

На правах рукописи



Маркова Марфа Алексеевна

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

2.6.17. Материаловедение (технические науки)

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Якутск – 2024

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Федеральном исследовательском центре «Якутский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук» – в обособленном подразделении Институте проблем нефти и газа СО РАН (ИПНГ СО РАН)

Научный руководитель: **Петрова Павлина Николаевна**
кандидат технических наук, доцент

Официальные оппоненты: **Адаменко Нина Александровна**, доктор технических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Волгоградский государственный технический университет», профессор кафедры «Материаловедение и композиционные материалы»

Бауман Юрий Иванович, кандидат химических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук», старший научный сотрудник отдела материаловедения и функциональных материалов

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Байкальский институт природопользования Сибирского отделения Российской академии наук, г. Улан-Удэ

Защита диссертации состоится «14» марта 2025 г. в 14-00 часов на заседании диссертационного совета 24.1.234.03, созданного на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра «Якутский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук», по адресу: 677000, г. Якутск, ул. Октябрьская, д. 1, 3 этаж, зал Ученого совета.

e-mail: dissfic24123403@mail.ru

С авторефератом диссертации можно ознакомиться в Центральной научной библиотеке Якутского научного центра СО РАН по адресу: 677000, г. Якутск, ул. Петровского, д. 2, 3 этаж и на сайте <https://ipng.ysn.ru/news/obyavleniya-ozashhitah/>.

Автореферат разослан «___» _____ г.

Ученый секретарь диссертационного совета, д.т.н., доцент



М.Д. Соколова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы.

Актуальность научных исследований в области создания и применения полимерных композитов обусловлена потребностью в разработке материалов, способных эксплуатироваться в широком диапазоне температур, в том числе в экстремальных климатических условиях северных регионов РФ. Специфика климатических особенностей данных регионов предъявляет повышенные требования к качеству материалов для уплотнительных устройств и деталей узлов трения оборудования, сооружений и средств транспорта.

Вследствие сочетания высокой морозостойкости и теплостойкости, а также других уникальных свойств, композиты на основе политетрафторэтилена (ПТФЭ) остаются до сих пор одними из наиболее востребованных триботехнических материалов в производстве транспорта, оборудования и механизмов, эксплуатируемых в экстремальных условиях. В то же время ПТФЭ имеет существенные недостатки в виде повышенной ползучести и низкой износостойкости, что стимулирует поиск новых модификаторов и технологических способов устранения описанных недостатков.

Эффективными модификаторами полимеров являются различные типы углеродных волокон (УВ). Однако для реализации потенциальных армирующих свойств УВ по отношению к ПТФЭ необходимо использование технологических приемов совмещения компонентов, направленных на повышение адгезионного взаимодействия на границе раздела фаз и равномерности распределения наполнителя. В связи с этим, разработка новых эффективных способов совмещения компонентов и исследования их влияния на свойства разрабатываемых материалов проведением механических и триботехнических исследований в широком диапазоне изменения параметров для прогнозирования их поведения 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, ведутся различными организациями в России и за рубежом. Среди них в России можно выделить работы школы по трибологии и материаловедению ОмГТУ под руководством Ю.К. Машкова, коллектива лаборатории химии полимеров БИП СО РАН, ИПНГ СО РАН, учебно-научно-технологической лаборатории «Технологии полимерных нанокомпозитов»

СВФУ, ЗАО «Фторопластовые технологии», ООО «Формопласт» и т.д. За рубежом, среди научных институтов выделяется Институт механики металлополимерных систем имени В.А. Белого НАН Беларуси.

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. 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 весьма востребованными.

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 экспериментально-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.

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.

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.

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

Апробация результатов. Основные результаты исследований были представлены на: IX Междунар. научно-техн. конф. "Техника и технология нефтехимического и нефтегазового производства" (Омск, 2019); Всеросс. научно-практ. конф. с международным участием «Вклад Д.И. Менделеева в развитие фундаментальных наук, в углубление и расширение образования для устойчивого развития» (Якутск, 2019); Междунар. научно-техн. мол. конф. «Перспективные материалы конструкционного и медицинского назначения» (Томск, 2019); Междунар. науч. конф. «Far East Con» (Владивосток, 2019, 2020); Междунар. научно-техн. конф. «Пром-Инжиниринг» (Сочи, 2020); V Междунар. конф. с элем. науч. школы «Новые материалы и технологии в условиях Арктики» (Якутск, 2022, 2023); X Евразийского симпозиума по проблемам прочности и ресурса в условиях климатически низких температур (Якутск, 2022, 2023); Всеросс. науч. конф. с междунар. уч. «IV Байкальский материаловедческий форум» (Улан – Удэ, 2022); Всеросс. мол. научно-практ. конф. «Нанотехнологии. Информация. Радиотехника» (НИР-23) (Омск, 2023); Междунар. инновац. конф. мол. уч. и студ.

(МИКМУС-2023) (Москва, 2023); XX Междунар. научно-практ. конф. «Новые полимерные композиционные материалы «Микитаевские чтения» (Эльбрус, 2024); Научно-практ. конф. «Фторидные материалы и технологии» (Москва, 2024).

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.

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.

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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы исследования, сформулированы цели и задачи, определена научная новизна работы, ее теоретическая и практическая значимости, изложены основные положения, выносимые на защиту.

Первая глава включает обзор литературных источников, в котором рассмотрены анализ рынка фторполимерных материалов и исследования по разработке композиционных материалов на основе ПТФЭ в ведущих российских и зарубежных центрах. Проведен обзор по способам модифицирования полимерных композитов углеродными наполнителями с использованием различных технологических приемов механоактивации. На основе проведенного анализа работ сформулированы цель и задачи исследования.

Во второй главе представлена гипотеза и структура исследования, обоснован выбор объектов на основе их характеристик. В качестве полимерной матрицы выбран промышленно выпускаемый ПТФЭ марки фторопласт-4 ПН (ГОСТ 10007-80). В качестве наполнителя – углеродный волокнистый активированный материал УВИС-АК-П (УВ) производства ООО «УВИКОМ» (Россия), представляющий собой дискретные углеродные волокна. Приведены методики экспериментальных исследований и изложена технология переработки композитов.

В третьей главе приведены результаты исследований влияния состава и способа введения УВ в ПТФЭ на свойства и структуру ПКМ. Рассмотрены для сравнения три способа введения УВ в полимерную матрицу (рисунок 1):

1. Смешение УВ с ПТФЭ в лопастном смесителе при скорости 1500 об/мин (стандартная технология) (способ №1).

2. Смешение $\frac{1}{2}$ части исходного ПТФЭ с заранее подготовленной порошковой композицией ПТФЭ-УВ, содержащей повышенную концентрацию наполнителя, т.е. концентрата (способ №2).

3. Смешение части исходного ПТФЭ с предварительно активированной в планетарной мельнице в течение 2 мин при скорости вращения барабанов 200-400 об/мин смесью ПТФЭ с частицами УВ, т.е. концентрата (способ №3).

Изменения деформационно-прочностных и триботехнических характеристик ПКМ в зависимости от содержания (w , мас. %) УВ и технологических способов №1 и №2 приведены в таблице 1. Установлено, что использование технологии введения наполнителя через концентрат (способ №2) обеспечивает повышение предела прочности при растяжении в 1,2-1,5 раза, относительного удлинения при разрыве в 2,5-2,7 раза, модуля упругости на 12-38 %, прочности при сжатии на 20-47 % и снижение скорости массового

изнашивания композитов от 2 до 10 раз по сравнению с аналогичными показателями ПКМ, полученных по способу №1.

Таблица 1 – Зависимость деформационно-прочностных и триботехнических показателей ПКМ от содержания УВ и способа получения

Состав	Способ получения ПКМ	σ_p , МПа	ε_p , %	E_p , МПа	$\sigma_{сж}$ 25%, МПа	I , мг/ч	f
ПТФЭ	-	20±2	304±15	469±47	23±1	161,9±0,61	0,20±0,02
ПТФЭ+ 1 мас. % УВ	№1	15±1	147±12	461±31	22±1	6,3±0,52	0,21±0,01
ПТФЭ+ 3 мас. % УВ		14±1	117±10	507±46	23±2	3,2±0,30	0,25±0,02
ПТФЭ+ 5 мас. % УВ		14±1	117±9	435±31	21±1	0,8±0,07	0,21±0,01
ПТФЭ+ 1 мас. % УВ	№2	22±2	336±20	539±51	29±3	1,9±0,05	0,22±0,02
ПТФЭ+ 3 мас. % УВ		20±2	314±16	368±29	31±2	0,33±0,02	0,23±0,01
ПТФЭ+ 5 мас. % УВ		17±1	304±18	601±44	31±2	0,43±0,03	0,22±0,01

Примечание: σ_p - предел прочности при растяжении; ε_p - относительное удлинение при разрыве; E_p - модуль упругости; $\sigma_{сж}$ - прочность при сжатии; I - скорость массового изнашивания; f - коэффициент трения (универсальная трибомашина УМТ-3 фирмы «СЕТР», условия трения: нагрузка F - 160 Н (2 МПа) и скорость v - 0,2 м/с; схема трения «палец-диск»)

Для усиления адгезионного взаимодействия компонентов предлагается модифицировать способ №2 добавлением дополнительной стадии активации концентрата в планетарной мельнице (способ №3, таблица 2).

Таблица 2 – Деформационно-прочностные и триботехнические характеристики ПКМ в зависимости от скорости активации концентрата и содержания УВ

Состав	Условия	σ_p , МПа	ε_p , %	E_p , МПа	$\sigma_{сж}$ 25%, МПа	I , мг/ч	f
ПТФЭ	-	20±2	304±15	469±47	23±1	161,9±0,16	0,22±0,02
ПТФЭ+ 3 мас.% УВ	50/50, 200 об/мин	20±2	220±16	495±40	31±2	0,52±0,02	0,25±0,02
ПТФЭ+ 5 мас.% УВ		19±1	168±15	489±31	32±3	0,13±0,01	0,19±0,01
ПТФЭ+ 3 мас.% УВ	50/50, 400 об/мин	15±1	335±23	514±33	32±1	0,46±0,03	0,22±0,01
ПТФЭ+ 5 мас.% УВ		20±2	364±31	514±47	33±3	0,08±0,007	0,21±0,02

На основании проведенных исследований (таблица 2) для получения ПКМ с улучшенным комплексом свойств рекомендуется проводить совместную механоактивацию смеси ПТФЭ с 5 мас. % УВ при скорости активации 400 об/мин. При этом массовое соотношение концентрат-полимер составляет 50/50.

Проведенными структурными исследованиями композитов (рисунок 1) показано, что использование предлагаемого способа №3 приводит к образованию сферолитоподобных структур с центрами кристаллизации на поверхности частиц УВ (рисунок 1, в) и формированию локальных контактов макромолекул ПТФЭ с УВ, чего не наблюдается при использовании способов №1 и №2 (рисунок 1, а, б).

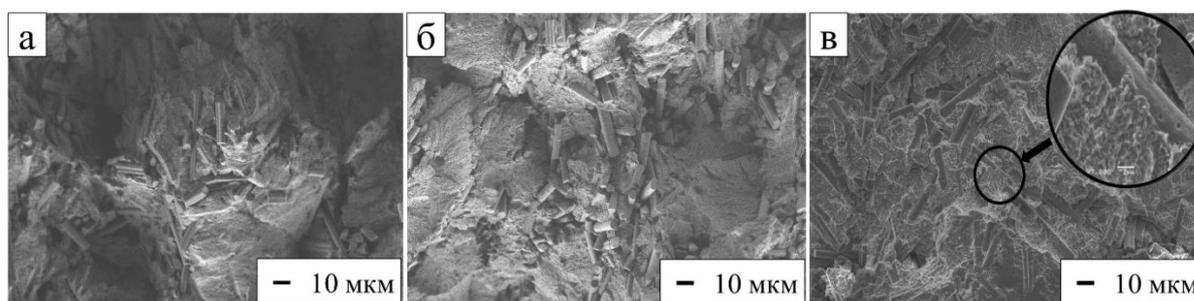


Рисунок 1 – Надмолекулярная структура ПКМ (x 500): а, б - ПТФЭ+5 мас. % УВ (способы №1 и №2), в - ПТФЭ+5 мас. % УВ (способ №3, 400 об/мин; окружностью выделен фрагмент локального контакта (x3000) ПТФЭ с УВ)

Для выявления механизмов изнашивания ПКМ проведены исследования их поверхностей до и после трения в зависимости от содержания УВ и технологии введения наполнителя в полимерную матрицу (рисунки 2 и 3).

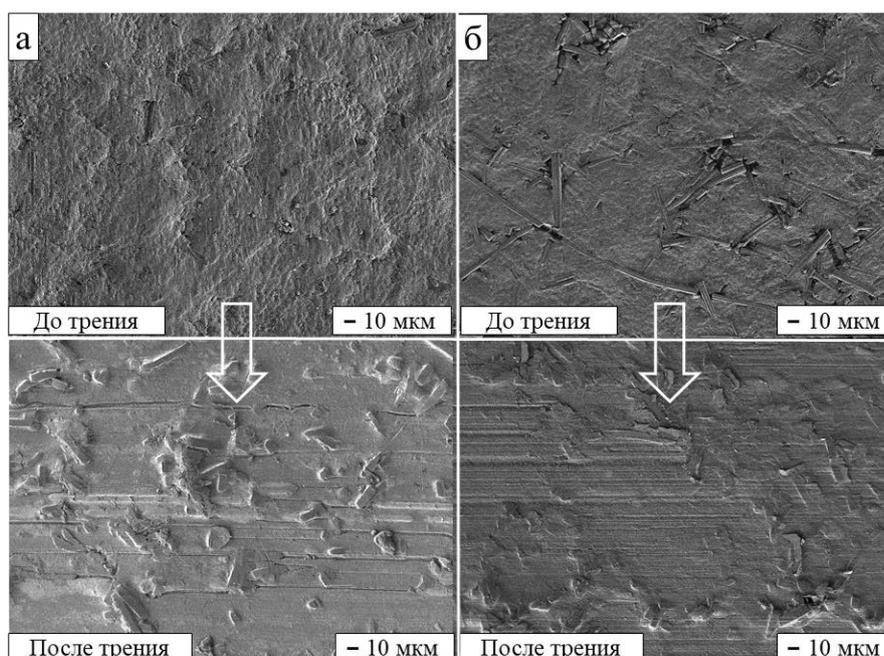


Рисунок 2 – Микрофотографии поверхностей ПКМ, полученных способом №2, до и после трения (300): а - ПТФЭ +1 мас. % УВ; б - ПТФЭ +5 мас. % УВ

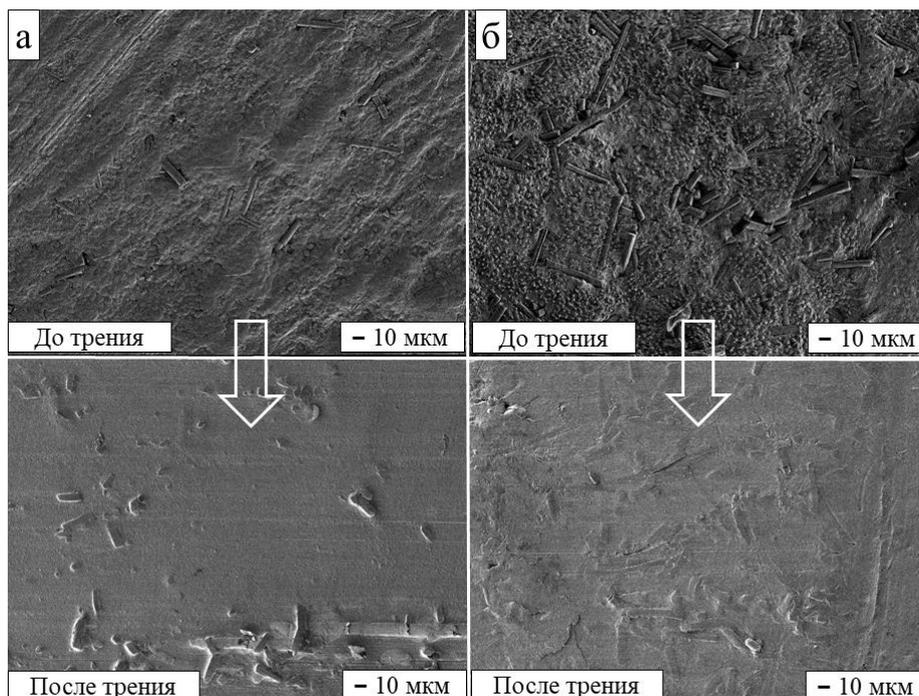


Рисунок 3 –Микрофотографии поверхностей ПКМ, полученных способом №3, до и после трения (x300): а - ПТФЭ +1 мас. % УВ; б - ПТФЭ +5 мас. % УВ

С повышением содержания УВ в полимере наблюдается увеличение регистрируемых частиц УВ на поверхности ПКМ до трения. Повышение износостойкости ПКМ с увеличением содержания УВ можно объяснить тем, что уже на начальном этапе процесса изнашивания частицы УВ становятся микровыступами, на которых и осуществляется контакт ПКМ с контртелом. Таким образом, последовательность стадий разрушения композита при трении состоит, в первую очередь, из процессов износа и разрушения волокон, выступающих на поверхности композита, их отслоения на границе раздела волокно/матрица, и только затем происходит износ мягкой полимерной составляющей. Использование способа №3 приводит к повышению устойчивости закрепления волокна на полимерном основании, что значительно замедляет процесс вовлечения полимерного связующего в процесс трения и повышает износостойкость ПКМ.

Методом ИК-спектроскопии образцов до и после трения (рисунок 4) выявлено, что чем ниже интенсивность пиков, соответствующих карбоксилат-анионам ($-\text{COO}-$) ($1400-1650 \text{ см}^{-1}$), тем выше износостойкость ПКМ. Это связано с тем, что увеличение содержания УВ в ПТФЭ и использование технологического приема совместной механоактивации компонентов при получении ПКМ приводит к повышению трибоустойчивости композитов к окислительным процессам при трении.

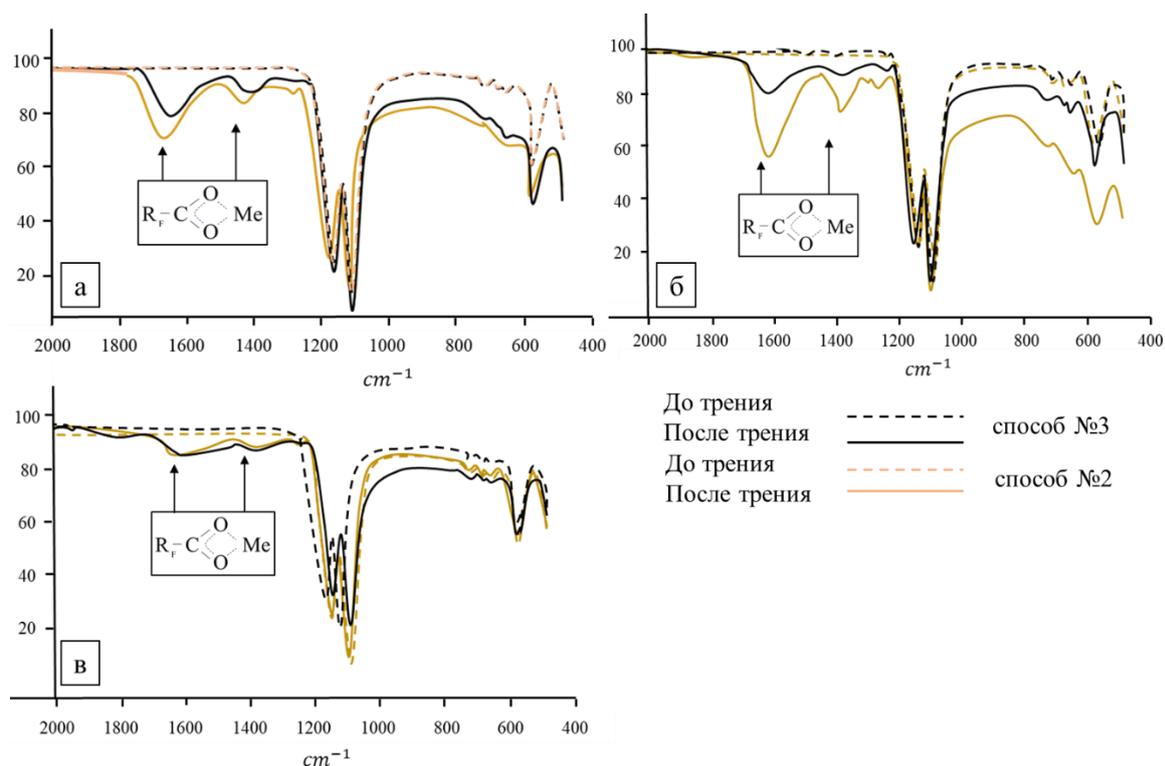


Рисунок 4 – ИК-спектры поверхностей трения ПКМ до и после трения:
 а – ПТФЭ+1 мас. % УВ; б – ПТФЭ+3 мас. % УВ; в – ПТФЭ+5 мас. % УВ

В четвертой главе представлены результаты исследований по влиянию способа активации компонентов путем вальцевания порошковой смеси на изменение свойств и структуру ПКМ с содержанием УВ от 5 до 10 мас. %, т.к. использование технологического способа №3 при повышении содержания УВ более 5 мас. % приводит к снижению деформационно-прочностных показателей и износостойкости ПКМ.

Для получения ПКМ с повышенным содержанием УВ предлагается комбинация технологии поэтапного смешения компонентов (способ №2) с активацией порошковой смеси путем вальцевания с зазором между валками менее 1 мм (способ №4). При этом порошковая композиция увлекается в зазор между ними и спрессовывается в пластину, которая затем подвергается размолу. Результаты исследований изменения деформационно-прочностных и триботехнических характеристик ПКМ в зависимости от способов №3 (скорость активации 400 об/мин) и №4 приведены в таблице 3. Из таблицы видно, что использование предлагаемого способа №4 приводит к повышению модуля упругости и прочности при сжатии на 40 %, износостойкости ПКМ в 2,6-30,6 раз по сравнению с композитами, полученными с использованием способа №3. Это может быть обусловлено снижением пористости у этих композитов до 15 %, что дает положительный эффект в повышении прочности и износостойкости ПКМ.

Таблица 3 – Зависимость деформационно-прочностных и триботехнических показателей ПКМ от содержания УВ и способа получения

Состав	Способ получения ПКМ	σ_p , МПа	ε_p , %	E_p , МПа	$\sigma_{сж}$ 25%, МПа	I , мг/ч	f
ПТФЭ	-	20±2	304±15	469±47	23±1	161,9±0,16	0,20±0,02
ПТФЭ+5 мас. % УВ	Способ №3	20±2	354±22	514±46	31±3	3,60±0,21	0,21±0,02
ПТФЭ+7 мас. % УВ		12±1	113±7	378±24	25±1	3,06±0,2	0,19±0,01
ПТФЭ+10 мас. % УВ		8±1	34±1	273±17	22±2	1,36±0,11	0,20±0,02
ПТФЭ+5 мас. % УВ	Способ №4	17±2	192±6	489±41	35±3	0,44±0,04	0,19±0,01
ПТФЭ+7 мас. % УВ		13±1	113±5	582±45	29±1	0,10±0,01	0,20±0,01
ПТФЭ+10 мас. % УВ		12±1	12±1	531±29	26±2	0,52±0,03	0,21±0,02

Примечание: машина трения ИИ-5018, условия трения: нагрузка F -160 Н, скорость v - 0,2 м/с, схема трения «палец-торец диска»

Структурными исследованиями (рисунок 5) выявлено, что разрушение материала с 5 и 7 мас. % УВ при использовании способа №4 идет не только по межфазным границам, но и по полимерной матрице вблизи частиц наполнителя, что свидетельствует о повышении адгезионного взаимодействия на границе раздела фаз «ПТФЭ-УВ».

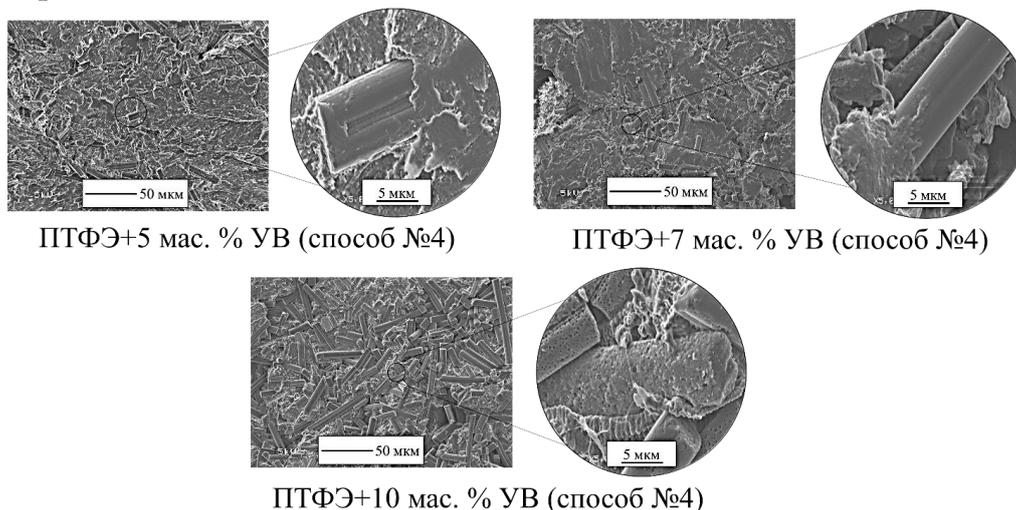


Рисунок 5 – Микрофотографии надмолекулярной структуры ПКМ, полученных с использованием метода вальцевания

Из рисунка 6 видно, что ПКМ с содержанием 7 мас. % УВ характеризуется снижением ползучести в 3-30 раз по сравнению с композитами, содержащими 5 и 10 мас. % УВ.

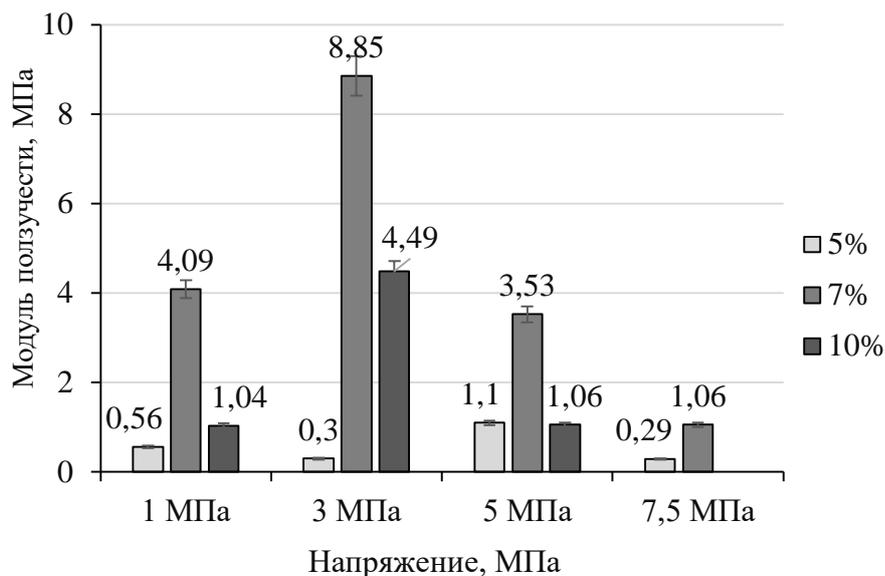


Рисунок 6 – Зависимость модуля ползучести от содержания УВ и от статической нагрузки за 24 часа

Результаты трибоиспытаний композитов с содержанием УВ в ПТФЭ до 7-10 мас. % при повышении нагрузки и скорости скольжения стального вала с 0,2 до 0,5 м/с в режиме сухого трения (таблица 4) демонстрируют также преимущество состава ПТФЭ+7 мас. % УВ.

Таблица 4 – Зависимость триботехнических показателей ПКМ от содержания УВИС-АК-П и параметров трения

Состав/соотношение концентрат-полимер	Параметры трения	I, мг/ч	S, мм ²	T _п °C
ПТФЭ+7 мас.% УВ, вальцы, 50/50	550Н, 0,2 м/с	2,23	57,15	57,5
	550Н, 0,5 м/с	4,83	69,79	83,1
ПТФЭ+10 мас.% УВ, вальцы, 50/50	550Н, 0,2 м/с	4,66	68,92	61,8
	550Н, 0,5 м/с	11,16	82,08	96,8

Примечание: машина трения ИИ-5018, схема трения «диск-диск», S - площадь дорожки трения, T_п - температура в зоне трения на расстоянии 1 мм от поверхности контртела.

На основании изменения соотношения интенсивностей дублета на ИК-спектрах поверхностей трения ПКМ при ~ 640 и 625 см^{-1} можно сделать вывод, что при повышении нагрузки в процессе трения происходит изменение спиральной конформации макромолекул ПТФЭ с переходом от вида 13_6 к более стабильной конформации 15_7 (рисунок 7). Очевидно, это связано с интенсификацией протекания процессов рекристаллизации в поверхностных слоях композита и ориентационным воздействием трения на полимерные цепи, вследствие повышения фрикционного нагрева, что приводит к их упрочнению с повышением степени кристалличности (таблица 5).

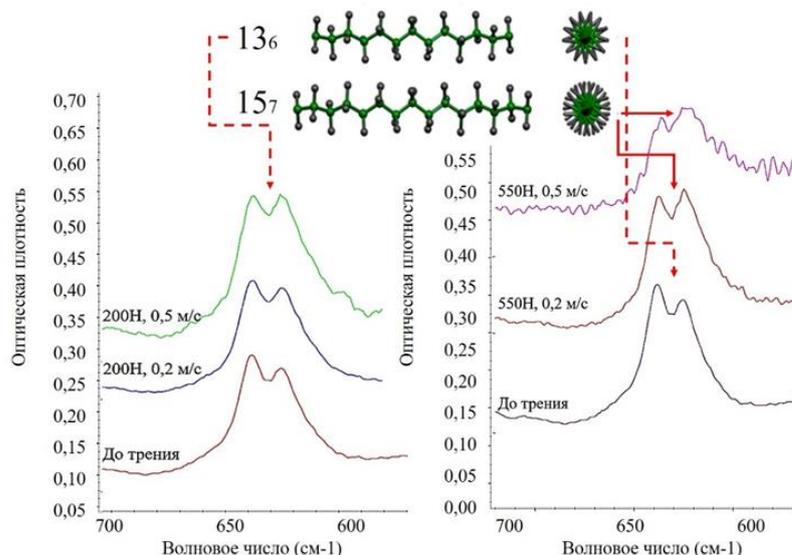


Рисунок 7 – Изменение конформации ПТФЭ+7 мас. % УВ в зависимости от условий трения

Таблица 5 – Зависимость степени кристалличности α ПТФЭ и ПКМ до и после трения

Композит	Состояние композита	α , %
ПТФЭ	До трения	38,0
ПТФЭ+7 мас.% УВ	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.% УВ	До трения	42,6
	После трения, 550 Н, 0,2 м/с	40,5
	После трения, 550 Н, 0,5 м/с	45,0

В пятой главе приведены результаты триботехнических исследований ПКМ при изменении нагрузочно-скоростных параметров в режиме сухого трения. Проведен факторный эксперимент вида $N=S^k$ при двух уровнях варьирования $S=2$ и двух факторах $K=2$. По полученным данным были построены поверхности отклика, приведенные на рисунке 8. Видно, что скорость скольжения является наиболее значимым фактором, влияющим на скорость изнашивания ПКМ.

Для определения допустимых условий эксплуатации ПКМ использовано математическое моделирование теплового процесса трения с ограничением допустимой температуры на выходе из скользящего контакта ПКМ-стальное контртело до 120 °С. Для экспериментальной проверки проведены испытания композитов с содержанием УВ 5 и 7 мас. %, полученных способами №3 и №4, в диапазоне нагрузок от 160 до 1000 Н при скорости скольжения вала 0,2-0,5 м/с.

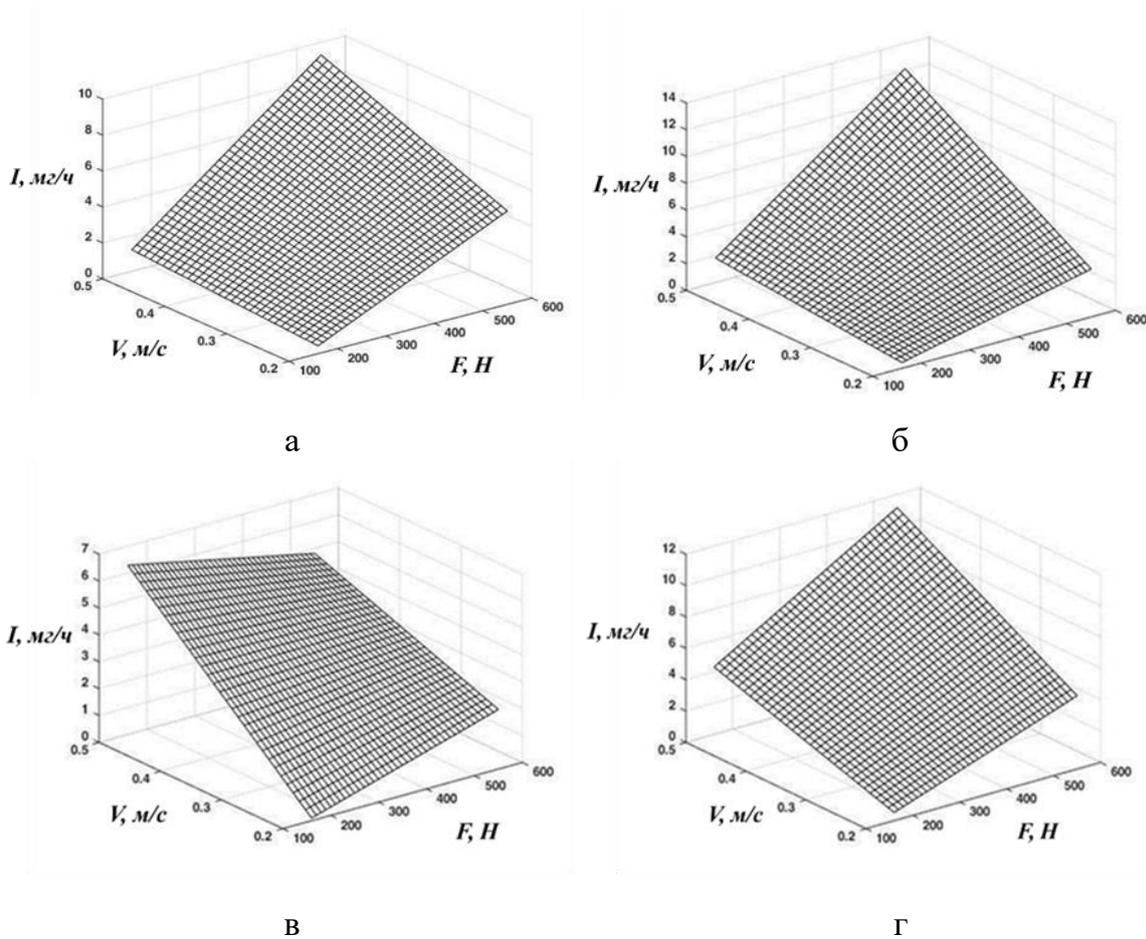


Рисунок 8 – Графическая интерпретация результатов факторного анализа I в виде поверхностей отклика: а – ПТФЭ+5 мас. % УВ (способ №3); б, в, г – ПТФЭ+5, 7, 10 мас. % УВ, соответственно (способ №4)

Сопоставление расчетных и экспериментальных температурных данных показало, что предлагаемая математическая модель адекватно описывает тепловой процесс при трении (рисунок 9).

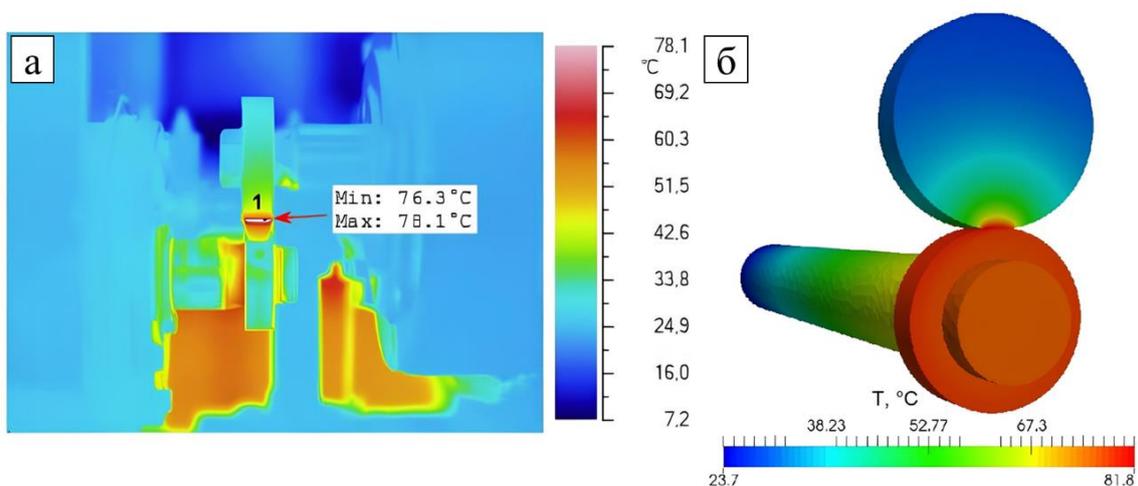


Рисунок 9 – Распределение температур: а – тепловизионный снимок стенда испытаний ПКМ; б – расчет по математической модели

На основании данных, рассчитанных по математической модели с использованием полного факторного эксперимента, построена кривая (рисунок 10), описывающая предельные рабочие значения параметров P и v для ПКМ при значении $f = 0,15$ и температуре рабочей поверхности в процессе трения равной $120\text{ }^{\circ}\text{C}$.

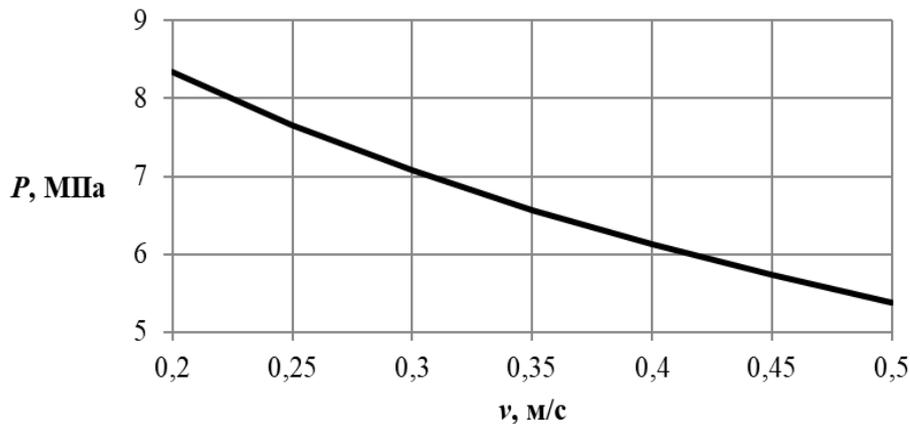


Рисунок 10 – Кривая зависимости предельной нагрузки в зоне трения от скорости скольжения

Используя полученные данные, вычислены предельные значения режимного PV-фактора ПКМ при скоростях скольжения $0,2\div 0,5$ м/с:

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

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

Таким образом, на основании проведенных триботехнических исследований на машине трения ИИ–5018 по схеме диск-диск, определены предельно допустимые значения нагрузочно-скоростных параметров трения разработанных композитов при скорости скольжения стального вала в интервале от 0,2 до 0,5 м/с в режиме сухого трения. Установлено, что предельная нагрузка в зоне трения, которую выдержит разработанный композит при скорости скольжения 0,2 м/с, составляет величину порядка 1150 Н (8,3 МПа); при повышении скорости скольжения до 0,5 м/с предельная нагрузка уменьшается в 1,5–1,7 раза.

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 опубликованных работ по теме диссертации

Публикации в рецензируемых журналах из рекомендованного списка ВАК РФ

1. 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.
2. Маркова, М.А. Исследование влияния углеродных волокон и технологий получения композитов на свойства ПКМ на основе политетрафторэтилена / **М.А. Маркова**, П.Н. Петрова // Перспективные материалы. – 2020. – № 11. – С. 59-68.
Переводная версия: 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
3. 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.
4. 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. Техника и технологии. – 2022. – № 15 (5). – С. 569–582.

5. Петрова, П.Н. Триботехнические характеристики полимерных композитов на основе политетрафторэтилена и УВИС-АК-П при нагружении / П.Н. Петрова, **М.А. Маркова**, Р.С. Тихонов // Вестник машиностроения. – 2022. – № 1. – С. 65–70.

Переводная версия: 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.

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.

Переводная версия: 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. – T. 15, № 1. – P. 17-25.

7. 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.

8. 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.

Переводная версия: 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.

Публикации в других научных журналах

1. 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 [и др.] // Трение и износ. – 2019. – Том 40, №2. – С. 159-167.

Переводная версия: 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

2. 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. – 2141. – P. 040010

3. 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. – 2018. – Vol. 945. – P. 327-332

Патенты:

1. Пат. 2675520 РФ, C08J 5/16 C08L 27/18 C08K 7/04. Разработка материалов триботехнического назначения на основе политетрафторэтилена и углеродных волокон марки УВИС-АК-П. / Петрова П.Н., **Маркова М.А.**, Аргунова А.Г. [и др.]; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем нефти и газа Сибирского отделения Российской академии наук. – №2018111148; заявл. 28.03.2018; опубл. 19.12.2018, Бюл. №35. – 8 с.

Тезисы докладов и материалы конференций:

1. Петрова, П.Н. Исследование композитных материалов на основе ПТФЭ, содержащие углеродные волокна и графит / П.Н. Петрова, **М.А. Маркова**, М.Е. Готовцева // Сварка и безопасность Тр. II Всеросс. Науч.-практ. конф., посвящ. 80-летию д.т.н., профессора А.П. Аммосова. ФГБУН "ИФТПС им. В.П. Ларионова СО РАН". – 2017. – С. 325-329.

2. Петрова, П.Н. Исследование ПКМ на основе политетрафторэтилена и углеродных волокон марки УВИС-АК-П / П.Н. Петрова, А.Г. Аргунова, **М.А. Маркова** // Тр. VIII Евраз. симп. по проблемам прочности материалов и машин для регионов холодного климата EURASTRENCOLD-2018. – 2018. – С. 160-168.

3. Markova, M.A. Investigation of influence of the regimes of component activation on the properties of composites based on PTFE and UVIS-AK-P carbon fibers / **M.A. Markova**, P.N. Petrova // Трибология - машиностроению. Тр. XII Межд. науч.-техн. конф., посвящ. 80-летию ИМАШ РАН. – 2018. – С. 622-625.

4. Маркова, М.А. Разработка износостойких материалов на основе политетрафторэтилена и углеродных волокон / **М.А. Маркова**, П.Н. Петрова // Сб. тр. Всеросс. науч.-практ. конф. с междунар. уч., посвящ. 80-летию д.т.н., профессора, действ. чл. Академии горных наук РФ Чемезова Егора Николаевича. – 2018. – С. 297-304.

5. Маркова, М.А. Исследование влияния режимов активации компонентов на свойства композитов на основе ПТФЭ и углеродных волокон марки УВИС-АК-П / **М.А. Маркова**, П.Н. Петрова // МЕХАНИКА, РЕСУРС И ДИАГНОСТИКА МАТЕРИАЛОВ И КОНСТРУКЦИЙ. XII междунар. конф.: Сб. материалов. – 2018. – С. 229-230.

6. Markova, M.A. Development of PCM on the basis of PTFE and CF using the technology of joint mechanoactivation of components / **M.A. Markova**, P.N. Petrova // Fundamental Bases of Mechanochemical Technologies. The Book of Abstracts of the V Internat. Conf. – 2018. – С. 212.

7. Маркова, М.А. Исследование влияния различных технологий получения полимерных композиционных материалов на основе политетрафторэтилена и углеродных наполнителей / **М.А. Маркова**, П.Н. Петрова // Физико-технические проблемы добычи, транспорта и переработки органического сырья в условиях холодного климата. Сб. тр. II Всеросс. конф. – 2019. – С. 216-220.
8. Маркова, М.А. Разработка материалов триботехнического назначения на основе политетрафторэтилена и углеродных волокон / **М.А. Маркова**, П.Н. Петрова // Вклад Д.И. Менделеева в развитие фундаментальных наук, в углубление и расширение образования для устойчивого развития. Сб. материалов Всеросс. науч.-практ. конф. с междунар. уч. Под редакцией Н.Н. Петровой, В.В. Нохсорова. – 2019. – С. 190-193.
9. Петрова, П.Н. Исследование влияния режимов совместной механоактивации компонентов на свойства композитов на основе политетрафторэтилена и углеродных наполнителей / П.Н. Петрова, **М.А. Маркова** // Техника и технология нефтехимического и нефтегазового производства. Материалы 9-ой междунар. науч.-техн. конф. – 2019. – С. 160.
10. Markova, M.A. Effect of the production technologies of polymer composites based on PTFE and carbon fibers on the physical-mechanical and tribological properties / **M.A. Markova**, P.N. Petrova // Fluoropolymers: research, production problems, new areas of application. Collection of thesis of internat. conf. – 2020. – С. 155-157.
11. Маркова, М.А. Зависимость механических и триботехнических свойств композитов на основе политетрафторэтилена и углеродных волокон от технологии их получения / П.Н. Петрова, **М.А. Маркова**, А.Л. Федоров // Сб. тр. X Евраз. симп. по проблемам прочности и ресурса в условиях климатически низких температур, посвященный 100-летию образования ЯАССР и 300-летию РАН. "ИФТПС им. В.П. Ларионова СО РАН". Киров. – 2022. – С. 357-361.
12. Маркова, М.А. Разработка полимерных композиционных материалов на основе политетрафторэтилена и углеродных наполнителей // П.Н. Петрова, **М.А. Маркова**, М.Ф. Иванова // Новые материалы и технологии в условиях Арктики. Материалы V Междунар. конф. с элем. науч. шк. Якутск. – 2022. – С. 167-169.
13. Маркова, М.А. Определение PV-фактора полимерного композиционного материала на основе политетрафторэтилена / **М.А. Маркова**, П.Н. Петрова, Р.С. Тихонов // Материалы Всеросс. мол. науч.-практ. конф. Нанотехнологии. Информация. Радиотехника (НИР-23). ОмГТУ. Омск. – 2023. – С. 61-66.