

ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ ЗАКЛАД
«УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ»
МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ НАУКИ І ТЕХНОЛОГІЙ
НАВЧАЛЬНО-НАУКОВИЙ ІНСТИТУТ
«УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ»
МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

БОЙКО ЮЛІЯ ВОЛОДИМИРІВНА

УДК 678.01:678.067

ДИСЕРТАЦІЯ

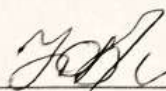
ТЕРМОСТІЙКІ КОМПОЗИТИ НА ОСНОВІ АРОМАТИЧНОГО ПОЛІАМІДУ ТА
ГІБРИДНОГО ОРГАНІЧНО-НЕОРГАНІЧНОГО НАПОВНЮВАЧА ДЛЯ
ВАЖКОНАВАНТАЖЕНИХ ВУЗЛІВ ТЕРТЯ ТЕХНОЛОГІЧНОГО
ОБЛАДНАННЯ

16 - Хімічна інженерія та біоінженерія

161 - Хімічні технології та інженерія

Подається: на здобуття ступеня доктора філософії

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело



Ю.В. Бойко

Науковий керівник:

Кабат Олег Станіславович,
доктор технічних наук, професор

Дніпро 2025

АНОТАЦІЯ

Бойко Ю.В. «Термостійкі композити на основі ароматичного поліаміду та гібридного органічно- неорганічного наповнювача для важконавантажених вузлів тертя технологічного обладнання» - кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття ступеня доктора філософії за спеціальністю 161 – Хімічні технології та інженерія. – науково навчальний інститут «Український державний хіміко технологічний університет» Українського державного університету науки і технологій, Дніпро, 2025 р.

Дисертаційну роботу виконано на кафедрі інноваційної інженрії науково навчального інституту «Український державний хіміко технологічний Університет» Українського державного університету науки і технологій.

Дисертацію присвячено вирішенню проблеми створення полімерних композитів із високим рівнем фізико-механічних та теплофізичних властивостей та ресурсозберігаючої методики їх переробки у вироби, що дозволяє отримувати матеріали із достатнім рівнем властивостей для використання у важконавантажених вузлах тертя технологічного обладнання.

Актуальність роботи зумовлена тим, що сучасний розвиток науки і техніки потребує використання значної кількості технологічного обладнання, яке являє собою складні машини і механізми, що працюють у інтенсивному режимі при понаднормовому рівні навантажень, швидкостей ковзання, а також при підвищених температурах. Це сприяє значному зменшенню їх надійності та довговічності причому найчастіше виходять з ладу саме вузли тертя. Одним із методів вирішення цієї проблеми є використання в якості матеріалів пар тертя полімерних композиційних матеріалів (ПКМ) з високим рівнем трибологічних властивостей. Деталі з існуючих ПКМ триботехнічного призначення не забезпечують необхідний рівень надійності та тривалої роботи сучасних машин і

механізмів, тому пропозиції щодо використання нових з кращим рівнем властивостей є актуальною задачею.

Об'єкт дослідження - експериментальні закономірності створення полімерних композитів на основі ароматичних поліамідів, армованих органічним арамідним волокном і силікагелю для вузлів тертя технологічного обладнання.

Предмет дослідження - полімерні композиційні матеріали на основі ароматичного поліаміду, армованого арамідним органічним волокном і силікагелю та методи виготовлення виробів із них.

У **вступі** обгрунтовано актуальність дисертаційної роботи, сформульовано мету, задачі, об'єкт і предмет досліджень, висвітлено наукову новизну та практичне значення отриманих результатів, наведено зв'язок роботи із іншими науковими тематиками та приведено особистий внесок здобувача.

У **першому** розділі приведено літературний огляд джерел інформації щодо термостійких полімерів та матеріалів триботехнічного призначення для важконавантажених вузлів тертя технологічного обладнання. Розглянуті різноманітні полімери, які можна використовувати в якості полімерної матриці, порівняні їх фізико-механічні характеристики та обгрунтовано вибір полімерної матриці на основі ароматичного поліаміду. Розглянуто основні види наповнювачів та модифікаторів, які використовуються для покращення рівня властивостей вихідних полімерів. Докладно висвітлені властивості волокнистих та дисперсних наповнювачів, зроблена їх порівняльна характеристика. Доведено, що матеріали на основі кремнезему є одними із найкращих наповнювачей полімерів, які, завдяки наявності широко розвиненої поверхні та активних силанольних груп на цій поверхні

, здатні покращувати не тільки трибологічні властивості отриманих композитів при їх фрикційній взаємодії із сталлю, а і сприяти збільшенню їх фізико-механічних та теплофізичних властивостей.

Надана порівняльна характеристика наповнювачів на основі кремнезему та вуглецевих наповнювачів, обґрунтований вибір в якості наповнювача кремнезему. Також зроблено огляд волокнистих наповнювачів, визначено, що волокнисті наповнювачі на основі арамідного волокна сприяють підвищенню триботехнічних властивостей композиційного матеріалу.

У **другому** розділі було зроблено огляд об'єктів та методів дослідження, які використовуються у роботі. В якості полімерних основ було обрано ароматичний поліамід (полі *m*-, *n*- феніленізофталамід). В якості наповнювача було обрано волокнистий наповнювач арамідне волокно (полі *m*-, *n*- феніленізофталамід) та дисперсний наповнювач кремнезем. Приведено структурні формули цих матеріалів, їх основі властивості, марки та виробники. Також наведено усі методики досліджень, із посиланнями на стандарти, що використовувалися у даній роботі та приведено обладнання на якому вони проводилися.

У **третьому** розділі проведені квантово-хімічні та експериментальні дослідження особливостей міжмолекулярних взаємодій у комплексних системах «ароматичний поліамід-арамідне волокно-силікагель». Порівняльний аналіз одержаних спектрів між собою вказує на наявність характеристичних смуг поглинання, що відповідають валентним коливанням гідроксильних груп $\text{P}_{(\text{OH})}$ та знаходять своє відображення на ділянці 3405–3419 cm^{-1} , яка вказує на присутність залишкової води у досліджуваних зразках, в тому числі й міцно зв'язаних мікрочастками силікагелю. Спостерігалась різниця у морфології частинок силікагелю в складі полімерних композитів (доведено за допомогою мікрофотографій), що отримані за різними методами переробки у виробі, що свідчить про значну різницю у чисельних значеннях площ поверхонь наповнювача. Так, силікагель із більш складною морфологією частинки має більшу площу поверхні, яка здатна до взаємодії із полімером, зокрема завдяки створенню водневих зв'язків між силанольними групами силікагелю та електронегативними групами молекул полімеру. Тобто, це підтверджує результати ІЧ-спектроскопічних досліджень, які свідчать про збільшення кількості водневих зв'язків у композитах,

отриманих за *in situ* методом суміщення вихідних компонентів у порівнянні зі стандартно отриманими.

У **четвертому** розділі розглянуто методи отримання композитних матеріалів на основі ароматичних поліамідів. Розглянуто методи переробки полімерів у виробі, визначено чинники, які впливають на переробку. Зважаючи на те, що ароматичний поліамід є термопластичним полімером із досить високою в'язкістю розплава, то для нього найбільш у значному ступені вплив на переробку матимуть його технологічні властивості.

На основі аналізу наукових даних запропоновано замінити традиційну операцію механічного суміщення компонентів полімерних композицій на *in-situ* суміщення полімерної матриці з наповнювачем під час його синтезу. Такий підхід дозволяє усунути вплив сегрегації на рівномірність розподілу наповнювача в об'ємі полімеру, що сприятиме підвищенню однорідності композиції, спрощує технологічний процес переробки полімерних композиційних матеріалів і зменшує собівартість виготовлення виробів.

У якості наповнювача обрано силікагель, який отримується з кремнієвої кислоти шляхом гідролітичного осадження з гелю. Під час його синтезу в реакційну систему вводиться дисперсний полімер, що забезпечує утворення полімерної композиції одночасно з формуванням наповнювача. Такий підхід належить до методології «золь-гель» синтезу. Встановлено оптимальні значення тиску та часу витримки при брикетуванні: при тисках від 40 до 120 МПа (для вихідного полімеру) та від 40 до 160 МПа (для розроблених композитів) спостерігається інтенсивніше збільшення щільності, ніж при більших тисках, також із збільшенням витримки під тиском з 60 до 180 секунд спостерігається 5-6% підвищення щільності брикетів. У результаті проведення досліджень по встановленню впливу температури та тиску при переробці на питому ударну в'язкість виявлено, що залежність має чітко виражений оптимум в області температур 325-335°C. При цьому значення питомої ударної в'язкості збільшується починаючи від температури 310 до 330°C з 3 до 40 кДж/м². можна стверджувати, що із збільшенням тиску переробки з 10 до 50 МПа

питома ударна в'язкість збільшується з 22 до 40 МПа. При цьому найбільш інтенсивне збільшення цього параметру спостерігається при тисках від 10 до 40 МПа. Збільшення тисків більше 40 МПа не призводить до суттєвого збільшення питомої ударної в'язкості і переробка ароматичного поліамду при них не є економічно доцільною.

У п'ятому розділі досліджено структурні, фізико-механічні та теплофізичні властивості отриманого полімерного композиційного матеріалу.

Для встановлення відмінностей у морфології наповнювача силікагелю у полімерних композитах, які отримані за запропонованою та стандартною методикою нами була проведена операція виділення його за допомогою випалювання. Провівши термогравіметричний аналіз розроблених композитів ми встановили, що їх органічна складова (ароматичний поліамід та арамідне волокно) починає розкладатися вже при температурах 350°C і повністю розпадається на легколетючі компоненти вже при температурі 900-950°C, а силікагель в інтервалі досліджених температур з 20 до 1000°C не підлягає термічному розкладенню. Зважаючи на це нам вдалося видалити силікагель із полімерних композицій і за рахунок електронної мікроскопії оцінити його морфологію. Отримані мікрофотографії дозволяють стверджувати, що наповнювач після прокалювання полімерних композитів, отриманих за механічним та *in situ* методом суміщення вихідних компонентів полімерних композицій має різну морфологію. Так силікагель із композитів, отриманих за *in situ* методом має більш розвинену поверхню із великою кількістю отворів, мікро та макропор у порівнянні із аналогом, отриманим за механічним методом суміщення вихідних компонентів у полімерній композиції. Зміна морфології наповнювача буде оказувати суттєвий вплив на його властивості. І дійсно нами встановлено, що введення арамідного волокна та силікагелю у ароматичний поліамід сприяє його 5-15% покращенню твердості за Брінелем, напруження при межі текучості та модуля пружності при стисканні, а також збільшенні значень температури розм'якшення за Віка та початку активної деструкції до 300 та 367°C відповідно. Також встановлено, що

композити, отримані за *in situ* методом суміщення вихідних компонентів полімерних композицій мають на 5-10% кращий рівень фізико-механічних та теплофізичних властивостей у порівнянні із вихідним ароматичним поліамідом, що є свідченням різниці у морфології наповнювача силікагелю у композитах, отриманих за різними методами.

У **шостому** розділі досліджувались трибологічні властивостей отриманих полімерних композиційних матеріалів. Аналіз результатів трибологічних досліджень показав, що вихідний ароматичний поліамід характеризується стабільним, але відносно високим коефіцієнтом тертя, величина якого монотонно зростає зі збільшенням навантаження. Таке зростання корелює з інтенсивним нагріванням поверхонь контакту, що при певних швидкостях ковзання може спричиняти підплавлення поверхневих шарів полімеру та, відповідно, перехід вузла тертя до аварійного режиму роботи. Подібна закономірність спостерігається і для параметра зношування: мінімальні значення фіксуються у режимах низького навантаження та швидкості, тоді як максимальні — при 0,8 МПа та 2 м/с — однозначно вказують на досягнення граничного стану пари тертя та недоцільність її експлуатації в цих умовах. Таким чином, нормальний режим роботи для чистого поліаміду забезпечується лише у вузькому діапазоні швидкостей (1–1,5 м/с) та навантажень (до 0,5 МПа).

Введення силікагелю до композиції на основі ароматичного поліаміду та арамідного волокна суттєво вплинуло на триботехнічні властивості матеріалу. Композити, модифіковані силікагелем, демонструють зниження коефіцієнта тертя та інтенсивності зношування на 5–40% залежно від режиму навантаження і швидкості ковзання. Важливо, що характер зміни коефіцієнта тертя в модифікованих системах зберігається лінійним у межах усіх досліджених умов, що є ознакою стабільної роботи вузла тертя. Інтенсивність лінійного зношування також залишається низькою та контрольованою до навантажень 0,5 МПа, після чого спостерігається незначний нелінійний приріст, який однак суттєво менший, ніж у матеріалів, отриманих традиційним механічним змішуванням.

Особливої уваги заслуговує порівняння композицій, виготовлених за механічною та *in situ* технологіями суміщення наповнювача з полімерною матрицею. Установлено, що використання *in situ* підходу забезпечує більш рівномірний розподіл силікагелю та зменшує схильність системи до сегрегації, що безпосередньо проявляється у покращенні трибологічних характеристик: коефіцієнт тертя знижується на 3–5%, а інтенсивність зношування — на 10–50% у порівнянні зі стандартними композитами. Крім того, модифіковані матеріали демонструють покращення механічних характеристик: збільшення напруження при межі текучості, модуля пружності та твердості в середньому на 5–15%. Теплостійкість і температура розм'якшення за Віка також підвищуються на 15 та 30 °C відповідно, що свідчить про формування більш стабільної й структурно упорядкованої композиції. Узагальнюючи проведені дослідження навантажувальних параметрів (PV-критерію), встановлено, що для вихідного ароматичного поліаміду граничні робочі режими становлять $P = 0,5$ МПа при $V = 2,0$ м/с, тоді як для композицій, модифікованих арамідним волокном та силікагелем, граничні експлуатаційні навантаження підвищуються до $P = 0,8$ МПа при тій же швидкості ковзання. Це підтверджує підвищення працездатності, довговічності та надійності розроблених полімерних композитів у вузлах тертя.

У **висновках** приведені основні результати досліджень, підтверджено досягнення мети та задач роботи, визначені напрями подальших досліджень.

У **додатку А** приведено список наукових праць за темою дисертації здобувача.

У **додатку Б** приведено акт промислових випробувань підшипників опорного колеса та підшипнику прикоатного катка на основі ароматичного поліаміду та гібридного органічно-неорганічного наповнювача, отриманих у результаті виконання наукової роботи «Термостійкі композити на основі ароматичного поліаміду та гібридного органічно-неорганічного наповнювача для важконавантажених вузлів тертя технологічного обладнання» для модернізації підшипників опорного колеса та підшипнику прикоатного катка культиватора марки «Шилінг КЛД-2» на ДП «Національ-Плюс».

Ключові слова: ароматичні поліаміди, арамідне волокно, силікагель, полімерні композиційні матеріали, термостійкі полімери, триботехнічні полімери, наповнювачі, методи переробки у вироби, фізико-механчні та теплофізичні властивості, тертя, зношування.

ABSTRACT

Boyko Y. V. «Heat-resistant composites based on aromatic polyamide and a hybrid organic–inorganic filler for heavily loaded friction units of technological equipment» – qualifying scientific work in the form of a manuscript. Dissertation for the degree of Doctor of Philosophy in specialty 161 – Chemical Technologies and Engineering. – Scientific and Educational Institute «Ukrainian State Chemical and Technological University» of the Ukrainian State University of Science and Technology, Dnipro, 2025.

The dissertation was conducted at the Department of Innovation Engineering of the Scientific and Educational Institute «Ukrainian State Chemical and Technological University», part of the Ukrainian State University of Science and Technology.

The dissertation is devoted to solving the problem of developing polymer composites characterized by enhanced physical, mechanical, and thermophysical properties, as well as a resource-saving method for their processing into products. Such materials must ensure a sufficient level of performance for use in heavily loaded friction units of technological equipment.

The importance of this study is grounded in the fact that modern scientific and technological developments involve the intensive operation of a wide range of machines and mechanisms, including high loads, sliding speeds, and elevated temperatures. These factors significantly reduce the reliability and service life of equipment, with friction units being the components most prone to failure. A promising method for addressing this issue involves the utilization of polymer composite materials (PCMs) possessing superior tribological performance. Existing PCMs intended for tribotechnical applications do not provide the required reliability and durability of modern machinery; therefore, the development of new composites with improved performance remains a critical objective.

The object of this study is the experimental investigation of the formation patterns of polymer composites based on aromatic polyamides, reinforced with organic aramid fibers and silica gel, for friction components of technological equipment. The study

focuses on these polymer composite materials, as well as the methods for producing products from them.

The **introduction** establishes the relevance of the dissertation, states its goal and research objectives, defines the object and subject of the study, emphasizes the scientific novelty and practical significance of the results, outlines the connection of the dissertation with related research, and highlights the applicant's personal contribution.

The **first** section provides a literature review of sources on heat-resistant polymers and materials for tribotechnical applications in heavily loaded friction units. Various polymers suitable for use as polymer matrices are analyzed, their physical and mechanical characteristics are compared, and the choice of aromatic polyamide as a matrix is justified. The main types of fillers and modifiers used to improve the properties of polymers are considered. Special attention is given to fibrous and dispersed fillers, and a comparative analysis of their characteristics is provided. It is shown that silica-based materials represent some of the most effective polymer fillers due to their developed surface and the presence of active silanol groups, which improve not only the tribological behavior of the composites in friction against steel but also enhance their physical, mechanical, and thermophysical properties. A comparative analysis of silica fillers and carbon-based fillers is presented, which justifies the choice of silica. A review of fibrous fillers confirms that aramid fibers significantly improve the tribotechnical characteristics of the composite.

The **second** section reviews the materials and research methods used in the study. Aromatic polyamide (poly-m,p-phenylene isophthalamide) was selected as the polymer matrix. Aramid fiber (poly-m,p-phenylene isophthalamide) and dispersed silica gel were selected as fillers. Structural formulas, fundamental properties, trade marks, and manufacturers of these materials are provided. All research methods are described with references to standards and equipment used in the study.

In the **third** section, quantum-chemical and experimental studies of intermolecular interactions in the “aromatic polyamide–aramid fiber–silica gel” system were conducted.

Comparative analysis of FTIR spectra revealed characteristic absorption bands corresponding to the stretching vibrations of hydroxyl groups $\nu(\text{OH})$ in the range $3405\text{--}3419\text{ cm}^{-1}$, which indicates the presence of trace amounts of water strongly bound to silica gel microparticles. Differences in the morphology of silica gel particles in composites obtained by different processing methods were confirmed by micrographs, showing significant differences in filler surface area. Silica gel with more complex particle morphology exhibited a larger surface area capable of interacting with the polymer, particularly through hydrogen bonding between silanol groups and electronegative groups in the polymer. These observations correlate with IR-spectroscopic evidence showing an increased number of hydrogen bonds in composites produced using the in situ method compared to those obtained by the conventional approach.

The **fourth** section discusses methods for producing composite materials based on aromatic polyamides. Methods for processing polymers into products and the factors influencing these processes are analyzed. Given the high melt viscosity of aromatic polyamide, its technological properties have a significant influence on processing. Based on scientific data, the traditional mechanical mixing of polymer components is proposed to be replaced with an in situ combination of the polymer matrix and filler during the synthesis of the filler itself. This approach eliminates segregation, improves filler distribution uniformity, simplifies the processing of polymer composite materials, and reduces manufacturing costs. Silica gel synthesized from silicic acid was selected as the filler, with dispersed polymer introduced during its formation to ensure simultaneous creation of the polymer composite. This method corresponds to «sol–gel» synthesis. Optimal briquetting pressures ($40\text{--}120\text{ MPa}$ for pure polymer; $40\text{--}160\text{ MPa}$ for developed composites) and holding times ($60\text{--}180\text{ s}$) were established. The dependence of specific impact strength on temperature and pressure revealed optimum processing conditions in the range $325\text{--}335^\circ\text{C}$ and $10\text{--}40\text{ MPa}$.

The **fifth** section focuses on the study of the structural, physico-mechanical, and thermophysical properties of the developed composites. Thermogravimetric analysis

demonstrated that the organic components (aromatic polyamide and aramid fiber) decompose between 350°C and 950°C, while silica gel remains thermally stable up to 1000°C. This enabled the isolation of silica gel from composites and evaluation of its morphology by electron microscopy. The filler obtained from in situ composites exhibited a more developed surface with a higher number of pores of various sizes, compared to that obtained from standard mechanically mixed composites. This morphological difference significantly affects properties: the introduction of aramid fiber and silica gel improves Brinell hardness, yield stress, and elastic modulus in compression by 5–15%, and increases the Vicat softening temperature and the onset of active degradation to 300°C and 367°C, respectively. Composites produced via the in situ method exhibit 5–10% higher physical, mechanical, and thermophysical characteristics compared to the base aromatic polyamide.

The **sixth** section analyzes the tribological properties of the developed composites. The initial aromatic polyamide exhibits a stable but relatively high and load-dependent friction coefficient, which increases monotonically with load due to intensified heating of contact surfaces. At certain sliding speeds, this can lead to melting of surface layers and transition to emergency operation. A similar pattern is observed for wear: minimum wear occurs at low loads and speeds, whereas maximum wear (0.8 MPa and 2 m/s) indicates reaching the limiting state of the friction pair. Thus, pure polyamide operates safely only within narrow ranges of loads (≤ 0.5 MPa) and speeds (1–1.5 m/s). The introduction of silica gel markedly improves the tribotechnical performance of the composite. Depending on load and speed, the friction coefficient and wear intensity decrease by 5–40%. The friction coefficient remains linear across all conditions, indicating stable operation, and wear increases only slightly above 0.5 MPa, remaining significantly lower than that of mechanically mixed composites. Comparative analysis of standard and in situ manufacturing methods shows that the in situ approach ensures more uniform filler distribution, reduces segregation, lowers friction by 3–5%, and decreases wear intensity by 10–50%. Mechanical properties (yield stress, elastic modulus, hardness) improve by 5–15%, while heat resistance and Vicat temperature increase by 15°C and

30°C, respectively. Based on PV-criterion analysis, the limiting operating parameters for pure aromatic polyamide were established as $P = 0.5$ MPa and $V = 2.0$ m/s, while for composites with aramid fiber and silica gel the limiting loads increase to $P = 0.8$ MPa at the same sliding speed, confirming the enhanced performance and reliability of the developed materials.

The **conclusions** summarize the main results, confirm the achievement of the research goals and objectives, and outline directions for further investigation.

Appendix A contains a list of scientific publications corresponding to the dissertation topic.

Appendix B contains a report on industrial testing of bearings manufactured from the developed composite based on aromatic polyamide and hybrid organic–inorganic filler for the modernization of the support wheel and roller bearings of the “Shiling KLD-2” cultivator at the State Enterprise «National-Plus».

Keywords: aromatic polyamides, aramid fiber, silica gel, polymer composite materials, heat-resistant polymers, tribotechnical polymers, fillers, processing methods, physical-mechanical properties, thermophysical properties, friction, wear.

Наукові праці в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

1. Чигвинцева О.П., Рула І.В, **Бойко Ю.В.** Дослідження термічних і трибологічних властивостей вуглепластика на основі фенілону С-2 // Міжвузівський збірник «Наукові нотатки». Луцьк. 2023 №75 <https://doi.org/10.36910/775.24153966.2023.75.10> (Фахове видання категрії В).

Особистий внесок здобувача: збір, обробка та аналіз експериментальних даних, обговорення результатів, формування статті та підготовка її до друку.

2. Чигвинцева О.П., **Бойко Ю.В.** Вуглепластик на основі ароматичного поліамід. // Міжвузівський збірник «Наукові нотатки». Луцьк. 2024 №77 <https://doi.org/10.36910/775.24153966.2024.77.2> (Фахове видання категрії В).

Особистий внесок здобувача: збір, обробка та аналіз експериментальних даних, обговорення результатів, формування статті та підготовка її до друку.

3. Olga Chihvintseva, Iryna Rula, Dragoljub Mirjanić, **Yulia Boiko** Dragoljub Mirjanić. Carbon fiber for structural purposes based on aromatic polyamide phenylone C-2 // Sarajevo Bosnia and Herzegovina, 20th-22nd June 2024, 10th International Conference «New Technologies, development and application NT-2024» <https://doi.org/10.1007/978-3-031-66271-3> (Стаття у Scopus).

Особистий внесок здобувача: збір, обробка та аналіз експериментальних даних, обговорення результатів, формування статті та підготовка її до друку.

4. Oleg Kabat, **Yulia Boiko** Polymer-composites based on aromatic polyamide and aramid fiber for heavy-duty friction and sealing units // Scientific-technical journal Chemistry & Chemical technology, 2025, Chemical Technology, Vol. 19, No. 2 <https://doi.org/10.23939/chcht19.01> (Стаття у Scopus).

Особистий внесок здобувача: збір, обробка та аналіз експериментальних даних, обговорення результатів, формування статті та підготовка її до друку.

5. Токар А. В., **Бойко Ю.В.**, Кабат О.С., Артемов А.О. Квантово-хімічні та експериментальні дослідження особливостей міжмолекулярних взаємодій у комплексних системах «ароматичний поліамід-арамідне волокно-силікагель» // Journal of Chemistry and Technologies, 2025, 33(3), <https://doi.org/10.15421/jchemtech.v33i3> с. 890-900 (Стаття у Scopus).

Особистий внесок здобувача: збір, обробка та аналіз експериментальних даних, обговорення результатів, формування статті та підготовка її до друку.

6. Кобець А.С., Деркач О.Д., Кабат О.С., **Бойко Ю.В.** та інші, Застосування полімерних композитів в АПК, монографія / Монографія. Дніпро: Журфонд, 2022 *Особистий внесок здобувача: збір, обробка та аналіз експериментальних даних, обговорення результатів, підготовка тез до друку.*

7. Кабат О.С., **Бойко Ю.В.** Полімерні композиційні матеріали для вузлів тертя високопродуктивного обладнання / Матеріали Міжнародної науково-практичної конференції «Процеси, машини та обладнання агропромислового виробництва: проблеми теорії та практики» – Тернопіль 29-30 вересня 2022.

Особистий внесок здобувача: збір, обробка та аналіз експериментальних даних, обговорення результатів, підготовка тез до друку.

8. Кабат О.С., **Бойко Ю.В.** Гібридні органічно-неорганічні кремніймісткі композиційні матеріали / Міжнародна науково-технічна конференція «Перспективні полімерні матеріали та технології», Львів: Видавництво Львівської політехніки, 24–26 вересня 2024 р.

Особистий внесок здобувача: збір, обробка та аналіз експериментальних даних, обговорення результатів, підготовка тез до друку.

9. Чигвинцева О.П., Рула І.В., **Бойко Ю.В.** Властивості вуглепластика на основі фенілону С-2 / Modern challenges as an impetus for technical innovations

(October 3–4, 2024. Riga, the Republic of Latvia) : International scientific conference., 2024.

Особистий внесок здобувача: збір, обробка та аналіз експериментальних даних, обговорення результатів, підготовка тез до друку.

10. Чигвинцева О.П., Рула І.В, **Бойко Ю.В.** Трибологічні властивості ароматичних поліамідів / Міжнародна науково-технічна конференція «Перспективні полімерні матеріали та технології», Львів: Видавництво Львівської політехніки, 24–26 вересня 2024 р.

Особистий внесок здобувача: збір, обробка та аналіз експериментальних даних, обговорення результатів, підготовка тез до друку.

11. Чигвинцева О.П., **Бойко Ю.В.** Дослідження властивостей фенілону C-2 / VII international Scientific and practical conference «Scientific practice: modern and classical research methods» February 14, 2025 in Boston, USA.

Особистий внесок здобувача: збір, обробка та аналіз експериментальних даних, обговорення результатів, підготовка тез до друку.

12. Olha Chyhvintseva, Nikita Derevenets, **Yulia Boiko** Organoplastics based on thermoplastic binders / VIII International scientific and practical conference «Education and science of today: intersectoral issues and development of sciences», Cambridge, United Kingdom, May 9, 2025.

Особистий внесок здобувача: збір, обробка та аналіз експериментальних даних, обговорення результатів, підготовка тез до друку.

13. Olha Chyhvintseva, **Yulia Boiko** Dispersed-filled polymer composite based on aromatic polyamide / Theoretical and practical aspects of modern scientific research: Collection of scientific papers «ΛΟΓΟΣ» with Proceedings of the V International Scientific and Practical Conference, Seoul, January 24, 2025, p.

Особистий внесок здобувача: збір, обробка та аналіз експериментальних даних, обговорення результатів, підготовка тез до друку.

ЗМІСТ

Перелік скорочень умовних позначень	19
Вступ	20
Розділ 1. Огляд науково-технічної літератури	25
1.1 Термостійкі полімери	25
1.2. Полімери трибологічного призначення	38
1.3. Наповнювачі полімерів	45
Розділ 2 . Об'єкти та методи дослідження.	63
2.1. Об'єкти дослідження	63
2.2. Методи дослідження	64
Розділ 3. Квантово-хімічні дослідження особливостей міжмолекулярних взаємодій у комплексних системах «ароматичний поліамід-арамідне волокно-силікагель»	70
Розділ 4. Метод переробки композитів на основі ароматичного поліаміду у виробі	81
4.1. Підготовчий етап	88
4.2. Основний етап	104
4.3.Заключний етап	106
Розділ 5 Структура, фізико-механічні та теплофізичні властивості розроблених композитів	107
Розділ 6 Трибологічні властивостей розроблених композитів	112
Загальні висновки	129
Список використаних джерел	131
Додаток А	143
Додаток Б	145

ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ І УСЛОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

ПКМ – полімерний композиційний матеріал;
ОП – органопластики;
ПВДФ – полівинилфторид;
ТФП – термопластичні фторопласти;
ПТФЕ – полівінілфторид;
Gr – розрахунковий критерій Кохрена;
 ΔX – межі довірливого інтервалу;
КТЛР – коефіцієнт термічного лінійного розширення;
HRC – твердість за Роквелом;
 a_n – ударна в'язкість;
P – навантаження;
t – час;
 t_c – час витримки;
E – модуль пружності при стисканні;
V – швидкість ковзання;
L – шлях ковзання;
 ρ - густина;
 σ_y – напруження при межі текучості при стисканні;
HB – твердість за Бринеллем;
HV – мікротвердість;
 T_{VC} – температура розм'якш.за методом Віка;
 α – коефіцієнт термічного лінійного розширення;
f – коефіцієнт тертя;
 I_h – інтенсивність лінійного зношування;
T – температура на поверхні тертя.

ВСТУП

Актуальність досліджень Сучасний розвиток науки і технологій пов'язаний із використанням великої кількості технологічного обладнання, яке являє собою складні машини і механізми, що працюють у інтенсивному режимі при високому рівні навантажень, швидкостей ковзання і температур. Це сприяє значному зменшенню їх надійності та довговічності причому найчастіше виходять з ладу саме вузли тертя.

Одним із методів покращення надійності та довготривалості вузлів тертя сучасних машин і механізмів є використання в якості матеріалів пар тертя полімерних композиційних матеріалів (ПКМ) з високим рівнем трибологічних властивостей.

Деталі з існуючих ПКМ триботехнічного призначення не забезпечують необхідний рівень надійності та довговічності сучасних машин і механізмів, тому розробка нових з кращим рівнем властивостей є актуальною задачею. Причому сучасні ПКМ триботехнічного призначення у більшості випадків створюються за допомогою наповнення полімерних матриць. При цьому сучасні наповнювачі не забезпечують такого покращення рівня властивостей, яке дозволяє використовувати деталі з них у вузлах сучасних машин і механізмів, забезпечуючи їх високий рівень надійності та довговічності. Тому розробка нового ефективного гібридного органічно-неорганічного наповнювача для ПКМ триботехнічного призначення є актуальною задачею.

Мета роботи. полягає у розробці полімерних композитів із високим рівнем фізико-механічних та теплофізичних властивостей та ресурсозберігаючої методики їх переробки у вироби для застосування у вузлах тертя технологічного обладнання.

Для досягнення поставленої мети вирішуються наступні завдання:

1. Обґрунтувати вибір полімерної матриці та наповнювачів з метою створення термостійких полімерних композитів для застосування у важконавантажених вузлах тертя машин і механізмів;

2. Визначити теоретично, за допомогою квантово-хімічного методу, вірогідності взаємодії між основними елементами полімеру та наповнювачів із її практичним підтвердженням за допомогою ІЧ-спектроскопічного аналізу;

3. Створити ресурсозберігаючої методики переробки розроблених полімерних композитів у виробі із високою якістю розподілення наповнювачів у полімерній матриці

4. Дослідити вплив складів та методики переробки розроблених термостійких полімерних композитів у виробі на їх основні трибологічні властивості (коефіцієнт тертя та інтенсивність лінійного зношування) при фрикційній взаємодії із сталлю у широкому інтервалі навантажень та швидкостей ковзання.

5. Визначити граничні межі експлуатації (навантаження та швидкість ковзання) розроблених полімерних композитів та їх параметрів PV при фрикційній взаємодії із сталлю

Об'єкт дослідження: експериментальні закономірності створення полімерних композитів на основі ароматичних поліамідів, армованих органічним арамідним волокном і силікагелю для вузлів тертя технологічного обладнання.

Предмет дослідження: полімерні композиційні матеріали на основі ароматичного поліаміду, армованого арамідним органічним волокном і силікагелю та методи виготовлення виробів із них.

Наукова новизна полягає у створенні нових полімерних композиційних матеріалів із гібридним органічно-неорганічним кремнійумістким наповнювачем та методу їх переробки у виробі із можливістю керованого регулювання фізико-механічних, теплофізичних і трибологічних властивостей для використання в якості матеріалів деталей, які працюють у важконавантажених вузлах тертя технологічного обладнання.

Вперше отримані полімерні композити на основі ароматичного поліаміду, наповненого гібридним органічно-неорганічним наповнювачем (арамідне волокно+силікагель) та отриманим методикою *in situ* суміщення вихідних

компонентів полімерних композицій, які відрізняються високим рівнем фізико-механічних, теплофізичних та трибологічних властивостей.

Розроблено методику *in situ* суміщення вихідних компонентів полімерних композицій на основі ароматичного поліаміду та арамідного волокна із силікагелем у процесі синтезу останнього для отримання полімерних композитів із високою якістю розподілення наповнювачів в об'ємі полімеру.

Вперше визначені оптимальні технологічні параметри переробки розроблених композитів на підготовчому (тиск брикетування, час витримки при брикетуванні) та основному (температура та тиск при переробці) етапі переробки при їх компресійному пресуванні у формах із підігрівом.

Визначено вплив наповнювачів та методики їх суміщення із полімером на фізико-механічні, теплофізичні та трибологічні властивості отриманих полімерних композитів.

Вперше визначено максимальні значення навантажень та швидкостей ковзання у вузлах тертя із розроблених полімерних композитів, при яких вони працюють у нормальному режимі тертя та забезпечують високий рівень надійності та довговічності машини чи механізму у цілому.

Практичне значення Розроблено методику отримання виробів з полімерних композитів на основі ароматичного поліаміду, арамідного волокна та діоксида кремнію, яка забезпечує рівномірний розподіл наповнювачів в полімерній матриці без застосування механічного змішування компонентів. Це сприяє 5-10% покращенню рівня фізико-механічних та теплофізичних властивостей створених полімерних композитів у порівнянні із аналогами, що отримані за стандартним методом. Розроблений метод дозволяє також спростити переробку полімерних композитів у вироби за рахунок відмови від операції механічного суміщення вихідних компонентів полімерних композицій. Що впливає на зменшення енерговитрати при переробці розроблених матеріалів та зменшує собівартість виготовлення із них виробів.

Визначені основні параметри при переробці розроблених полімерних композитів у виробі на початковому та основному етапі. Так оптимальний тиск та час витримки при брикетуванні створених композицій склали 160 МПа та 180 секунд, температура їх переробки у виробі 330°C, а тиск при переробці – 40 МПа.

Визначено, що розроблені композити мають наступні значення напруження при межі текучості, модуль пружності при стисканні та твердість за Бринелем на рівні 241, 2545 та 252 МПа, що на 5-15% перевищують аналогічні параметри для вихідного ароматинчного поліаміду. Також їх температура розм'якшення за Віка та температура початку активної деструкції зміщується у сторону більших температур, у порівнянні із вихідним полімером, і дорівнює 300 і 367°C відповідно.

У результаті проведення трибологічних досліджень встановлено, що розроблені композити можуть працювати при вищих значеннях граничних експлуатаційних параметрів у вузлах тертя ($P = 0,8$ МПа, $V = 2$ м/с), ніж вихідний полімер, що дозволяє покращити надійність та довговічність їх у роботі.

Розроблені композити упроваджені у вузол підшипників опорного колеса та підшипнику прикоатного катка ґрунтообробного обланання (культиватора марки «Шилінг КЛД-2») на підприємстві ДП «Національ-Плюс». У ході випробовувань було виявлено, що використання даних полімерних композиційних матеріалів підвищило надійність та довговічності цих підшипників у 1,7 разів у порівнянні із вихідними підшипниками ковзання.

Особистий внесок здобувача. Дисертаційна робота є результатом власних наукових досліджень здобувача. Особистий внесок полягає у систематизації та критичному аналізі науково-технічної літератури за тематикою дослідження, плануванні та проведенні експериментальних досліджень, обробленні, аналізі та інтерпретації одержаних результатів, а також у формулюванні основних висновків і підготовці наукових публікацій, тез доповідей та матеріалів конференцій.

Формулювання мети, завдань і об'єкта дослідження, а також узагальнення результатів і розроблення висновків здійснено спільно з науковим керівником — д.т.н., професором Кабат О. С.

Внесок співавторів публікацій полягає у визначенні методичних підходів до проведення експериментів, а також у спільному обговоренні результатів при підготовці наукових статей.

Дисертаційна робота Бойко Юлії Володимирівни виконана самостійно, не містить елементів плагіату або неправомірних запозичень (оригінальність — ____ %, відсоток подібності — ____ %). Використані ідеї, результати та тексти інших авторів наведені з відповідними посиланнями на джерела.

Апробація результатів дисертації. Основні положення та результати дисертаційної роботи були представлені на Міжнародній науково-практичній конференції «Процеси, машини та обладнання агропромислового виробництва: проблеми теорії та практики» (м. Тернопіль, 2022 р.), Міжнародній науково-технічній конференції «Перспективні полімерні матеріали та технології» (м. Львів, 2024 р.), Міжнародній конференції «Modern challenges as an impetus for technical innovations» (м. Pira, 2024), VII Міжнародній конференції «Scientific practice: modern and classical research methods» (м. Бостон, 2025 р.), VIII Міжнародній конференції «Education and science of today: intersectoral issues and development of sciences», (м. Кембрідж, 2025), Міжнародній конференції Theoretical and practical aspects of modern scientific research: Collection of scientific papers «ΛΟΓΟΣ» with Proceedings of the V International Scientific and Practical Conference, (м. Сеул, 2025 р.), IV-й Міжнародній науковій конференції «Теоретичні та експериментальні аспекти сучасної хімії та матеріалів» (м. Дніпро, 2025 р.)

Публікації. Основні положення та наукові результати дисертаційної роботи опубліковано у 12 наукових працях, з яких 2 статті у фахових виданнях України категорії «В», 3 у журналах, що індексуються у Scopus, 1 колективна монографія та 7 тез доповідей на міжнародних та всеукраїнських конференціях.

Структура і обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається із анотації на двох мовах (українськи та англійська), вступу, 6 розділів, загальних висновків, списку літературних джерел та додатків. Загальний об'єм дисертації становить 147 сторінок, на яких 28 рисунків, 7 таблиць та 134 посилання на літературні джерела.

РОЗДІЛ 1 АНАЛІТИЧНИЙ ОГЛЯД НАУКОВО-ТЕХНІЧНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1.1 Термостійкі полімери

На даний час вчені-матеріалознавці намагаються вирішити одну з актуальних проблем сучасної техніки: пошук нових ефективних, вигідних і екологічно чистих замінників звичайних матеріалів (сталі та її сплавів, чавуну, бабіту, бронзи та ін.) триботехнічного призначення. Більшість вузлів тертя ковзання, оснащених стандартними металевими деталями, у 85–90% випадків виходять з ладу в процесі експлуатації через їх недостатню зносостійкість, що призводить до простою обладнання, а в результаті – до значних матеріальних збитків, пов'язаних з його простоєм і витратами на технічне обслуговування. Застосування полімерних матеріалів, армованих органічними волокнами (ОВ) є перспективним напрямком вирішення цієї проблеми завдяки поєднанню таких високих технічних характеристик, як міцність, корозійна та хімічна стійкість, низька густина з відносною низькою собівартістю продукції. За даними досліджень, органопластики (ОП) у вузлах тертя ковзання різної техніки (сільськогосподарської, автомобільної, текстильної та ін.) виявилися перспективним матеріалом для триботехнічних цілей. [1]

Термостійкість полімерів та полімерних матеріалів визначає їх хімічну стійкість при нагріванні (для полімерних матеріалів визначається хімічною стійкістю при нагріванні полімера у складі матеріалу). Хімічна стійкість полімерів при нагріванні характеризується температурою деструкції T_d (аварійна температура працездатності полімера і полімерних матеріалів, коли їх початкові властивості втрачені повністю та незворотно).

T_d полімерів підвищують:

- 1) Застосуванням міцних зв'язків у структурі макромолекул;
- 2) Поляризацією ковалентних зв'язків, які утворюють макромолекули;
- 3) Накопиченням у ланцюгах макромолекул спряжених ділянок кратними та поляризованими зв'язками;

- 4) Введенням стійких п'яти чи (або) шостиланцюгових циклів, які для підвищення технологічності та тріщиностійкості пов'язані міцними зв'язками – «шарнирами»;
- 5) Введенням гетероциклів, у яких присутні атоми з різною електронегативністю, що зміцнює цикли за рахунок поляризації та сполучення;
- 6) Підвищення числа зв'язків, які з'єднують ланцюги у макромолекулу;
- 7) Створення сітки хімічних зв'язків для уповільнення ланцюгових процесів деструкції;
- 8) Усунення аномалій у побудові ланцюгів (різноланцюговості).
- 9) Введення термостабілізаторів (блокування активних радикалів).

Термостійкі полімери поєднують висока тепло-, термо- та вогнестійкість.

Важливим критерієм для оцінки термостійкості є експлуатаційна теплостійкість, згідно якому матеріали зберігають 50% початкових властивостей (міцності, жорсткості та ін.) після експлуатації понад 1000 годин при температурі більше 200°C та температурний індекс - температура, при якій вони витримують вплив нагріву протягом 20000 год.

Реалізація принципів підвищення термостійкості полімерів та полімерних матеріалів у повному обсязі проявилась при розробці таких промислових елементорганічних полімерів, як фторпласти та поліорганосилоксани, та великої групи карбоциклічних (поліарилени) та гетероциклічних (полігетероарилени) полімерів, хімічно стійких при нагріванні до 400-500°C, що знаходяться на межі можливостей сучасних органічних полімерів:

1. Карбоциклічні полімери (полікарбоцикли, поліфенілени, поліарилени, умовно $T_{роб}$ до 220-250°C).
2. Гетероциклічні полімери (полігетероцикли, полігетероарилени, $T_{роб} = 250-350^\circ\text{C}$, T_c поліімідів полібензоксазолів, поліімідазолів, політіазолів, поліхіноксамінів знаходяться в інтервалі 250-550°C).

З традиційних полімерних матеріалів найбільш термостійкі фторпласти та матеріали на основі кремнійорганічних полімерів (полісилоксанів, силіконів), але вони постійно модифікуються для оптимізації технологічних та експлуатаційних властивостей. Довгий час кремнійорганічні зв'язуючі були єдиними, які забезпечували працездатність при температурі 300°C та вище.

На даний час відома велика кількість полімерів з високою термостійкістю. Науковий інтерес представляють полімери з термостійкістю вище 300°C, до яких відноситься невелика кількість карболанцюгових полімерів (перфторолефіни та деякі інші) та невелика кількість карбоциклоланцюгових полімерів (полі-п-ксилилен та інші).

Набагато більше серед представників термостійких полімерів таких, у яких крім атомів Карбону містяться і інші елементи, серед яких інтерес представляють сполуки, до складу яких входять Нітроген, Силіцій, Оксиген і Сульфур. Крім того, до числа термостійких полімерів відноситься лише небагато з ряду карбоциклічних полімерів (це полімери тетрафторетилену, поліфенілену, полі-*n*-ксилену), також гетероланцюгові та гетероциклоланцюгові ароматичні полімери (більшість представників поліарилатів, ароматичні поліаміди, поліаміди, полібензімідазоли, полібензоксазоли, полі-1,3,4-оксидіазол та ін.) [2]

У якості термостійких полімерів на високому рівні зарекомендували себе полімери поліамідного ряду [3]. У даних полімерах і ланки фенілену чергуються із гнучкими ланками (амідними, сульфідними та ін.). Температура, за якої можливе використання, досягає 400°C. Окрім полімерів із гнучкими ланками, існують також полімери із твердими ланками, у які вносяться стійкі гетероцикли. Такі циклічні структури проявляють стійкість за температури 600°C і вище. Практичний інтерес представляють ароматичні поліаміди, поліфеніленоксид, полісульфон і гетероциклічні полімери – поліаміди, полібензімідазоли.

Ароматичний поліаміди містять фенільні радикали, з'єднані групами —NH—CO—. Це лінійні гетероланцюгові полімери, здатні до кристалізації та тривалої

праці при температурі 250-260°C ($t_{пл}=430^{\circ}\text{C}$). Вони морозостійкі (зберігають властивості за температури рідкого азоту), мають підвищені радіаційну, хімічну стійкість та зносостійкість. З ароматичних поліамідів виготовляють підшипники, ущільнювальні деталі, зубчасті колеса, радіодеталі. З них отримують плівки, волокна, папір.

Ароматичні поліаміди належать до класу лінійних полімерів і характеризуються високою механічною міцністю, а також підвищеними температурами склування (понад 200 °C) і плавлення (понад 300 °C). Величина температури плавлення цих полімерів визначається просторовою орієнтацією феніленових ланок у макромолекулярному ланцюгу. Поліаміди, у структурі яких феніленові групи розташовані у п-положенні (наприклад, Кевлар, Терлон), належать до високоплавких полімерів. Натомість присутність м- та о-феніленових фрагментів у таких полімерів (Номекс, Амодел) зумовлює зниження температур склування та плавлення, що пояснюється обмеженим обертанням макроланцюгів і неповною реалізацією системи водневих зв'язків.

Сукупність фізико-хімічних властивостей ароматичних поліамідів дала змогу розробити нові види матеріалів, серед яких полімерний папір, полімеросотопласти та високомодульні волокна, що нині знаходять широке застосування у технічних галузях і машинобудуванні. Завдяки цьому суттєво розширено можливості використання поліамідних матеріалів, асортимент яких сьогодні налічує понад 1500 найменувань. Ароматичні поліаміди переробляють у лаки, плівки й волокна, на основі яких синтезують органопластики та багатошарові метало-полімерні композиційні матеріали [3].

Арилокс-поліфеніленоксид (поліфеніленоксид, РРО), також відомий як поліфеніленовий етер (РРЕ), належить до класу інженерних термопластів із розвиненою системою ароматичних ланок у макромолекулярному ланцюгу. Типовий полімер являє собою продукт окисної полімеризації 2,6-диметилфенолу в присутності кисню та комплексних каталізаторів на основі сполук міді та амінів, що зумовлює утворення регулярної структури з ефірними зв'язками між

ароматичними ядрами. PPO є аморфним полімером, що практично не схильний до кристалізації, що визначає особливості його термодинамічної поведінки.

Для поліфеніленоксиду характерна підвищена теплова стабільність, підтверджена високою температурою склування (приблизно 210 °C) і стійкістю до термодеструкції, яка проявляється лише за температур понад 300 °C. Аморфний характер полімеру забезпечує стабільність механічних властивостей у широкому температурному діапазоні, зокрема високу жорсткість, опір повзучості та стійкість до релаксації напруг. Поліфеніленоксиди також характеризується низькою водопоглинальною здатністю та високою стійкістю до дії агресивних хімічних реагентів — кислот, лугів, органічних розчинників і перегрітої пари, що обумовлює стабільність розмірів і форму його виробів у складних експлуатаційних умовах.

Однією з ключових переваг поліфеніленоксиду є його відмінні електроізоляційні характеристики — низька діелектрична проникність та низький тангенс діелектричних втрат, які практично не змінюються при підвищенні частоти сигналу. Саме тому поліфеніленоксиди широко застосовується як основа для виготовлення ізоляційних деталей, електронних компонентів та матеріалів для високочастотної техніки й телекомунікацій.

Разом з тим полімер має й низку технологічних обмежень. Насамперед, поліфеніленоксид характеризується надзвичайно високою в'язкістю розплаву, що ускладнює його переробку методами екструзії та лиття під тиском. З метою підвищення технологічної придатності полімеру його часто модифікують або змішують з іншими термопластами, такими як полістирол чи стиролвмісні кополімери. Модифіковані марки поліфеніленоксидів (так звані «high-flow PPO») демонструють покращені реологічні властивості при збереженні високих термічних і електричних характеристик. Сучасні дослідження спрямовані на створення нових композицій на основі поліфеніленоксиду, включно з гібридними системами, зниженов'язкими варіаціями та структурно модифікованими макроланцюгами для розширення сфери застосування полімеру [4, 5].

Полісульфон – простий ароматичний поліефір, у макромолекулах якого між феніленовими групами присутні ланки $\text{—SO}_2\text{—}$ (що підвищує стійкість до нагрівання), групи —O— , $\text{—C(CH}_3)_2\text{—}$ (які зменшують жорсткість).

Полісульфони (ПСФ) належать до класу термостабільних ароматичних полімерів, структура яких містить повторювані фрагменти $\text{—SO}_2\text{—}$, пов'язані з фенільними або іншими ароматичними групами. Висока стабільність зв'язку сульфонілу та наявність ароматичних ядер у головному ланцюгу зумовлюють їх *виняткову термостійкість, хімічну інертність та механічну міцність*.

Ці полімери характеризуються високою температурою склування ($\approx 185\text{--}230\text{ }^\circ\text{C}$) і температурою експлуатації до $160\text{--}180\text{ }^\circ\text{C}$ у тривалому режимі, що забезпечує їх застосування в умовах підвищених термічних навантажень. Полісульфони демонструють стабільність до окислювальних середовищ, мінеральних кислот, багатьох розчинників, а також відзначаються низькою схильністю до гідролізу. На відміну від поліамідних матеріалів, вони не поглинають значну кількість вологи, зберігаючи розмірну стабільність під час експлуатації.

Завдяки комбінації жорсткого ароматичного каркаса та полярних сульфонільних груп, полісульфони проявляють добрі діелектричні характеристики, прозорість у видимому спектрі та здатність зберігати механічні властивості в широкому діапазоні температур. Вони легко переробляються методами лиття під тиском, екструзії та формування плівок. На основі полісульфонів отримують мембрани для газо- та рідинопроникних процесів, деталі для машинобудування, медичні пристрої, елементи електротехнічного обладнання та матеріали, що працюють у стерилізаційних режимах [6, 7].

Полііміди належать до класу високомолекулярних ароматичних полімерів з імідними циклічними групами у головному ланцюгу, що зумовлюють їх виняткові термостійкі та механічні характеристики. Завдяки жорсткій структурі макромолекул та високій енергії зв'язку в імідному кільці, полііміди зберігають

функціональні властивості на рівні при температурі експлуатації 250–300 °С і короткочасно витримують нагрівання до 400 °С. Ці полімери характеризуються високою теплостійкістю, стійкістю до радіаційного та термоокиснювального старіння, а також низькою горючістю, що визначає їх придатність для використання в умовах екстремальних навантажень.

Полііміди демонструють високу міцність, зносостійкість і стабільність розмірів, поєднані з низькою діелектричною проникністю та високою діелектричною міцністю. Завдяки цьому вони широко застосовуються у мікроелектроніці, авіаційній та космічній техніці, електроізоляційних системах, а також для виготовлення плівкових матеріалів, композитів і жаростійких клеїв. Серед найбільш відомих представників цього класу є поліімід Kapton, який вирізняється доброю гнучкістю при збереженні теплостійкості, та поліімідні смоли PMR, призначені для виробництва високотемпературних композиційних матеріалів. Висока стабільність поліімідних структур забезпечує їхню тривалу експлуатацію в агресивних середовищах, включаючи вакуум, космічну радіацію та перепади температур [8, 9].

Полібензімідазоли відносяться до ароматичних гетероциклічних полімерів. Основний ланцюг макромолекули складається з бензімідазольних циклів. Дані полімери мають як кристалічну, так і аморфну будову, є термопластичними та термореактивними. Введення певних агентів призводить до утворення «зшитої» структури [10-12].

Наявність конденсованих азотовмісних гетероциклів та висока енергія зв'язків у структурі визначають їхню виняткову термостійкість: полібензімідазоли зберігають механічні властивості за температур понад 400 °С, а температура їхнього розкладання перевищує 600 °С. Полібензімідазоли практично не мають температури плавлення у звичайному розумінні, що пов'язано з їх високою ступенем кон'югації та міжланцюговим водневим зв'язуванням.

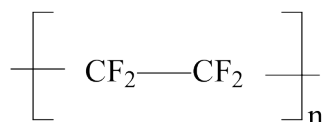
Матеріали на основі полібензімідазолів вирізняються також унікальною стійкістю до полум'я, оскільки є власне негорючими, та демонструють високий модуль пружності, хімічну інертність і низьку проникність для газів. На відміну від більшості ароматичних полімерів, полібензімідазоли зберігають механічні характеристики навіть після тривалого впливу високих температур, радіації та агресивних середовищ. Завдяки цьому вони використовуються у виробництві теплостійких волокон (наприклад, марки PBI Performance Products), мембран для паливних елементів, фільтраційних матеріалів високої температури, елементів захисного одягу пожежників, авіаційних деталей та композиційних матеріалів [13].

Згідно досліджень чеського вченого Новака [14] з найбільш термостійкими є фторвмісні та силіконові полімери які можуть працювати тривалий час при температурах вище 200°C. Всі інші полімери мають більш низькі значення робочих температур. Сучасні дослідження показали, що найбільш перспективними є органічні полімери, які містять у ланцюгу макромолекули, ароматичні карбонові цикли та гетероцикли.

Фторопласти – велика група пластиків на основі фторвмісних полімерів, для отримання яких застосовується близько 10 фтормономерів. Термостійкість фторзаміщених полімерів пояснюється високою міцністю зв'язку флуора з Карбоном. Енергія зв'язку C – F складає 116 ккал/моль, у той час як для зв'язку C – C вона дорівнює 83 ккал/моль, для зв'язку C – H 97 ккал/моль, а для зв'язку C – Cl 80 ккал/моль.[15]

Найбільше розповсюдження із фторполімерів отримали такі полімери, як: політетрафторетилен (Фторопласт-4, Teflon), політрихлорфторетилен (CTFE, Фторопласт-3, Duflon); полівініліденфторид (Solef, Фторопласт-2), сополімер полімертетрафторетилену з етиленом (Фторопласт-40, Hostaflon ET).

З традиційних фторполімерів найбільше розповсюдження отримав політетрафторетилен (тефлон, ПТФЕ, фторопласт-4). Хімічна формула цього полімеру зображена на рисунку.



ПТФЕ має унікальну хімічну стійкість до більшості агресивних середовищ. Це пов'язано з високою міцністю зв'язку С – F, яка є найбільшою з усіх відомих у органічній хімії зв'язків карбону з елементами. Відносно великий розмір атома Флуору навколо карбонового ланцюга робить недосяжними для атаки хімічними реагентами зв'язку С – С. Симетричне розташування атомів Флуору є причиною утворення не дуже міцних міжмолекулярних сил, нерозчинності, низької адгезії [16].

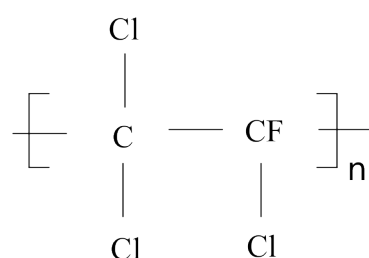
Застосовується: 50% у електротехніці, 80% від 50% - дроти, кабелі (до 260°C), формовані вироби отримують спіканням плівки, покриття.

Фторопласти застосовують у більшості в електротехніці та електроніці у якості плівок та порошків для покриттів, волокон, формованих покриттів.

Термопластичні фторопласти (ТФП) застосовують у виробництві плівок, лаків, емалей (сополімерні фторопласти 23, 26, 32Л, 10П); для оптично прозорих виробів оптоелектроніки застосовують фторопласти 10П, 100Б, Ф400.

На основі ТФП та Ф 40П розроблені антифрікційні композиції, наповнення ТФП (наприклад, сополімерів з ТФЕ, ТФЕ-ТФП та полівінілденфториду) дозволяє отримати фторопласти з високою стійкістю до повзучості, абразивностійкі, з високою твердістю.

У ряді фторопластів також привертає увагу політрихлорфторетилен (СТФЕ, Фторопласт-3) – цей фторполімер має поліпшені механічні характеристики. Формула полімеру наведена на рисунку:



Політрихлорфторетилен є більш пластичним і тому може експлуатуватися при навантаженнях, на відміну від Фторопласта-4. Властивості Фторопласта-3 схожі із загальними властивостями фторопластів: він вогнестійкий, для нього характерне незначне поглинання води, проявляє стійкість до гідролізу і гарячої пари, демонструє високі властивості ковзання та високу хімічну стійкість. Здатний зберігати міцність та гнучкість за низьких температур. Діапазон робочих температур Фторопласта-3 менше, ніж у Фторопласта-4: від -195 до +150°C та короточасний нагрів до +180°C, але він має поліпшену адгезію до металів. Фторопласт-3 прозорий, розчиняється тільки в мезитилені та 2,5-діхлорбензотрифториді, є стійким до радіації.

Також розповсюдженим є полівинилфторид (ПВДФ, Фторопласт-2) Може також випускатися з додаванням різноманітних модифікаторів – наприклад, кобальту, скловолокна, коксу. В цьому випадку до маркування додається буква «М». Відрізняється високою міцністю, пружністю, не містить пластифікаторів, стабілізаторів і каталізаторів. Завдяки таким властивостям застосовується в трубопровідних системах та виробництві ємностей для агресивних рідин. Фторопласт-2 легко переробляється і здатний розчинятися в апротонних (нейтральних) розчинниках.

Його формула наведена нижче:



При нагріванні до 350°C він починає розкладатися, при 400°C втрати ваги складають 70%. Таким чином, він значно поступається у термостійкості політетрафторетилену, але переважає полівінілхлорид який розкладається при 225°C. Полівінілфторид розчинний у ацетоні, ізобутилкетоні та диметилфтораміді, чим відрізняється від усіх поліперфторолефінів. Є, мабуть, найбільш стійким термопластом на даний час. Фторопласт-2 вогнестійкий,

негорючий полімер з високою щільністю та високою міцністю. Для нього характерна мінімальна ударна в'язкість за низьких температур. Фторопласт-2 є більш зносостійким у порівнянні з фторопластом-4, хоча демонструє більш високий коефіцієнт тертя [17]

Основна відмінність фторопласта-2 від інших фторополімерів полягає в тому, що навіть під дією хімічних речовин він демонструє достатньо високі механічні та електричні властивості. Подібно до інших полімерів, фторопласт-2 є стійким до гідролізу. Але він проявляє здатність працювати при більш низькій та короткочасній робочій температурі в порівнянні з фторопластом-4: від -30 до +150°C та при короткочасному нагріві до 150°C, хоча при цьому проявляє вищу міцність (у 3 рази міцніший від фторопласта-4), є більш твердим та має високі механічні характеристики при навантаженнях. Фторопласт-2 має підвищену пружність, стійкість до впливу ультрафіолету та радіації.

ПВДФ — універсальний технічний матеріал, придатний для виробництва компонентів у нафтохімічній, хімічній, харчовій, металургійній, паперовій, напівпровідниковій та атомній галузях.

Також певний інтерес представляє Фторопласт-40. Це сополімер тетрафторетилену і етилену [18]. Випускається промисловістю у двох видах:

- Ф-40П - для виготовлення виробів під тиском шляхом пресування і лиття;
- Ф-40Ш - для виготовлення виробів шляхом екструзії.

Хімічні властивості Ф-40 подібні до фторопласту Ф-4. Подібно до Ф-4, він є стійким до впливу концентрованих кислот і розчинників, не горить та не пропускає ультрафіолетові промені [18, 19].

Таким чином, відповідно до літературного огляду, найбільш перспективними у використанні з точки зору термостійкості є поліаміди та полібензоімідазоли.

Таблиця 1.1 – Порівняльна характеристика деяких термостійких полімерів

Клас полімеру	Структура / основні ланки	Температура склування (°C)	Температура плавлення / розкладання (°C)	Механічні властивості	Хімічна стійкість	Вологопоглинання	Основні застосування
Полііміди (PI)	Ароматичні ланки + імідні цикли	250–300	400–500	Висока міцність, модуль пружності	Стійкі до кислот, лугів, органічних розчинників	Низьке	Електроізоляція, мікроелектроніка, авіація, високотемпературні композити, плівки, клеї
Полісульфони	Ароматичні ланки + SO ₂	185–230	500–600 (розклад)	Жорсткі, висока ударна міцність	Стійкі до органічних розчинників, кислот, лугів	Дуже низьке	Медичні пристрої, деталі машин, електротехніка, мембрани

Клас полімеру	Структура / основні ланки	Температура склування (°C)	Температура плавлення / розкладання (°C)	Механічні властивості	Хімічна стійкість	Вологопоглинання	Основні застосування
Ароматичні поліаміди	Ароматичні ланки + амідні групи	150–270	400–500	Висока міцність на розтяг, низька деформація	Стійкі до більшості розчинників, деградація при сильних кислотах	Низьке	Високомодульні волокна, бронежилети, технічні тканини, органічні пластики
Фторопласти	$-(CF_2-CF_2)_n-$	–	327	Дуже низький модуль, ковзкість	Виняткова стійкість до хімії, не реагує практично ні з чим	Дуже низьке	Ущільнення, антифрикційні покриття, хімічне обладнання, електроізоляція
Полібензimidазоли	Бензimidазольні цикли + ароматичні	>400	>600 (розклад)	Високий модуль, дуже міцні	Практично інертні до кислот, лугів, розчинників	Низьке	Теплостійкі волокна, авіаційні та космічні компоненти, мемб-

Клас полімеру	Структура / основні ланки	Температура склування (°C)	Температура плавлення / розкладання (°C)	Механічні властивості	Хімічна стійкість	Вологопоглинання	Основні застосування
	ланки				ків		рани, захисний одяг
Арілокс-поліфеніленоксиди	Ароматичні ядра + ефірні зв'язки	≈210	300–350	Жорсткі, помірна ударна міцність	Стійкі до багатьох органічних розчинників, кислот і лугів	Дуже низьке	Електротехнічні деталі, ізоляційні компоненти, плівки, мембрани, композити

1.2. Триботехнічні полімери

Трибологія — це наука, що досліджує процеси контактної взаємодії поверхонь твердих під час відносного руху. Областю трибологічних досліджень є зокрема процеси тертя, зношування та змащування. Трибологія вивчає безпосередньо процеси тертя, а триботехніка — їх застосування у вузлах машин [20]

Процес тертя та зношування полімерів є достатньо складним, індивідуальним для кожного полімеру, тому систематизувати та класифікувати ці процеси на даний час не вдалося.

Полімерні матеріали є більш чутливими до навколишніх факторів, ніж метали, тому і закономірності їх тертя суттєво відрізняються від тертя металів.

Перевагами використання полімерних матеріалів є самозмашувальна здатність, менша щільність порівняно з металевими матеріалами, стійкість до трибокорозії або загального окислення, нетоксичність [21, 22].

Але їх позитивні властивості йдуть в комплекті з недоліками. Один з них полягає в тому, що незначній зміні умов роботи (навантаженні, швидкості, температури тощо) можуть суттєво змінитися трибологічні характеристики [23], особливо швидкість зношування. Крім того, низькі температури по-різному впливають на полімерні матеріали (деякі стають крихкими, деякі витримують без проблем, а деякі зумовлені умовами праці та навколишнім середовищем) [24, 25]

Триботехнічними називають матеріали, які експлуатуються в умовах тертя та зносу. При експлуатації машин, їх механізмів, вузлів та деталей виникають зони контакту, в яких матеріали вступають у взаємодію та виникають сили тертя. Ці матеріали першими вступають у контакт один з одним та з різними видами палива, технічними, рідинами та мастилами. Отже, виникають технологічні умови, у яких проявляються характеристики практично всіх експлуатаційних матеріалів. Процес тертя може призвести до значного розігріву безпосередньо контактуючих шарів матеріалів, а також їх більш глибоких шарів [26]. Результатом цього є зміна структури матеріалів, і, як наслідок, втрата ними початкових якостей. Поява нових властивостей може бути пов'язана не лише зі зміною структури, а і утворенням нових хімічних сполук в зоні контакту.

Триботехнічні матеріали поділяються на фрикційні та антифрикційні. Фрикційні матеріали повинні мати коефіцієнт тертя 0,2 – 0,5 і використовуються у фрикційних передачах (диски зчеплення, гальмівні пристрої), а антифрикційні матеріали повинні мати коефіцієнт тертя до 0,2 – 0,3 і використовуються як підшипники ковзання, торцеві ущільнювачі та багатьох інших пристроях.

Незалежно від призначення триботехнічний матеріал повинен мати високу стійкість до зносу [20, 27].

У якості триботехнічних матеріалів можуть використовуватися метали, кераміка, полімери. Полімери цікаві тим, що можуть працювати без мастила [20, 28].

Антифрикційні матеріали повинні мати також позитивний градієнт механічних властивостей, тобто, в міру віддалення від поверхні тертя механічні властивості повинні зростати. Це може бути здійснено у полімерних матеріалах. Дійсно, у процесі тертя генерується теплота. Це призводить до розігріву поверхні і навіть деструкції полімеру. В результаті поверхня полімеру буде складатися з декількох шарів: низькомолекулярного шару продуктів деструкції, а далі – області, що кристалізується, з високою дисперсністю структурних елементів, потім області руйнування надмолекулярних утворень, робочого шару та далі – матеріалу з вихідною структурою. Структура поверхні та її вплив на тертя значно ускладнюються при застосуванні наповнених полімерів.

Майже всі полімери досліджувалися з точки зору можливості їх застосування в триботехніці. Найменший коефіцієнт тертя притаманний фторопласту-4 (політетрафторетилену) – $0,03 \div 0,1$ [29, 30]. Проте його фізико-механічні характеристики невисокі. Він має невелику твердість, що в результаті призводить до інтенсивного зношування. Цей недолік усувають інженерними рішеннями (наприклад, тверду пористу матрицю насичують фторопластом) або матеріалознавчими, наприклад, наповнюючи фторопласт твердими зносостійкими високоміцними вуглецевими волокнами.

Близьким значенням коефіцієнта тертя має поліамід-6 (капрон) – $0,1 \div 0,15$. Використовують також поліолефіни (поліетилен, поліпропілен), пентапласт, поліформальдегід та інші термопласти. У тих випадках, коли температура експлуатації досить висока, використовують термостійкі полімери – полііміди,

полібензоксазоли, політіазоли, полібензтіазоли, полібензімідазоли, пірони, поліоксадіазоли, елементорганічні полімери та ін.

Широке застосування в якості матричних матеріалів у триботехніці отримали термореактивні (сітчасті) полімери – фенольні смоли, епоксидні, поліефірні, кремнійорганічні та ін. Так, фенольні смоли мають стабільний модуль пружності 10 – 20 ГПа, зберігаючи його значення до 120°C 200 - 300 ДПа, низьким коефіцієнтом теплового розширення, стабільністю розмірів до 210 °C, хімічною стійкістю, опором повзучості, вогнестійкістю [31, 32].

На даний час показано, що у поведінці у процесі тертя полімери можна розділити, переважно, на дві групи: «трибохімічно активні» і «трибостабільні». Тертя трибохімічно активних супроводжується нестійким і високим значенням коефіцієнта тертя в результаті протікання на поверхні складних деструктивно-структуруючих процесів, пов'язаних, переважно, з перетвореннями функціональних груп у полімері та утворенням нових хімічних зв'язків. У трибостабільних полімерах коефіцієнт тертя зберігає стабільність протягом тривалого періоду часу в певному температурному інтервалі в результаті переважання перебігу процесів деструкції.

До трибохімічно активних відносяться пароматичні поліаміди, оліакрилонітрил, неповністю циклізований поліімід, фенолоформальдегідні смоли, фторполімери та ін. [33]

З точки зору триботехнічних властивостей найбільш перспективними у використанні є наступні полімери:

1. Фторполімери – це група карболанцюгових полімерів, які мають у своєму складі один або декілька атомів Флуору (крім Флуору можуть бути також присутні інші галогени: Хлор, Бром та Йод). Хоча вони мають низький модуль пружності та нижчу механічну міцність порівняно з деякими інженерними термопластами, поєднання низького коефіцієнта тертя й зносостійкості робить їх незамінним у підшипниках, ущільненнях і ковзних елементах. Сополімери та

армовані фторполімери застосовуються для підвищення механічних характеристик. Низька поверхнева енергія забезпечує гідрофобність, олеофобність та антиприлипані властивості; це важливо для антикорозійних покриттів і антиадгезійних шарів. Є термопластичними і можуть бути перероблені стандартними методами (екструзія, лиття під тиском, термоформування), що розширює сфери їх застосування. Мають коефіцієнт тертя у межах 0,04-0,3, але також проявляють ряд недоліків, а саме мають відносно високу собівартість, відносно невисокий рівень міцності та невисоку теплостійкість [34, 35].

2. Ароматичні поліаміди – це група лінійних гетероциклоланцюгових полімерів, які складаються із ароматичних ділянок різної структури, поєднаних між собою за допомогою амідних зв'язків. Ароматичні поліаміди характеризуються високою міцністю та жорсткістю, що зумовлено наявністю кон'югованих ароматичних кілець у макромолекулярному ланцюзі та сильною міжмолекулярною водневою взаємодією. Ці полімери характеризуються також високим рівнем термостійкості за рахунок наявності сильної міжмолекулярної взаємодії між молекулами, що пояснюється наявністю великої кількості слабких міжмолекулярних водневих зв'язків між активними групами молекул полімерів [23]. Мають коефіцієнт тертя у межах 0,43-0,45 та невисоку інтенсивність зношування. Міцність у перерахунку на масу значно перевищує сталі та алюмінієві сплави, що забезпечує високі питомі характеристики. Ароматичні поліаміди проявляють стабільність до 250–300 °C у повітрі та до 350 °C у інертному середовищі. Температура розкладання — понад 450 °C. Матеріал не плавиться за нормальних умов, демонструючи властивості термостійкого полімеру. Стійкі до дії органічних розчинників, палив, мастил, слабких кислот. Чутливі до тривалої дії сильних кислот та лугів, особливо при підвищених температурах. Мають високу енергію поглинання удару та стійкість до динамічних навантажень. Матеріал зберігає міцність навіть при низьких температурах (до –196 °C). Також ароматичні поліаміди зберігають трибологічні властивості у широкому температурному діапазоні. Умови тертя-ковзання з

температурами понад 250 °С не спричиняють плавлення або втрати механічної цілісності [36, 37].

До недоліків відноситься лише висока собівартість.

Таблиця 1.2 – Порівняльна характеристика триботехнічних полімерів

Властивість	Фторполімери	Ароматичні поліаміди	Коментар
Міцність на розрив	20–40 МПа	2,8–3,6 ГПа	Ароматичні поліаміди значно міцніші; фторполімери більш гнучкі
Модуль пружності	0,5–1,0 ГПа	70–140 ГПа	Ароматичні поліаміди — надзвичайно жорсткі; фторполімери — еластичні
Ударна в'язкість	Висока, матеріали гнучкі, добре поглинають енергію	Висока, але крихкіші при локальних ударах	Фторполімери краще амортизують удари, ароматичні поліаміди більш крихкі при точковому ударі
Теплостійкість	До 260–280 °С	250–300 °С робоча температура, розкладання про тем ператур і >450 °С	Ароматичні поліаміди витримують довгі теплові навантаження без деформацій
Хімічна стійкість	Дуже висока, стійкі до кислот,	Стійкі до слабких кис-лот	Фторполімери – більш інертні

Властивість	Фторполімери	Ароматичні поліаміди	Коментар
	лугів, органіки	та лугів; руйнуються сильними кислотами та лугами	
Водопоглинання	Дуже низьке ($<0,01\%$)	2–7 %	Ароматичні поліаміди гігроскопічніші, що може впливати на механічні властивості
Зносостійкість	Середня при ковзанні; низький коефіцієнт тертя	Дуже висока; коефіцієнт тертя 0,35–0,45	Ароматичні поліаміди ефективні у трибології; фторполімери – самозмащувальні
Коефіцієнт тертя	0,05–0,2	0,35–0,45	Фторполімери дуже слизькі, ароматичні поліаміди витримують великі навантаження
Щільність	2,1–2,2 г/см ³	1,44 г/см ³	Ароматичні поліаміди легші, що важливо для а р м о - в а н и х конструкцій
Область застосування	Антифрикційні покриття, хімічно-стійкі деталі, ущільнювачі, труби	Армовані композити, броня, фрикційні елементи, термостійкі текстильні ви-	Фторполімери – для хімістійких і низько-зносних застосувань; ароматичні поліаміди – для високонавантажених

Властивість	Фторполімери	Ароматичні поліаміди	Коментар
		роби	конструкцій

Виходячи з аналізу наукових публікацій [34, 36], можна зробити висновок, що найбільш оптимальними термостійкими матеріалами трибологічного призначення є ароматичні поліаміди, які можна застосовувати у якості полімерної матриці.

1.3. Наповнювачі термостійких матеріалів

Процес наповнення полімерів – це змішування полімерів з твердими, рідкими і газоподібними речовинами, які достатньо рівномірно розподіляються у об'ємі композиту, що утворюється, та мають чітко виражену межу розділу з основною полімерною фазою (або матрицею).

Процес наповнення дозволяє суттєво зменшити об'єм в полімерів, які використовуються, та покращити властивості матеріалів, які виготовляють на їхній основі. Покращення властивостей матеріалів під час наповнення супроводжується також зростанням економічній ефективності у більшості випадків – відбувається зниження вартості матеріалів, прискорення процесів формування внаслідок збільшення теплопровідності і зниження кількості бракованого матеріалу, що виникав внаслідок наявності усадок та короблення [39]

У більшості випадків для одержання наповнених полімерів застосовують тверді наповнювачі: тонкодисперсні з частинками зернистої (сажа, Силіцій (IV) оксид, крейда, каолін та ін.) або пластинчатої (тальк, слюда, графіт та ін.) форми, а також різноманітні волокнисті матеріали. Останні застосовують у вигляді елементарних волокон, ниток, джгутів, тканин, полотен, паперу, сіток.

Тип та природа наповнювача знаходять відображення у класифікації полімерних матеріалів. Функціональна класифікація наповнювачів базується на цільовому впливі, який наповнювач надає полімерній матриці. На відміну від морфологічної або хімічної класифікації, функціональна орієнтована саме на кінцеві властивості та експлуатаційні характеристики композиційного матеріалу.

У сучасних полімерних технологіях саме функціональний критерій є визначальним при формуванні рецептури полімерних композитів для конкретних умов роботи. Виділяють кілька основних груп: баластні, армувальні, бар'єрні, електро- і теплопровідні, триботехнічні, вогнезахисні та спеціалізовані наповнювачі [39]. Розрізняють асбопластики, графітопластики, дерев'яні пластики, склопластики та ін. [40].

Баластні (інертні) наповнювачі — це найбільш поширена група, що використовується переважно для зниження вартості композиції та корекції реологічних властивостей розплаву. До них належать карбонат кальцію, баритові, кварцові та інші мінеральні порошки. Вони формують структурний каркас у полімері, знижують усадку матеріалу й можуть частково підвищувати модуль пружності, проте зазвичай знижують ударну в'язкість при високих концентраціях. Баластні наповнювачі не взаємодіють хімічно з матрицею, а тому потребують лише мінімальної поверхневої обробки для поліпшення диспергування.

Армувальні наповнювачі визначають механічну міцність композиту. Скловолокно, вуглецеві волокна, арамідні волокна та мікророзмірні ламелярні частинки (міка, тальк) забезпечують значне зростання модуля пружності, межі міцності та теплостійкості. Ефективність армування залежить від орієнтації волокон, ступеня адгезії до матриці та дисперсності. Вуглецеві волокна забезпечують високі значення питомої міцності та жорсткості, а також додають електропровідність. Арамідні волокна характеризуються високою питомою ударною міцністю і застосовуються в захисних структурах та термостійких композиціях.

Бар'єрні наповнювачі — це пластино подібні або листкові структури (глини, нанокладки, графен), які значно зменшують проникність полімерів для газів і рідин. Принцип їх дії ґрунтується на створенні «звивистого шляху» для дифузії молекул, що збільшує довжину траєкторії проникнення. Навіть низькі концентрації модифікованих глин або графенових нанопластин можуть знижувати газопроникність у 3–10 разів. Ця група є ключовою для пакувальних матеріалів, антикорозійних покриттів і мембран [41].

Функціональні наповнювачі електричної та теплової провідності застосовуються для створення антистатичних, електропровідних або тепловідвідних композитів. Найпоширеніші — графіт, сажа, графен, металеві порошки (Al, Cu), а також вуглецеві нанотрубки. Карбонова сажа забезпечує антистатичний ефект при порівняно низькій вартості. Графен та CNT відзначаються високою здатністю формувати перколяційну мережу, що забезпечує провідність при малих дозуваннях (<1%). Металеві порошки застосовуються для теплопровідних покриттів і композитів тепловідведення [42].

Триботехнічні наповнювачі зменшують коефіцієнт тертя, зношування та покращують змащувальні характеристики поверхні. Найпоширеніші — графіт, дисульфід молібдену (MoS_2), борні нітриди та порошки PTFE. Графіт і MoS_2 формують на поверхні тонкі змащувальні плівки, що значно знижують тертя при ковзанні. Низьке поверхнєве натягнення PTFE забезпечує низьке тертя, а включення його порошку в термопластичні матриці дозволяє отримувати само змащувальні композиції для вузлів тертя [43].

Вогнезахисні наповнювачі (гідроксид алюмінію, гідроксид магнію, борні та фосфатні композиції) працюють через теплове розкладання з поглинанням енергії та виділенням водяної пари, що інгібує горіння. Мінеральні антипірени зазвичай потребують підвищених концентрацій, але вони нетоксичні, стабільні й сумісні з різними полімерними матрицями. Органофосфатні та фосфорвмісні системи є більш ефективними й можуть забезпечувати високі класи горючості при нижчих концентраціях.

До цієї групи належать наповнювачі для ЕМІ-екранування, радіопоглинання, біоцидні системи, люмінесцентні та термохромні наповнювачі. Такі композити формуються під конкретні завдання високотехнологічних застосувань: авіація, електроніка, біомедицина. Наповнювачі цієї групи можуть мати складний хімічний склад і часто вимагають поверхневої модифікації для забезпечення сумісності з полімерною матрицею [44].

Полімерні матеріали з волокнистими наповнювачами називають звичайно армованими.

Властивості полімерного матеріалу за наповнювачами залежать від властивостей полімерної матриці і наповнювач окремо, а також характером розподілу останнього, та природи взаємодії на межі розподілу полімер-наповнювач. [2]

Важливою рисою наповнювачів є те, що вони застосовуються у відносно високих концентраціях (>5% за об'ємом). Щільність упаковки частинок у вихідному сипучому матеріалі та в наповненій композиції та рівномірність їх розподілу залежать від природи даних частинок, їх форми та здатності утворювати зв'язки між собою та іншими компонентами композиційного матеріалу. Максимальна об'ємна частка, яку можуть зайняти тверді частинки при заданому типі упакування без зміни їхньої форми, називається ступенем граничної упаковки; цей показник характеризує також граничний ступінь наповнення композитів. У залежності від властивостей частинок наповнювача його об'ємна частка в композиті може коливатись у межах 0,01–95 % [40].

Основну масу наповнювачів можна класифікувати за різними ознаками: за походженням, за будовою та розміром частинок, за дією в полімерних композитах та каучуках. Наповнювачі класифікують за хімічним складом, як органічні, які у свою чергу поділяються на наповнювачі рослинного та тваринного походження, неорганічні, які поділяються на мінеральні та синтетичні наповнювачі та гібридні, які представляють собою багатокомпонентні системи з органічним покриттям та мають синтетичне походження [42].

Також наповнювачи можна класифікувати за їх агрегатним станом: вони можуть бути тверді, які поділяють на порошкоподібні, зернисті, волокнисті та листові; рідкі та газоподібні.

За впливом на деформаційно-міцнісні властивості полімерів дисперсні наповнювачі поділяються на активні, що забезпечують зміцнювальний (армувальний) ефект, та інертні. Найбільший ефект зміцнення еластичних полімерів досягається шляхом додавання тонкодисперсних наповнювачів, які мають високу поверхневу активність частинок, зокрема за допомогою технічного вуглецю та колоїдного SiO_2 (аеросил, «біла сажа»). Зміцнення склоподібних

полімерів забезпечують передусім за допомогою наповнювачів з високим ключовим співвідношенням (наприклад, довгі волокна, луски). Для підвищення тепло- та електропровідності полімерних матеріалів використовують металічні порошки (з утворенням металвмісних полімерів), а також дисперсні волокна й графіт, а для надання їм магнітних властивостей – порошки феромагнетиків.[40]

Але більш зручною є схема, запропонована Маскіа [24], яка основана на класифікації їх у відповідності з їх специфічною функцією. Наприклад, здатністю модифікувати механічні, електричні або термічні властивості, вогнестійкість, характер переробки, проникність розчинників.[46]

Матеріали з рідкими і газоподібними наповнювачами, як правило, проявляють ізотропні властивості, у той час як матеріали з твердими наповнювачами – або ізотропні, або анізотропні, що залежить від виду наповнювача та характеру його розподілу. Властивості наповненого полімерного матеріалу суттєво залежать також від дисперсності і форми частинок наповнювача, фазового або фізичного стану полімеру, його природи, частоти просторової сітки. Поділ наповнювачів на активні (підсилюючі) і неактивні (інертні) в деякій мірі умовне, так як під час покращення якої-небудь характеристики системи, наповнювач також може погіршувати інші її властивості. Наприклад, більшість підвищує одночасно міцність і жорсткість, однак, збільшення жорсткості в багатьох випадках є небажаним. Крім того наповнювач проявляє активність тільки коли його вміст у композиті досягає певного відсотку [47].

Як органічні, так і неорганічні наповнювачі мають певні переваги, але і ряд недоліків. Так, вони мають добре розвинену поверхню. Але частинки їх погано агломеруються та складно розподіляються у об'ємі полімерів.

Традиційно наповнювачі розглядалися як добавки, які внаслідок деяких особливостей, таких як специфічна площа поверхні або хімічний склад поверхні можуть зменшити міцність (на розтяг, на вигин) полімерів та полімерних композитів. Основний внесок наповнювачів полягав у зниженні вартості матеріалів за рахунок заміни більш дорогого полімеру на більш дешеві наповнювачі. Перевагами були швидші цикли формування в результаті підвищеної

теплопровідності і менша кількість бракованих деталей. Наповнювачі, залежно від їх типу, можуть також порушувати інші властивості полімеру: наприклад, в'язкість може бути значно збільшена за рахунок включення волокнистих матеріалів. З іншого боку, зменшиться усадка форми та теплове розширення, що є загальним ефектом більшості неорганічних наповнювачів. Крім того, неорганічні армуючі наповнювачі жорсткіші, ніж матриця, і менше деформуються, спричиняючи загальне зменшення деформації матриці, особливо поблизу частинки в результаті контакту частинка/матриця. [48]. У наповнювачів органічної природи досить обмежена вогнестійкість, винятком є графіт, який є стійким до окислення до підвищення температури до 1000°C. Гідратований Алюміній оксид починає помітно втрачати зв'язану воду при 230°C з ендотермічним ефектом. З гідратованих силікатів під час нагрівання також виділяється вода, але при більш високих температурах. Наповнювачі, що містять Кальцію карбонат (вапняк), починають виділяти Карбон (IV) оксид при 900°C перетворюючись в Кальцій оксид (негашене вапно). Алюмінієві пігменти-пудри здатні до горіння, в той час як інші металеві наповнювачі, що є ефективними провідниками тепла, сприяють нагріванню й термічній деструкції полімерів [49].

Дисперсні наповнювачі – найпоширеніший вид наповнювачів ПКМ, в якості яких використовуються найрізноманітніші речовини органічної і неорганічної природи. Як правило, в якості дисперсних наповнювачів використовують порошкоподібні речовини з широким діапазоном розмірів частинок: від 2-10 мкм до 200-300 мкм. Середній розмір частинок не перевищує 40 мкм, проте останнім часом при створенні нанокомпозитів намагаються використовувати частинки розміром менше 1 мкм. Вміст дисперсних наповнювачів в ПКМ змінюється в широких межах – від декількох відсотків до 70-80 %. Такі ПКМ, як правило, ізотропні, проте асиметрична форма частинок, за умови помітної присутності, під час процесів переробки може призводити до виникнення деякої анізотропії властивостей, яка більш характерна для волокнистих наповнювачів. До числа найважливіших вимог, що висуваються до дисперсних наповнювачів, відносять здатність поєднуватися з полімером або диспергуватися в ньому, висока

змочуваність розплавом або розчином полімеру, відсутність схильності до агломерації частинок, однорідність їх розміру, а також низька гігроскопічність (як правило, необхідне сушіння). [50]

Для створення композиційних полімерних матеріалів триботехнічного призначення, які застосовуються у вузлах тертя, необхідний такий наповнювач який, здатен не тільки підвищити рівень властивостей полімерної матриці, але й істотно здешевити її. Встановлено, що такими наповнювачами є кремнеземи різних модифікацій, які завдяки високорозвиненій поверхні та активним Q_3 — силанольним групам на ній здатні до фізико-хімічної взаємодії з полімерною матрицею та вуглецеві матеріали. Такі матеріали мають низьку собівартість, особливо такі, як аеросил, біла сажа та силікагель [50].

Кремнезем (SiO_2) — одна з найпоширеніших неорганічних фаз, що використовуються як наповнювач у полімерних композиціях. Різноманітні форми (fumed/fumed-silica, precipitated, colloidal silica, silica gel, сол-гелеві наночастинки, мезопористі та пористі структури) дозволяють отримувати широкий спектр функціональностей: механічне підсилення, контроль реології, підвищення термічної стабільності, зменшення газопроникності, поліпшення триботехнічних властивостей та ін. Водночас ефективність SiO_2 як наповнювача сильно залежить від морфології, питомої площі поверхні, поверхневої хімії (силанольні групи), ступеня агломерації та застосованих методів обробки/модифікації [51].

Серед численних модифікацій діоксиду кремнію, які використовуються як активні та функціональні наповнювачі, основне технологічне та практичне значення мають пірогенний (fumed) кремнезем, осаджений (precipitated) кремнезем, колоїдний кремнезем (silica sol), силікагель, а також наноформи SiO_2 , отримані методом sol-gel або *in-situ* утворенням у полімерній матриці. Вони відрізняються методами синтезу, морфологією первинних частинок, питомою поверхнею, агрегованістю, здатністю до взаємодії з полімерною фазою та функціональною роллю в композиті.

Пірогенний кремнезем отримують у процесі високотемпературного гідролізу тетрахлориду кремнію у полум'ї водню та кисню. Матеріал характеризується

надзвичайно малою насипною густиною, високою питомою площею поверхні (150–400 м²/г) та сформованою з агрегатів і агломератів нерегулярною тривимірною структурою. Завдяки цим властивостям він забезпечує виражений загущувальний, тиксотропний і армувальний ефекти. Пірогенний кремнезем широко застосовується як структуроутворювач у герметиках, клеях, еластомерах, силіконових каучуках, фарбах і покриттях. Значний об'єм реакційних силанольних груп на поверхні частинок забезпечує ефективну модифікацію поверхні силанами та сприяє покращенню сумісності з органічними полімерними матрицями [52].

Осаджений кремнезем синтезують шляхом реакції нейтралізації водних розчинів силікату натрію мінеральними кислотами з подальшою коагуляцією та сушінням. Його частинки зазвичай мають більший розмір первинних сферичних одиниць (10–50 нм), інший характер агрегування та меншу питому поверхню порівняно з пірогенним аналогом. Завдяки збалансованій дисперсності та нижчій вартості він широко застосовується у виробництві шин, гумово-технічних виробів, мастильних композицій, поліолефінових і каучукових композитів. У шинній промисловості осаджений кремнезем використовується як альтернатива технічному вуглецю, забезпечуючи покращення властивостей зчеплення з мокрою поверхнею та зниження опору коченню.

Колоїдний кремнезем являє собою стабілізовані водні або органічні дисперсії частинок діоксиду кремнію розміром 5–100 нм. Висока стабільність і вузький розподіл частинок роблять колоїдний кремнезем цінним прекурсором для отримання нанонаповнених полімерів та високодисперсних SiO₂-вмісних гібридів. Його часто застосовують у *sol-gel* технологіях, де завдяки контрольованій конденсації та полімеризації силанольних груп формується рівномірна неорганічна мережа, інтегрована з органічною фазою композиту. Це дозволяє отримувати матеріали з високою прозорістю, термостійкістю та покращеними бар'єрними властивостями [53].

Силікагель — це високо пористий аморфний кремнезем з питомою поверхнею 300–800 м²/г, що формується шляхом гелевої конденсації кремнієвих кислот і подальшого висушування. Його морфологія характеризується розвиненою мезо- та

макропористістю, яка визначає високі адсорбційні властивості. Основні сфери застосування силікагелю включають адсорбенти, каталізаторні носії, десиканти, а також компоненти спеціальних полімерних композицій, де велика поверхня забезпечує активну взаємодію з полімерною матрицею та здатність до регулювання реологічних характеристик. У полімерних матеріалах силікагель використовують для формування поруватих структур, підвищення жорсткості, адгезії та термічної стабільності [54, 55].

Метод sol-gel забезпечує можливість отримання кремнезему безпосередньо у присутності полімерної матриці або її прекурсорів, що дозволяє контролювати розмір, морфологію та розподіл наночастинок. Такі гібридні органо-неорганічні матеріали (наприклад, епоксикремнеземні гібриди) характеризуються поліпшеними механічними, термостійкими та бар'єрними властивостями, а також стабільністю інтерфейсу завдяки формуванню ковалентних чи водневих зв'язків між SiO_2 та полімерною фазою. *In-situ* синтез виключає проблему агломерації та забезпечує найвищу рівномірність розподілу частинок [56].

Механізми підсилення та взаємодії кремнезему з полімерною матрицею доволі різноманітні:

Механічне підсилення – це введення частинок SiO_2 у полімерну матрицю забезпечує передачу механічного навантаження через велику контактну площу між наночастинками та полімером. Ефективність підсилення залежить від адгезії між наповнювачем та матрицею, а також від розміру частинок: нанорозмірні частинки часто забезпечують значне підвищення модуля пружності та твердість при малих концентраціях, тоді як великі частинки менш ефективні [52, 57].

Вплив на полімерну морфологію – в цьому випадку частинки кремнезему обмежують рух ланцюгів полімеру в зоні взаємодії, що призводить до підвищення модуля пружності та температури склування (T_g). Надмірна концентрація наповнювача може змінювати механізм руйнування матеріалу, спричиняючи перехід до більш крихкого руйнування [54]. Також взаємодія частинок з полімером впливає на формування структурно стабільної морфології та покращує однорідність матеріалу.

Бар'єрний ефект полягає у тому, що хоча SiO_2 і не має листкової форми, дрібнодисперсні та добре розподілені частинки можуть підвищувати бар'єрні властивості полімерних матеріалів. Вони створюють «звивисті шляхи» для дифузії газів і рідин, особливо у поєднанні з іншими наповнювачами, що важливо для зменшення газопроникності та покращення довговічності композиту [53].

Методи підготовки та введення кремнезему в полімери:

1. Пряме механічне змішування та екструзія

Для термопластів стандартним методом є попереднє виготовлення мастильних концентратів (masterbatch) з високим ступенем дисперсії частинок. Це дозволяє досягти рівномірного розподілу наночастинок у полімері та уникнути агломерації, забезпечуючи стабільне підсилення та передбачувані реологічні властивості матеріалу [55].

2. Sol–gel та *in-situ* полімеризація

Органо-неорганічні гібриди, отримані методами sol–gel або *in-situ* полімеризації, формують Si–O–полімерні мости на інтерфейсі. Такий підхід забезпечує кращий контроль над розміром та розподілом нанофази, підвищує адгезію та стабільність інтерфейсу, а також оптимізує механічні та термічні властивості композиту. Цей метод особливо ефективний для епоксидних і інших органічних матриць [58, 59].

3. Колоїдні шляхи (colloidal silica)

Використання стабілізованого колоїдного розчину наночастинок SiO_2 дозволяє уникнути агломерації та досягти тонкого, однорідного розподілу наповнювача у полімерній матриці. Це сприяє покращенню механічних властивостей, підвищенню термостійкості та стабільності бар'єрних характеристик матеріалу [56].

Таблиця 1.3. – Методи введення кремнезему у полімерні матриці

Метод введення	Принцип дії	Переваги	Недоліки
Пряме механічне змішування/екструзія	Попереднє виготовлення мас-тильного концентрату з рівномірно диспергованими частинками, подальше введення у полімер	Простота та універсальність; сумісність з термoplastами; контроль концентрації	Може залишатися агломерація при недостатньому перемішуванні; обмежений контроль над нанорозмірними частинками
Sol-gel/ <i>in-situ</i> полімеризація	Формування SiO ₂ безпосередньо в полімерній матриці або прекурсорах; утворення Si-O-полімерних мостів	Висока однорідність розподілу; кращий контроль розміру нанофази; підвищення адгезії та термостійкості	Більш складна технологія; вимагає хімічно активних прекурсорів; трудомістке масштабування
Колоїдні розчини	Введення стабілізованих дисперсій наночастинок SiO ₂ у полімерну матрицю	Мінімальна агломерація; рівномірний розподіл частинок; збереження наноморфології	Висока вартість колоїдних розчинів; обмеження для термопластів при високих температурах
Комбіновані методи	Поєднання механічного змішування та <i>in-situ</i> полімеризації	Поєднує простоту і контроль розподілу; можливість оптимізації властивостей	Складність оптимізації режимів; потребує додаткових досліджень

Вуглецеві наповнювачі є важливим класом функціональних компонентів полімерних композиційних матеріалів, які дозволяють значно покращити механічні, електричні, теплові та інші фізико-технічні та трибологічні властивості полімерних матриць. Вуглецеві наповнювачі характеризуються високою термостійкістю, хімічною інертністю та здатністю формувати провідні або структурні мережі в полімері, що робить їх незамінними для створення високотехнологічних композитів у машинобудуванні, авіаційній техніці, електротехніці та енергетиці [60].

У сучасних ПКМ застосовують кілька основних типів вуглецевих наповнювачів:

1. Вуглецеві волокна — забезпечують високу міцність та жорсткість композиту. Їх широко використовують як армуючий компонент у структурних матеріалах, включно з авіаційними та автомобільними конструкціями [61]
2. Сажа — традиційний наповнювач для полімерів, що підвищує електропровідність, зносостійкість та стійкість до радіаційного старіння [62].
3. Графіт і експандований графіт — формують шаруваті наноструктури, що забезпечують високі теплопровідність і електропровідність. Експандовані графітові нанопластинки створюють провідні мережі при низькому вмісті наповнювача.
4. Вуглецеві нанотрубки — одновимірні наноструктури з високими механічними та електричними властивостями; класифікуються за кількістю стінок, довжиною та методом синтезу [63].
5. Графен і графенові нанопластинки — двовимірні структури з надзвичайною міцністю та теплопровідністю; використовуються як нанонаповнювачі для зниження порогу перколяції і підвищення електропровідності [64].
6. Інші вуглецеві наноструктури — карбонові нановолокна, фулереноподібні молекули, скляний вуглець та нанотреци, які застосовують для спеціалізованих функціональних матеріалів.

Вуглецеві наповнювачі забезпечують ПКМ низку ключових властивостей:

- Механічні властивості: волокна та наноструктури підвищують жорсткість, міцність на розтяг і межу текучості полімерної матриці.
- Електропровідність та перколяція: наповнювачі формують провідні мережі, що дозволяє значно підвищувати електропровідність композитів при досягненні порогу перколяції
- Теплопровідність: графітові та графенові структури забезпечують ефективний теплообмін у полімерних композитах, що критично для електроніки та тепловідвідних елементів.
- Стійкість до хімічних і термічних впливів: вуглецеві наповнювачі стабільні в агресивних середовищах, зберігаючи властивості при високих температурах.
- Взаємодія з полімерною матрицею: функціоналізація CNT або графену поліпшує дисперсію та адгезію між фазами, зменшуючи агломерацію і підвищуючи ефективність наповнювача [65, 66].

Завдяки унікальним властивостям, вуглецеві наповнювачі використовуються для: створення електропровідних і антистатичних композитів; виготовлення механічно підсилених конструкційних матеріалів; підвищення теплопровідності полімерних матриць; виготовлення гібридних композитів із синергічною дією різних форм наповнювачів.

Але, разом з тим, вуглецеві наповнювачі мають ряд недоліків, що надає суттєву перевагу кремнеземним наповнювачам.

Таблиця 1.4. – Порівняння вуглецевих та кремнеземних наповнювачів у полімерних композиційних матеріалах

Параметр	Вуглецеві наповнювачі	Кремнеземні наповнювачі
Агломерація та дисперсія	Висока, потребує спеціальної дисперсії та функціоналізації;	Низька, легко диспергуються, формують однорідні композити

Параметр	Вуглецеві наповнювачі	Кремнеземні наповнювачі
	агломерати можуть знижувати ефективність	
Сумісність з полімерною матрицею	Часто низька, особливо з полярними полімерними матрицями; потребує функціоналізації (карбоксильні, епоксидні групи)	Висока, легко модифікуються силанами, карбоксильними або епоксидними групами
В'язкість та технологічність	Значне підвищення в'язкості розплаву або розчину навіть при малих концентраціях; складність переробки	Менше підвищення в'язкості; легша технологічна обробка
Електропровідність	Створюють провідні мережі; поріг перколяції чутливий до дисперсії	Ізольовані; стабільні властивості, не створюють провідних шляхів
Вартість	Висока, особливо CNT та графен	Низька, доступність широка
Контроль властивостей	Високочутливі до форми, розміру та функціоналізації; невеликі відхилення змінюють властивості	Стабільні, легше стандартизуються

Вибір типу наповнювача значною мірою визначає властивості полімерного композиту та його придатність для конкретних застосувань. Вуглецеві наповнювачі (нанотрубки, графен, карбон-блек, вуглецеві волокна) забезпечують високу електропровідність, підвищену жорсткість і теплопровідність, проте мають низку технологічних обмежень. Основними недоліками є схильність до агломерації,

складність дисперсії у полярних полімерних матрицях, значне підвищення в'язкості розплаву, а також висока вартість високоякісних наноматеріалів [60].

Крім того, властивості композиту сильно залежать від форми, розміру та функціоналізації вуглецевих частинок, що потребує суворого контролю технологічного процесу.

Кремнеземні наповнювачі у порівнянні з вуглецевими відзначаються більшою технологічною простотою. Нанокремнезем добре диспергується у полімерній матриці, легко функціоналізується для підвищення адгезії та незначно змінює в'язкість розплаву, що спрощує його переробку [62]. При цьому кремнеземні частинки ізольовані і не формують провідні мережі, що може бути як перевагою (для електроізоляційних композитів), так і обмеженням (у випадку потреби в електропровідності).

Таким чином, вибір наповнювача визначається поставленими завданнями: для підвищення електропровідності, теплопровідності та механічних характеристик перевагу слід надавати вуглецевим наноматеріалам, тоді як для забезпечення однорідності, стабільності властивостей і простоти переробки перевага належить кремнеземним наповнювачам. Вуглецеві наноматеріали (CNT, графен, графіт) забезпечують істотний приріст електропровідності та теплопровідності і сприяють покращенню механічних показників композитів, тоді як кремнеземні наповнювачі забезпечують кращу однорідність, термостійкість та технологічну простоту обробки; тому вибір наповнювача повинен базуватися на необхідному балансі функціональності й технологічності [67]. Цей підхід дозволяє досягати оптимального балансу між функціональністю композиту та технологічною простотою його виготовлення, що є критичним для промислових застосувань.

В результаті попередніх мікроскопічних досліджень встановлено [68], що частинки кремнезему таких марок в полімерній матриці активно агрегуються, створюючи агломерати розміром до десятків мікрон.

Волокнисті наповнювачі займають друге місце після дисперсних за об'ємом використання серед всіх наповнювачів. Перші матеріали на їх основі були отримані на початку XX ст. (було отримано фенопласти з бавовною), причому

використовувались дисперсні волокна довжиною до декількох міліметрів, безперервні волокна стали застосовуватися значно пізніше. На початку в якості волокнистих наповнювачів використовувалися природні волокна рослинного (бавовна, льон, конопля) і мінерального (асбест) походження. Однак з середини XX ст. першість серед волокнистих наповнювачів перейшла до скловолокна.

Починаючи з середини XX ст., у якості наповнювачів застосовують як штучні волокна, так і волокна з синтетичних полімерів. Найбільш поширеними видами волокон є волокна з поліакрилів, поліамідів, поліефірів, поліпропілену, поліетилену і деяких інших полімерів, які однак, мають невисокі показники міцності, а тому не знаходять широкого розповсюдження в якості армуючих наповнювачів. Однак з середини минулого століття дані волокна, і в першу чергу поліамідні, почали широко використовуватися в поєднанні з іншими видами волокон, завдяки чому вони здатні переходити в розплав і таким чином виконувати роль в'язучого матеріалу [69, 70]. Саме для застосування їх у якості в'язучого почали випускатися різні види напівфабрикатів (тканини, джгути), які містять поліамідні волокна у своєму складі. Волокна з поліакрилонітрилу почали використовувати для отримання на їх основі вуглецевих волокон. Окремий інтерес в якості армуючого елемента представляє полівінілспиртове волокно [71]. Але особливе місце серед полімерних армуючих волокон займають арамідні волокна на основі ароматичних поліамідів, до числа яких належать волокна кевлар, армос, терлон, і волокна на основі ароматичних гетероциклічних поліаріленів (полібензімідазолів, полібензтіазолів, полібензоксазолів). Дані волокна характеризуються високою механічною міцністю, значною термостійкістю та хімічною інертністю, що дозволяє ефективно підвищувати механічні властивості полімерних матриць, зокрема міцність на розтяг, жорсткість та ударну стійкість [72, 73].

Високі механічні та фізико-механічні властивості арамідних волокон пояснюються високою впорядкованістю структурних елементів і жорсткістю їх ланцюгів, що включають велике число ароматичних фрагментів, а також високим ступенем орієнтації макромолекул. Дані особливості будови в поєднанні з високою

здатністю до кристалізації і відсутністю гнучких зв'язків між ароматичними ланками забезпечують їх теплостійкість у межах температур 250-350 °С. Також особливістю структури арамідних волокон є явно виражена анізотропія їх фізико-механічних властивостей. Завдяки високій адгезії до більшості в'язучих використання їх в якості армуючих наповнювачів в органоволокнітах забезпечує отримання матеріалів з низькою пористістю і доволі високими характеристиками міцності. [68]

Арамідні волокна належать до високоефективних армуючих матеріалів і вирізняються унікальним поєднанням механічних, термічних та експлуатаційних характеристик, що зумовлює їх широке застосування у високоміцних полімерних композиціях.

1. Висока механічна міцність і модуль пружності

Арамідні волокна демонструють надзвичайно високу міцність на розтяг (3–4 ГПа) та високий модуль пружності (70–125 ГПа), що порівнянні з показниками вуглецевих волокон, але при значно меншій густині. Завдяки цьому композити з арамідним армуванням характеризуються високою питомою міцністю, що є критичним для авіаційної, космічної та транспортної техніки.

2. Висока ударна стійкість та енергоємність руйнування

Однією з ключових переваг арамідних волокон є їх здатність поглинати значні об'єми енергії під час деформації. Це обумовлено специфікою структури макромолекул та орієнтацією волокон. Саме тому арамідні широко застосовуються у бронежилетах, захисних екранах, ударостійких органопластиках та елементах конструкцій, що працюють в умовах ударних та вибухових навантажень.

3. Висока термостійкість та стабільність властивостей

Пара-арамідні волокна (Кевлар, Терлон) зберігають механічні властивості до температур 400–500 °С, не плавляться та демонструють уповільнений термічний розклад. Мета-арамідні волокна (Номекс) стійкі до тривалого нагрівання і використовуються в умовах підвищених температур, включно з захисним одягом, теплоізоляційними матеріалами та композитами технічного призначення.

4. Хімічна інертність і стійкість до агресивних середовищ

Завдяки ароматичній структурі арамідні волокна проявляють високу стійкість до дії більшості органічних розчинників, слабких кислот і лугів, мастил та палив. Це забезпечує довгий термін служби композитів навіть у жорстких умовах експлуатації, включно з впливом температурних циклів, вологи та хімічних реагентів.

5. Низька густина та вигідне співвідношення «міцність/маса»

Густина арамідних волокон становить приблизно $1,44 \text{ г/см}^3$, що істотно нижче, ніж у скловолокон ($\approx 2,5 \text{ г/см}^3$) та металевих армуючих матеріалів. Це дозволяє створювати легкі й одночасно надміцні конструкції, що особливо важливо для авіаційних, спортивних та транспортних застосувань.

6. Діелектричні властивості

Арамідні волокна є діелектриками, що дозволяє використовувати їх для створення конструкційних елементів електроізоляційного призначення, у високовольтній техніці та телекомунікаціях, де необхідне поєднання механічної міцності та ізоляційних характеристик.

7. Сумісність з різними полімерними матрицями

Арамідні волокна добре поєднуються з такими матрицями, як епоксидні смоли, поліефіри, термопласти, ароматичні поліаміди тощо. За потреби застосовують поверхневу модифікацію, що підвищує адгезію та забезпечує високі експлуатаційні характеристики композитів [74].

Використання арамідних волокон як наповнювачів у полімерних композиційних матеріалах дозволяє створювати високоміцні, термостійкі та ударостійкі конструкції, що знайшли широке застосування у транспортному, авіаційному та оборонному виробництві.

Отже, можна зробити висновок, що арамідні армуючі волокна характеризуються унікальним комплексом властивостей, а саме високою міцністю при розтягуванні і модулем пружності та термостабільністю, що дозволяє експлуатувати деталі з композитів на їх основі у широкому інтервалі температур. Завдяки низькій густині арамідні волокна за питомою міцністю перевершують всі відомі армуючі волокна і металеві сплави.

РОЗДІЛ 2 . ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ.

2.1. Об'єкти дослідження

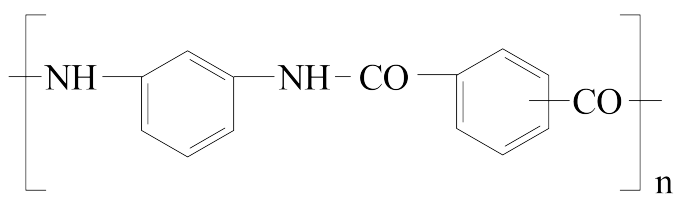
2.1.1. Ароматичні поліаміди

Об'єктом дослідження вибрано ароматичний поліамід полі *m*-, *n*-феніленізофталамід, який представляє є полімером гетероциклічної будови, що складається з ароматичних ділянок різної будови, поєднаних амідними зв'язками. Його добувають поліконденсацією бензилдіаміну і хлорангідриду ізофталевої кислоти. Подібно до інших ароматичних полімерів, ароматичний поліамід має високі температури склування (563 K) і плавлення (703 K) і достатньо висока (до 533 K) температура тривалої експлуатації, підвищена радіаційна і хімічна стійкість та інші важливі властивості. Молекулярна маса готового полі *m*-, *n*-феніленізофталамід складає 20000 – 70000 [2].

Полі *m*-, *n*- феніленізофталамід – це порошкоподібний полімер слаборожевого кольору, має густину 200 - 400 кг/м³ і питому в'язкість 0,5% .

Полі *m*-, *n*- феніленізофталамід, як і інші ароматичні поліаміди, являє собою лінійний гетероцепний полімер, макромолекули якого побудовані з ароматичних фрагментів різноманітної будови, які з'єднані між собою амідними зв'язками.

Полі-*m*-феніленізофталамід - лінійний ароматичний поліамід:

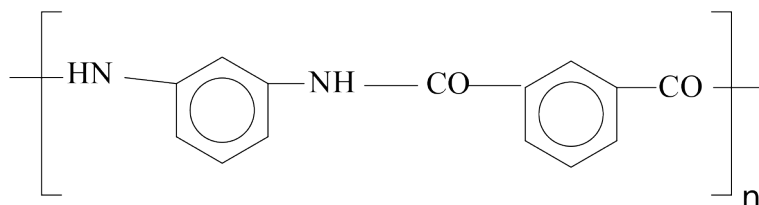


відомий під назвою фенілон (Україна), номекс (США), конекс (Японія). [2]

2.1.2. Арамідне волокно.

Кевлар – лабораторно-дослідне термостійке високомодульне волокно, яке отримано способом мокрого формування з концентрованого розчину поліаміду в сульфатній кислоті. Волокно кевлар не плавиться до температури розкладання. Тканина на його основі відноситься до матеріалів, що важко згоряють. Кевлар здатний експлуатуватися у широкому температурному інтервалі (від 23 до 548 K),

має високу прочність на розрив підвищену стійкість до багаторазової деформації, низьку термічну усадку та електропровідність, а також відмінну хімічну стійкість.



Візуально терлон має білу або блідо-жовтувату зовнішню поверхню. Волокно дуже тонке і м'яке на дотик, але міцне та стійке до зношування.[75]

Для використання у якості об'єкта досліджу волокно кевлар за допомогою ножиць подрібнили на шматочки довжиною близько 1 мм. В подальшому для визначення основного розміру наповнювача (довжини) користувалися його мікрометричними знімками та згідно них проводили відповідні статистичні розрахунки. **Результати розрахунків представлені на графіку розподілу розмірів.**

2.2. Методи дослідження

Високорівневі квантово-хімічні розрахунки ab initio були виконані за допомогою Gaussian 03, версія E.01 з подальшою візуалізацією результатів у програмі GaussView 3.0 [76]. Статистичну обробку даних здійснювали у програмі ORIGIN Professional 6.0.

ІЧ спектри ароматичного поліаміду та полімерних композиційних матеріалів на його основі було записано на приладі SPECTRUM ONE (PerkinElmer). Зразки для аналізу запресовано із порошку вихідного полімеру, а також композиційного матеріалу на його основі за стандартною методикою із Калій бромідом [77]. Діаметр таблеток становив близько 12 мм із їх товщиною близько 1 мм. У роботі застосовували вміст полімерного порошку у кількості не більше 3 мас

Мікроструктурні зображення полімерних частинок, наповнювача, сколів створених композиційних матеріалів, а також характеру їхніх трибологічних поверхонь були отримані із застосуванням електронного мікроскопа Superprobe-733 (Jeol) та оптичних мікроскопів типу МИМ, МБР-1 і МБС-9, обладнаних

камерами для реєстрації електронних мікрофотографій відповідно до стандартів ISO 16700:2016 та ISO/TS 21383:2021.

Уміст неорганічного наповнювача в полімерній композиції було встановлено шляхом термічного аналізу методом прокалювання. Суть методу полягає у видаленні органічної складової (полімерної матриці) під дією певної температури, що дає змогу визначити залишкову масу неорганічного компонента. Оптимальні температура прокалювання та тривалість витримки були обрані на підставі результатів термогравіметричного аналізу досліджуваних полімерних матриць, що забезпечило коректність і відтворюваність визначення. Визначення неорганічного залишку в полімерах визначалось згідно стандарту ISO 3451-1:2019.

Густина полімерів та полімерних конструкційних матеріалів вимірювалася гідростатичним методом згідно Українському національному стандарту, який регулює вимірювання густини. Метод широко застосовується для оцінювання густини полімерів, пластмас, композитів і керамічних матеріалів відповідно до вимог стандарту ISO 1183-1 (Метод В). Вимірювання здійснювалося на модифікованих аналітичних терезах ВЛР-200 з модулем для вимірювання густини. Зразок зважується у повітрі. Визначена маса m_1 фіксується з точністю до 0,1 мг. Далі зразок повністю занурюється у дистильовану воду при стабільній температурі, уникаючи утворення бульбашок повітря. Після стабілізації показів визначається приведена маса m_2 . Густина зразка розраховується за формулою:

$$\rho = \frac{m_1}{m_1 - m_2} \cdot \rho_{\text{(води)}}$$

де:

ρ – розрахована густина зразка, г/см³;

m_1 – маса полімера у повітрі, г;

m_2 – маса полімера у воді, г;

$\rho_{\text{(води)}}$ – густина дистильованої води при виміряній температурі.

Твердість за Бріннелем (HB) базується на втискуванні в поверхню випробуваного зразка сферичного індентора (твердої кульки) під заданим навантаженням на твердомірі 2013 ТШСП згідно ISO 2039-1 та подальшому вимірюванні розміру залишеного відбитка після зняття навантаження. Отримана величина — діаметр або середнє значення діаметрів відбитка — використовується для обчислення значення твердості, яке відображає здатність матеріалу протидіяти проникненню індентора, тобто його пружності/опір пластичній деформації. В якості індентора використовували кульку з загартованої сталі діаметром 10 мм.

Розрахунок величини твердості проводився за формулою:

$$HB = \frac{2P}{\pi \cdot D \cdot (D - \sqrt{D^2 - d^2})}$$

де P — навантаження (в кг сила або Н),

D — діаметр кульки (мм),

d — середній діаметр відбитка (мм).

Напруження при межі текучості (σ_y) та модуль пружності (E) при стисканні вихідних полімерів та утворених на їх основі ПКМ визначено згідно ISO 604 та ДСТУ 9556:2006. Випробовування проводились на гідравлічній машині IP-100, розрахунки проводились за формулою:

$$\sigma_y = \frac{F}{S}$$

де:

σ — напруження при стисканні, Па або МПа;

F — сила тиску, Н;

S — площа поперечного перерізу зразка, m^2

Зразок ПКМ або полімеру (у вигляді циліндру) встановлюється між плитами. Машина прикладає осьове стискальне навантаження з постійною швидкістю деформації, під час чого записується крива напруження–деформація.

Стійкість об'єктів дослідження до дії температури вимірювали за допомогою методу термогравіметричного аналізу на дериватографі Q-1500D системи F.Paulik;

J. Paulik, L. Erdey згідно національних стандартів з вимірювання теплостійкості полімерів, які визначають методики вимірювання та вимоги до обладнання та матеріалів ISO 11357 «Полімерні матеріали. Термічний аналіз. Вимірювання температурного розкладу та термічної стабільності»; ДСТУ ISO 22007-4 «Полімерні матеріали. Термічний аналіз. Термогравіметричний аналіз (ТГА)»; ДСТУ ISO 11358 «Полімерні матеріали. Термічний аналіз. Диференційна скануюча калориметрія (ДСК)»

Вимірювання температури розм'якшення по Віка було проведено відповідно до ISO- ISO 306:2022 на приладі VEB Rauenstein FWV. Для досліджень були використані циліндричні зразки з розмірами: діаметр $10 \pm 0,2$ мм і висотою $10 \pm 0,2$ мм.

Трибологічні властивості досліджуваних матеріалів в режимі тертя без змащування визначались на дисковій машині тертя (рис. 2.1) за раніш запропонованою методикою [61]. Дискова машина тертя (трибометр) приводиться в рух електричним двигуном з постійним струмом I , обертання двигуна через пасову передачу передається через шків 2 до розташованого вертикально вала, кількість обертів якого реєструється за допомогою цифрового спідометром ТЦ-3 (ТУ 23.2.1604-83). Диск 3, виготовлений зі сталі 45(ISO 683-1 (C45)).

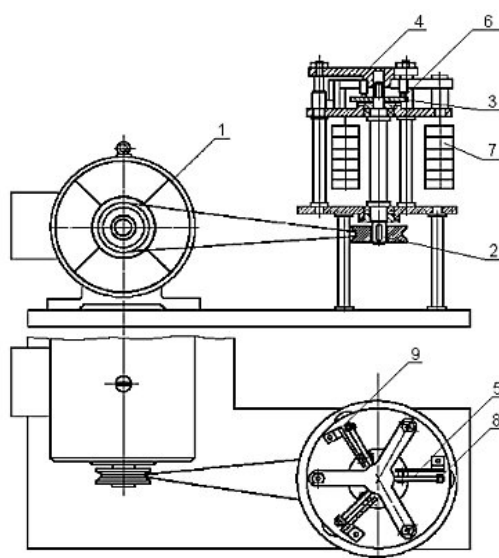


Рисунок 2.1 – Дискова машина тертя: 1 – електродвигун; 2 – шків; 3 – сталевий диск; 4 – хрестовина; 5 – важіль; 6 – зразки; 7 – знімні вантажі;

8 – балка

До міцно закріпленої хрестовини 4 приєднані незалежно одне від одного три важелі 5, у спеціальних ємностях яких встановлюються зразки 6. Нормальний тиск на кожен із зразків створюється знімними різновагами 7 за допомогою важелів (відношення пліч 1:2,6) дозволяє випробовувати одночасно до 3 зразків. Під час роботи, під дією сили тертя, що виникає між диском і зразком, важіль намагається повернутися в горизонтальній площині і через призму натискає на балку 8. На останній розміщені тензодатчики, які мають опір, пропорційний силі тертя. Сигнали від датчиків, які посилюються тензометричною станцією 8АНЧ-7М, реєструються мікроамперметрами постійного струму М 2000 (ТУ 25-04-1214-75) .

Коефіцієнт тертя визначали за формулою:

$$f = \frac{(F_1 + F_2)}{N}$$

де: N – нормальне навантаження на зразок; F_1 – сила тертя зразка, що випробовується; F_2 – втрати, що виникають при повороті важеля на вістрях у горизонтальній площині. Точність вимірювань сили тертя складає $\pm 5\%$ [23].

Для забезпечення достовірності отриманих результатів дослідження із заданим рівнем ймовірності було виконано статистичну обробку даних експериментів. Відтворюваність експериментів і визначення необхідної кількості паралельних дослідів оцінювалися з урахуванням критерію Кохрена за наступним алгоритмом [78, 79]:

- 1) для кожної серії експериментів розраховувалося середнє арифметичне значення функції відгуку.

$$\bar{y}_j = \frac{1}{k} \cdot \sum_{i=1}^k y_{ij}$$

де k – кількість дослідів, які проведені паралельно за однакових умов. – вираховано оцінку дисперсії для кожної серії паралельних дослідів:

$$s_j^2 = \frac{1}{k-1} \sum_{i=1}^k (y_{ij} - \bar{y}_j)$$

2) для перевірки відтворюваності досліджень знайдено відношення найбільшої з оцінок дисперсії до суми всіх оцінок дисперсії (розрахунковий критерій Кохрена):

$$G_p = \frac{\max(s_j^2)}{\sum_{j=1}^N s_j^2}$$

Теоретичні значення критерію Кохрена (G) узято з довідникової літератури при довірливій вірогідності $= 0,95$ Р_о, що вказує на можливість відтворення дослідів. Досліди вважаємо відтворюваними, а оцінки дисперсії – однорідними при умові $G_p \leq G$. У випадках невиконання цієї умови було проведено додаткові дослідження з усуненням джерел їх нестабільності [79].

Межі довірливого інтервалу результатів досліджень знайдено з допомогою значень коефіцієнта Стюдента при тойф же самій довірливій вірогідності (Р_о = 0,95) за наведеною формулою:

$$\Delta X = \frac{t_s \cdot s}{\sqrt{k}}$$

де t_s – критерій Стюдента; s – середня квадратична похибка дослідження; k – кількість паралельних дослідів [79].

Розділ 3. КВАНТОВО-ХІМІЧНІ ТА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ОСОБЛИВОСТЕЙ МІЖМОЛЕКУЛЯРНИХ ВЗАЄМОДІЙ У КОМПЛЕКСНИХ СИСТЕМАХ «АРОМАТИЧНИЙ ПОЛІАМІД-АРАМІДНЕ ВОЛОКНО- СИЛКАГЕЛЬ»

Квантово-хімічні дослідження застосовують для пояснення взаємодій у матеріалах і молекулах через те, що це дозволяє описати процеси на атомному та молекулярному рівні. Квантова хімія забезпечує фундаментальний опис взаємодій на мікрорівні, дозволяючи зрозуміти та передбачити поведінку систем, яку неможливо точно описати класичними методами.

Квантово-хімічні методи надають детальний розподіл електронів, дозволяють передбачати міцність і характер хімічних зв'язків, дають можливість оцінити геометрію, енергію, спектральні параметри та реакційну здатність без експерименту. Також за допомогою квантово-хімічних розрахунків можна виявити слабкі зв'язки (такі як водневі зв'язки, ван-дер-Ваальсові взаємодії, π - π). Крім того, вони дозволяють передбачати ефект змін у структурі на властивості молекули [80, 81].

У сучасній теоретичній хімії та матеріалознавстві найбільш поширення набули такі основні види квантово-хімічних розрахунків, які застосовують для моделювання електронної структури, властивостей молекул та механізмів реакцій [82].

1. *Ab initio* методи (методи першопринципних розрахунків)

Методи, що ґрунтуються безпосередньо на рівнянні Шредінгера і не використовують емпіричних параметрів.

2. Метод функціонала густини (DFT)

Сьогодні це найпоширеніший тип розрахунків завдяки балансу точності та обчислювальної ефективності. Він використовує функціонали обмінно-кореляційної енергії (B3LYP, PBE, M06, ω B97X та ін.), добре описує структуру,

енергію, спектри, каталітичні процеси та працює з великими системами (полімери, поверхні, наноструктури).

3. Напівемпіричні методи - поєднують квантові рівняння з емпіричними параметрами, відповідно вони більш швидкі, але менш точні.

4. Молекулярно-орбітальні методи.

5. Гібридні методи QM/MM.

6. Метод молекулярної динаміки з QM-описом (QM-MD), який дозволяє моделювати рух атомів у часі з урахуванням квантових ефектів.

7. Методи потенціальних енергетичних поверхонь (PES), які застосовують для визначення перехідних станів (TS), вивчення кінетики та механізмів реакцій, розрахунку енергетичних бар'єрів [83, 84].

Обрані нами ароматичний поліамід та арамідне волокно мають подібну хімічну структуру, що й обумовлює їх високий рівень суміщення у процесі переробки у вироби. Використовуючи цю гіпотезу, було запропоновано теоретичну модель, яка відтворює безпосередню взаємодію молекул найпростішого бензаніліду з утворенням димерної форми. Розділення одержаної геометричної моделі димеру на окремі складові мономерів з їх подальшою оптимізацією у наближенні B3LYP/6-311++G(d,p) призводило до утворення двох аналогічних структур. Розрахунок коливальних частот для всіх локалізованих стаціонарних точок дав можливість зробити висновок про відсутність уявних коливань, що дозволило охарактеризувати їх як мінімуми на окремих ділянках поверхонь потенційної енергії [85]. При оцінюванні енергетичних параметрів комплексу до уваги приймалися також окремі поправки на похибку суперпозиції базисних наборів, одержані за спеціальною розрахунковою процедурою [86]. Результати розрахунків представлено на рис. 3.1.

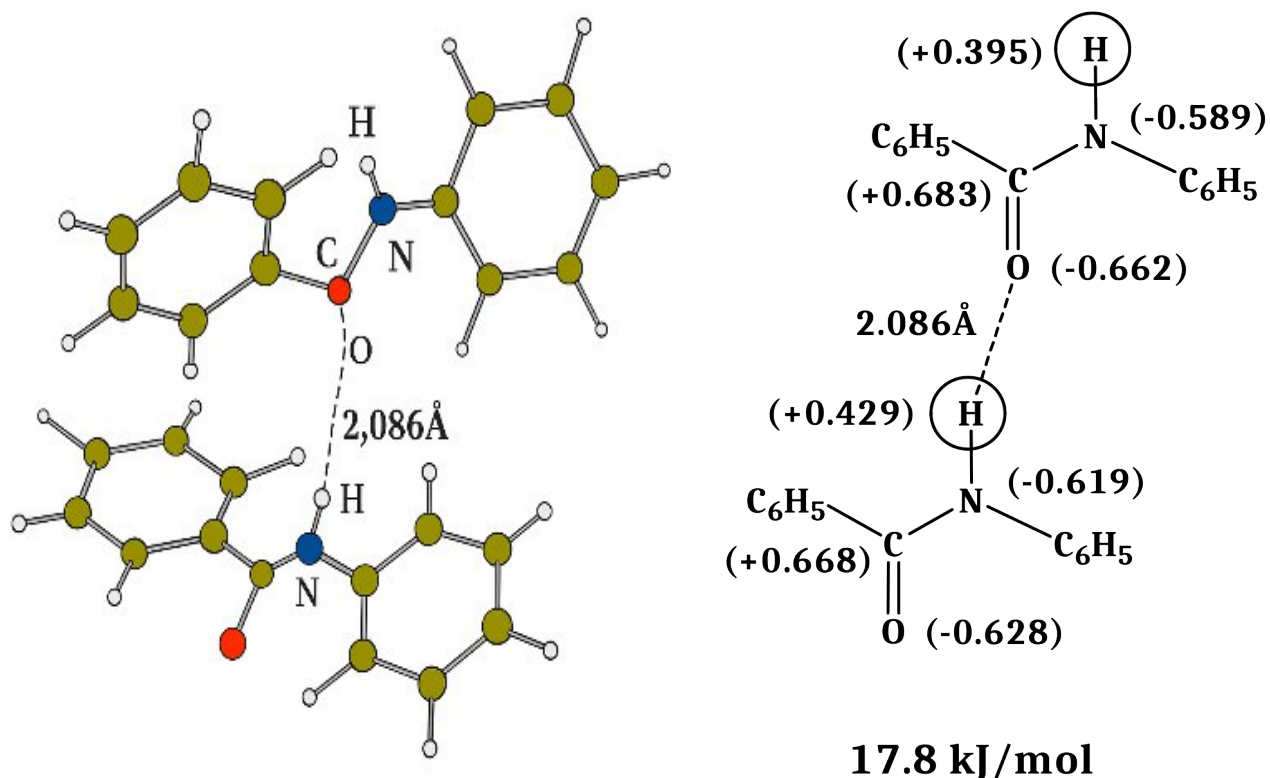


Рисунок 3.1. Модельний комплекс з водневим зв'язком, а також деякі геометричні, енергетичні та зарядові характеристики системи

Одержані результати цілком співпадають з літературними даними, що стосуються закономірностей розподілу електронної густини у молекулярних кристалах структур ароматичних сполук [87-89], й таким чином можуть бути використані для ідентифікації характеру окремих зв'язків, як мінімум у межах одного їх типу. Для підтвердження припущення щодо взаємодії ароматичного поліаміду та арамідного волокна за водневими зв'язками нами також були проведені їх ІЧ-спектроскопічні дослідження (рис. 3.2).

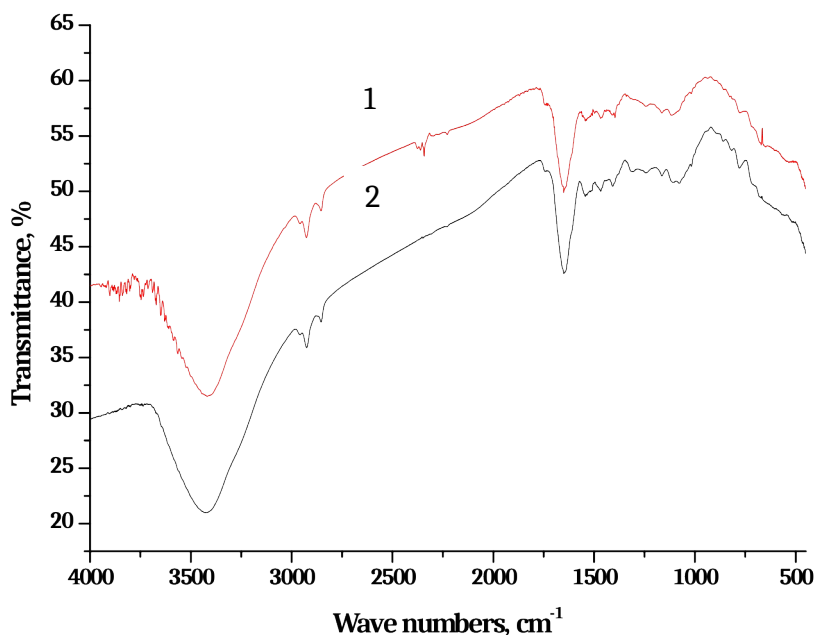


Рисунок 3.2. ІЧ спектри поглинання (1) вихідного ароматичного поліаміду та (2) композиту на його основі, що містить 15 мас.% арамідного волокна

Згідно опрацьованих літературних даних, структурна ідентифікація поліамідів включає розгляд характеристичних смуг поглинання із віднесенням сигналів у областях 3280, 2900, 1640, 1550 та 1545 cm^{-1} . Аналіз одержаних нами результатів свідчить про присутність широких смуг при 3284 та 3267 cm^{-1} , які відповідають валентним коливанням зв'язків (NH) амідних груп. В області $\sim 1650 \text{ cm}^{-1}$ відмічається інтенсивна смуга, яка є характерною для карбонілу зі значним внеском водневого зв'язування. Також слід звернути увагу, що отримані ІЧ-спектри ароматичного поліаміду та композиту з арамідним волокном терлон практично ідентичні один до одного, що свідчить про досить високий рівень спорідненості окремих компонентів й дозволяє легко їх суміщати при створенні нових полімерних композиційних матеріалів.

Для покращення заданого рівня властивостей у композит на основі ароматичного поліаміду та арамідного волокна додають також силіцій діоксид марки силікагель та отримують матеріали за допомогою стандартного та *in situ*

методу суміщення вихідних компонентів полімерної композиції. Відповідно до попередніх досліджень [90, 91], цей наповнювач сприяє покращенню фізико-механічних та теплофізичних властивостей композиційних матеріалів на основі ароматичного поліаміду за рахунок розвиненої поверхні та активних силанольних груп на ній. Відповідно до літературних джерел [92], поверхня силіцій діоксиду (силікагелю) дійсно має такі групи (рис. 3.3), які здатні до взаємодії із електронегативними фрагментами інших молекул, зокрема ароматичного поліаміду та арамідного волокна.

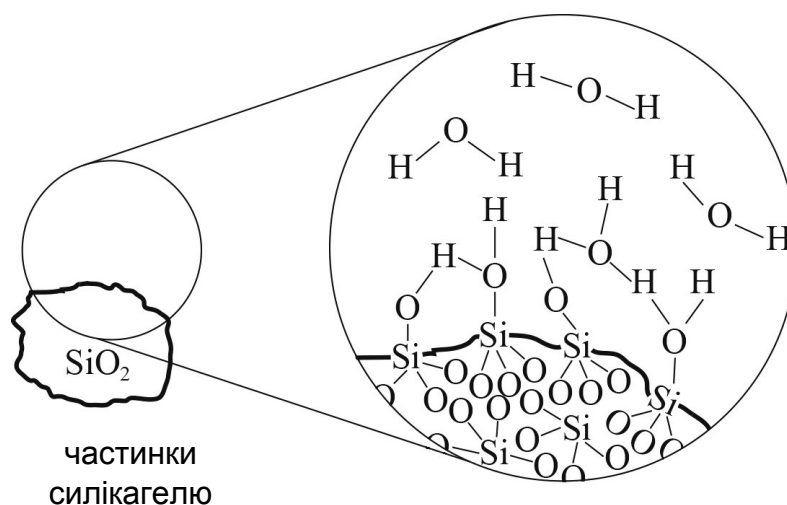


Рисунок 3.3. Схематичне зображення частки силікагелю та його поверхні з реакційно здатними гідроксильними групами

Додатково нами було проведено моделювання структур ароматичних поліамідів, а також арамідного волокна із силіцій діоксидом – силікагелем. Одержані результати становлять інтерес як з позицій ідентифікації окремих ділянок, що відповідають структурним фрагментам полімерної матриці, так і з огляду на аналіз їх взаємодії з наповнювачем, зокрема з урахуванням імовірності формування характерних водневих зв'язків. Виходячи з цього припущення, були сформульовані теоретичні моделі, які описують пряму міжмолекулярну взаємодію незаміщеного бензаніліду з наночастинкою силікагелю складу $\text{H}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}$. Запропонований раніше підхід із розділення димеризованих форм на окремі

складові частини та їх подальша оптимізація у наближенні трипараметричного гібридного функціоналу B3LYP та розширеного базису 6-311++G(d,p) призводив до утворення вихідних структур. Розрахунок гармонічних коливань для всіх комплексів свідчив про відсутність так званих «уявних» частот, що дозволило охарактеризувати їх як сідлові точки першого порядку, що відповідають енергетичним мінімумам. Результати продемонстровано на рисунку 3.4 та у таблиці 3.1.

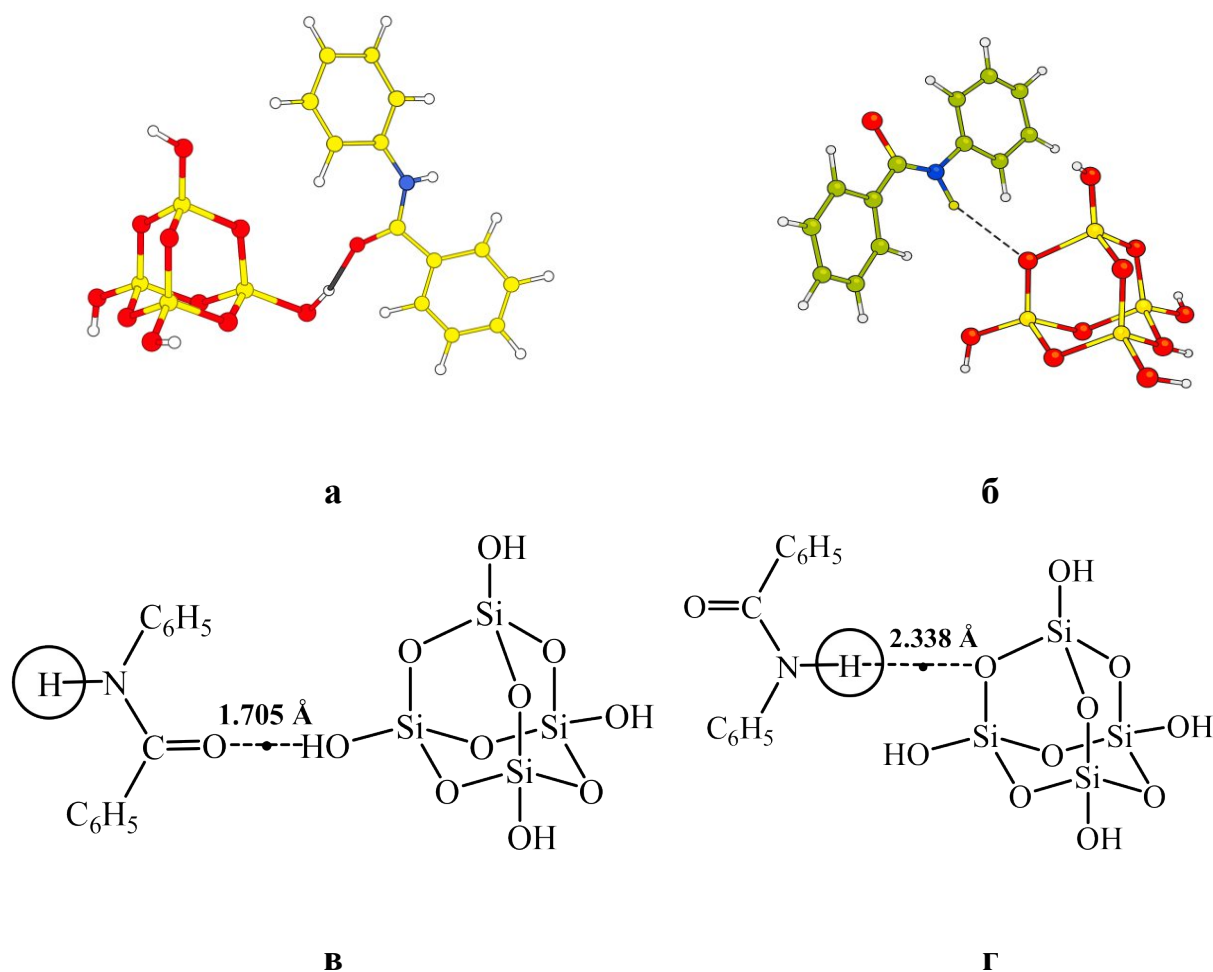


Рисунок 3.4. Приклади типових взаємодій у системі «поліамід-силікагель»
а, б – просторові структурні моделі; в, г – структурні формули

Слід зауважити, що найбільший внесок у стабільність цих структур, разом із слабкими взаємодіями, що здійснюються за електростатичним принципом, вносять міцні водневі зв'язки, які виникають між амідними угрупованнями та

гідроксильними групами ($\sim 3/4$), а також атомами Оксигену каркасного фрагменту ($\sim 1/4$). Водночас встановлено, що розрахункові значення енергії стабілізації для відповідних моделей дорівнюють 32,4 та 12,5 кДж/моль.

Таблиця 3.1 – Експериментальні гармонічні коливальні частоти (cm^{-1})

Інтенсивність смуг ^a	C2 ^b	C2TR ^b (fiber)	C2SG ^b	C2SG ^b (in situ)	Інтерпретація ^c
д. с., ш.	3410	3405	3410	3419	$\nu_{(\text{OH})}$ каркасного фрагменту силікагелю або вологість у зразках
	3267	3257	3345	3345	$\nu_{(\text{NH})}$ амідної групи
д. сл.	2921	2900	2925	3000	$\nu_{(\text{CH})}$ бензенових кілець
	2851	2845	2914	2897	(те саме)
д. с.	1649	1647	1652	1655	$\nu_{(\text{CO})}$ амідної групи
сл.	1605	1600	1609	1611	$\nu_{(\text{CC})}$ бензенових кілець
	1526	1520	1539	1539	разом із внеском $\delta_{(\text{NH})}$
	1474	1470	1486	1486	амідної групи
сл.	1412	1408	1408	1412	$\delta_{(\text{CH})}$ бензенових кілець
	1307	1305	1319	1319	(те саме)
	1237	1230	1250	1224	$\nu_{(\text{CN})}$ із внеском $\delta_{(\text{CH})}$ бензенових кілець

Інтенсивність смуг ^a	C2 ^b	C2TR ^b (fiber)	C2SG ^b	C2SG ^b (in situ)	Інтерпретація ^c
сл., ш.	—	—	1084	1091	$\nu_{(\text{SiO})}$ каркасного фрагменту силікагелю
сл.	719	715	717	719	$\delta_{(\text{CH})}$ бензенових кілець
	684	680	684	686	(те саме)

Позначення: а с. – сильна; сл. – слабка; ш. – широка; д. – дуже; b C2 – чистий фенілон; C2TR (fiber) – фенілон із волокном терлон; C2SG та C2SG (in situ) – композити на основі ароматичного поліаміду та арамідного волокна, отримані за стандартним та in situ методом суміщення вихідних компонентів полімерних композицій; ν – валентні коливання; δ – деформаційні коливання

Для підтвердження вищезазначеного припущення нами були проведені ІЧ спектроскопічні дослідження полімерних композитів на основі ароматичного поліаміду з арамідним волокном та силікагелем у якості наповнювачів, які отримані за допомогою стандартного та *in situ* методу суміщення вихідних компонентів полімерних композитів (рис. 3.5).

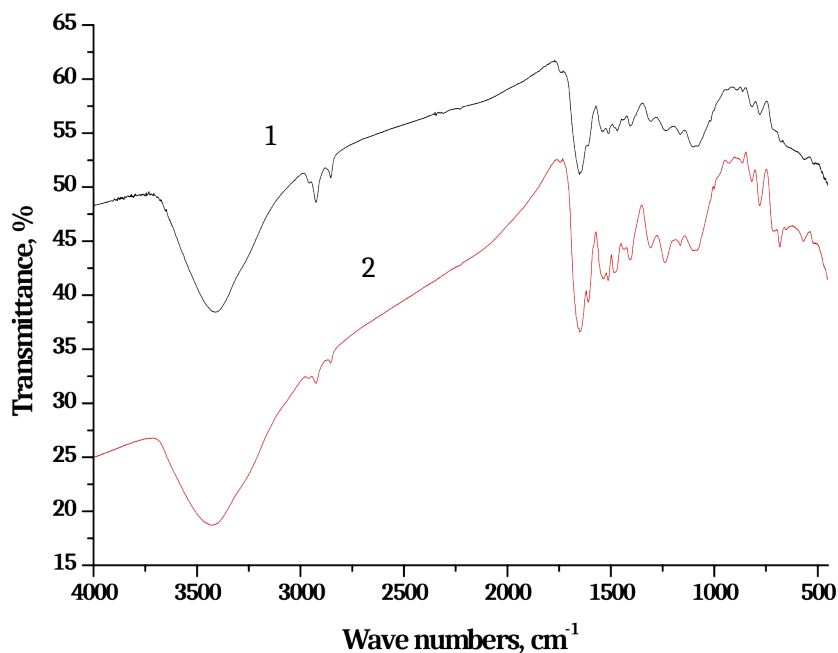
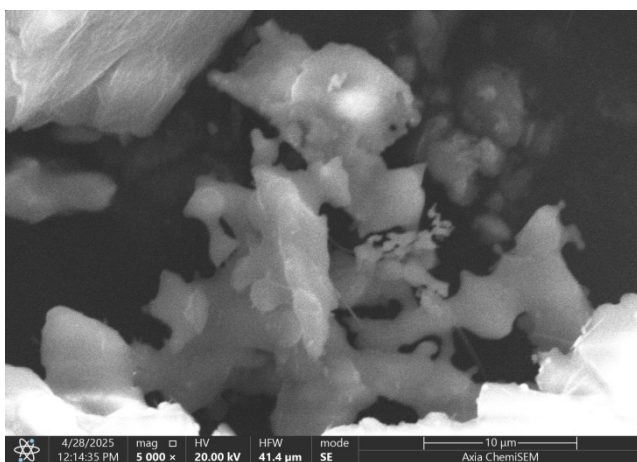


Рисунок 3.5. ІЧ спектри поглинання полімерних композитів на основі ароматичного поліаміду, наповненого арамідним волокном і силікагелем, що отримані за (1) стандартним та (2) *in situ* методом суміщення вихідних компонентів полімерних композицій

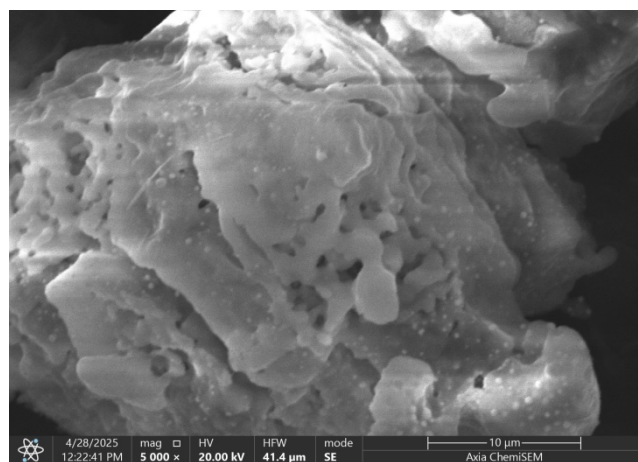
Порівняльний аналіз одержаних спектрів між собою вказує на наявність характеристичних смуг поглинання, що відповідають валентним коливанням гідроксильних груп $\nu_{(\text{OH})}$ та знаходять своє відображення на ділянці $3405\text{--}3419\text{ cm}^{-1}$, яка вказує на присутність залишкових кількостей води у досліджуваних зразках, в тому числі й міцно зв'язаних мікрочастками силікагелю. На спектрі композитів, які отримані із застосуванням *in situ* методу поєднання вихідних компонентів у полімерну композицію цей пік має на 50 % більшу інтенсивність ніж для аналога, отриманого за допомогою механічного суміщення. Це свідчить про наявність більшої кількості водневих зв'язків у досліджуваній системі. Важливого значення набуває також інтерпретація сигналів у області $\sim 1650\text{ cm}^{-1}$, що відповідає валентним коливанням просторово ускладнених карбонільних груп $\nu_{(\text{CO})}$ зі значним внеском водневого зв'язування за рахунок взаємодій між спорідненими ділянками

матриці та волокна. У безпосередній близькості до них розташовуються сигнали бензенових кілець $\nu_{(CC)}$, а саме 1485–1600 cm^{-1} із невеликим внеском деформаційних коливань $\delta_{(NH)}$. Що ж стосується характеристичних сигналів силікагелю, які зазвичай представлено інтенсивною та широкою смугою $\nu_{(SiO)}$ в області $\sim 1090 \text{ cm}^{-1}$, а також вузькими смугами поглинання $\delta_{(OH)}$ та $\delta_{(SiO)}$ при 780 та 460 cm^{-1} , то їх невисока інтенсивність у нашому випадку свідчить про незначну присутність цього компоненту у досліджуваних зразках – до 5 мас. %.

Відповідно до вищенаведеної інформації, водневі зв'язки у розроблених полімерних композитах створюються між електронегативними групами молекули полімеру та силанольними групами силікагелю. Кількість силанольних груп на поверхні наповнювача залежить від багатьох чинників, але одним із найбільш вагомих є площа поверхні. Із теоретичної точки зору, чим більша площа поверхні силікагелю, тим більша кількість силанольних груп знаходиться на ній. Відповідно до попередніх досліджень [93], застосування методу *in situ* поєднання вихідних компонентів полімерної композиції забезпечує отримання силікагель, який відрізняється за розмірами та морфологією від того, що отриманий за стандартним методом. Це пояснюється особливостями його формування у процесі синтезу із реакційного середовища, до складу якого додають дрібнодисперсні частинки ароматичного поліаміду чи інших матеріалів. Для визначення морфології частинок силікагелю, отриманого нами за методикою *in situ* суміщення вихідних компонентів полімерної композиції (ароматичний поліамід + арамідне волокно + силікагель), були зроблені його мікрофотографії (рис. 3.6). Підготовка наповнювача для мікрофотографування полягала у його відокремленні від органічної фази полімерного композиційного матеріалу за допомогою прожарювання при температурі 1000°C.



а



б

Рисунок 3.6 Мікрофотографії частинок силікагелю після прокалювання полімерних композитів, отриманих за (а) механічним та (б) *in situ* методом суміщення вихідних компонентів полімерних композицій

Відповідно до отриманих мікрофотографій можна стверджувати, що частинки силікагелю, які знаходяться у складі полімерних композиційних матеріалів одержаних за стандартним та *in situ* методом суміщення вихідних компонентів полімерних композиційних матеріалів мають значні морфологічні відмінності. Так, частинки на рис. 7а мають досить гладку поверхню із невеликою кількістю виступів і впадин, нерівностей поверхні частинки. Іншу картину можна побачити на рис. 7б, де поверхня частинки має досить складну морфологію із великою кількістю нерівностей, мікро- та субмікропор. Різниця у морфології частинок силікагелю в складі полімерних композитів, що отримані за різними методами переробки у виробі, свідчить про значну різницю у чисельних значеннях площ поверхонь наповнювача. Так, силікагель із більш складною морфологією частинки має більшу площу поверхні, яка здатна до взаємодії із полімером, зокрема завдяки формуванню водневих зв'язків між силанольними групами наповнювача та електронегативними групами молекул полімерного матеріалу. Тобто, це підтверджує результати ІЧ-спектроскопічних досліджень, які свідчать про збільшення кількості водневих зв'язків у композитах, отриманих за *in situ* методом суміщення вихідних компонентів у порівнянні зі стандартно отриманими.

РОЗДІЛ 4. МЕТОДИ ОТРИМАННЯ КОМПОЗИТНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ АРОМАТИЧНИХ ПОЛІАМІДІВ

Зважаючи на те, що ароматичні поліаміди та арамідні волокна з яких складаються розроблені полімерні композити є досить дорогими матеріалами, то актуальним є здешевлення загальної ціни полімерного композиту.

Відомі два основних підходи до здешевлення композиційних матеріалів на основі ароматичних поліамідів. Це вибір більш дешевих наповнювачів та спрощення методу переробки полімерних композицій у вироби. У даній роботі були застосовані одразу обидва.

Використання більш дешевих наповнювачів, ніж арамідні волокна, у ароматичних поліамідах у більшості випадків не дає суттєвого покращення їх властивостей [94, 95]. Тому нами було прийнято рішення щодо створення гібридного наповнювача на основі арамідних волокон та неорганічного дешевого активного наповнювача, здатного до взаємодії, як із волокном, так і із полімером.

Виходячи із огляду літератури в якості дешевого активного наповнювача було обрано Кремній (IV) оксид марки «силікагель». Цей матеріал має досить розвинену питому поверхню (до 300 м²/г) і активні силанольні групи (SiOH) на ній. Відповідно до попередніх досліджень [96] теоретично (за допомогою квантово-хімічних розрахунків на рівні *ab initio* теорії) та експериментально (за допомогою ІК-спектроскопії) доведено взаємодію силанольних груп діоксиду кремнію із амідним поліамідах. Тому використання силікагелю в якості елемента гібридного наповнювача ароматичних поліамідів є виправданим.

Існує багато різних технологій переробки полімерних матеріалів у готові вироби. Вибір тієї чи іншої технології залежить від ряду факторів, серед яких ключовими є:

1. Конструктивні особливості виробу

- ~ Геометрія деталі (проста чи складна форма).
- ~ Розміри (дрібні деталі чи великогабаритні вироби).
- ~ Товщина стінок (тонкостінні чи масивні).

2. Умови експлуатації

- ~ Температурні режими.
- ~ Вплив агресивного середовища (хімічних речовин, вологи, ультрафіолету).
- ~ Механічні навантаження.

3. Технологічні властивості полімеру

- ~ Термопластичні чи термореактивні полімери.
- ~ В'язкість і плинність.
- ~ Чутливість до термоокиснювального розкладання.

4. Економічні чинники

- ~ Масштаби виробництва (дрібносерійне чи масове).
- ~ Собівартість матеріалів і енергозатрат.
- ~ Швидкість виготовлення виробів.

Зважаючи на те, що ароматичний поліамід є термопластичним полімером із досить високою в'язкістю розплава, то для нього найбільш визначальними при виборі методів переробки є його технологічні властивості.

Існують наступні методи переробки таких полімерів: компресіне пресування у прес-формах із підігрівом, переробка із розчину, інжекційне формування, напилення або просочення армуючих волокон, *in-situ* полімеризація.

Компресійне пресування полягає у тому, що попередньо підготовлений полімер чи композит на його основі (у більшості випадків у вигляді брикетів) переробляють у компресійних формах із підігрівом при визначених заздалегідь основних параметрах пресування [97, 98]. До основних із таких параметрів відносяться температура переробки, тиск при переробці та час витримки при визначених температурах та тисках. Для створення необхідних тисків у компресійних формах у цьому методі переробки використовується пресове обладнання (гідравлічні, механічні преса тощо). Підігрів брикетів, у більшості випадків відбувається за допомогою омичної спіралі, яка контактує із поверхнями форми, підігріваючи її та брикет, що переробляється. У деяких випадках для підігріву прес-форми використовуються теплоносії (вода, перегріта пара тощо), що циркулюють у

спеціальних отворах прес-форми, передаючи нагрівальну енергію брикетам із матеріалів, що переробляються.

Полімер чи композит на його основі персують при температурах вищих ніж температура розм'якшення чи плавлення зв'язуючого. Отримані заготовки чи готові вироби їдуть на подальшу механічну обробку.

Цей метод відрізняє серед інших універсальністю та відносною простотою, однак є не досить продуктивним.

Переробка із розчину полягає у розчиненні полімерної матриці у активних хімічних речовинах (для ароматичного поліаміду це диметилформамід, N-метилпіролідоні тощо) із поступовим додаванням наповнювачів (у більшості випадків не розчинних у приведених вище розчинних) із його подальшим диспергуванням у розчині [99]. При цьому до основних параметрів переробки таким методом слід віднести температуру, тиск та швидкість (інтенсивність) диспергування. У більшості випадків розчинення із подальшим диспергуванням проводиться у хімічних реакторах із змішувачами пристроями. Розчину нагрівається за допомогою теплоносіїв конвективним методом, які циркулюють у рубашці апарату чи спеціальних змішувачах. Тиск створюється за допомогою компресорів, з'єднаних із реактором, а диспергування відбувається при використанні, у більшості випадків, механічних змішувачів пристроїв. Після розчинення полімеру та диспергування у ньому наповнювача отримана система йде на подальшу переробку за допомогою методів нанесення чи напилення на заздалегідь визначенні поверхні деталей машин і механізмів [100-102].

Також існують випадки, коли отриману систему заливають у форми і випаровують із неї розчинник, отримуючи при цьому готовий виріб. Цей метод дозволяє переробляти практично любі полімери і отримувати композити на їх основі із досить високою якістю розподілу наповнювача у об'ємі полімерної матриці. Також за його допомогою можна створювати тонкі плівки та гнучкі елементи. Із основних недоліків методу слід відмітити його невисокий рівень безпеки для людини та навколишнього середовища внаслідок використання досить активних розчинників. У випадку розчинення ароматичного поліаміду

диметилформамід та *N*-метилпіролідоні є канцерогенами, які визивають дратувливу дію на слизові, руйнуючи пічінку та почки та оказуючи суттєви вплив на нервову систему [103, 104.].

Метод інжекційного формування полягає у впорскуванні розплавленого полімеру чи композиту на його основі у формуючий елемент із його подальшим охолодженням (для термопластів) чи нагрівом (для реактопластів). Для отримання розплаву можна використовувати, як литтєві машини різної конструкції, так і прес-форми спеціальної конструкції із ємністю для отримання розплаву [97]. До основних параметрів преробки таким методом слід віднести тиск при литті, температуру та швидкість лиття. Цей метод є найбільш продуктивним із усіх попередніх, однак для його реалізації необхідно мати спеціалізоване обладнання (термопластавтомати чи інші литтєві машини), які є досить дорогим обладнанням і їх використання є виправданим тільки немасових виробництвах. А також, слід відмітити, що переробка полімерів та композитів на їх основі даним методом можлива тільки при використанні розплавів полімерів чи розм'якшених полімерів із досить маленькою в'язкістю, що у випадку ароматичного поліаміду – практично не є можливим.

Метод переробки, який полягає у напиленні, або просоченні волокон чи тканин не є повністю окремим методом. Він дуже схожий із переробкою із розчину. Для того, щоб проводити просочення необхідно мати розчин полімеру із рівномірно розповсюдженим у ньому наповнювачем. Це робиться за допомогою хімічних реакторів із підігрівом. До основних параметрів переробки слід віднести температур, тиск та якість розподілу наповнювача у розчині полімеру. Отриманий розчин чи суспензія використовується для просочення пористих матеріалів (зокрема волокон або тканин). Після операції просочення використовується його сушка і при необхідності гаряче пресування із метою надання форми готового виробу. Цей метод використовується для отримання міцних листових композитів чи виробів із високим ступенем наповнення. При цьому його основним недоліком залишається те, що розчинними, які використовуються для розчинення полімерів

у більшості випадків є досить небезпечними матеріалами для людини та навколишнього середовища.

Метод *in situ* полімеризації чи полімеризаційного наповнення у сучасній полімерній науці цей метод є тим, що найбільш швидко розвивається [65, 105]. Він полягає у створенні полімерних композитів під час синтезу полімерної матриці, наповнювача чи обох цих компонентів.. Для нього необхідно мати хімічний реактор, у якому відбувається синтез тих, чи інших компонентів полімерної композиції. Після отримання полімерних композицій вони йдуть на переробку вищезазначеними методами переробки у вироби (наприклад компресійним пресуванням, литтям тощо). До основних параметрів переробки цим методом слід віднести температуру, тиск, час, інтенсивність перемішування тощо. Відомі також методи полімеризаційного наповнення, синтез полімеру в яких відбувається безпосередньо в екструзійному, литтєвому обладнанні чи у прес-формах [106]. Це дозволяє отримувати готові вироби із використанням методу *in situ* полімеризації при використанні вищезазначених методів переробки.

Головною перевагою методу полімеризаційного наповнення, на відміну від традиційних способів механічного змішування, є те, що він дозволяє досягти сумісності наповнювача і полімерної матриці безпосередньо на стадії отримання композиції. Механізм посилюючої дії наповнювачів у полімерних композиціях в даний час до кінця не з'ясований, але встановлено, що у більшості випадків механічна міцність зростає пропорційно змісту і ступеня дисперсності наповнювача.

Існує деякий концентраційний оптимум, після чого відбувається агрегація частинок наповнювача, порушується безперервність сітчастої структури і зміцнення не відбувається. Зазвичай гранична концентрація наповнювача у композиції становить 20-30%. Якщо створити такі умови формування наповненої системи, коли відбувається індивідуальне покриття кожної дисперсної частинки шаром полімерної матриці, то концентраційна межа підсилювальної дії

наповнювачів можна значно підвищити, що і відбувається при полімерізаційному наповненні.

Будь-які напруження у наповненій системі, що призводять до виникнення нерівноважних станів, негативно позначаються на властивостях композиту.

Будь-яка наповнена система розглядається як мікрогетерогенна трикомпонентна система, що складається з наповнювача, полімерної матриці з незмінними властивостями і міжфазного шару. Наявності цього шару композиту, який за властивостями істотно відрізняється від властивостей і наповнювача, і полімерної матриці, приділяється велика увага. Для фізико-механічних властивостей наповнених полімерів має значення, яким чином формується міжфазний полімерний шар та чи створюються при цьому умови для релаксації напруг, що виникають.

Загальмованість релаксаційних процесів на поверхні, а також відмінність у коефіцієнтах термічного розширення полімеру і наповнювача призводять до виникнення в наповненій системі внутрішніх напруг. Отже, у цьому плані метод полімеризації наповнення, при якому зростання макромолекули відбувається на активних центрах поверхні наповнювача, створює більш сприятливі умови для упаковки макромолекул на поверхні, а також для зниження ймовірності виникнення нерівноважних процесів на межі розділу фаз.

Причиною концентрації руйнівної напруги на межі розділу між полімерною матрицею і твердою часткою є відмінність у значеннях їх модулів пружності. Така концентрація не відбувається, якщо частка наповнювача представляє собою капсули в міцно пов'язаній з нею полімерної фазі, що має модуль пружності, близький за значенням до модуля пружності наповнювача. У ролі такої фази – капсули може бути шар полімерної матриці, хімічно пов'язаний з часткою наповнювача.

Способи полімеризації наповнення забезпечують покриття твердих частинок суцільним шаром прищепленого полімеру, товщину якого можна варіювати в межах 2-10 нм. Частинки наповнювача, покриті таким полімерним шаром, добре поєднуються з нещепленою полімерною матрицею, у той час як у разі

немодифікованого наповнювача такого суміщення не досягається навіть при змішуванні наповнювача і полімеру в середовищі розчинника. Наслідком покращеної сумісності наповнювача і полімеру є більш ніж дворазове збільшення міцності зразків при розриві.

Оскільки відбувається індивідуальне покриття кожної частинки наповнювача полімерним шаром, досягається рівномірний розподіл дисперсної твердої фази в полімерній матриці і з'являється можливість досягнення високих ступенів наповнення при збереженні високих показників міцності композицій. Більше того, такі композиції можна розглядати як нові органо-неорганоблоксополімери, тобто як нові матеріали, що виявляють часом нестандартні властивості.

При полімеризації наповненні відбувається екзотермічне взаємодія полімерів з наповнювачем, у той час як при механічному змішуванні полімер контактує з наповнювачем з нульовим значенням теплового ефекту або з поглинанням теплоти.

Це свідчить про те, що полімеризації наповнення призводить до утворення більш міцних контактів полімеру з наповнювачем.

Таким чином, зародження і формування полімерного шару на поверхні твердих частинок наповнювача і, більше того, наявність хімічного зв'язку між наповнювачем і полімерною матрицею сприяє поліпшенню властивостей міцності композиційних матеріалів. Саме хімічний зв'язок на межі розділу фаз наповнювач – полімер приймає на себе навантаження при руйнуванні матеріалу. При наявності хімічного зв'язку на межі розділу істотно знижується швидкість розшарування, підвищується міцність і збільшується довговічність виробів. Все сказане підтверджує перспективність використання методу полімеризації наповнення для отримання композицій з поліпшеними експлуатаційними властивостями [85].

До недоліків методу полімеризаційного наповнення слід віднести досить складний, та у деяких випадках не стабільний, процес отримання полімерних композицій.

Таким чином, метод переробки ароматичних поліамідів зумовлюється їхніми структурами та хімічною будовою. Так як температура плавлення цих полімерів

(425-435°C) перевищує температуру початку активної хімічної деструкції (345-355°C), це унеможлиблює переробку їх з в'язкотекучого стану.

Зважаючи на вищезазначене, у більшості випадків одержання виробів (деталей машин і механізмів) із ароматичних поліамідів та композитів на їх основі відбувається методом компресійного пресування. Дійсно існували спроби переробляти цей полімер більш високопродуктивними методами [107, 108], такими, як лиття під тиском, або екструзія, однак широкого розповсюдження вони не отримали. Також можна рекомендувати до використання метод *in situ* полімеризації ароматичного поліаміду із вибраними наповнювачами.

Відповідно до класичних методик переробки переробка ароматичного поліаміду та композитів на його основі відбувається за 3 основними етапами [109, 110]:

- підготовчий;
- основний;
- заключний.

Підготовчий етап спрямований на попередню обробку вихідного полімеру та його наповнювачів із метою рівномірного розподілення та поєднання армуючої фази (волокна, дисперсні наповнювачі тощо) із полімерною матрицею із метою отримання якісних полімерних композицій. Та підвищення технологічності переробки виробів із цих композицій за рахунок створення брикетів при оптимальних тисках із витримкою за заздалегідь визначний час.

На основному етапі відбуваються операції безпосередньої переробки отриманих брикетів шляхом компресійного пресування у формах із застосуванням підігріву.

На заключному етапі відбуваються операції механічної обробки виробів із метою надання їм необхідної геометричної форми та морфології поверхонь.

4.1 Підготовчий етап

Якість кінцевого виробу з полімерних композиційних матеріалів значною мірою визначається правильним вибором технологічних параметрів у процесі переробки. Основоюполагаючим фактором, впливаючим на якість є процес з'єднання полімерної матриці з наповнювачем, який зазвичай відбувається на підготовчому етапі [94, 95]. Ступінь суміщення оцінюється за однорідністю розподілу наповнювача в ароматичному поліаміді за участі оптичних, термічних та інших методів із подальшою статистичною обробкою отриманих даних. Це набуває особливої актуальності на сучасному етапі розвитку полімерного матеріалознавства у зв'язку з широким застосуванням дисперсних наповнювачів нанорозмірного діапазону з характерними розмірами частинок від 10 до 1000 нм.

На даний час попередню обробку вихідного полімеру та його наповнювачів із метою рівномірного розподілення та поєднання армуючої фази (волокна, дисперсні наповнювачі тощо) із полімерною матрицею із метою отримання якісних полімерних композицій проводять за допомогою процесу змішування на змішувальних приладах різної конструкції та принципу роботи. Найбільш розповсюдженими технологіями змішування дрібнодисперсного ароматичного поліаміду із наповнювачами різної природи є метод сухого змішування в обертальному електромагнітному полі та механічне перемішування. Він досить активно використовувався професором Бурею О.І. та його співробітниками [111]. Відповідно до цього методу наважки ароматичного поліаміду та волокна загрузали в металічну ємкість (рис.4.1), у яку додавали феромагнітні частки довжиною 20–70 мм у кількості, що становить 0,04–0,06 об'єму електричного поля, за відповідних значень магнітної індукції, яка складала не нижче 0,08 Тл. Час змішування знаходився в межах 5–300 с. Під дією обертального електромагнітного поля феромагнітні частки інтенсивно та хаотично рухались, за рахунок чого компоненти композицій рівномірно змішувались. Феромагнітні частки видалялись з виготовлених таким чином композицій двома способами: магнітною та механічною сепарацією.

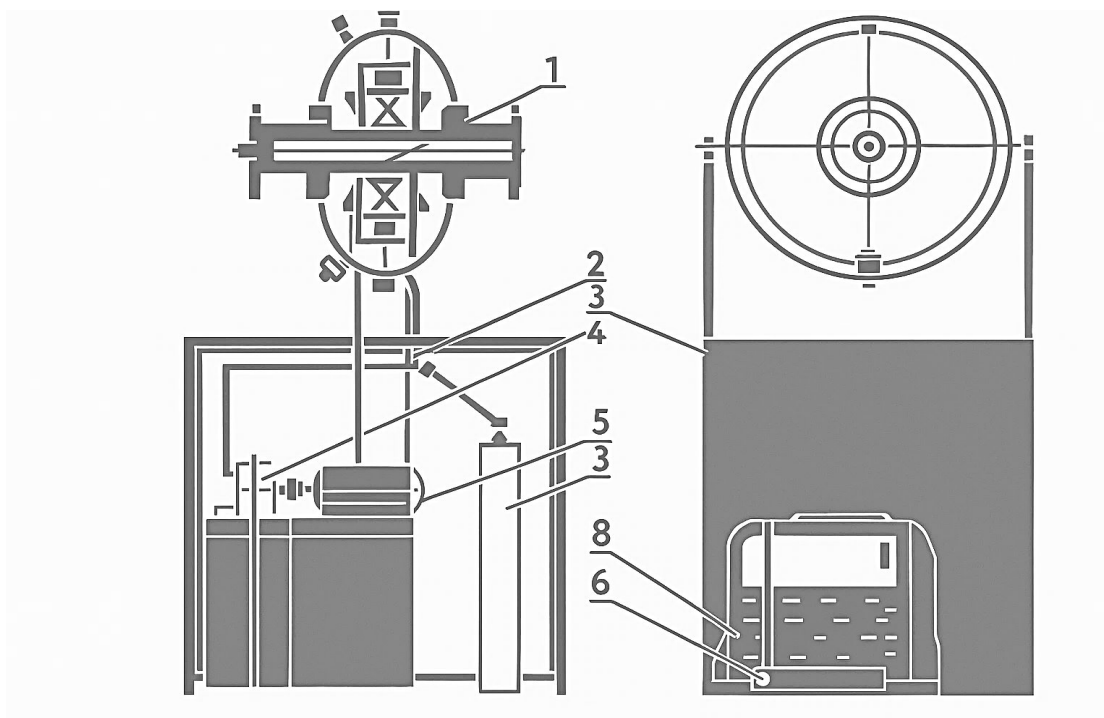


Рисунок 4.1 – Електромагнітний апарат для виготовлення композицій: 1 – корпус реактора; 2 – шланг; 3 – корпус; 4 – насос; 5 – електродвигун; 6 – конденсатор; 7 – бак; 8 – холодильник

Цей метод суміщення дозволяє отримувати досить якісний розподіл наповнювача у об'ємі полімерної матриці. Однак серед його основних недоліків слід зазначити той факт, що феромагнітні мелючі тіла при активному перемішуванні та взаємодії із елементами композицій, одна із одною та із стінками мішалки підлягали зношуванню. При цьому частинки зносу попадали у полімерні композиції забруднюючи її та впливаючи на рівень відповідних фізико-механічних, теплофізичних та трибологічних властивостей отриманих з них матеріалів. Тому використання цього методу не отримало широке розповсюдження серед науковців та виробників, що працюють із композитами на основі ароматичного поліаміду.

Метод механічного перемішування полягає у суміщенні дрібнодисперсних частинок ароматичного поліаміду, армуючого волокна та силікагелю за допомогою механічних мішалок, які забезпечують досить високу якість розподілу усіх компонентів суміші завдяки дії відцентрованої сили, яка виникає при роботі

змішувальної лопаті досить різної конструкції та швидкості обертання [112-114.]. При цьому слід зазначити, що отримання якісної суміші можливо тільки при використанні частинок наповнювачів та полімерів із близькою морфологією та густиною. У нашому випадку частинки полімерів та частинки наповнювачів мають близько розміри 20-60 мкм та 5-10 мкм відповідно. Також вихідні компоненти мають близькі значення густини ($1300-2200 \text{ кг/м}^3$). Це все визначальними факторами для отримання якісної суміші за допомогою механічного методу суміщення вихідних компонентів полімерних композицій.

На даний час відомо багато конструкційних різновидів апаратів з мішалками. Конструкція мішалки грає безумовно ключову роль у роботі апарата для перемішування, хоча важливим є і тип посудини для суміщення компонентів. Мішалки згідно загальноприйнятої класифікації можна поділити на швидкохідні та тихохідні.

До швидкохідних належать пропелерні або турбінні мішалки, і крім того спеціалізовані типи мішалок, наприклад, дискові, лопатні та ін.

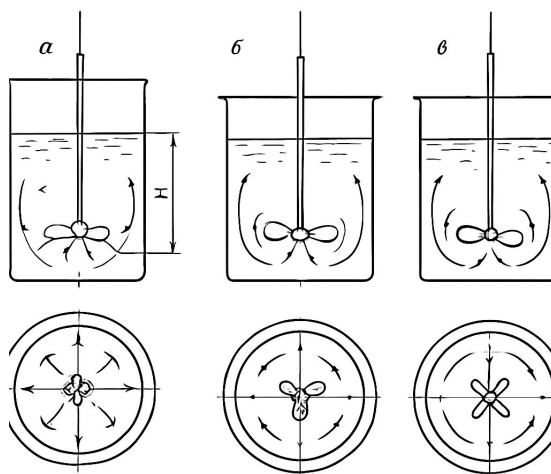


Рисунок 4.2 Схема роботи швидкохідних мішалок

a – турбінна, апарат з перегородками;

б – пропелерна, апарат з перегородками;

в – турбінна або пропелерна, апарат без перегородок

До тихохідних відносяться лопатні, якірні та рамні мішалки [115].

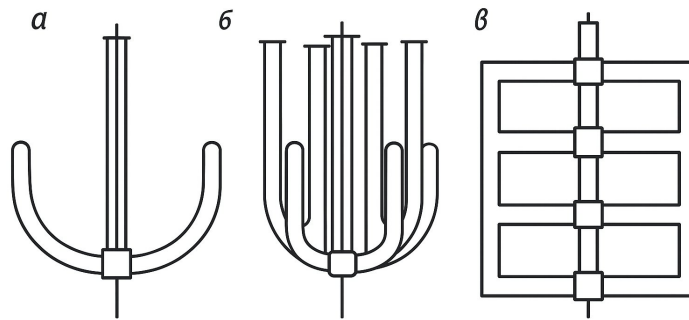


Рисунок 4.3 Типи якірних мішалок

До найрезультативніших типів мішалок для суміщення досліджуваних дисперсних матеріалів належать установки зі швидкообертовими механічними мішалками, оснащеними лопатями складної геометричної форми [113].

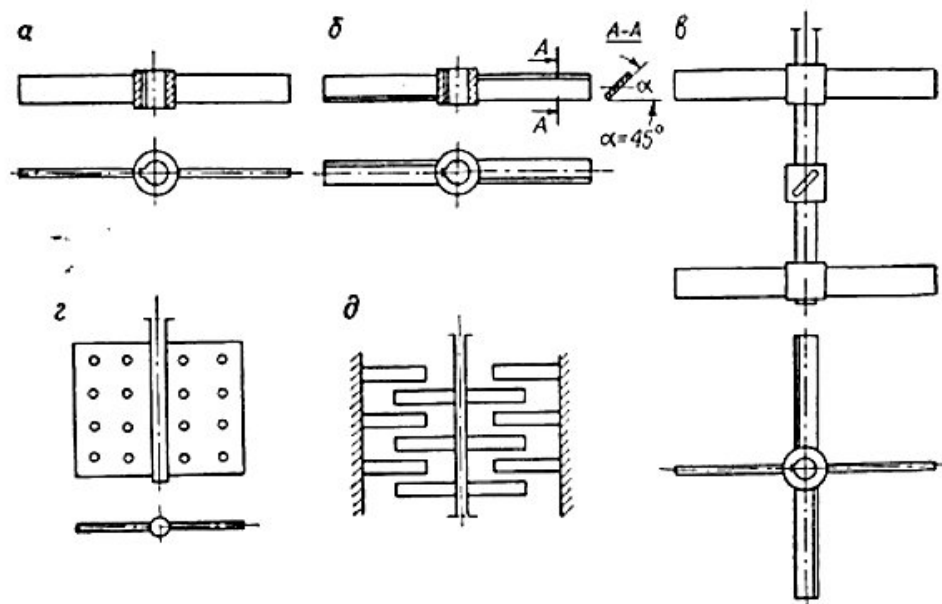


Рис. 4.4. Приклади різних конструкцій лопатних мішалок

a – мішалка з низькими лопатями; *б* – мішалка з низькими нахиленими лопатями; *в* – мішалка зі схрещеними лопатями; *г* – мішалка з високими лопатями; *г* – мішалка з багатьма лопатями у посуді з перегородками

Основними перевагами лопатних мішалок є їх проста та надійна конструкція, низька вартість, а також висока ефективність при перемішуванні дисперсних матеріалів з розмірами 10–100 мкм протягом короткого терміну часу.

Отже, за сукупністю факторів, метод механічного змішування має ряд суттєвих переваг перед методом сухого змішування в обертальному електромагнітному полі.

Відомо [114], що при механічному змішуванні матеріалів із різноманітними морфологічними параметрами (розмір, форма частинок) та структурними характеристиками (густина, модуль пружності) практично неможливо забезпечити ідеально однорідний розподіл компонентів у полімерних композиціях. Основним чинником цього є явище сегрегації, яке проявляється у примусовому розділенні частинок матриці та наповнювача під дією зовнішніх силових впливів, таких як гравітація, відцентрові чи інерційні сили, а також локальні градієнти швидкості в полімерній суміші. Схематичне представлення даного ефекту наведено на рис. 4.5.

Згідно з отриманими даними, на початковому етапі механічного перемішування рівень однорідності компонентів збільшується, досягаючи локального максимуму, однак стабілізується на значно нижчому рівні порівняно з ідеальним розподілом. У результаті формуються мікро- та макроструктурні дефекти, що призводять до анізотропії фізико-механічних властивостей полімерної композиції, порушення її суцільності та зниження експлуатаційних характеристик.

Враховуючи зазначене, актуальним завданням є вдосконалення процесу суміщення компонентів полімерних композицій із використанням сучасних методів інтенсифікації перемішування та контролю мікроструктури, що дозволяє підвищити однорідність розподілу фаз і забезпечити поліпшення експлуатаційних властивостей матеріалу.

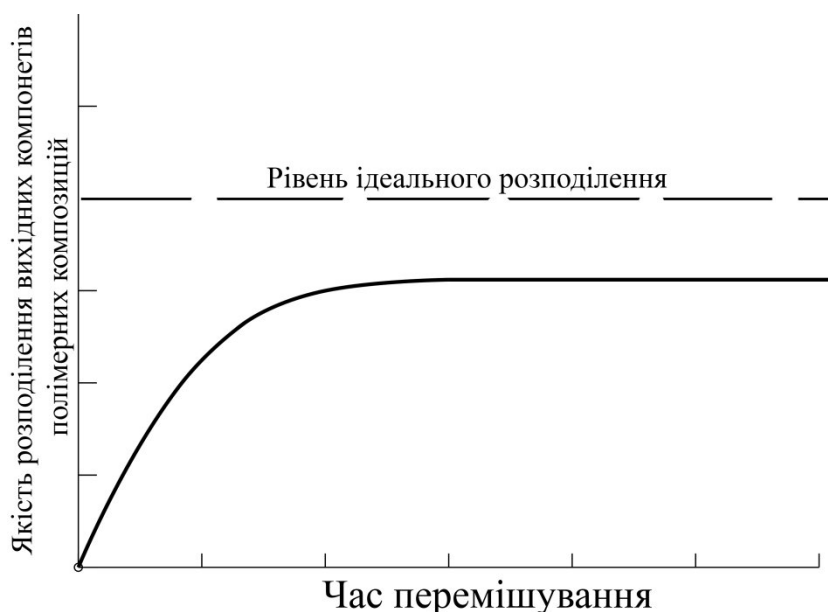


Рисунок 4.5 – Залежність ефективності механічного перемішування від прояву сегрегації частинок у полімерній суміші.

На підставі узагальнення та критичного аналізу літературних джерел обґрунтовано доцільність відмови від традиційного механічного поєднання складових полімерних композицій на користь їх *in situ* суміщення, яке реалізується безпосередньо на стадії синтезу наповнювача. Запропонований підхід мінімізує прояви сегрегації та забезпечує більш рівномірний розподіл наповнювальної фази в об'ємі полімерної матриці. У результаті підвищується структурна однорідність композиційного матеріалу, спрощується технологічний цикл його переробки та знижується собівартість виготовлення виробів.

У якості наповнювача обрано силікагель, який отримується з кремнієвої кислоти шляхом гідролітичного осадження з гелю. Під час його синтезу в реакційну систему вводиться дисперсний полімер, що забезпечує утворення полімерної композиції одночасно з формуванням наповнювача. Такий підхід належить до методології «золь-гель» синтезу.

Встановлено, що золь-гель синтез надає можливість поєднувати та цілеспрямовано інтегрувати різні компоненти в межах єдиного технологічного процесу. органічні та неорганічні фрагменти на молекулярному

рівні, спрямовано формуючи новий клас матеріалів — органо-неорганічні гібридні композити [116, 117]. Початкові «золь-гель» системи переважно знаходяться у рідкому стані (водні або спиртові розчини), що забезпечує їх екологічну безпеку.

З технологічного погляду операції синтезу є відносно простими, проте фізико-хімічні процеси в багатокomпонентних «золь-гель» системах досить складні. Гомогенізація та взаємодія компонентів під час формування золю і гелю протікає на молекулярному рівні, що забезпечує більш інтенсивну міжфазну взаємодію та кращу однорідність кінцевого матеріалу порівняно з композиціями, отриманими традиційними механічними методами [118].

Спрощення методу переробки полімерних композитів на основі ароматичного поліаміду, наповненого гібридним наповнювачем арамідне волокно+силікагель у виробі полягає у використанні методу (*in situ*) суміщення вихідних компонентів полімерної композиції у процесі синтезу наповнювача силікагелю. Це дає змогу уникнути попередньої операції механічного змішування вихідних компонентів полімерної композиції, що сприятиме зниженню вартості процесу її переробки. Також відповідно до попередніх робіт [119, 120] цей метод переробки дозволяє покращити якість розподілення наповнювача у полімері, що у свою чергу приводить до покращення властивостей полімерних композитів у порівнянні із аналогами отриманими за стандартним методом.

Застосування дисперсних матеріалів як наповнювачів полімерних матриць супроводжується двома основними проблемами: складністю рівномірного розподілу їх частинок у полімері та необхідністю ефективної передачі навантаження від полімерної матриці до наповнювача. Перша проблема вирішується шляхом руйнування агрегатів наповнювача та їх подальшого рівномірного розподілу, а друга – забезпеченням належної міжфазної взаємодії на межі «матриця-наповнювач».

Досягнення хоча б одного з цих аспектів сприяє отриманню ПКМ із високими фізико-механічними та теплофізичними властивостями. Однак пріоритетним є

руйнування агломератів наповнювача та їх рівномірне розподілення, оскільки це частково вирішує і проблему взаємодії на міжфазній межі.

Для однорідного розподілу наповнювачів у полімерній основі застосовуються наступні методи:

- механічне змішування полімеру з наповнювачем;
- утворення полімеру у присутності наповнювача;
- утворення наповнювача у присутності полімеру;
- поєднання процесів синтезу полімеру та наповнювача;
- метод крейзингу.

Найпоширенішим способом є механічне змішування, що передбачає використання змішувачів або екструдерів [120, 121]. Процес може відбуватися у твердому стані (гранули, порошки) або у розплавленому чи розчиненому вигляді.

При змішуванні полімеру та наповнювача у твердому стані використовуються механічні змішувачі, які створюють хаотичний чи спрямований рух частинок, сприяючи однорідному розподілу компонентів. Цей метод ефективний для ароматичних поліамідів, фторполімерів, фенопластів, але має обмеження щодо дисперсних наповнювачів з частинками менше 10 мкм. Для подолання цього недоліку застосовуються електромеханічні змішувачі, які завдяки діянню електромагнітного поля забезпечують якісніше перемішування.

При введенні наповнювачів у розплав полімеру використовуються екструзійні машини, де під дією шнеку створюються значні напруження, що сприяють ефективному змішуванню. Однак цей метод непридатний для жорстколанцюгових полімерів із високою термостабільністю. Додаткові можливості забезпечують черв'ячно-дискові екструдери, які генерують високі зсувні напруження.

Метод суміщення полімеру з наповнювачем у розчинниках передбачає їх розчинення та змішування у вигляді суспензії. Він застосовується для композитів на основі реактопластів, але має екологічні обмеження через використання токсичних розчинників, особливо для термостійких полімерів.

Синтез полімеру у присутності наповнювача став популярним упродовж останніх 10-20 років. У цьому випадку наповнювач вводиться у вихідні реагенти або безпосередньо в реакційне середовище, забезпечуючи кращу якість розподілу наповнювача та формування міцних внутрішньо- і міжмолекулярних зв'язків. Недоліком є складність реалізації.

Інший метод передбачає синтез наповнювача у присутності полімеру, коли полімерні розчини додаються у реакційне середовище, де формується наповнювач. Це сприяє якісному розподілу частинок і можливості взаємодії між полімером і наповнювачем ще на стадії синтезу.

Найновішим методом є поєднання синтезу полімеру та наповнювача у багатостадійному процесі, що поєднує переваги попередніх підходів, проте вимагає складних технологічних рішень.

Метод крейзингу передбачає деформування полімерної матриці у рідинному середовищі, що утворює нанопористу структуру, яка заповнюється наповнювачем. Він обмежений застосуванням для жорстколанцюгових полімерів.

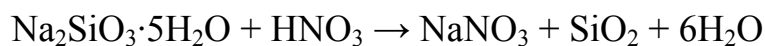
Огляд існуючих методів свідчить, що для отримання полімерних композицій на основі ароматичного поліаміду, фенопласту, фенольної смоли та силікагелю найбільш ефективними є механічне змішування, синтез полімеру в присутності наповнювача та синтез наповнювача в присутності полімеру. Механічне змішування ефективне лише для частинок понад 5 мкм, тоді як нанорозмірні наповнювачі вимагають застосування методів синтезу.

Найекологічнішим і найпростішим у реалізації є синтез наповнювача в присутності полімеру, зокрема отримання силікагелю через золування кремнієвої кислоти, гелеутворення та сушіння. Оскільки вибрані полімерні матриці не розчиняються у реакційному середовищі синтезу силікагелю, вони можуть бути введені у твердому стані, що усуває потребу у використанні розчинників і знижує екологічні ризики. Цей підхід також значно скорочує витрати завдяки виключенню

операції механічного перемішування, яка відбувається безпосередньо в процесі синтезу наповнювача [85].

Спрощення методу переробки полімерних композитів на основі ароматичного поліаміду з гібридним наповнювачем арамідне волокно+силікагель у виробі полягає у використанні методу (*in situ*) суміщення початкових компонентів полімерної композиції під час синтезу наповнювача на основі силікагелю дозволяє виключити етап механічного змішування компонентів на підготовчому етапі переробки композиції. Це призведе до здешевлення методу переробки. Також відповідно до попередніх робіт [91, 92] цей метод переробки дозволяє покращити якість розподілення наповнювача у полімері, що у свою чергу приводить до покращення властивостей полімерних композитів у порівнянні із аналогами отриманими за стандартним методом.

Згідно з запропонованим методом синтез силікагелю відбувається при взаємодії натрій силікату петнагідрату ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) та 10%-вого розчину нітратної кислоти. Реакція проходить за схемою:



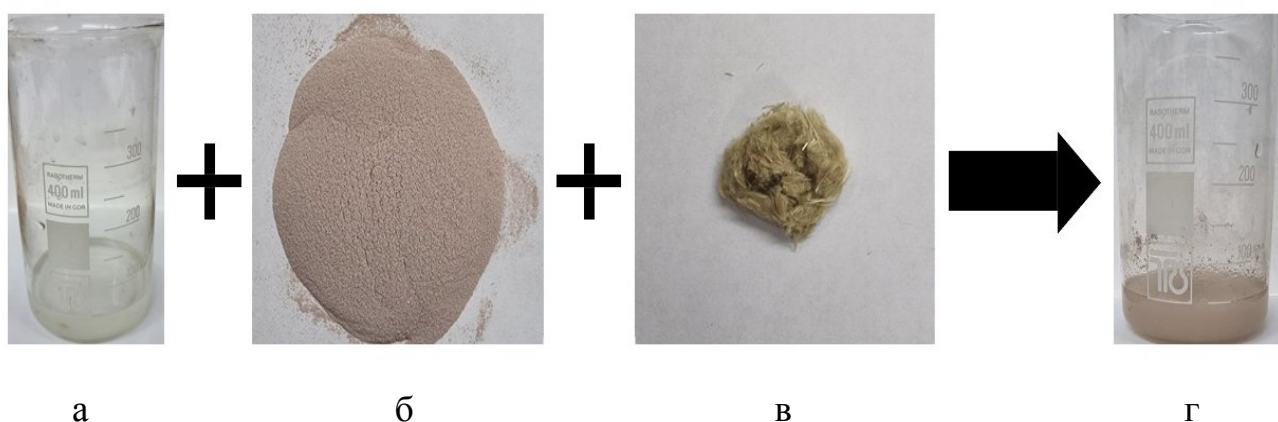
Метод *in situ* суміщення вихідних компонентів полімерної композиції (рисунок 2) умовно можна розділити на 3 етапи:

- початковий;
- основний;
- заключний.

На етапі підготовки протікають операції зважування усіх компонентів полімерних композицій, потім їх механічне змішування, формування брикетів та видалення вологи із брикетів при їх сушці. На основному етапі відбуваються операції безпосередньої переробки отриманих брикетів шляхом компресійного пресування у формах за наявності температури. На завершальному етапі

відбуваються операції механічної обробки виробів із метою надання їм необхідної геометричної форми та морфології поверхонь.

На початковому етапі у реакційноактивне середовище (водяний розчин натрій силікату петнагідрату) (рисунки 5.2 а) додають дрібнодисперсний ароматичний поліамід (рисунки 5.2 б) та подрібнене арамідне волокно (рисунки 5.2 в) у заздалегідь визначених співвідношеннях, яке вибирали відповідно до результатів попередніх досліджень [87].



а - реакційноактивне середовище (водяний розчин натрій силікату петнагідрату); б - дрібнодисперсний ароматичний поліамід; в - подрібнене арамідне волокно; г – суміш інгредієнтів, представлених на а,б,в

Рисунок 4.6. Схематичне зображення початкового етапу отримання полімерної композиції на основі ароматичного поліаміду

У загальній схемі *in situ* суміщення вихідних компонентів полімерних композицій на основі ароматичного поліаміду, арамідного волокна і силікагелю у процесі синтезу наповнювача ця операція представлена на рисунку 4.7 а.

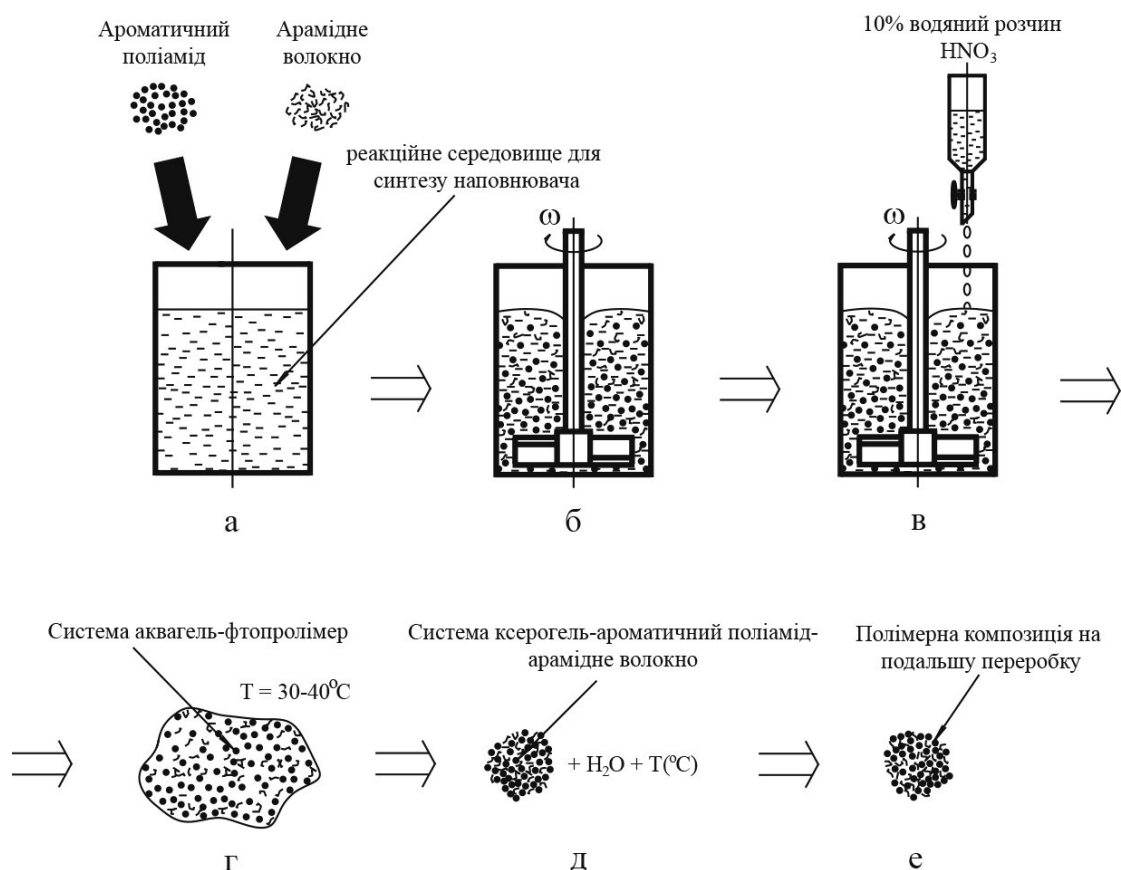


Рисунок 4.7 Схема *in situ* суміщення вихідних компонентів полімерних композицій на основі ароматичного поліаміду, арамідного волокна і силікагелю у процесі синтезу наповнювача

На основному етапі при постійному перемішуванні створюють суспензійну систему, яка складається із рівномірно розподілених твердих частинок полімеру та волокна у водяному розчині натрій силікату петнагідрату (рисунок 4.7, б). Отриману систему, при постійному перемішуванні, підкислюють 10%-вим розчином нітратної кислоти до рН 6,5–7,5 (рисунок 4.7, в). При цьому відбувається практично моментальне її застигання із переходом рідинної фази суспензії у аквагель в якому знаходяться рівномірно розподілені частинки ароматичного поліаміду та арамідного волокна (рисунок 4.7, г).

На заключному етапі сушать отриману систему при температурі 30-40°C до повного видалення вологи і переходу аквагелю у ксерогель, який промивають дистильованою водою з метою очищення від солі та залишків нітратної кислоти

(рисунок 4.7, д). Отримана суміш підлягає сушці та уявляє собою полімерну композицію готову до подальшої переробки у вироби (рисунок 4.7, е).

Для покращення технологічності при подальшій переробці у вироби отриманих полімерних композицій необхідно створити брикети, які будуть мати досить високий рівень властивостей і будуть здатними не руйнуватися при дії зусиль, які створюються при їх транспортуванні з сушильної шафи у форму для компресійного пресування. До основних технологічних параметрів при отриманні брикетів слід віднести тиск брикетування та тривалість витримки під тиском. Встановлення оптимальних характеристик цих параметрів відбувалося за значеннями за значеннями щільностей щільності цих брикетів, отриманих при переробці. Результати досліджень щодо визначення залежностей щільності брикетів від тиску брикетування показані на рисунку 4.8.

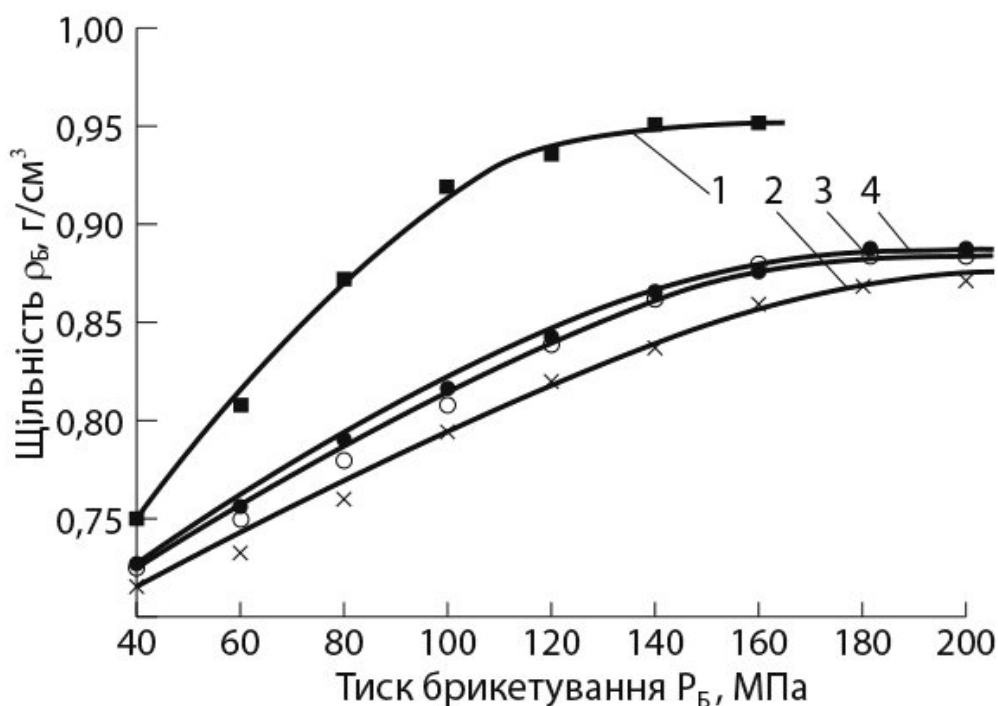


Рисунок 4.8 - Залежності щільності (ρ_b) брикетів від тиску брикетування (P_b) для матеріалів: 1 – 100% ароматичний поліамід; 2 – 90% ароматичний поліамід + 10 % арамідне волокно; 85% ароматичний поліамід + 10% арамідне волокно + 5% силікагель, отриманий (3) за допомогою механічного та (4) in situ суміщення вихідних компонентів полімерної композиції (при часу витримки під тиском $t_T = 120$ секунд)

Відповідно до наведених результатів із збільшенням тиску при брикетуванні спостерігається збільшення щільності брикетів для всіх досліджених матеріалів. Причому максимальну щільність мають брикети із вихідного полімеру. Що свідчить про їх найкращу брикетуємість з поміж усіх досліджених матеріалів. Додавання у полімер арамідного волокна значно зменшує щільність брикетів, що пов'язано із суміщенням двох різних за морфологією і властивостями матеріалів (дисперсні частинки та волокно), які при прикладенні тиску не здатні створити подібний по щільності брикет до вихідного полімеру. Композити, які наповнені арамідним волокном мають досить близькі значення щільності брикетів. При цьому у матеріалів із додаванням дисперсного силікагелю щільність брикетів збільшується на 3-5% у порівнянні із наповненим волокном композитом. Також слід відмітити нелінійний характер збільшення щільності брикетів із збільшенням тиску брикетування. При тисках від 40 до 120 МПа (для вихідного полімеру) та від 40 до 160 МПа (для розроблених композитів) спостерігається інтенсивніше збільшення щільності, ніж при більших тисках. При цьому значення щільності брикетів для вихідного ароматичного поліаміду та композитів на його основі практично стабілізуються при тисках брикетування починаючи з 120 а 160 МПа відповідно. Подальше збільшення тисків брикетування не призводить до значного підвищення щільності брикетів, що дає змогу стверджувати про визначення оптимальних тисків брикетування ароматичного поліаміду та композитів на його основі на рівні 120 і 160 МПа. Подальше підвищення тиску брикетування не є економічно доцільним. Слід зазначити, що значення тисків більше 100 МПа є досить великими і для того, щоб форма для брикетування не зруйнувалася при їх створенні необхідно її робити із матеріалу не гірше за міцністю ніж сталь 45 із товщиною стінки від 15 мм.

Результати досліджень щодо визначення залежностей щільності брикетів від часу витримки під тиском при брикетуванні показані на рисунку 5.3.

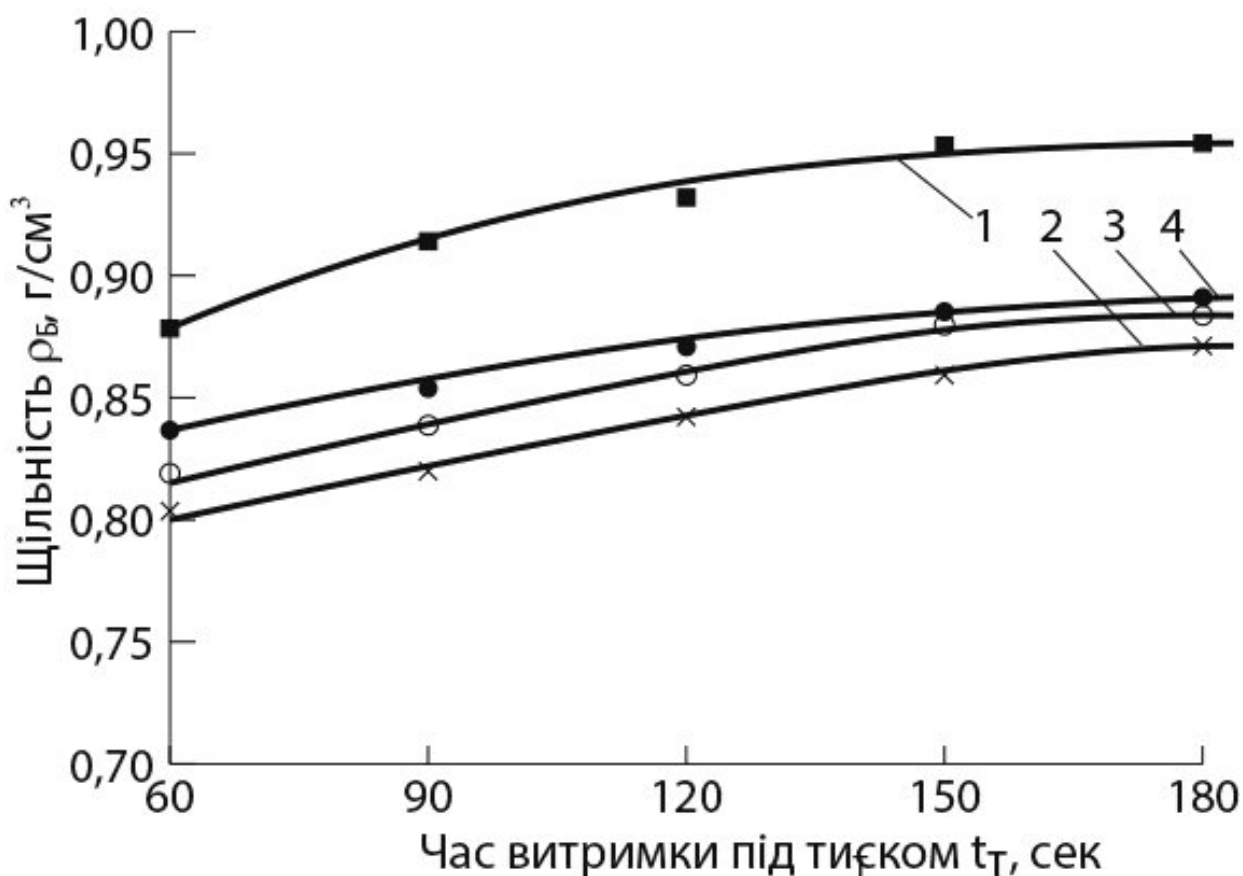


Рисунок 4.9 - Залежності щільності (ρ_B) брикетів від часу витримки під тиском (t_T) при брикетуванні (P_B) для матеріалів: 1 – 100% ароматичний поліамід; 2 – 90% ароматичний поліамід + 10 % арамідне волокно; 85% ароматичний поліамід + 10% арамідне волокно + 5% силікагель, отриманий (3) за допомогою механічного та (4) *in situ* суміщення вихідних компонентів полімерної композиції (при тиску брикетування $P_B = 160$ МПа)

Залежності щільності від часу витримки під тиском мають подібний характер. Із збільшенням витримки під тиском з 60 до 180 секунд спостерігається 5-6% підвищення щільності брикетів. Також слід звернути увагу на те, що брикет із вихідного полімеру має значно більші значення щільності у порівнянні із розробленими композитами, що чітко корелює із аналогічними властивостями для цих матеріалів, які приведені на рисунку 4.9. При цьому більш інтенсивне підвищення щільності спостерігається при витримці до 120 секунд. Подальша стабілізація цього показника свідчить про настання максимально можливої міцності брикету і подальша витримка його при навантаженні не має економічної

доцільності. Тобто можна стверджувати, що для усіх досліджених матеріалів оптимальним часом витримки під тиском є 120 сек.

Згідно результатів проведених досліджень можна константувати, що оптимальними параметрами преробки під час отримання брикетів із вихідного ароматичного поліаміду для тиску брикетування та часу витримки під тиском складають відповідно 120 МПа та 120 секунд. Для розроблених композитів на основі ароматичного поліаміду ці параметри дорівнюють 160 МПа та 120 секунд.

4.2 Основний етап переробки

Під час проведення основного етапу ретельно обираються оптимальні значення температури, тиску, нагрівки тощо. Обираються оптимальні значення для отримання композиційного матеріалу з максимально високими значеннями фізико-механічних властивостей. Найкращим фізико-механічним параметром для визначення оптимальних значень є ударна в'язкість, яка вважається найбільш чутливою до змін складу полімеру, наявності дефектів, температури та величини навантажень. Так як композиційний матеріал складається на 80% з полімеру, то можна припустити, що усі оптимальні значення для переробки полімеру можна екстраполювати на композиційний матеріал у цілому.

У результаті проведення досліджень по встановленню впливу температури та тиску при переробці на питому ударну в'язкість приведені на рисунку 5.4 і 5.5.

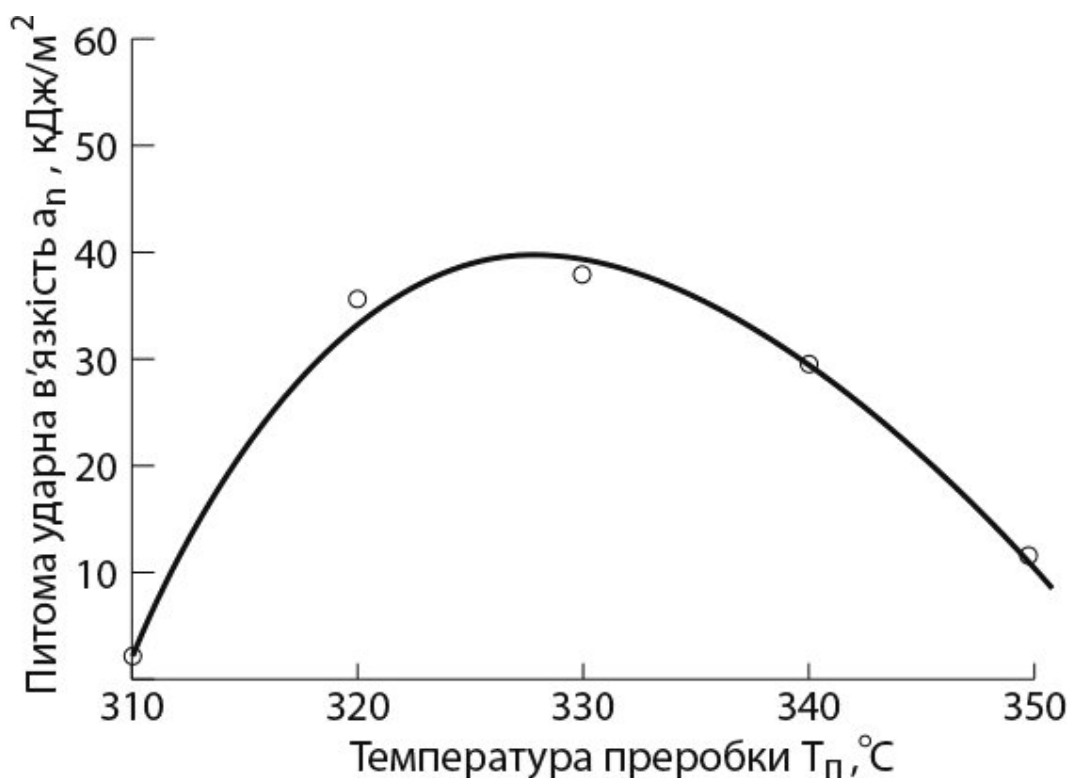


Рисунок 4.10 - Залежність питомої ударної в'язкості (a_n) ароматичного поліаміду від температури його переробки (T_n) при тиску переробки $P_n = 40$ МПа

Відповідно до отриманих результатів залежність має чітко виражений оптимум в області температур 325-335°C. При цьому значення питомої ударної в'язкості збільшується починаючи від температури 310 до 330°C з 3 до 40 кДж/м². Це пояснюється створенням найбільш оптимальної структури полімеру при його переробці. Подальше збільшення температури переробки сприяє деякому зменшенню питомої ударної в'язкості з 40 до 14 кДж/м². Що є наслідком наближення температури початку активної термічної деструкції дослідженого ароматичного поліаміду, яка лежить в області 345-350°C. Тобто відповідно до проведених досліджень можна стверджувати, що оптимальною температурою переробки для дослідженого ароматичного поліаміду є 330°C.

Результати досліджень впливу тиску при переробці ароматичного поліаміду у виробі приведені на рисунку 4.11

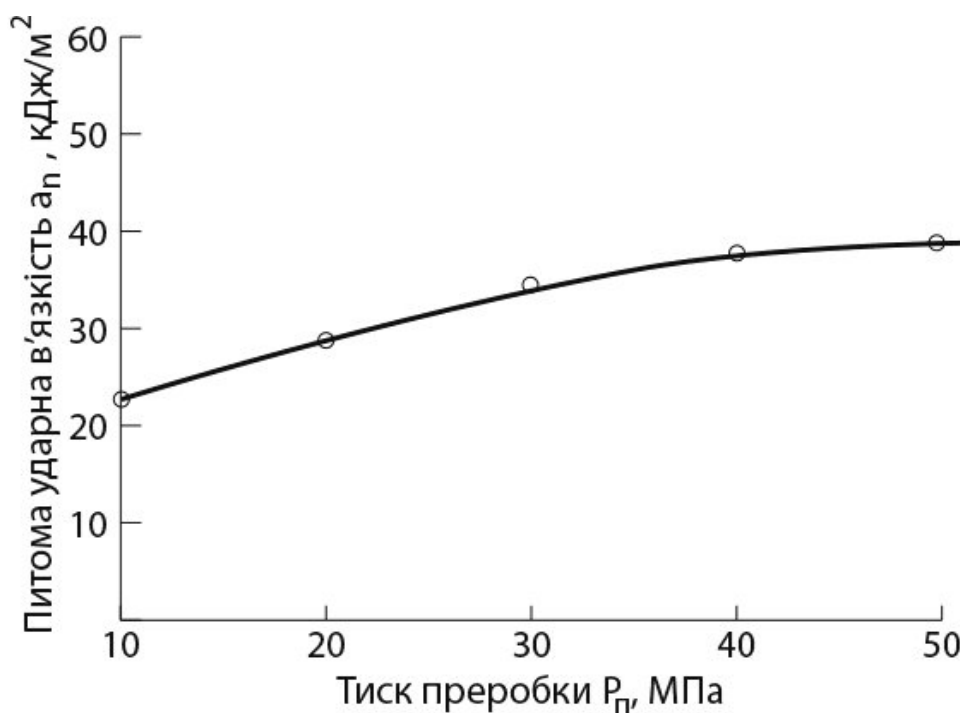


Рисунок 4.11 - Залежність питомої ударної в'язкості (a_n) ароматичного поліаміду від тиску його переробки (P_n) при температурі переробки $T_n = 330^\circ\text{C}$

Відповідно до проведених досліджень можна стверджувати, що із збільшенням тиску переробки з 10 до 50 МПа питома ударна в'язкість збільшується з 22 до 40 МПа. При цьому найбільш інтенсивне збільшення цього параметру спостерігається при тисках від 10 до 40 МПа. Збільшення тисків більше 40 МПа не призводить до суттєвого збільшення питомої ударної в'язкості і переробка ароматичного поліаміду при них не є економічно доцільною. Це вказує на те, що оптимальним тиском переробки ароматичного поліаміду є 40 МПа.

4.3 Заключний етап переробки

На фінальному етапі переробки здійснюється механічна обробка виготовлених виробів із ароматичного поліаміду та розроблених полімерних композитів на його основі для придання їм остаточного вигляду. Для механічної обробки використовували різальний інструмент (напильники, пили, ножі, резці тощо). Обробка відбувалася як у ручному режимі, так і при використанні універсального токарно-гвинторізному верстату 16K20.

РОЗДІЛ 5. СТРУКТУРНІ, ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ТА ТЕПЛОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

Відповідно до результатів роботи [122] полімерні композити, отримані за подібним методом переробки мають різну структуру у порівнянні із тими, що отримані за стандартним методом. Це пояснюється особливостями формування силікагелю при його синтезі у присутності дрібнодисперсного ароматичного поліаміду. Тому являє зацікавленість дослідити вплив методу отримання полімерних композицій на основі ароматичного поліаміду на його структуру. Одним із методів визначення такого впливу є візуальний. Згідно з яким по мікрофотографіях сколів полімерного композиційного матеріалу можна оцінювати морфологію та форму його складових частин. Для визначення зміни морфології силікагелю у полімерних композитах, які отримані шляхом механічного та *in situ* методів суміщення вихідних компонентів полімерних композицій його необхідно відокремити від полімерної матриці та арамідного волокна. Існують 2 основних способи: хімічний і фізичний. За хімічним способом необхідно підібрати розчинник, який не буде взаємодіяти із силікагелем і повністю видалить ароматичний поліамід та арамідне волокно із полімерного композиційного матеріалу. Фізичний спосіб полягає у видаленні органічної складової (ароматичний поліамід та арамідне волокно) із полімерного композиційного матеріалу за допомогою його термічного розкладення при дії температурного поля.

Зважаючи на те, що ароматичний поліамід та арамідне волокно розчиняються тільки у деяких концентрованих кислотах та органічних розчинниках, які є досить небезпечними у роботі для людини та навколишнього середовища було прийняте рішення щодо використання фізичного способу видалення органічної складової із полімерного композиційного матеріалу за допомогою дії на нього визначеного температурного поля. Для знаходження температури при якій відбувається повне розкладення ароматичного поліаміду та арамідного волокна було проведено термогравіметричний аналіз цих матеріалів. Також було визначено її вплив на силікагель. Результати його приведені на рисунку 5.1.

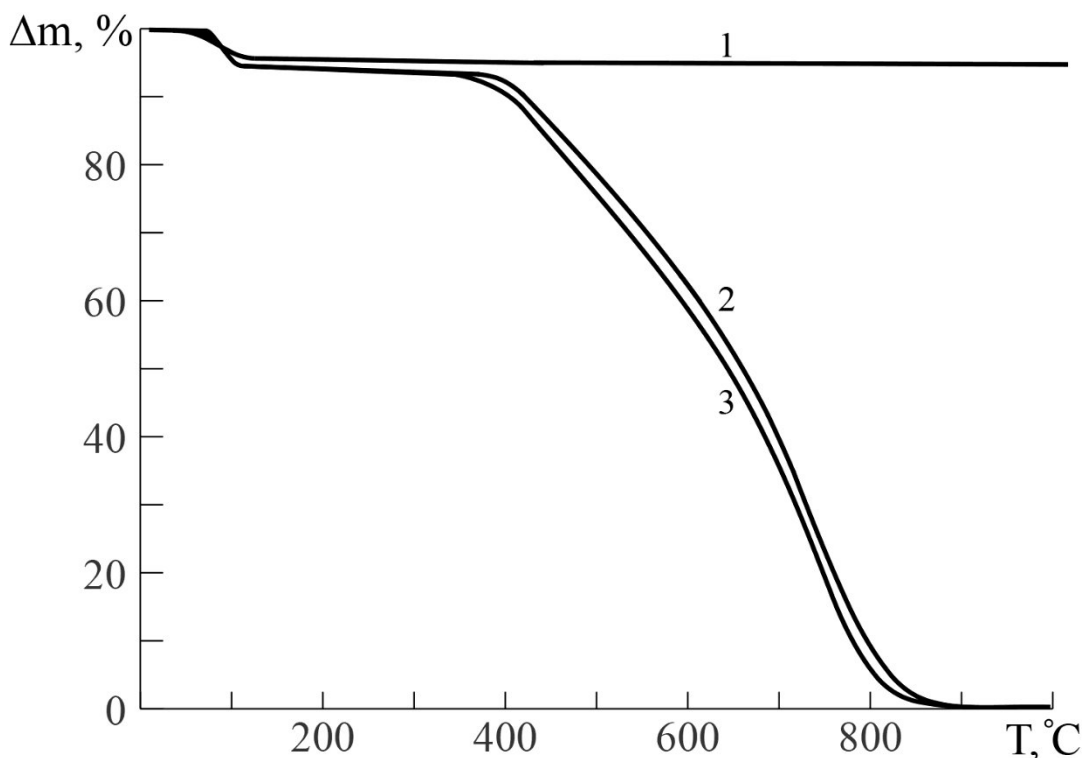


Рисунок 5.1. Термогравіметричні криві досліджених матеріалів: 1 – силікагель; 2 – арамідне волокно; 3 – ароматичний поліамід

Відповідно до результатів досліджень можна стверджувати, що термогравіметричні криві ароматичного поліаміду та арамідного волокна мають схожий характер. При цьому повна втрата ваги ароматичного поліаміду та арамідного волокна, при швидкості підняття температури 5°C за 1 хвилину, спостерігається при температурах близьких до 900°C, що свідчить про їх повне термічне розкладення. При цьому термогравіметрична крива силікагелю змінюється в інтервалі температур від 50 до 160°C, що відповідає випаровуванню із матеріалу води. При подальшому збільшенні температур до 1000°C вона стабілізується. Що свідчить про незмінність хімічної складу силікагелю у дослідженому інтервалі температур.

Відповідно до проведених термогравіметричних досліджень можна стверджувати, що видалення органічної складової із полімерного композиційного матеріалу за допомогою дії на нього визначеного температурного поля повністю відбувається при температурі 900°C. При цьому неорганічна складова полімерного композиту не зазнає термічного руйнування. Тобто для подальших досліджень

морфології силікагелю у полімерних композитах отриманих за різними методиками проводили операцію їх прокалювання при температурі 900°C із швидкістю її підняття 5°C за 1 хвилину і витримки впродовж мінімум 1 години. Далі отримували мікрофотографії неорганічного залишку (силікагелю) полімерних композитів (рисунок 5.4).

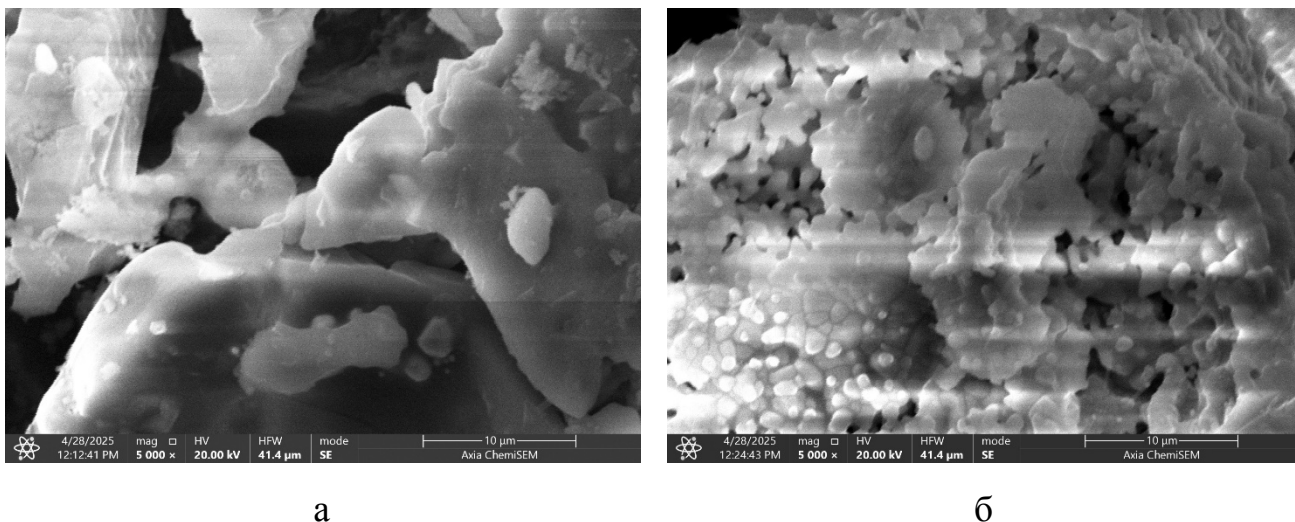


Рисунок 5.2 Мікрофотографії частинок силікагелю після прокалювання полімерних композитів, отриманих за (а) механічним та (б) *in situ* методом суміщення вихідних компонентів полімерних композицій

Відповідно до отриманих мікрофотографій можна стверджувати, що наповнювач після прокалювання полімерних композитів, які отримані за допомогою механічного та *in situ* методів суміщення вихідних компонентів у полімерні композиції має різну морфологію. Так силікагель із композитів, отриманих за *in situ* методом має більш розвинену поверхню із великою кількістю отворів, мікро та макропор у порівнянні із аналогом, отриманим за механічним методом суміщення вихідних компонентів у полімерній композиції. Ця зміна морфології наповнювача свідчить про особливості структуроутворення силікагелю при його синтезі у присутності дрібнодисперсного ароматичного поліаміду та арамідного волокна. При цьому відомо, що наповнювач із більш розвиненою поверхнею мають краще підсилювати полімерну матрицю за рахунок більшої поверхні взаємодії із молекулами полімеру. Тому викликає зацікавленість

дослідити вплив методики переробки полімерних композитів на основі ароматичного поліаміду у виробі на рівень їх фізико-механічних та теплофізичних властивостей. Отримані результати досліджень подані у таблиці.

Таблиця 5.1 – Фізико-механічні та теплофізичні властивості вихідного ароматичного поліаміду та композитів на його основі

№ з/п	Показник властивостей	Вихідний полімер	Композит фенілон+терлон+силікагель, отримані за методом	
			механічним	in situ
1	Густина ρ , кг/м ³	1330	1353	1375
2	Твердість за Брінелем НВ, МПа	213	233	252
3	Напруження при межі текучості при стисканні σ_y , МПа	226	229	241
4	Модуль пружності при стисканні E, МПа	2332	2356	2545
5	Температура розм'якшення за Віка T_{VC} , °C	270	297	300
6	Температура початку активної деструкції T, °C	350	366	367

Відповідно до них можна стверджувати, що введення у вихідний полімер гібридного наповнювача, який складається із арамідного волокна та силікагелю дозволяє покращити його рівень фізико-механічних та теплофізичних властивостей на 5-10%. Це пояснюється взаємодією активних елементів молекул ароматичного поліаміду із силікагелем та арамідними волокнами [92].

Отримані полімерні композити по рівню значень твердості та напруження при межі текучості при стисканні (252 і 241 МПа відповідно) перевищуються аналогічні показники для низьковуглецевих сталей. При цьому дані композити мають густину (до 1375 кг/м³), що у 5-6 разів менше ніж у низьковуглецевих сталей. Це відкриває можливості до використання розроблених полімерних композитів у наукоємних галузях машинобудівного виробництва при створенні морських та річкових суден, ракет, літаків тощо.

Також відповідно до результатів експериментів (таблиця 5.1) можна стверджувати, що композити, отримані при *in situ* суміщенні вихідних компонентів полімерних композиційних матеріалів мають кращий рівень властивостей у порівнянні з отриманими за стандартним методом механічного суміщення. Це є наслідком отримання більшої питомої поверхні та кращої якості розподілення наповнювача в об'ємі полімеру при отриманні полімерної композиції в процесі синтезу силікагелю.

РОЗДІЛ 6 ДОСЛІДЖЕННЯ ТРИБОЛОГІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ

Перевагами використання полімерних матеріалів у вузлах тертя і герметизації є самозмашувальна здатність, менша щільність порівняно з металами та їх сплавами, високий рівень хімічної стійкості, тощо [123-125]. Але їх позитивні властивості йдуть в комплекті з недоліками. Один із аспектів полягає в тому, що зміна робочих умов (навантаження, швидкість ковзання, температура тощо) здатна істотно впливати на трибологічні характеристики вузлів тертя, у яких застосовуються полімери. [22].

Високі механічні властивості арамідних волокон зумовлені високим ступенем впорядкованості їх структурних елементів та жорсткістю ланцюгів, що містять численні ароматичні фрагменти, а також високим рівнем орієнтації макромолекул. Поєднання цих особливостей із значною кристалічністю та відсутністю гнучких зв'язків між ароматичними ланками забезпечує їхню теплостійкість у діапазоні 523–623 К. Крім того, структура арамідних волокон характеризується вираженою анізотропією механічних властивостей. Завдяки високій адгезії до більшості в'язучих, їхнє використання як армуючих наповнювачів у органоволокнистих матеріалах дозволяє отримувати вироби з низькою пористістю та винятково високими показниками міцності [126].

Дослідження трибологічних властивостей в режимі сухого тертя здійснювалося на дисковій машині тертя за схемою диск (сталь 45, термооброблена до жорсткості 45-48 HRC з шорсткістю поверхні $R_a = 0,16-0,32$ мкм) – палець (полімер чи композит) в інтервалі питомих навантажень 0,2-0,8 МПа, швидкостях ковзання 1,0-2,0 м / с, довжина шляху тертя складала 1000 м.

Зношування зразків оцінювали ваговим методом із використанням аналітичних терез ВЛР-200, що забезпечують точність вимірювань до 0,0002 г. Після визначення проводили переведення його у інтенсивність лінійного зношування.

Відповідно до попередніх досліджень оптимальним вмістом волокон у ароматичному поліаміді, з точки зору фізико-механічних, трибологічних

властивостей та економічних показників, є 15% ваг [127, 128]. Тому у подальшому будемо досліджувати полімерний композит саме із таким вмістом наповнювача.

Відомо, що вузли тертя машин і механізмів працюють при певних навантаженнях та швидкостях ковзання. Тому цікаво дослідити вплив цих зовнішніх факторів на тертя та зношування вихідного ароматичного поліаміду. Результати таких досліджень зображені на рисунку 6.1.

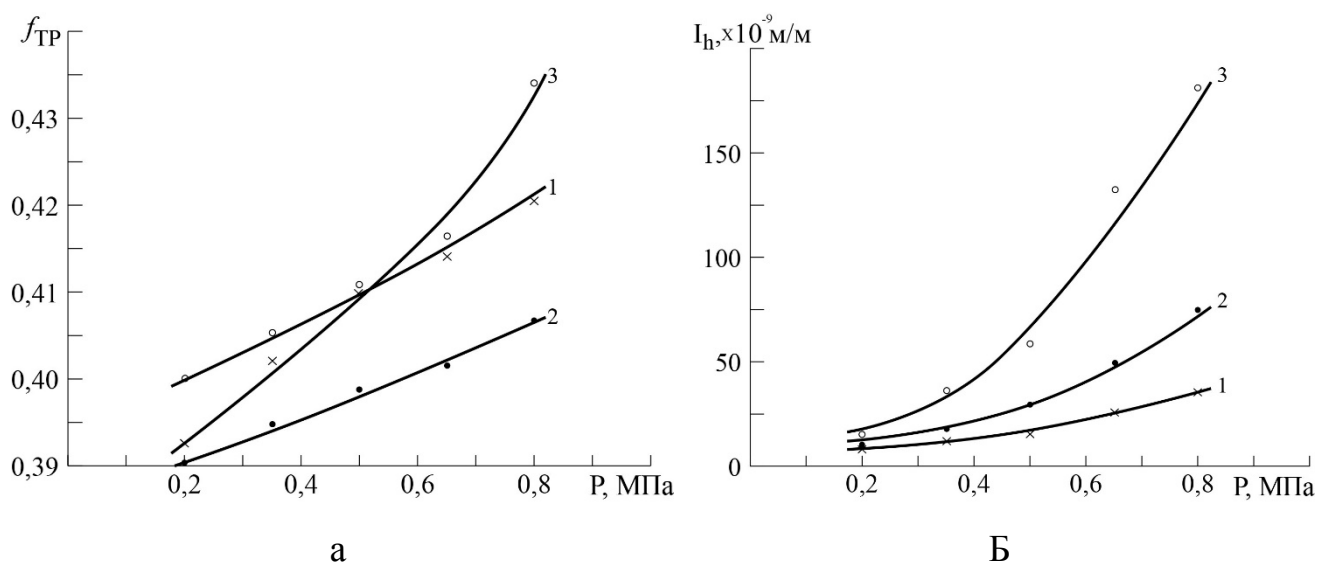


Рисунок 6.1 – Залежності (а) коефіцієнту тертя (f_{TP}) та (б) інтенсивності лінійного зношування (I_h) ароматичного поліаміду при фрикційній взаємодії із сталлю від навантаження (P) при швидкостях ковзання: 1 – 1 м/с; 2 – 1,5 м/с; 3 – 2,0 м/с.

Графіки залежностей коефіцієнту тертя від навантаження (рисунок 6.1 а) при всіх досліджених швидкостях ковзання мають подібний характер. Відповідно до них із зростанням навантаження спостерігається збільшення коефіцієнту тертя, що є наслідком збільшення опору руху у пари тертя. Значення коефіцієнту тертя збільшується від 0,390 до 0,435 із збільшенням навантаження у вузлі тертя при досліджених швидкостях ковзання. Це призводить до підвищення температури фрикційних поверхонь і може, при відповідних умовах, сприяти підплавленню поверхневих шарів полімеру, що, у свою чергу, призведе до переходу вузла тертя у аварійний режим роботи із майбутньою швидкою втратою його працездатності.

Також слід звернути увагу на інтенсивності зростання коефіцієнта тертя при різних швидкостях ковзання пари тертя. Так при швидкостях ковзання 1 та 1,5 м/с інтенсивність зростання коефіцієнта тертя приблизно однакова, а вже при 2 м/с значно перебільшує їх значення. Висока інтенсивність зростання коефіцієнту тертя свідчить про значне збільшення температури у зоні тертя, що може призводити до підплавлення поверхневих шарів полімерного зразка з подальшим його інтенсивним руйнуванням.

Для підтвердження цього припущення були зроблені мікрофотографії поверхонь тертя ароматичного поліаміду після фрикційної взаємодії із сталлю у дослідженому інтервалі швидкостей ковзання (рисунок 6.2).

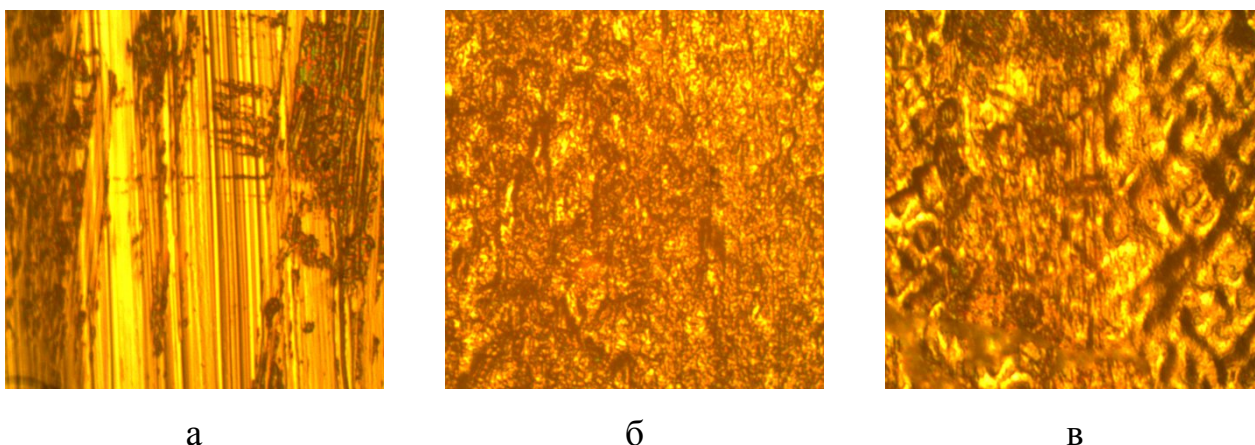


Рисунок 6.2 – Мікрофотографії поверхонь тертя вихідного ароматичного поліаміду після фрикційної взаємодії із сталлю при сталому навантаженні 0,8 МПа і швидкостях ковзання: а – 1,0; б – 1,5; в – 2,0 м/с. (збільшення у 200 разів)

Згідно з цими мікрофотографіями, можна дійти висновку, що поверхня тертя ароматичного поліаміду після фрикційної взаємодії зі сталлю при швидкості ковзання 1 м/с відповідає поведінці вузлів тертя, які функціонують у нормальному режимі за значних навантажень [129, 130]. Про це свідчить наявність на ній чітко виражених впадин і виступів шорсткості поверхні, поєднаних із участками обуглення полімеру, які є наслідком дії високого рівня температури на поверхні тертя. Поверхні тертя полімеру при більших швидкостях ковзання мають зовсім іншу морфологію із чітко вираженими деформованими участками (рисунок 6.2

б,в), які створюються при підплавленні полімеру у результаті фрикційного розігріву. Слід звернути увагу, що морфологія деформованих участків поверхні тертя при 1,5 та 2 м/с відрізняються, що є наслідком більш важких умов роботи вузла тертя при більшій швидкості ковзання.

Графіки залежностей інтенсивності лінійного зношування від навантаження (рисунок 6.1 б) при всіх досліджених швидкостях ковзання мають також подібний характер. Відповідно до них із зростанням навантаження спостерігається збільшення зношування полімерного матеріалу у парі тертя. Так мінімальне значення зношування ароматичного поліаміду спостерігається при навантаженні 0,2 МПа і швидкості ковзання 1 м/с ($I_h = 7 \times 10^{-9}$ м/м), а максимальні - при 0,8 МПа та 2,0 м/с ($I_h = 180 \times 10^{-9}$ м/м). Слід зазначити, що таке значне зростання зношування при максимально досліджених навантаженнях і швидкостях ковзання свідчить про перехід пари тертя у аварійний режим роботи, коли подальше використання вузла тертя не є доцільним. Також слід відмітити значно більшу інтенсивність зростання зношування у парі тертя, яка працює при швидкості ковзання 2,0 м/с у порівнянні із 1 та 1,5 м/с. Це свідчить про досягнення граничного (максимально допустимого) режиму при якій пара тертя працює у нормальному режимі роботи. На підставі проведених досліджень можна констатувати, що випробуваний вузол тертя функціонує в нормальному режимі при швидкостях ковзання 1 та 1,5 м/с у всьому дослідженому діапазоні навантажень (0,2–0,8 МПа), тоді як при швидкості ковзання 2 м/с нормальний режим спостерігається лише за навантажень від 0,2 до 0,5 МПа.

Виявляє зацікавленість дослідити вплив арамідного волокна на трибологічні властивості ароматичного поліаміду фенілону у парі тертя із сталлю. На рисунку 3 показані результати досліджень впливу зовнішніх факторів на тертя та зношування композиційного матеріалу на основі ароматичного поліаміду, наповненого арамідним волокном.

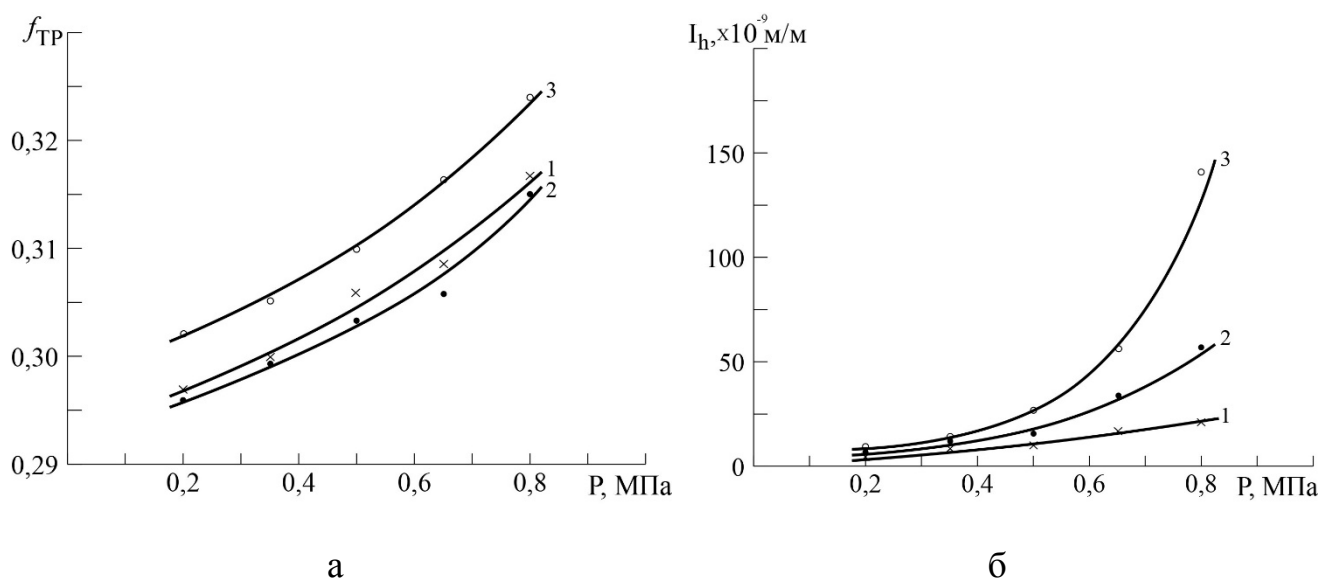


Рисунок 6.3 – Залежності (а) коефіцієнту тертя (f_{TP}) та (б) інтенсивності лінійного зношування (I_h) полімерного композиту 90% ароматичний поліамід + 15% арамідне волокно при фрикційній взаємодії із сталлю від навантаження (P) при швидкостях ковзання: 1 – 1 м/с; 2 – 1,5 м/с; 3 – 2,0 м/с.

Відповідно до проведених досліджень можна стверджувати, що графіки залежностей коефіцієнту тертя композиту від навантаження мають подібний характер. Так із збільшенням навантаження з 0,2 до 0,8 МПа спостерігається збільшення коефіцієнту тертя з 0,295 до 0,325 у дослідженому інтервалі швидкостей ковзання пари тертя. При цьому слід звернути увагу, що значення коефіцієнту тертя на 24-26% менші у парі тертя композит – сталь у порівнянні із аналогічним при терті вихідного фенілону. Це пов'язано із підсилюючим ефектом волокна на полімерну матрицю та наявністю нового компонента у парі тертя, який сприяє зміні характеру тертя. Зменшення коефіцієнта тертя призведе до зменшення температури на поверхні тертя, що дозволяє експлуатувати розроблений матеріал при більших навантаженнях та швидкостях ковзання ніж вихідний ароматичний поліамід. Для підтвердження цього припущення були отримані мікрофотографії поверхні тертя полімерного композити після фрикційної взаємодії із сталлю (рисунок 6.4).

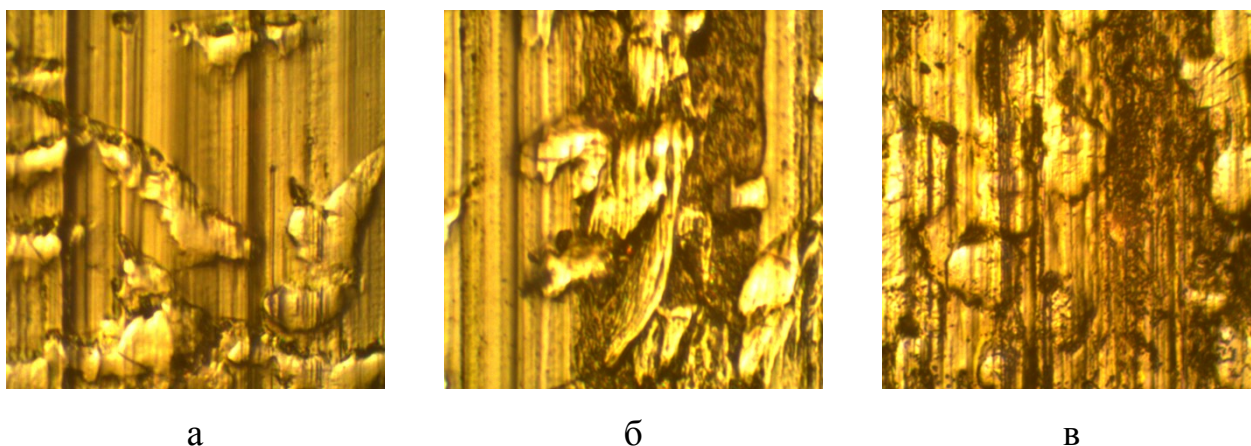


Рисунок 6.4 – Мікрофотографії поверхонь тертя полімерного композиту 90% ароматичний поліамід + 15% арамідне волокно після фрикційної взаємодії із сталлю при сталому навантаженні 0,8 МПа і швидкостях ковзання: а – 1,0; б – 1,5; в – 2,0 м/с. (збільшення у 180 разів)

Аналіз отриманих мікрофотографій свідчить, що поверхня тертя, отримана при швидкості ковзання 1 м/с має виражені впадини і виступи шорсткостей без слідів обуглення чи підпалення поверхневого шару, що свідчить про нормальний режим роботи даного вузла тертя. При збільшенні швидкості ковзання до 1,5 та 2,0 м/с на полімерній поверхні тертя поряд із впадинами та виступами шорсткості з'являються участки обуглення полімеру. Однак їх кількість та інтенсивність не призводить до підпалення його поверхневого шару, що дозволяє стверджувати про можливість надійної і довговічної роботи вузла тертя при досліджених навантаженнях та швидкостях ковзання.

На основі проведених досліджень можна зробити висновок, що досліджений вузол тертя «полімерний композит – сталь» функціонує в нормальному режимі при навантаженнях 0,2–0,8 МПа у діапазоні швидкостей ковзання 1–2 м/с.

Виявляє зацікавленість дослідити вплив арамідного волокна на фізико-механічні властивості отриманого полімерного композиту на основі ароматичного поліаміду. Результати досліджень приведені у таблиці.

Таблиця 6.1 – Значення фізико-механічних властивостей вихідного ароматичного поліаміду та полімерного композиційного матеріалу 85% ароматичного поліаміду + 15% арамідне волокно

№ з/п	Показник властивостей	Значення показника	
		Вихідний ароматичний поліамід	композиційний матеріал 85% фенілон + 15% терлон
1	Густини ρ , кг/м ³	1325	1334
2	Напруження при межі текучості при стисканні σ , МПа	213	176
3	Мікротвердість, МПа	165,8	152,45

Згідно аналізу фізико-механічних властивостей досліджених матеріалів, можна зробити висновок, що густина вихідного ароматичного поліаміду та композиту на його основі мають досить близькі значення із незначною перевагою останнього. Що пов'язано із певним структуруванням полімерних композитів при введенні у їх склад волокна у порівнянні із вихідним полімером. Також слід звернути увагу на деяке зменшення рівня міцнісних властивостей (напруження при межі текучості при стисканні та мікротвердості) на 10-15% у наповнених композитів, що є наслідком наявності у них мікро та макродефектів структури, які виникають внаслідок недостатньої високого рівня рівномірності розподілу волокна у полімерній матриці. Однак це зменшення не є критичним і не обмежує використання розроблених композитів у вузлах тертя та герметизації.

У роботі для подолання зменшення рівня фізико-механічних властивостей ароматичного поліаміду при введенні арамідного волокна у склад композиту ароматичний поліамід + ара мідне волокно було додано дрібнодисперсний

силікагель, який відповідно до попередніх досліджень [131, 132]. сприяє покращенню фізико-механічних властивостей отриманих композитів.

При цьому відповідно до проведених фізико-механічних досліджень, які приведені у Таблиці 5.1 введення силікагелю дозволяє покращити твердість за Брінелем, напруження при межі текучості та модуль пружності при стисканні на 5-10%, якщо порівнювати з ароматичним поліамідом. Зважаючи на те, що систему дрібнодисперсний полімер, волокнистий та дисперсний наповнювач досить складно сумістити один із одним та рівномірно розподілити наповнювачі в об'ємі полімеру. Відповідно до робіт Кабата О.С. та Пікули І.І. [119, 133] *in situ* суміщення вихідних компонентів під час виготовлення полімерної композиції на основі дрібнодисперсного полімеру та силікагелю забезпечує більш рівномірний розподіл наповнювача в об'ємі полімеру порівняно з композитами, отриманими стандартним механічним методом суміщення. Краща якість розподілення наповнювача призводить до покращення рівня фізико-механічних та теплофізичних властивостей полімерних композитів. Це припущення чітко підтверджується дослідженнями приведеними у розділі 5 цієї роботи. Зважаючи на вищезазначене уявляє зацікавленість дослідити вплив гібридного наповнювача (арамідне волокно+силікагель) та методики переробки полімерної композиції (механічний та *in situ* метод) на трибологічні властивості композитів на основі ароматичного поліаміду.

На рисунку 6.5 представлені результати трибологічних випробувань композиту на основі ароматичного поліаміду, армованого арамідним волокном та силікагелем, отриманого методом механічного суміщення вихідних компонентів полімерної композиції.

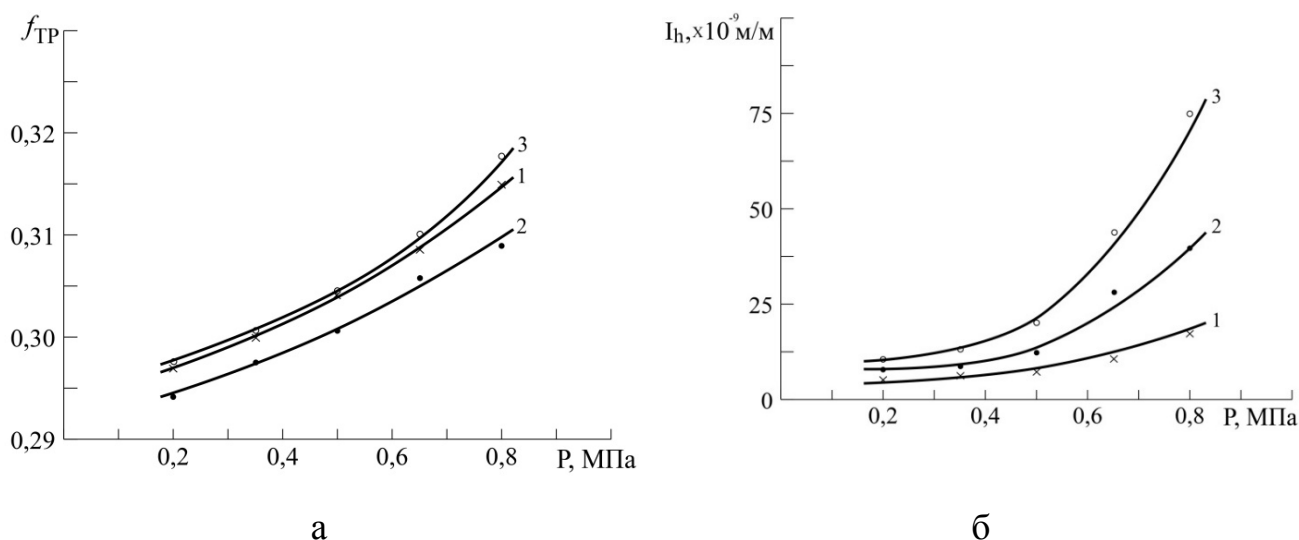


Рисунок 6.5 – Залежності (а) коефіцієнту тертя (f_{TP}) та (б) інтенсивності лінійного зношування (I_h) полімерного композиту 85% ароматичний поліамід + 9% арамідне волокно + 6% силікагель при фрикційній взаємодії із сталлю від навантаження (P) при швидкостях ковзання: 1 – 1 м/с; 2 – 1,5 м/с; 3 – 2,0 м/с.
(механічний метод отримання полімерних композицій)

Відповідно до приведених досліджень (рисунок 6,5) можна стверджувати, що додавання силікагелю у композит на основі ароматичного поліаміду та арамідного волокна дозволяє покращити рівень трибологічних властивостей дослідженої пари тертя полімерний композит-сталь. Таким чином, його коефіцієнт тертя та інтенсивність лінійного зношування знизилися на 5–40 % залежно від навантаження та швидкості ковзання досліджуваного вузла тертя. При цьому характер графіків є подібним до того, що ми можемо побачити при терті композиту на основі ароматичного поліаміду, наповненого арамідним волокном. Так із збільшенням навантаження з 0,2 по 0,8 МПа спостерігається збільшення значень коефіцієнту тертя та інтенсивності лінійного зношування розроблених композитів з 0,29 до 0,32 та 5 до 75×10^{-9} м/м відповідно протягом усіх досліджених швидкостей ковзання. Слід зазначити, що графіки залежності коефіцієнту тертя від навантаження мають практично лінійний характер протягом усіх досліджених навантажень за виключенням значень, отриманих при навантаженні 0,8 МПа, які незначно випадають із лінійної характеристики графіків. Це пояснюється

наближенням граничних навантажень при яких досліджена пара тертя працює у нормальному режимі роботи і не переходить у аварійний режим. При підвищенні швидкості ковзання з 1 до 1,5 м/с спостерігається зменшення значення коефіцієнту тертя впродовж усіх досліджених навантажень, що пояснюється більшою площею контактування між поверхнями, що труться при менших швидкостях за рахунок “розмазування” та змикання шорсткостей цих поверхонь [134].

Подальше збільшення коефіцієнту тертя при швидкості 2 м/с пояснюється все більш вираженим впливом на тертя та зношування фрикційного розігріву, який з одного боку, змінює в’язко-пружні властивості полімерного композиту, а з іншого сприяє збільшенню адгезійних сил при фрикційній взаємодії поверхонь, що труться.

Також визначено, що інтенсивність лінійного зношування розроблених полімерних композитів збільшується із збільшенням швидкості ковзання в діапазоні від 1 до 2 м/с з 5 до 75×10^{-9} м/м, що чітко корелює із механічною теорією тертя. Слід звернути увагу, що при навантаженнях від 0,2 до 0,4 (0,5 при швидкості ковзання 1 м/с) спостерігається лінійний характер графіку. Подальше підвищення навантаження до 0,6 та 0,8 МПа значно збільшує інтенсивність зростання зношування, що свідчить про наближення аварійного режиму роботи вузла тертя. Особливо це яскраво спостерігається при швидкості ковзання 2,0 м/с, коли зростання інтенсивності лінійного зношування максимальне. Тобто можна стверджувати, що при навантаженнях більше 0,8 МПа та швидкостях ковзання 2,0 м/с у дослідженій парі тертя настане аварійний режим роботи, який у більшості випадків призведе до швидкого руйнування вузла тертя із його подальшим заклинюванням та виходом із ладу.

Результати досліджень основних трибологічних характеристик (коефіцієнт тертя, інтенсивність лінійного зношування) при фрикційній взаємодії із сталлю розробленого композиту, отриманого за *in situ* методом отримання полімерних композицій приведено на рисунку 6.6

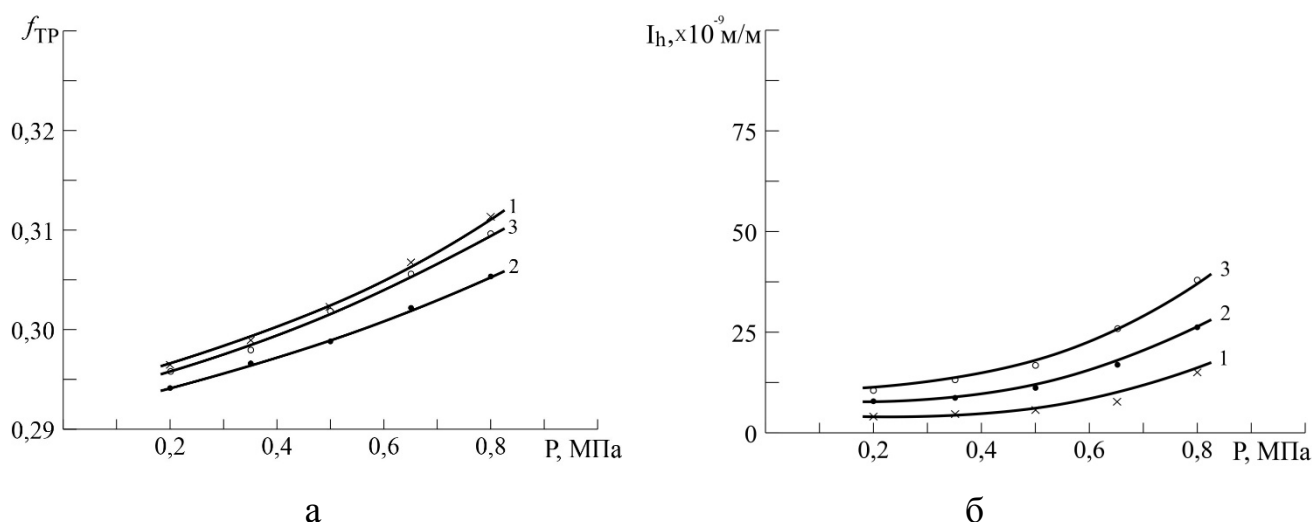


Рисунок 6.6 – Залежності (а) коефіцієнту тертя (f_{TP}) та (б) інтенсивності лінійного зношування (I_h) полімерного композиту 85% ароматичний поліамід + 9% арамідне волокно + 6% силікагель при фрикційній взаємодії із сталлю від навантаження (P) при швидкостях ковзання: 1 – 1 м/с; 2 – 1,5 м/с; 3 – 2,0 м/с.
(in situ метод отримання полімерних композицій)

Відповідно до результатів досліджень, приведених на рисунку 6.6 можна зробити висновок, що характер отриманих залежностей повністю співпадає із попередніми трибологічними дослідженнями розробленого нами композиту на основі ароматичного поліаміду, наповненого арамідним волокном та силікагелем, отриманого за допомогою механічного методу суміщення вихідних компонентів полімерної композиції.

Так із підвищенням навантаження спостерігає збільшення значень коефіцієнту тертя та інтенсивності лінійного зношування для усього дослідженого інтервалу швидкостей ковзання. Так на протязі усього інтервалу навантажень та швидкостей ковзання коефіцієнт тертя збільшується з 0,294 до 0,31, а інтенсивність лінійного зношування з 5 до 38×10^{-9} м/м. При цьому це збільшення не таке інтенсивне, як аналогічне при дослідженні матеріалу, отриманого за механічним методом суміщення (рисунок 6.5). Це пояснюється зміною структури композиту та

покращенню якості розподілу наповнювача силікагелю у об'ємі полімерного композиту, отриманого за *in situ* методом суміщення вихідних компонентів полімерної композиції у порівнянні із матеріалом, отриманим за стандартним методом.

Слід відзначити, що характер зміни коефіцієнту тертя у межах досліджених навантажень та швидкостей ковзання – лінійний. Що вказує на нормальний режим роботи дослідженого вузла тертя. Крім того, інтенсивність лінійного зношування в діапазоні навантажень від 0,2 до 0,5 МПа для всіх досліджених швидкостей ковзання має практично лінійний характер, із незначним зростанням інтенсивності зношування при навантаженнях від 0,5 до 0,8 МПа.

При цьому, як і у попередніх дослідженнях, інтенсивність підвищення із збільшенням навантажень та швидкостей ковзання – зростає. Однак слід звернути увагу, що його інтенсивність зростання набагато нижча ніж, для матеріалу, отриманого за стандартним методом суміщення вихідних компонентів, що вказує на кращу здатність витримувати навантаження та швидкості ковзання у досліджених вузлах тертя, збільшуючи при цьому не тільки їх надійність та довговічність у роботі, а і розширюючи межеві інтервали навантажень та швидкостей ковзання при їх використанні.

Це припущення підтверджується мікрофотографіями поверхонь тертя полімерних композитів на основі ароматичного поліаміду, арамідного волокна та силікагелю, отриманих як класичним механічним, так і *in situ* методом суміщення вихідних компонентів, після їх фрикційної взаємодії зі сталлю. (рисунок 6.7).

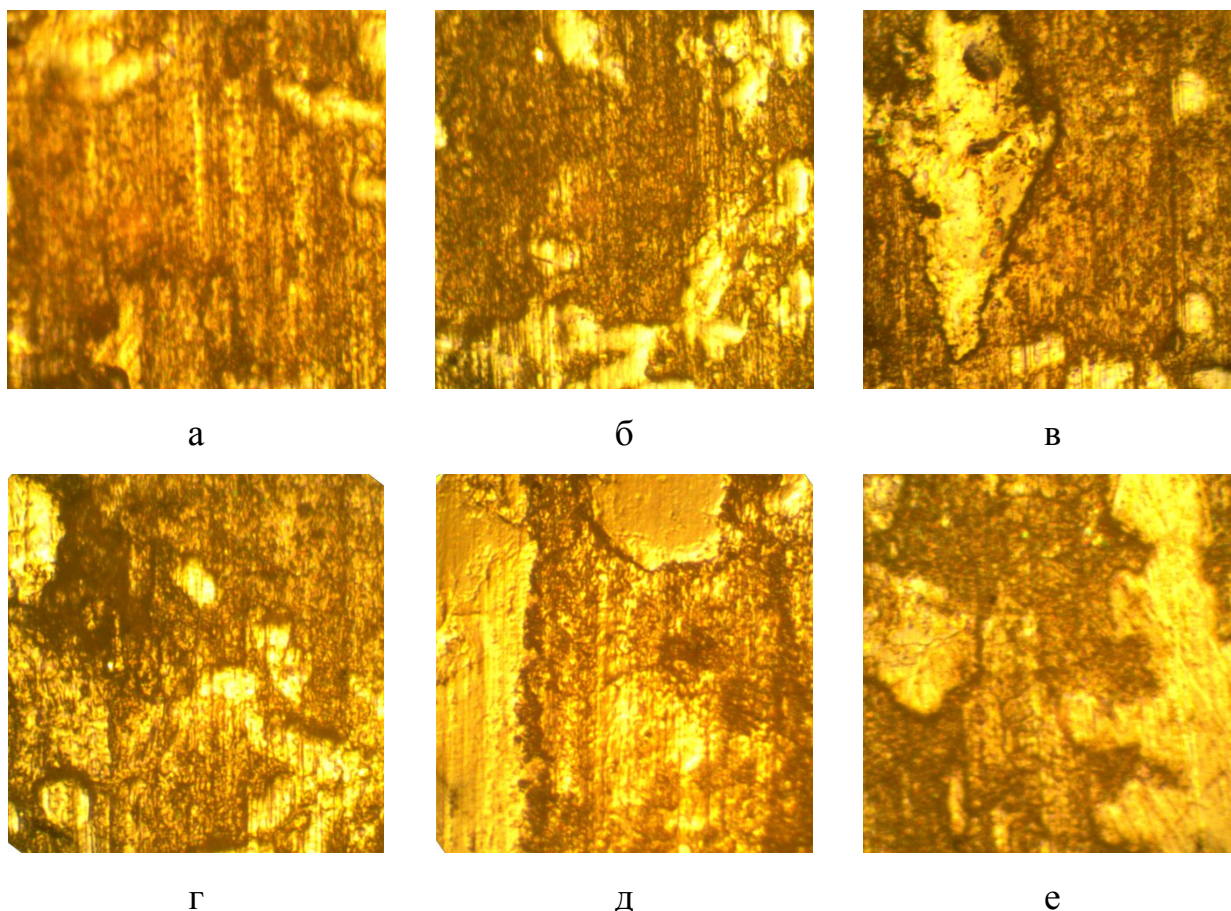


Рисунок 6.7 - Поверхні тертя полімерних композитів ароматичний поліамід + арамідне волокно + силікагель, які отримані за допомогою за стандартного механічного методу (а, б, в) та методу *in situ* суміщення вихідних компонентів полімерної композиції (г, д, е) при швидкості ковзання 2 м/с та навантаженнях: а, г – 0,35 МПа; б, д – 0,5 МПа; в, е – 0,8 МПа (збільшення у 200 разів)

Відповідно до них можна побачити більш світлі та темні клаптики поверхні. Більш темні темні – це полімерна матриця, а більш світлі – гібридний наповнювач (арамідне волокно та силікагель). По отриманих фото можна побачити, що безпосередній контакт при терті відбувається саме по поверхні наповнювача. Про це можна стверджувати зважаючи на морфологію поверхні на мікроснімках, відповідно до якої світлі клаптики поверхні значно виступають на темними. Тобто можна впевнено стверджувати, що введення гібридного наповнювача у ароматичний поліамід оказує суттєвий вплив на його трибологічні властивості при

фрикційній взаємодії із сталлю. Це припущення чітко підтверджується трибологічними дослідженнями, які приведені вище, розроблених композитів у порівнянні із вихідним полімером.

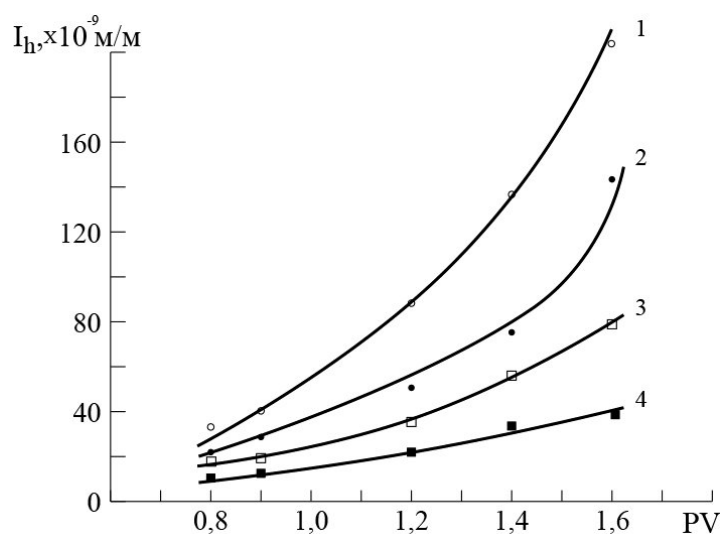
Також слід звернути увагу, що на рисунку 6.7 *a, б, г, д, е* не спостерігається явне виражене підплавлення чи підгоряння поверхні полімерної матриці. Що свідчить про нормальний режим роботи дослідженого вузла тертя і чітко корелює із приведеними вище дослідженнями. При детальному розгляданні фото на рисунку 6.7 можна побачити деякі ознаки деструкції полімерної поверхні тертя, які обумовлені більш темними ділянками полімеру у порівнянні із іншими знімками. Це є наслідком початкового етапу аварійного режиму роботи, який обумовлений підплавленням та підгарянням поверхні тертя із її подальшим інтенсивним руйнуванням та виходом із ладу вузла тертя. При цьому даний знімок отриманий з поверхні полімерного композиту, який створений за допомогою стандартного методу переробки і був у фрикційній взаємодії із сталлю при швидкості ковзання 2 м/с та навантаженні 0,8 МПа, що є максимальними значеннями із усіх досліджених. При цьому на рисунку 6.7 показано, що зношування для цього композиту при цих значеннях навантажень та швидкостей ковзання інтенсивно збільшується, що вказує на початковий період аварійного режиму роботи вузла тертя і чітко корелює із мікрометричними знімками поверхонь тертя.

Визначення параметру PV для розроблених полімерних композитів.

Зважаючи на те, що матеріали, що розроблені у роботі будуть використовуватися у вузлах тертя машин і механізмів, тобто з них будуть виготовлятися підшипники ковзання, кочення, напрямні втулки тощо, то для визначення надійності та довговічності у роботі виробів, що з них виготовляються широко використовується параметр PV. Цей параметр є добутком тиску на швидкість у вузлі тертя і він є одним із основних параметрів за яким можна визначитися щодо довговічності роботи вузлів тертя відповідно до їх інтенсивності лінійного зношування при заздалегідь визначених параметрах навантаження (P) та

швидкості ковзання (V). Тобто знаючи гранично допустимий зазор, між деталями вузла тертя, навантаження та швидкість ковзання, що на нього діють і відповідні їм значення інтенсивності лінійного зношування матеріалу із якого виготовляються деталі, що вступають у фрикційну взаємодію, можна розрахувати час роботи вузла у цілому до того моменту, коли він буде у повному обсязі виконувати свої функції, тобто визначити його довговічність у роботі.

Для вихідного ароматичного поліаміду та композиту на його основі із арамідним волокном значення цього параметру приведені на рисунку 6.8.



Рисунки 6.8 - Залежність параметру PV від інтенсивності лінійного зношування (I_h) для (1) ароматичного поліаміду, композиту на його основі із (2) 15% арамідного волокна, (3) 9% арамідного волокна + 6% силікагель, отриманого за стандартним методом переробки у виробі та (4) 9% арамідного волокна + 6% силікагель, отриманого за методом *in situ* суміщення виїдних компонентів полімерної композиції.

Відповідно до отриманих результатів можна побачити досить подібні характери залежностей, як для вихідного ароматичного поліаміду, так і для композитів на його основі. Відповідно до нього із збільшенням параметру PV збільшуються значення інтенсивності лінійного зношування досліджених матеріалів пари тертя. При цьому для вихідного ароматичного поліаміду при PV від 0,8 до 1,2 спостерігається лінійне збільшення значень зношування, а вже при

більших значеннях цього параметру лінійний характер графіку переходить до більш інтенсивного зростання. Це свідчить про зміну режиму тертя із нормального до аварійного. На відміну від вихідного полімеру графік для композиту із 15% арамідного волокна має чітко виражений лінійний характер при параметрі PV від 0,8 до 1,4 із подальшим його інтенсивним зростанням. Виходячи з цього, можна зробити висновок, що деталі з композиту на основі ароматичного поліаміду та арамідного волокна здатні експлуатуватися у вузлах тертя машин і механізмів у нормальному режимі роботи до навантаження 1,4 МПа·с, що на 15 % перевищує аналогічний показник для вихідного полімеру. А для композитів із арамідним волокном та силікагелем характер графіків є практично лінійним на всьому протязі досліджених навантажень та швидкостей ковзання, особливо це стосується композиту, отриманого за методом *in situ* суміщення вихідних компонентів полімерної композиції. З цього можна зробити припущення, що композити на основі ароматичного поліаміду, арамідного волокна і силікагелю, які отримані за різними методами суміщення вихідних компонентів будуть працювати у нормальному режимі роботи при параметрі PV від 0,8 до 1,6 МПа×с, забезпечуючи при цьому підвищену надійність і тривалий термін служби вузлів тертя, у яких застосовуються ці деталі.

Також слід звернути увагу, що значення інтенсивності лінійного зношування для композиту на основі ароматичного поліаміду та араїдного волокна мають значно менші значення ніж для ненаповненого полімеру при однакових значеннях PV . Так при значенні PV 1,2 МПа×с, розроблений композит має на 44% менші значення інтенсивності лінійного зношування ніж вихідний полімер. Це свідчить про здатність деталей із розроблених матеріалів працювати на 44% довше ніж аналоги із ароматичного поліаміду, тобто мати значно більшу довговічність у роботі. А якщо порівнювати значення параметру PV для композитів на основі ароматичного поліаміду, арамідного волокна та силікагелю із вихідним ароматичним поліамідом, то можна стверджувати, що при значенні PV 1,2 МПа×с, вони мають на 65-75% менші значення інтенсивності лінійного зношування ніж вихідний полімер, що свідчить про аналогічне покращення довговічності у роботі

деталей із таких матеріалів у порівнянні із аналогів із вихідного полімеру. Також варто відзначити, що композит, виготовлений методом *in situ* суміщення вихідних компонентів полімерної композиції, демонструє на 40% вищу зносостійкість порівняно з матеріалом, отриманим за традиційною методикою.

Це пов'язано із кращою якістю розподілення наповнювача силікагелю у матеріалах, отриманих за *in situ* суміщенням у порівнянні із стандартно отриманими.

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

1. Обґрунтовано застосування ароматичного поліаміду та гібридного органічно-неорганічного наповнювача (арамідне волокно + силікагель) для створення полімерного композиту з підвищеними теплофізичними, фізико-механічними та трибологічними властивостями, що дозволяє виготовляти деталі, здатні ефективно функціонувати у важконавантажених вузлах машин і механізмів.

2. Теоретично, за допомогою квантово-хімічного методу, та експериментально, за допомогою ІК спектроскопічного аналізу, підтверджено взаємодію ароматичного поліаміду із арамідним волокном та силікагелем по водневих зв'язках.

3. Розроблена ресурсозберігаюча методика переробки полімерних композитів на основі ароматичного поліаміду, арамідного волокна та силікагелю у виробі із високою якістю розподілення наповнювачів у полімерній матриці, яка полягає у *in situ* суміщенні вихідних компонентів полімерної композиції під час синтезу наповнювача силікагелю. Відповідно до мікрофотографій силікагелю, встановлено зміну його морфології та збільшення питомої поверхні у композитах, отриманих за розробленим методом суміщення у порівнянні із аналогами, отриманими за стандартним.

4. Визначені основні технологічні параметри переробки у виробі розроблених полімерних композитів на підготовчому та основному етапі переробки. Встановлено, що оптимальним тиском брикетування та часом витримки при тиску розроблених композицій є 160 МПа та 150 секунд відповідно. Визначено, що оптимальною температурою та тиском при переробки композитів на основі ароматичного поліаміду є 330оС та 40 МПа.

5. Проведено дослідження впливу складу та методики переробки розроблених термостійких полімерних композитів у виробі на їхні основні трибологічні характеристики, зокрема коефіцієнт тертя та інтенсивність лінійного зношування, під час фрикційної взаємодії із сталлю в широкому діапазоні навантажень і швидкостей ковзання. Встановлено, що додавання арамідного волокна до складу ароматичного поліаміду забезпечує зменшення коефіцієнта тертя на 20–25 % та

зношування на 20–40 % залежно від навантаження та швидкості ковзання порівняно з вихідним полімером. Додатково визначено, що введення арамідного волокна сприяє зниженню напруження при межі текучості та мікротвердості композиту на 10–20 %, що пояснюється труднощами рівномірного розподілу волокон у полімерній матриці під час суміщення компонентів.

6. Визначено, що додавання силікагелю до композиту на основі ароматичного поліаміду та арамідного волокна сприяє покращенню його трибологічних властивостей, зокрема зменшенню коефіцієнта тертя та інтенсивності зношування на 10–40 %. Встановлено, що композити, отримані методом *in situ* суміщення вихідних компонентів, демонструють на 3–5 % кращі значення коефіцієнта тертя та на 10–50 % кращу інтенсивність лінійного зношування порівняно з традиційно отриманими матеріалами. Додатково, введення силікагелю підвищує напруження при межі текучості, модуль пружності при стисканні та твердість композиту на 5–15 %, а також збільшує термостійкість і температуру розм'якшення за Віка на 15 та 30 °C відповідно. Загалом, рівень фізико-механічних та теплофізичних властивостей композитів, отриманих методом *in situ*, перевищує показники стандартно отриманих композитів приблизно на 5 %.

7. Визначили граничні межі експлуатації розроблених полімерних композитів, які для вихідного поліаміду дорівнюють $P = 0,5$ МПа та $V = 2,0$ м/с, а для композитів на його основі із арамідним волокном та силікагелем - $P = 0,8$ МПа та $V = 2,0$ м/с.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Коршак В. В. Термостойкие полимеры. Москва : Наука, 1969. С. 54–58.
2. Энциклопедия полимеров : в 3 т. Москва : Советская энциклопедия, 1977.
3. Михайлин Ю. А. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы. Санкт-Петербург : Профессия, 2006. 624 с.
4. Pau L. S. Handbook of Polymers. 2nd ed. Oxford : Elsevier, 2022. 1092 p.
5. Wypych G. The Essential Handbook of Polymer Terms. Toronto : ChemTec Publishing, 2009. 472 p.
6. Sudarshan T. S., Chandra T. High Performance Polymers. Boca Raton : CRC Press, 2014. 519 p.
7. Mark H. F. (Ed.) Encyclopedia of Polymer Science and Technology. Vol. 11: Polysulfones. 4th ed. Hoboken : Wiley, 2020. 912 p.
8. Wilson D., Stenzenberger H. D., Hergenrother P. M. (Eds.) Polyimides. London : Chapman & Hall, 1990. 762 p.
9. Parker S. P. (Ed.) Encyclopedia of Polymer Science and Technology. Vol. 11: Polyimides. 4th ed. Hoboken : Wiley, 2020.
10. Han M., Zhang G., Liu Z., Wang S., Li M., Zhu J., Li H., Zhang Y., Lew C. M., Na H. Cross-linked polybenzimidazole with enhanced stability for high temperature proton exchange membrane fuel cells. *Journal of Materials Chemistry*. 2011. Vol. 21, No. 7. P. 2187–2193. DOI: 10.1039/C0JM02443K.
11. Zhu L., Swihart M. T., Lin H. Tightening polybenzimidazole (PBI) nanostructure via chemical cross-linking for membrane H₂/CO₂ separation. *Journal of Materials Chemistry A*. 2017. Vol. 5. P. 19914–19923. DOI: 10.1039/C7TA03874G.
12. Wang S., Zhao C., Ma W., Zhang N., Zhang Y., Zhang G., Liu Z., Na H. Silane-cross-linked polybenzimidazole with improved conductivity for high-temperature proton exchange membrane fuel cells. *Journal of Materials Chemistry A*. 2013. Vol. 1. P. 621–629. DOI: 10.1039/C2TA00216G.
13. • Hergenrother P. M. High-Performance Polymers: Polybenzimidazoles. Washington : NASA Technical Reports, 1984. 120 p.

14. Nowak P., Kassel M. Kunststoffe. 1961. Vol. 51. 480 p.
15. Будник А. Ф., Юскаєв В. Б., Будник О. А. Неметалеві матеріали в сучасному суспільстві. Суми : Видавництво СумДУ, 2008.
16. Zhang F., Zheng Y., Li S., Wang X., Liu H., Chen J., et al. Microstructure and Properties of Polytetrafluoroethylene-based Composite Materials. *Coatings*. 2020.
17. Myshkin N. K., Kovalev A. V., Grigoriev S. N. Friction and wear of polytetrafluoroethylene – a review. *Journal of Friction and Wear*. 1992. Vol. 13, No. 1. P. 1–24.
18. Smirnova A. S., Meles A., Nemova D. V. Ethylene-tetrafluoroethylene: A review. *AlfaBuild*. 2021. Vol. 16, No. 4. P. 65–151. DOI: 10.34910/ALF.16.4.
19. Liu Y., Li X., Su H. Effect of radiation-induced cross-linking on thermal aging properties of ethylene-tetrafluoroethylene for aircraft cable materials. *Materials*. 2021. Vol. 14, No. 2. Article 257. DOI: 10.3390/ma14020257.
20. Кіндрачук М. В., Лабунець В. Ф., Пашечко М. І., Корбут Є. В. Трибологія : підручник. Київ : НАУ-друк, 2009. 392 с.
21. Arthur D. E., Jonathan A., Ameh P. O., Anya C. A review on the assessment of polymeric materials used as corrosion inhibitor of metals and alloys. *Journal of Bio- and Tribo-Corrosion*. 2013. Vol. 4, No. 2.
22. Deleanu L., Botan M., Georgescu K. Tribological Behavior of Polymers and Polymer Composites. 2020. DOI: 10.5772/intechopen.94264.
23. Чигвінцева О. П., Рула І. В., Бойко Ю. В. Вивчення термічних і трибологічних властивостей ароматичних поліамідів. Наукові нотатки. 2019. Вип. 65. С. 274–280.
24. Deleanu L., Botan M., Georgescu C. Tribological Behavior of Polymers and Polymer Composites. IntechOpen. 2020. DOI: 10.5772/intechopen.94264.
25. Rodriguez J., Celina M. Low-temperature behavior of polymeric materials: mechanisms and effects. *Polymer Degradation and Stability*. 2019. Vol. 162. P. 129–145.
26. Bhushan B. Principles and Applications of Tribology. 2nd ed. New York: Wiley, 2013. 978 p.

27. Барон В. М. Матеріали тертя і зношування. Львів: Видавництво Львівської політехніки, 2011. 268 с.
28. Rabinowicz E. Friction and Wear of Materials. 2nd ed. New York: Wiley, 1995. 208 p.
29. Ünal H., Mimaroglu A., Ekiz H. Sliding friction and wear behaviour of polytetrafluoroethylene and its composites under dry conditions. *Materials & Design*. 2004. Vol. 25, Iss. 5. P. 423–428. DOI: 10.1016/j.matdes.2003.10.009.
30. Чернець М., Корнієнко А. Tribological behavior of polymeric materials for hybrid metallopolymer units of dry sliding friction. Part 1. Polyamides. *Проблеми трения и износа*. 2017. № 1(94). DOI: 10.18372/0370-2197.1(94).16467.
31. Zhang D., Sun X., Dang K., Gao F., Zhang H., Dong G. Effect of Resin Type on the Tribological Properties of a Three-Dimensional Self-Lubricating Composite Surface. *Materials*. 2018. Vol. 11, No. 4. Article 643. DOI: 10.3390/ma11040643.
32. Кашицький О. В. Особливості застосування епоксикомпозитних матеріалів у триботехніці : дис. канд. техн. наук : 05.02.10. Луцький нац. техн. ун-т. Луцьк, 2021. 180 с.
33. Myshkin N. K., Petrokovets M. I., Kovalev A. V. Tribology of polymers: adhesion, friction, wear, and mass-transfer. *Tribology International*. 2005. Vol. 38, № 11–12. P. 910–921.
34. Ameduri B., Boutevin B. Well-Architected Fluoropolymers: Synthesis, Properties and Applications. Amsterdam: Elsevier, 2013. 570 p.
35. Liang L., Tang X., Zhang X., Liu Y., Li B., Li J. Fluoropolymer: A Review on Emulsion Preparation and Applications. *Molecules*. 2023. Vol. 28, No. 2. Article 905.
36. Чигвінцева О. П., Рула І. В., Бойко Ю. В. Дослідження властивостей ароматичного поліаміду Фенілон С2. *Наукові нотатки*. 2025. № 82.
37. Kabat O., Boiko Y. Polymer Composites Based on Aromatic Polyamide and Aramid Fiber for Heavy Duty Friction and Sealing Units. *Journal of Computer and Communications Technology (JCCT)*. 2025. Vol. 19, No. 2. P. 335–341.

38. Shaikh S., Pasha S. K., Al-Abdallah W. The role of fillers to enhance the mechanical, thermal, and wear characteristics of polymer composite materials: a review. *Composites Part B: Engineering*. 2023. Vol. 259. Article 110040.
39. Ameduri B. Fluoropolymers: Properties, Processing and Applications. *Progress in Polymer Science*. 2017. Vol. 72. P. 1–31.
40. Курта С. А. Наповнювачі — синтез, властивості та використання: навч. посібник. Івано-Франківськ, 2012.
41. Cui Y., Kumar S., Rao B., van Houcke D. Gas barrier properties of polymer/clay nanocomposites // *RSC Advances*. — 2015. — Vol. 5. — P. 63669–63690. — DOI: 10.1039/C5RA10333A.
42. Mohanty A. K., Vivekanandhan S., Pin J.-M., Misra M. Composites from Renewable and Sustainable Resources: Challenges and Innovations. *Science*. 2018. Vol. 362, No. 6414. P. 536–542.
43. Essabir H., Raji M., Laaziz S. A., Rodrigue D., Bouhfid R., Qaiss A. Thermo-mechanical performances of polypropylene biocomposites based on untreated, treated and compatibilized spent coffee grounds. *Composites Part B*. 2018. DOI: 10.1016/j.compositesb.2018.05.020.
44. Essabir H., Raji M., Laaziz S. A., Rodrigue D., Bouhfid R., Qaiss A. Thermo-mechanical performances of polypropylene biocomposites based on untreated, treated and compatibilized spent coffee grounds. *Composites Part B*. 2018. DOI: 10.1016/j.compositesb.2018.05.020.
(Повтор джерела № 43.)
45. Sztorch B., Brząkański D., Pakuła D., Frydrych M., Špitalský Z., Przekop R. E. Natural and Synthetic Polymer Fillers for Applications in 3D Printing — FDM Technology Area. *Solids*. 2022. Vol. 3, No. 3. P. 508–548. DOI: 10.3390/solids3030034.
46. Matejka L. et al. *Non-Crystalline Solids*. 1998. Vol. 226. P. 114.
(Уточнення назви журналу: *Journal of Non-Crystalline Solids* — якщо хочете, можу виправити.)

47. Мікульонок І. О. Технологічні основи перероблення полімерних матеріалів. Київ: КПП ім. І. Сікорського, 2020.
48. Липатов Ю. С. Физико-химические основы наполнения полимеров. Москва: Химия, 1991.
49. Функциональные наполнители для пластмасс. Санкт-Петербург, 2010.
50. Kabat O., Hert K., Kovalenko I., Dudka A. Fillers on the silica base for polymer composites for constructional purposes. *Journal of Chemistry and Technologies*. 2019. Vol. 27, No. 2. P. 247–254. ISSN 2663-2942.
51. Baskaran K., Ali M., Gingrich K., Porter D. L., Chong S., Riley B. J., Peak Ch. W., Naleway S. E., Zharov I. Sol-gel derived silica: A review of polymer-tailored properties for energy and environmental applications. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2022. Vol. 336. Article 111874. DOI: 10.1016/j.micromeso.2022.111874.
52. Wang L., Etzold B., Weigel Th., Krenkel W. Surface properties and dispersion behavior of fumed silica for high-performance composites. *Materials*. 2021. Vol. 14, No. 18. Article 5362. DOI: 10.3390/ma14185362.
53. Wang X., Li Z., Zhang L. Precipitated silica in rubber composites: recent progress and perspectives. *Polymer Composites*. 2020. Vol. 41, No. 6. P. 2108–2123. DOI: 10.1002/pc.25511.
54. Li K., Chen Y., Xu Z. Colloidal silica for polymer nanocomposites: stability, interface control and functional properties. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 2023. Vol. 106. P. 145–167. DOI: 10.1007/s10971-022-06152-1.
55. Pan X., Bai Y., Ma H. Advances in silica gel design and applications in polymer systems. *Progress in Polymer Science*. 2022. Vol. 129. Article 101506. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2022.101506.
56. Luo S., Zhou L., Chen J. Role of nanosilica in improving tribological and thermal properties of polymer composites. *Tribology International*. 2020. Vol. 148. Article 106318. DOI: 10.1016/j.triboint.2020.106318.

57. Yu J., Li H., Zhang Q. Surface-modified silica fillers for enhanced polymer–filler interaction: a review. *Composites Part B: Engineering*. 2019. Vol. 177. Article 107306. DOI: 10.1016/j.compositesb.2019.107306.
58. Azzopardi J., Gatt R., Zammit G. Sol–gel derived silica-polymer hybrid nanocomposites: structure, chemistry and applications. *Nanomaterials*. 2024. Vol. 14, No. 3. Article 512. DOI: 10.3390/nano14030512.
59. Domènech B., Mata I., Molins E. Tuning the structure and mechanical properties of epoxy-silica sol-gel hybrid materials. *RSC Advances*. 2016. DOI: 10.1039/C5RA25539.
60. Kwon Y. J., et al. A Review of Polymer Composites Based on Carbon Fillers for Thermal Management Applications: Design, Preparation and Properties. *Materials*. 2021. Vol. 12, No. 9. Article 1405.
61. Kinloch I. A., Young R. J. Composites with carbon nanotubes and graphene. *Science*. 2018. Vol. 361.
62. Burmistrov I., et al. Improvement of carbon black based polymer composite. 2016.
63. Ali Z., et al. Critical review on the characterization, preparation, and properties of carbon nanotubes. *Materials Today*. 2024.
64. Панарін В. Є., та ін. Вуглецеві наноструктури, синтезовані на йонно-плазмових установках. *Нанофізика і наноматеріали*. 2019. Т. 17, № 4.
65. Золотаренко О. Д., Сігарьова Н. В., Терещ М. І., Швачко Н. А., Гаврилюк Н. А., Старокадомський Д. Л., Шульга С. В., та ін. Сучасні наповнювачі металевих і полімерних матриць.
66. Успіхи фізики металів. 2023. Т. 24, № 3. С. 493–529. DOI: 10.15407/ufm.24.03.493.
67. Kwon Y.-J., Park J.-B., Jeon Y.-P., Hong J.-Y., Park H.-S., Lee J.-U. A Review of Polymer Composites Based on Carbon Fillers for Thermal Management Applications: Design, Preparation and Properties // *Materials*. 2021. Vol. 13, No. 8. Article 1312. DOI: 10.3390/polym13081312.
68. Xanthos M. (Ed.). *Functional Fillers for Plastics*. 2nd ed., updated and enlarged. Weinheim: Wiley-VCH, 2010.

69. Van Rijswijk K., Tijding L. Textile fiber-reinforced anionic polyamide-6 composites: processing and mechanical properties. *Composites Science and Technology*. 2009. Vol. 69, Issue 2. P. 196–202.
70. Dul S., Fambri L., Pegoretti A. High-Performance Polyamide/Carbon Fiber Composites for Fused Filament Fabrication: Mechanical and Functional Performances. *Journal of Materials Engineering and Performance*. 2021. Vol. 30. P. 5066–5085.
71. Madhusudan R., et al. Polyvinyl Alcohol Fibers for Reinforcement of Cementitious Composites. *Construction and Building Materials*. 2018.
72. Kisaalita W. S. High-performance aramid fibers: Properties, processing, and applications. *Journal of Materials Science*. 2017. Vol. 52. P. 132–155.
73. Hearle J. W. S., Peters R. H., Cassidy P. E. High-performance fibers. Cambridge: Woodhead Publishing, 2012.
74. Gore P. M., et al. Functionalized Aramid Fibers and Composites for Protective Applications. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2018. Vol. 57. P. 16623–16638.
75. Трофимович А. Н., Приходько О. Г., Фомичев И. А. Машина для изучения свойств полимерных материалов. *Машиностроитель*. 1970. № 3. С. 43–45.
76. Бутырская Е. Компьютерная химия: Основы теории и работа с программами Gaussian и GaussView. Москва: Солон-Пресс, 2011.
77. Thompson J. M. *Infrared Spectroscopy*. Pan Stanford, 2018.
78. Савчук П. П., Кашицкий В. П., Мельничук М. Д., Садова О. Л. Композитні та порошкові матеріали. Луцький національний технічний університет, 2017.
79. Кабат О., Деркач О., Макаренко Д. Методичні рекомендації до практичних занять з вибіркової навчальної дисципліни «Аналіз технологічних систем». Дніпро, 2024.
80. Соловйов В. М. Квантова хімія: навчальний посібник. Київ: ВПЦ «Київський університет», 2012. 312 с.
81. Пузаков В. В., Швець О. М. Теоретична хімія: навчальний посібник. Київ: НПУ ім. М. П. Драгоманова, 2015. 240 с.

82. Jensen F. Introduction to Computational Chemistry. 3rd ed. Chichester: John Wiley & Sons; 2017. 664 p.
83. Гоцелюк ГІ, Жилінська ОІ. Квантова механіка: навчальний посібник. Львів: ЛНУ ім. І. Франка; 2016. 328 с.
84. Каденко СІ, Литвиненко ОМ, Костюк АВ. Моделювання та обчислювальні методи хімії: навчальний посібник. Київ: КНУ ім. Тараса Шевченка; 2018. 276 с.
85. Кабат ОС. Науково-технічні основи технології виготовлення термостійких полімерних композиційних матеріалів триботехнічного призначення [дисертація]. Дніпро; 2021.
86. Merrick JP, Moran D, Radom L. An Evaluation of Harmonic Vibrational Frequency Scale Factors. *J Phys Chem A*. 2007;111(45):11683–11700. doi:10.1021/jp073974n
87. Sordo JA. On the use of the Boys-Bernardi function counterpoise procedure to correct barrier heights for basis set superposition error. *J Mol Struct THEOCHEM*. 2001;537(1–3):245–251. doi:10.1016/S0166-1280(00)00681-3
88. Munshi P, Guru Row TN. Charge density based classification of intermolecular interactions in molecular crystals. *CrystEngComm*. 2005;7(100):608–611. doi:10.1039/B511944H
89. Zhikol OA, Shishkin OV, Lyssenko KA, Leszczynski J. Electron density distribution in stacked benzene dimers: A new approach towards the estimation of stacking interaction energies. *J Chem Phys*. 2005;122(14):144104. doi:10.1063/1.1877092
90. Hill JG, Platts JA, Werner HJ. Calculation of intermolecular interactions in the benzene dimer using coupled-cluster and local electron correlation methods. *ChemPhysChem*. 2006;8(35):4072–4078. doi:10.1039/b608623c
91. Tokar A, Kabat O, Chigvintseva O, Belošević S. Intermolecular Interactions in Complex Systems “Polyamide-Silica Gel”: The Quantum-Chemical Interpretation. In: Karabegović I, editor. *New Technologies, Development and Application IV*. LNNS. 2021;233:875–882. doi:10.1007/978-3-030-75275-0_96

92. Tokar AV, Kabat OS. The quantum-chemical investigation of intermolecular interactions in complex systems «polyamide-silica gel». *J Chem Technol.* 2020;28(2):194–201. Ukrainian. doi:10.15421/082021
93. Kabat O, Sytar V, Derkach O, Sukhyi K. Polymeric composite materials of tribotechnical purpose with a high level of physical, mechanical and thermal properties. *Chem Chem Technol.* 2021;15(4):543–550. doi:10.23939/chcht15.04.543
94. Aulin V, Rogovski I, Lyashuk O, et al. Revealing patterns of change in the tribological efficiency of composite materials for machine parts based on phenylone and polyamide reinforced with arimide-t and fullerene. *East-Eur J Enterp Technol.* 2024;3(12):6–18. doi:10.15587/1729-4061.2024.304719
95. Yeriomina YeA, Burya AI. Investigating the influence of overmolecular structure on the properties of metal-containing polymer. *Funct Mater.* 2020;27(4):781–785. doi:10.15407/FM27.04.781
96. Чигвінцева ОП, Бойко ЮВ. Вивчення впливу вмісту органічного волокна терлон на трибологічні властивості ароматичного поліаміду фенілон С-1. *Наукові нотатки.* 2021;71:146–150. doi:10.36910/775.24153966.2021.71
97. Harper CA. *Handbook of Plastic Processes.* Hoboken: John Wiley & Sons; 2006. 768 p.
98. Chanda M. *Plastics Technology Handbook.* 5th ed. Boca Raton: CRC Press; 2018. 1472 p.
99. Gaspar-Cunha A, Covas JA, Sikora J. Optimization of polymer processing: a review (Part I — extrusion). *Materials.* 2022;15(1):384. doi:10.3390/ma15010384
100. Nouman M, Saunier J, Jubeli E, Yagoubi N. Additive blooming in polymer materials: consequences in the pharmaceutical and medical field. *Polym Degrad Stab.* 2017;143:239–252. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2017.07.021
101. Saunier J, Mazel V, Aymes-Chodur C, Yagoubi N. Blooming of Irganox 3114® antioxidant onto a medical grade elastomer. *Int J Pharm.* 2012;437(1–2):89–99. doi:10.1016/j.ijpharm.2012.07.060

102. Briddick A, et al. Blooming of smectic surfactant/plasticizer layers on spin-cast poly(vinyl alcohol) films. *Langmuir*. 2018;34(4):1410–1418. doi:10.1021/acs.langmuir.7b04046
103. Lippmann M, Leikauf GD, editors. *Environmental Toxicants: Human Exposures and Their Health Effects*. 4th ed. Hoboken: Wiley-VCH; 2020. 1008 p.
104. Philp RB, editor. *Ecosystems and Human Health: Toxicology and Environmental Hazards*. 3rd ed. Boca Raton: CRC Press; 2013. 440 p.
105. Shim GI, Lee HS, Kim JY. A comparative review of processing methods for graphene-based hybrid filler polymer composites. *J King Saud Univ Sci*. 2024;36:103457. doi:10.1016/j.jksus.2024.103457
106. Fialko N, et al. Особливості формування структури дисперсно-наповнених мікрокомпозитів на основі поліпропілену. *Mechanics and Advanced Technologies*. 2020;2(89). doi:10.20535/2521-1943.2020.89.211384
107. Сытар В.И., Буря А.И., та ін. Исследование реологических характеристик расплавов на основе фенилона и органосилоксанов. В: *Полимерные композиты-2003*; 2003. с.165–166.
108. Сытар В.И., Буря А.И., Бурмистр М.В., Данилин Д.С., Холодилов О.В. Исследование влияния органосилоксанов на свойства ароматического полиамида фенилона. *Материалы, технологии, инструменты*. 2004;9(3):59–62.
109. Кузьяев И.М., Свидерский В.А., Петухов А.Д. Моделирование экструзии и экструдеров при переработке полимеров. Київ: НТУУ «КПІ»; 2016.
110. Суберляк О.В., Баштанник П.І. Технологія переробки полімерних та композиційних матеріалів. Львів: Растр-7; 2007. 376 с.
111. Буря А.И., Рула И.В. Влияние технологических параметров... *Композиционные материалы в промышленности*. Киев; 2002. с.23–24.
112. Кабат О.С., Черваков О.В., Кобельчук Ю.М., та ін. Конструкционные фенопласты с высоким уровнем термической стабильности. *Технологические системы*. 2017;2(79):33–39.

113. Рябинин Д.Д., Лукач Ю.Е. Смесительные машины для пластмасс и резиновых смесей. Москва: Машиностроение; 1972. 272 с.
114. Стренк Ф. Перемешивание и аппараты с мешалками. Ленинград: Химия; 1975. 384 с.
115. Бондалетова Л.И., Бондалетов В.Г. Полимерные композиционные материалы. Томск: ТПУ; 2013. 118 с.
116. Levy D., Zayat M. 2015; Klein L., Aparicio M., Jitianu A. 2018.
117. Klein L, Aparicio M, Jitianu A. Handbook of Sol-Gel Science and Technology. 2018. doi:10.1007/978-3-319-32101-1
118. Шилова О.А., Шилов В.В. Нанокomпозиционные оксидные и гибридные материалы... Наносистемы, наноматериалы, нанотехнології. 2003;1:9–83.
119. Kabat O, Sytar V, Heti K, Artemchuk V. Method for obtaining a polymer composite J Chem Technol Metall. 2021;56(2):283–288.
120. Кабат О.С., Харченко Б.Г., Деркач А.Д., та ін. Полімерні композиційні матеріали на основі фторопласту. Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii. 2019;3:116–122. doi:10.32434/0321-4095-2019-124-3-116-122
121. Польщиков Г.А., Дуков П.В. О движении магнитной частицы... Химическое машиностроение. 1975;22:71–80.
122. Сытар В.И., Кабат О.С. Теплостойкие материалы триботехнического назначения. Вопросы химии и химической технологии. 2007;4:94–98.
123. Кобець А.С., Деркач О.Д., Чигвинцева О.П., та ін. Застосування полімерних композитів в АПК. Дніпро: Журфонд; 2022. 356 с.
124. Gupta R.K. Specialty Polymers: Fundamentals, Properties, Applications and Advances. Taylor & Francis; 2023.
125. Levytskyi V, Plavan V, Skorokhoda V, Khomenko V, editors. Advanced Polymer Materials and Technologies. Львів: Вид-во Львівської політехніки; 2022.
126. Соколов Л.Б., Герасимов В.Д., Савинов В.М., та ін. Термостойкие ароматические полиамиды. Москва: Химия; 1967.

127. Чигвинцева О.П., Кабат О.С., Бойко Ю.В. Вивчення трибологічних властивостей органопластиків... Наукові нотатки. 2019;(68).
128. Буря А.І., Набережна О.А. Тертя та зношування органопластиків... Журнал тертя та зношування. 2016;37:259–262.
doi:10.3103/S106836661603003X
129. Kabat O, Girin K, Heti K. Polymer composites based on aromatic polyamide... J Mater Design Appl. 2023;237:2669–2676.
doi:10.1177/14644207231176796
130. Aulin V, et al. Revealing patterns of change... East-Eur J Enterp Technol. 2024;3(12):6–18. doi:10.15587/1729-4061.2024.304719
131. Kabat O.S., Bannyk N.G., Voronyi O.M. Polymer composite materials of special purpose... Science and Innovation. 2025;21(1):95–103.
132. Kabat O.S., Kobets A.S., Derkach O.D., et al. Practice of using parts made of heat-resistant polymer composites... ARPN J Eng Appl Sci. 2024;19(1):40–47.
133. Кабат О.С., Пікула І.І. Композити на основі фторполімерів і метод їх перероблення у виробі. Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii. 2025;2:67–74. doi:10.32434/0321-4095-2025-159-2-67-74
134. Белый В.А., Свириденко А.И., Петроковец М.И., Савкин В.Г. Трение и износ материалов на основе полимеров. Минск: Наука и техника; 1976. 432 с.

ДОДАТОК А

СПИСОК НАУКОВИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

14. Чигвинцева О.П., Рула І.В., **Бойко Ю.В.** Дослідження термічних і трибологічних властивостей вуглепластика на основі фенілону С-2 // Міжвузівський збірник «Наукові нотатки». Луцьк. 2023 №75 <https://doi.org/10.36910/775.24153966.2023.75.10> (Фахове видання категрії В).
15. Чигвинцева О.П., **Бойко Ю.В.** Вуглепластик на основі ароматичного поліамід. // Міжвузівський збірник «Наукові нотатки». Луцьк. 2024 №77 <https://doi.org/10.36910/775.24153966.2024.77.2> (Фахове видання категрії В).
16. Olga Chihvintseva, Iryna Rula, Dragoljub Mirjanić, **Yulia Boiko** Dragoljub Mirjanić. Carbon fiber for structural purposes based on aromatic polyamide phenylone C-2 // Sarajevo Bosnia and Herzegovina, 20th-22nd June 2024, 10th International Conference «New Technologies, development and application NT-2024» <https://doi.org/10.1007/978-3-031-66271-3> (Стаття у Scopus)
17. Oleg Kabat, **Yulia Boiko** Polymer-composites based on aromatic polyamide and aramid fiber for heavy-duty friction and sealing units // Scientific-technical journal Chemistry & Chemical technology, 2025, Chemical Technology, Vol. 19, No. 2 <https://doi.org/10.23939/chcht19.01> (Стаття у Scopus).
18. Токар А. В., **Бойко Ю.В.**, Кабат О.С., Артемов А.О. Квантово-хімічні та експериментальні дослідження особливостей міжмолекулярних взаємодій у комплексних системах «ароматичний поліамід-арамідне волокно-силікагель» // Journal of Chemistry and Technologies, 2025, 33(3), <https://doi.org/10.15421/jchemtech.v33i3> с. 890-900 (Стаття у Scopus).
19. Кобець А.С., Деркач О.Д., Кабат О.С., **Бойко Ю.В.** та інші, Застосування полімерних композитів в АПК, монографія / Монографія. Дніпро: Журфонд, 2022
20. Кабат О.С., **Бойко Ю.В.** Полімерні композиційні матеріали для вузлів тертя високопродуктивного обладнання / Матеріали Міжнародної науково-практичної конференції «Процеси, машини та обладнання агропромислового виробництва: проблеми теорії та практики» – Тернопіль 29-30 вересня 2022.

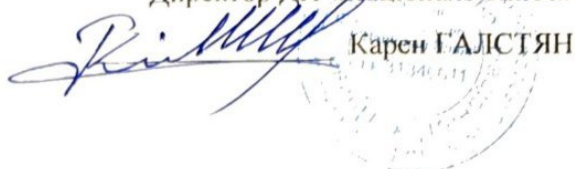
21. Кабат О.С., **Бойко Ю.В.** Гібридні органічно-неорганічні кремніймісткі композиційні матеріали / Міжнародна науково-технічна конференція «Перспективні полімерні матеріали та технології», Львів: Видавництво Львівської політехніки, 24–26 вересня 2024 р.
22. Чигвинцева О.П., Рула І.В, **Бойко Ю.В.** Властивості вуглепластика на основі фенілону C-2 / Modern challenges as an impetus for technical innovations (October 3–4, 2024. Riga, the Republic of Latvia) : International scientific conference., 2024.
23. Чигвинцева О.П., Рула І.В, **Бойко Ю.В.** Трибологічні властивості ароматичних поліамідів / Міжнародна науково-технічна конференція “Перспективні полімерні матеріали та технології”, Львів: Видавництво Львівської політехніки, 24–26 вересня 2024 р.
24. Чигвинцева О.П., **Бойко Ю.В.** Дослідження властивостей фенілону C-2 / VII international Scientific and practical conference «Scientific practice: modern and classical research methods» February 14, 2025 in Boston, USA.
25. Olha Chyhvintseva, Nikita Derevenets, **Yulia Boiko** Organoplastics based on thermoplastic binders / VIII International scientific and practical conference «Education and science of today: intersectoral issues and development of sciences», Cambridge, United Kingdom, May 9, 2025.
26. Olha Chyhvintseva, **Yulia Boiko** Dispersed-filled polymer composite based on aromatic polyamide / Theoretical and practical aspects of modern scientific research: Collection of scientific papers «ΛΟΓΟΣ» with Proceedings of the V International Scientific and Practical Conference, Seoul, January 24, 2025, p.

ДОДАТОК Б

Акт впровадження у виробництво результатів дисертаційної роботи

Затверджую:

Директор ДП «Національ-Плюс»


 Карен ГАЛСТЯН

А К Т

Промислових випробовувань підшипників опорного колеса та підшипнику прикоатного катка на основі ароматичного поліаміду та гібридного органічно-неорганічного наповнювача, отриманих у роботі «Термостійкі композити на основі ароматичного поліаміду та гібридного органічно-неорганічного наповнювача для важконавантажених вузлів тертя технологічного обладнання».

В період з 2024 по 2025 р. аспіранткою кафедри інноваційної інженерії Українського державного університету науки і технологій ННІ «Український державний хіміко-технологічний університет» Юлією Бойко та її науковим керівником проф. Олегом Кабатом сумісно з представниками підприємства ДП «Національ-Плюс» були проведені промислові роботи випробовування підшипників опорного колеса та підшипнику прикоатного катка на основі ароматичного поліаміду та гібридного органічно-неорганічного наповнювача, отриманих у результаті виконання наукової роботи «Термостійкі композити на основі ароматичного поліаміду та гібридного органічно-неорганічного наповнювача для важконавантажених вузлів тертя технологічного обладнання» для модернізації підшипників опорного колеса та підшипнику прикоатного катка культиватора марки «Шилінг КЛД-2».

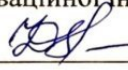
У вихідному вигляді підшипники виготовляються з різних видів підшипникових сталей. Такі підшипники вимагають додаткового змащування для зменшення тертя між кулями (або роликами) й доріжками кочення; для запобігання перегріву та для захисту металу від корозії та потрапляння пилу або вологи. Крім того, дані підшипники потребують регулярної частоті заміни (приблизно 1 раз на 2 роки), що призводить до припинення роботи культиватора.

Аспіранткою Юлією Бойко та професором Олегом Кабатом було запропоновано використання підшипників опорного колеса та підшипнику прикоатного катка на основі ароматичного поліаміду та гібридного органічно-неорганічного наповнювача, які мають більшу зносостійкість, ніж аналогічні матеріали і можуть працювати без постійного змащування; змащування проводиться консистентним мастилом при першому встановленні підшипникової втулки. Використання даних полімерних композиційних матеріалів підвищило надійність та довговічності цих підшипників у 1,7 разів у порівнянні із вихідними підшипниками ковзання.

Цей акт не є підставою для пред'явлення фінансових вимог.

Український державний
університет науки і технологій ННІ
«Український державний хіміко-
технологічний університет»

Розробник: аспірантка кафедри
інноваційної інженерії

 Юлія БОЙКО

Розробник: завідуючий кафедрою
інноваційної інженерії, професор

_____ Олег КАБАТ

Представники

ДП «Національ-Плюс»

 Євгеній ФІЛИП