

АНОТАЦІЯ

Пікула І.І. «Композити на основі фторполімерів ті діоксиду кремнію для 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.

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, отриманих за сучасним методом переробки у вироби, який дозволяє якісно розподілити наповнювач у об'ємі полімерної матриці і отримувати матеріали із достатньо високим рівнем фізико-механічних та теплофізичних властивостей для використання у вузлах тертя технологічного обладнання.

Актуальність роботи обумовлена нестачею матеріалів триботехнічного призначення, які працюючи у вузлах тертя технологічного обладнання здатні значно зменшити витрати енергії на подолання тертя із теперішніх 23% до мінімуму, що сприятиме значному зменшенню витрат енергетичних ресурсів (викопне паливо, електрична енергія тощо) необхідних для його роботи.

Об'єкт дослідження - експериментальні закономірності створення полімерних композитів на основі фторполімерів і силікагелю для вузлів тертя технологічного обладнання.

Предмет дослідження - фторполімери на основі політетрафторетилену, кополімеру тетрафторетилену з етиленом, полівініліденфториду 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 матеріалів триботехнічного призначення для вузлів тертя технологічного обладнання. Розглянуті найбільш розповсюджені основи (метали та їх сплави, неметали) для створення таких матеріалів та обґрунтовано доцільність використання фторполімерів і композитів на їх основі в якості найбільш перспективних матеріалів для вузлів тертя технологічного обладнання. Розглянуто основні види наповнювачів та модифікаторів, які використовуються для покращення рівня властивостей вихідних полімерів. Доведено, що матеріали на основі діоксиду кремнію є одними із найкращих наповнювачей полімерів, які, завдяки своїй розвиненій поверхні та активним силанольним групам на ній, здатні покращувати не тільки трибологічні властивості отриманих композитів при їх фрикційній взаємодії із сталлю, а і сприяти збільшенню їх фізико-механічних та теплофізичних властивостей. Проведено огляд основних способів переробки полімерів у вироби. Зокрема визначили, що вибрані фторполімери переробляються у вироби, як високопродуктивними методами (лиття під тиском, екструзія тощо), так і низькопродуктивними (спікання, пресування у формах із підігрівом) методами переробки у вироби. Зважаючи на це та специфіку роботи, яка пов'язана із матеріалами для вузлів тертя, які не є, у більшості випадків, продукцією масового виробництва, нами було обрано для застосування у роботі наступні методи переробки фторполімерів: спікання та пресування у формах із підігрівом.

У **другому розділі** було розглянуто інформацію щодо об'єктів та методів дослідження, які використовуються у роботі. В якості полімерних основ було обрано наступні фторполімери: політетрафторетилен, кополімер тетрафторетилену з етиленом та полівінілденфторид. В якості наповнювача було обрано діоксид кремнію силікагель. Приведено структурні формули цих матеріалів, їх основні 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** преведено результати експериментів щодо визначення найкращої методики переробки фторполімерів у вироби та оптимальних параметрів переробки. Описано операції, що виконуються на підготовчому, основному та заключному етапах переробки фторполімерів. Описані операції із підготовки вихідних компонентів полімерних композицій, а саме просіювання, синтез наповнювача їх суміщення та брикетування. Запропонована нова методика *in situ* суміщення вихідних компонентів полімерної композиції у процесі синтезу наповнювача силікагелю, яка дозволяє отримувати композити із 50-60% покращенням якості розподілення наповнювача у порівнянні із аналогами, отриманими за стандартним механічним методом суміщення. Що буде оказувати позитивний вплив на властивості розроблених композитів. Визначено, що оптимальний, з точки зору міцності брикету та енерговитрат на його отримання, тиск та час витримки під тиском при брикетування досліджуваних матеріалів на основі фторполімерів лежить в інтервалі 25-30 МПа та 60-90 секунд відповідно. Відповідно до рівня фізико-механічних властивостей розроблених композитів визначені їх оптимальні значення основних параметрів переробки на основному етапі переробки. Так переробку у вироби методом пресуванні у формах із підігрівом необхідно проводити для композитів на основі кополімеру тетрафторетилена з етиленом при темпеартурі 270°C та тиску 40 МПа, а для матеріалу на основі полівінілденфториду при 180°C та 40 МПа.

У **четвертому розділі** розглянуто вплив складів та методів переробки на властивості розроблених полімерних композитів на основі фторполімерів. Доведено, що введення силікагелю у склад фторполімерів дозволяє збільшити їх термо- та теплостійкість на 30-40 та 6-16°C в залежності від складу композитів та методу їх отримання. Що пов'язано із взаємодією полімерних молекул із наповнювачем силікагелем у результаті якого відбувається обмеження їх рухомості при термічній дії на композит. Визначено, що полімерні композити, отримані за допомогою *in situ* суміщення вихідних компонентів полімерних композицій мають на 10-15 та 1-6°C кращі показники значень температур початку активної деструкції та розм'якшення за Віка ніж ті, що отримані за стандартним (механічним) методом суміщення. Що

підтверджує припущення щодо впливу кращої якості розподілення силікагелю в об'ємі полімеру у композитів, отриманих за *in situ* суміщенням вихідних компонентів. Визначено, що введення силікагелю до фторполімерів дозволяє покращити їх фізико-механічні властивості. Так напруження при межі текучості та модуль пружності при стисканні та твердість збільшуються на 25-55% для композиту на основі політетрафторетилену, 25-30% - кополімеру поліетилену із тетрафторетилену та на 30-35% полівініліденфториду у порівнянні із вихідними полімерами. Що є свідченням фізико-хімічної дії наповнювача на полімерну матрицю за рахунок адгезійної взаємодії та виникнення водневих зв'язків. Встановлено, що композити на основі політетрафторетилену та полівініліденфториду, отримані за *in situ* методом суміщення їх вихідних компонентів мають на 10-20% кращий рівень фізико-механічних властивостей ніж аналоги, отримані за стандартним (механічним) методом. Що пояснюється кращою якістю розподілення силікагелю в об'ємі фторполімерів для композитів, отриманих за *in situ* методом.

У **п'ятому розділі** приведені результати трибологічних властивостей розроблених полімерних композитів. Визначено, що всі досліджені композити на основі фторполімерів, для запобігання передчасного виходу з ладу виробів із них, повинні проходити попереднє притирання впродовж 10 хвилин при навантаженні 0,75 МПа та швидкості ковзання 0,75 м/с. Встановлено, що температура на поверхні тертя композитів на основі фторполімерів має на 25-35% менші значення ніж аналогічний параметр при терті вихідних фторполімерів. При цьому найменщі її значення характерні для композитів на основі політетрафторетилену і лежать в інтервалі від 33-37°C. Визначено, що температура при терті композитів, що отримані за *in situ* суміщенням вихідних компонентів полімерних композицій має на 5-10°C менші значення ніж для аналогів, отриманих за стандартним методом суміщення.

Встановлено, що значення коефіцієнту тертя та інтенсивності лінійного зношування для розроблених композитів при їх фрикційній взаємодії із сталлю зменшуються на 45-50% та у 4-10 разів в залежності від використаної полімерної матриці у порівнянні із вихідними фторполімерами. Відповідно до мікрофотографій сталевих поверхонь тертя до та після фрикційної взаємодії із фторполімерами та

композитами на їх основі визначено, що відбувається зміна їх морфології в залежності від пари тертя полімер-сталь чи полімерний композит-сталь. Що є наслідком створенням на сталевій поверхні антифрикційного покриття (яке є результатом трибохімічних реакцій у зоні тертя), що складається із островків перенесення продуктів тертя по яких і здійснюється фрикційні взаємодія досліджених пар. Для підтвердження припущення щодо створення покриття на фрикційній поверхні були проведені дослідження її мікротвердості до та після тертя із фторполімерами та композитами на їх основі. Встановлено, що мікротвердість поверхонь після фрикційної взаємодії із композитами на 25% перевищує аналогічний показник для вихідної сталеві поверхні, що свідчить про наявність на поверхні ефекту орієнтації уздовж шляху тертя та підтверджує створення твердого покриття із продуктів зношування, яке сприяє покращенню антифрикційних властивостей пар тертя із розроблених полімерних композитів у порівнянні із аналогами з вихідними фторполімерами.

У **висновках** приведені основні результати досліджень, підтверджені 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 ущільнень з розроблених полімерних композиційних матеріалів на основі фторвмісних полімерів у вузол тертя та герметизації (манжетні ущільнення штоку) гідравлічного насоса моделі ДГ3739А3 на ТОВ ДНПРОПРЕС.

Ключові слова: фторполімери, політетрафторетилен, кополімер тетрафторетилену з етиленом, полівініліденфторид, силікагелю, полімерні композити, метод переробки у виробі, фізико-механчні та теплофізичні властивості, тертя, зношування .

ABSTRACT

Pikula I.I. "Composites Based on Fluoropolymers and Silicon Dioxide for Friction Units of Technological Equipment." Qualification Scientific Work (Manuscript Status). Dissertation submitted for the degree of Doctor of Philosophy in specialty 161 – Chemical Technologies and Engineering.

Scientific and Educational Institute "Ukrainian State University of Chemical Technology" of the Ukrainian State University of Science and Technology, Dnipro, 2025.

The dissertation was carried out at the Department of Innovation Engineering of the Scientific and Educational Institute "Ukrainian State University of Chemical Technology" of the Ukrainian State University of Science and Technology.

The dissertation addresses the problem of creating polymer composites obtained by modern processing methods, enabling a uniform distribution of filler within the polymer matrix. This leads to materials with sufficiently high physical-mechanical and thermophysical properties, suitable for use in friction units of technological equipment.

The relevance of the work is due to the shortage of tribotechnical materials capable of significantly reducing energy losses caused by friction in equipment units—from the current 23% to a minimum. This contributes to a substantial reduction in energy resource consumption (fossil fuels, electricity, etc.).

Object of research: experimental patterns in creating polymer composites based on fluoropolymers and silica gel for friction units of technological equipment.

Subject of research: fluoropolymers based on polytetrafluoroethylene, tetrafluoroethylene-ethylene copolymer, polyvinylidene fluoride, and silica gel, as well as methods for manufacturing products from these materials.

The introduction justifies the relevance of the research, outlines the aim, objectives, object and subject of the study, highlights scientific novelty and practical significance of the obtained results, and presents the connection with other scientific topics and the author's personal contribution.

Chapter One provides a literature review on tribotechnical materials for friction units of technological equipment. It discusses the most common bases (metals, alloys, non-

metals) and justifies the use of fluoropolymers and their composites as promising materials. It also analyzes fillers and modifiers that enhance polymer properties, highlighting silicon dioxide as one of the best due to its high surface area and active silanol groups. These improve not only tribological but also mechanical and thermophysical properties. The chapter also reviews polymer processing methods, noting that the selected fluoropolymers can be processed using both high-productivity (injection molding, extrusion) and low-productivity (sintering, compression molding with heating) methods. Given the specific application in friction units (typically not mass-produced), sintering and compression molding with heating were selected for this study.

Chapter Two presents materials and methods used in the research. The polymer bases selected were: polytetrafluoroethylene (PTFE), tetrafluoroethylene-ethylene copolymer, and polyvinylidene fluoride (PVDF). Silica gel was chosen as the filler. The structural formulas, key properties, grades, and manufacturers of these materials are provided. The chapter also describes all experimental methods used, citing standards and the equipment involved.

Chapter Three presents experimental results for determining the best processing technique and optimal processing parameters for the fluoropolymer-based composites. Preparation, main, and final stages of processing are described. The preparation includes sieving, filler synthesis, component mixing, and briquetting. A novel in situ method of mixing components during silica gel synthesis is proposed, yielding 50–60% better filler dispersion compared to conventional mechanical mixing—positively impacting composite properties. The optimal briquetting pressure and holding time for strength and energy efficiency were found to be 25–30 MPa and 60–90 seconds, respectively. Based on the mechanical properties of the composites, optimal parameters for the main processing stage were identified: for tetrafluoroethylene-ethylene copolymer composites—270°C and 40 MPa; for PVDF-based composites—180°C and 40 MPa.

Chapter Four explores the effects of composition and processing methods on the developed composites' properties. It was shown that adding silica gel improves thermal and heat resistance by 30–40°C and 6–16°C, respectively, depending on composition and method. This is attributed to polymer–filler interactions that limit molecular mobility under

heat. Composites made using in situ mixing show 10–15°C and 1–6°C higher onset decomposition and Vicat softening temperatures than those made by standard mixing. Silica gel also improves mechanical properties: yield stress, compression modulus, and hardness increase by 25–55% for PTFE-based composites, 25–30% for tetrafluoroethylene-ethylene copolymer, and 30–35% for PVDF composites. These enhancements indicate physicochemical interactions between the filler and matrix. In situ composites show 10–20% better mechanical properties due to more uniform silica gel distribution.

Chapter Five presents tribological testing results. It was determined that all developed composites require 10 minutes of pre-running-in under a load of 0.75 MPa and a sliding speed of 0.75 m/s. Friction surface temperatures were 25–35% lower than those of pure fluoropolymers, with the lowest values (33–37°C) observed in PTFE-based composites. In situ composites showed 5–10°C lower friction temperatures compared to standard-mixed ones.

Friction coefficients and wear rates were reduced by 45–50% and 4–10 times, respectively, compared to pure fluoropolymers. Microphotography of steel surfaces before and after friction testing revealed morphological changes, attributed to the formation of anti-friction tribochemical transfer films. Surface microhardness tests confirmed the presence of these films: post-friction surfaces showed a 25% increase in hardness, supporting the hypothesis of oriented hard tribofilms that improve frictional performance of the developed composites over base polymers.

Conclusions summarize the main results, confirm the achievement of the research objectives, and identify future research directions.

Appendix A contains a list of scientific publications by the author related to the dissertation.

Appendix B includes the industrial testing report of sealing elements made from the developed fluoropolymer composites in the friction and sealing units (rod seals) of the DG3739A3 hydraulic pump at LLC DNIPROPRESS.

Keywords: fluoropolymers, polytetrafluoroethylene, tetrafluoroethylene-ethylene copolymer, polyvinylidene fluoride, silica gel, polymer composites, processing method, mechanical and thermophysical properties, friction, wear.

