства [85]

В работе [124] показано, что наилучшие показатели по износостойкости при трении скольжения демонстрирует ПТФЭ, содержащий повышенную концентрацию УВ (35 мас.%) по сравнению с композитом, содержащим 25 мас.% УВ, в паре с контртелом из сплава А16061. Это подчеркивает

эффективность использования более высокого содержания УВ для улучшения триботехнических свойств материала.

В другом исследовании, проведенном Чинчаникаром и др. [125], были также измерены характеристики износа при скольжении композита такого же материала (35 мас.%УВ) в режиме сухого трения в паре с нержавеющей сталью AISI304, являющейся аустенитной нержавеющей сталью, широко применяется в быту, автомобилестроении и промышленности. Авторы утверждают, что с увеличением давления на поверхностях скольжения формирование пленки переноса на контртеле приводит к снижению износа. Такой эффект обусловлен улучшением взаимодействия между поверхностями композита и контртелом.

В работе Унал и других авторов [126] представлены результаты сравнительных испытаний на износ различных композитов на основе ПТФЭ, содержащих УВ (35%), бронзу (25%) и стекловолокно (17%). Исследования показали, что коэффициент трения снижается для всех образцов до определенного уровня нагрузки, но после его достижения наблюдается рост как коэффициента трения, так и скорости износа материала. В случае ненаполненного ПТФЭ образуется тонкая и однородная пленка переноса, что способствует улучшению его триботехнических характеристик. Напротив, для композитов с бронзой и УВ зарегистрирован разрыв пленки переноса, что негативно сказывается на их износостойкости. Это исследование подчеркивает важность подбора состава композита и условий работы для достижения оптимальных триботехнических свойств полимерных материалов.

В работе Сахин и др. [127] представлены результаты исследований износостойкости ПТФЭ и композитов на его основе, армированных стекло- и углеродным волокнами. В ходе экспериментов установлено, что износ материалов увеличивается с возрастанием нагрузки и пути трения. Однако, интересным является тот факт, что износ снижается при увеличении размера абразива, что авторы считают основным фактором, который имеет

наибольшее влияние на износостойкость материалов. Результаты исследования показали, что композиты с углеродным наполнителем демонстрируют большую износостойкость по сравнению с ПТФЭ-матрицей, армированной стекловолокном. Это также подчеркивает важность выбора подходящих наполнителей для повышения эксплуатационных характеристик полимерных композитов.

В работах Ванга и др. [128] было установлено, что добавление коротких УВ и графита в полиимидные композиты уменьшает трение и повышает их износостойкость. Сонг и др. [129] исследовали влияние стекловолокна и дисульфида молибдена ( $\text{MoS}_2$ ) на ПТФЭ-композиты с 20% УВ. Результаты показали, что коэффициент трения возрастает с изменением скорости скольжения и уменьшается при увеличении нагрузки. Добавление  $\text{MoS}_2$  улучшает устойчивость к царапинам и износостойкость композита. Эти исследования также отмечают важность выбора наполнителей для оптимизации трибологических характеристик полимерных материалов.

Анализ литературных источников по материаловедению и технологии получения фторкомпозитов [1, 11, 71, 129-133] показывает, что традиционная технология включает классические методы регулирования надмолекулярной структуры полимерной матрицы с использованием органических и неорганических дисперсных наполнителей, с применением механического смешения компонентов. Однако, несмотря на существенное повышение износостойкости путем модификации ПТФЭ различными наполнителями, это не сказывается на снижении ползучести материала. Повышенная ползучесть полимерного изделия может сильно повлиять на эксплуатационные свойства и на его работоспособность в целом. В мировой и российской практике проблема снижения ползучести ПТФЭ решается армированием волокнами в довольно больших количествах.

УВ и графит являются более универсальными альтернативами наполнителям благодаря их массовому производству и преимуществам низкой стоимости в полимерно-углеродных композитах. Хорошо известно, что

усиливающий эффект таких наполнителей на физические свойства термопластичных композитов зависит от многих структурных параметров, таких как однородность состава, размер, геометрия и соотношение сторон наполнителей, площадь поверхности и химический характер поверхностей, межфазные взаимодействия между полимером и наполнителем, взаимодействия наполнитель-наполнитель и т.д., а также условия обработки, такие как объем загрузки, способ смешивания, температура, воздействие сдвига и т.д.

В ряде работ [64, 65, 67] исследовано влияние структуры граничных разделов фаз матрица-наполнитель на эксплуатационные характеристики фторкомпозитов марки «Флувис» (аналог «Флубон», ТУ РБ 03535279.071–99; ТУ 6–05–14–65–79). Предполагается, что существенное влияние на прочность композитов оказывает именно качество связи между полимерной составляющей и наполнителем и, следовательно, необходимо применять различные технологические приемы, повышающие прочность этой связи. Авторы предлагают метод модификации УВ плазменной обработкой с целью повышения адгезионного взаимодействия на границе раздела фаз с ПТФЭ.

Процессы механической активации также широко используются в разработке композитов на основе ПТФЭ с УВ. В работе авторов [134] исследовано влияние механической активации порошка ПТФЭ на конечные показатели свойств композитов на его основе. Энергетическое воздействие на ненаполненный ПТФЭ приводит к улучшению его деформационно-прочностных характеристик, увеличивая разрывное сопротивление в 2,6 раза и разрывное удлинение в 4,3 раза, при этом сохраняются высокие триботехнические показатели. Это, вероятно, связано с образованием новых реакционных центров и повышением поверхностной энергии отдельных фрагментов и макромолекул, которое происходит в результате упругих и пластических деформаций. Механохимическая деструкция макромолекул ПТФЭ происходит после активации, в результате чего образуются радикальные фрагменты [135, 136, 137]. Активная поверхность частиц

наполнителя и свободный радикал макромолекулы ПТФЭ могут способствовать инициированию реакции между полимером и наполнителем [138].

Активация порошка ПТФЭ проводилась на мельнице МРП-1М с частотой вращения от 5000 до 9000 об/мин в течение 3-8 минут. При частоте вращения менее 5000 об/мин не достигается равномерное распределение активированных частиц, а при частоте вращения более 9000 об/мин происходит коагуляция, что приводит к неоднородной структуре. Различия в структуре активированного и неактивированного ПТФЭ влияют на их физические и механические свойства, что, в свою очередь, улучшает характеристики композиционных материалов, зависящие от адгезии УВ к фторопластовой матрице [139].

Для достижения прочного межфазного взаимодействия УВ с полимерной матрицей в антифрикционных композиционных материалах на основе ПТФЭ предлагаются различные методы модификации поверхности УВ.

*Химическая модификация:* Этот метод включает обработку УВ различными химическими реагентами, при этом изменяются их поверхностные свойства и химическая структура. Существует несколько видов химической модификации:

- введение функциональных групп (например, аминогруппы, карбоксильные группы или оксигруппы) [140];
- окисление УВ с использованием кислот, например, с помощью концентрированной серной или азотной кислоты, или окисляющих средств, таких как пероксиды [141];
- Функционализация с использованием реакций с химическими реагентами, содержащими определенные функциональные группы, которые могут быть присоединены к поверхности УВ [142].

*Термическая модификация,* заключающаяся в изменении структуры и свойств УВ в процессе нагревания при определенных температурах и

условиях. Этот метод может быть использован для изменения кристаллической структуры волокна или для снижения его диаметра [143].

*Обработка плазмой* для изменения поверхностных характеристик УВ. Этот подход может быть использован для повышения адгезии между волокнами и матрицей в композитных материалах, а также для добавления дополнительных химических групп на поверхность волокна [144].

*Физическая модификация*, заключающаяся в модификации УВ с помощью поверхностной обработки (шлифовка, полировка, механическая активация) [145], ионной обработки УВ бомбардировкой поверхности волокна потоком ионов [146], лазерной обработки для удаления загрязнений, создания микрошероховатостей на поверхности, резки или выполнения микрообработки [147].

Таким образом, при разработке композитов с дискретными УВ с улучшенным комплексом свойств необходимо использовать различные технологические приемы совмещения компонентов, а также, возможно, их комбинацию.

На основании проведенного анализа выявлено, что наиболее оптимальным по свойствам и стоимости способом модификации является механическая активация УВ. Данная технология обладает такими преимуществами как:

- повышение адгезии между УВ и матрицей композитного материала. Волокна с гладкой поверхностью могут иметь слабую адгезию с матрицей, а механическая активация создает шероховатость на поверхности волокна, что повышает механическую зацепку с матрицей;
- улучшение механических свойств композитного материала. Микро- и наноструктуры, создаваемые на поверхности волокна, усиливают контактные точки между волокнами и матрицей, что способствует более эффективной передаче силы в композите и повышению его прочности и жесткости;

- улучшение дисперсии волокон в матрице. Создание шероховатости на поверхности волокна позволяет лучше удерживать волокна в матрице, предотвращая их скопление и образование агломератов;
- более равномерное распределение наполнителя по всей матрице композита способствует улучшению механических свойств. Такие изменения также помогают предотвратить распространение трещин в композите при воздействии внешней нагрузки.
- относительно простой и доступный метод, который не требует использования сложного и дорогостоящего оборудования, в особенности в случае использования дискретных волокон в качестве наполнителей.

## ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТА

В данной главе представлена гипотеза и структура исследования, обоснован выбор объектов на основе их характеристик. Описаны условия и технологические приемы совмещения компонентов композитов на основе ПТФЭ, приведены методики экспериментальных исследований и изложена технология переработки композитов.

### 2.1 Структура исследования

В связи с выраженной инертностью макромолекул ПТФЭ в процессах физико-химического взаимодействия с компонентами любого состава и строения возникает необходимость применения специальных технологических приемов для формирования изделия, обеспечивающих эффективное взаимодействие на границе раздела фаз полимер-наполнитель с равномерным распределением частиц наполнителя в объеме полимерной матрицы. В связи с вышеизложенным, структура исследования представлена на рисунке 2.1 и базируются на следующих гипотезах, которые также отражены в работе авторов<sup>63</sup> [63]:

1. Введение наполнителя через концентрат может быть эффективным и удобным способом улучшения равномерности распределения наполнителя в полимерной матрице. Предполагается, что концентрат, содержащий высокую концентрацию наполнителя, может способствовать более равномерному распределению наполнителя в матрице при дальнейшем смешении с остальной частью полимера, и, тем самым, привести к улучшению физико-механических и триботехнических свойств композитного материала.

2. Использование различных технологических приемов модифицирования смеси полимера и наполнителя может привести к

---

<sup>63</sup> Маркова, М. А. Исследование трибологических свойств полимерных композитов на основе ПТФЭ в режиме сухого трения и в среде жидких смазок / М. А. Маркова, П. Н. Петрова, А. Л. Федоров // Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Техника и технологии. – 2022. – Т. 15, № 5. – С. 569-582.

интенсификации взаимодействия между компонентами и улучшению свойств композитного материала. Предполагается, что механическое воздействие на полимерную смесь увеличивает количество контактов между компонентами и, что более важно, площадь контактов, что способствует улучшению адгезии между активированными частицами полимера и наполнителя, в отличие от того, когда активации подвергается только один из компонентов композита.



Рисунок 2.1 – Структура исследования

Для проверки выдвинутых гипотез сделан литературный анализ по тематике исследования, проведены исследования влияния различных

технологических приемов совмещения компонентов на изменение физико-механических, триботехнических характеристик и структуры ПКМ, для выбора оптимальных рецептур ПКМ и эффективных технологических приемов модифицирования для достижения высоких эксплуатационных характеристик конечного материала.

## **2.2 Объекты исследования**

В соответствии с целью и задачами исследования в качестве полимерной матрицы был выбран промышленный ПТФЭ марки ПН, а в качестве наполнителя – углеродный активированный материал марки УВИС-АК-П, производимый ООО “НПЦ “УВИКОМ” (Россия), представляющий собой дискретные активированные гидратцеллюлозные УВ.

### *Политетрафторэтилен*

В качестве объекта исследования в данной работе использовался ПТФЭ марки фторопласт-4 ПН согласно ГОСТ 10007-80 со средним размером частиц порошка 90 мкм, молекулярной массой в пределах 140-500 тыс. Степень кристалличности до спекания достигает 95-98 %, а после спекания составляет 50-70 %. Плотность материала варьируется от 2150 до 2260 кг/м<sup>3</sup>, а температура плавления кристаллов составляет 327 °С.

ПТФЭ марки ПН является высокотемпературным полимером с уникальными свойствами и широким спектром применения. ПТФЭ обладает высокой теплостойкостью, химической инертностью, отличной электрической изоляцией и низким коэффициентом трения. Этот материал является одним из наиболее универсальных в различных областях промышленности.

Основные преимущества ПТФЭ марки ПН включают его низкий коэффициент трения, что делает его идеальным материалом для узлов трения. Кроме того, ПТФЭ обладает химической инертностью и предопределяет его устойчивость к различным химическим средам, включая кислоты, щелочи и

растворители. Это позволяет использовать ПТФЭ в широком спектре химических и промышленных приложений, таких как оборудование для обработки химических веществ и агрессивных жидкостей.

Другим важным свойством ПТФЭ является его высокая температурная стабильность. Материал может выдерживать работу при температурах до 260 °С. Это может быть особенно полезно в производстве полупроводников, в экспериментальных установках и в промышленности авиации и космоса.

ПТФЭ также обладает отличными электрическими изоляционными свойствами и низкими диэлектрическими потерями. Благодаря этим характеристикам, ПТФЭ широко используется в электроизоляционных приложениях, таких как провода, кабели и изоляторы.

#### *Углеродный волокнистый материал марки УВИС-АК-П*

Научно-производственный центр «УВИКОМ» (Россия) производит сорбционно-активные углеродные волокнистые материалы линейки УВИС в виде нитей, жгутов, тканей, сеток, нетканого материала и порошка (таблица 2.1). Углеродные волокнистые активированные материалы — дискретные волокна без запаха, нерастворимые в воде и органических растворителях. Они устойчивы к кислотам и щелочам, не плавятся, не являются взрывоопасными и безопасны для здоровья. Использование сорбционно-активного углеродного волокнистого материала марки УВИС-АК-П из этой линейки в качестве модификатора ПТФЭ перспективно, во-первых, из-за того, что он представляет собой порошкообразный материал, состоящий из дискретных волокон, а, во-вторых, благодаря таким качествам как развитая активная поверхность, развитая и регулируемая пористость, хорошая электрическая проводимость, термическая и радиационная стойкость, может служить универсальной добавкой для различных полимеров [148].

В связи с этим, из сорбционно-активных углеродных волокнистых материалов линейки УВИС производства НПЦ «УВИКОМ» в качестве модификатора ПТФЭ выбрана марка УВИС-АК-П.

УВ марки УВИС-АК-П (ТУ 1916-002-18070047-07) представляют собой специальный тип, получающийся путем процесса активации с использованием каталитических пылевых методов. При этом происходит изменение структуры УВ, что придает им определенные характеристики и свойства [149].

Таблица 2.1 – Технические характеристики углеродных материалов марки УВИС [148]

Материал	Ширина, мм	Толщина, мм, не более	Поверхностная плотность, г/м <sup>2</sup> , не менее	Разрывная нагрузка, Н, не менее
УВИС-АК-В	350-500	2,0	200	2,0
УВИС-АК-Т	10-500	0,5	200	25,0
УВИС-АК-С	500-1000	0,3-0,5	50-100	5,0
УВИС-АК-П	волокна диаметром 5-8 мкм и длиной 50-300 мкм			

Углеродные волокнистые активированные материалы представляют собой материалы черного цвета, диаметр волокон составляет 5-8 мкм, а длина 50-300 мкм, без запаха, нерастворимые в воде и органических растворителях, устойчивые к действию кислот и щелочей, не плавкие, не взрывоопасные, нетоксичные. Характеристики УВИС-АК-П представлены в таблице 2.2 [148].

Таблица 2.2 – Характеристики УВИС-АК-П

Характеристика	Значение
Удельная поверхность	до 2000 м <sup>2</sup> /г
Суммарная пористость	0,3-0,8 см <sup>3</sup> /г
Адсорбционная активность по индикатору метиленовому голубому, не менее	50-100 мг/г
Воздухопроницаемость	100-200 дм <sup>3</sup> /м <sup>2</sup> ·сек
Предельный адсорбционный объем пор	0,50 см <sup>3</sup> /г
Массовая доля золы	1,5 %

Основное преимущество УВ марки УВИС-АК-П заключается в их высокой прочности и жесткости. Эти волокна способны выдерживать большие нагрузки и не подвержены деформации или разрушению. Одно из важных свойств УВ марки УВИС-АК-П — это их термостабильность, что важно при использовании в качестве наполнителя ПТФЭ. Они способны выдерживать высокие температуры без деградации или потери своих свойств. Благодаря этой характеристике они могут успешно применяться в высокотемпературных условиях и при производстве изделий, работающих при повышенных температурах. Еще одним важным преимуществом УВ марки УВИС-АК-П является их низкая плотность. Это способствует разработке легких конструкций, что в свою очередь приводит к увеличению энергоэффективности и снижению общего веса изделий.

С использованием оптического микроскопа Olympus и сканирующего электронного микроскопа JSM-6460LV (JEOL) были проведены исследования размеров частиц и морфологические особенности поверхности УВ марки УВИС-АК-П (рисунки 2.2 и 2.3). Судя по диаграмме распределения частицы УВ имеют следующие размеры: диаметр - 5,7 – 7,7 мкм, длину - 10 – 230 мкм (рисунок 2.3). При этом основная часть УВ имеет размеры до 100 мкм.

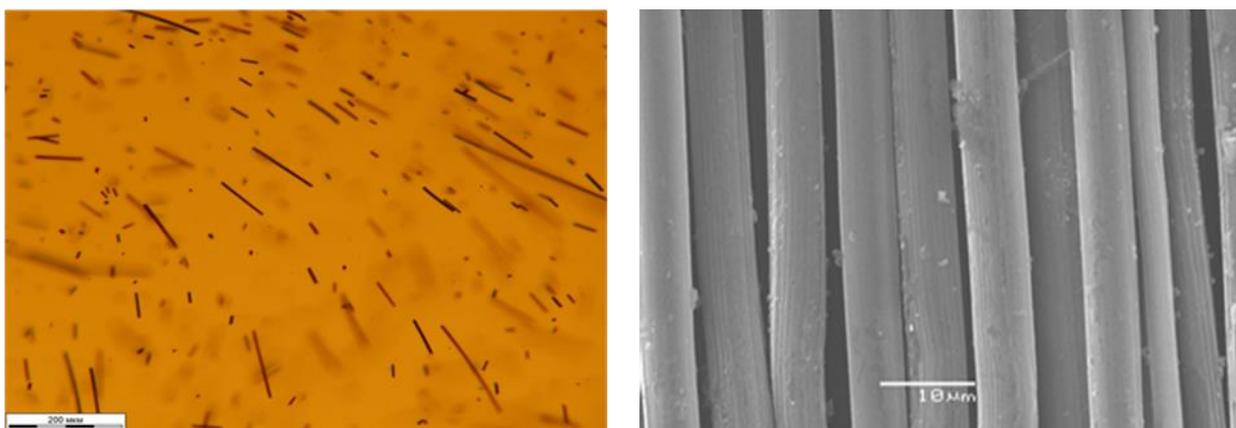


Рисунок 2.2 – Микрофотография и оптическое изображение частиц УВ марки УВИС-АК-П

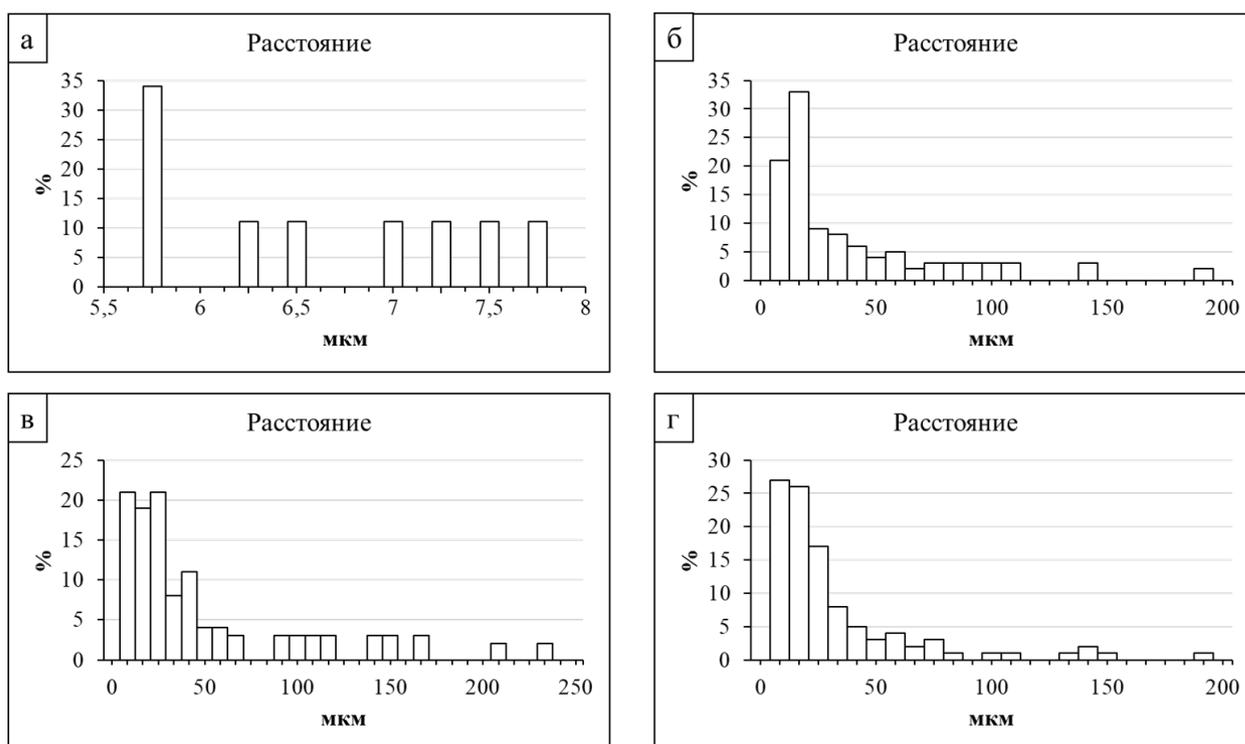


Рисунок 2.3 – Диаграммы распределения частиц УВ по диаметру (а) и длине (б, в, г).

### 2.3 Технология переработки ПТФЭ

Переработка порошкообразного ПТФЭ в изделия представляет собой сложный процесс, в результате которого получают изделия-заготовки, требующие дополнительной механической обработки. Сложности переработки связаны с отсутствием у ПТФЭ вязкотекучего состояния из-за очень высокой вязкости. В связи с этим, ПТФЭ и композиты на его основе обычно перерабатываются методом холодного прессования с последующей термообработкой в отсутствие давления в термошкафах или муфельных печах [150, 151].

#### *Подготовка ПТФЭ и других компонентов*

Перед использованием порошкообразный ПТФЭ подвергали сушке в печи SNOL 1200/40 в течение 3 часов при температуре 180 °С. После этого порошок измельчали в лопастном смесителе и фракционировали на сите № 1К

для получения однородных частиц размером порядка 90 мкм. Полученный порошок хранился в эксикаторе для предотвращения сорбции влаги.

УВ просушивали в течение 2 часов при температуре 180°C и помещали в эксикатор для предотвращения сорбции влаги.

### *Технология спекания композитов на основе ПТФЭ*

Для всех композитов на основе ПТФЭ формование заготовок проводили с помощью испытательного гидравлического прессы П-10 с выдержкой 2 мин при удельном давлении прессования 50 МПа.

Свободное спекание отпрессованных заготовок проводили в электропечи SNOL 180/400 (SNOL, Литва) с программируемым управлением и принудительной конвекцией воздуха. Цикл спекания начинается с нагревания печи с комнатной температуры до 300 °С со скоростью 2 °С в минуту. Затем идет выдержка при 300 °С в течение 30 минут. После этого - нагрев от 300 °С до 375 °С - также со скоростью 2 °С в минуту. На этапе спекания, при температуре 375 °С, заготовки выдерживаются в течение 1,5 часов с последующим охлаждением от 375 °С до 300 °С со скоростью 1 °С в минуту, затем идет охлаждение до комнатной температуры внутри печи (на этой стадии скорость охлаждения не регулируется). Эта последовательность процессов обеспечивает необходимую обработку заготовок для достижения качественных характеристик и минимизации термической усадки.

Для получения изделий использовали технологическую операцию — калибровку спеченных заготовок. Калибровка проводилась с целью корректировки формы образцов и устранения последствий термической усадки при спекании. Образцы вместе с пресс-формой помещали в печь ES-4610 и нагревали до 180 °С, выдержка составляла 30 минут. После выдержки образцы в горячем виде подвергали подпрессовке при нагрузке  $P=50 \text{ кг/см}^2$  до остывания до комнатной температуры в пресс-форме под приложенной нагрузкой [152].

## 2.4 Методы исследования

### 2.4.1 Определение плотности и пористости полимерных материалов

Плотность ПТФЭ и ПКМ определена согласно ГОСТ 15139-69 [153] методом гидростатического взвешивания. В качестве рабочей жидкости использовалась дистиллированная вода. Для каждого испытания было подготовлено по три образца.

Расчет плотности полученных изделий ( $\rho_{\text{ист}}$ ), г/см<sup>3</sup>, производили по формуле:

$$\rho_{\text{ист}} = \rho_{\text{H}_2\text{O}} * \frac{m_{\text{на возд}}}{m_{\text{на возд}} - m_{\text{на воде}}} \quad (2.1)$$

где  $\rho_{\text{H}_2\text{O}}$  – плотность воды;  $m_{\text{на возд}}$  – масса образца на воздухе;  $m_{\text{на воде}}$  – масса образца на воде.

Средняя плотность материала  $\rho_{\text{ср}}$  масса единицы объема материала, определяется по формуле:

$$\rho_{\text{ср}} = \frac{m}{V_e} \quad (2.2)$$

где  $m$  – масса материала;  $V_e$  – объем материала.

Пористость материала рассчитана, исходя из средней и истинной плотности материала:

$$П = \left(1 - \frac{\rho_{\text{ср}}}{\rho_{\text{ист}}}\right) * 100 \quad (2.3)$$

### 2.4.2 Определение максимальной объемной доли наполнителя

Одной из важнейших характеристик наполнителей, определяющей структуру и свойства ПКМ, является способность порошкообразных и волокнистых частиц упаковываться в заданном объеме [153]. Эта характеристика численно выражается коэффициентом максимального заполнения объема наполнителем или критическим содержанием наполнителя в ПКМ ( $\gamma_{\text{max}}$ ). Для большинства наполнителей  $\gamma_{\text{max}}$  определяется как отношение насыпной плотности к истинной плотности наполнителя.

Максимальная объемная доля наполнителя рассчитывается по формуле:

$$Y_{max} = \frac{\rho_n}{\rho_{ист}} \quad (2.4)$$

где  $\rho_n$  – насыпная плотность наполнителя;  $\rho_{ист}$  – истинная плотность наполнителя.

Для определения насыпной плотности необходимо взвесить определенное количество наполнителя и поместить его в мерный цилиндр. Затем измеряется объем, занимаемый порошком, и насыпная плотность рассчитывается по формуле:

$$\rho_n = \frac{G}{V_n} \quad (2.5)$$

где  $G$  – масса наполнителя;  $V_n$  – объем цилиндра.

Или по формуле:

$$\rho_n = \frac{m_{ц+п} - m_{ц}}{V_{ц}} \quad (2.6)$$

где  $m_{ц+п}$  – масса порошка и цилиндра;  $m_{ц}$  – масса цилиндра;  $V_{ц}$  – объем цилиндра.

Для определения истинной плотности используется пикнометр, заполненный инертной жидкостью, которая не взаимодействует с исследуемым наполнителем. Сначала взвешивают пикнометр с жидкостью, затем отдельно взвешивают 1-2 г. порошка, который должен иметь одинаковую с жидкостью температуру. Излишки жидкости удаляются с помощью фильтровальной бумаги, после чего пикнометр снова взвешивается. Истинная плотность материала определяется по формуле:

$$\rho_{ист} = \frac{G_1 * \rho_0}{G_2 + G_1 - G_3} \quad (2.7)$$

где  $G_1$  – масса порошка;  $G_2$  – масса пикнометра и порошка;  $G_3$  – масса пикнометра, жидкости и порошка;  $\rho_0$  – плотность жидкости.

### 2.4.3 Исследование триботехнических характеристик ПКМ

Исследование триботехнических характеристик – скорость массового изнашивания и коэффициент трения ПТФЭ и ПКМ проводили согласно ГОСТ

11629-75, ГОСТ Р 50–54–107–88 на двух машинах трения с различными схемами и параметрами трения (рисунок 2.4).



Рисунок 2.4 – Схемы и условия трения ПКМ

На рисунке 2.5 приведена схема трения «палец-диск» триботехнических испытаний образцов на универсальной трибомашине UMT-3 фирмы «CETR». Такая схема трения имитирует работу пар трения при различных скоростях относительного перемещения сопрягаемых поверхностей.

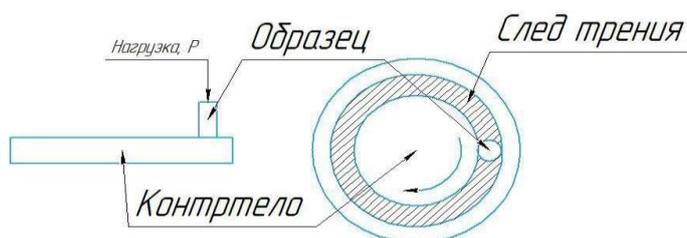


Рисунок 2.5 – Схема трения универсальной трибомашины UMT-3 фирмы «CETR»

При этом полимерный образец “палец” неподвижный, а контртело «диск» совершает вращательное движение вокруг своей оси. Задаваемая машиной нагрузка - 160 Н, что в пересчете на поверхность полимерного образца составляет 2 МПа. При такой конструкции узла трения после окончания

процесса приработки контактная нагрузка практически не меняется в течение всего процесса испытания.

На рисунке 2.6 представлены схемы трения, по которым проведены триботехнические испытания образцов, на универсальной машине трения ИИ-5018 («палец-торец диск» (рисунок 2.6, а), «диск-диск» (рисунок 2.6, б), взаимодействие пар трения происходит на торцевой поверхности деталей. Преимущество использования машины трения ИИ-5018 для проведения триботехнических испытаний материалов, прижатых друг к другу силой  $P$ , заключается в том, что она обеспечивает более широкие интервалы изменения условий нагружения материалов.

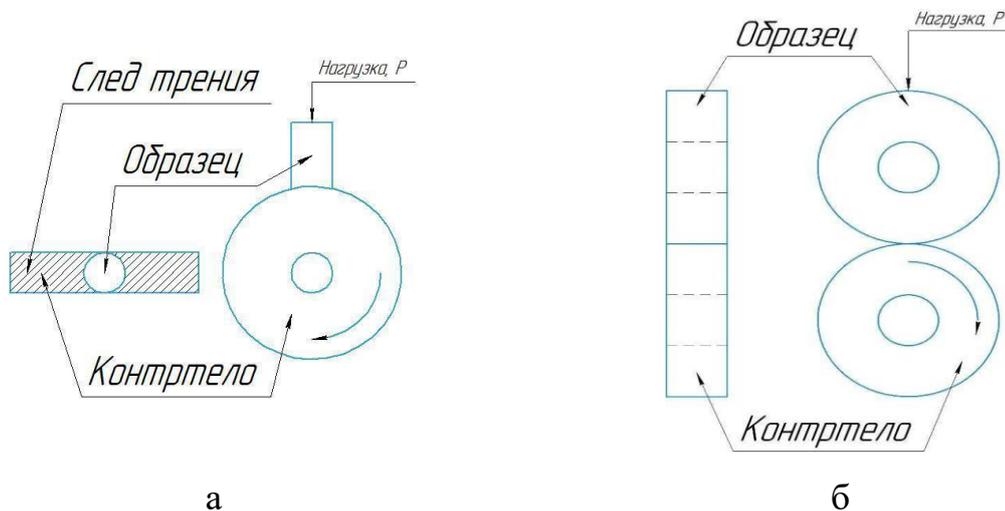


Рисунок 2.6 – Схема трения универсальной машины трения ИИ-5018: а – схема трения «палец - торец диск»; б – схема трения «диск – диск»

Пару трения «диск-диск» применяют для моделирования работы трибосопряжений с линейным контактом, таких как «колесо-рельс» (например, крановые ходовые колеса, движущиеся по рельсу) или зубчатое зацепление. При взаимном обкатывании взаимодействующих дисков с некоторым проскальзыванием в области их контакта создаются условия нагружения материала, аналогичные нагрузке на материал зубчатого колеса в определенной точке линии контакта (зацепления). При испытании по типу «палец – ролик» («палец - торец диска») происходит моделирование процесса изнашивания при трении скольжения в режиме сухого и граничного трения.

Следует отметить, что при использовании машины трения ИИ-5018, где используется схема трения “диск-диск” или “палец – торец диска”, контактное давление меняется в течение всего периода процесса изнашивания, т.к. оно зависит от площади изнашиваемой поверхности материала. Таким образом, в начале процесса трения вследствие того, что контактирующие поверхности сопрягаемых тел, в данном случае, полимерный образец - стальное контртело обладают определенной шероховатостью, их контакт является дискретным. Фактическая площадь контакта (ФПК) составляет 0,01-0,1 % от номинальной площади. Даже при высоких нагрузках, обеспечивающих преимущественно пластический контакт, ФПК как правило не превышает 40 %. Известно, что при изнашивании полимерного материала значительный износ происходит в течение первого часа испытания, в период так называемой приработки. Это связано с тем, что в процессе приработки полимерного материала вследствие малой ФПК контактная нагрузка становится в разы больше, чем рассчитанная на номинальную площадь и даже на ФПК в конце процесса трения в зависимости от силы поджатия ПКМ к стальному диску [154]. На этапе истинного контактирования, в значительной степени зависящем от исходной микрогеометрии и свойств материала, возникают очень высокие давления, температурные поля и градиенты напряжений и температур. Под их воздействием, а также из-за взаимодействия с окружающей средой (воздухом, смазкой и т.д.), в зоне трущихся тел происходят значительные деформационные и диффузионные процессы, изменяются молекулярные взаимодействия и свободная поверхностная энергия, что в десятки раз ускоряет протекание трибохимических реакций в зоне трения.

Скорость массового изнашивания оценивалась по изменению массы образцов в единицу времени (мг/ч) по формуле 2.8:

$$I = \frac{m_1 - m_2}{h} \quad (2.8)$$

где  $m_1$  - масса образца до испытания, мг;  $m_2$  – масса образца после испытания, мг;  $h$ –время испытания, ч.

Момент трения и температура в зоне трения измерялись с использованием цифрового милливольтметра Термодат 13Е и медь-константановой термопары, установленной в полимерном образце на расстоянии 1 мм от поверхности вращающегося контртела. Коэффициент трения рассчитывался по формуле, согласно ГОСТ 11629-75.

$$f = \frac{F_{\text{ср}}}{N} \quad (2.9)$$

где  $N$  - нагрузка, прижимающая испытуемые образцы к контртелу, Н;  $F_{\text{ср}}$  - среднее арифметическое значения сил трения, определенное для всех испытанных групп образцов с учетом потерь на трение в самой машине, Н.

Среднеквадратичная ошибка при оценке скорости изнашивания ПКМ вычислялась на основе погрешностей измерений массы, скорости и времени трения и не превышала 5 %.

#### **2.4.4 Исследование физико-механических свойств ПКМ**

Исследование физико-механических свойств ПТФЭ и ПКМ проводили на универсальной испытательной машине UTS-20К, обеспечивающей проведение испытаний материалов в широком диапазоне температур от минус 65 до плюс 250 °С. Для каждой из рецептур ПКМ было выполнено минимум 5 параллельных испытаний. Исследования предела прочности при растяжении и относительного удлинения при разрыве осуществлялись в соответствии с ГОСТ 11262 при 25 °С. Образцы для растяжения имели форму лопаток тип 5. Скорость движения подвижных захватов составляла 100 мм/мин. Модуль упругости при растяжении определялся в соответствии с ГОСТ 9550 при 25 °С.

Испытания на сжатие проведены в соответствии с ГОСТ 4651-2014 [155], в рамках которых определяли напряжение при сжатии для заданных значений относительной деформации - 5, 10, 25 %. Скорость движения траверсы составляла 1 мм/мин.

Ползучесть была определена в соответствии с ГОСТ 18197-2014: при следующих величинах напряжения - 1,0; 3,0; 5,0; 7,5 МПа на экспериментальном стенде (рисунок 2.7). В качестве испытываемых образцов применялись лопатки типа 5. За точку отсчета принимается момент времени, в который к образцу была приложена полная нагрузка ( $t = 0$ ). Установлены интервалы времени для проведения измерений в зависимости от кривой ползучести, охватывающие диапазон от 1 минуты до 1000 часов. Это позволяет получить полное представление о поведении материала в условиях длительной нагрузки и определить характеристики ползучести в различных временных интервалах.

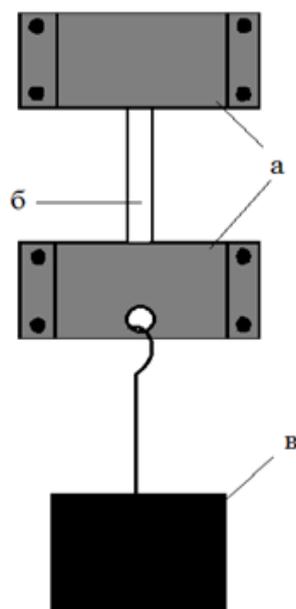


Рисунок 2.7 – Экспериментальный стенд:

а – захваты б – образец (лопатка); в – груз.

Модуль ползучести при растяжении ( $E_t$ , МПа) вычисляют по формуле:

$$E_t = \frac{\sigma}{\varepsilon_t} = \frac{F \cdot L_0}{A_0 \cdot (\Delta L)_t} \quad (2.10)$$

где  $\sigma$  – напряжение, МПа;  $\varepsilon_t$  – относительное удлинение при ползучести при растяжении;  $F$  – приложенная нагрузка, Н;  $L_0$  – первоначальная расчетная длина образца, мм;  $A_0$  – площадь первоначального поперечного сечения образца, мм<sup>2</sup>;  $(\Delta L)_t$  – удлинение, мм.

Номинальный модуль ползучести при растяжении ( $E_t^*$ , МПа) вычисляют по формуле:

$$E_t^* = \frac{\sigma}{\varepsilon_t^*} = \frac{F \cdot L_0^*}{A_0 \cdot (\Delta L^*)_t} \quad (2.11)$$

где  $\varepsilon_t^*$  – номинальное относительное удлинение при ползучести при растяжении;  $L_0^*$  – первоначальная расчетная длина образца, мм;  $(\Delta L^*)_t$  – номинальное удлинение, мм.

Относительное удлинение при растяжении во времени  $t$   $\varepsilon't$ , %, вычисляют:

$$\varepsilon't = \frac{l(t) - l_0}{l_0} * 100 \quad (2.12)$$

где  $l(t)$  – длина образца в заданный момент испытания, мм;  $l_0$  – начальная длина ненагруженного образца, мм.

## 2.4.5 Структурные методы исследования

### *Инфракрасная спектроскопия*

ИК-спектроскопия использовалась для анализа изменения поверхности ПКМ в процессе трения. Инфракрасные спектры образцов были сняты на инфракрасном спектрометре Nicolet Protege 460 (США) и ИК-Фурье степ-скан-спектрометре FTS 7000 Varian в области длин волн 400–4000  $\text{см}^{-1}$  с использованием приставки нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО). Идентификация и анализ ИК-спектров проводились по известным методикам с использованием библиотеки спектрометра и данных о ИК-спектрах полимеров [156].

### *Методы электронной микроскопии*

Надмолекулярную структуру в объеме, а также на поверхности ПТФЭ и ПКМ исследовали на растровых электронных микроскопах (РЭМ) «Jeol JSM-7800F» (Tokyo Voeki Ltd, Япония) и «LEO EVO 50» (Carl Zeiss, Германия) в Центре коллективного пользования «Нанотест» ИФПМ СО РАН г. Томск. Исследования проводились в режиме вторичных электронов при ускоряющем напряжении 1,0–1,5 кВ. Для получения образцов использовался метод

хрупкого разрушения при температуре жидкого азота, что обеспечивает разрушение по границам надмолекулярных образований.

Исследование морфологических особенностей поверхности УВ проводилось на сканирующем электронном микроскопе JSM-6460LV (JEOL, Япония) с системой энергодисперсионного микроанализа Oxford INCAEnergy (Oxford Instruments Analytical, Великобритания).

Размеры (длина и диаметр) волокон, а также степень равномерности распределения частиц наполнителя в концентрате оценивались методом оптической микроскопии на оптических микроскопах Olympus BX41TF (Olympus, Япония) и Альтами Полар 312 (Альтами, Россия) при увеличении  $\times 600$ .

## **2.5 Математическое моделирование теплового процесса ПКМ на основе ПТФЭ и УВИС-АК-П для определения допустимых нагрузочно-скоростных режимов трения**

Для материалов, эксплуатируемых в качестве подшипников скольжения, требуется, в первую очередь, агрессивно- и термостойкость. Этим требованиям вполне соответствуют ПКМ на основе ПТФЭ, которые считаются работоспособными вплоть до 250 °С. Однако, при эксплуатации полимерных деталей в составе узлов трения необходимо ориентироваться на данные термостойкости по Вика, при превышении которой проявляется значительное увеличение ползучести фторопластовых материалов. Согласно справочным данным, термостойкость по Вика для ПТФЭ составляет 110 °С, а для промышленно выпускаемого композита на его основе Ф4К20 — 140-160 °С [157-159]. Эти значения представляют собой верхний предел температуры эксплуатации указанных материалов в узлах трения.

Известно, что при постоянной комнатной температуре под воздействием определённого напряжения (от 5 МПа) в деталях из термопластов наблюдается явление ползучести [160]. Оно представляет собой постепенное увеличение деформации во времени. Если по условиям эксплуатации в полимерных

деталях имеют место только упругие и высокоэластические деформации, то через некоторое время изменение размеров прекращается, а пластическая деформация связана с необратимым перемещением молекул, и поэтому после снятия нагрузки деформация не исчезает. По окончании трибоиспытаний ПКМ, при наличии всех трех видов деформаций, изменение размеров продолжается до разрушения. Таким образом, если после испытаний визуально регистрируется изменение формы и геометрических размеров изнашиваемой области у образцов, то это состояние принимается за технический признак предельного износа полимерного материала.

В связи с этим, в данной работе при проведении трибоиспытаний композитов на основе ПТФЭ и УВ марки УВИС-АК-П за предельное состояние изнашивающейся детали приняты изменение геометрических размеров образцов вследствие макропластической деформации с ограничением температуры, соответствующей 120 °С. Эта температура принята как средняя предельная поверхностная температура с учетом того, что нужно еще дополнительно учитывать локальный разогрев материала на единичных пятнах контакта, которую сложно определить экспериментальным путем.

Для упрощения триботехнических испытаний ПКМ на основе ПТФЭ и УВИС-АК-П при определении допустимых условий эксплуатации использовано математическое моделирование трибопроцесса, исходя из того, что предельно допустимая температура на рабочей поверхности в процессе трения для разработанных материалов на основе ПТФЭ принимается равной 120 °С<sup>161</sup> [159, 161].

---

<sup>161</sup> Петрова, П. Н. Триботехнические характеристики полимерных композитов на основе политетрафторэтилена и углеродных волокон УВИС-АК-П при нагружении / П. Н. Петрова, М. А. Маркова, Р. С. Тихонов // Вестник машиностроения. – 2022. – № 10. – С. 65-70.

*Постановка задачи*

На рисунке 2.8 представлена расчетная область испытания образцов материалов на трение и износ по схеме «диск-диск». Стальное контртело  $\Omega_1$ , расположенное на валу, совершает вращательное движение, в то время как образец испытуемого полимерного композиционного материала  $\Omega_2$  остается неподвижным. Трение происходит по зоне контакта  $S$  между этими двумя поверхностями. Данная схема позволяет исследовать взаимодействие материалов и оценивать их триботехнические характеристики в условиях, близких к реальной эксплуатации.

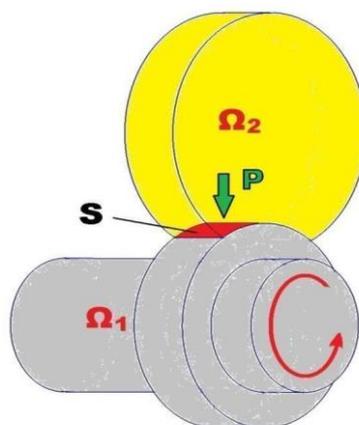


Рисунок 2.8 – Расчетная область испытания образцов на трение и износ по схеме «диск-диск»

Температурное поле в расчетной области при трении по схеме «диск-диск» описывается трехмерным стационарным уравнением теплопроводности. В этом уравнении учитывается фрикционное тепловыделение в зоне контакта между образцом материала и стальным контртелом, а также конвективный член в области контртела с валом. Конвективный член учитывает скорость вращения, что позволяет более точно моделировать распределение температуры в системе и оценивать термические эффекты, возникающие в результате трения [162]:

$$\lambda_i \left( \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) + \gamma C_1 \omega \left( \frac{\partial T}{\partial y} x - \frac{\partial T}{\partial x} y \right) + Q = 0,$$

$$\gamma = \{1 \text{ при } (x, y, z) \in \Omega_1, 0 \text{ при } (x, y, z) \in \Omega_2. \quad (2.13)$$

Мощность источника теплоты в зоне контакта, возникающая в результате трения, определяется по формуле:

$$Q = F w_{\text{диск}} f \delta(x - \underline{x}) \delta(y - \underline{y}) \delta(z - \underline{z}) \quad (x, y, z) \in S \quad (2.14)$$

где  $x, y, z$  – декартовы координаты,  $T$  – температура,  $i = 1$  в области  $\Omega_1$ ,  $i = 2$  в области  $\Omega_2$ ;  $\lambda_i$  – коэффициент теплопроводности,  $C_i$  – объемная теплоемкость стального диска,  $f$  – коэффициент трения,  $\varphi_0$  – угол контакта,  $\omega$  – угловая скорость вращения контртела,  $P$  – нагрузка,  $w_{\text{диск}}$  – линейная скорость.

В начальный момент времени пара трения имеет однородное распределение температуры окружающей среды:

$$T(x, y, z, 0) = T_0 \quad (2.15)$$

На подвижных и неподвижных свободных поверхностях задаются граничные условия вида:

$$\lambda \frac{dT}{dn_i} = \alpha_i (T - T_0) \quad (2.16)$$

где  $\alpha_i$  – коэффициент конвективного теплообмена с окружающей средой, определяемый по формуле [163]:

$$\alpha = Nu \frac{\lambda_{\text{air}}}{D_{\text{диск}}}, Nu = 0,4964 * Re^{0,6}, Re = \frac{w_{\text{диск}} * D_{\text{диск}}}{\nu_{\text{air}}}, \quad (2.17)$$

где  $\lambda_{\text{air}}$  – коэффициент теплопроводности воздуха,  $D_{\text{диск}}$  – диаметр контртела,  $\nu_{\text{air}}$  – кинематическая вязкость воздуха.

На одном конце вала задается однородное распределение температуры:

$$T(x, y, l) = T_1. \quad (2.18)$$

### *Вычислительные эксперименты*

Задачи (2.14), (2.15), (2.16) и (2.18) решались методом конечных элементов с использованием пакета программы свободного доступа

Dolphin/FEniCS. Вычислительные эксперименты проводились с использованием следующих геометрических размеров: радиус диска из ПКМ равен 0,027 м, радиус стального диска составляет 0,023 м, толщина дисков образца и контртела – 0,012 м. Стальной диск жестко закреплен на валу, радиус которого равен 0,015 м, и выступает слева и справа от диска на 0,038 м и 0,01 м, соответственно.

В расчетах были приняты следующие значения теплофизических характеристик материалов: объемная теплоемкость стали контртела -  $C_l = 3,7 \cdot 10^6$  Дж/(м<sup>3</sup>·°С), теплопроводность стали контртела -  $\lambda_l = 45,4$  Вт/(м·°С), коэффициент теплопроводности исследуемого материала -  $\lambda_2 = 0,34$  Вт/(м·°С) (теплопроводность Ф4К20). Линейная скорость вращения стального диска (контртела) варьировалась от 0,2 до 0,5 м/с. В начале натурного эксперимента были определены следующие исходные данные для расчета при скорости вращения диска 0,2 м/с: площадь зоны контакта между образцом композиционного материала и стальным контртелом - 0,000048 м<sup>2</sup>, коэффициент трения — 0,14, температура на поверхности вала, удаленной от контртела на расстоянии 0,038 м - 45,7 °С. Сила поджатия образца к стальному диску равнялась 450 Н. Коэффициент теплообмена с поверхности образца принимался равным 5 Вт/(м<sup>2</sup>·°С), а с поверхности вращающегося стального диска вычислялся по формуле (2.17).

Разбиение областей  $\Omega_1, \Omega_2$  на тетраэдрические конечные объемы было осуществлено с помощью программы GMSH, в результате чего было получено 17619 тетраэдров (рисунок 2.9).

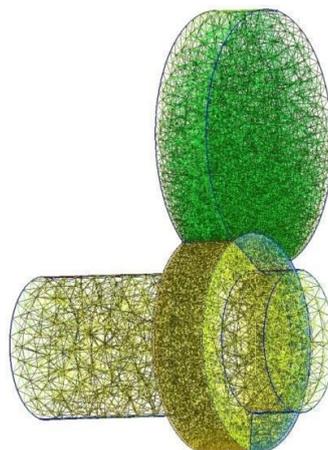


Рисунок 2.9 – Расчетная сетка контртела и испытуемого образца

Для выполнения граничного условия (2.18) в расчетах производится измерение температуры на поверхности вала, так как тепло отводится к машине трения через стальной вал. Чтобы избежать необходимости замера температуры на поверхности вала в последующих экспериментах, в расчетной модели вал был удлинен на  $\Delta$ , чтобы имитировать теплоотвод к машине трения, и в математической постановке граничное условие (2.19) заменяется на следующее условие:

$$T(x, y, l + \Delta) = T_0 \quad (2.19)$$

На рисунках 2.10 показано распределение температур в дисках, полученное при решении задачи с граничным условием (2.17) и с «удлиненным валом» по условию (2.19), при этом температура на поверхности вала на выходе из контакта составляет 57,31 °С и 58,35 °С, соответственно, что указывает на погрешность расчета в 1 °С. Таким образом, для последующих расчетов была выбрана модель с «удлиненным валом». Максимальная температура наблюдается вблизи выхода из зоны трения, и, учитывая малый коэффициент теплопроводности ПКМ, разница между максимальным и минимальным значениями температур в материале оказывается незначительной<sup>161</sup> [161].

<sup>161</sup> Петрова, П. Н. Триботехнические характеристики полимерных композитов на основе политетрафторэтилена и углеродных волокон УВИС-АК-П при нагружении / П. Н. Петрова, М. А. Маркова, Р. С. Тихонов // Вестник машиностроения. – 2022. – № 10. – С. 65-70.

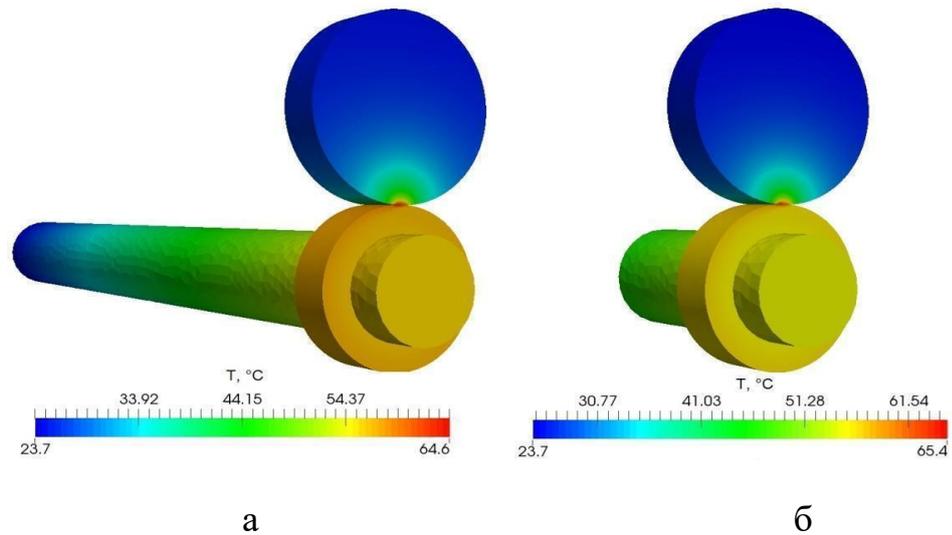


Рисунок 2.10 – Распределение температуры в паре трения «диск-диск», рассчитанные различными моделями: а) полученные решением задачи с граничным условием (2.18); б) полученные «удлиненным валом» с условием (2.19)

Таким образом, для достижения поставленной цели и решения задач проведен тщательный подбор объектов исследования, технологий совмещения компонентов композита и методов анализа свойств.

### **ГЛАВА 3. РАЗРАБОТКА КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПТФЭ И УГЛЕРОДНОГО МАТЕРИАЛА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕХАНОАКТИВАЦИИ В ПЛАНЕТАРНОЙ МЕЛЬНИЦЕ**

В данной главе приведены результаты исследований влияния углеродного волокнистого материала марки УВИС-АК-П на физико-механические, триботехнические свойства и структуру ПКМ в зависимости от технологического приема введения наполнителя через концентрат, а также его комбинации с технологией совместной активации смеси ПТФЭ с частицами наполнителя.

#### **3.1 Влияние способа введения углеродных волокон марки УВИС-АК-П в ПТФЭ через концентрат на деформационно-прочностные и триботехнические свойства ПКМ**

В последнее время полимерные материалы все чаще используются в качестве триботехнических материалов в узлах трения машин и механизмов. По сравнению с эластомерами они обладают более высоким модулем упругости и твердостью, являются более термо- и морозостойкими, характеризуются высокими механическими и антифрикционными свойствами, повышенной химической стойкостью к агрессивным средам и менее подвержены процессам старения [150].

Среди множества полимеров, которые предназначены для изготовления деталей узлов трения, ПТФЭ обладает наиболее предпочтительным комплексом триботехнических и физико-механических свойств, что объясняет его использование в узлах трения наиболее надежных технических систем. Однако, наряду с этим, ПТФЭ также обладает рядом неудовлетворительных качеств, таких как относительно высокий коэффициент линейного теплового расширения, низкая износостойкость и способность деформироваться даже при малых нагрузках [164, 165].

В мировой практике для устранения недостатков ПТФЭ используются методы модификации с использованием различных наполнителей, которые оказывают влияние на эксплуатационные характеристики и структуру ПКМ в зависимости от их формы, типа, размера частиц и количественного содержания. Однако, возможности модификации ПТФЭ путем введения различных наполнителей в значительной степени исчерпаны. В связи с этим, в последнее время большое внимание, наряду с наполнением, уделяется разработке новых технологических приемов, повышающих совместимость наполнителя с адгезионно-инертным ПТФЭ [166-170]. Одними из наполнителей, оказывающих модифицирующее воздействие на структуру ПТФЭ и значительно повышающих износостойкость композитов на основе ПТФЭ, являются углеродные наполнители-модификаторы различной формы частиц и дисперсности. В ряде исследований [150, 167, 170, 171] повышение износостойкости ПКМ при наполнении углеродными наполнителями авторы связывают со способностью наполнителя блокировать и «залечивать» образующиеся в приповерхностном слое трещины.

Как указывалось выше, УВ обладают рядом превосходных характеристик, таких как жесткость, высокая прочность, и низкая плотность. Однако, для улучшения адгезии УВ по отношению к матрице, повышения прочности и жесткости композита, а также для равномерности их распределения в объеме матрицы, необходима модификация волокон, особенно когда полимерной матрицей является адгезионно-инертный полимер, как ПТФЭ.

Известно, что существуют две проблемы, от степени решения которых зависят конечные свойства композитов: равномерное распределение наполнителя в полимерной матрице и обеспечение высокой адгезии между ними. Для решения проблемы равномерного распределения частиц наполнителя в объеме полимера был использован технологический прием подготовки компонентов, заключающийся в смешении части исходного ПТФЭ с заранее подготовленной порошковой композицией ПТФЭ-УВ,

содержащей повышенное количество наполнителя, т.е. так называемый "концентрат". Этот концентрат далее разбавляется при смешении с полимером до требуемого содержания наполнителя в полимерном композите.

Использование такого подхода основывается на следующих принципах: чем больше содержание наполнителя в полимере, тем лучше качество смешения, и - наоборот. Известно, что введение наполнителя приводит к значительному увеличению вязкости полимера. ПТФЭ изначально обладает очень высокой вязкостью, поэтому предполагается, что в случае использования концентрата в процессе смешивания будут возникать высокие сдвиговые напряжения, которые способствуют эффективному смешиванию компонентов. После этого можно достичь необходимой концентрации наполнителя в полимере путем разбавления концентрата новыми порциями полимера [172, 173]. При том необходимо учесть оптимальные концентрации УВ в ПТФЭ, т.к. при содержании наполнителя свыше 10 мас.% в объеме полимера, возможность образования агломератов резко повышается вследствие повышения контакта частиц наполнителя друг с другом, что затрудняет процесс равномерного распределения при перемешивании компонентов и хорошее уплотнение при прессовании, приводящее к образованию пустот и микротрещин в композите. В связи с этим, максимальная концентрация наполнителя в полимерной матрице составляла 5 мас.% с расчетом того, что в концентрате количество наполнителя достигает 10 мас.%.

На первом этапе работы было выбрано равное массовое соотношение полимер – концентрат (50/50) для исследования влияния данного технологического приема на физико-механические и триботехнические характеристики ПКМ.

Таким образом, в данной главе рассмотрены для сравнения два способа введения УВ в полимерную матрицу:

1. Смешение компонентов композита в лопастном смесителе - стандартная технология (рисунок 3.1);

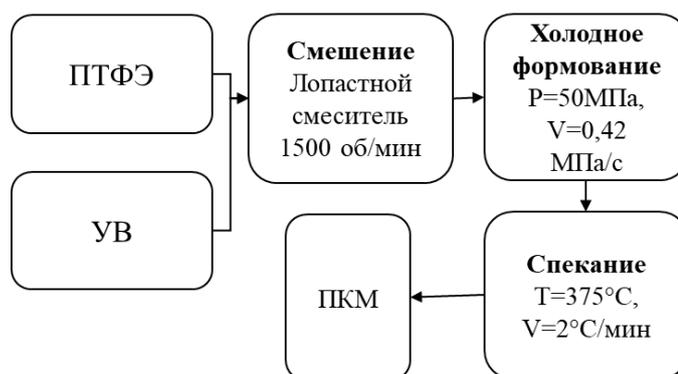


Рисунок 3.1 – Схема способа получения ПКМ №1

2. Технологический прием поэтапного смешения компонентов, заключающийся в смешении  $\frac{1}{2}$  части исходного ПТФЭ с предварительно подготовленной порошковой композицией, содержащей остальную  $\frac{1}{2}$  часть полимера и наполнителя (УВ марки УВИС-АК-П), т.е. своего рода «концентрат» (рисунок 3.2):

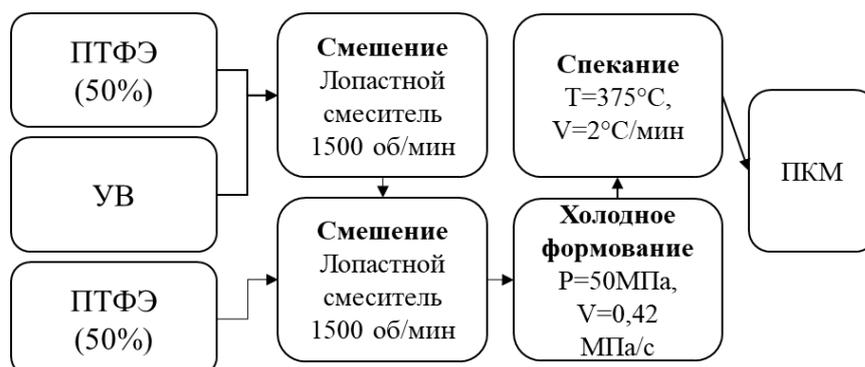


Рисунок 3.2 – Схема способа получения ПКМ №2

Результаты изменений деформационно-прочностных и триботехнических характеристик ПКМ в зависимости от способа введения УВ в полимерную матрицу приведены на рисунке 3.3.

Установлено, что деформационно-прочностные характеристики ПКМ, полученных по способу №1 (стандартная технология), значительно ниже аналогичных характеристик исходного полимера и композитов, полученных с использованием концентрата (способ №2).

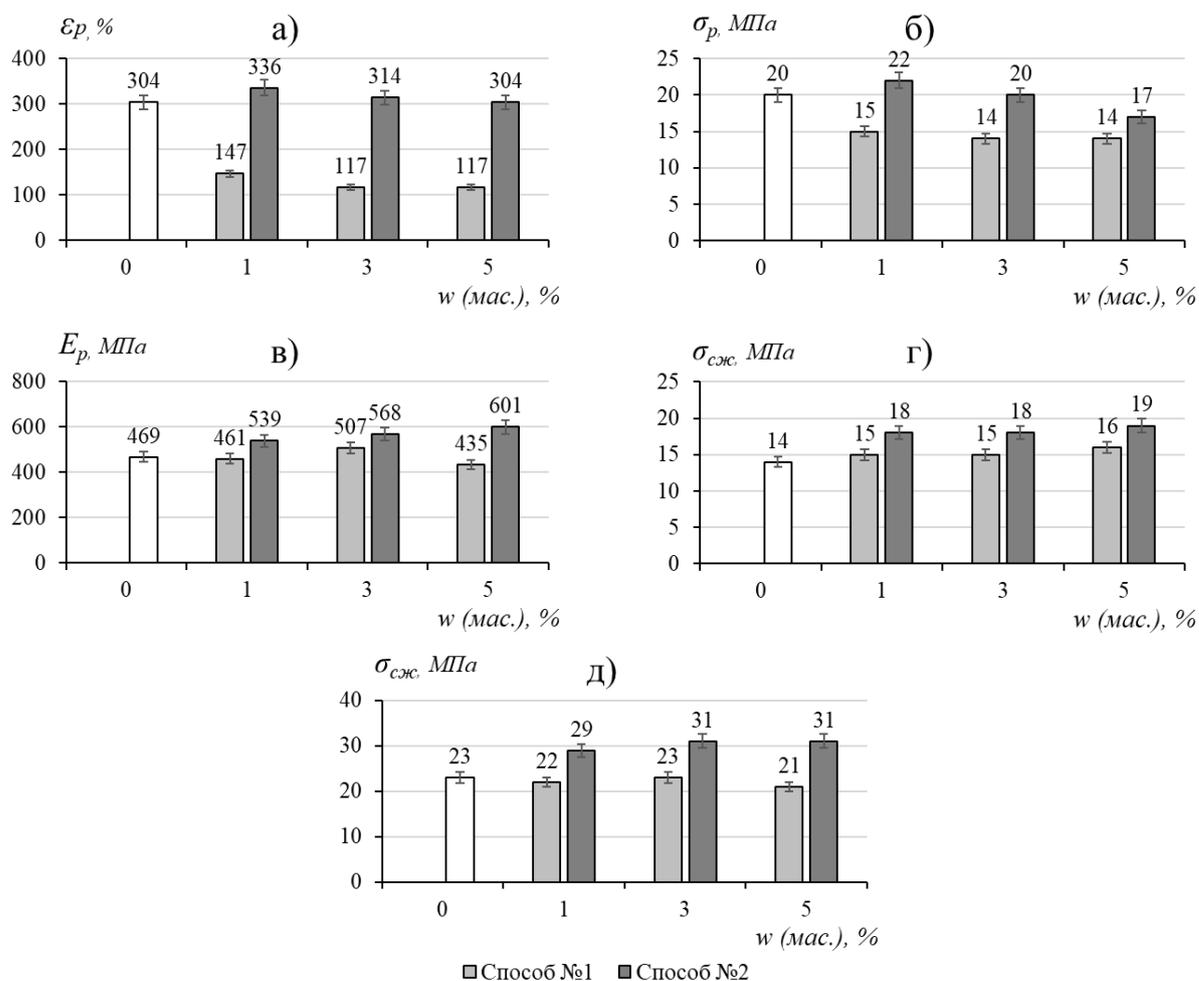


Рисунок 3.3 – Зависимость относительного удлинения при разрыве (а), предела прочности при растяжении (б), модуля упругости (в) и прочности при сжатии при деформации 10% (г) и 25% (д) ПКМ от содержания УВ и способа получения: способ №1 – простое смешение, способ №2 – введение УВ через концентрат

Это, вероятно, связано с неравномерным распределением волокон в матрице. Повышение количества наполнителя до 5 мас. % приводит к снижению всех исследованных показателей. Это, возможно, связано с образованием агломератов из частиц УВ, которые при деформировании композита вызывают образование в его матрице крупных трещин, снижающих прочность материала, т.к. агломераты, как известно, служат концентраторами напряжения в полимерной системе. Кроме того, агломераты, будучи непрочными образованиями, сами по себе являются источником роста

трещин. Неравномерное распределение наполнителя вызывает также разброс прочности по объему композита за счет наличия в нем менее прочных мест, с которых начинается разрушение образцов при их растяжении и сжатии.

Использование технологического приема введения наполнителя через концентрат (способ №2) обеспечивает повышение модуля упругости на 15-28 % и прочности при сжатии композитов на 35%, при сохранении деформационно-прочностных показателей при растяжении на уровне аналогичных показателей исходного полимера. Повышение, в особенности значений модуля упругости и прочности при сжатии, которые характеризуют повышение жесткости и сопротивляемость материала к деформациям под воздействием динамических и статических нагрузок, положительно отражаются на триботехнических характеристиках данных композитов (рисунок 3.4).

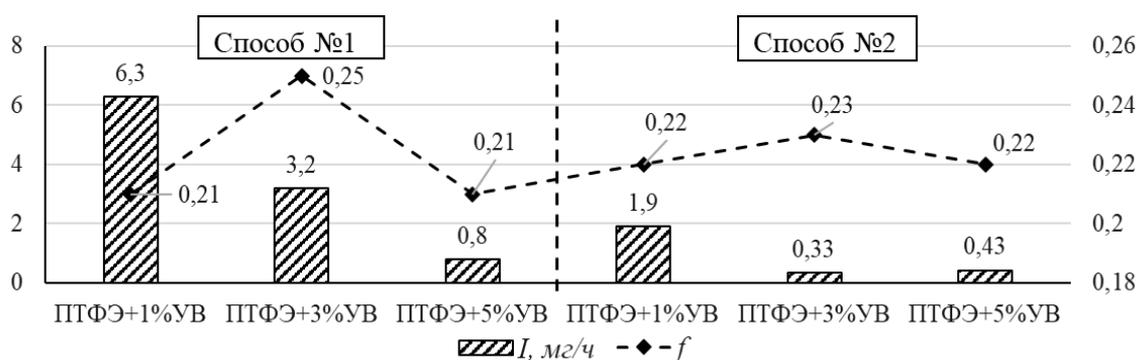


Рисунок 3.4 – Зависимость скорости массового изнашивания ( $I$ ) и коэффициента трения ( $f$ ) ПКМ от содержания УВ и способа получения

Предварительные триботехнические испытания с целью определения оптимального содержания УВ в полимере проведены на универсальной трибомашине УМТ-3 фирмы «СЕТР» при нагрузке 160 Н, скорости вращения контртела 0,2 м/с, схема трения «палец-диск».

Композиты, полученные с использованием способа №2, демонстрируют повышенную износостойкость, которая от 2 до 20 раз выше, чем у композитов, полученных по способу №1. Наибольшее увеличение износостойкости на данном этапе достигает 490 раз по сравнению с исходным полимером при

содержании УВИС-АК-П в количестве 3 мас.%. Однако, при повышении количества УВ до 5 мас.% зарегистрировано некоторое снижение износостойкости, что, возможно, связано с повышением контакта частиц наполнителя друг с другом в концентрате, в котором количество частиц УВ составляет 10 мас. %. Это, видимо, приводит к их агломерации, что сопровождается незначительным снижением прочностных характеристик ПКМ, как показано на рисунке 3.4. Однако, в этом случае, снижение прочности ПКМ незначительное по сравнению с композитами, полученными с использованием способа №1. Изложенные результаты работ приведены в опубликованных работах автора<sup>80</sup> [80].

Таким образом, показано, что использование технологического приема получения концентратов с последующим его разбавлением порцией полимера является перспективным методом повышения физико-механических и триботехнических показателей композитов на основе ПТФЭ и дискретных волокон УВИС-АК-П.

### **3.2 Свойства полимерных композитов, полученных с использованием технологического приема совместной механоактивации компонентов**

В отличие от композитов, содержащих непрерывные волокна, в материалах с дискретными волокнами сложнее добиться одноосной ориентации волокон. Хаотическое распределение резко снижает эффективность усиления полимеров дискретными волокнами даже при условии их более-менее равномерного распределения, поскольку напряжения, передаваемые на них, могут быть небольшими или даже равны нулю. В связи с этим, при разработке ПКМ с дискретными волокнами следует использовать технологические приемы совмещения компонентов композита для

---

<sup>80</sup> Петрова, П.Н. Влияние способов смешения компонентов на триботехнические свойства композитов на основе ПТФЭ и углеродных волокон / П.Н. Петрова, М.А. Маркова, А.Г. Аргунова, А.А. Охлопкова // Трение и износ. – 2019. – Том 40, №2. – С. 159-167.

диспергирования, возникающих в процессе смешения агломератов из волокон, а также повышения взаимодействия частиц УВ с полимером.

На рисунке 3.3 показано, что введение наполнителя в полимер с использованием заранее подготовленного концентрата, содержащего повышенное количество наполнителя, является перспективным технологическим приемом, позволяющим улучшить как физико-механические, так и триботехнические показатели ПКМ. Однако, как было описано выше, процесс формирования и конечные свойства ПКМ зависят не только от равномерности распределения наполнителя, но и от адгезионного взаимодействия на границе раздела полимер-наполнитель. В связи с этим, данный способ (№2) предлагается модифицировать с добавлением дополнительной стадии совместной активации концентрата. Предпосылкой добавления дополнительной стадии совместной активации компонентов является то, что как описано в главе 1, в результате механической обработки смеси создаются наилучшие условия для физико-химического взаимодействия ее компонентов. Сущность модифицированного способа заключается в смешении части исходного ПТФЭ с предварительно активированной в планетарной мельнице в течение 2 минут при скорости вращения барабанов 200-400 об/мин смесью ПТФЭ с частицами углеродного волокнистого материала марки УВИС-АК-П. В результате такого поэтапного смешения компонентов с использованием технологии механической активации достигается комплексное улучшение технических свойств полимерного композита (способ №3, рисунок 3.5).

Для выяснения оптимальных режимов активации и соотношения полимер-УВ в концентрате далее при получении ПКМ варьировали скорость вращения барабанов планетарной мельницы от 200 до 400 об/мин. Для сравнения данных сохранили количественное содержание УВ в полимерной матрице 3 и 5 мас. %.

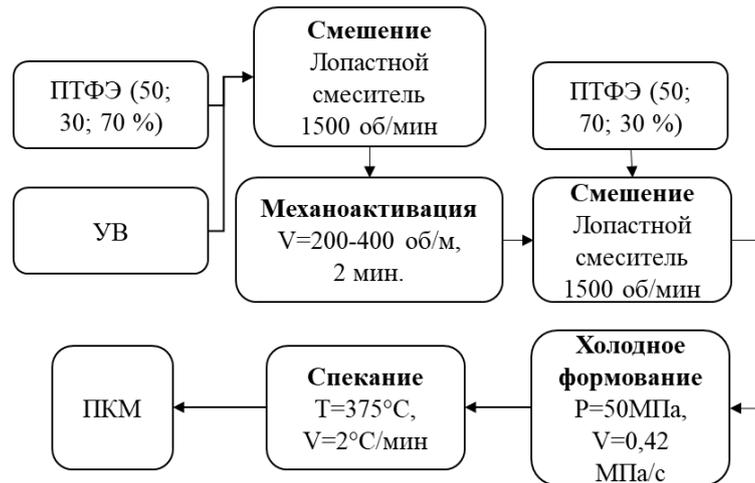


Рисунок 3.5 – Схема способа получения ПКМ №3

Влияние скорости вращения барабанов планетарной мельницы на деформационно-прочностные показатели и модуль упругости при растяжении ПКМ, полученных с использованием совместной механоактивации компонентов, показано на рисунке 3.6.

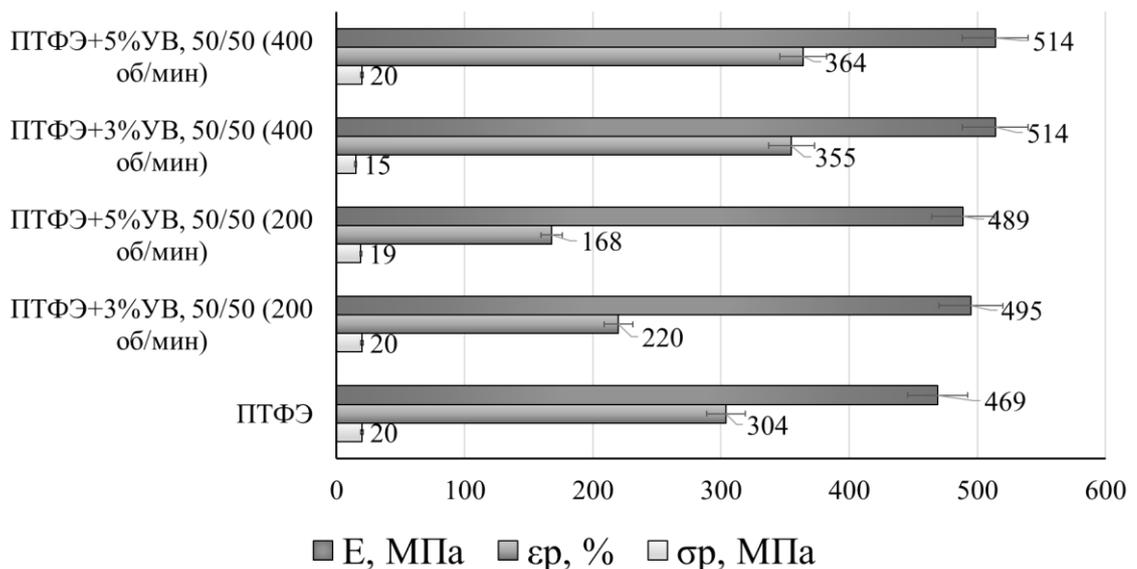


Рисунок 3.6 –Зависимость относительного удлинения при разрыве ( $\epsilon_p$ ), предела прочности при растяжении ( $\sigma_p$ ), модуля упругости ( $E$ ) от содержания УВ и скорости активации

Из рисунка 3.6 видно, что введение дополнительной операции совместной механоактивации компонентов при скорости вращения барабанов, соответствующей 400 об/мин, приводит к повышению всех исследованных характеристик композитов. Это может свидетельствовать об образовании

более прочной адгезии между частицами полимера и УВ. Полученные результаты отражены в ряде работ автора<sup>80,173,174,175</sup> [80, 173, 174, 175].

Исследован гранулометрический состав частиц УВ, активированных в планетарной мельнице, в зависимости от скорости активации с помощью лазерного дифракционного анализатора FRITSCH "Analysette 22" COMPACT (рисунок 3.7). Как видно из рисунка 20 размеры частиц УВ при скорости активации 400 об/мин уменьшаются до 3-5 раз по сравнению с исходными размерами и составляют от 5 до 50 мкм. Это достигается за счет уменьшения размеров частиц УВ крупных фракций, чего не наблюдается при скорости активации УВ, составляющей 200 об/мин.

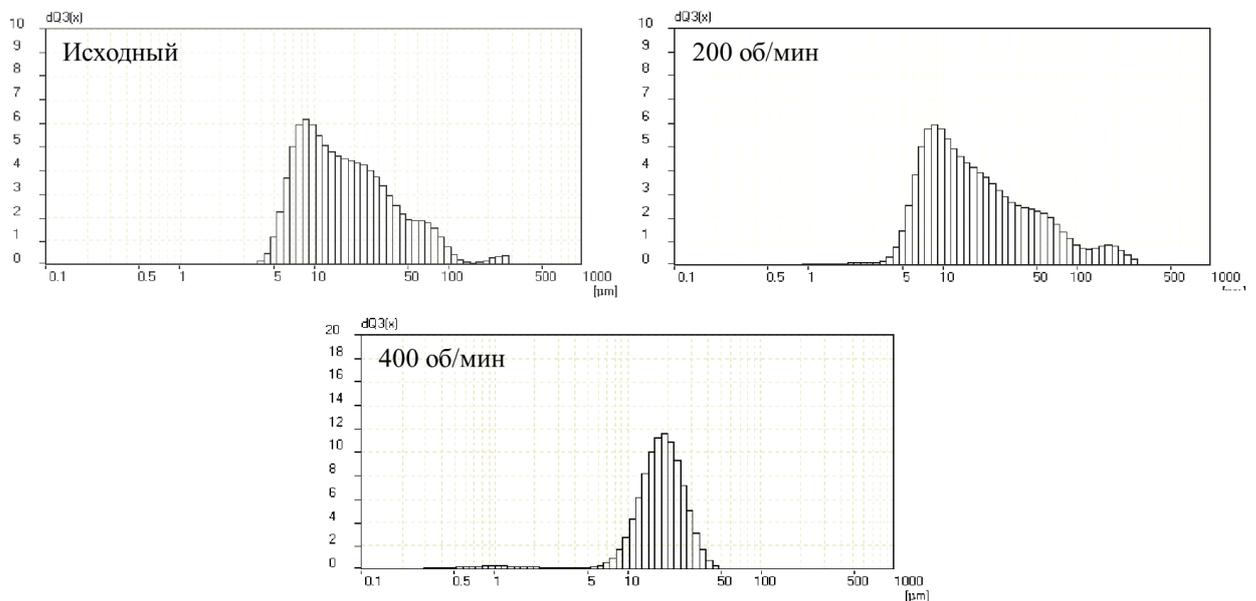


Рисунок 3.7 – Зависимость гранулометрического состава частиц УВ от режима активации

<sup>80</sup> Петрова, П.Н. Влияние способов смешения компонентов на триботехнические свойства композитов на основе ПТФЭ и углеродных волокон / П. Н. Петрова, М. А. Маркова, А. Г. Аргунова, А. А. Охлопкова // Трение и износ. – 2019. – Т. 40, № 2. – С. 159-167.

<sup>173</sup> Петрова, П.Н. Разработка материалов триботехнического назначения на основе политетрафторэтилена и углеродных волокон марки УВИС-АК-П / П. Н. Петрова, М. А. Маркова, М. Е. Готовцева // Вопросы материаловедения. – 2017. – № 4(92). – С. 90-99.

<sup>174</sup> Петрова, П.Н. Влияние способов смешения компонентов на триботехнические свойства композитов на основе ПТФЭ и углеродных волокон / П. Н. Петрова, М. А. Маркова, А. Г. Аргунова, А. А. Охлопкова // Трение и износ. – 2019. – Т. 40, № 2. – С. 159-167.

<sup>175</sup> Petrova, P.N. Investigation of Influence of Methods of Mixing Components on the Properties of Composites Based on PTFE and Carbon Fibers / P. N. Petrova, M.A. Markova, A. G. Argunova [et al.] // Journal of Friction and Wear. – 2019. – Vol. 40, No. 2. – P. 120-127.

Для выяснения влияния количества УВ в концентрате далее рассмотрены массовые соотношения концентрат-полимер - 50/50, 70/30 и 30/70 мас. % - на композите содержащем 5 мас.% УВ, так как данный композит характеризуется оптимальными физико-механическими и триботехническими показателями.

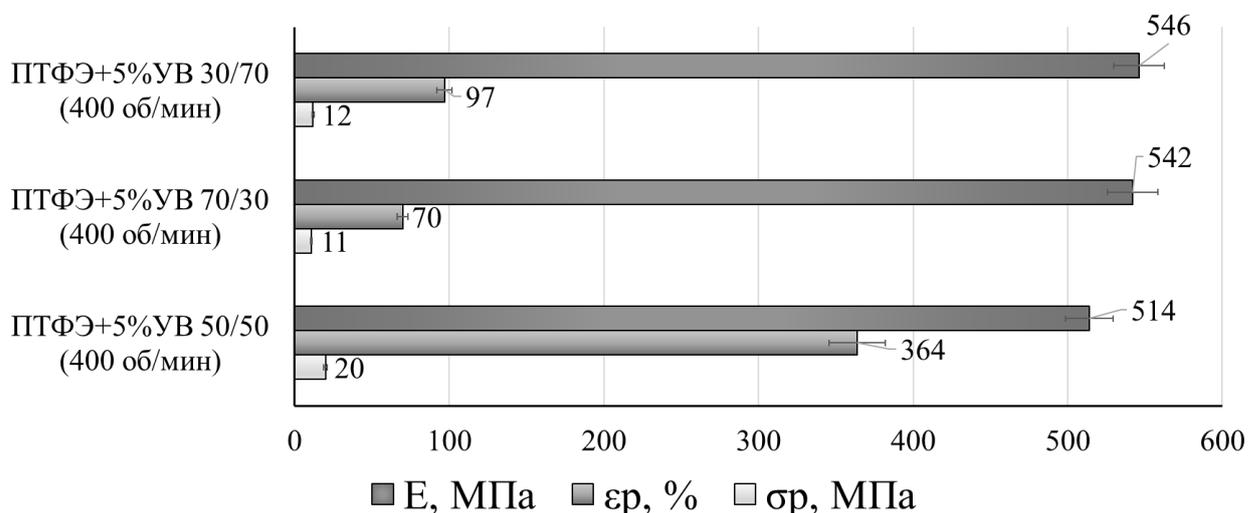


Рисунок 3.8 – Зависимость относительного удлинения при разрыве ( $\epsilon_p$ ), предела прочности при растяжении ( $\sigma_p$ ), модуля упругости (E) от содержания УВ в концентрате

Как видно из рисунка 3.8, композит, полученный при массовом соотношении концентрат-полимер 50/50, демонстрирует увеличенные значения относительного удлинения при разрыве, при этом разрывная прочность сохраняется на уровне показателя исходного ПТФЭ. Это указывает на улучшение пластических свойств материала без потери его прочностных характеристик. Повышение (соотношение 30/70) или снижение (соотношение 70/30) количества УВ в концентрате приводит к снижению деформационно-прочностных характеристик ПКМ. При этом зарегистрировано, что характеры кривых разрушения “напряжение-относительное удлинение” образцов в зависимости от соотношения концентрат-полимер отличаются (рисунок 3.9).

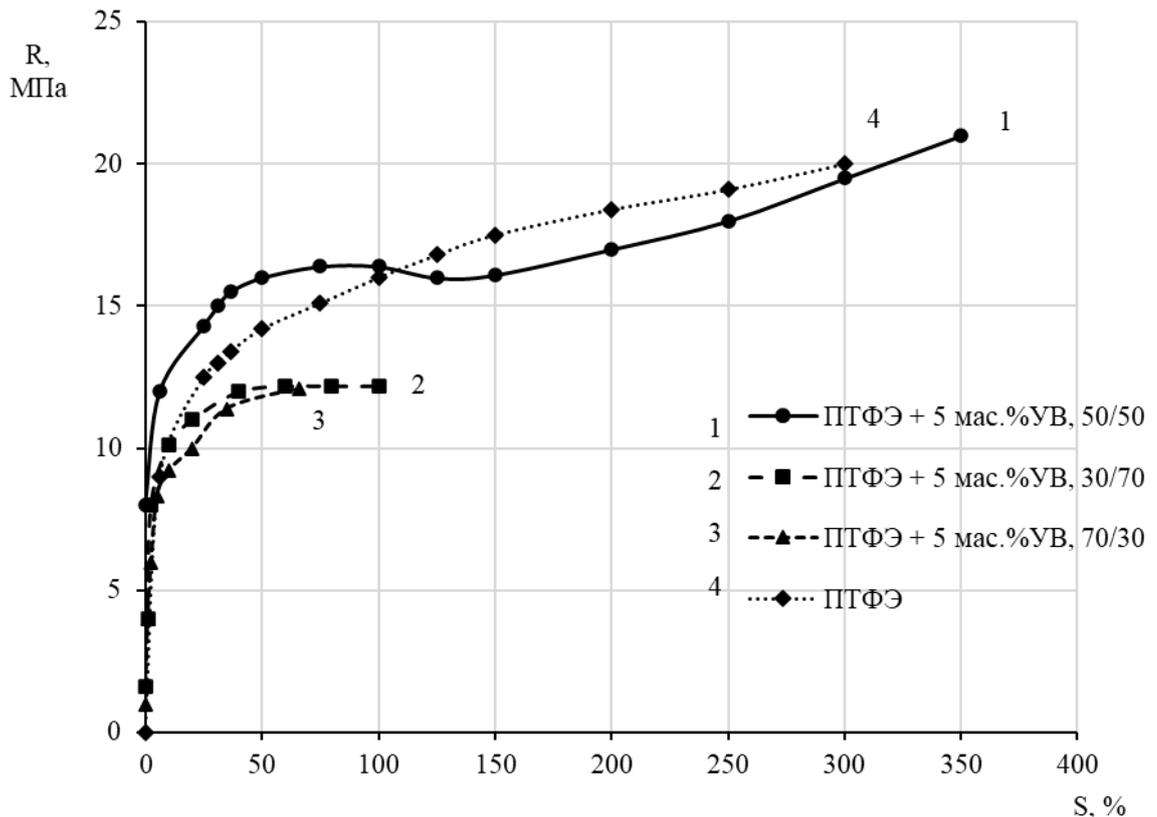


Рисунок 3.9 – Кривые «напряжение-относительное удлинение»

Для исходного ПТФЭ деформационная кривая не демонстрирует явно выраженного предела текучести, о чем свидетельствует отсутствие «шейки» (рисунок 3.9, кривая 4). Образцы ПТФЭ вытягиваются на протяжении всей длины рабочей части лопатки до момента разрыва, что объясняется пространственно-однородным сдвигом полимерных цепей. Таким образом, при растяжении полимера осуществляется режим пластической деформации. Это связано с низкой прочностью кристаллических ламелей ПТФЭ к сдвиговой деформации, несмотря на высокое содержание кристаллических областей в его структуре.

Деформационная кривая ПКМ, полученная с использованием технологического приема, заключающегося в смешении  $\frac{1}{2}$  части концентрата с последующим разбавлением ПТФЭ (способ №2), характеризуется небольшой амплитудой, сопровождающейся образованием выраженной растянутой «шейки» (рисунок 3.9, кривая 1). Это свидетельствует о состоянии пластической нестабильности, при котором дальнейшее растяжение образца

осуществляется именно за счет удлинения «шейки». В данном случае перед разрушением наблюдается вынужденная высокоэластическая деформация, которая развивается в композите после достижения предела текучести [176]. Следовательно, в процессе растяжения образцов вслед за развитием упругой деформации осуществляется переход к развитию пластической деформации. Таким образом, выше предела текучести  $\sigma_t$  при растяжении происходит деформационное упрочнение, вследствие чего значение предела прочности при разрыве повышается и образец тянется до высоких деформаций.

При растяжении образцов, полученных при соотношении концентрат-полимер 30/70 и 70/30, образцы разрываются на стадии формирования так называемой «шейки», т.е. деформационное упрочнение материала не реализуется, вследствие чего эти композиты характеризуются низкими значениями деформационно-прочностных показателей.

Для объяснения такого поведения образцов была проведена оценка равномерности распределения частиц УВ в полимерной матрице с использованием оптического микроскопа (рисунок 3.10) при различном соотношении концентрат-полимер.

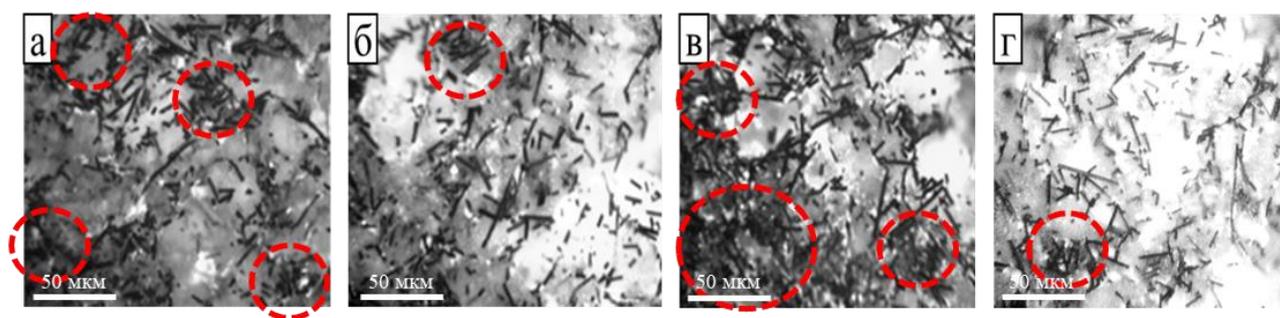


Рисунок 3.10 – Оптические изображения ПКМ: а - смешение без активации; б - при активации 400 об/мин (массовое соотношение концентрат/полимер=50% / 50%); в-при 400 об/мин (массовое соотношение концентрат/полимер=30% / 70%); г - при 400 об/мин (массовое соотношение концентрат/полимер=70% / 30%). Увеличение  $\times 600$ .

Как видно из рисунка 3.10, б при соотношении концентрат-полимер 50/50 наблюдается хаотичное, но достаточно равномерное распределение

частиц УВ в объеме полимера. При дальнейшем смешении с оставшейся неактивированной частью полимера (50%) получаются композиты, характеризующиеся оптимальной прочностью при растяжении и повышенными значениями относительного удлинения при разрыве по сравнению с аналогичными показателями исходного полимера (рисунок 3.6). В случае с высоким содержанием УВ в концентрате (соотношение 30/70), где количество УВ составляет примерно 17 мас. %, из-за недостаточного количества полимера идет процесс агрегации частиц УВ друг с другом. При механоактивации концентрата, вследствие усиления взаимодействия между ними, формируются более устойчивые агломераты, которые при дальнейшем смешении с остальной частью полимера в лопастном смесителе не диспергируются. Как известно, наличие агломератов повышает пористость полимерной системы, которые рассматриваются как дефектные области, являющиеся концентраторами напряжений, приводящие к снижению деформационно-прочностных характеристик полимерного композита. Кроме этого, при формировании агломератов из частиц наполнителя снижается структурная активность отдельных частиц волокон, это препятствует действию участков поверхности отдельных волокон как центров кристаллизации (рисунок 24, в). Все это в совокупности также приводит к снижению деформационно-прочностных показателей ПКМ.

В случае малого содержания УВ в концентрате (соотношение 70/30) из оптических изображений видно, что распределение частиц УВ достаточно равномерное с существенным уменьшением регистрации агломератов из частиц наполнителя. Но при этом, причиной снижения деформационно-прочностных показателей ПКМ, скорее всего, является то, что совместная активация полимера с наполнителем, вследствие усиления адгезионного взаимодействия компонентов, приводит к повышению жесткости композита. Это приводит к частичной утрате сегментальной подвижности макромолекул полимера в результате их сорбции на поверхности активированных частиц УВ, что и приводит к уменьшению относительного удлинения при разрыве и

прочности при растяжении ПКМ. При дальнейшем смешении подобного концентрата с неактивированной оставшейся частью полимера (30%), части полимера не хватает для компенсации (повышения) деформационно-прочностных показателей до уровня исходного полимера.

Таким образом, путем варьирования соотношения компонентов в полимерном концентрате установлено, что композиты, полученные с использованием совместной механоактивации при массовом соотношении концентрат-полимер 50/50 характеризуются лучшими деформационно-прочностными показателями.

Как видно из рисунка 3.11, модифицирование ПТФЭ УВ марки УВИС-АК-П с использованием технологического приема подготовки компонентов, заключающегося в смешении  $\frac{1}{2}$  части исходного ПТФЭ с предварительно активированной в планетарной мельнице смесью ПТФЭ с УВ (способ №3), независимо от концентрации и скорости механоактивации происходит повышение прочностных показателей при сжатии. При этом наиболее прочными являются композиты с содержанием 5 мас. % УВИС-АК-П.

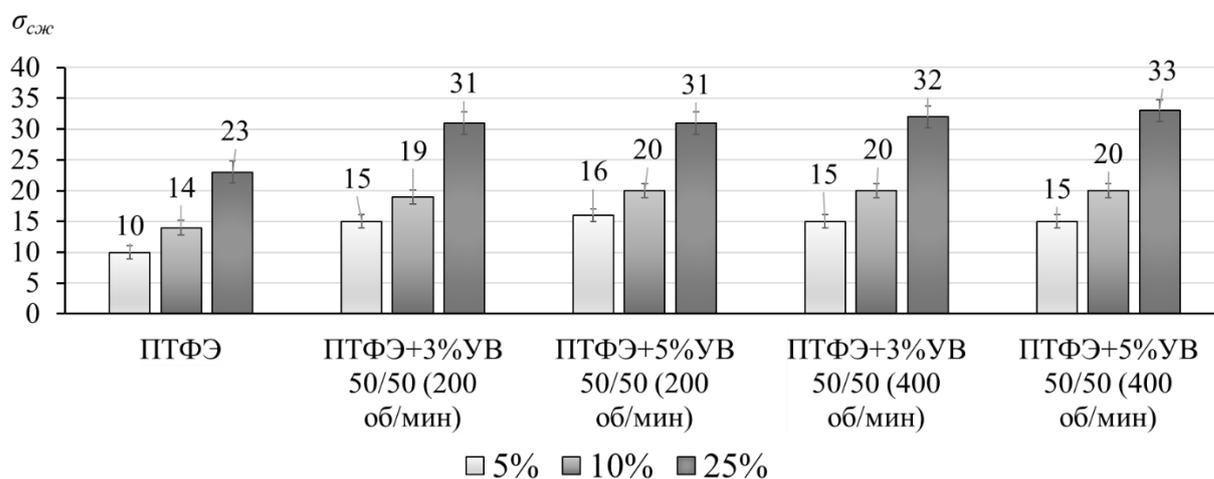


Рисунок 3.11 – Зависимость прочности при сжатии ПКМ от скорости активации

Это свидетельствует о том, что использование технологии совместной механоактивации компонентов приводит к повышению сопротивляемости материала при воздействии на них внешней нагрузки. Это обстоятельство

должно положительно сказаться на триботехнических свойствах композитов, поскольку полимерные материалы в процессе трения находятся в условиях длительных динамических напряжений, которые интенсифицируют процесс пластической деформации полимерных композитов, приводящий к выходу из строя деталей узлов трения.

Результаты исследования скорости массового изнашивания, коэффициента трения ПТФЭ и композитов на его основе в зависимости от скорости вращения барабанов планетарной мельницы при совместной активации компонентов приведены на рисунке 3.12.

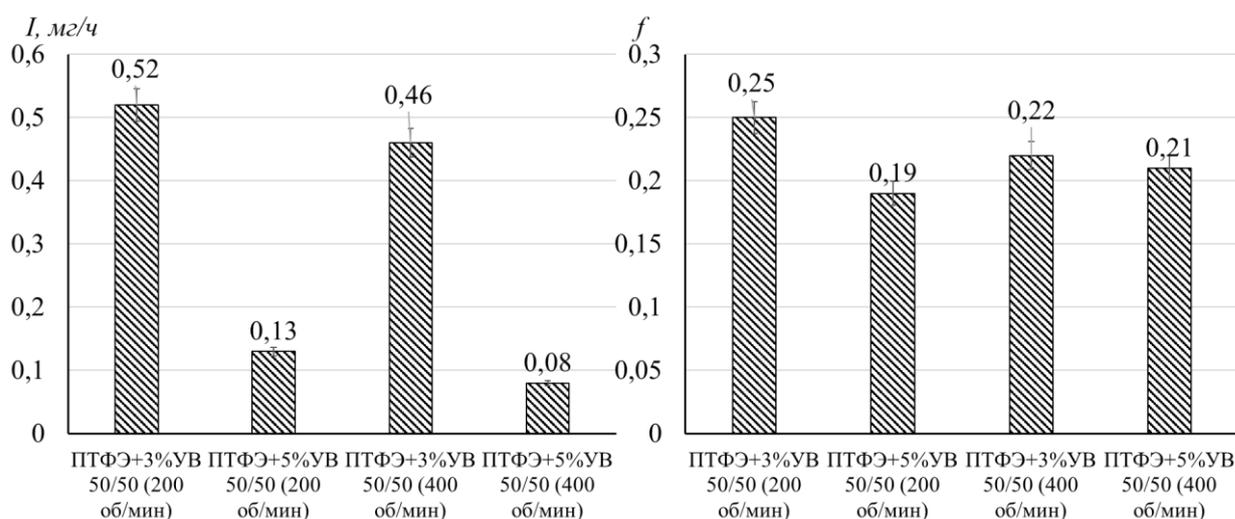


Рисунок 3.12 – Зависимость скорости массового изнашивания ( $I$ ) и коэффициента трения ( $f$ ) от скорости активации и содержания УВ (Условия: универсальная трибомашина УМТ-3 фирмы «СЕТР»,  $v - 0,2$  м/с,  $F - 160$  Н, схема трения «палец-диск»)

Из рисунка видно, что модификация ПТФЭ порошками УВ приводит к повышению износостойкости в 54-1245 раз по сравнению с исходным ПТФЭ. Значение износостойкости исходного ПТФЭ (при  $F - 160$ Н,  $v - 0,2$  м/с) - 161,90 мг/ч, коэффициента трения – 0,22. При этом показано, что проведение процесса активации УВ в присутствии ПТФЭ при частоте вращения барабанов планетарной мельницы 400 об/мин способствует получению более износостойких композитов. При этом зарегистрировано снижение

коэффициента трения ПКМ при повышении содержания УВ до 5 мас.%. Это свидетельствует о возможной роли частиц УВ в качестве сухой смазки в процессе трения.

Таким образом, на основании проведенных триботехнических испытаний установлено, что использование технологического приема подготовки компонентов, заключающегося в смешении  $\frac{1}{2}$  части исходного ПТФЭ с предварительно активированной в планетарной мельнице в течение 2 минут при скорости вращения барабанов 400 об/мин смесью ПТФЭ с частицами углеродного волокнистого материала марки УВИС-АК-П, приводит к получению износостойких полимерных композитов. Полученные результаты отражены в работах автора<sup>177,178,179</sup> [177, 178, 179].

Установлено, что оптимальные свойства наблюдаются у композита с содержанием УВ 5 мас.%, полученного с использованием совместной механоактивации полимера с УВ при скорости вращения барабанов планетарной мельницы 400 об/мин при массовом соотношении 50% концентрата и 50% ПТФЭ (рисунок 26). На разработанный состав ПКМ, полученного с использованием данного технологического приема, получен патент РФ № 2675520<sup>45</sup> [45]. Износостойкость у этого композита выше в 2020 раз по сравнению с аналогичным показателем ПТФЭ.

Известно [180] что частые случаи выхода из строя полимерных деталей и элементов связаны с эффектом ползучести. Как известно, основным недостатком ПТФЭ является не только его низкая износостойкость, но и высокая ползучесть (хладотекучесть), что ограничивает срок службы и

<sup>177</sup> Petrova, P.N. Investigation of the effect of joint mechanical activation of components on the properties of composites based on polytetrafluoroethylene and carbon fillers / P.N. Petrova, M.A. Markova // AIP Conference Proceedings. – 2019. – V.2141. – P. 040010.

<sup>178</sup> Markova, M.A. Development of Wear-Resistant Materials Based on Polytetrafluoroethylene and Carbon Fibers of UVIS-AK-P Brand / M.A. Markova, P. N. Petrova // Materials Science Forum. – 2019. – V.945. – P. 327-332.

<sup>179</sup> Markova, M.A. Influence of Carbon Fibers and Composite Technologies on the Properties of PCM Based on Polytetrafluoroethylene / M.A. Markova, P.N. Petrova // Inorganic Materials. Applied research. – 2021. – T.12, №2. – P. 551-557.

<sup>45</sup> Пат. 2675520 Российская Федерация, МПК C08J 5/16. Полимерный материал триботехнического назначения на основе политетрафторэтилена / Петрова П.Н., Маркова М.А., Аргунова А.Г., Охлопкова А.А.; заявители и правообладатели: Фед. Гос. Бюдж. Учр. науки Инст. проблем нефти и газа СО РАН. – № 2018111148; заявл. 28.03.2018; опубл. 19.12.2018, Бюл. № 35.

возможности его широкого применения без улучшения свойств с использованием различных наполнителей и технологий модификации. По причине хладотекучести фторопластовых уплотнений происходит нарушение герметичности при повышении давления, т.к. при этом возникают необратимые деформации, меняющие форму деталей под действием нагрузки при температуре ниже точки (или интервала) плавления, а у ПТФЭ эта способность проявляется даже при комнатной температуре [180, 181]. Из-за проявления хладотекучести ПТФЭ, соответственно, характеризуется низкой ползучестью под нагрузкой, что также может повлиять на износостойкость композитов при трении. Например, выход из строя полимерных подшипников обычно связан с повышением температуры выше их температуры размягчения на поверхностях трения, что приводит к снижению сопротивляемости материала к деформациям под воздействием определённого напряжения в деталях из термопластов. В связи с этим, для разработанного композита с 5 мас.% УВ, полученного с использованием технологии совместной механоактивации компонентов (способ №3), проведены исследования изменения сопротивления к деформациям под нагрузкой (ползучесть).

На рисунке 3.13 приведены кривые зависимости «относительное удлинение – время» при напряжении 5 МПа от состава композитов.

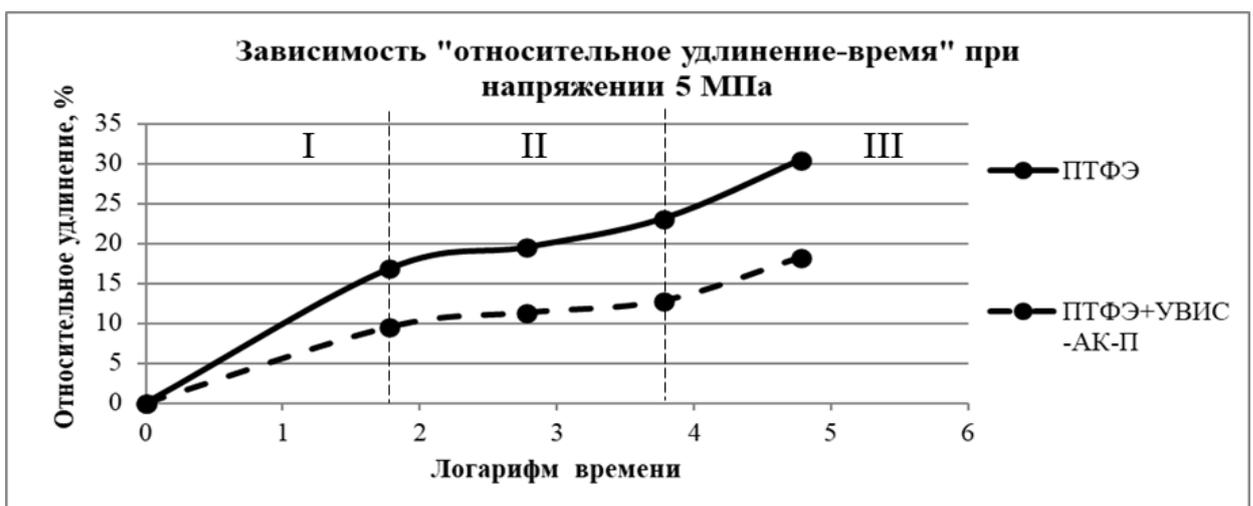


Рисунок 3.13 – Кривая зависимости «относительное удлинение – время» при напряжении 5 МПа

Как видно из рисунка характер разрушения для исходного ПТФЭ и ПКМ на его основе типична [182]. В целом деформация полимеров включает три этапа:

1. Стадия неустановившейся ползучести (стадия I), характеризующаяся наличием неупругой составляющей, которая может быть частично обратима при снятии нагрузки. В этот период полимерные цепи начинают перестраиваться под действием нагрузки, но процесс еще не стабилизировался.

2. Стадия установившейся ползучести (стадия II), характеризующаяся значительным накоплением необратимой деформации. Полимерные цепи продолжают изменяться, что ведет к более выраженной деформации под нагрузкой, и эта деформация становится постоянной даже при снятии нагрузки.

3. Стадия ускоренной ползучести (стадия III), продолжающаяся до разрушения материала. На данном этапе скорость деформации возрастает и полимерные цепи достигают критических уровней напряжения, что может привести к трещинообразованию и окончательному разрушению.

Как показано на рисунке 3.13 начальный участок кривых характеризуются быстрым подъемом. Это связано с тем, что в первый момент под статической нагрузкой у образцов релаксируют фрагменты цепей с малым временем релаксации. Это обычно упругие элементы полимерной системы, поэтому деформации до первой точки, соответствующей 1 часу нагружения образцов, могут считаться обратимыми. Далее уже в образцах развиваются необратимые деформации, поскольку удлинение образцов под нагрузкой происходит в основном за счет перемещения макромолекул, узлов переплетений и прочих элементов структуры с большим временем релаксации. С этого периода и считается степень развития ползучести у композитов [183, 184]. На основании полученных данных установлено, что ползучесть исследованного композита меньше в 1,7 - 2 раза по сравнению с исходным полимером.

### 3.3 Структурные исследования ПКМ в зависимости от способа введения УВ

Граница раздела фаз матрица - армирующий элемент часто является наиболее слабым местом материала и по ней начинается разрушение как при механических нагрузках, так и при других воздействиях. Серьезным недостатком УВ, особенно высокопрочных, является низкая адгезия к полимерным связующим. Если учесть, что полимерной матрицей является адгезионно-инертный ПТФЭ, то эта проблема стоит еще острее. В связи с этим, использование УВ в качестве модификаторов ПТФЭ требует дополнительных мер, позволяющих повысить величину адгезионной прочности на межфазной границе.

Для выявления взаимосвязи структура-свойства композитов и установления степени влияния наполнителей и технологических приемов совмещения компонентов на процессы структурообразования полимерного композита методом электронной микроскопии проведены структурные исследования полимерных композитов. Для этого исследованы надмолекулярные структуры хрупких сколов ПТФЭ-композитов в зависимости от концентрации УВИС-АК-П и технологии введения наполнителя в полимерную матрицу.

Из рисунка 3.14, а видно, что типичная для большинства кристаллизующихся полимеров сферолитная структура не формируется, на поверхности хрупкого скола ПТФЭ наблюдаются так называемые «ленты». Эти «ленты» состоят из пачек ламелей, за счет которых ПТФЭ характеризуется высокой степенью кристалличности.

Видно, что в зависимости от технологии введения УВ в полимерную матрицу надмолекулярная структура ПТФЭ изменяется по-разному. При простом смешении (способ №1) компонентов формируется разрыхленная структура, зарегистрированы дефекты на концах волокон и на межфазных границах, наблюдаются агломераты из УВ (рисунок 3.14, б). Агломераты в

объеме композита являются концентраторами напряжений, и, следовательно, при получении хрупкого скола по ним и идет разрушение материала. На микрофотографии хрупкого скола видны места отслоения матрицы от частиц волокна. Таким образом, при простом смешении компонентов исходная структура полимера практически не изменяется вследствие отсутствия прочного сцепления волокна с полимером. Все эти факторы, соответственно, приводят к существенному снижению деформационно-прочностных характеристик этих композитов.

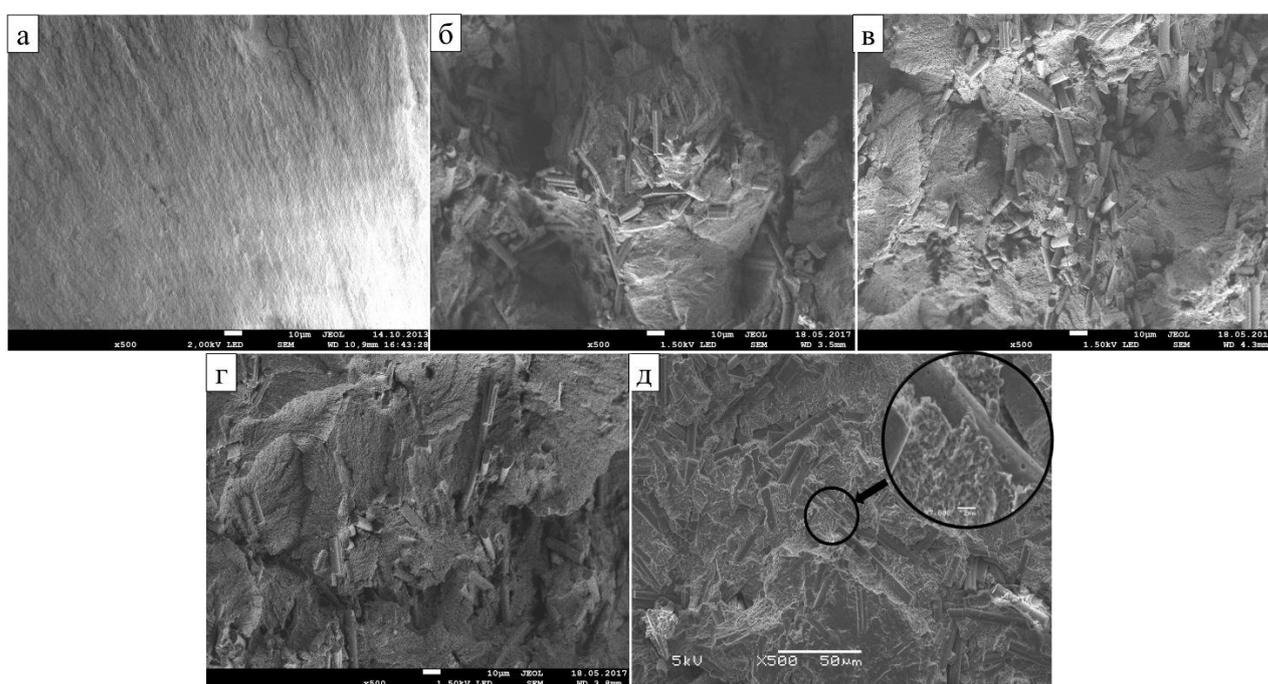


Рисунок 3.14 – Надмолекулярная структура ПКМ при 500-кратном увеличении: а - исходный ПТФЭ; б - ПТФЭ+5 мас.% УВ (способ №1); в - ПТФЭ+5 мас.% УВ (способ №2); г - ПТФЭ+5 мас.% УВ (способ №3, 200 об/мин); д - ПТФЭ+5 мас.% УВ (способ №3, 400 об/мин)

Использование технологического приема смешения части полимера с концентратом (способ №2 без совместной механоактивации компонентов) также приводит к формированию структуры с хаотичным распределением частиц УВ и образованием агломератов из них. Однако, в этом случае, наблюдается снижение дефектности структуры композитов. Исходная

структура полимера, характеризуемая протяженными ламеллярными образованиями, дробится частицами УВ на более мелкие участки (рисунок 3.14, в) за счет углеродных волокон, которые внедряются в полимерную матрицу.

Комбинирование технологии поэтапного смешения компонентов с технологией совместной активации компонентов (способ №3) обеспечивает существенное изменение структуры ПТФЭ: происходит образование сферолитоподобных структур, центрами кристаллизации которых служат фрагменты поверхности частиц УВ. Наиболее существенные изменения структуры зарегистрированы для ПКМ, полученных совместной активацией компонентов при скорости активации, соответствующей 400 об/мин (рисунок 3.14, д). Как видно из рисунка 3.14 (д) полимер частично обволакивает поверхность волокна с формированием локальных контактов полимера с поверхностью УВ. На поверхностях волокон обнаружены микрофибриллы ПТФЭ, что согласуется с работой [185].

Установлено, что отдельные частицы и пучки УВ являются не только центрами структурообразования, но и могут внедряться в кристаллические области матрицы. Механизм формирования сферолитов основан на том, что в результате адсорбции сегментов макромолекул полимера образуются упорядоченные области полимера на поверхности твердых частиц, которые становятся центрами кристаллизации. Это повышает подвижность элементов надмолекулярной структуры, ускоряет релаксационные процессы и снижает локальные напряжения в композите. В результате улучшаются деформационно-прочностные характеристики ПКМ. В проведенных исследованиях это относится к ПКМ с содержанием УВ 5 мас.% и приводит к повышению относительного удлинения при разрыве.

Проведены исследования поверхностей ПКМ до и после трения в зависимости от концентрации УВИС-АК-П и способа введения наполнителя в полимерную матрицу (рисунки 3.15 – 3.17).

Сначала рассмотрим ПКМ, полученные с использованием технологического приема смешения части полимера с концентратом (способ №2). Как видно из микрофотографий (рисунок 3.15), поверхности ПКМ до трения являются не гладкими, а шероховатыми, волнистыми, при этом с повышением количества УВ наблюдается увеличение регистрируемых частиц УВ на поверхности ПКМ до трения, соответственно, за счет этого поверхность ПКМ становится более шероховатой. Как было показано в пп. 3.1. (рисунок 3.4) с повышением концентрации УВ в ПТФЭ уменьшается скорость массового изнашивания ПКМ. Таким образом, повышение износостойкости можно объяснить следующим образом: при повышении количества УВ уже на начальном этапе процесса изнашивания частицы УВ становятся микровыступами. Вследствие чего, контурная и фактическая площади контакта полимерного материала становятся меньше по сравнению с ПКМ с меньшим количеством частиц УВ на поверхности до трения.

Ключевыми зонами при трении являются контурные и фактические площади контакта, на которых происходят интенсивные фрикционные взаимодействия трибосистемы. При этом, твердые частицы УВ защищают поверхностный слой материала от изнашивания из-за того, что они выступают на поверхности ПКМ.

При этом вовлеченные в процессе трения частицы волокна могут играть роль твердой смазки и, таким образом, могут снижать не только износ материала, но и коэффициент трения ПКМ, что также было зарегистрировано выше (рисунке 3.4). Однако, на микрофотографии на поверхности как до, так и после трения, у ПКМ с содержанием УВ 5 мас. % зарегистрирована трещина, видимо, на месте агломерирования частиц УВ, что является значительным дефектом, по которому пойдет разрушение материала в первую очередь.

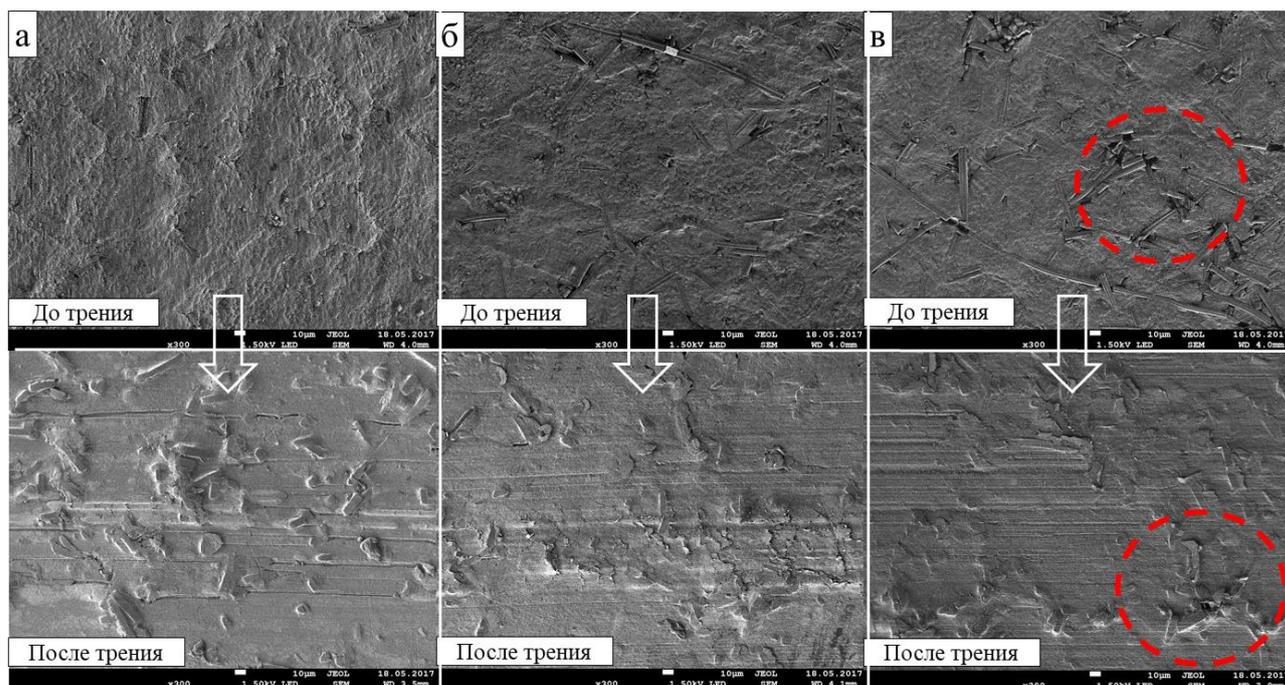


Рисунок 3.15 – Микрофотографии поверхностей трения ПКМ, полученные с использованием способа №2 до и после трения (x150): а - ПТФЭ +1 мас. % УВ; б - ПТФЭ +3 мас. % УВ; в - ПТФЭ +5 мас. % УВ

Видно, что после окончания трибоиспытаний количество регистрируемых частиц УВ увеличивается и наблюдается наличие следов трения в виде бороздок (рисунок 3.15). При малой концентрации УВ (1-3 мас. %) в процессе трения изнашивается, в первую очередь, полимерная составляющая композита, а затем после изнашивания полимерного слоя в процесс включаются частицы УВ и скорость изнашивания начинает тормозиться, вследствие чего, эти композиты являются менее износостойкими по сравнению с композитом с 5 мас.% УВ.

В настоящее время рассматривается в основном два механизма разрушения ПКМ с УВ [186]:

- разрушение вследствие потери устойчивости волокна на упругом основании;
- расслоение материала от воздействия трансверсальных и сдвиговых напряжений.

Таким образом, наиболее разработанный механизм износа, определяющий удельную скорость изнашивания полимерных композитов с короткими волокнами, состоит из процессов износа и разрушения волокон, выступающих на поверхности композита, их отслоения на границе раздела волокно/матрица, а также износа самой полимерной матрицы.

Таким образом, механизм износа, определяющий скорость изнашивания полимерных композитов с дискретными волокнами, в зависимости от концентрации УВ на поверхности можно представить следующим образом (рисунок 3.16).

При использовании технологии совместной механоактивации компонентов в процессе получения ПКМ наблюдается аналогичная картина (рисунок 3.17), т.е. с увеличением количества УВ в ПТФЭ также наблюдается повышение регистрируемых частиц наполнителя на поверхности ПКМ до трения. Однако, при этом дефектность поверхности композитов меньше, что, обусловлено усилением адгезионного взаимодействия полимер-наполнитель. Образцы ПКМ имеют волнистую, шероховатую поверхность, где частицы УВ выступают на поверхности, в особенности это заметно у ПКМ с содержанием УВ 3-5 мас.%. При трении ПКМ с содержанием 1 мас.% УВ на начальной стадии происходит износ полимерной составляющей, о чем можно судить по микрофотографии образца после трения: поверхность после трения становится более шероховатой за счет выплывания частиц УВ на поверхности трения. Видны следы трения в виде продольных бороздок (рисунок 3.17, а).

На микрофотографии поверхности трения ПКМ с содержанием 3 мас.% УВ (рисунок 3.17, б) зарегистрированы частицы истертых волокон и участки начавшегося процесса расслоения полимерной матрицы вблизи волокон в результате фрикционного контакта ПКМ с контртелом. В этом случае, видимо, в процессе трения в поверхностном слое материала равносильно протекают процессы разрушения и волокон и полимерной матрицы.

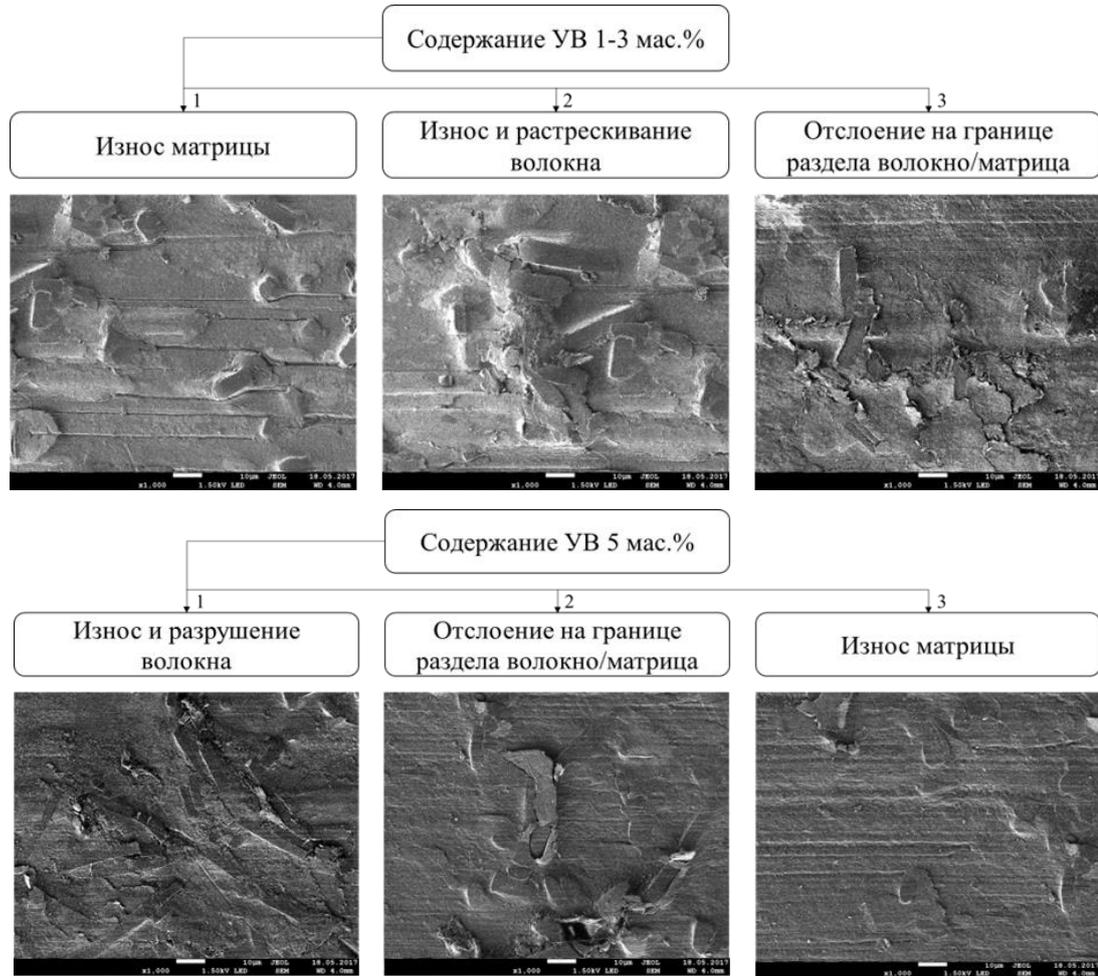


Рисунок 3.16 – Последовательность процессов разрушения ПКМ при трении в зависимости от содержания УВ

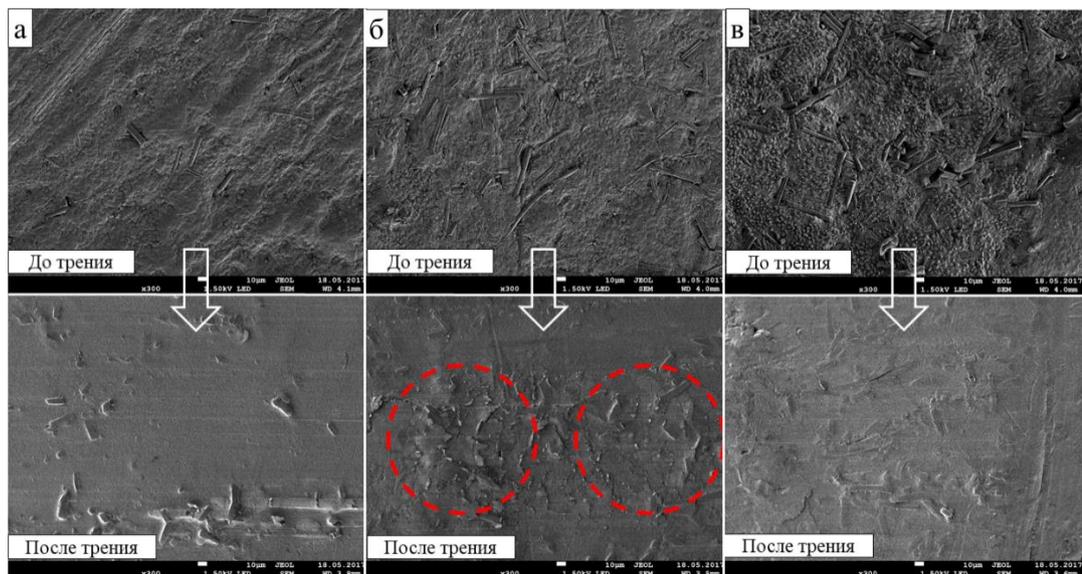


Рисунок 3.17 – Микрофотографии поверхностей трения ПКМ, полученных с использованием способа №3 до и после трения (x150): а - ПТФЭ +1 мас. % УВ; б - ПТФЭ +3 мас. % УВ; в - ПТФЭ +5 мас. % УВ

Показано, что поверхность трения образцов с содержанием УВ 5 мас.% (рисунок 3.17, в), полученных с использованием технологического приема механоактивации концентрата, становится более гладкой. При этом, следы трения в виде бороздок практически не зафиксированы. Это, вероятно, связано с тем, что частицы УВ, выступающие на поверхности ПКМ, берут на себя часть нагрузки, тем самым защищая поверхностный слой от изнашивания сразу после фрикционного взаимодействия ПКМ с контртелом. При этом, вследствие повышения адгезионного взаимодействия УВ с полимерной матрицей, они более прочно закреплены в материале, что не дает им сразу вырваться из полимерной матрицы, истираются, прежде всего, частицы волокна, выступающие на поверхности. Это приводит к некоторому повышению коэффициента трения композита в начале трения. Далее, возможно, частицы износа, не выходя из зоны трения с контртелом, могут обратно внедряться в поверхностный слой композита, тем самым дополнительно защищать поверхность трения от разрушения. Таким образом, возможно, происходит процесс самозалечивания ПКМ в процессе трения, что приводит к снижению их износа. Износостойкость ПКМ данного состава выше более чем в 2000 раз по сравнению с исходным полимером. На данный состав и технологию получения композита имеется патент РФ № 2675520<sup>45</sup> [45].

На рисунке 3.18 представлена увеличенная поверхность ПКМ с УВ и на нем отчетливо видны сферические образования, соединенные между собой тонкими нитями. Такие образования при большом увеличении регистрируются на поверхности всех исследованных ПКМ. На первый взгляд кажется, что это выступающие частицы УВ, направленные перпендикулярно по отношению к рассматриваемой поверхности ПКМ. Однако, в работах авторов [50, 186-189] предполагают, что эти “выпуклости” образуются из частиц ПТФЭ после термической обработки за счет наличия пор и расширения

---

<sup>45</sup> Пат. 2675520 Российская Федерация, МПК С08J 5/16. Полимерный материал триботехнического назначения на основе политетрафторэтилена / Петрова П.Н., Маркова М.А., Аргунова А.Г., Охлопкова А.А.; заявители и правообладатели: Фед. Гос. Бюдж. Учр. науки Инст. проблем нефти и газа СО РАН. – № 2018111148; заявл. 28.03.2018; опубл. 19.12.2018, Бюл. № 35.

ПТФЭ на 4-5 % при нагревании, из-за чего происходит эффект “выдавливания”. То, что они отчетливо отслеживаются на поверхности ПКМ с 5 мас.% УВ, видимо, связано с повышением пористости ПКМ при увеличении количества УВ в полимерной матрице (рисунок 3.19). Также, это может быть связано с высокой теплопроводностью наполнителя, что приводит к повышению количество пор, из которых может происходить эффект “выдавливания” полимера на поверхность композита [50].

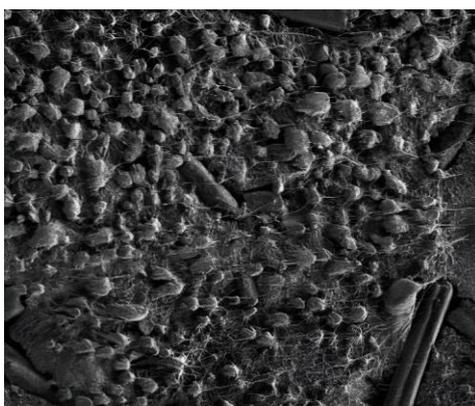


Рисунок 3.18 – Микрофотография поверхности ПКМ с содержанием 5 мас.% УВ (способ №3). Образование “закрытых бутонов” (x500)

Структурные исследования ПКМ методом РЭМ были дополнены исследованиями методом ИК-спектроскопии образцов до и после трения в зависимости от способа введения УВ в полимерную матрицу и концентрации УВИС-АК-П (рисунок 3.20).

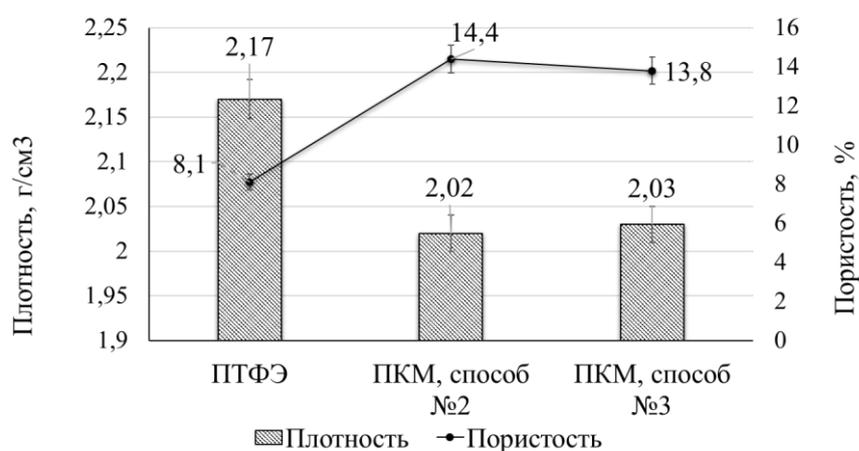


Рисунок 3.19 – Зависимость плотности и пористости от технологического приема получения ПКМ

Как показывают результаты ИК-спектрометрии, спектры поверхности ПКМ до трения практически не отличаются от спектров исходного ПТФЭ и друг от друга. Из рисунка 3.20, наиболее интенсивными являются пики поглощения, соответствующие валентным колебаниям  $\text{CF}_2$ -групп (1202 и 1146  $\text{cm}^{-1}$ ).

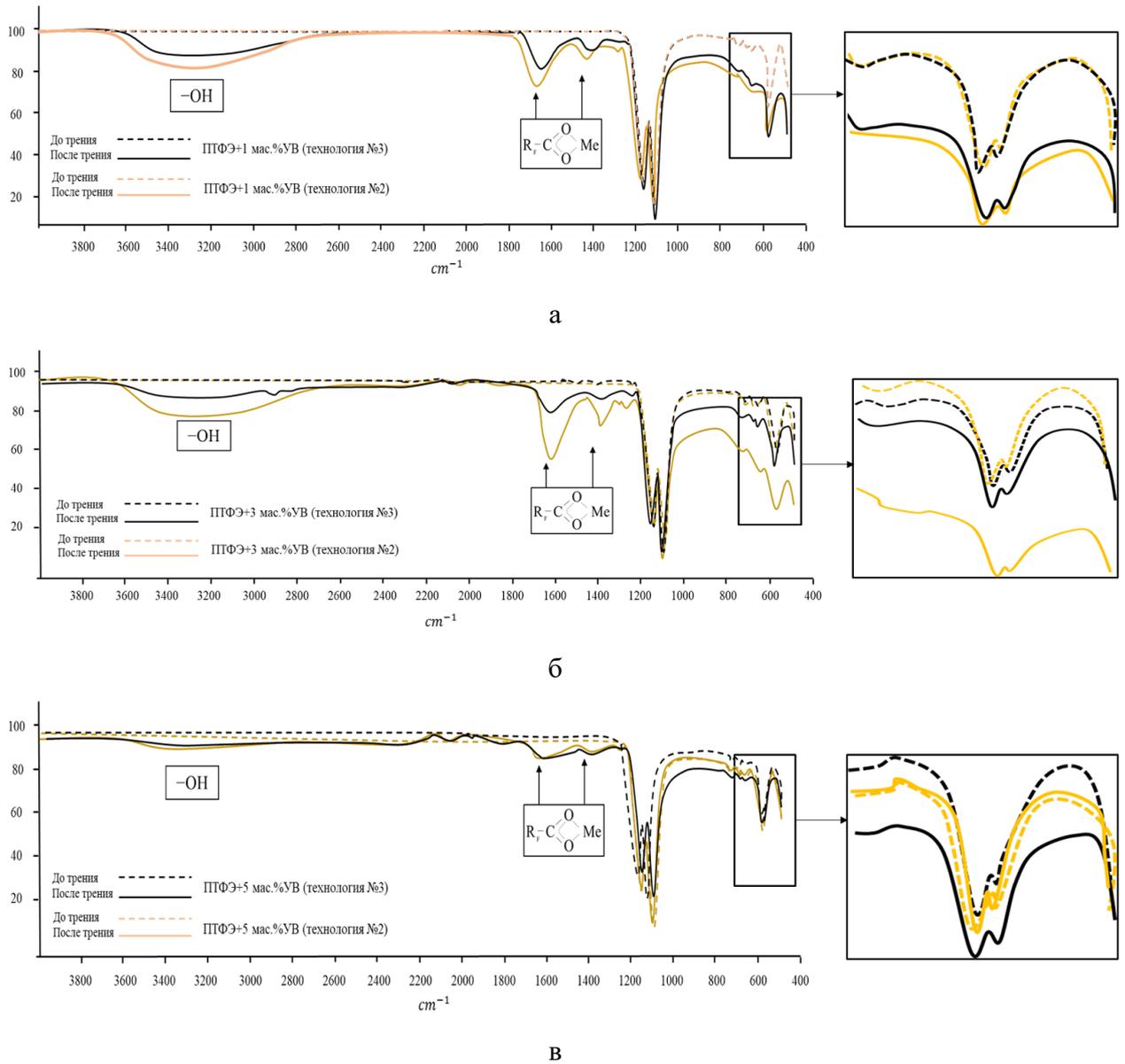


Рисунок 3.20 – ИК-спектры поверхностей трения до и после трения в зависимости от состава и применения технологических приемов их получения:

а) ПТФЭ+1 мас.% УВ; б) ПТФЭ+3 мас.% УВ; в) ПТФЭ+5 мас.% УВ

В низкочастотной области находятся деформационные и внеплоскостные колебания  $\text{CF}_2$ -групп: веерные колебания наблюдаются при  $638 \text{ см}^{-1}$ , а пик  $553 \text{ см}^{-1}$  соответствует деформационным колебаниям [190]. Пики поглощения  $638 \text{ см}^{-1}$  указывают на упорядоченность структуры. Пики  $719$  и  $739 \text{ см}^{-1}$  свидетельствуют о разупорядоченной структуре, в этой же области находятся концевые группы  $-\text{CF}_3$ . Кроме упомянутых изменений, на ИК-спектрах ПТФЭ и композитов на его основе, наблюдается выраженный дублет при  $\sim 640$  и  $625 \text{ см}^{-1}$  (рисунок 3.20). Считается [190], что полоса при  $625 \text{ см}^{-1}$  указывает на дефектность структуры, тогда как полоса при  $640 \text{ см}^{-1}$  отражает наличие регулярной спирали в структуре ПТФЭ. По соотношению данного дуплета можно выяснить конформацию материала.

Зарегистрировано, что на ИК-спектрах после трения на поверхности образцов наблюдается появление менее интенсивной широкой полосы в интервале частот  $3400 - 3000 \text{ см}^{-1}$ , соответствующей колебаниям ОН- групп, а также дополнительные пики при  $1660-1640 \text{ см}^{-1}$  и  $1427-1430 \text{ см}^{-1}$ , соответствующие концевым группам перфторированных карбоксилатов, в частности, симметричным и асимметричным валентным колебаниям карбоксилат-анионов ( $-\text{COO}-$ ) [191, 192]. Наличие этих групп указывает на протекание окислительных процессов на поверхности полимерных образцов при трении.

На рисунке 3.21 представлены две схемы предполагаемых трибохимических процессов, происходящих на поверхности композита и контртела во время трения, поясняющих образование карбоксилат-анионов ( $-\text{COO}-$ ). В работе авторов [193] описан механизм (рисунок 3.21, 1), который объясняет образование окисленных групп на поверхности трения ПТФЭ-композитов следующим образом: согласно представленному механизму (рисунок 3.21, 1), на первом этапе процесса происходит механохимическое разрушение  $\text{C}-\text{C}$  связи с образованием перфторалкильных радикалов. Далее перфторалкильные радикалы вступают в реакцию с атмосферным кислородом с образованием пероксирадикалов (рисунок 3.21, 1, в), которые далее

разлагаются на более стабильную концевую группу ацилфторида (рисунок 3.21, 1, г).

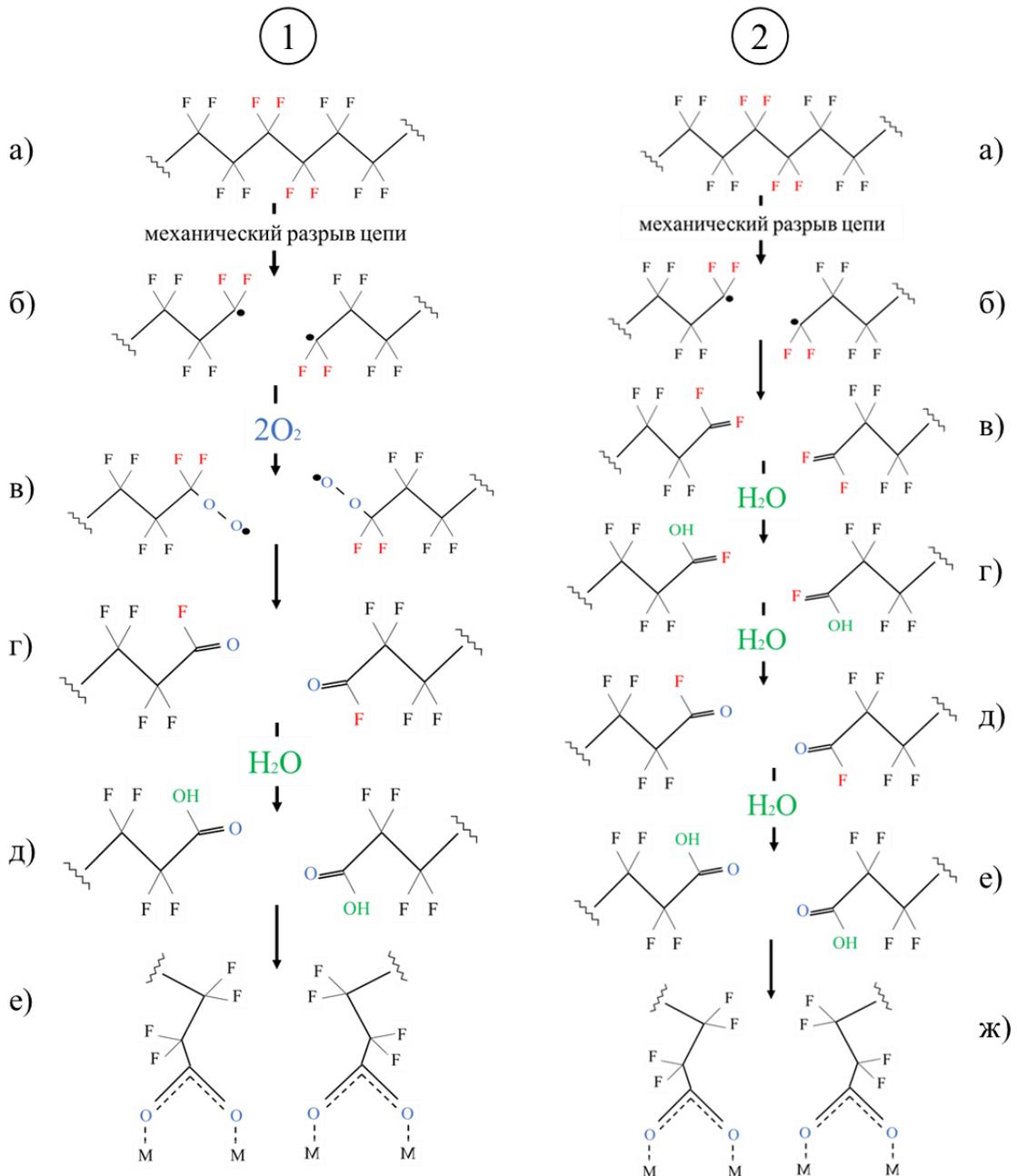


Рисунок 3.21 – Механизмы протекания химических реакций в зоне контакта трения ПТФЭ – стальное контртело

Концевая группа ацилфторида нестабильна и поэтому гидролизуется с образованием карбоновой кислоты (рисунок 3.21, 1, д). Карбоновые кислоты способны хелатироваться со стальной поверхностью контртела (рисунок 3.21, 1, е), которые способствуют прочному закреплению пленки переноса к

стальному контртелу. Эти процессы способствуют снижению коэффициента трения ПКМ и отражены в работе автора<sup>194</sup> [194].

Согласно второй схеме (рисунок 3.21, 2), обнаруженных автором [195], на первом этапе процесса также происходит механохимическое разрушение С–С связи с образованием перфторалкильных радикалов, далее в результате протекания трибохимических реакций в зоне трения два атома фтора удаляются из основной цепи ПТФЭ с образованием двойной связи (рисунок 3.21, 2, в). В дальнейшем  $C_5F_{10}$  с двойной связью реагирует с водой из атмосферы образуя гидроксильные группы (рисунок 3.21, 2, г). Образовавшаяся группа, вероятно, взаимодействует с другой молекулой воды образуя ацилфторид (рисунок 3.21, 2, д). Карбонильная группа вступает в реакцию с молекулой воды с образованием карбоксильной группы и фтористого водорода (рисунок 3.21, 2, е). Образование фтористого водорода и гидроксильной группы способствует снижению реакционного барьера в дополнение к существующей карбонильной группе. Таким образом, карбонильная группа переходит в карбоксильную путем последовательного взаимодействия с молекулами воды окружающей среды во влажном воздухе (рисунок 3.21, 2, е). Карбоновые кислоты уже способны хелатироваться со стальной поверхностью контртела.

На рисунке 3.21, 2, ж схематично показан механизм химической реакции на границе раздела ПТФЭ/ $\alpha$ - $Fe_2O_3$ , который представлен в работе [196]. Открытый атом железа на поверхности  $\alpha$ - $Fe_2O_3$  сильно заряжен положительно из-за потери электронов вследствие обезвоживания поверхности. Следовательно, на поверхности обнаруживается высокореактивная вакантная орбиталь, которая вступает в реакцию с заряженной частью полимера образуя хелат (пики поглощения  $1400-1600\text{ см}^{-1}$ ). Полученное соединение может быть причиной образования прочной пленки переноса (рисунок 3.22).

---

<sup>194</sup> Петрова, П. Н. Исследование влияния технологий получения на свойства и структуру композитов на основе ПТФЭ / П. Н. Петрова, М. А. Маркова, А. Л. Федоров // Природные ресурсы Арктики и Субарктики. – 2024. – Т. 29, № 1. – С. 162-171.

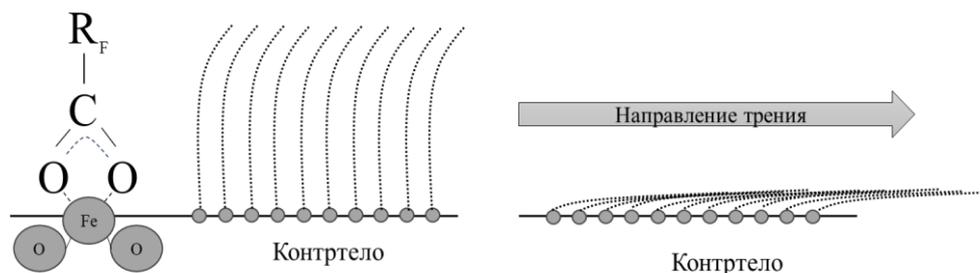


Рисунок 3.22 – Предполагаемая модель образования пленки переноса на поверхности стального контртела

Таким образом, установлено, что в процессе фрикционного взаимодействия между ПТФЭ и поверхностью контртела, обусловленного присутствием  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , вероятно, протекают трибохимические взаимодействия. При этом, движущей силой этого процесса является не только каталитический эффект поверхности  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , но и принудительный контакт между поверхностями ПТФЭ и  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  в процессе трения.

Установлено, что интенсивность пиков, появляющихся на поверхности образцов после трения, снижается при повышении концентрации УВИС-АК-П в полимерной матрице и использовании технологии совместной механоактивации. У композитов, характеризующихся высокой износостойкостью, а именно, с содержанием УВИС-АК-П в количестве 5 мас. %, зарегистрировано самое небольшое изменение ИК-спектров до и после трения. Это связано с тем, что использование технологии совместной механоактивации при получении ПКМ с УВИС-АК-П приводит к повышению трибоустойчивости композитов к окислительным процессам в процессе трения, что и приводит к существенному повышению износостойкости. Снижение интенсивности пиков ( $3400 - 3000 \text{ см}^{-1}$ ,  $1660-1640 \text{ см}^{-1}$  и  $1427-1430 \text{ см}^{-1}$ ), появляющихся после трения, при повышении концентрации УВИС-АК-П в полимерной матрице можно объяснить также следующим образом. Как было показано на микрофотографиях поверхности до и после трения (рисунки 3.15 и 3.17) при увеличении количества УВ повышается количество регистрируемых частиц наполнителя на поверхности, что приводит к снижению износа ПКМ, прежде всего, за счет выступающих на поверхности

частиц волокон. Использование технологии совместной механоактивации повышает адгезионное взаимодействие наполнителя с полимерной матрицей, что, в свою очередь, не дает частицам УВ оторваться от матрицы, и уходить из зоны трения. Все это в комплексе ингибирует процесс вовлечения полимерного связующего в химические реакции в зоне контакта ПТФЭ – стальное контртело с образованием перфторированных карбоксилатов (хелатов).

### **Выводы по третьей главе**

В результате проведенных исследований показана эффективность использования в качестве наполнителя ПТФЭ активированного углеродного волокнистого материала производства ООО НПЦ «УВИКОМ» (Россия) марки УВИС-АК-П для получения композитов триботехнического назначения.

Разработаны технологические способы введения УВИС-АК-П в полимерную матрицу, обеспечивающие улучшение физико-механических и триботехнических характеристик ПКМ. Установлено, что введение в ПТФЭ наполнителя до 5 мас.% с использованием технологического приема механоактивации предварительно подготовленного концентрата при скорости вращения барабанов 400 об/мин, приводит к повышению деформационно-прочностных показателей и износостойкости. Так, относительное удлинение, модуль упругости и прочность при сжатии увеличивается на 9, 16 и 30% соответственно, а износостойкость - в 2020 раз по сравнению с исходным ПТФЭ. Это связано с формированием структуры с повышенной сопротивляемостью материала к воздействию внешней нагрузки.

Установлено, что сопротивляемость к деформациям при статической нагрузке в течение длительного времени у композитов с содержанием 5 мас.% УВ, полученных с использованием способа смешения полимера с наполнителем с последующей совместной механоактивацией компонентов, повышается в 1,7- 2 раза по сравнению с исходным полимером.

Установлены закономерности влияния состава и технологии получения ПКМ на последовательность процессов разрушения ПКМ при трении, определяющих скорость изнашивания полимерных композитов с дискретными волокнами. При содержании в ПТФЭ УВ в диапазоне 1-3 мас.%, в первую очередь, изнашивается мягкая полимерная составляющая, при повышении содержания УВ до 5-10 мас.% жесткие частицы наполнителя, выступая на поверхностях трения, локализуют сдвиговые деформации и воспринимают часть нагрузки на себя, что приводит к значительному повышению износостойкости ПКМ. При этом, использование разработанных технологий совмещения и активации компонентов способствует упрочнению поверхностного слоя за счет интенсификации адгезионного взаимодействия ПТФЭ-УВ, что повышает устойчивость волокна на полимерном основании и значительно замедляет процесс вовлечения полимерного связующего в процесс трения.

## ГЛАВА 4. РАЗРАБОТКА КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПТФЭ И УГЛЕРОДНОГО МАТЕРИАЛА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ВАЛЬЦЕВАНИЯ

В данной главе работы представлены результаты исследования по влиянию способа активации компонентов путем вальцевания порошковой смеси на физико-механические и триботехнические показатели ПКМ, а также на процессы их структурообразования по сравнению с рассмотренными технологиями, представленными в гл.3.

### 4.1 Свойства ПТФЭ, модифицированного УВ, полученного с использованием механоактивации порошковой композиции на вальцах

Исследованиями, приведенными в предыдущей главе (3 гл.), показано, что использование технологии совместной механической активации концентрата ПТФЭ-УВ при скорости вращения барабанов планетарной мельницы 400 об/мин в течение 2 минут приводит к повышению деформационно-прочностных и триботехнических характеристик ПКМ при содержании УВ до 5 мас.%. Однако, использование этого технологического приема при повышении содержания УВ с 5 до 10 мас.% приводит к снижению деформационно-прочностных показателей и износостойкости ПКМ (см. ниже в таблице 4.1). Это может быть связано с образованием дефектной структуры вследствие повышения пористости полученных материалов при введении в объем полимера наполнителя свыше 5 мас.%.

Важным показателем считается способность частиц наполнителя (порошкообразных и волокнистых) упаковываться в заданном объеме, которая выражается в виде коэффициента максимального заполнения объема полимера наполнителем ( $\gamma_{max}$ ). Этот коэффициент показывает критически возможное содержание наполнителя в ПКМ и сильно влияет на их свойства. Установлено, что для УВ марки УВИС-АК-П  $\gamma_{max}$  соответствует 0,09 об. % или 7 мас. % УВИС-АК-П в объеме ПТФЭ. Известно [197], что, когда

содержание наполнителя приближается к такому количеству, в композите начинает наблюдаться так называемая «обратимость» упрочняющего действия наполнителей. Этим и объясняется снижение разрывной прочности композита при превышении концентрации УВ свыше 5 мас.%. Существенное снижение деформационно-прочностных показателей ПКМ также может быть связано рядом других причин. Например, введение твердых частиц в полимеры приводит к снижению способности полимеров к изменению конформации макромолекул и, соответственно, к перемещению их относительно друг о друга. В результате чего, при деформировании композита возникают внутренние перенапряжения. Это вызывает снижение прочности композита, степень которого повышается при повышении содержания наполнителя [197].

В связи с этим, разработана технология, ориентированная на получение более плотной упаковки материала, основанная на комбинации технологии поэтапного смешения компонентов с активацией порошковой смеси путем вальцевания с зазором между валками менее 1 мм. При этом композиция в виде порошка силами трения о поверхность валков, вращающихся навстречу один другому, увлекается в зазор между ними и спрессовывается в пластину, затем она подвергается размолу и далее получают образцы для испытаний согласно представленной схеме (рисунок 4.1).

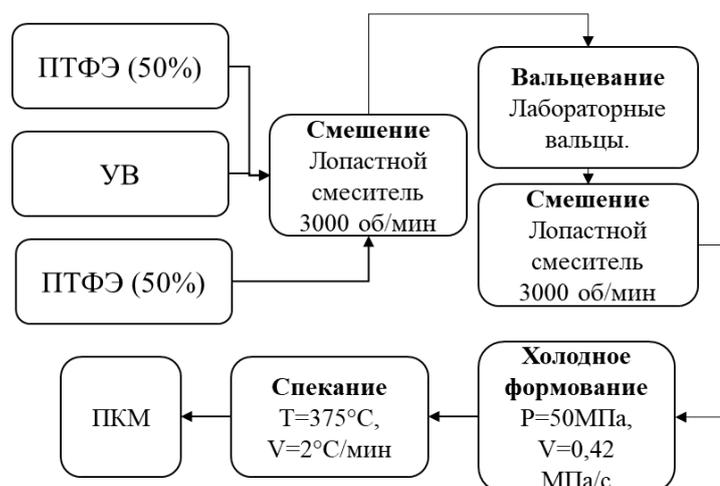


Рисунок 4.1 – Схема способа получения ПКМ №4

Так как композит с содержанием УВ в количестве 5 мас.%, полученный с использованием технологии совместной механической активации, имеет наилучшие показатели, то для сравнения композиты получали по приведенной выше технологии (рисунок 4.1) с содержанием УВ 5-10 мас.%.

Результаты исследований физико-механических характеристик ПТФЭ и композитов на его основе в зависимости от способа введения УВ в полимерную матрицу приведены в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Зависимость физико-механических характеристик от способа введения и содержания УВ в ПКМ

Состав	Способ получения ПКМ	$\sigma_p$ , МПа	$\varepsilon_p$ , %	$E$ , МПа	$\sigma_{сж}$ , МПа	
					10%	25%
ПТФЭ	-	20	304	469	14	23
ПТФЭ+5 мас.% УВИС-АК-П	Способ №2	13	117	507	16	26
ПТФЭ+5 мас.% УВИС-АК-П	Способ №3	20	354	514	20	31
ПТФЭ+5 мас.% УВИС-АК-П	Способ №4	17	192	489	21	35
ПТФЭ+7 мас.% УВИС-АК-П	Способ №3	12	113	378	14	25
ПТФЭ+7 мас.% УВИС-АК-П	Способ №4	13	113	582	17	29
ПТФЭ+10 мас.% УВИС-АК-П	Способ №3	8	34	273	12	22
ПТФЭ+10 мас.% УВИС-АК-П	Способ №4	12	55	531	14	26

Примечание:  $\sigma_p$ -предел прочности при растяжении;  $\varepsilon_p$  - относительное удлинение при разрыве;  $E$ -модуль упругости при разрыве;  $\sigma_{сж}$ - прочности при сжатии.

Как видно из таблицы 4.1, при повышении содержания УВ в полимере происходит существенное снижение деформационно-прочностных характеристик ПКМ независимо от технологического приема их получения. Это связано с тем, что при использовании активационных технологий полимера с наполнителем большая часть макромолекулы адсорбируется на твердой поверхности и оказывается неподвижной. Эта неподвижность передается на некоторое расстояние по длине макромолекулы, уменьшая ее гибкость, что повышает сопротивление деформированию ПКМ.

Однако, при использовании технологии вальцевания удается повысить модуль упругости на 40 % и прочности при сжатии на 38 % по сравнению с композитами, полученными с использованием технологии совместной

механической активации компонентов. Это свидетельствует о повышении жесткости материала, что благоприятно влияет на их триботехнические свойства. Полученные результаты опубликованы автором<sup>194</sup> в работе [194].

Результаты исследования триботехнических характеристик ПТФЭ и композитов в зависимости от технологии получения приведены на рисунке 4.2.

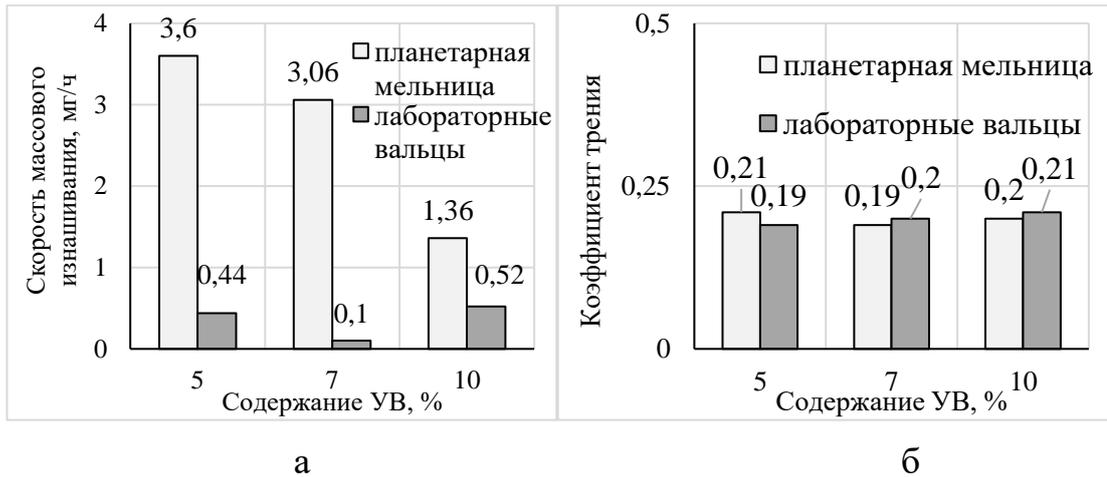


Рисунок 4.2 – Зависимость скорости массового изнашивания (а) и коэффициента трения (б) ПКМ от способа введения и содержания УВ в ПКМ (Условия: машина трения ИИ-5018,  $v = 0,2$  м/с,  $F = 160$  Н, схема трения «палец-торец диск»)

Из рисунка 4.2 видно, что при использовании технологии вальцевания (способ №4) износостойкость композитов повышается до 36 раз по сравнению с композитами, полученными с использованием технологии совместной механоактивации концентрата в планетарной мельнице (способ №3). Это может быть обусловлено тем, что вальцевание приводит к снижению пористости композитов, что дает положительный эффект в повышении их прочности и износостойкости. Предполагается, что механическое воздействие поверхности металлических валков на порошковую композицию вызывает дополнительную активацию поверхности волокон и полимера, что внесет

<sup>194</sup> Петрова, П. Н. Исследование влияния технологий получения на свойства и структуру композитов на основе ПТФЭ / П. Н. Петрова, М. А. Маркова, А. Л. Федоров // Природные ресурсы Арктики и Субарктики. – 2024. – Т. 29, № 1. – С. 162-171.

вклад в повышении адгезионного взаимодействия полимера с наполнителем и снижению пустот на границе раздела фаз полимер - УВ. Для проверки этого предположения проведены исследования плотности и пористости ПКМ в зависимости от технологии их получения (таблица 4.2). Видно, что использование технологического приема активации путем вальцевания порошковой смеси приводит к снижению пористости ПКМ до 18 % по сравнению с композитами, полученными с использованием совместной механоактивации компонентов

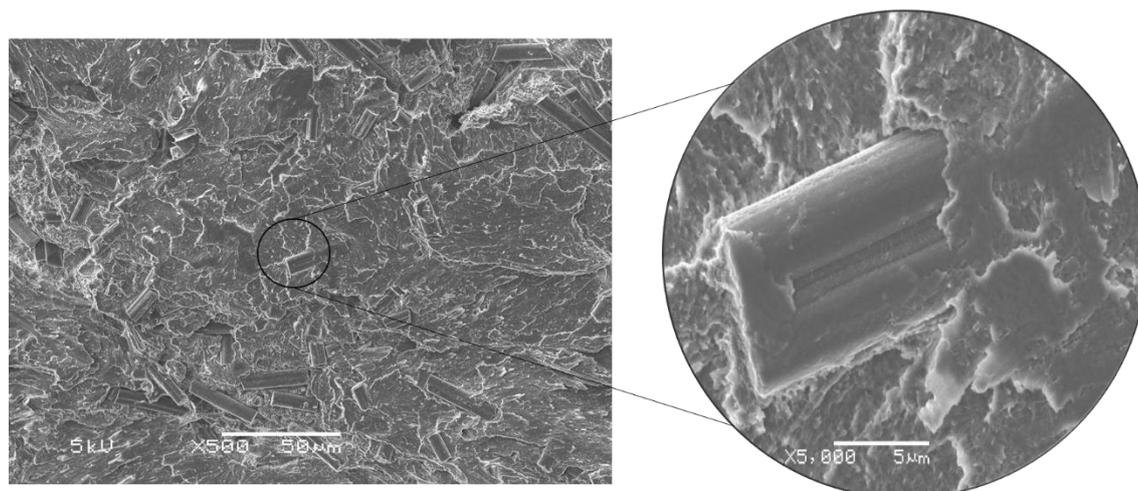
Таблица 4.2 – Зависимость плотности и пористости композитов от способа введения и содержания УВ в ПКМ

Состав	Способ получения ПКМ	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Пористость, %
ПТФЭ	-	2,17	8,10
ПТФЭ+5 мас.% УВИС-АК-П	Способ №2	2,02	14,4
ПТФЭ+5 мас.% УВИС-АК-П	Способ №3	2,03	13,8
ПТФЭ+5 мас.% УВИС-АК-П	Способ №4	2,06	12,5
ПТФЭ+7 мас.% УВИС-АК-П	Способ №3	1,92	18,4
ПТФЭ+7 мас.% УВИС-АК-П	Способ №4	2,00	15,9
ПТФЭ+10 мас.% УВИС-АК-П	Способ №3	1,93	18,2
ПТФЭ+10 мас.% УВИС-АК-П	Способ №4	2,00	15,4

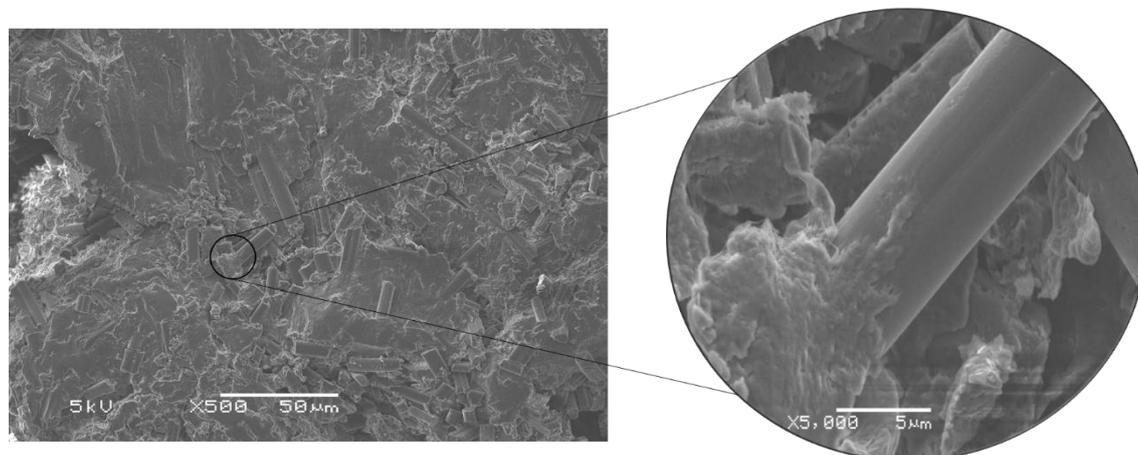
Таким образом, на основании проведенных исследований показано, что применение технологии активации в виде вальцевания компонентов способствует повышению прочности при сжатии и износостойкости композитов.

#### 4.2 Исследование влияния вальцевания порошковой композиции на структуру ПКМ

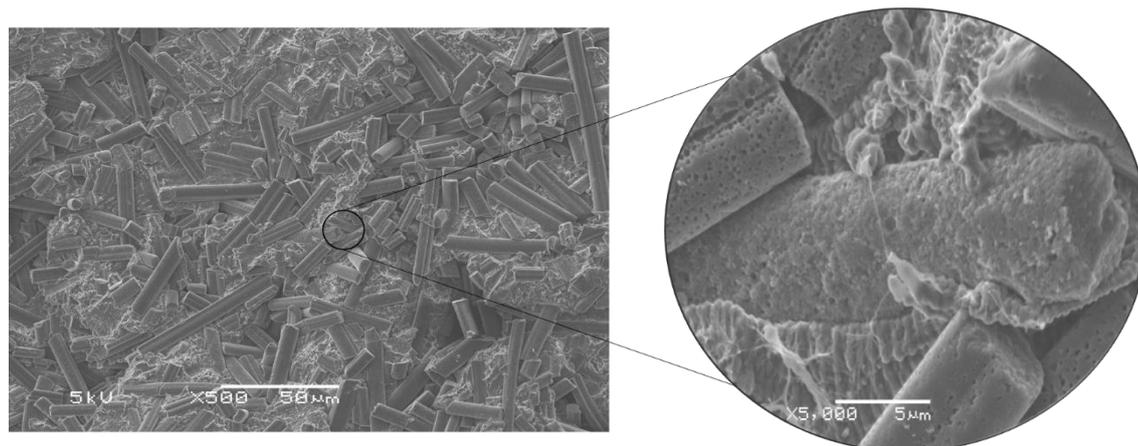
Как известно, введение наполнителей оказывает влияние на процессы структурообразования полимера и, соответственно, на физико-механические свойства. Это связано с возникновением межфазных слоев с измененными характеристиками. На рисунке 4.3 приведены микрофотографии надмолекулярных структур ПКМ, полученных с использованием приема активации компонентов путем вальцевания, в зависимости от содержания УВ.



а



б



в

Рисунок 4.3 – Микрофотографии надмолекулярной структуры ПКМ, полученные с использованием активации компонентов путем вальцевания: а – ПТФЭ+5 мас. % УВ; б – ПТФЭ+7 мас. % УВ; в – ПТФЭ+10 мас. % УВ.

Как правило, при получении образцов для исследований надмолекулярной структуры методом хрупкого разрушения при температуре жидкого азота, хрупкая трещина распространяется по границам образования структурных элементов. На микрофотографиях обнаружены сферолитоподобные образования с размерами от 10 до 100 мкм. Следует отметить, что характер разрушения композитов различается в зависимости от технологических приемов их получения. На поверхности скола ПКМ (глава 3, рисунок 3.14), полученного с использованием технологического приема №3, регистрируется большее количество УВ, по сравнению с ПКМ, полученного с применением активации путем вальцевания (способ №4) (рисунок 4.3, а, б). Таким образом, можно утверждать, что при использовании технологии вальцевания разрушение ПКМ с содержанием УВ в количестве 5 и 7 мас. % идет не только по межфазным границам полимер-наполнитель, но и вблизи частицы наполнителя по полимерной матрице. Это указывает на более плотное и прочное сцепление компонентов в композите. Видно, что полимер частично обволакивает волокна и адсорбируется на их поверхности, что приводит к формированию менее дефектной структуры без видимых пустот на границе «полимер-УВ». Как известно [8, 9, 10] при достижении достаточного уровня адгезионного взаимодействия между полимером и наполнителем создаются оптимальные условия для активного влияния наполнителя на полимерную матрицу, что способствует формированию более упорядоченной структуры, что также отражено в ранее опубликованной работе автора<sup>194</sup> [194].

При увеличении содержания УВ в полимере до 10 мас. % (рисунок 4.3, в) дефектность структуры повышается за счет роста свободной поверхности, занятой только частицами УВ без полимера. Заметно, что поверхность волокна также становится дефектной. Можно предположить, что преждевременное разрушение при испытаниях на ползучесть (при напряжении до 7,5 МПа) (см.

---

<sup>194</sup> Петрова, П. Н. Исследование влияния технологий получения на свойства и структуру композитов на основе ПТФЭ / П. Н. Петрова, М. А. Маркова, А. Л. Федоров // Природные ресурсы Арктики и Субарктики. – 2024. – Т. 29, № 1. – С. 162-171.

ниже на рисунках 4.4 и 4.5) связано со снижением прочности самого УВ. При этом межфазные границы «полимер–дефектное волокно» и агломераты из УВ выступают в роли концентраторов напряжений при деформации материала.

Таким образом, установлено, что комбинация технологии поэтапного смешения компонентов (способ №3) с активацией порошковой смеси путем вальцевания с зазором между валками менее 1 мм, способствует реализации условий для проявления структурной активности дискретных частиц УВ и формированию структуры с большей степенью упорядоченности в виде плотноупакованных сферолитоподобных образований с центрами кристаллизации на поверхности частиц УВ за счет интенсификации адгезионного взаимодействия на границе раздела фаз полимер-наполнитель.

#### **4.3 Изучение влияния способа получения ПКМ на основе ПТФЭ и углеродных волокон на ползучесть**

Во многих работах [81, 84, 85, 145, 161] приведены результаты исследований таких параметров ПКМ как прочность при растяжении или прочность при сжатии при кратковременных воздействиях динамической нагрузки, а исследований влияния способов получения ПКМ на свойства при длительной статической нагрузке, то есть на ползучесть, не так много, хотя данный параметр крайне важен для определения работоспособности материалов на основе ПТФЭ при эксплуатации под воздействием механических нагрузок.

По этой причине проведены исследования влияния технологических приемов получения композитов на изменение их ползучести при напряжении 1-7,5 МПа. В качестве объектов исследования выбраны следующие материалы:

1. Исходный ПТФЭ.
2. ПКМ состава ПТФЭ + 5 мас.% УВИС-АК-П, полученный с использованием технологии введения наполнителя через концентрат, где

концентрат подвергается механической активации в планетарной мельнице при скорости вращения барабанов 400 об/мин в течение 2 минут (способ №3).

3. ПКМ состава ПТФЭ + 5-10 мас.% УВИС-АК-П, полученный комбинацией технологии поэтапного смешения компонентов с активацией порошковой смеси путем вальцевания (способ №4).

На рисунках 4.4 и 4.5 приведены результаты испытаний ПКМ на ползучесть в виде кривых зависимостей «относительное удлинение – время» при напряжениях 5 и 7,5 МПа. Установлено, что при значении напряжения 5 МПа ползучесть композитов, полученных с использованием способа №4, снижается в 3,9 раз и 2,3 раза по сравнению с аналогичными показателями исходного полимера и композита, полученного с использованием способа №3.

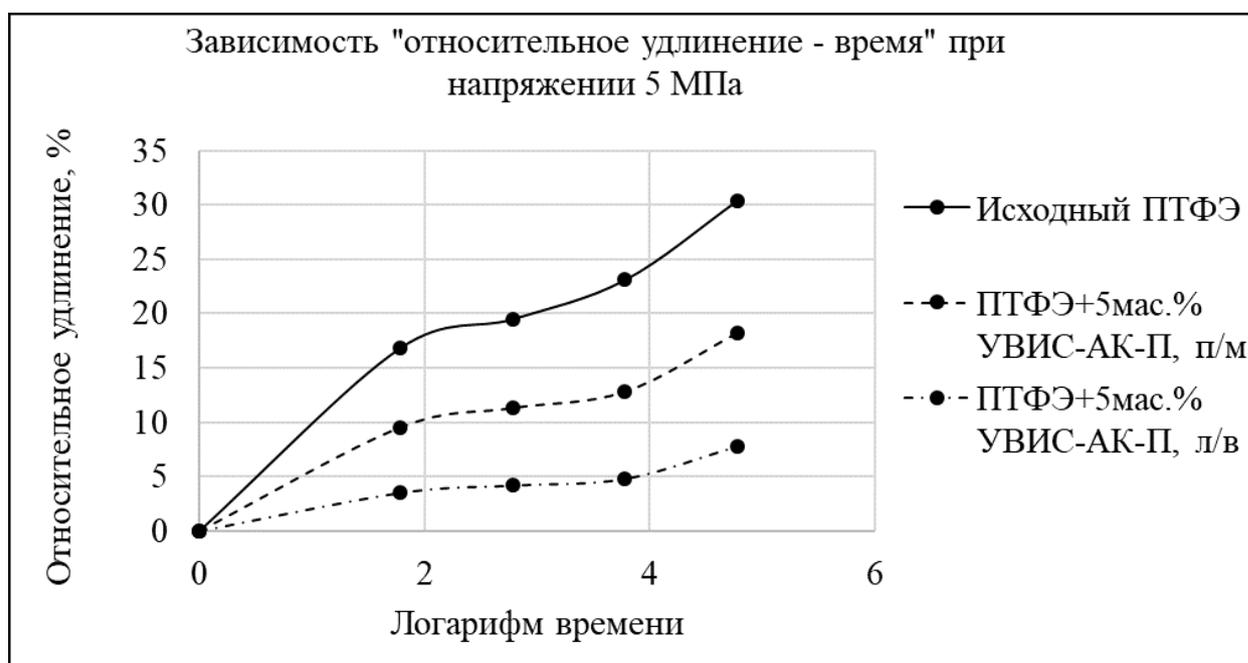


Рисунок 4.4 – Кривые зависимости «относительное удлинение – время» при напряжении 5 МПа: 1 – исходный ПТФЭ; 2 – ПТФЭ+5 мас. % УВИС-АК-П (способ №3); 3 – ПТФЭ+5 мас. % УВИС-АК-П (способ №4)

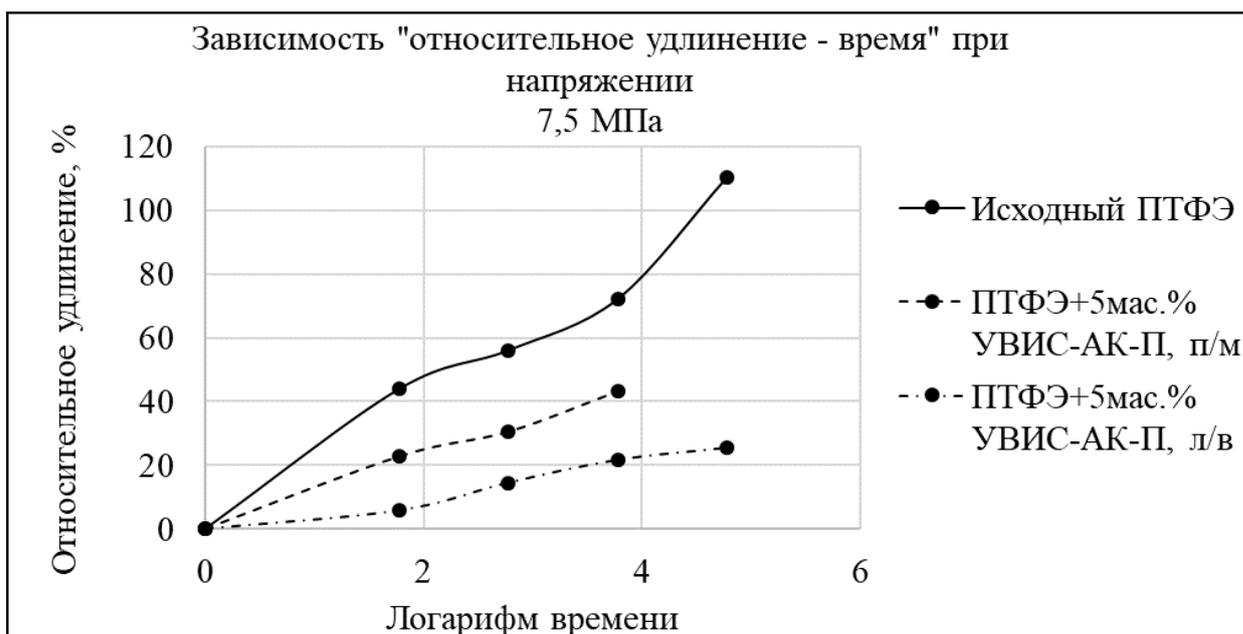


Рисунок 4.5 – Кривые зависимости «относительное удлинение – время» при напряжении 7,5 МПа: 1 – исходный ПТФЭ; 2 – ПТФЭ+5 мас.% УВИС-АК-П (способ №3); 3 – ПТФЭ+5 мас.% УВИС-АК-П (способ №4)

Следует отметить, что композит, полученный с использованием технологического приема механоактивации концентрата (способ №3), не выдержал напряжение 7,5 МПа и разрушился раньше установленного времени. В то же время, ползучесть композитов, полученных с использованием технологического приема активации путем вальцевания (способ №4), снизилась в 4,3 раза по сравнению с исходным полимером при том же напряжении. Таким образом, установлено, что композит, полученный активацией порошковой композиции путем вальцевания, обладает повышенной сопротивляемостью к ползучести и износостойкостью.

Далее были проведены ускоренные испытания (в течение 24 часов) на сопротивляемость ПКМ, полученных активацией путем вальцевания, к деформациям ползучести при значениях напряжения 1, 3, 5 и 7,5 МПа в зависимости от содержания УВ в полимере, которые представлены на рисунках 4.6 и 4.7.

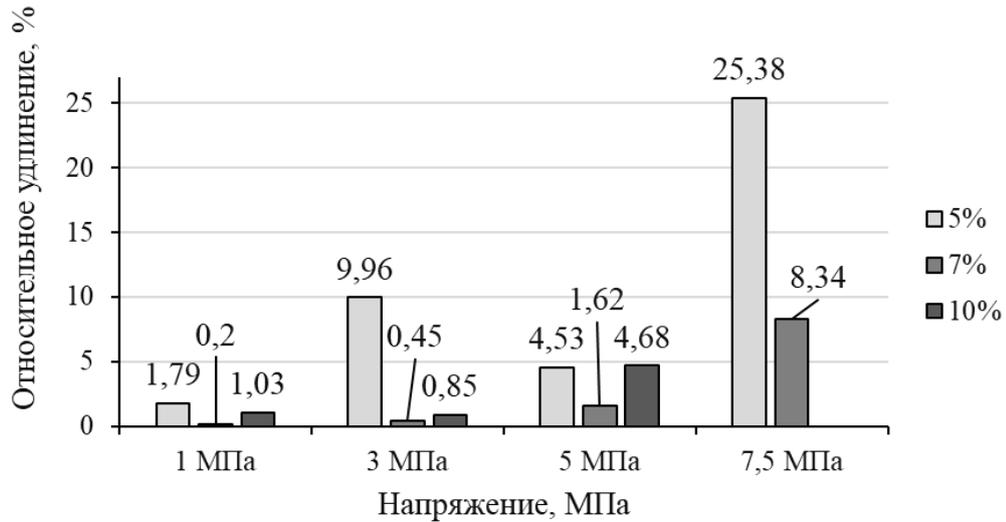


Рисунок 4.6 – Зависимость относительного удлинения ПКМ от напряжения и содержания УВ в композитах, полученных способом №4

Из рисунка 4.6 видно, что при увеличении содержания УВ в полимерной матрице до 7 мас. % сопротивление к ползучести повышается до 22 раз, при этом наилучшие результаты наблюдаются при напряжении 3 МПа по сравнению с композитом, содержащим 5 мас. % УВ.

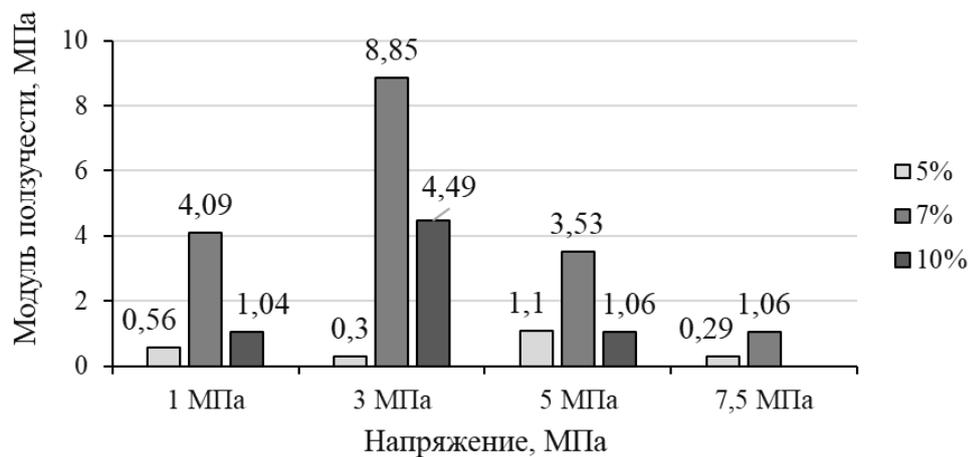


Рисунок 4.7 – Зависимость модуля ползучести ПКМ от напряжения и содержания УВ в композитах, полученных способом №4

Из рисунка 4.7 видно, что увеличение содержания УВ в полимерной матрице до 7 мас.% приводит к повышению модуля ползучести до 30 раз, при

этом максимальные изменения также наблюдаются при напряжении 3 МПа по сравнению с композитом, содержащего 5 мас.% УВ.

На основании полученных данных можно сказать следующее: использование технологического приема активации порошковой смеси путем вальцевания за счет дополнительной активации поверхности волокон и полимера вследствие механического воздействия силами трения о поверхность валков, вращающихся навстречу друг к другу, приводит к существенному повышению износостойкости и сопротивляемости ПКМ к деформациям ползучести.

#### **4.4 Исследование изменение триботехнических характеристик ПКМ при повышении нагрузочно-скоростных параметров трения**

Полимерные материалы, в отличие от металлических, обладают низкой теплопроводностью, что приводит к накоплению тепла в поверхностных слоях и ухудшению прочностных свойств, а также к повышенному износу. Если используется полимерная матрица с низкой теплостойкостью, то это может привести к расплавлению или необратимой деформации материала под нагрузкой. В таких случаях армирование полимера наполнителем с высокой теплоемкостью и теплопроводностью оказывается весьма эффективным. УВ, наряду с алюминием, демонстрируют повышенную в 2–3 раза теплоемкость по сравнению с традиционными наполнителями. Частицы наполнителя с высокой теплоемкостью действуют как резервуары для избыточного тепла, поступающего в трибосистему. Этот подход, основанный на управлении тепловыми потоками от внешнего трения, способствует повышению несущей способности наполненного полимера по сравнению с ненаполненным полимером.

В связи с этим, для определения области работоспособности полимерных композитов в реальных узлах трения машин и механизмов целесообразно проводить исследования разрабатываемых материалов при изменении параметров трения, таких как скорость, нагрузка и температура

испытаний. Проведены триботехнические испытания полимерных композитов с содержанием УВ 5-10 мас.%, полученных с использованием технологических приемов активации полимерного концентрата и путем вальцевания (способ №4), при изменении нагрузочно-скоростных параметров трения.

Триботехнические показатели (коэффициент трения, скорость массового изнашивания, средняя поверхностная температура в зоне трения) определяли на машине трения ИИ-5018. Испытания композитов проводились при нагрузке 160 - 550 Н при скорости скольжения вала 0,2 м/с. Время испытания – 3 часа. Схема трения “палец-торец диска” (глава 2, рисунок 2.6, а).

Известно, что перенос ПТФЭ при трении обычно происходит в виде ламелей. Формирование переносимого слоя начинается с прочного закрепления изнашиваемой частицы полимера на сопрягаемой поверхности. Далее происходит вытягивание молекулярной цепи из кристаллических областей, сопровождающееся ориентацией и агрегацией молекул в ламели. Этот процесс может значительно активироваться под воздействием тепла, что способствует улучшению характеристик сцепления и формирования пленки переноса. В работе авторов [198] установлено, что стабильное значение коэффициента трения достигается в диапазоне температур 130-150 °С в зоне контакта трения пары ПТФЭ-сталь. Если эти значения температур не достигаются, например, при недостаточных нагрузках и скоростях, то работа фрикционного узла происходит в неоптимальном режиме. При трении композита, наполненного алюминием, который характеризуется повышенной теплоемкостью, в случае идеального отвода тепла температура в зоне контакта достигает 44–45 °С, коэффициент трения составляет  $f = 0,25$  (при нагрузке 400 Н и скорости 0,5 м/с). В случае затрудненного отвода тепла температура в зоне контакта повышается до 85–87 °С, при этом коэффициент трения стабилизируется на уровне  $f = 0,18$  [198].

Таким образом, авторы указанной выше работы утверждают, что эффективное самосмазывание достигается только в определенном диапазоне температур. В этом диапазоне переносимый слой, вероятно, обладает оптимальным соотношением несущей способности и технологических характеристик, что позволяет минимизировать трение и износ в фрикционных узлах.

Как показано на рисунке 4.8, при трении композита ПТФЭ с 7 мас. % УВ, полученного путем активации компонентов через вальцевание (способ №4), температура в контактной зоне практически остается неизменной при увеличении нагрузки с 160 до 550 Н.

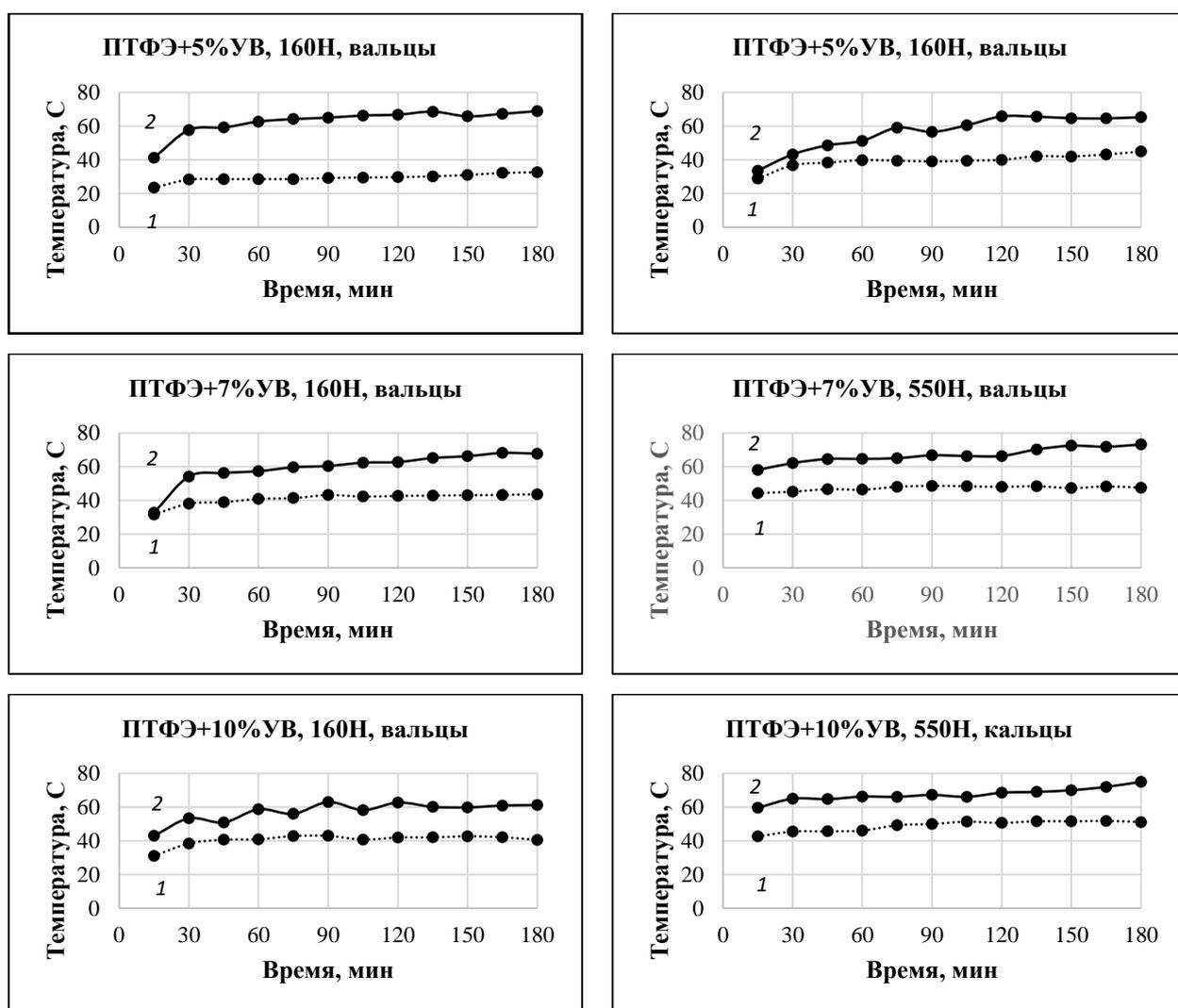


Рисунок 4.8 – Зависимость средней поверхностной температуры от времени испытания и скорости скольжения в процессе трения: 1 – 0,2 м/с; 2 – 0,5 м/с

При нагрузке 550 Н и скорости скольжения контртела 0,5 м/с температура в зоне трения составляет 73 °С, что свидетельствует о том, что при такой концентрации частицы УВ способствуют эффективному отводу тепла из зоны трения, хотя и не обеспечивают идеальный отвод тепла. Однако, в случае композита с 10 мас. % УВ наблюдается повышение температуры на 10 °С при увеличении нагрузки, что и приводит к увеличению скорости массового изнашивания, что также отражено в работе автора<sup>199</sup> [199].

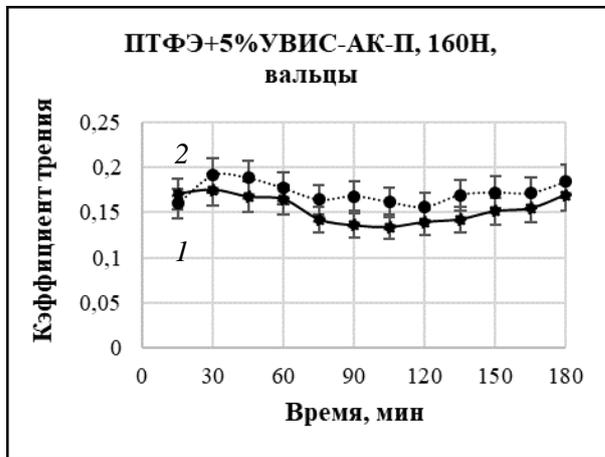
Антифрикционность материала оценивается коэффициентом трения ( $f$ ). Поэтому, в числе выходных параметров в процессе трения ПКМ обязательно учитывается  $f$ . В работе были проведены исследования для выявления зависимости  $f$  от нагрузки и скорости скольжения (рисунок 4.9).

Установлено, что увеличение коэффициента трения  $f$  при возрастании скорости скольжения может происходить независимо от значений нагрузки, приложенной к образцу во время трения. При небольших нагрузках сначала наблюдается повышение значений  $f$  для образцов (рисунок 4.9, а, б), которое связано с силой трения покоя [90]. Уменьшение силы трения приводит к снижению и стабилизации коэффициента трения, что связано с образованием пленки переноса в результате выхода частиц износа на поверхность контртела. Однако, при высоких нагрузках характерный начальный максимум не наблюдается (рисунок 4.9, в, г), и  $f$  снижается в течение 30 мин после начала испытаний. Это, вероятно, объясняется тем, что при ужесточении условий нагружения вследствие повышения фрикционного нагрева в зоне контакта сопрягаемых деталей, трибопроцесс происходит в условиях саморегуляции. Таким образом, можно предположить, что при увеличении скорости скольжения с 0,2 до 0,5 м/с при нагрузке 550 Н происходит переход от упругого контакта взаимодействующих элементов поверхностей металлополимерной трибосистемы в пластический. Этот

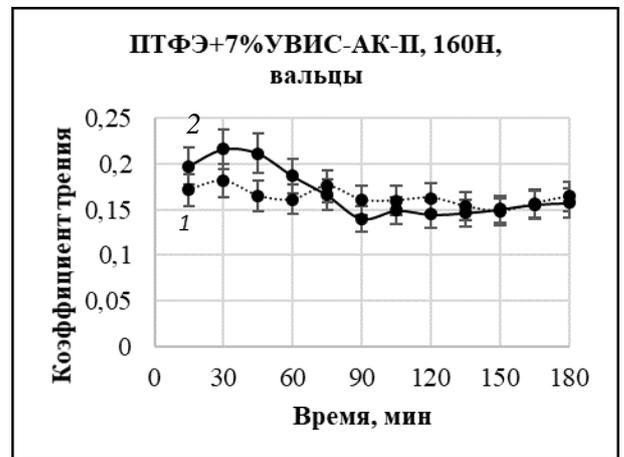
---

<sup>199</sup> Маркова, М. А. Исследование влияния режимов трения на триботехнические свойства композитов на основе ПТФЭ и углеродных волокон / М. А. Маркова, П. Н. Петрова, А. Л. Федоров // Нефтегазовое дело. – 2020. – Т. 18, № 4. – С. 92-101.

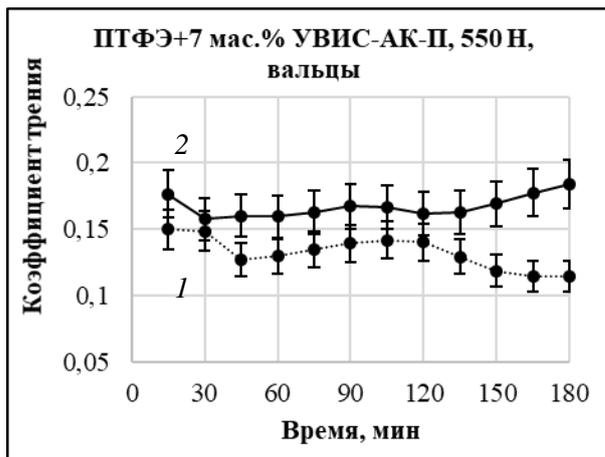
переход может существенно влиять на поведение металлополимерной трибосистемы, что важно учитывать при проектировании и использовании таких материалов.



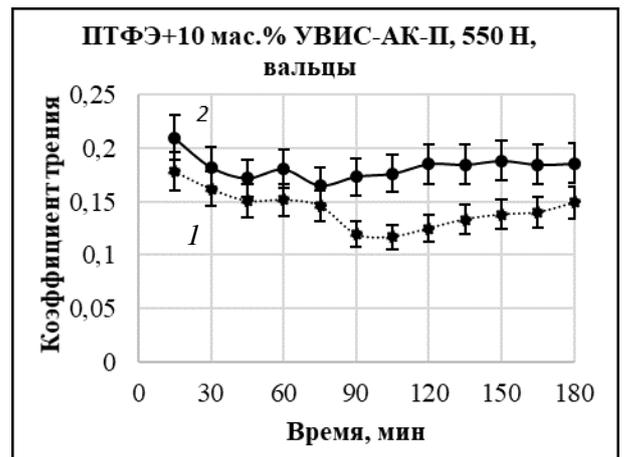
а



б



в



г

Рисунок 4.9 – Зависимость коэффициента трения ПКМ от скорости скольжения и времени испытания: 1) 0,2 м/с; 2) 0,5 м/с

Далее рассмотрено влияние нагрузочно-скоростных параметров трения на машине трения ИИ-5018, проведенной по схеме трения “диск-диск” (рисунок 4.10), на следующие триботехнические показатели ПКМ: коэффициент трения, скорость массового изнашивания, температуру в зоне контакта и площадь трения.

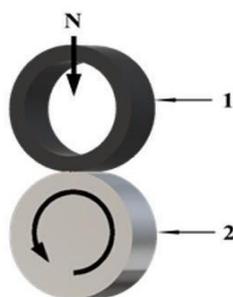


Рисунок 4.10 – Схема трения «Диск-диск»: 1 – образец для испытания;  
2 – стальное контртело.

Результаты триботехнических испытаний ПТФЭ и композитов на его основе с 5 мас. % УВИС-АК-П представлены в таблице 4.3. ПКМ на основе ПТФЭ и 5 мас. % УВИС-АК-П, полученный способом №3 выбран для испытаний, исходя из ранее выполненных работ, как самый износостойкий материал состава ПТФЭ-УВИС-АК-П при содержании УВ в композите от 1 до 10 мас. % (глава 3).

Как видно из таблицы 4.3, при повышении нагрузки, оказываемой на образец, коэффициент трения  $f$  ПТФЭ практически не изменяется, хотя скорость массового изнашивания при этом увеличивается значительно, что скорей всего связано, с осуществлением режима самосмазывания, указанного в работах [4, 5, 6]. При увеличении нагрузки было зарегистрировано некоторое повышение температуры в зоне трения на 10 °С. Для исходного ПТФЭ максимальная нагрузка, которую он может выдерживать при трении, составляла 450 Н, поскольку при этой нагрузке начинается его значительное изнашивание и повышение деформации с изменением размеров образца. При увеличении нагрузки, приложенной к образцу ПТФЭ в процессе трения, от 260 до 450 Н наблюдается рост скорости массового изнашивания. В частности, при нагрузке 300 Н скорость изнашивания возрастает на 30 %, при 350 Н — на 56 %, при 400 Н - удваивается, а при 450 Н - увеличивается в 3,16 раз по сравнению с исходным значением для ПТФЭ при нагрузке 260 Н. Изнашивание ПТФЭ идет с образованием глубокой канавки на поверхности образца (рисунок 4.11), по которым с использованием программы для анализа

и обработки изображений ImageJ рассчитаны площадь истертой части (таблица 4.3).

Таблица 4.3 – Зависимость триботехнических характеристик исходного ПТФЭ и ПКМ от нагрузки при трении

Образец	P, Н	I, мг/ч	$f$	T, °C (min – max)	S, мм <sup>2</sup>
ПТФЭ	260	170,8	0,16	28,3-39,7	74,6
	300	221,9	0,16	27,7-38,2	81,9
	350	266,2	0,17	27,1-40,5	84,7
	400	368,1	0,17	29,0-45,7	100,7
	450	540,3	0,17	28,1-48,4	130,9
ПТФЭ+5 мас.% УВИС-АК-П	260	3,6	0,21	28,5-37,7	48,9
	300	3,7	0,13	34,3-40,8	50,8
	350	5,7	0,16	31,8-40,5	56,3
	400	7,13	0,19	29,0-42,7	64,6
	450	3,7	0,11	33,5-45,4	56,1
	500	6,3	0,13	31,3-44,8	77,4
	550	5,2	0,14	29,7-49,5	70,4

Примечание: P - нагрузка при трении, Н; I - скорость массового изнашивания, мг/ч;  $f$  - коэффициент трения; T - температура в зоне контакта, °C.

Нагрузка при трении, Н				
260 Н	300 Н	350 Н	400 Н	450 Н
				
74,6	81,9	84,7	100,7	130,9
Площадь дорожки трения, мм <sup>2</sup>				

Рисунок 4.11 – Фотографии изношенных образцов ПТФЭ в зависимости от нагрузки трения с численными значениями площади дорожки трения

Из таблицы 4.3 видно, что у ПКМ при нагрузке 260 Н максимальное значение  $f$  соответствует 0,21. Это, вероятно, связано с увеличением относительного вклада адгезионной составляющей коэффициента трения  $f$  при

низких нагрузках. При повышении нагрузки до 300 Н адгезионная составляющая  $f$  начинает уменьшаться, что, в свою очередь, отражается на снижении коэффициента трения ПКМ. В процессе изнашивания при нагрузке 450 Н адгезионная составляющая  $f$  достигает минимума. Это явление можно объяснить переходом от упругого контакта элементов трибосистемы к пластическому, что также подчеркивается в работах [1, 6, 197] (рисунок 4.12).

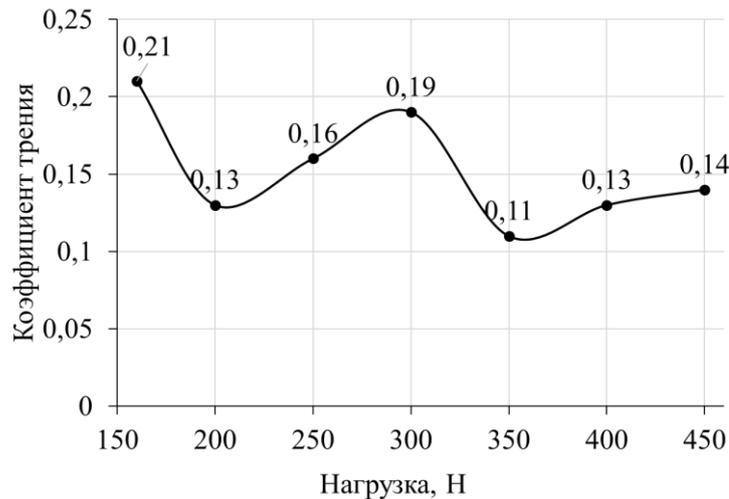


Рисунок 4.12 – Зависимость коэффициента трения ПКМ от нагрузки

Известно [65, 200], что полимеры, являющиеся вязкоупругими материалами, чувствительны к фрикционному нагреву. В ходе проведенных исследований установлено, что увеличение скорости скольжения приводит к росту коэффициента трения (рисунок 4.9 в, г), что, в свою очередь, вызывает повышение фрикционной температуры, примерно на 10 °С. Это повышение температуры способствует интенсификации процессов изнашивания композитов, так как тепловыделение при трении обусловлено деформацией материала в контактных областях.

Кроме того, увеличение коэффициента трения связано с деформацией ползучести ПКМ под нагрузкой. Это ведет к росту площади фактического контакта, что, в свою очередь, увеличивает адгезионную составляющую коэффициента трения. Изнашивание ПКМ при этом происходит в основном по механизму многоциклового фрикционной усталости.

Методом ИК-спектроскопии выявлено, что при повышении нагрузки в процессе трения происходит изменение спиральной конформации макромолекул ПТФЭ с переходом от конформации  $13_6$  к более стабильной конформации  $15_7$  (рисунок 4.13) на поверхностях трения. Этот вывод основан на регистрации изменения соотношения интенсивностей дублета в области  $\sim 640$  и  $625$   $\text{см}^{-1}$ . Увеличение интенсивности поглощения около  $625$   $\text{см}^{-1}$  связывают с переходом от конформации  $13_6$ , где преобладают межмолекулярные взаимодействия, к конформации  $15_7$ , в которой доминируют внутримолекулярные взаимодействия [201]. Это свидетельствует о протекании процессов аморфизации и рекристаллизации полимерного композита в процессе трения, что приводит к упрочнению поверхностного слоя с повышением степени кристалличности полимерного материала (таблице 4.4).

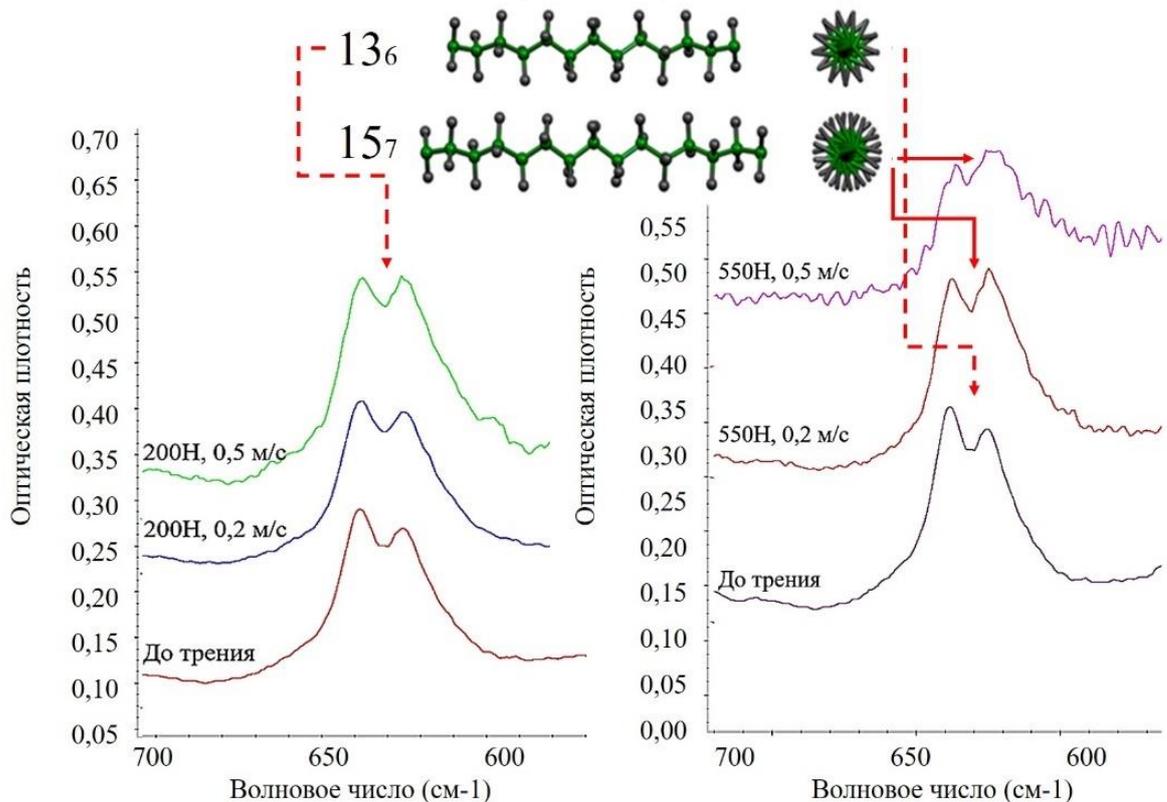


Рисунок 4.13 – Изменение конформации ПТФЭ+7% УВ (технология №4) в зависимости от условий трения: а – при нагрузке 200 Н; б – при нагрузке 500

Таблица 4.4 – Зависимость степени кристалличности  $\alpha$  ПТФЭ и ПКМ до и после трения от режимов трибоиспытаний

Композит	Режим трения	$\alpha$ , %
ПТФЭ	До трения	38,0
ПТФЭ+7 мас.% УВИС-АК-П, л/в	До трения	43,3
	После трения, 550 Н, 0,2 м/с	46,9
	После трения, 550 Н, 0,5 м/с	52,7
ПТФЭ+10 мас.% УВИС-АК-П, л/в	До трения	42,6
	После трения, 550 Н, 0,2 м/с	40,5
	После трения, 550 Н, 0,5 м/с	45,0

Установлено, что для ПКМ степень кристалличности в процессе трения изменяется как в сторону уменьшения, так и в сторону повышения. Это связано с различным влиянием трения на структуру полимерной матрицы: в одном случае степень кристалличности может повышаться, когда трение воздействует на приповерхностный слой. В другом – степень кристалличности может уменьшаться из-за неравномерного локального нагрева в объеме материала из-за воздействия трения на более глубокие слои материала.

Повышение же степени кристалличности связано с повышением температуры и силы трения, что приводит к ориентации поверхностных слоев по направлению скольжения [202-204]. Более высокие значения степени кристалличности были зарегистрированы у ПКМ после трения при скорости скольжения 0,5 м/с. Это связано с более выраженным ориентационным воздействием трения на полимерные цепи, поскольку трибовоздействию подвергается тонкий приповерхностный слой, который легче поддается ориентации вследствие повышенного фрикционного нагрева полимерного материала. Такие результаты подчеркивают комплексное влияние трибопроцессов на структуру полимерных материалов и их механические свойства.

Таким образом, результаты исследований подтверждают перспективность использования метода активации путем вальцевания (способ

№4) порошковой композиции для получения износостойких ПКМ на основе ПТФЭ при расширении нагрузочно-скоростных параметров трения.

### Выводы по четвертой главе

На основании проведенных исследований установлено, что использование технологического приема активации порошковой композиции путем вальцевания приводит к значительному повышению сопротивляемости ПКМ к деформациям ползучести. Выявлено, что композит, полученный с применением вальцевания (способ №4), характеризуется повышенной в 2,3 раза сопротивляемостью к ползучести по сравнению с композитом, полученным с использованием технологического приема механической активации концентрата (способ №3). Это способствует снижению скорости массового изнашивания композитов при увеличении нагрузки и скорости скольжения. Композит с содержанием УВ в количестве 7 мас. % демонстрирует стабильные параметры трения и наибольшую износостойкость в условиях повышенных нагрузок и скоростей скольжения.

Установлено, что при увеличении нагрузки в процессе трения происходит изменение спиральной конформации макромолекул ПТФЭ с переходом от конформации  $13_6$  к более стабильной конформации  $15_7$ . При этом наблюдается, что повышение подаваемой нагрузки до 550 Н, независимо от скорости скольжения контртела, приводит к увеличению интенсивности пика в области  $625 \text{ см}^{-1}$ . Этот пик связан с дефектом разворота спирали и указывает на протекание процессов аморфизации и рекристаллизации полимерного композита в процессе трения. Такие изменения в структуре материала способствуют упрочнению поверхностного слоя и повышению степени кристалличности полимерного материала. Полученные результаты были опубликованы автором<sup>194</sup> [194].

---

<sup>194</sup> Петрова, П. Н. Исследование влияния технологий получения на свойства и структуру композитов на основе ПТФЭ / П. Н. Петрова, М. А. Маркова, А. Л. Федоров // Природные ресурсы Арктики и Субарктики. – 2024. – Т. 29, № 1. – С. 162-171.

## ГЛАВА 5. ПРОГНОЗИРОВАНИЕ РАБОТОСПОСОБНОСТИ РАЗРАБОТАННЫХ ПКМ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ НАГРУЗОЧНО- СКОРОСТНЫХ ПАРАМЕТРАХ

В данной главе приведены результаты исследования триботехнических испытаний ПКМ при изменении нагрузочно-скоростных параметров трения в зависимости от содержания наполнителя и технологических приемов активации компонентов с использованием факторного анализа. Определены граничные условия нагрузочно-скоростных параметров трения ПКМ с использованием математической модели, описывающей тепловые процессы трения.

### 5.1 Двухфакторный анализ разработанных композитов

Для прогнозирования работоспособности ПКМ проведен факторный эксперимент вида  $N = Sk$  при двух уровнях варьирования  $S = 2$  и двух факторах  $K = 2$ , направленный на исследование совместного влияния нагрузки ( $P$ ) и скорости скольжения ( $v$ ) на скорость массового изнашивания ( $I$ ) и коэффициент трения ( $f$ ). Для описания зависимости между факторами и откликом была выбрана математическая модель первого порядка:

$$y_1 y_2 = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_{12} x_1 x_2,$$

где  $x_1 = F, \text{Н}$ ,  $x_2 = V, \text{м/с}$ ,  $y_1 y_2 = I$  или  $f$  (5.1)

Граничные значения независимых факторов, таких как нагрузка и скорость скольжения контртела, были выбраны на основе результатов предварительных экспериментов. Полученные значения параметра оптимизации – скорости изнашивания, коэффициента трения и значения независимых факторов приведены в таблице 5.1. После перехода к натуральным значениям и замены кодированных параметров были получены регрессионные уравнения для скорости массового изнашивания и коэффициента трения.

Таблица 5.1 – Условия проведения и результаты эксперимента, полученные на машине трения ИИ-5018

№	Фактор		$I_1$	$f$	$I_2$	$f$	$I_3$	$f$	$I_4$	$f$
	F, Н	V, м/с	МГ/ч		МГ/ч		МГ/ч		МГ/ч	
			Состав №1		Состав №2		Состав №3		Состав №4	
1	160	0,2	0,44	0,21	0,40	0,19	0,10	0,20	0,52	0,21
2	550	0,2	5,20	0,14	3,60	0,15	2,23	0,11	4,66	0,14
3	160	0,5	1,20	0,22	1,83	0,20	6,30	0,18	4,30	0,19
4	550	0,5	9,30	0,17	12,16	0,16	4,83	0,17	11,16	0,18

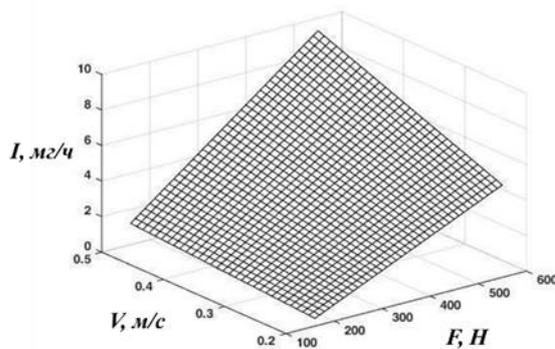
Примечание: Состав № 1- ПТФЭ+5 мас. % УВ (способ №3); Состав № 2- ПТФЭ+5 мас. % УВ (способ №4); Состав № 3- ПТФЭ+7 мас. % УВ (способ №4); Состав № 4- ПТФЭ+10 мас. % УВ (способ №4).

На основе этих уравнений были построены графики, представляющие результаты факторного анализа в виде поверхностей отклика (рисунки 5.1-5.4):

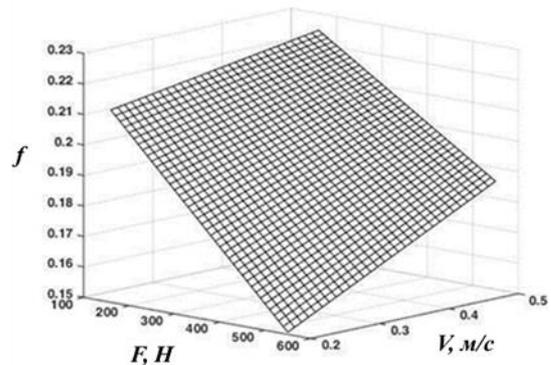
#### Состав № 1

$$I = 0,0285 * F * V - 2,0342 * V + 0,0065 * F - 1,1060 \quad (5.2)$$

$$f = 0,0002 * F * V + 0,0060 * V - 0,0002 * F + 0,2375 \quad (5.3)$$



а



б

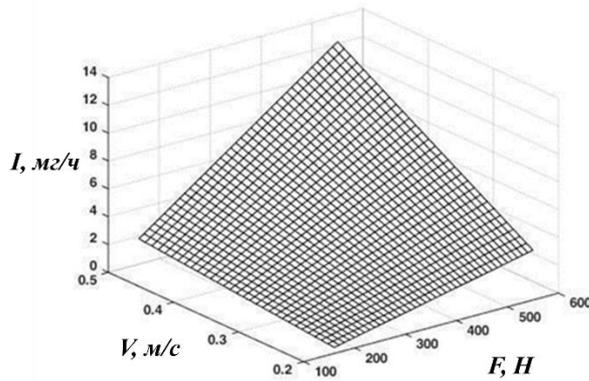
Рисунок 5.1 – Графическая интерпретация результатов факторного анализа скорости массового изнашивания (а) и коэффициента трения (б) в виде поверхностей отклика для ПТФЭ + 5 мас. % УВИС-АК-П (способ №3)

#### Состав № 2

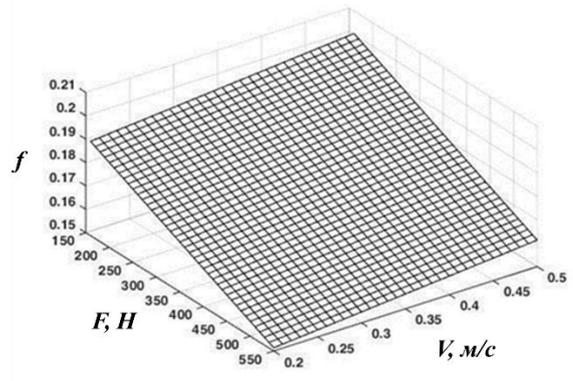
(5.4)

$$I = 0,0613 * F * V - 5,1718 * V - 0,0042 * F + 0,1779 \quad (5.5)$$

$$f = 0,0333 * V - 0,0001 * F + 0,1997$$



а



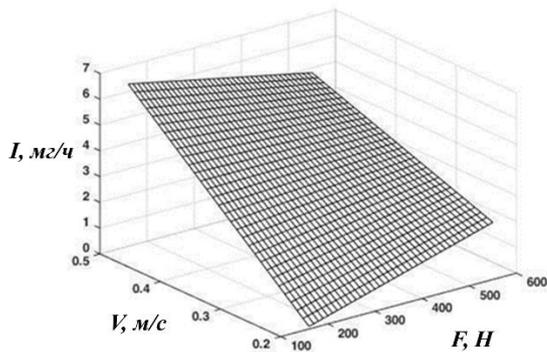
б

Рисунок 5.2 – Графическая интерпретация результатов факторного анализа скорости массового изнашивания (а) и коэффициента трения (б) в виде поверхностей отклика для ПТФЭ + 5 мас. % УВИС-АК-П (способ №4)

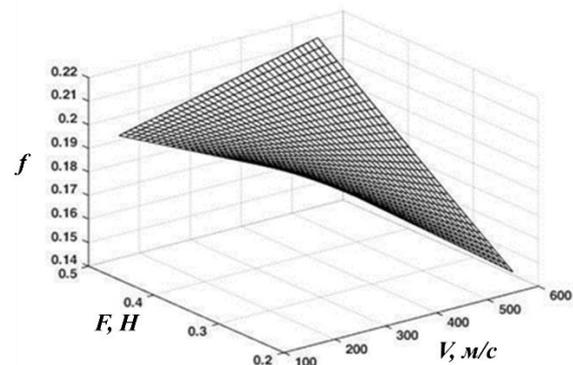
### Состав № 3

$$I = -0,0308 * F * V + 25,5897 * V + 0,0116 * F - 5,8918 \quad (5.6)$$

$$f = 0,0007 * F * V - 0,1761 * V - 0,0003 * F + 0,2721 \quad (5.7)$$



а



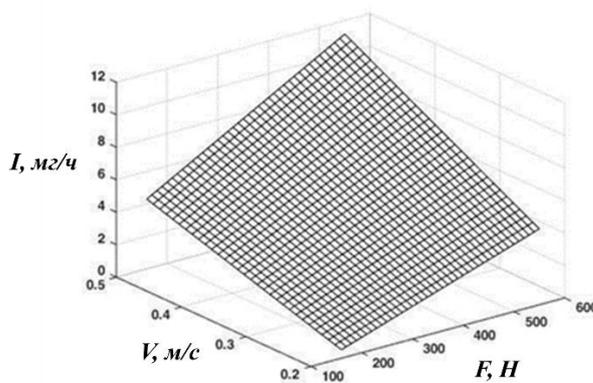
б

Рисунок 5.3 – Графическая интерпретация результатов факторного анализа скорости массового изнашивания (а) и коэффициента трения (б) в виде поверхностей отклика для ПТФЭ + 7 мас. % УВИС-АК-П (способ №4)

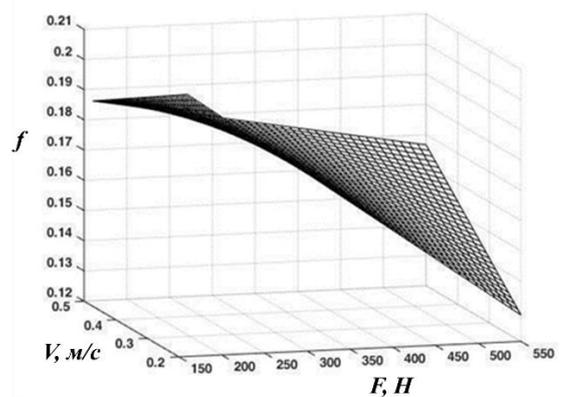
**Состав № 4**

$$I = 0,0232 * F * V + 8,8803 * V + 0,0060 * F - 2,9545 \quad (5.8)$$

$$f = 0,0005 * F * V - 0,1487 * V - 0,0003 * F + 0,2685 \quad (5.9)$$



а



б

Рисунок 5.4 – Графическая интерпретация результатов факторного анализа скорости массового изнашивания (а) и коэффициента трения (б) в виде поверхностей отклика для ПТФЭ+10 мас. % УВИС-АК-П (способ №4)

Анализ полученных данных (рисунки 5.1-5.4) выявил, что скорость скольжения является наиболее значимым фактором, влияющим на скорость изнашивания. Данные исследования отражены в ряде работ автора<sup>6,205</sup> [6, 205].

## 5.2 Экспериментально-расчетное определение допустимых нагрузочно-скоростных режимов трения ПКМ на основе ПТФЭ и УВИС-АК-П

Трение — это диссипативный процесс, в котором механическая энергия трансформируется в тепловую (до 90-95% энергии, согласно экспериментальным данным) [206]. Эта трансформация происходит за счёт протекания различных процессов, таких как пластическая деформация, гистерезис, диспергирование и вязкое течение. Тепловое состояние

<sup>6</sup> Петрова, П. Н. Исследование свойств композитов на основе политетрафторэтилена и углеродных волокон в зависимости от технологии получения / П. Н. Петрова, М. А. Маркова, В. Д. Черных // *Материаловедение*. – 2023. – № 3. – С. 22-32.

<sup>205</sup> Petrova, P.N. Investigation of properties of polytetrafluoroethylene-based composites and carbon fibers depending on the production technology / P.N. Petrova, M.A. Markova, V.D. Chernykh // *Inorganic Materials: Applied Research*. – 2024. – Т. 15, № 1. – Р. 17-25.

фрикционного контакта существенно влияет на эксплуатационные характеристики узлов трения [155]. Исследование тепловых процессов при трении особенно важно для несмазываемых узлов сухого трения в приборах и машинах, где применение смазочных материалов невозможно.

Изнашивание деталей в процессе эксплуатации машин неизбежно, поэтому важно оценивать степень износа и необходимость их ремонта. Первоначальный износ наблюдается в период приработки и зависит от зазоров и шероховатости поверхностей. С течением времени износ накапливается, и в конечном итоге может привести к значительным нарушениям в сопряжении деталей. В связи с этим, установлены понятия допустимого и предельного износа.

Допустимым износом называют такой уровень износа, при котором изделие сохраняет свою работоспособность. Предельный износ соответствует состоянию, при котором деталь теряет свою функциональность. Предельному значению износа характерны следующие признаки:

- резкое увеличение интенсивности изнашивания;
- снижение прочности детали из-за изменения её размеров;
- усиление влияния износа рабочего органа или сопряженных деталей на работоспособность других компонентов;
- самопроизвольное выключение механизма во время работы.

Современное подшипникостроение активно использует полимерные композиты, которые легче и устойчивее к процессам коррозии, обладают низким уровнем шума и хорошими демпфирующими свойствами. Однако, их использование в узлах трения связано с недостатками, такими как ползучесть под нагрузкой, низкая теплопроводность и ограниченные условия эксплуатации. В связи с этим, полимерные изделия чаще всего применяются в малонагруженных узлах. Для повышения их конкурентоспособности необходимо работать над увеличением несущей способности (произведения допустимых нагрузки и скорости скольжения) и износостойкости.

В целях упрощения триботехнических испытаний ПКМ использовано математическое моделирование трибопроцесса с ограничением температуры на рабочей поверхности, соответствующей 120 °С. При этом учитывается момент, когда начинается необратимая (макропластическая) деформация деталей, изготовленных из этих материалов, что отражено в научной работе<sup>207</sup> [207]. Описание задач и использованные методики для математического моделирования трибопроцесса подробно изложены в главе 2, пункте 2.4.

Для экспериментальной проверки использованных расчетов для моделирования процессов трения разработанных композитов проведен натурный эксперимент исследования температурного поля в паре трения «стальной диск-полимерный диск» на машине трения ИИ - 5018 (рисунок 5.5). Процессу изнашивания подвергались ПКМ, полученные с использованием разных технологических приемов (способ №3 и №4), с содержанием УВ марки УВИС-АК-П в количестве 5-7 мас.%, выбранные как наиболее износостойкие и стойкие к деформациям ползучести при разных нагрузках. Нагрузка, прижимающая полимерный материал к стальному диску, составляла 550–700 Н, скорость вращения диска – 0,2-0,5 м/с.

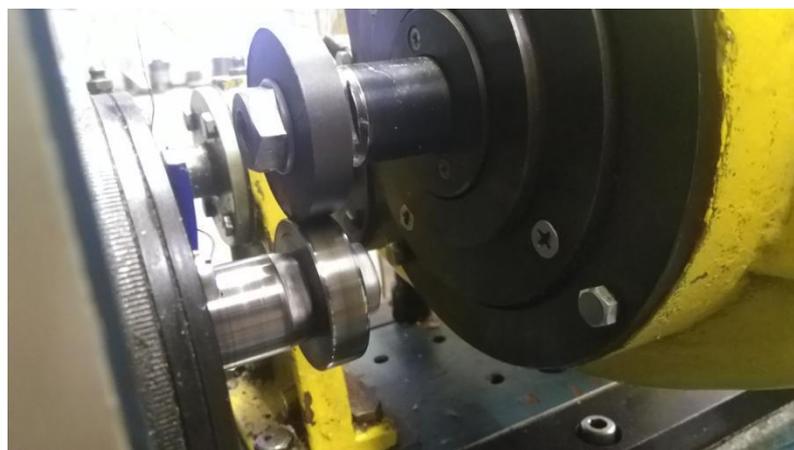


Рисунок 5.5 – Проведение натурного эксперимента на машине для испытания материалов на трение и износ марки ИИ – 5018

---

<sup>207</sup> Петрова, П.Н. Разработка полимерных композитов на основе политетрафторэтилена с повышенной износостойкостью для узлов сухого трения / П.Н. Петрова, А.Л. Федоров // Вестник машиностроения. – 2010. – №9. – С.50-53.

Сначала адекватность разработанной математической модели была проверена на композите ПТФЭ с добавлением 5 мас. % УВ, полученном способом №3. Условия эксперимента: нагрузка, прижимающая образец к стальному диску - 700 Н, скорость вращения диска - 0,2 м/с. Продолжительность испытания составила 3 часа, а площадь следа трения — 96 мм<sup>2</sup>. Коэффициент трения полимерно-композитного материала ПТФЭ – УВ принимался равным 0,15, теплопроводность - 0,36-0,38 Вт/(м·°С).

На рисунке 5.6 представлены температурные поля, полученные с помощью тепловизора марки NEC TH7102WV и рассчитанные разработанной программой.

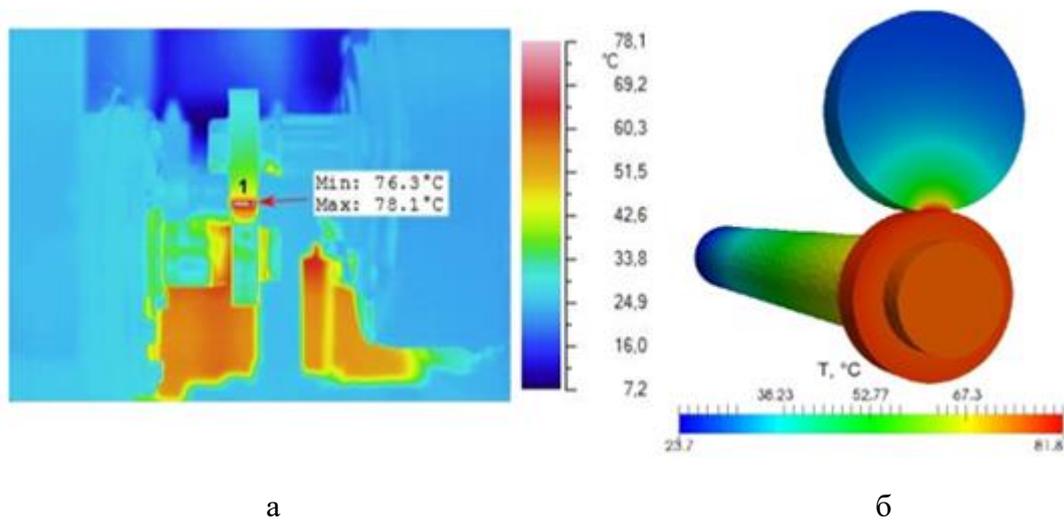


Рисунок 5.6 – Распределение температур: а) тепловизионный снимок стенда испытаний ПКМ; б) расчет по математической модели

Как видно, в конечный момент времени максимальная температура на выходе из зоны трения составила 78,1 °С в эксперименте и 81,8 °С по данным модели. Разница между экспериментальными и модельными показателями составляет 3,7 °С, что свидетельствует о незначительной погрешности. Это подтверждает адекватность разработанной математической модели и её пригодность для оценки температурных полей различных полимерных материалов.

Далее адекватность модели была проверена на композите ПТФЭ с содержанием 7 мас. % УВ, полученного с использованием технологического

приема активации компонентов путем вальцевания (способ №4). Условия эксперимента соответствовали следующим параметрам: нагрузка, прижимающая ПКМ к стальному диску - 650 Н, скоростью вращения диска - 0,5 м/с (рисунок 5.7).

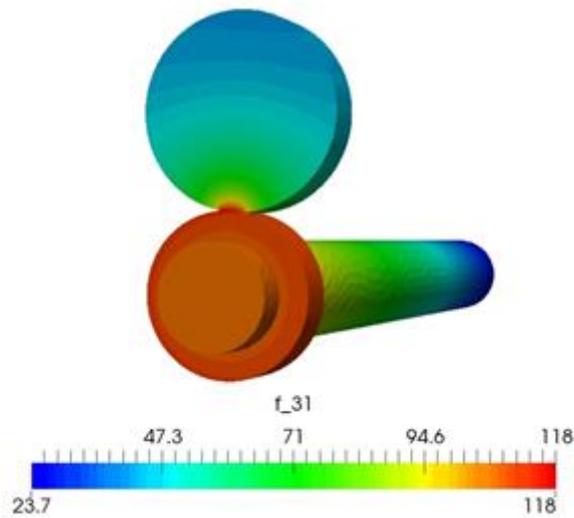


Рисунок 5.7 – Распределение температур по математической модели

Измеренная термопарой реальная поверхностная температура металлополимерной трибосистемы составила около 122 °С. Таким образом, погрешность между рассчитанными и экспериментальными значениями поверхностных температур составляет 3–5 %. Эти результаты указывают на приемлемую точность используемой математической модели, подтверждая еще раз, что модель может использоваться для оценки температурных полей различных полимерных материалов для составления рекомендаций по практическому применению полимерных материалов при разных режимах трения.

*Определение нагрузочно-скоростных параметров трения разработанных материалов на основе ПТФЭ и УВИС-АК-П*

Выход из строя пары трения самосмазывающих фрикционных полимерных материалов на предельных нагрузочно-скоростных параметрах зачастую проявляется в разрушении, развитии необратимых деформаций или оплавлении материала, что связано с высокой температурой, возникающей

при трении. Важно отметить, что определение приемлемых нагрузочно-скоростных параметров трения металлополимерной трибосистемы зависит не только от выбора оптимальной скорости, коэффициента трения и контактной нагрузки, но и от поддержания адекватного температурного состояния в зоне контакта сопряжений. Контроль температуры является ключевым фактором, позволяющим предотвращать разрушение материалов и обеспечивать их долговечность и эффективность в условиях эксплуатации. Таким образом, целостный подход к анализу параметров трения должен включать в себя как механические, так и термические аспекты работы фрикционных пар.

В данной работе предлагается провести вычислительные эксперименты для определения предельных нагрузочно-скоростных параметров в паре трения «стальной диск-полимерный диск». Методология заключается в том, что при заданной скорости вращения стального диска и варьированием контактного давления определяется максимальная фрикционная температура на поверхности зоны контакта, при которой происходит разрушение или необратимая деформация фрикционного материала, что приводит к изменению его геометрических размеров.

Важно отметить, что в разработанной математической модели не учитываются напряженно-деформированное состояние при высоких нагрузках, а также возможный фазовый переход композита при значительных температурах в зоне трения. Это может привести к значительной погрешности расчетов, если фрикционная температура превышает предельно допустимую рабочую температуру композиционного материала. Тем не менее, адекватность математической модели для композиционного материала ПТФЭ+УВИС-АК-П подтверждается сопоставлением расчетных и экспериментальных результатов при фрикционной температуре до 120 °С.

Площадь контакта определяется по формулам 5.10 и 5.11, которые были получены в результате аппроксимации экспериментальных данных для композита на основе ПТФЭ с содержанием 5 и 7 мас. % УВ, полученных способом №4. Линейная скорость вращения контртела принята при этом равной 0,2 м/с. Используя экспериментальные данные выведены формулы расчета площади истертой части при изменении нагрузки, т.к. она влияет на построение расчетной геометрии образца в математической модели.

$$S(F) = F * (0.4548 * F + 526.3) + 36.2062 \quad (5.10)$$

$$S = 0.8 * (F * (0.4548 * F + 526.3) * 10^{-4} + 36.2062) * 10^{-4} \quad (5.11)$$

Поскольку для ненаполненного ПТФЭ площадь износа (дорожки трения) описывается параболическим уравнением (рисунок 5.8), для анализа выбрано квадратное уравнение.

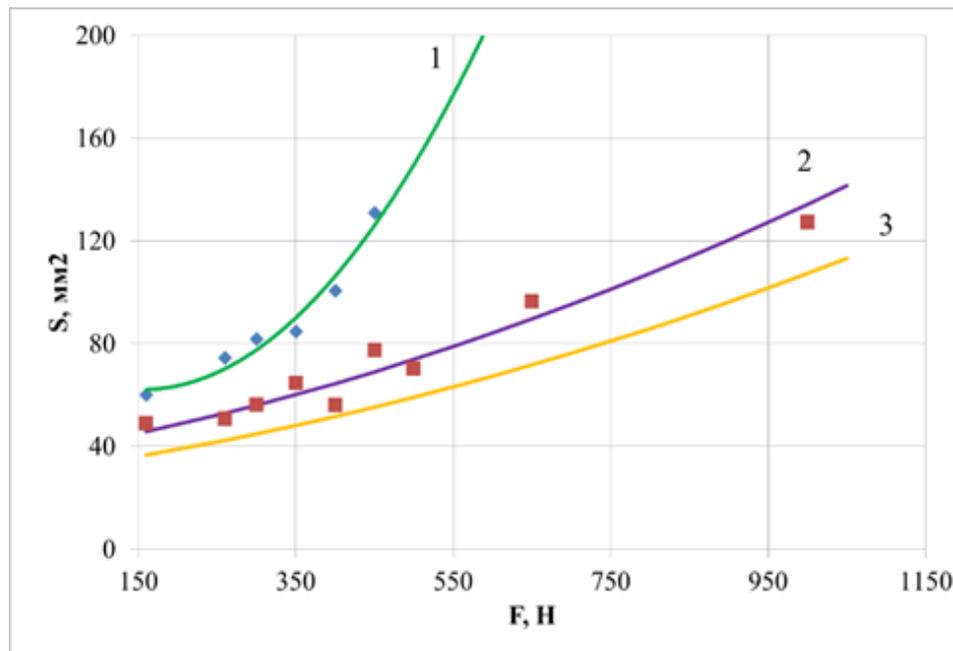


Рисунок 5.8 – Площади износа в зависимости от задаваемой нагрузки:  
 1 – ПТФЭ; 2 – ПТФЭ + 5 мас. % УВ (способ №3); 3 – ПТФЭ + 5 мас. % УВ  
 (способ № 4) при линейной скорости контртела 0,2 м/с

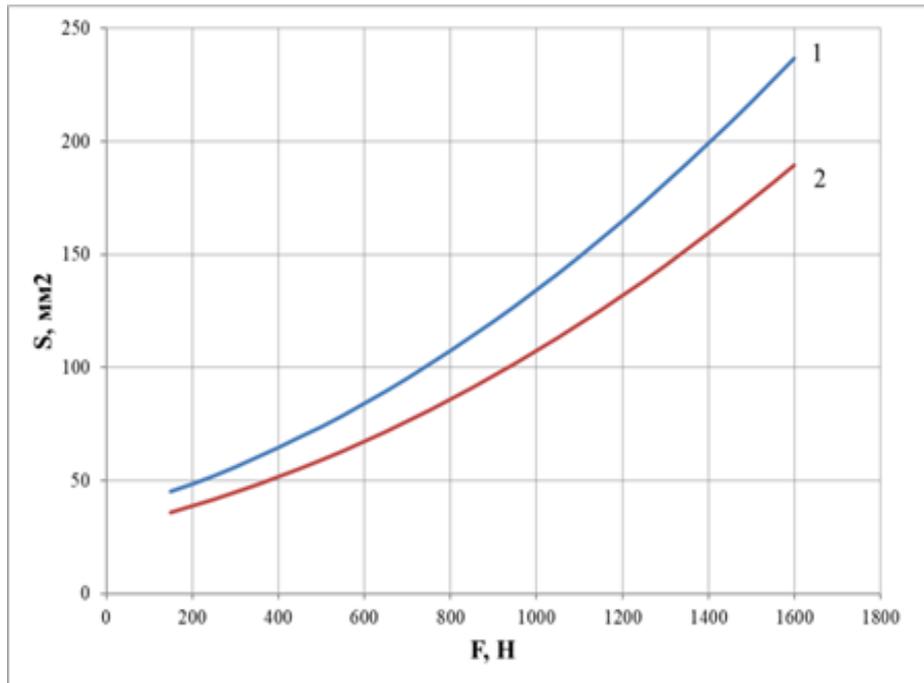


Рисунок 5.9 – Площади износа в зависимости от задаваемой нагрузки: 1 – ПТФЭ + 5 мас. % УВ (способ №3); 2 – ПТФЭ + 5 мас. % УВ (способ № 4) при линейной скорости контртела 0,2 м/с

С использованием разработанной математической модели были определены максимальные значения температур в полимерном материале при различных нагрузках ( $F$ ) и коэффициентах трения, которые варьируются в определённом интервале. Это связано с тем, что значение коэффициента трения может изменяться в ходе каждого натурального эксперимента. При этом определение PV-фактора на границах интервала коэффициента трения оказалось менее информативным. Из-за этого, в результате была построена поверхность температур, представленная на рисунке 59 (пунктирная линия), в зависимости от нагрузки и коэффициента трения при скорости скольжения стального вала 0,2 м/с, где, ограничивая значение 120 °С. Все значения температур, находящиеся ниже этой границы, соответствуют допустимым характеристикам, обеспечивающим нормальное функционирование ПКМ в узлах трения.

Таковыми расчетами можно определить предельные допустимые значения температур для любого полимерного композиционного материала.

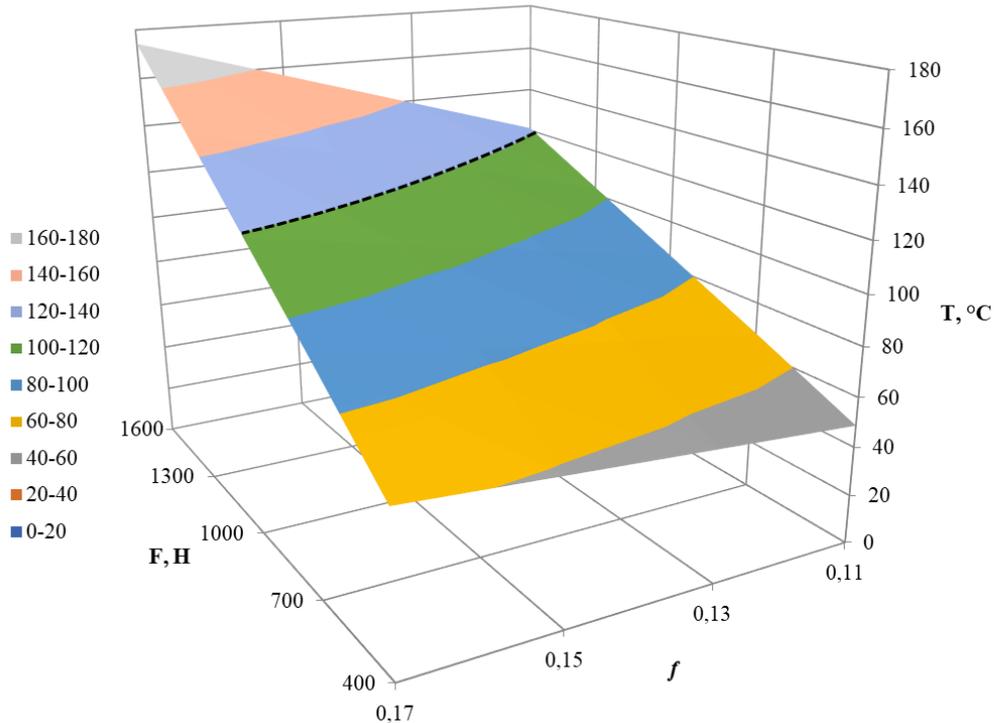


Рисунок 5.10 – Поверхность максимальной температуры от нагрузки и коэффициента трения

Далее, с помощью полного факторного эксперимента (ПФЭ) было определено уравнение поверхности температуры, зависящее от коэффициента трения  $f$ , нагрузки  $P$  и скорости скольжения  $v$ . Для этого были проведены вычислительные эксперименты, в которых установлены температуры на границах интервала переменных в количестве  $2^3=8$ . Интервалы изменения переменных следующие:  $f \in (0,11; 0,17)$ ,  $F \in (300; 1600)$ ,  $v \in (0,2; 0,5)$ . Верхние границы переменных были установлены с учётом условия расчёта  $T < 300^\circ\text{C}$ , так как это условие исключает в математической модели учёт процесса фазового перехода композитов на основе ПТФЭ (температура плавления ПТФЭ равно  $327^\circ\text{C}$ ). На основе решения ПФЭ с исходными данными, указанными в таблице 5.2, было получено следующее уравнение поверхности для определения максимальной температуры:

$$T = 23.331 + 4.926 * f - 3.704 * 10^{-6} * F - 0.324 * v + 0.268 * f * F + 38.704 * f * v + 1.852 * 10^{-5} * F * v + 1.399 * f * P * v \quad (5.12)$$

Таблица 5.2 – Входные данные и выходной параметр для полного факторного анализа

N	$f$	$F$ , Н	$v$ , м/с	$T$ , °С
1	0,11	400	0,2	48,75
2	0,17	400	0,2	62,65
3	0,11	1600	0,2	121,02
4	0,17	1600	0,2	174,34
5	0,11	400	0,5	68,40
6	0,17	400	0,5	93,07
7	0,11	1600	0,5	196,08
8	0,17	1600	0,5	290,39

Для определения параметров ( $f$ ,  $F$ ,  $v$ ) при условиях нормального функционирования композиционного материала в уравнении (5.12) была установлена граница максимальной температуры, ограниченной значением 120 °С. Это исключает режимы работы, которые могут привести к разрушению или ухудшению характеристик ПКМ на основе ПТФЭ. В натуральных экспериментах значение коэффициента трения ПКМ варьируется от 0,11 до 0,17. В связи с этим была построена кривая в декартовых координатах с осями  $v$  и  $F$  при этом использовалось среднее значение коэффициента трения, равное 0,15.

При исследовании триботехнических свойств ПКМ в зависимости от нагрузки и скоростей скольжения было установлено, что коэффициент трения остается относительно стабильным и варьируется в пределах  $f = 0,15–0,20$ , независимо от приложенной нагрузки в рассматриваемом диапазоне. Особое внимание было уделено ПКМ, содержащим 7 мас. % УВ, поскольку именно этот состав демонстрирует наилучшие триботехнические показатели. В результате экспериментов было выявлено, что среднее значение коэффициента трения для этого композита составляет  $f = 0,15$ .

На основании данных, представленных в таблице 10, были построены кривые, описывающие предельные рабочие значения параметров нагрузки  $P$  и скорости скольжения  $v$  для полимерного композита при фиксированном

значении коэффициента трения  $f = 0,15$ . Эта информация иллюстрируется на рисунках 5.11 и 5.12, которые показывают зоны допустимых значений для двух ключевых параметров (нагрузка и скорость скольжения контртела) при условии, что максимальная температура не превышает  $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

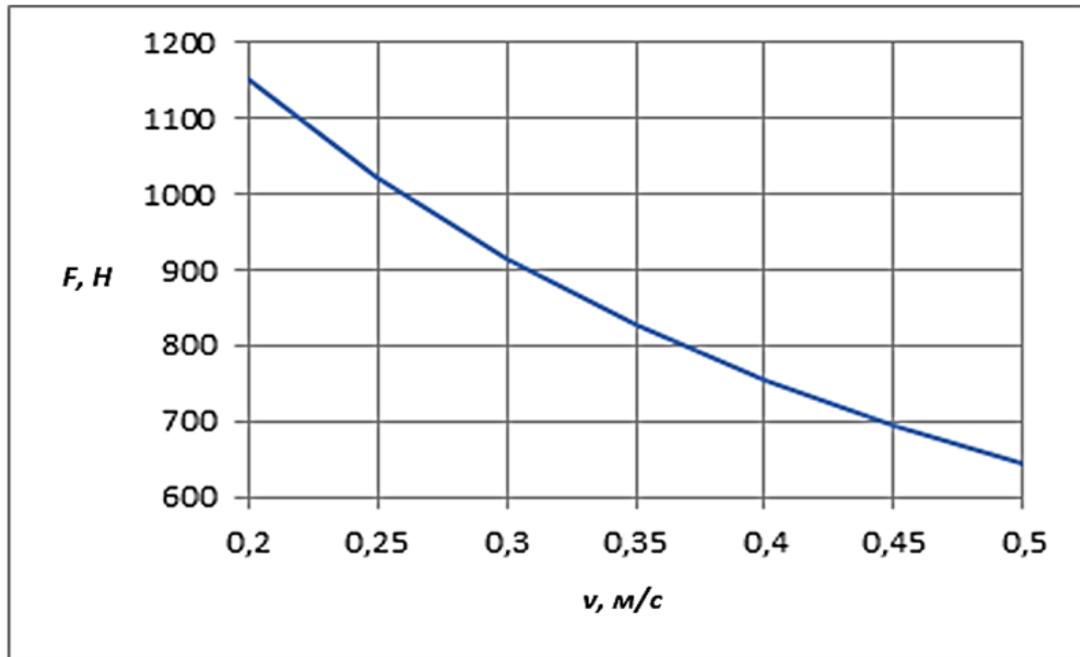


Рисунок 5.11 – Кривая по определению предельных нагрузочно-скоростных режимов трения ПКМ

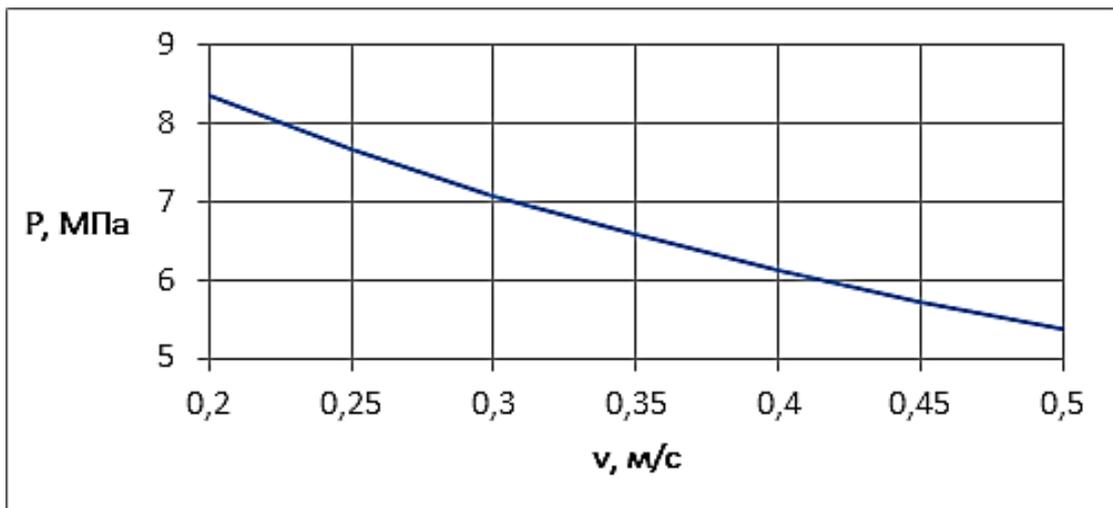


Рисунок 5.12 – Кривая зависимости предельной нагрузки в зоне трения от скорости скольжения

Используя кривую (рисунок 5.12), и применяя метод подбора, определяется контактное давление, после чего с помощью известной формулы рассчитываются предельные значения режимного PV-фактора для полимерного композита при скоростях скольжения от 0,2 до 0,5 м/с:

$$PV\text{-фактор} = 1,7\text{--}2,7 \text{ МПа}\cdot\text{м/с},$$

где  $P=F/S$ , где  $F$  – задаваемая нагрузка, Н;  $S$  – площадь контакта,  $\text{м}^2$

На рисунке 5.13 представлена поверхность температуры, зависящая от нагрузки  $F$  и скорости вращения  $v$ .

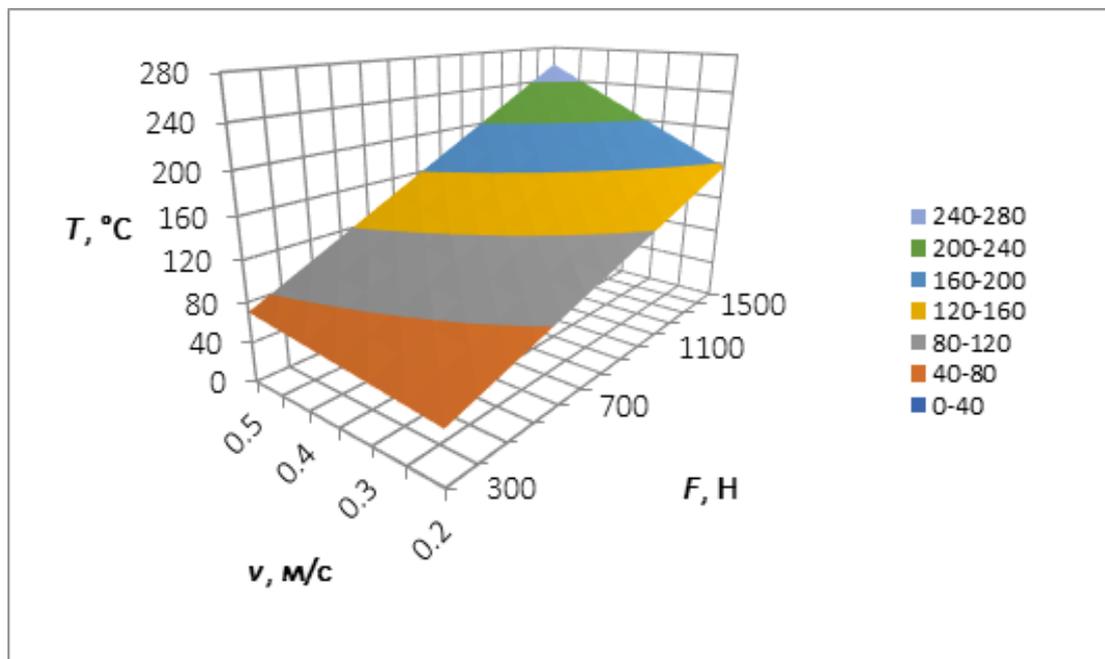


Рисунок 5.13 – Поверхность температуры в зависимости от температуры в зоне трения и нагрузки

Согласно данным [55], явление деформации ПТФЭ при наличии нагрузки ограничивает его применение при одностороннем давлении, не превышающем 0,295 МПа. В результате проведенных экспериментально-расчетных исследований было установлено, что добавление УВ марки УВИС-АК-П в ПТФЭ с использованием активационных технологий значительно увеличивает нагрузочную способность композита по сравнению с исходным ПТФЭ.

На основании проведенных триботехнических исследований на машине трения ИИ-5018 определены предельно допустимые значения нагрузочно-

скоростного режима трения разработанных композитов при скорости скольжения стального вала в диапазоне 0,2–0,5 м/с. Установлено, что предельная нагрузка в зоне трения для разработанного композита составляют около 1150 Н (8,3 МПа) при скорости скольжения 0,2 м/с. При увеличении скорости до 0,5 м/с эта нагрузка уменьшается в 1,5–1,7 раза. Данные проведенного исследования также опубликованы в ряде работ автора<sup>207, 208, 209, 210</sup> [207-210]. Полученные результаты позволяют выработать рекомендации по практическому применению разработанных материалов в различных трибоузлах, где используются схемы трения “диск-диск”.

### Выводы по пятой главе

Установлено, что композиты, полученные с использованием технологических способов совмещения путем активации полимерного концентрата в планетарной мельнице и вальцевания, с содержанием 5 и 7 мас. % УВ марки УВИС-АК-П характеризуются улучшенными триботехническими показателями при расширении диапазона нагрузочно-скоростных параметров в условиях сухого трения.

Разработан расчетно-экспериментальный метод для определения предельных нагрузочно-скоростных характеристик разработанных полимерных композитов в паре трения «стальной диск-полимерный диск» с ограничением допустимой температуры в зоне контакта до 120 °С. Установлены предельно допустимые значения PV-фактора для разработанных композитов, соответствующие 1,7–2,7 МПа·м/с при скорости скольжения стального вала в диапазоне 0,2–0,5 м/с. Так, предельная нагрузка в зоне трения

---

<sup>207</sup> Петрова, П.Н. Разработка полимерных композитов на основе политетрафторэтилена с повышенной износостойкостью для узлов сухого трения / П.Н. Петрова, А.Л. Федоров // Вестник машиностроения. – 2010. – №9. – С.50-53.

<sup>208</sup> Петрова, П.Н. Определение PV-фактора полимерного композита на основе политетрафторэтилена и углеродных волокон / П.Н. Петрова, М.А. Маркова, Р.С. Тихонов // Вестник машиностроения. – 2024. – Т. 103, № 4. – С. 331-335.

<sup>209</sup> Petrova, P.N. Frictional Characteristics of Polymer Composites Based on Polytetrafluorethylene and Carbon Fibers / P.N. Petrova, M.A. Markova, R.S. Tikhonov // Russian Engineering Research. – 2022. – Vol. 42. – P. 40–45.

<sup>210</sup> Petrova, P.N. Determining the PV factor of a composite based on polytetrafluoroethylene and carbon fibers / P.N. Petrova, M.A. Markova, R.S. Tikhonov // Russian Engineering Research. – 2024. – Т. 44, № 6. – P. 815-819

составляет примерно 1150 Н (8,3 МПа) при скорости 0,2 м/с, а при увеличении скорости до 0,5 м/с она снижается в 1,5–1,7 раза.

Полученные данные позволяют сформулировать рекомендации по практическому применению разработанных материалов для обеспечения стабильной работы металлополимерного узла трения. Математическая модель и предложенный метод вычислений могут быть использованы при оценке температурных полей и определения нагрузочно-скоростных параметров других полимерных композитов для определения уровня их возможного применения в различных узлах трения.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании проведенных исследований сформулированы следующие выводы:

1. Разработан технологический способ, заключающийся в смешении  $\frac{1}{2}$  части исходного ПТФЭ с предварительно активированной в планетарной мельнице в течение 2 минут при скорости вращения барабанов 400 об/мин смесью ПТФЭ с частицами углеродного волокнистого материала марки УВИС-АК-П. Предложенный способ обеспечивает эффективное диспергирование агломератов наполнителя, более равномерное распределение частиц УВ в объеме полимерного связующего и повышение их адгезионного взаимодействия, что приводит к комплексному улучшению деформационно-прочностных и триботехнических характеристик полимерного композита при содержании наполнителя до 5 мас.%.  
2. Разработан эффективный технологический способ для повышения износостойкости и сопротивляемости к деформациям ползучести композитов, заключающийся в вальцевании порошковой композиции ПТФЭ с 5-7 мас.% УВ. Предложенный способ позволил получить композиты с повышенными до 30 раз износостойкостью и в 2-3 раза сопротивляемостью к деформациям ползучести по сравнению с композитами, полученными с использованием технологического способа активации в планетарной мельнице.
3. Выявлены особенности структурообразования ПКМ в зависимости от способов совмещения компонентов. Показано, что использование разработанных способов совмещения и активации компонентов приводит к формированию структуры ПКМ более высокого порядка в виде плотноупакованных сферолитоподобных образований с центрами кристаллизации на поверхности частиц УВ. Это приводит к повышению деформационно-прочностных характеристик на 20-40 % и снижению скорости изнашивания в 425-2020 раз по сравнению с аналогичными показателями исходного ПТФЭ.

4. Выявлены механизмы изнашивания ПКМ в зависимости от количества УВ и технологических способов совмещения компонентов. Установлено, что определяющим фактором, напрямую влияющим на скорость изнашивания ПКМ, является последовательность процессов разрушения при трении, которая зависит от количества вводимого в полимерную матрицу УВ. При содержании УВ в диапазоне 1-3 мас.%, в первую очередь, изнашивается мягкая полимерная составляющая ПКМ. При содержании УВ в диапазоне 5-10 мас.% жесткие частицы наполнителя, выступая на поверхностях трения, локализуют сдвиговые деформации и воспринимают часть нагрузки на себя, что приводит к значительному повышению износостойкости ПКМ. При этом использование разработанных способов совмещения и активации компонентов способствует упрочнению поверхностного слоя за счет интенсификации адгезионного взаимодействия ПТФЭ-УВ, что приводит к повышению устойчивости закрепления волокна в полимерной основе и замедлению процесса вовлечения полимерного связующего в процесс трения.
5. Разработан расчетно-экспериментальный метод определения предельных нагрузочно-скоростных параметров разработанных ПКМ в паре трения скольжения «стальной диск-полимерный диск» при ограничении допустимой температуры в зоне контакта в процессе трения до 120 °С, на основании которого определены предельно допустимые значения PV-фактора ПКМ при скорости скольжения стального вала в интервале 0,2 до 0,5 м/с.
6. Разработаны новые составы полимерных композитов на основе ПТФЭ и углеродного волокнистого активированного материала марки УВИС-АК-П, характеризующиеся повышенными износостойкостью, сопротивляемостью деформациям ползучести и улучшенными деформационно-прочностными показателями.

## СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

<i>ПКМ</i>	Полимерный композиционный материал
<i>ПТФЭ</i>	Политетрафторэтилен
<i>УВ</i>	Углеродные волокна
<i>ИК-спектроскопия</i>	Инфракрасная спектроскопия
$\varepsilon_p$ , %	Относительное удлинение при разрыве
$\sigma_p$ , МПа	Предел прочности при растяжении
$E$ , МПа	Модуль упругости
$\sigma_{сж}$ , МПа	Предел прочности при сжатии
$f$	Коэффициент трения
$I$ , мг/ч	Скорость массового изнашивания
$\alpha$ , %	Степень кристалличности
$\delta$ , см <sup>-1</sup>	Волновое число деформационных колебаний
$T$ , °С	Температура в зоне контакта
$S$ , мм <sup>2</sup>	Площадь дорожки трения
$F$ , Н	Нагрузка, подаваемая на образец
$P$ , МПа	Удельная нагрузка
$Y_{max}$	Максимальная объемная доля наполнителя

**СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Охлопкова, А.А. Модификация полимеров ультрадисперсными соединениями / А.А. Охлопкова, О.А. Адрианова, С.Н. Попов. – Якутск.: Изд-во СО РАН, 2003. – 224 с.
2. Анализ рынка фторсодержащих полимеров [Электронный ресурс] / URL: [http://conftor.ru/dv\\_equ/Analiz\\_rynka.pdf](http://conftor.ru/dv_equ/Analiz_rynka.pdf) (дата обращения 15.11.2021).
3. Охлопкова, А.А. Композиционные материалы на основе полимеров с добавками дисперсных частиц неорганических соединений / А.А. Охлопкова, П.Н. Петрова, С.Н. Попов, Е.Г. Аввакумов // Химия в интересах устойчивого развития. – 2004. – № 12. – С. 627-636.
4. Машков, Ю.К. Композиционные материалы на основе политетрафторэтилена. Структурная модификация / Ю.К. Машков, З.Н. Овчар, В.И. Суриков, Л.Ф. Калистратова. – М.: Машиностроение, 2005. – 240 с.
5. Markova, M.A. Investigation of the influence of carbon fibers and technologies for producing composites on the properties of polymer composite materials based on polytetrafluoroethylene / M.A. Markova, P.N. Petrova // Inorganic Materials: Applied Research. – 2021. – Vol. 12, No 2. – P. 551-557.
6. Петрова, П. Н. Исследование свойств композитов на основе политетрафторэтилена и углеродных волокон в зависимости от технологии получения / П. Н. Петрова, М. А. Маркова, В. Д. Черных // Материаловедение. – 2023. – № 3. – С. 22-32.
7. Бузник, В. М. Состояние отечественной химии фторполимеров и возможные перспективы развития / В. М. Бузник // Российский химический журнал. – 2008. – Т. 52, № 3. – С. 7-12.
8. Кудашев, С.В. Методы введения поли-и перфторированных фрагментов в макромолекулярные системы. Обзор / С.В. Кудашев // Online journal “fluorine notes”. - 2020. - Vol. 3(130). - 60 с.
9. Европейский рынок фторполимеров. Текущая ситуация и прогноз 2021-2025 гг. [Электронный ресурс] / URL: <https://alto-group.ru/otchet/evropa/2331->

evropejskij-gynok-ftorpolimerov-tekuschaja-situacija-i-prognoz-2020-2024-gg.html (дата обращения 25.10.2021).

10. Рынок фторполимеров в России. Текущая ситуация и прогноз 2021-2025 гг. [Электронный ресурс] / URL: <https://alto-group.ru/otchot/rossija/833-gynok-ftorpolimerov-tekushhaya-situaciya-i-prognoz-2017-2021-gg.html> (дата обращения 25.10.2021).

11. Машков, Ю.К. Полимерные композиционные материалы в триботехнике / Ю.К. Машков, З.Н. Овчар, М.Ю. Байбарацкая, О.А. Мамаев. – М.: Недра, 2004. – 262 с.

12. Фторопластовые композиции с бронзой [Электронный ресурс] / URL: <https://ftoroplast.com.ru/bronze-filled-ptfe-compounds/> (дата обращения: 23.05.2022)

13. Пат. 2567293 Российская Федерация, МПК C08J 5/16. Антифрикционный полимерный композиционный материал / Машков Ю.К., Кропотин О.В., Чемисенко О.В.; заявители и патентообладатели: Фед. гос. бюдж. обр. уч. высш. проф. обр. "Омский государственный технический университет". – № 2013154388/05; заявл. 06.12.2013; опубл. 10.11.2015, Бюл. №31.

14. Пат. 2525492 Российская Федерация, МПК C08L 27/1. Трибологические свойства новых смазочных композиций с участием твердых наносмазок - нанокристаллических дисульфидов молибдена и вольфрама / Машков Ю.К., Кропотин О.В., Кургузова О.А.; заявители и правообладатели: Фед. гос. бюдж. обр. уч. высш. проф. обр. "Омский государственный технический университет". – № 2012146766/05; заявл. 01.11.2012; опубл. 20.08.2014, Бюл. № 23.

15. Пат. 2546161 Российская Федерация, МПК C08J 5/00. Способ изготовления изделий из полимерных композиционных материалов на основе политетрафторэтилена и устройство для изготовления изделий / Машков Ю.К., Кропотин О.В., Егорова В.А., Кургузова О.А.; заявители и правообладатели: Фед. гос. бюдж. обр. уч. высш. проф. обр. "Омский

государственный технический университет". – № 2013125074/05; заявл. 29.05.2013; опубл.: 10.04.2015, Бюл. № 10.

16. Пат. 2324708 Российская Федерация, МПК С08J 5/14. Способ изготовления изделий из композиционных материалов на основе политетрафторэтилена / Машков Ю.К., Негров Д.А., Овчар З.Н., Зябликов В.С.; заявители и правообладатели: Фед. гос. бюдж. обр. уч. высш. проф. обр. "Омский государственный технический университет". – № 2006111168/12; заявл. 05.04.2006; опубл. 20.05.2008, Бюл. №14.

17. Пат. 2603673 Российская Федерация, МПК С08J 5/00. Способ изготовления изделий из композиционных материалов на основе политетрафторэтилена / Машков Ю.К., Макиенко В.А., Малий О.В.; заявители и правообладатели: Фед. гос. бюдж. обр. уч. высш. проф. обр. "Омский государственный технический университет". – № 2015124685/05; заявл. 23.06.2015; опубл. 27.11.2016, Бюл. №33.

18. Машков, Ю.К. Создание полимерного антифрикционного нанокompозита на основе политетрафторэтилена с повышенной износостойкостью / Ю.К. Машков, О.В. Кропотин, О.А. Кургузова // Омский научный вестник. – 2013. – №2 (120). – С. 86–88.

19. Машков, Ю.К. Структурная модификация политетрафторэтилена скрытокристаллическим графитом при синтезе композиционных материалов / Ю.К. Машков, В.И. Суриков, О.В. Кропотин [и др.] // Трение и смазка в машинах и механизмах. – 2008. – № 1. – С. 6-12.

20. Машков, Ю.К. Формирование структуры и свойств антифрикционных композитов модификацией политетрафторэтилена полидисперсными наполнителями / Ю.К. Машков, О.В. Кропотин, С.В. Шилько [и др.] // Материаловедение. – 2015. – № 1. – С. 22-25.

21. Машков, Ю.К. Разработка и исследование износостойких полимерных нанокompозитов / Ю.К. Машков, О.А. Кургузова, А.С. Рубан // Вестник СибАДИ. – 2018. – Т. 15, № 1. – С. 36-45.

22. Малий, О.В. Проблема повышения надежности автобронетанковой техники в работах научной школы трибологии и материаловедения / О.В. Малий // Национальные приоритеты России. – 2015. – № 3 (17). – С. 29-32.
23. Богун, В.С. Подшипники скольжения из антифрикционных углепластиков для центробежных насосов энергетических установок / В.С. Богун, В.Е. Бахарева, А.В. Анисимов // Вопросы материаловедения. – 2010. – № 1 (61). – С. 60-66.
24. Oshima, A. Improvement of radiation resistance for polytetrafluoroethylene (PTFE) by radiation crosslinking / A. Oshima, S. Ikeda, T. Seguchi, Y. Tabata // Radiation Physics and Chemistry. – 1997. – Vol. 49, No 2. – P. 279-284.
25. Oshima, A. Radiation induced cross-linking of polytetrafluoroethylene / A. Oshima, Y. Tabata, H. Kudoh, T. Seguchi // Radiation Physics and Chemistry. – 1995. – Vol. 45. – P. 269-273.
26. Katoh, E. Evidence for radiation induced crosslinking in polytetrafluoroethylene by means of high-resolution solid-state  $^{19}\text{F}$  high-speed MAS NMR / E. Katoh, H. Sugisawa, A. Oshima [et al.] // Radiation Physics and Chemistry. – 1999. – Vol. 54, No 2. – P. 165-171.
27. Oshima, A. Temperature effects on radiation induced phenomena in polytetrafluoroethylene (PTFE) – Change of G-value / A. Oshima, S. Ikeda, H. Kudoh [et al.] // Radiation Physics and Chemistry. – 1997. – Vol. 50, No 6. – P. 611-615.
28. Lappan, U. Changes in the chemical structure of polytetrafluoroethylene induced by electron beam irradiation in the molten state / U. Lappan, U. Geiler, K. Lunkwitz // Radiation Physics and Chemistry. – 2000. – Vol. 59, No 3. – P. 317-322.
29. Lappan, U. Electron beam irradiation of polytetrafluoroethylene in vacuum at elevated temperature: An infrared spectroscopic study / U. Lappan, U. Geibler, K. Lunkwitz // Journal of Applied Polymer Science. – 1999. – Vol. 74, No 6. – P. 157-1576.

30. Lappan, U. Radiation induced branching and crosslinking of polytetrafluoroethylene (PTFE) / U. Lappan, U. Geibler, L. Haubler [et al.]// Nuclear Instruments and Methods B. – 2001. – Vol. 185. – P. 178-183
31. Обвинцев, А.Ю. Механизм влияния гамма-облучения на поверхностные свойства политетрафторэтилена / А.Ю. Обвинцев, С.А. Серов, Н.В. Садовская [и др.] // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2018. – № 10. – С. 52-58.
32. Хатипов, Р. С. Влияние гамма-облучения на межфазное взаимодействие и структурообразование в композитах политетрафторэтилена / Р.С. Хатипов, С.А. Серов, Н.В. Садовская, С.А. Хатипов // Сборник материалов международной конференции по композитам. – 2019. – С. 767-773
33. Пат. 2467034 Российская Федерация, МПК C08J 7/18. Нанокпозиционный антифрикционный и уплотнительный материал на основе политетрафторэтилена / Хатипов С.А., Селиверстов Д.И., Жутаев Ю.Р., Терешенков А.В., Конова Е.М., Садовская Н.В., Кошечев А.П.; заявитель и патентообладатель: Фед. гос. унит. предпр. "Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова". – №2011135280/04; заявл. 24.08.2011; опубл. 20.11.2012, Бюл. № 32.
34. Пат. 2212307 Российская Федерация, МПК B22F 7/04. Способ получения биметаллического металлофторопластового материала / Корнопольцев В.Н., Корнопольцев Н.В., Рогов В.Е., Могнонов Д.М., Грешилов А.Д.; заявители и правообладатели: Байкальский институт природопользования СО РАН, Восточно-Сибирский государственный технологический университет. – № 2002101763/02; заявл.17.01.2002; опубл. 20.09.2003, Бюл. № 26.
35. Пат. 2277997 Российская Федерация, МПК B22F 7/04. Способ получения комбинированного металлофторопластового материала / Бузник В.М., Корнопольцев В.Н., Корнопольцев Н.В., Могнонов Д.М., Рогов В.Е.; заявители и правообладатели: Байкальский институт природопользования СО

РАН, Институт катализа Сибирского отделения Российской академии наук. – № 2004130999/02; заявл. 21.10.2004; опубл. 20.06.2006, Бюл. № 16.

36. Пат. 2438829 Российская Федерация, МПК В22F 7/04. Способ получения листовых антифрикционных материалов / Корнопольцев В.Н. – № 2009118671/02; заявл. 18.05.2009; опубл. 10.01.2012, Бюл. № 1.

37. Пат. 2490371 Российская Федерация, МПК С23С 24/08. Способ получения фторопластового антиадгезионного покрытия на металлических / Корнопольцев В.Н., Могнонов Д.М., Аюрова О.Ж., Бурдуковский В.Ф., Холхоев Б.Ч.; заявители и правообладатели: Фед. гос. бюдж. уч. науки Байкальский институт природопользования СО РАН, Общество с ограниченной ответственностью "Малое инновационное предприятие "МЕГАРЕСУРС". – № 2012115977/02, заявл. 19.04.2012; опубл. 20.08.2013, Бюл. № 23.

38. Корнопольцев, В.Н. Исследование триботехнических свойств листовых металлофторопластовых материалов / В.Н. Корнопольцев, Д.М. Могнонов, О.Ж. Аюрова, М.С. Дашицыренова, А.К. Субанакоев // Письма о материалах. – 2018. – Т. 8, № 3 (31). – С. 235-239.

39. Корнопольцев, В.Н. Антифрикционные металлополимерные материалы для строительных машин, механизмов и транспорта, эксплуатируемых в условиях российского Севера и Арктики / В.Н. Корнопольцев, Д.М. Могнонов, О.Ж. Аюрова // Строительные материалы. – 2016. – № 3. – С. 65-68.

40. Основные производители фторопластов в мире [Электронный ресурс] / URL: [http://conftor.ru/dv\\_equ/Osnovnye\\_proizvoditeli\\_ftoroplastov\\_v\\_mire.pdf](http://conftor.ru/dv_equ/Osnovnye_proizvoditeli_ftoroplastov_v_mire.pdf). (дата обращения 20.10.2021).

41. Пат. 2354667 Российская Федерация, МПК С08J 5/16. Полимерная композиция триботехнического назначения / Охлопкова А.А., Петрова П.Н., Гоголева О.В., Морова Л.Я.; заявители и правообладатели: Институт проблем нефти и газа СО РАН, Общество с ограниченной ответственностью "Технопласт", гос. обр. уч. высш. проф. обр. Якутский государственный университет им. М.К. Аммосова Министерства образования и науки

Российской Федерации. – № 2007127386/04, заявл.17.07.2007; опубл. 10.05.2009, Бюл. № 13.

42. Пат. 2421480 Российская Федерация, МПК C08J 5/16. Способ получения износостойкой композиции / Охлопкова А.А., Петрова П.Н., Федоров А.Л., Морова Л.Я., Никифоров Л.А.; заявители и правообладатели: Учреждение Российской академии наук Институт проблем нефти и газа СО РАН, Фед. гос. автон. обр. уч. высш. проф. обр. "Северо-Восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова". – № 2009132447/05; заявл. 27.08.2009; опубл. 20.06.2011, Бюл. № 17.

43. Пат. 2552744 Российская Федерация, МПК C08K 7/02. Базальтофторопластовый композиционный материал триботехнического назначения / Петрова П.Н., Васильев С.В., Охлопкова А.А., Морова Л.Я.; заявители и правообладатели: Фед. гос. бюдж. уч. науки Институт проблем нефти и газа СО РАН, Фед. гос. автон. обр. уч. высш. проф. обр. "Северо-Восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова". – № 2013118286/05; заявл. 19.04.2013; опубл. 10.06.2015, Бюл. № 16.

44. Пат. 2675520 Российская Федерация, МПК C08J 5/16. Полимерный материал триботехнического назначения на основе политетрафторэтилена / Петрова П.Н., Маркова М.А., Аргунова А.Г., Охлопкова А.А.; заявители и правообладатели: Фед. гос. бюдж. уч. науки Институт проблем нефти и газа СО РАН. – № 2018111148; заявл. 28.03.2018; опубл. 19.12.2018, Бюл. № 35.

45. Пат. 2748692 Российская Федерация, МПК B29C 43/00. Способ получения изделия из полимерного материала на основе политетрафторэтилена марки Ф-4 ПН, характеризующегося повышенной прочностью и сниженной ползучестью / Попов С.Н., Федоров А.Л., Маркова М.А., Петрова П.Н.; заявители и правообладатели: Фед. гос. бюдж. уч. науки Институт проблем нефти и газа СО РАН. – № 2020122358; заявл. 30.06.2020; опубл. 28.05.2021, Бюл. № 16.

46. Пат. 2664129 Российская Федерация, МПК C08L 27/18. Полимерный материал триботехнического назначения / Охлопкова А.А., Слепцова С.А.,

Стручкова Т.С., Васильев А.П., Лазарева Н.Н., Капитонова Ю.В., Колесова Е.С., Алексеев А.Г., Хайбо Ванг, Лианкай Ванг, Ян Цзяо.; заявители и правообладатели: Фед. гос. автон. обр. уч. высш. обр. "Северо-Восточный федеральный университет имени М.К. Аммосова". – № 2017118805; заявл. 31.05.2017; опубл. 15.08.2018, Бюл. № 23.

47. Пат. 2699109 Российская Федерация, МПК C08J 5/16. Полимерный материал триботехнического назначения на основе политетрафторэтилена, механоактивированных каолина и шпинеля магния / Лаукканен Эса Антти Самуэль, Тарасова П.Н., Слепцова С.А., Лазарева Н.Н., Охлопкова А.А., Дьяконов А.А.; заявители и правообладатели: Фед. гос. автон. обр. уч. высш. обр. "Северо-Восточный федеральный университет имени М.К. Аммосова". – № 2019109138; заявл. 29.03.2019; опубл. 03.09.2019, Бюл. №25.

48. Васильев, А.П. Влияние модифицированного серицита на свойства и структуру политетрафторэтилена / А.П. Васильев, А.А. Охлопкова, Т.С. Стручкова, А.Г. Алексеев // Природные ресурсы Арктики и Субарктики. – 2020. – Т.25, №2. – С.147-156.

49. Охлопкова А.А. Влияние термической обработки на надмолекулярную структуру порошка политетрафторэтилена / А.А. Охлопкова, Т.С. Стручкова, А.П. Васильев [и др.] // Вестник СВФУ. – 2016. – №4 (54). – С. 48-56.

50. Охлопкова, А.А. Влияние углеродных волокон и дисульфида вольфрама на свойства и структуру политетрафторэтилена / А.А. Охлопкова, Т.С. Стручкова, А.П. Васильев [и др.] // Журнал "Полимерные материалы и технологии. – 2018. – Т.4, №3. – С. 26-34.

51. Стручкова, Т.С. Исследования влияния талька и технического углерода на структуру и свойства политетрафторэтилена / Т.С. Стручкова, А.П. Васильев, А.А. Охлопкова [и др.] // Журнал "Полимерные материалы и технологии. – 2021. – Т.7, №4. – С. 39-49.

52. Фторопластовые технологии [Электронный ресурс] / URL: <https://ftoroplast.com.ru/> (дата обращения 28.07.2023).

53. О компании ООО «Формопласт» [Электронный ресурс] / URL: <http://www.formoplast-spb.ru/company/> (дата обращения 20.10.2021).
54. Гракович, П. Н. Проблемы применения композиционных материалов "Флувис" и "Суперфлувис" в компрессоростроении / П. Н. Гракович, В. А. Шелестова, С. Г. Данченко [и др.] // Технические газы. – 2013. – № 3(2013). – С. 69-72.
55. Гракович, П.Н. От Идеи к наукоемкому товару / П.Н. Гракович, Л.Ф. Иванов, П.В. Пантелеев // Вестник Белнефтехима. – 2011. – №12. – С. 53-57.
56. Пат. CN110105695В Китай. Политетрафторэтиленовый композитный материал с высокой износостойкостью и способ его получения / Чжао Гайлейхао Ю, Юаньхао Сун, Цзинфу Дин, Цинцзюнь Цю, Цзиньхао; заявители и патентообладатели: Нанкинский университет авиации и астронавтики. – № 201910392007.5, опубл. 06.04.2021.
57. Пат. CN109233177А Китай. Разновидность композита дисульфид молибдена/фторированный графен-ПТФЭ, способ его приготовления и применения / Ян Юлинь, Лян Лифэнь, Сун Лайчжоу, Ци Сяовэнь, Ли Фэй, Гао Тянь; заявители и патентообладатели: Яньшаньский университет. – № 201810897247.6А, опубл. 03.01.2020.
58. Пат. CN109021471В Китай. Метод приготовления композита дисульфид молибдена-никель фосфор-ПТФЭ / Ян Юлинь, Ли Фэй, Сун Лайчжоу, Ци Сяо, Вэнь Гу, Дапэн, Гао Тянь, Лян Лифэнь; заявители и патентообладатели: Яньшаньский университет. - № 201810903526.9А, опубл. 29.10.2019.
59. Пат. CN108395657В Китай. Самовосстанавливающийся самосмазывающийся материал и способ его приготовления / Чжан Линь, Се Госинь, Вэнь Шичжу, Ло Цзяньбинь; заявители и патентообладатели: Университет Цинхуа. - № 201810040215.4А, опубл. 16.01.2020.
60. Gujrathi, S.M. Wear studies on polytetrafluoroethylene (PTFE) composites: Taguchi approach / S.M. Gujrathi, L.S. Dhamande, P.M. Patare // Bonfring International Journal of Industrial Engineering and Management Science. – 2013. – Vol. 3, N 2. – P. 47-51.

61. Shen, J.T. Wear and friction performance of PTFE filled epoxy composites with a high concentration of SiO<sub>2</sub> particles / J.T. Shen, M. Top, Y.T. Pei, M. Hosson // *Wear*. – 2015. – Vol. 322-323, N 15. – P. 171-180.
62. Shen, M. Abrasive wear behavior of PTFE for seal applications under abrasive-atmosphere sliding condition / M. Shen, B. Li, Z. Zhang, L. Zhao // *Friction*. – 2020. – Vol. 8. – P. 755-767.
63. Маркова, М. А. Исследование трибологических свойств полимерных композитов на основе ПТФЭ в режиме сухого трения и в среде жидких смазок / М. А. Маркова, П. Н. Петрова, А. Л. Федоров // *Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Техника и технологии*. – 2022. – Т. 15, № 5. – С. 569-582.
64. Пугачев, А.К. Переработка фторопластов в изделия: технологии и оборудование / А.К. Пугачев, О.А. Росляков. – Л.: Химия, 1987. – 168 с.
65. Свойства применяемых материалов и изделия из них [Электронный ресурс] / URL: <https://www.e-h-s.ru/technology/material/> (дата обращения: 26.07.2023).
66. Воропаев, В.В. Технология формирования высокопрочных износостойких фторкомпозитов / В.В. Воропаев, С.В. Авдейчик, В.А. Струк // *Известия национальной академии наук Беларуси. Серия физико-технических наук*. – 2014. – № 1. – С. 51-59.
67. Петрова, П. Н. Определение PV-фактора полимерного композита на основе политетрафторэтилена и углеродных волокон / П. Н. Петрова, М. А. Маркова, Р. С. Тихонов // *Вестник машиностроения*. – 2024. – Т. 103, № 4. – С. 331-335.
68. Воропаев, В.В. Расчетно-экспериментальная оценка пористости заготовок из пресс-композиции «ФЛУВИС 30» / В.В. Воропаев, В.Г. Барсуков // *Вестник Гродненского государственного университета имени Янки Купалы. Серия 6. Техника*. – 2021. – Т. 11, № 1. – С. 66-74.
69. Чемисенко, О.В. Структура и свойства нанокompозита на основе политетрафторэтилена, модифицированного диоксидом кремния и

- скрытокристаллическим графитом: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.16.09: защищена 14.12.2018 / Чемисенко Олег Владимирович. – Омск, 2018. – 21 с.
70. Авдейчик С.В. Машиностроительные фторкомпозиты: структура, технология, применение: монография / С.В. Авдейчик, В.В. Воропаев, А.А. Скаскевич, В.А. Струк. – Гродно: Гродненский государственный университет имени Янки Купалы, 2012. – 339 с.
71. Бондалетова, Л.И. Полимерные композиционные материалы (часть 1): учебное пособие / Л.И. Бондалетова, В.Г. Бондалетов. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2013. – 118 с.
72. Кириллина, Ю.В. Влияние способа смешения компонентов на свойства полимер-силикатного композиционного материала / Ю.В. Кириллина, С.А. Слепцова, Джин Хо-Чо. // Арктика. XXI век. Технические науки. – 2013. – №1. – С. 13-26
73. Болдырев, В.В. Механохимия и механическая активация твердых веществ / В.В. Болдырев // Успехи химии. – 2006. – № 75 (3). – С.203–212.
74. Чайкина, М.В. Механохимия природных и синтетических апатитов. – Новосибирск: Издательство СО РАН, филиал «Гео», 2002. – 218 с.
75. Селютин, Г.Е. Изменение износостойкости пластин сверхвысокомолекулярного полиэтилена при его модификации механически активированными керамическими нанопорошками / Г.Е. Селютин, В.А. Ворошилов, Ю.Ю. Гаврилов [и др.] // Химическая технология. – 2009. – № 7. – С. 422–425.
76. Sokolova, M.D. Processing to increase the structural activity of zeolite in polymer-elastomer composites / M.D. Sokolova, M.L. Davydova, N.V. Shadrinov // International Polymer Science and Technology. – 2011. – Vol.38, No 5. – P. 25-29.
77. Аввакумов, Е.Г. Механические методы активации химических процессов / Е.Г. Аввакумов. – Новосибирск: Наука, Сиб.отд-ние, 1986. – 303 с. Хайнике Г. Трибохимия. – М.: Мир, 1987. – 582 с.
78. Липатов, Ф.С. Физико-химические основы наполнения полимеров / Ф.С. Липатов. – М.: Химия, 1991. – 260 с.

79. Давыдова, М.Л. Эффективность совместной механоактивации компонентов полимерной композиции для получения эластомерного материала / М.Л. Давыдова, М.Д. Соколова // Сборник научных трудов Международной заочной научно-практической конференции «Актуальные проблемы науки и образования: прошлое, настоящее, будущее» – Тамбов: Изд-во ТРОО «Бизнес-Наука-Общество», 2012. – С. 26–28.
80. Петрова, П.Н. Влияние способов смешения компонентов на триботехнические свойства композитов на основе ПТФЭ и углеродных волокон / П.Н. Петрова, М.А. Маркова, А.Г. Аргунова, А.А. Охлопкова // Трение и износ. – 2019. – Том 40, №2. – С. 159-167.
81. Охлопкова, А.А. Полимерные композиционные материалы триботехнического назначения на основе политетрафторэтилена / А.А. Охлопкова, П.Н. Петрова, С.Н. Попов, С.А. Слепцова // Российский химический журнал. – 2008. – № 3. – С. 147-152.
82. Будник, О.А. Физико-химические и технологические аспекты подготовки углеволокнистого наполнителя для композита на основе политетрафторэтилена / О.А. Будник // Научно-теоретический журнал «Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова». – 2014. – № 2. – С. 116-122.
83. Малкин, А.И. Влияние механоактивации на термостойкость порошкообразного политетрафторэтилена / А.И. Малкин, М.Р. Киселев, В.А. Ключев [и др.] // Журнал физической химии. – 2011. – Т. 85, № 9. – С. 1645-1649.
84. Охлопкова, А.А. Разработка и исследование полимерных композиционных материалов на основе активации политетрафторэтилена и углеродных наполнителей / А.А. Охлопкова, Т.С. Стручкова, А.Г. Алексеев, А.П. Васильев // Вестник Северо-Восточного федерального университета им. М.К. Аммосова. – 2015. – № 4 (48). – С. 51-63.
85. Стручкова, Т.С. Разработка и исследование полимерных композиционных материалов на основе активации политетрафторэтилена и

углеродных наполнителей: дис. ... канд. техн. наук: 05.02.01 защищена 2008 г.  
/ Стручкова Татьяна Семеновна. – Комсомольск-на-Амуре, 2008. – 127 с.

86. Будник, О.А. Влияние механической активации политетрафторэтиленовой матрицы на ее физико-химические и эксплуатационные свойства / О.А. Будник, В.А. Свидерский, К.В. Берладир [и др.] // Вестник БГТУ имени В.Г. Шухова. – 2014. – № 5. – С. 176-179.

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

88. Berladir, K. Functional Properties of PTFE-Composites Produced by Mechanical Activation / K. Berladir, O. Gusak, M. Demianenko [et al.] // Advances in Design, Simulation and Manufacturing II. – 2019. – P. 391-401.

89. Берладир, К.В. Влияние геомодификатора на структуру и свойства механически активированного политетрафторэтилена / К.В. Берладир, А.Ф. Будник, В.А. Свидерский [и др.] // Журнал инженерных наук. – 2015. – Т. 2, № 1. – С. F1-F5.

90. Будник, А.Ф. Структурированные нанообъекты политетрафторэтиленовых композитов / А.Ф. Будник, П.В. Руденко, К.В. Берладир, О.А. Будник // Журнал нано и электронной физики. – 2015. – Т. 6, № 2. – С. 02022-1-02022-9.

91. Ананьев, В.В. Утилизация и вторичная переработка полимерных материалов / В.В. Ананьев, И. А. Кирш. М.: МГУПБ, 2007. – 126 с.

92. Ганиев, М.М. Повышение эксплуатационных характеристик полимерных композиционных материалов ультразвуковой обработкой / М.М. Ганиев. Казань: КГТУ, 2007. – 81 с.

93. Мейсон, Т. Химия и ультразвук / Т. Мейсон. М.: Мир, 1993. – 190 с.

94. Moor, D. The impact of ultrasonic on the polymer solutions / D. Moor. Urbana-Shampene, 2009. – 85 p.

95. Friedman, M.L. Changing the polymers properties under the ultrasonic / M.L. Friedman, S. L. Peshkovsky. Advance in Polymer Science. Berlin, 1993. – 256 p.
96. Кирш, И.А. Исследование влияние ультразвука на реологические свойства полимеров различной химической природы для создания нового способа повторной переработки полимерных композиций / И.А. Кирш, Т.И. Чалых, В.В. Ананьев, Г.Е. Заиков // Вестник политехнического университета. – 2015. – Т.18, №4. – С. 182-185
97. Еремин, Е. Н. Структурная модификация дисперсно-наполненного политетрафторэтилена ультразвуковым воздействием при синтезе композиционного материала / Е. Н. Еремин, Д. А. Негров // Физическая мезомеханика. – 2013. – Т. 16, № 5. – С. 95-101.
98. Кобзев, Д.Е. Интенсификация твердофазной плунжерной экструзии наномодифицированного полиэтилена высокой плотности ультразвуковым воздействием / Д.Е. Кобзев, Г.С. Баронин, В.М. Дмитриев [и др.] // Материаловедение. – 2012. – № 4. – С. 37-40.
99. Машков, Ю. К. Влияние энергии ультразвуковых колебаний на структуру и свойства полимерных композиционных материалов / Ю. К. Машков, Е. Н. Еремин, Д. А. Негров // Материаловедение. – 2013. – № 3. – С. 42-45.
100. Негров, Д.А. Влияние ультразвукового воздействия на механические свойства политетрафторэтилена, модифицированного детонационными наноалмазами / Д.А. Негров, Е.Н. Еремин, В.Ю. Путинцев [и др.] // Омский научный вестник. – 2014. – №2 (130). – С. 76-79.
101. Негров, Д.А. Исследование влияния ультразвуковых колебаний на структуру композитного материала / Д.А. Негров, Е.Н. Еремин, В.Ю. Путинцев // Справочник. Инженерный журнал. – 2014. – №7(208). – С. 3-5.
102. Wang, J. Poly (vinylidene fluoride) reinforced by carbon fibers: Structural parameters of fibers and fiber-polymer adhesion / J. Wang, D. Wu, X. Li, M. Zhang, W. Zhou // Appl. Surf. Sci. –2012. – V. 258. – P. 9570-9578

103. Luo, F. Polytetrafluoroethylene based, F8261 modified realization of  $\text{Li}_2\text{SnMg}_{0.5}\text{O}_{3.5}$  filled composites / F. Luo, B. Tang, Z. Fang, Y. Yuan, H. Li, S. Zhang // *Appl. Surf. Sci.* –2020. – V. 503. – P. 144088.
104. Shi, Y. The effect of surface modification on the friction and wear behavior of carbon nanofiber-filled PTFE composites / Y. Shi, X. Feng, H. Wang, X. Lu // *Wear.* – 2008. – V. 264. – P. 934-939.
105. Gürgen, S. Tribological behavior of UHMWPE matrix composites reinforced with PTFE particles and aramid fibers / S. Gürgen, O.N. Çelik, M.C. Kuşhan // *Compos. B Eng.* – 2019. – V. 173. – P. 106949.
106. Yao, S.S. Recent advances in carbon-fiber-reinforced thermoplastic composites: A review / S.S. Yao, F.L. Jin, K.Y. Rhee [et al.] // *Compos. B. Eng.* – 2018. – V. 142. – P. 241-250.
107. Shi, Y. Tribological and mechanical properties of carbon-nanofiber-filled polytetrafluoroethylene composites / Y. Shi, X. Feng, H. Wang [et al.] // *Journal of Applied Polymer Science.* – 2007. – V. 104(4). – P. 2430-2437.
108. Gyanaranjan, Prusty. Influence of functionalized single-walled carbon nanotubes on morphology, conducting and oxygen barrier properties of poly (acrylonitrile-co-starch) / Prusty Gyanaranjan, Das Rashmita, Swain Sarat K. // *Composites Part B: Engineering.* – 2014. – V. 62. – P. 236-241.
109. Yancheng, Z. Load transfer of graphene/carbon nanotube/polyethylene hybrid nanocomposite by molecular dynamics simulation / Z. Yancheng, Z. Xiaoying, J. Muthu [et.al.]. // *Composites Part B: Engineering.* – 2014. – V.63. – P. 27-33.
110. Sau, K.P. The change in conductivity of a rubber-carbon black composite subjected to different modes of pre-strain / K.P. Sau, T.K. Chaki, D. Khastgir. // *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing.* –1998/ – V.29, Is.4. – P. 363-370.
111. Al-Saleh, Mohammed H. An innovative method to reduce percolation threshold of carbon black filled immiscible polymer blends / Mohammed H. Al-Saleh, Uttandaraman Sundararaj // *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing.* – 2008. – V.39, Is.2. – P. 284-293.

112. Abu Bakar, S. Rheological and mechanical properties of carbon nanotube/Graphite/SS316L/polypropylene nanocomposite for a conductive polymer composite / S. Abu Bakar, R. Mohd Irkam, H. Seow Liang [et.al.]. // *Composites Part B: Engineering*. – 2013. – V.50. – P. 54-61.
113. Chatterjee, S. Mechanical reinforcement and thermal conductivity in expanded graphene nanoplatelets reinforced epoxy composites / S. Chatterjee, J.W. Wang, W.S. Kuo [et.al.] // *Chemical Physics Letters*. – 2012. – V.531. – P. 6-10.
114. Huang, Jianhua. Development of fuel cell bipolar plates from graphite filled wet-lay thermoplastic composite materials / Jianhua Huang, Donald G. Baird, James E. McGrath. // *Journal of Power Sources*. – 2005. – V.150. – P. 110-119.
115. Lee, Joong Hee. Effects of hybrid carbon fillers of polymer composite bipolar plates on the performance of direct methanol fuel cells / Joong Hee Lee, Jin-Sun Lee, Kuila Tapas [et.al.] // *Composites Part B: Engineering*. – 2013. – V.51. – P. 98-105.
116. Manoj Kumar Ram. CO gas sensing from ultrathin nano-composite conducting polymer film / Manoj Kumar Ram, Özlem Yavuz, Vitawat Lahsangah, Matt Aldissi // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2005. – V.106, Is.2. – P. 750-757.
117. Pötschke, P. Rheological and dielectrical characterization of melt mixed polycarbonate-multiwalled carbon nanotube composites / P. Pötschke, M. Abdel-Goad, I. Alig [et.al.] // *Polymer*. – 2004. – V.45, Is. 26. – P. 8863-8870.
118. Ke, K. Evolution of agglomerate structure of carbon nanotubes in multi-walled carbon nanotubes/polymer composite melt: A rheo-electrical study / Kai Ke, Yu Wang, Yong Luo [et.al.] // *Composites Part B: Engineering*. – 2012. – V.43, Is.8. – P. 3281-3287.
119. Kasgoz, Alper. Rheological and electrical properties of carbon black and carbon fiber filled cyclic olefin copolymer composites / Alper Kasgoz, Dincer Akin, Ali Durmus // *Composites Part B: Engineering*. – 2014. – V.62. – P. 113-120.

120. Cassagnau, Philippe. Linear viscoelasticity and dynamics of suspensions and molten polymers filled with nanoparticles of different aspect ratios / Philippe Cassagnau // *Polymer*. – 2013. – V.54, Is.18. – P. 4762-4775.
121. Brostow, W. Survey of relations of chemical constituents in polymer-based materials with brittleness and its associated properties / W. Brostow, H.E.H. Lobland // *Chem. Chem. Technol.* – 2016. – 10. – P. 595-600.
122. Runqin, He. Improved mechanical properties of carbon fiber reinforced PTFE composites by growing graphene oxide on carbon fiber surface / He Runqin, Chang Qiuxiang, Huang Xinjun, bo Jin. // *Composite Interfaces*. – 2018. – Volume 25, Issue 11. – P. 995-1004.
123. Wenbo, Sun. Enhanced tribological performance of hybrid polytetrafluoroethylene. Kevlar fabric composite filled with milled pitch-based carbon fiber / Sun Wenbo, Gu Yizhuo, Yang Zhongjia, [et al.] // *Appl. Polym. Sci.* – 2018. – V.135. – P. 46269.
124. Sonawane, A. Dry sliding wear characteristics of carbon filled polytetrafluoroethylene (PTFE) composite against Aluminium 6061 alloy / A. Sonawane, A. Deshpande, S. Chinchankar, Y. Munde // *Materials Today: Proceedings*. – 2021. – Vol. 44. – P. 3888-3893.
125. Chinchankar, S. Sliding wear characteristics of carbon filled polytetrafluoroethylene (PTFE) composite against AISI 304 stainless steel counterface / S. Chinchankar, A. Barade, A. Deshpande // *Materials Science Forum*. – 2021. – Vol. 1034. – P. 51-60.
126. Unal, H. Sliding friction and wear behavior of PTFE and its composite under dry sliding conditions / H. Unal, A. Mimarolu, U. Kadioglu, H. Ekiz // *Materials and Design*. – 2004. – Vol. 25. – P. 239-245.
127. Sahin, Y. Analysis of abrasive wear behavior of PTFE composite using Tauchi's technique / Y. Sahin // *Cogent Engineering*. – 2015. – Vol. 2, N 1. – P. 1-15.

128. Wang, Q. Study on the synergistic effect of carbon fiber and graphite and nanoparticle on the friction and wear behavior of polyimide composites / Q. Wang, X. Zhang, X. Pei // *Materials and Design*. – 2010. – Vol. 31, N. 8. – P. 3761-3768.
129. Song, F. Effect of glass fiber and MoS<sub>2</sub> on tribological behaviour and PV limit of chopped carbon fiber reinforced PTFE composite / F. Song, Q. Wang, T. Wang // *Tribology International*. – 2016. – Vol. 104. – P. 392-401.
130. Сиренко, Г.А. Антифрикционные карбопластики / Г.А. Сиренко. – Киев: «Техника», 1985. – 195 с.
131. Гинзбург, Б.М. Влияние фуллеренсодержащих добавок к фторопластам на их несущую способность при трении / Б.М. Гинзбург, Д.Т. Точильников // *Журн. техн. физики*. – 2001. – Т. 71, В. 2. – С. 120–124.
132. Авдейчик, С.В. Фторсодержащие ингибиторы изнашивания металлополимерных систем / С.В. Авдейчик, Ю.Н. Захаров, М.В. Ищенко [и др.] / Под науч. Ред. В. А. Струка. – Минск: Технология, 2011. – 270 с.
133. Шелестова, В. А. Конструкционные материалы триботехнического назначения на основе модифицированных углеволокон и политетрафторэтилена: автореф. дис. ... канд. техн. наук: защищена 2002 г. / Шелестова Валентина Александровна. – Гомель, 2002. – 18 с.
134. Xin, Wang. Effect of carbon nanotube length on thermal, electrical and mechanical properties of CNT/bismaleimide composites / Wang Xin, Jiang Qian [et.al.] // *Carbon*. – 2013. – V. 53. – P. 145-152.
135. Panda, A. Manufacturing Technology of Composite Materials—Principles of Modification of Polymer Composite Materials Technology Based on Polytetrafluoroethylene / A. Panda, K. Dyadyura, J. Valíček, Harničárová [et al.] // *Materials*. – 2017. – V.10(4): 377. – 20 p.
136. Bijwe, J. Nano and micro-PTFE for surface lubrication of carbon fabric reinforced polyethersulphone composites / J. Bijwe, M. Sharma // *In Tribology of Nanocomposites*. – 2013. – V.2. – P. 19-39.
137. Dyadyura, K.A. Research of Properties of Composite Material Based on Polytetrafluoroethylene Filled with Carbon Fiber with Titanium Nanocoating / K.A.

Dyadyura, K.V. Berladir, P.V. Rudenko [et al.] // In Proceedings of the 6th International Conference on Nanomaterials: Applications & Properties. – 2016.

138. Molazemhosseini, A. Nanoindentation and nanoscratching responses of PEEK based hybrid composites reinforced with short carbon fibers and nano-silica / A. Molazemhosseini, H. Tourani, M.R. Naimi-Jamal, A. Khavandi // Polym. Test. – 2013. – V.32. – P. 525-534.

139. Panda, Anton, Kostiantyn Dyadyura. Polymer Composites for Automotive Sustainability. Polymer Bearing Solutions for Lubricated Applications / A. Panda, K. Dyadyura. – RAM-Verlag. – 2019. – 131 p.

140. Земскова, Л. А. Модифицированные углеродные волокна: сорбционные и электрохимические свойства: дис. ... док. хим. наук: 02.00.04 защищена: 2011 / Земскова Лариса Алексеевна. – Владивосток, 2011. – 339 с.

141. Хохлова, Г.П. Окислительная модификация кислородом воздуха углеродно-волоконистых материалов на основе гидратцеллюлозы и влияние на процесс соединений Mo / Г.П. Хохлова, А.С. Семенов, Г.В. Кохно // Химическая технология. – С. 80-83.

142. Дьячкова Т.П. Методы функционализации и модифицирования углеродных нанотрубок / Т. П. Дьячкова, А. Г. Ткачев. – М.: Издательский дом «Спектр», 2013. – 152 с.

143. Горина, В.А. Влияние режимов термической обработки на удельную поверхность и пористую структуру углеродных волокон на основе вискозы / В.А. Горина, Е.Г. Чеблакова, П.И. Золкин // Известия высших учебных заведений. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. – 2012. – №4. – С. 62-65.

144. Tiwari, S. Gamma radiation treatment of carbon fabric to improve the fiber-matrix adhesion and tribo-performance of composites / S. Tiwari, J. Bijwe, S. Panier // Wear. – 2011. – V.271, N.9-10. – P. 2184-2192.

145. Васильев, А.П. Исследование влияния углеродных и базальтовых волокон с ультрадисперсным ПТФЭ на триботехнические свойства

- политетрафторэтилена / А.П. Васильев, Т.С. Стручкова, А.А. Охлопкова, А.Г. Алексеев // Южно-Сибирский научный вестник. – 2020. – № 1 (29). – С. 89-95.
146. Лигачева, Е.А. Влияние ионного облучения на структуру и топографию поверхности углеродного волокна / Е.А. Лигачева, Л.В. Галяева, Н.В. Гаврилов [и др.] // Физика и химия обработки материалов. – 2006. – №1. – С. 46-49.
147. Кузнецов, С.И. Влияние лазерной обработки на структуру и упругие свойства углерод - углеродных композитов / С.И. Кузнецов, А.В. Камашев, А.Л. Петров, Е.Ю. Тарасова // Известия Самарского научного центра РАН. – 2004. – Т.6. № 4. – С. 65-71.
148. УВМ на основе ГЦ волокна [Электронный ресурс] / URL: <https://www.uvicom.com/> (Дата обращения: 16.07.2020)
149. Рекомендация по применению фторопластовых композитов для уплотнительных устройств. – Якутск: изд. ЯФ СО АН СССР, 1988. – 56 с.
150. Машков, Ю.К. Полимерные композиционные материалы в триботехнике / Ю.К. Машков, З.Н. Овчар, М.Ю. Байбарацкая, О.А. Мамаев. – М.: ООО “Недоа-Бизнесцентр”, 2004. – 262 с.
151. Лазарева, Н.Н. Разработка триботехнических материалов на основе политетрафторэтилена и механоактивированных слоистых силикатов: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.06. защищена: 2019 / Надежда Николаевна Лазарева. – Казань, 2019. – 173 с.
152. Branrup, J. Polymer Handbook. 4th ed. / J. Branrup, E.H. Immergun, E. A. Gruike // J. Wiley and Sons (New York), 2005. – V.2. – 2336 p.
153. Богданович, П.Н. Трение и износ в машинах: учеб. Для вузов / П.Н. Богданович, В.Я. Прушак. – Мн.: Выш.шк., 1999. – 374 с.
154. Мышкин, Н.К. Трение, смазка, износ. Физические основы и технические приложения трибологии / Н.К. Мышкин, М.И. Петроковец. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2007. – 368 с.
155. ГОСТ 4651-2014. Пластмассы. Метод испытания на сжатие. – Взамен ГОСТ 4651-82; введ. 2015-03-01. – М.: Стандартиформ, 2014. – 16 с.

156. Дехант, И. Инфракрасная спектроскопия полимеров / И. Дехант, Р. Данц, В. Киммер, Р. Шмольке. Под ред. канд. хим. наук Э.Ф. Олейника. М., «Химия», 1976. – 472 с.
157. Баскин, З.Л. Ассортимент, свойства и применение фторолимеров Кирово-Чепецкого химического комбината / З.Л. Баскин, Д.А. Шабалин, Е.С. Выражейкин, С.А. Дедов // Российский химический журнал. – 2008. – Т. LII, №3. – С.13-23.
158. Крыжановский, В.К. Платмассовые детали технических устройств (выбор материала, конструирование, расчет) / В.К. Крыжановский, В.В. Бурлов. – СПб.: Научные основы и технологии, 2014. – 456 с.
159. Крыжановский, В.К. Инженерный выбор и идентификация пластмасс / В.К. Крыжановский. – СПб.: Научные основы и технологии, 2009. – 204 с.
160. Хатипов, С.А. Актуальные вопросы проектирования космических систем и комплексов / С.А. Хатипов, В.М. Цвелев, С.В. Алексеев // Сборник трудов. Под ред. Г.М. Полищука и К.М. Пичхадзе. М.: БлокИнформ-Экспресс. – 2005. – Вып. 6. – С. 53-54.
161. Петрова, П. Н. Триботехнические характеристики полимерных композитов на основе политетрафторэтилена и углеродных волокон УВИС-АК-П при нагружении / П. Н. Петрова, М. А. Маркова, Р. С. Тихонов // Вестник машиностроения. – 2022. – № 10. – С. 65-70.
162. Старостин, Н.П. Расчет триботехнических параметров в опорах скольжения / Н.П. Старостин, А.Г. Тихонов, В.А. Мороз, А.С. Кондаков. – Якутск.: Изд-во ЯНЦ СО РАН, 1999. – 276 с.
163. Зайнуллин, Л.А. Исследование эффективности охлаждения вращающегося вала печного высокотемпературного вентилятора / Л.А. Зайнуллин, Н.В. Калганов, Д.В. Калганов, В.Ф. Ярчук // Известия вузов. Черная металлургия. – 2015. – Т. 58, № 9. – С. 662-665.
164. Кузьмин, В.Р. Прогнозирование хладостойкости конструкций и работоспособности техники на Севере / В.Р. Кузьмин, А.М. Ишков. – М.: Машиностроение, 1996. – 304 с.

165. Негров, Д.А. Усовершенствование технологии прессования изделий из политетрафторэтилена / Д.А. Негров, В.Ю. Путинцев // Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Техника и технологии. – 2021. – Т.14, № 5. – С. 564-571.
166. Негров, Д.А. Влияние параметров ультразвукового прессования на механические и триботехнические свойства структурномодифицированного политетрафторэтилена / Д.А. Негров, Е.Н. Еремин // Омский научный вестник. – 2009. – №2 (80). – С. 58-60.
167. Васильев, А.П. Влияние дисульфида молибдена и углеродных волокон на свойства и структуру полимерных композиционных материалов на основе политетрафторэтилена / А.П. Васильев, Т.С. Стручкова, Н.Н. Лазарева [и др.] // Природные ресурсы Арктики и Субарктики. – 2022. – 27(4). – С. 618-630.
168. Машков, Ю.К. Рентгенографическое исследование влияния пластической деформации и отжига на структуру сильнонаполненного ультрадисперсным графитом политетрафторэтилена / Ю.К. Машков, Л.Ф. Калистратова, Н.П. Калистратова, М.Ю. Байбарацкая // Материаловедение. – 2004. – № 1. – С. 42 - 47.
169. Машков, Ю.К. Трибофизика и свойства наполненного фторопласта / Ю.К. Машков. – Омск: Изд-во ОмГТУ, 1997. – 192 с.
170. Адаменко, Н.А. Полимерные композиты: учеб. пособие / Н.А. Адаменко Г. В. Агафонова. – Волгоград: Изд-во ВолгГТУ, 2022. – 80 с.
171. Логинов, Б.А. Удивительный мир фторполимеров / Б.А. Логинов– М.: Девятый элемент, 2007. – 128 с.
172. Johnson, D.J. Structure of carbon fibers / D.J. Johnson // Carbon Fibers Filaments and Composites. NATO ASI Series. 1990. – V.177. – P. 119-146.
173. Петрова, П.Н. Разработка материалов триботехнического назначения на основе политетрафторэтилена и углеродных волокон марки УВИС-АК-П / П. Н. Петрова, М. А. Маркова, М. Е. Готовцева // Вопросы материаловедения. – 2017. – № 4(92). – С. 90-99.

174. Петрова, П.Н. Влияние способов смешения компонентов на триботехнические свойства композитов на основе ПТФЭ и углеродных волокон / П. Н. Петрова, М. А. Маркова, А. Г. Аргунова, А. А. Охлопкова // Трение и износ. – 2019. – Т. 40, № 2. – С. 159-167.
175. Petrova, P.N. Investigation of Influence of Methods of Mixing Components on the Properties of Composites Based on PTFE and Carbon Fibers / P. N. Petrova, M.A. Markova, A. G. Argunova [et al.] // Journal of Friction and Wear. – 2019. – Vol. 40, No. 2. – P. 120-127.
176. Машков, Ю.К. Композиционные материалы на основе политетрафторэтилена. Структурная модификация / Ю.К. Машков, З.Н. Овчар, В.И. Суриков, Л.Ф. Калистратова. – М.: Машиностроение, 2005. – с. 240.
177. Petrova, P.N. Investigation of the effect of joint mechanical activation of components on the properties of composites based on polytetrafluoroethylene and carbon fillers / P.N. Petrova, M.A. Markova // AIP Conference Proceedings. – 2019. – V.2141. – P. 040010.
178. Markova, M.A. Development of Wear-Resistant Materials Based on Polytetrafluoroethylene and Carbon Fibers of UVIS-AK-P Brand / M.A. Markova, P. N. Petrova // Materials Science Forum. – 2019. – V.945. – P. 327-332.
179. Markova, M.A. Influence of Carbon Fibers and Composite Technologies on the Properties of PCM Based on Polytetrafluoroethylene / M.A. Markova, P.N. Petrova // Inorganic Materials. Applied research. – 2021. – Т.12, №2. – P. 551-557.
180. Брытков, Е.В. Механика композиционных материалов: уч. пособие / Е.В. Брытков, В.А. Санников. – СПб.: Балт. гос. ун-т, 2012. – 74 с.
181. Вершина, Г. А. Анализ деформационного поведения фторопласта-4 в условиях силового воздействия / Г. А. Вершина, Л. Е. Реут // Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Серыя фізіка-тэхнічных навук. – 2016. – № 4. – С. 23-30.

182. Продан, В.Д. Герметичность разъемных соединений оборудования, эксплуатируемого под давлением рабочей среды: учебное пособие / В.Д. Продан. – Тамбов: Изд-во ФГБОУ ВПО «ТГТУ», 2012. – 280 с.
183. Шутилин, Ю.Ф. Физикохимия полимеров: Монография / Ю. Ф. Шутилин. – Воронеж: Воронежская обл. тип. – 2012. – 838 с.
184. Чередниченко, В.С. Материаловедение. Технология конструкционных материалов: учеб. пособие для студентов вузов, обучающихся по направлению подгот. «Электротехника, электромеханика и электротехнологии» / В.С. Чередниченко. – 2-е изд., перераб. – М.: Омега. – 2006. – 752 с.
185. Ali, M.A. B.M. Morphology development of polytetrafluoroethylene in a polypropylene melt (IUPAC Technical Report) / Mohd Amran Bin Md Ali, Shogo Nobukawa, Masayuki Yamaguchi // *Pure and Applied Chemistry*. – 2011. – № 10. – P. 1819-1830.
186. Чичинадзе, А.В. Трение, износ и смазка (трибология и триботехника) / А.В. Чичинадзе, Э.М., Браун [и др.]; под общ. Ред. А.В. Чичинадзе. – М.: Машиностроение, 2003. – 576 с.
187. Соболев, Г.П. Роль структуры материала наноуровня для изделий из фторопласта-4 / Г.П. Соболев, А.Н. Ильин // *Journal "Fluorine Notes"*. – 2011. – V.1(74). – с. 20.
188. Glaris, Patrice. Thermal annealing as a new simple method for PTFE texturing / Patrice Glaris, Jean-F. Coulon, Michel Dorget, Fabienne Poncin-Epaillard // *Polymer*. – 2013. – V.54(21). – P. 5858–5864.
189. Адаменко, Н.А. Исследование молекулярной структуры политетрафторэтилена после взрывной обработки / Н.А. Адаменко, Л.Н. Игнатьева, Г.В. Агафонова [и др.] // *Известия ВолгГТУ*. – 2014. – Т.9. – №9. – С. 45-48.
190. Quarti, C. Ab Initio Calculation of the IR Spectrum of PTFE: Helical Symmetry and Defects / C. Quarti, A. Milani, and Ch. Castiglioni // *Journal of Physical Chemistry B*. – 2013. – Vol. 117, No 2. – P. 706-718.

191. Khare, H. S. Interrelated effects of temperature and environment on wear and tribochemistry of an ultralow wear PTFE composite / Khare H. S., Moore A. C., Haidar D. R. [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2015. – Т. 119, №. 29. – P. 16518-16527.
192. Krick, B. A. Environmental dependence of ultra-low wear behavior of polytetrafluoroethylene (PTFE) and alumina composites suggests tribochemical mechanisms / Krick B. A., Ewin J. J., Blackman G. S. [et al.] // *Tribology International*. – 2012. – Vol. 51. – P. 42-46.
193. Harris, K.L. PTFE Tribology and the Role of Mechanochemistry in the Development of Protective Surface Films / K.L. Harris, A.A. Pitenis, W.G. Sawyer [et al.] // *Macromolecules*. – 2015. – Vol. 48, No 11. – P. 3739-3745.
194. Петрова, П. Н. Исследование влияния технологий получения на свойства и структуру композитов на основе ПТФЭ / П. Н. Петрова, М. А. Маркова, А. Л. Федоров // *Природные ресурсы Арктики и Субарктики*. – 2024. – Т. 29, № 1. – С. 162-171.
195. Onodera, T. Effect of Tribochemical Reaction on Transfer-Film Formation by Poly(tetrafluoroethylene) / T. Onodera, K. Kawasaki, T. Nakakawaji [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2014. – V.118(22). – P. 11820–11826.
196. Pitenis, Angela A.. Ultralow Wear PTFE and Alumina Composites: It is All About Tribochemistry / Angela A. Pitenis, Kathryn L. Harris, Christopher P. Junk [et al.] // *Tribology Letters*. – 2015. – V.57, N.4. –8 p.
197. Композиты с дисперсными наполнителями [Электронный ресурс] / URL:  
<https://elib.gsu.by/bitstream/123456789/5019/7/%D0%9B%D0%B5%D0%BA%D1%86%D0%B8%D1%8F%207.pdf> (дата обращения: 20.05.2020)
198. Yu.M, Pleskachevsky. Thermal fluctuations at PTFE friction and transfer / Pleskachevsky Yu.M., Smurugov V.A. // *Wear*. – 1997. – V. 209, No 1-2. – P. 123-127.
199. Маркова, М. А. Исследование влияния режимов трения на триботехнические свойства композитов на основе ПТФЭ и углеродных

- волокон / М. А. Маркова, П. Н. Петрова, А. Л. Федоров // Нефтегазовое дело. – 2020. – Т. 18, № 4. – С. 92-101.
200. Myshkin, N.K. Tribology of the Polymers. Adhesion, Friction, Wear, and Frictional Transfer: A Review / N.K. Myshkin, M.I. Petrokovets, A.V. Kovalev // Journal of Friction and Wear. – 2006. – V. 27, No. 4. – P. 62-74.
201. Briscoe, B. J. Tribology of Polymeric Solids and Their Composites / B.J. Briscoe, S.K. Sinha // Wear - Materials, Mechanisms and Practice. – 2014. – P. 223-267.
202. Lafaye, S. Analysis of the apparent friction of polymeric surfaces / S. Lafaye, C. Gauthier & R. Schirrer. // Journal of Materials Science. – 2006. – V. 41. – P. 6441-6452.
203. KhedKar, J. Sliding wear behavior of PTFE composites / J. KhedKar, I. Negulescu, E. Meletis // Wear. – 2002. – V.252. – P. 361-369.
204. Shen, J.T. Structural changes in polytetrafluoroethylene molecular chains upon sliding against steel / J.T. Shen, Y.T. Pei, De Hosson // Journal Material Science. – 2014. – V.49. – P. 1484-1493.
205. Petrova, P.N. Investigation of properties of polytetrafluoroethylene-based composites and carbon fibers depending on the production technology / P.N. Petrova, M.A. Markova, V.D. Chernykh // Inorganic Materials: Applied Research. – 2024. – Т. 15, № 1. – P. 17-25.
206. Машков, Ю.К. Трибофизика металлов и полимеров: Монография / Ю. К. Машков. – Омск: Изд-во ОмГТУ. – 2013. – 240 с
207. Петрова, П.Н. Разработка полимерных композитов на основе политетрафторэтилена с повышенной износостойкостью для узлов сухого трения / П.Н. Петрова, А.Л. Федоров // Вестник машиностроения. – 2010. – №9. – С.50-53.
208. Петрова, П.Н. Определение PV-фактора полимерного композита на основе политетрафторэтилена и углеродных волокон / П.Н. Петрова, М.А. Маркова, Р.С. Тихонов // Вестник машиностроения. – 2024. – Т. 103, № 4. – С. 331-335.

209. Petrova, P.N. Frictional Characteristics of Polymer Composites Based on Polytetrafluorethylene and Carbon Fibers / P.N. Petrova, M.A. Markova, R.S. Tikhonov // Russian Engineering Research. – 2022. – Vol. 42. – P. 40–45.
210. Petrova, P.N. Determining the PV factor of a composite based on polytetrafluoroethylene and carbon fibers / P.N. Petrova, M.A. Markova, R.S. Tikhonov // Russian Engineering Research. – 2024. – T. 44, № 6. – P. 815-819.

## ПРИЛОЖЕНИЕ А

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

**ПАТЕНТ**

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2675520

**ПОЛИМЕРНЫЙ МАТЕРИАЛ ТРИБОТЕХНИЧЕСКОГО  
НАЗНАЧЕНИЯ НА ОСНОВЕ  
ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА**

Патентообладатель: *Федеральное государственное бюджетное  
учреждение науки Институт проблем нефти и газа  
Сибирского отделения Российской академии наук (RU)*

Авторы: *Петрова Павлина Николаевна (RU), Маркова Марфа  
Алексеевна (RU), Аргунова Анастасия Гаврилиевна (RU),  
Охлопкова Айталипа Алексеевна (RU)*

Заявка № 2018111148

Приоритет изобретения 28 марта 2018 г.

Дата государственной регистрации в

Государственном реестре изобретений

Российской Федерации 19 декабря 2018 г.

Срок действия исключительного права

на изобретение истекает 28 марта 2038 г.

Руководитель Федеральной службы  
по интеллектуальной собственности

Г.П. Извлев



## ПРИЛОЖЕНИЕ Б

УТВЕРЖДАЮ  
 Главный инженер  
 АО «Водоканал»  
 Аммосов А.А.  
 « 10 » 2022



УТВЕРЖДАЮ  
 Директор  
 ИПНГ СО РАН, д.т.н.  
 М.Д. Соколова.  
 « 10 » октября 2022



## АКТ ВНЕДРЕНИЯ

Мы, нижеподписавшиеся, комиссия в составе представителей Института проблем нефти и газа СО РАН (ИПНГ СО РАН), обособленного подразделения ФИЦ Якутский научный центр СО РАН, и. о. заведующей лаборатории «Материаловедения» к.т.н. Петровой П.Н., к.т.н. Гоголевой О.В., к.т.н. Аргуновой А.Г., м.н.с. Колесовой Е.С. и м.н.с. Марковой М.А. и представителей Акционерного общества «Водоканал» г. Якутска главного инженера Аммосова А.А., главного механика Третьякова Г.С. составили настоящий акт внедрения о том, что композиционные материалы на основе политетрафторэтилена и сверхвысокомолекулярного полиэтилена, модифицированные дискретными углеродными волокнами, прошли опытно-промышленные испытания в системах водоснабжения и отопления в качестве уплотнений и прокладок.

Основные результаты: применение уплотнений и прокладок из разработанных композитных материалов позволяет повысить срок службы и, тем самым, обеспечивают снижение расходов на ремонтно-восстановительные работы систем водоснабжения и отопления.

От ИПНГ СО РАН  
 Ответственный исполнитель:  
 \_\_\_\_\_ Петрова П.Н.  
 Исполнители:  
 \_\_\_\_\_ Гоголева О.В.  
 \_\_\_\_\_ Аргунова А.Г.  
 \_\_\_\_\_ Колесова Е.С.  
 \_\_\_\_\_ Маркова М.А.

От АО «Водоканал»  
 Главный инженер  
 \_\_\_\_\_ Аммосов А.А.  
 Главный механик  
 \_\_\_\_\_ Третьяков Г.С.