

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 інженерії 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** обґрунтовано 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 обґрунтовано 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*-, *p*- феніленізопфталамід). В якості наповнювача було обрано волокнистий наповнювач арамідне волокно (полі *m*-, *p*- феніленізопфталамід) 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 $\nu_{(\text{OH})}$ 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 поліаміду 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 °С 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 виробі, 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.

.