

ОЛЕКСАНДРЕНКО ВІКТОР

Хмельницький національний університет

<https://orcid.org/0000-0002-2404-2104>e-mail: [oleksandrenkovp@gmail.com](mailto:oleksandrenkovp@gmail.com)

СВІДЕРСЬКИЙ ВЛАДИСЛАВ.

Хмельницький національний університет

<https://orcid.org/0000-0003-4816-6977>e-mail: [svidersky.vladyslav@gmail.com](mailto:svidersky.vladyslav@gmail.com)

КИРИЧЕНКО ЛЮДМИЛА

Хмельницький національний університет

<https://orcid.org/0000-0001-6382-8911>e-mail: [kirichenko47@ukr.net](mailto:kirichenko47@ukr.net)

ДАНИЛЕНКО ІГОР

Донецький фізико-технічний інститут НАН України

<http://orcid.org/0000-0002-0016-1045>e-mail: [Danilenko.I@nas.gov.ua](mailto:Danilenko.I@nas.gov.ua)

ЄФІМЕНКО ВАЛЕРІЙ

Національний авіаційний університет

<https://orcid.org/0000-0002-4903-6174>e-mail: [e.valerij.ua@gmail.com](mailto:e.valerij.ua@gmail.com)

НЕЛЮБІН ЮРІЙ

Хмельницький національний університет

<https://orcid.org/0009-0004-2579-158X>e-mail: [yura.neliubin@gmail.com](mailto:yura.neliubin@gmail.com)

## ДОСЛІДЖЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ НАНОМОДИФІКОВАНИХ ПОКРИТТІВ НА ОСНОВІ ФТОРПОЛІМЕРУ Ф-30П

Проаналізовано шляхи підвищення фізико-механічних характеристик та зносостійкості фторопластових покриттів на металевих поверхнях. Досліджено вплив складу і температурно-часових умов формування багатошарових фторопластових покриттів на їх абразивостійкість, мікротвердість і корозійну тривкість. Описані режими технологічних операцій. Наведені властивості розроблених покриттів на основі фторполімеру Ф-30П. Фторопластові покриття сприяють відведенню теплоти через металеву поверхню, суттєво зменшують теплову напруженість вузла тертя і, крім того, забезпечують більш надійну роботу при низьких температурах. Плівка цього покриття, що утворюється на поверхні металу, ліквідує дефекти структури та збільшує ущільнення деталей, знижує вібрацію і рівень шуму пар тертя. Фторопластові покриття ефективні для захисту хімічного обладнання, що працює в агресивних середовищах. Розроблена технологія нанесення наномодифікованого фторопластового покриття електроосадженням на металеві поверхні. Дані рекомендації з використання результатів виконаних досліджень для отримання наномодифікованих фторопластових покриттів з високою адгезією до металевих поверхонь завдяки нанесенню ґрунтувального шару та високою зносостійкістю зовнішнього шару.

OLEKSANDRENKO VICTOR, SVIDERSKYI VLADYSLAV, KIRICHENKO LUDMILA

Khmelnitsky National University

DANILENKO IHOR

Donetsk physic technical institute of HAN of Ukraine

YEFYMENKO VALERIJ

National Aviation University

NELYUBIN YURII

Khmelnitsky National University

## RESEARCH of PROPERTIES of the NANOMODIFIED COVERAGES, ON BASIS OF THE FLUOROPLASTICS F-30 P

Ways to enhance the physical and mechanical properties and wear resistance of fluoroplastic coatings on metal surfaces were analyzed. The influence of composition and temperature-time conditions of forming multilayer fluoroplastic coatings on their abrasion resistance, microhardness, and corrosion resistance were studied. Technological operation modes were described, and the properties of developed coatings based on fluoropolymer F-30P were presented. The research on the wear resistance of developed fluoroplastic coatings has shown that the addition of 17 wt.% graphite C-1 and 1 wt.% aminoorganosilicon based on Aerosil, as well as 2 wt.% ZrO<sub>2</sub> + 3% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (500 °C) or 2 wt.% ZrO<sub>2</sub> + 3% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (700 °C) or 2 wt.% amorphous zirconium hydroxide doped with yttrium ions (the amount of yttrium in terms of oxides is 3 mol%) to the external layer of the three-layer fluoroplastic coating based on F-30 P results in an increase in the abrasion resistance of the coating by 1.38, 1.57, and 1.83 times, respectively. The lowest microhardness of the three-layer fluoroplastic coating, which includes the outer layer composed of F-30P fluoropolymer + 17 wt. % C-1 graphite + 1 wt. % aminoorgano silicon based on Aerosil + 2 wt. % amorphous zirconium hydroxide alloyed with yttrium ions (the amount of yttrium in terms of oxides is 3 mol %), compared to fluoroplastic coatings modified with nanopowders of zirconium oxides, can be explained by the amorphous structure of the nanomodifier. It has been established that the coating with the nanomodifier Zr(Y)O(OH): possessing the best corrosion resistance parameters. A technology has been developed for the pre-treatment and electrostatic application of a nanomodified fluoroplastic coating on a metal surface: it requires the mandatory drying of compressed air, the selection of an optimal distance between electrodes, and the first priming layer should be applied at an electrostatic field intensity of 50 kV, while the intensity should be increased to 70 kV for subsequent layers.

Key words: adhesion, fluoroplastic coatings, strength, composition, technological factors, metal surface, microhardness, and corrosion resistance were studied, anti-abrasion.

### Вступ

Відомо, що фторопластові покриття ефективні для захисту хімічного обладнання, що працює в агресивних середовищах. Вони унікальні за своїми властивостями, особливо за хімічною стійкістю. Покриття з фторопластів мають низький коефіцієнт тертя, стійкі до ударів, проте їм властива відносно низька механічна міцність, зносостійкість і теплопровідність, високий коефіцієнт термічного розширення [1].

Вважають, що введення наповнювачів до фторопласту, не змінюючи коефіцієнта тертя, істотно підвищує його зносостійкість (у сотні і навіть тисячі разів) та характеристики механічних властивостей [2]. Проте, на нашу думку, це твердження недостатньо коректне: підвищення зносостійкості і деяких параметрів характеристик механічних властивостей при введенні наповнювачів практично завжди супроводжується збільшенням коефіцієнта тертя та зниженням інших показників механічних властивостей (наприклад, міцності на розтяг), оскільки модифікатори, як правило, не мають комплексного характеру дії за різних аспектів міжмолекулярної взаємодії і формування оптимальної надмолекулярної структури. Порошкові наповнювачі зменшують міцність на розтяг на 0,5–0,7 МПа на кожний об'ємний відсоток наповнювача, ще більше падіння зазнає відносно видовження на розтяг [2]. Тому необхідно здійснювати дослідження, що спрямовані на компенсацію негативних дій введення наповнювачів на фторопластові матеріали, як шляхом застосування суміші функціональних компонентів різного механізму дії, так і шляхом введення багатофункціональних компонентів [1,2].

### Аналіз останніх досліджень

В наш час в промислових масштабах застосовують більше 200 видів модифікаторів для полімерів, які активно використовують в полімерному матеріалознавстві, і їх номенклатура рік від року розширюється. Вибір наповнювачів полімерних матеріалів залежить від призначення матеріалу, необхідності зміни певних фізико-механічних характеристик та типу полімерної матриці. В той же час, в якості наповнювачів для виробництва полімерних композиційних матеріалів (ПКМ) можна використовувати практично усі існуючі у природі матеріали (у тому числі полімерні) після надання їм певної форми і розмірів: у вигляді сфер, порошоків з частинками нерегулярної форми і різним фракційним складом, лусочок, стрічок, волокон, джгутів, тканин, паперу, матів, повсті і т.п., розподілених по-різному і в різних співвідношеннях з матрицею.

Головна умова вибору модифікатора полягає в тому, що він має бути ефективний з точки зору виконуваної ним функції, не змінювати (чи трохи змінювати) інші параметри службових характеристик, а його застосування – економічно вигідним. Відомо, що введення модифікатора дозволяє поліпшити одні характеристики композиту, але інші характеристики при цьому можуть погіршуватись, тому остаточний вибір модифікатора повинен визначатись усім комплексом його впливу на цей матеріал. Окрім цього, ефективність застосування того або іншого модифікатора залежить від способу його введення в полімерну матрицю.

Для модифікування фтормістких полімерів використовують дисперсні частки вуглецевих, скляних та полімерних волокон, порошки металів і їх оксидів, порошки природних мінералів шаруватої, каркасної та ланцюгової будови, сухі мастила (кокс, графіт, дисульфід молібдену та ін.) [3]. Різноманітність модифікаторів та велика їх номенклатура постійно розширюється.

Одним з перспективних методів структурної модифікації є введення в полімерну матрицю наповнювачів різного типу, особливо дисперсних і волокнистих, а останніми роками – ультрадисперсних і нанорозмірних (УДН) [4]. Нанорозмірні наповнювачі являють собою, як правило, ансамблі часток з розмірами до 100 нм. Композиційним матеріалам з компонентами в нанодисперсному стані характерні властивості, що істотно відрізняються від властивостей матеріалу з мікро- та макродисперсними частинками, перш за все завдяки високій поверхневій активності нанодисперсних наповнювачів.

Використання нанодисперсних матеріалів для модифікації фторполімерів забезпечує зміни на різних структурних рівнях в полімерній матриці та отримання композитних матеріалів з унікальними фізичними і триботехнічними властивостями.

Формування подібних властивостей пов'язане з розмірними ефектами наповнювачів, які проявляються у разі, якщо розмір частинок є порівняним з характерним кореляційним масштабом певного фізичного явища або характерною довжиною певного процесу перенесення.

Розвинена поверхня наночастинок обумовлює аномалії в поведінці електронів і елементарних збуджень та робить вплив на підсистеми в матеріалі (гратчасту і електронну).

Це призводить до змін фізичних властивостей наноматеріалів в порівнянні з властивостями тих, що відповідають макроскопічним системам. Зміни морфології надмолекулярної структури і властивостей полімеру при введенні структурноактивних наповнювачів залежать від природи наповнювача, форми і дисперсності частинок.

Останніми роками популярним стало використання в якості модифікаторів низькорозмірних часток природного, штучного або синтетичного походження: сіалонів, вуглецевих частинок детонаційного синтезу (УДА, УДАГ, УДАВ), цеолітів, глин. Дуже поширеним напрямом модифікування властивостей полімерів додаванням наночастинок є використання малих (допінгових) добавок фуллеренів, нанотрубок, нановолокон, неорганічних наночастинок і т. ін. [4,5].

Дослідження полімерних композитів, що містять вуглецеві нанотрубки, почалися порівняно недавно, у кінці 1990-х років після того, як ці унікальні матеріали стали доступні у відносно великих кількостях. Попри те, що публікацій в цьому напрямі менше, ніж досліджень з використання в композитах фуллеренів, у багатьох випадках отримані дуже цікаві результати. Одним з найважливіших ефектів, досягнутих при застосуванні

вуглецевих нанотрубок, є те, що навіть невеликі добавки нанотрубок (1–2 мас. % а іноді і на рівні 0,1–0,3 мас. %) збільшують модуль пружності і розривну міцність полімеру в кілька разів [3].

При цьому, одночасно різко збільшуються параметри теплопровідності та електропровідності матеріалів. Добавки нанотрубок дозволяють розширити діапазон робочих температур композитів на основі деяких полімерів завдяки збільшенню температури переходу в склоподібний стан.

Модифікуючий ефект наночастинок проявляється, як правило, при невеликому їх вмісті (близько 1–2 мас. %), при збільшенні кількості модифікатора, що вводиться, триботехнічні і міцнісні характеристики композиту помітно знижуються. Це явище пов'язують з утворенням агломератів наночастинок, внаслідок чого в наповнених системах виникають області з менш міцною структурою, в яких при навантаженні композиту інтенсифікуються деструкційні процеси [6].

За невеликого вмісту наночастинок спричиняють на полімерну матрицю структуруючу дію, сприяючи утворенню впорядкованої надмолекулярної структури [7]. Механізм такої дії зв'язують з комплексним впливом некомпенсованого заряду, що сформувався у частинок в результаті особливостей хімічної будови або спеціальної технологічної дії. Застосування наночастинок в якості модифікаторів матеріалів на основі фторопласту в наш час вивчено фрагментарно. Не так давно з'явилися публікації, присвячені дослідженню механізмів дії наномодифікаторів у фторополімерах [7,8].

Порівняна нерозвиненість теми використання наночастинок в триботехнічних композиційних матеріалах на основі фторополімерів пов'язана з технологічними складнощами формування таких композитів. В той же час, використання наномодифікаторів в полімерних композиційних матеріалах є перспективним. Як показано в роботі [9], процес зношування композитів є наномасштабним, усі процеси протікають в поверхневих шарах товщиною від 10 до 500 нм, а продукти зносу є частинками розміром від 50 до 100 нм.

Тому логічно припустити, що саме наномодифікатори, що мають, близькі розмірні параметри, робитимуть найбільший вплив на процеси тертя і зношування металополімерних трибосистем, хоча характер цієї дії стосовно конкретних видів полімерів ще потребує комплексного дослідження.

### **Постановка проблеми**

Широке використання фторопластових покриттів обумовлено перш за все значними перевагами фторопластових матеріалів у порівнянні з металами та іншими матеріалами.

Покриття з фторопластів мають низький коефіцієнт тертя, вони стійкі до абразивного зношування та ударів. Ці покриття сприяють відведенню теплоти через металеву поверхню, суттєво зменшують теплову напруженість вузла тертя та, крім того, забезпечують більш надійну роботу при низьких температурах. Плівка цього покриття, що утворюється на поверхні металу, ліквідує дефекти структури і збільшує ущільнення деталей, знижує вібрацію та рівень шуму пар тертя.

Фторопластові покриття ефективні для захисту хімічного обладнання, що працює в агресивних середовищах. Недоліком фторопластових покриттів є їх низька адгезійна міцність до металевої підложки і недостатньо висока зносостійкість зовнішнього шару. Тому дослідження спрямовані на подолання цих недоліків є достатньо актуальними.

### **Мета та завдання**

Метою роботи є: дослідження абразивостійкості, мікротвердості та корозійної тривкості, а також відпрацювання технології нанесення електроосадженням фторопластового покриття на основі фторополімеру Ф-30П на металеву поверхню.

Для досягнення поставленої мети вирішувались наступні задачі:

- дослідити абразивостійкість, корозійну тривкість і мікротвердість наномодифікованих фторопластових покриттів на основі фторополімеру Ф-30 П;
- розробити технологію електростатичного нанесення фторополімерного покриття на металеву поверхню.

### **Виклад основного матеріалу**

Матеріали та методика дослідження. Для досліджень використовували фторопластові покриття на основі сополімеру трифторхлоретилену з етиленом: фторопласту-30 марки П з наповненням промоторами адгезії і наномодифікаторами.

Як наповнювач композицій для фторопластового покриття використовували колоїдно-графітовий препарат С-1 (ТУ 113–08–48–63–90) (ТОВ Укрспецмасла) і високодисперсний аміноорганокремнезем на основі аеросилу. Як функціональна добавка використовували нанопорошки оксиду цирконію:  $ZrO_2 + 3\% Y_2O_3$  (500 °С),  $ZrO_2 + 3\% Y_2O_3$  (700 °С) і гідроксиду цирконію, легованого іонами ітрію (кількість ітрію в перерахунку на оксиди складає 3 моль %):  $Zr(Y)O(OH)_2$ . Нанопорошки аналізувались методами рентгенівської дифракції (РСА) на рентгенівському дифрактометрі Dron-3 в Cu-K $\alpha$  випромінюванні для визначення розмірів кристалітів та кількісного фазового аналізу. Розміри частинок порошоків оцінювали за допомогою трансмісійної електронної мікроскопії (ТЕМ) (JEM 200, Jeol, Japan). За даними РСА та ТЕМ розміри частинок були  $18 \pm 2$  нм.

Матеріал металевої поверхні – лист сталевий холоднокатаний ст. 08кп. Для приготування композиції використовували дробарку-млинок МРП-1 з подовими ножами та частотою обертання 7000 об/хв.

Технологічний процес нанесення фторополімерного покриття на металеву поверхню складається з наступних стадій: а) підготовка поверхні: знежирення, видалення забруднень і окисів, а також перетворення (конверсія) поверхні для підвищення адгезії та захисту від корозії (фосфатування); б) нанесення шару порошкового покриття на поверхню; в) формування плівки покриття: оплавлення, затвердіння, охолодження.

Для видалення окисних плівок використано абразивне очищення з допомогою пікоструменевої обробки металевій поверхні на пікоструменевої установці марки 620-1109. Абразивне очищення здійснюється за допомогою часток піску, що подаються на поверхню з великою швидкістю в струмені стислого повітря. Частки абразиву, ударяючись об поверхню, відколюють від неї невеликі шматочки металу разом з окисними плівками та іншими забрудненнями. При цьому забезпечується висока якість очищення практично від усіх забруднень. Абразивне очищення забезпечує рівномірну шорсткість, що сприяє підвищенню адгезії покриття.

Після обробки поверхні частками піску її обдували очищеним повітрям. Для поліпшення захисних властивостей і подовження терміну служби, особливо при експлуатації в атмосферних умовах, поверхню перед нанесенням фторопластового покриття фосфатували. Фосфатування – отримання на металевій поверхні плівки з важко розчинних фосфорнокислих солей. Фосфатні плівки збільшують адгезію покриття та перешкоджають поширенню підплівкової корозії.

Нанесення фторопластових покриттів здійснювали шляхом електростатичного напилення. Метод нанесення тонкошарових полімерних покриттів в електростатичному полі полягає в осадженні заряджених частинок полімеру на поверхні деталі, що має протилежний заряд. Схема процесу зарядження і осадження частинок полімеру на виріб в полі коронного розряду наведена у роботі [10].

Фторопласт-30П та наповнювачі перед нанесенням покриття висушувались. Фторопласт-30П, графіт С-1, аміноорганокремнезем на основі аеросилу, нанопорошки оксиду і гідроксиду цирконію перемішували у високооборотному змішувачі МРП-1 при чергуванні пусків і зупинок таким чином, щоб температура суміші не перевищувала 40 °С. Час змішування складає 1–2 хвилини в залежності від маси композиції.

Після цього виконували фракціонування порошку з метою отримання композиції з розмірами частинок 40–80 мкм і піддавали її термообробці протягом однієї години при температурі 150 °С. Нанесення фторопластових покриттів здійснювали за допомогою установки "Optima-01С" (м. Запоріжжя, Україна, «Елем»).

Нанесення покриття на металеву поверхню здійснювали способом електростатичного напилення порошку. Перший шар наносили при напруженості електричного поля 50 кВ, а наступні шари при напруженості 60–70 кВ. Після цього металеву пластину з нанесеним покриттям витримували при температурі 228–235 °С протягом двох годин та охолоджували до кімнатної температури зі швидкістю 30–40 °С за годину [11].

Методика дослідження композиційних матеріалів для покриттів містила визначення товщини покриттів, випробування на стирання, дослідження мікротвердості та корозійної тривкості.

Товщину покриттів визначали за допомогою приладу NOVOTEST ТП-2020. Товщиномір відповідає ДСТУ ISO 2808, ДСТУ 4219, ISO 2808, ГОСТ 31993. До складу приладу входить блок обробки інформації і перетворювач Ф-0,5. Перетворювач Ф-0,5 призначений для вимірювання товщини діелектричних і електропровідних неферомагнітних, а також гальванічних покриттів на електропровідних феромагнітних основах. При використанні індукційного перетворювача типу Ф за командою від контролера формується імпульс струму у первинній обмотці вимірювального перетворювача. При цьому, на вторинній обмотці наводиться електрорушійна сила (ЕРС). Наведена ЕРС, що є функцією товщини поступає на контролер і перетворюється у величину товщини. Товщина покриття відображається на дисплеї.

Дослідження на стирання фторопластових покриттів виконували за допомогою приладу для випробування матеріалів на стійкість до стирання ДИТ-М (рис. 1).

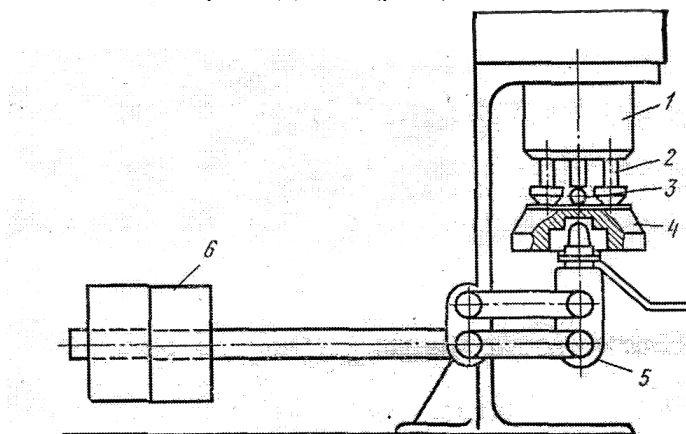


Рис. 1. Схема приладу ДИТ-М для випробування тканин на стійкість до стирання: 1 – стираюча голівка; 2 – бігунки; 3 – кулька закріплена на стержні; 4 – затискне кільце; 5 – важільно-навантажувальний пристрій; 6 – вантаж

Прилад містить стираючу голівку 1 і змінні затискні кільця 4. На стираючій голівці 1 закріплені бігунки 2 з грибками, що обертаються відносно своєї осі і одночасно з бігунками. В результаті цього бігунки в площині дотику зразка з абразивом здійснюють планетарний рух.

Методика випробування матеріалів на стійкість до стирання з допомогою приладу ДИТ-М була модернізована. Зразок закріплювали в затискному кільці на спеціально виготовленій підставці стороною з покриттям доверху. Автоматичний пристрій для зупинки приладу за умови повного зносу по товщині покриття було вимкнено оскільки шупи шкрябають покриття і вони були зняті.

Фіксування досліджуваного зразка з покриттям у затискному кільці досягалося завдяки кульці, що закріплена на стержні. Затискне кільце зі зразком притискувалось до бігунків за допомогою важільно-навантажувального пристрою 5. Вантаж, що знаходиться на важелі важільно-навантажувальної системи встановлювали на відмітці 3 кг (1 кг/см<sup>2</sup>).

Випробування на стирання фторопластових покриттів виконували за швидкості стираючих головок 300 хв<sup>-1</sup> (5,0 с<sup>-1</sup>). В якості абразиву використовували сіро шинельне сукно артикул 6405 (ГОСТ 6621-72). Розмір круга абразиву діаметром 25 мм. Зміну абразиву виконували після дослідження кожного зразка покриття. Якщо зразок має високу стійкість до стирання, то зміну абразиву виконують після кожних 5 тисяч циклів. Установку досліджуваного зразка з покриттям виконували за опущеного конусу, що розташований під затискним кільцем 4. Після цього обережно піднімали зразок з затискним кільцем до контакту з абразивом і вмикали прилад (покази лічильника встановлювали на нульову позначку). Через кожних 1 тисячу циклів установку зупиняли та вимірювали товщину покриття. Дослідження припиняли за суттєвого зносу фторопластового покриття, коли товщина зношеного шару складала більше половини всієї товщини покриття.

Результатом випробування фторопластового покриття за стійкістю до стирання є відношення середньої товщини зношеного шару покриття до числа циклів дослідження. Паралельно вимірювали ваговий знос покриття як відношення ваги зношеного шару до площі його поверхні через кожну тисячу циклів дослідження.

Дослідження мікротвердості фторопластових покриттів виконували з допомогою приладу ПМТ-3.

Вимірювання мікротвердості ( $H_V$ ) здійснювали через втиснення чотиригранної алмазної піраміди з кутом при вершині 136°, під навантаженням 10 г.

При виборі місця для відбитка на поверхні досліджуваного зразка керувались наступними правилами:

- відстань від центру відбитка до краю зразка чи між центрами сусідніх відбитків повинна бути не менше  $2d$  ( $d$  – розмір діагоналі відбитка);
- товщина досліджуваного зразка повинна бути не менше  $1.5d$ .

Вибрану ділянку розташовували в середині поля зору мікроскопа – точно у вершині кута нерухомої сітки. Потім встановлювали вантажі, повертали за допомогою ручки столик на 180° (від одного упору до іншого) для підведення обраної ділянки зразка під алмазну піраміду. Після цього повільним (протягом 10–15 с) поворотом ручки приблизно на 180° опускали шток з алмазною пірамідою так, щоб алмаз торкнувся зразка. У цьому положенні витримували зразок під навантаженням 10–15 с, після чого, повертаючи ручку у вихідне положення, піднімали шток з алмазом. Потім повертали столик на 180° і повертали зразок у вихідне положення під об'єктив мікроскопа для вимірювання діагоналі відбитка.

Число мікротвердості в МПа визначали за формулою:

$$H_V = \frac{1854 \cdot P}{d^2} \cdot 9.81, \quad (1)$$

де  $P$  – навантаження в г;  $d$  – розмір діагоналі відбитка в мкм,  $d^2/1854$  – площа бокової поверхні отриманого пірамідального відбитка в мкм<sup>2</sup>.

Корозійну тривкість захисних покриттів визначали шляхом занурення зразків у 3% розчин NaCl при 18±2°C і 5% розчин HCl при 18±2 °C. Тривалість витримки зразків розміром 60x10 мм в агресивному середовищі становила 720 годин за температури 18±2 °C. Зразки з покриттям перед дослідженням і після витримки в агресивному середовищі зважували на аналітичних вагах марки ВЛР-200 з точністю до ± 0,001 г.

При зменшенні маси зразків розрахунок коефіцієнта корозії виконували за формулою:

$$X = \frac{(a - \epsilon)}{a} \cdot 100\%, \quad (2)$$

де  $X$  – коефіцієнт корозії, %;  $a$  – маса зразків до випробувань, г;  $\epsilon$  – маса зразків після випробувань, г.

#### Результати вирішення основних завдань проблеми і їх обговорення

Дослідження абразивостійкості фторопластових покриттів виконували з допомогою приладу для випробування матеріалів на стійкість до стирання ДИТ-М для тришарових покриттів фторполімеру Ф-30П, у яких ґрунтувальний шар містив фторполімер Ф-30П – 72 мас. %, графіт С-1 – 25 мас. %, аміноорганокремнезем на основі аеросилу – 3 мас. %.

Склад проміжного фторполімерного шару відрізняється від ґрунтувального дещо меншою кількістю промоторів адгезії, яких повинно бути достатньо для зчеплення з ґрунтувальним шаром. Крім того, до складу проміжного шару доцільно вводити наповнювачі з високою тепло- та електропровідністю. Це особливо важливо при електростатичному нанесенні фторполімерних покриттів. Склад проміжного фторполімерного шару: фторполімер Ф-30П – 79 мас. %, графіт С-1 – 20 мас. %, аміноорганокремнезем на основі аеросилу – 1 мас. %.

Оплавлення ґрунтувального і проміжного шарів на основі фторполімеру Ф-30П виконували за температури 245–250 °C протягом однієї години.

Оскільки основне завдання нанесення зовнішнього шару фторопластового покриття на основі Ф-30П – підвищення зносостійкості, то до його складу було введено 1–3 мас. % ZrO<sub>2</sub> + 3% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (500 °C) або 1–3 мас. % ZrO<sub>2</sub> + 3% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (700 °C) або 1–3 мас. % аморфного гідроксиду цирконію, легованого іонами ітрію (кількість ітрію в перерахунку на оксиди складає 3 моль %): Zr(Y)O(OH)<sub>2</sub> і 17 мас. % графіту С-1, а також 1 мас. %

аміноорганокремнезему на основі аеросилу. Масовий вміст графіту С-1 у зовнішньому шарі в порівнянні з проміжним був зменшений від 20 % до 17 % для забезпечення достатньої адгезійної міцності, теплопровідності та електропровідності покриття.

Оплавлення зовнішнього шару тришарового покриття на основі фторполімеру Ф-30П виконували при температурі 228–235 °С протягом двох годин та охолоджували до кімнатної температури зі швидкістю 30–40 °С за годину.

Результати досліджень на стирання наномодифікованих фторполімерних покриттів, представлені на рисунках 2 і 3.

Встановлено, що при введенні до складу зовнішнього шару тришарового фторопластового покриття на основі Ф-30 П 17 мас. % графіту С-1 + 1 мас. % аміноорганокремнезему на основі аеросилу і + 2 мас. %  $ZrO_2$  + 3 %  $Y_2O_3$  (500 °С) або 2 мас. %  $ZrO_2$  + 3 %  $Y_2O_3$  (700 °С) або 2 мас. % аморфного гідроксиду цирконію, легованого іонами ітрію (кількість ітрію в перерахунку на оксиди складає 3 моль %):  $Zr(Y)O(OH)_2$  абразивостійкість покриття зростає відповідно у 1,38, 1,57 і 1,83 рази (рис. 2).

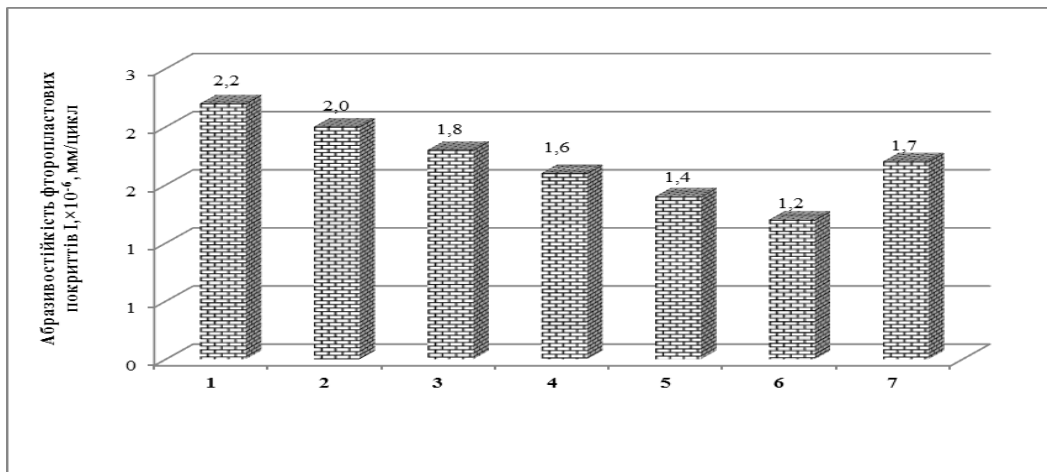


Рис. 2. Гістограма абразивостійкості тришарових фторопластових покриттів на основі Ф-30 П: 1 – Фторполімер Ф-30П; 2 – Фторполімер Ф-30П + 17 мас. % графіту С-1; 3 – Фторполімер Ф-30П + 17 мас. % графіту С-1 + 1 мас. % аміноорганокремнезему на основі аеросилу + 1 мас. %  $ZrO_2$  + 3 %  $Y_2O_3$  (500 °С); 4 – Фторполімер Ф-30П + 17 мас. % графіту С-1 + 1 мас. % аміноорганокремнезему на основі аеросилу + 2 мас. %  $ZrO_2$  + 3 %  $Y_2O_3$  (500 °С); 5 – Фторполімер Ф-30П + 17 мас. % графіту С-1 + 1 мас. % аміноорганокремнезему на основі аеросилу + 2 мас. %  $ZrO_2$  + 3 %  $Y_2O_3$  (700 °С); 6 – Фторполімер Ф-30П + 17 мас. % графіту С-1 + 1 мас. % аміноорганокремнезему на основі аеросилу + 2 мас. % аморфного гідроксиду цирконію, легованого іонами ітрію (кількість ітрію в перерахунку на оксиди складає 3 моль %):  $Zr(Y)O(OH)_2$ ; 7 – Фторполімер Ф-30П + 17 мас. % графіту С-1 + 1 мас. % аміноорганокремнезему на основі аеросилу + 3 мас. %  $ZrO_2$  + 3 %  $Y_2O_3$  (500 °С)

Найбільша абразивостійкість фторопластового покриття на основі Ф-30 П, до складу зовнішнього шару тришарового фторопластового покриття якого входять 17 мас. % графіту С-1, 1 мас. % аміноорганокремнезему на основі аеросилу і 2 мас. % аморфного гідроксиду цирконію, легованого іонами ітрію (кількість ітрію в перерахунку на оксиди складає 3 моль %) –  $Zr(Y)O(OH)_2$ , підтверджена і при визначенні вагового зносу досліджених покриттів (рис. 3).

Однією з гіпотез позитивного впливу наномодифікаторів на основні характеристики полімерних зв'язуючих є інтенсифікація процесів структуроутворення в матриці під дією активної фази наночастинок.

Вірогідним механізмом впливу наномодифікаторів на зміну надмолекулярної структури полімеру є формування в ньому перехідних шарів, що активно впливають на кристалізацію полімеру в об'ємі матеріалу [8].

Встановлено, що в зоні малого наповнення УДН (до 2 мас. %) спостерігається підвищення пружно-пластичних характеристик композиційних матеріалів в порівнянні з чистим політерафторетиленом [3].

Це можна пояснити ефектом міжструктурного наповнення, коли частинки УДН розташовуються на межі надмолекулярних утворень у місцях дефектів, впливаючи на гнучкість молекул і збільшуючи в цілому еластичність матеріалів.

Механізмом модифікуючої дії наномодифікаторів на структуру фторполімеру Ф-30 П є збільшення густини структурних елементів в результаті формування міжфазних шарів з певним розташуванням на межі розділу полімер – наповнювач. За малих вмістів наповнювача (1–3 мас. %) швидкість кристалізації зростає, а при збільшенні концентрації наповнювача більше 3 мас. % – зменшується в результаті координації частинок одна з одною, збільшення їх розмірів та зниження структурної активності [10].

За вмісту наповнювача від 1 до 3 мас. % відбуваються такі структурні зміни в фторопластовій композиції: утворюються сфероліти спочатку неоднорідні за своїми геометричними параметрами, далі однорідність їх зростає, спостерігається збільшення густини упакування, частинки наповнювача розташовуються в міжелементних об'ємах матриці, координаційно зв'язуються один з одним з утворенням каркасної структури. Зносостійкість матеріалу при цьому зростає, а фізико-механічні характеристики дещо підвищуються або залишаються на рівні вихідного матеріалу. Збільшення вмісту наповнювача від 1 до 3 мас. % в складі фторопластової композиції супроводжується інтенсифікацією в поверхневих шарах деструктивних і структуруючих процесів. В них наповнювач виступає агентом зшивання фрагментів триборозкладу

макромолекул. Це і пояснює механізм підвищення зносостійкості композиційних фторопластових матеріалів. Окрім цього, частинки наповнювача приймають участь у формуванні зносостійкого шару композиту з підвищеним опором до контактних деформацій, спостерігається підвищення адгезії плівки переносу до контртіла за рахунок координаційної активності наночастинок [10].

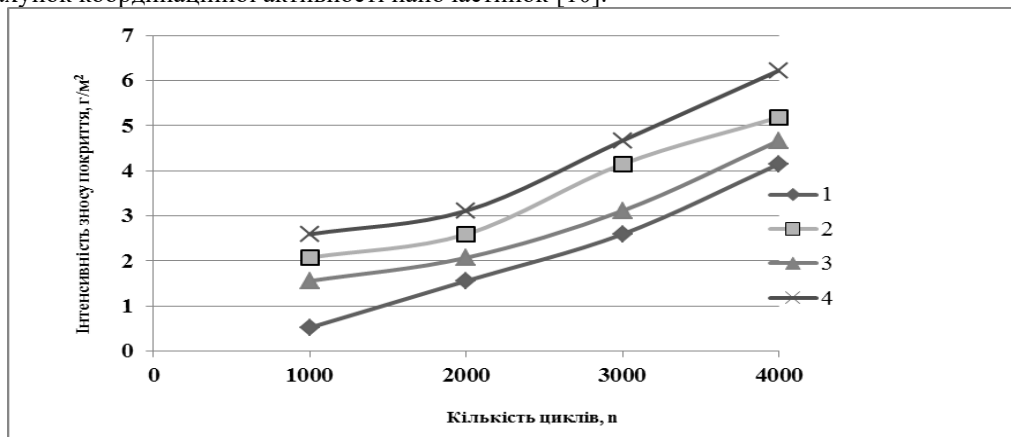


Рис. 3. Інтенсивність зносу фторполімерного покриття, г/м<sup>2</sup> в залежності від кількості циклів дослідження, n :  
 1 – Фторполімер Ф-30П + 17 мас. % графіту С-1 + 1 мас. % аміноорганокремнезему на основі аеросилу + 2 мас. % аморфного гідроксиду цирконію, легованого іонами ітрію (кількість ітрію в перерахунку на оксиди складає 3 моль %): Zr(Y)O(OH)<sub>2</sub>; 2 – Фторполімер Ф-30П + 17 мас. % графіту С-1 + 1 мас. % аміноорганокремнезему на основі аеросилу + 2 мас. % ZrO<sub>2</sub> + 3% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (700 °С); 3 – Фторполімер Ф-30П + 17 мас. % графіту С-1 + 1 мас. % аміноорганокремнезему на основі аеросилу + 3 мас. % аморфного гідроксиду цирконію, легованого іонами ітрію (кількість ітрію в перерахунку на оксиди складає 3 моль %): Zr(Y)O(OH)<sub>2</sub>; 4 – Фторполімер Ф-30П + 17 мас. % графіту С-1 + 1 мас. % аміноорганокремнезему на основі аеросилу + 3 мас. % ZrO<sub>2</sub> + 3% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (700 °С)

Результати дослідження мікротвердості наномодифікованих фторопластових покриттів з допомогою приладу ПМТ-3 представлені на рис. 4.

Встановлено, що мікротвердість збільшилась для тришарового фторопластового покриття до складу зовнішнього шару якого входять : а) 17 мас. % графіту С-1 + 1 мас. % аміноорганокремнезему на основі аеросилу + 2 мас. % ZrO<sub>2</sub> + 3% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (700 °С) у 1,63 рази, б) 17 мас. % графіту С-1 + 1 мас. % аміноорганокремнезему на основі аеросилу + 2 мас. % ZrO<sub>2</sub> + 3% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (500 °С) у 1,40 рази, в порівнянні з фторопластовим покриттям Ф-30 П до складу зовнішнього шару якого входять 17 мас. % графіту С-1 + 1 мас. % аміноорганокремнезему на основі аеросилу + 2 мас. % аморфного гідроксиду цирконію, легованого іонами ітрію (кількість ітрію в перерахунку на оксиди складає 3 моль %): Zr(Y)O(OH)<sub>2</sub> (рис. 4).

При збільшенні кількості наномодифікаторів в зовнішніх шарах фторопластових покриттів з 2 мас. % до 3 мас. % мікротвердість зменшується.

Найменшу мікротвердість тришарового фторопластового покриття до складу зовнішнього шару якого входять фторполімер Ф-30П + 17 мас. % графіту С-1 + 1 мас. % аміноорганокремнезему на основі аеросилу + 2 мас. % аморфного гідроксиду цирконію, легованого іонами ітрію (кількість ітрію в перерахунку на оксиди складає 3 моль %): Zr(Y)O(OH)<sub>2</sub> в порівнянні з фторопластовими покриттями модифікованим нанопорошками оксидів цирконію можна пояснити аморфною структурою наномодифікатора.

Товщина полімерного шару залежить від часу електроосадження, опору полімерних частинок і напруженості електростатичного поля. Для кожного матеріалу при певній напруженості електричного поля існує гранична товщина шару частинок, що осідають. Це пояснюється накопиченням полімерним шаром заряду, що компенсує зовнішнє поле. Чим вище напруженість електростатичного поля, тим більший заряд набувають частинки і тим швидше утворюється шар, що перешкоджає подальшому осаду. З ростом напруженості поля підвищується густина шару та адгезія. Збільшенню густини шару сприяє зниження питомого опору матеріалу та зменшення розмірів частинок полімеру.

Найважливішими характеристиками електронного стану з'єднань наномодифікаторів по відношенню до фторполімерів при формуванні композиційних матеріалів є потенціали іонізації, спорідненість до електрону і електровід'ємність (ЕО). Відомо [8], що специфіка електронного стану УДН визначається аномаліями кристалічної ґратки, що ініціює усупільнення електронної системи всіма елементами з'єднання і делокалізацію електронної густини. В подібному стані УДН характеризуються як «резервуари» електронної густини і активні електронодонори. Свій вклад в міграцію електронів, очевидно, вносять поляризаційні ефекти іонів, що входять до складу УДН.

Зменшення ЕО і потенціалів іонізації структуроутворюючих катіонів сприяє посиленню делокалізації електронів в системі та підвищенню електронодонорних властивостей УДН. В макромолекулі ПТФЕ зв'язок С-Ф поляризований, в результаті цього на атомі вуглецю виникає частковий позитивний заряд, і вуглець може виступати в якості центру для нуклеофільної атаки сильних електронодонорів. Згідно сучасним уявленням донорно-акцепторна взаємодія активних центрів компонентів композиту в більшості випадків є домінуючою в процесах адсорбції і адгезії [8]. Взаємодія ПТФЕ з УДН може відбуватись за механізмом представленим на рис. 5.

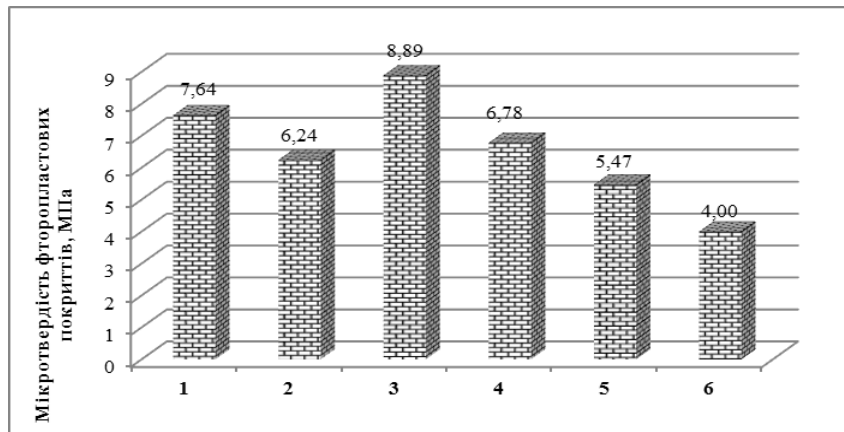


Рис. 4. Гістограма мікротвердості тришарових фторопластових покриттів на основі Ф-30П : 1 – Фторполімер Ф-30П + 17 мас. % графіту С-1 + 1 мас. % аміноорганокремнезему на основі аеросилу + 2 мас. %  $ZrO_2 + 3\% Y_2O_3$  (500 °C); 2 – Фторполімер Ф-30П + 17 мас. % графіту С-1 + 1 мас. % аміноорганокремнезему на основі аеросилу + 3 мас. %  $ZrO_2 + 3\% Y_2O_3$  (500 °C); 3 – Фторполімер Ф-30П + 17 мас. % графіту С-1 + 1 мас. % аміноорганокремнезему на основі аеросилу + 2 мас. %  $ZrO_2 + 3\% Y_2O_3$  (700 °C); 4 – Фторполімер Ф-30П + 17 мас. % графіту С-1 + 1 мас. % аміноорганокремнезему на основі аеросилу + 3 мас. %  $ZrO_2 + 3\% Y_2O_3$  (700 °C); 5 – Фторполімер Ф-30П + 17 мас. % графіту С-1 + 1 мас. % аміноорганокремнезему на основі аеросилу + 2 мас. % аморфного гідроксиду цирконію, легованого іонами ітрію (кількість ітрію в перерахунку на оксиди складає 3 моль %);  $Zr(Y)O(OH)_2$ ; 6 – Фторполімер Ф-30П + 17 мас. % графіту С-1 + 1 мас. % аміноорганокремнезему на основі аеросилу + 3 мас. % аморфного гідроксиду цирконію, легованого іонами ітрію (кількість ітрію в перерахунку на оксиди складає 3 моль %):  $Zr(Y)O(OH)_2$ .

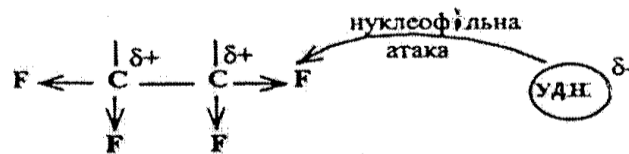


Рис. 5. Донорно-акцепторний механізм взаємодії в матеріалах ПТФЕ–УДН

Таким чином, міжмолекулярна взаємодія в матеріалах ПТФЕ–УДН, що реалізується за донорно-акцепторним механізмом, приводить до формування адгезійного контакту полімер – наповнювач за рахунок молекулярних сил і збільшує інтенсивність адгезії в граничних зонах. Тобто, можна припустити, що першим фактором, що сприяє підсиленню активності УДН по відношенню до полімерної матриці є електронний стан структуроутворюючих атомів, що характеризується ЕО і потенціалом іонізації.

Другим фактором, що підсилює електронно-донорні властивості УДН є структура кристалічної ґратки. Відомо, що для нанорозмірних частинок твердих тіл характерна дефектність кристалічної ґратки, пов'язана з спотвореннями валентних кутів і зв'язків, яка приводить до коливальних збуджень атомів, електронним збудженням та іонізації [9]. Електронне збудження, як правило, супроводжується переходом у квазіекзистантні стани, з якими пов'язана висока рухомість та делокалізація електронів.

Таким чином, показано існування кореляції між електронними властивостями, структурою кристалічної ґратки УДН з їх електронодонорною активністю по відношенню до полімерної матриці. Для композиційних матеріалів, модифікованих УДН, що характеризуються як найбільш сильні електронодонори, встановлено максимальне підвищення зносостійкості, а це може свідчити про підвищення адгезійної міцності в міжфазних шарах.

Встановлено, що у відповідності з запропонованим механізмом структуроутворення збільшення опору зношуванню і термомеханічних характеристик фторполімерних покриттів обумовлено додатковим структуруючим впливом УДН та його здатністю до покращення термодинамічної сумісності дисперсних частинок і матричного полімеру.

Результати випробувань дослідження корозії фторполімерного покриття на основі фторопласта Ф-30П представлені в таблиці 1. До складу зовнішнього шару покриття входили фторполімер Ф-30П, 17 мас. % графіту С-1 та 1 мас. % аміноорганокремнезему на основі аеросилу з різними наномодифікаторами.

Зовсім незначна втрата маси зразків при зануренні в розчин 3% NaCl свідчить про те, що покриття якісні та корозійно стійкі і володіють міцним зв'язком з металевою основою та відмінною адгезією. Слід відмітити, що фторопластова основа покриття сама собою є досить корозійностійка не тільки при кімнатній температурі, але і при підвищених температурах за рахунок великого коефіцієнта лінійного температурного розширення.

Дослідження зразків в розчині 5% HCl проводили при кімнатній температурі  $18 \pm 2$  °C на протязі 720 годин.

В результаті тривалих «жорстких» умов отримали значні втрати маси зразків (табл. 1). Найвищу корозійну стійкість в розчині 5 % HCl проявили зразки металу з нанесеним покриттям, яке містить 2 мас. %  $Zr(Y)O(OH)_2$ , найнижчу – з покриттям що містить 2 мас. %  $ZrO_2 + 3\% Y_2O_3$  (500 °C). В композиції з 3 мас. %  $ZrO_2 + 3Y_2O_3$  700 °C покриття відшарувалось, в композиції з 2 мас. %  $ZrO_2 + 3Y_2O_3$  500 °C частково місцями



відшарувалось покриття, а в композиції 2 мас. % аморфного гідроксиду цирконію, легованого іонами ітрію (кількість ітрію в перерахунку на оксиди складає 3 моль %):  $Zr(Y)O(OH)_2$  покриття повністю збереглося. У всіх трьох випадках пройшла хімічна реакція з металевою основою і  $HCl$ . В аморфних структурах  $ZrO_2 + 3Y_2O_3$  500 °C і  $Zr(Y)O(OH)_2$  через наявність гідроксильних груп відбулась їх хімічна взаємодія з металевою основою, збільшилась міцність зв'язку і адгезія в зразках, а також збереглась цілісність покриття.

Таблиця 1

**Визначення впливу на корозію металу фторопластового одностороннього покриття на основі Ф-30П з різними наномодифікаторами у 3% розчині  $NaCl$  за  $18 \pm 2$  °C і у 5% розчині  $HCl$  за  $18 \pm 2$  °C**

Склад і найменування наномодифікатора	Маса зразка до випробувань, г	Маса зразка після випробувань, г	Коефіцієнт корозії, %
3% розчин $NaCl$ при $18 \pm 2$ °C			
2 мас. % $ZrO_2 + 3\%$ $Y_2O_3$ (700 °C);	8,300	8,292	0,0963
2 мас. % $ZrO_2 + 3\%$ $Y_2O_3$ (500 °C);	8,505	8,497	0,0941
3 мас. % $Zr(Y)O(OH)_2$ ;	9,676	9,671	0,0517
5% розчин $HCl$ при $18 \pm 2$ °C			
3 мас. % $ZrO_2 + 3\%$ $Y_2O_3$ (700 °C);	10,230	5,264	48.54
2 мас. % $ZrO_2 + 3\%$ $Y_2O_3$ (500 °C);	5,340	2,284	57.23
2 мас. % $Zr(Y)O(OH)_2$ ;	9,007	5,863	34.91

Із досліджених зразків найкращими параметрами як за корозійною тривкістю так і зносостійкістю володіє покриття з наномодифікатором  $Zr(Y)O(OH)_2$  за рахунок аморфної структури.

До недоліків електростатичного нанесення фторопластових покриттів необхідно віднести те, що при значному підвищенні напруженості поля спостерігається зниження товщини полімерного шару. Це викликано виникненням явища зворотного коронування або процесами розрядки для матеріалів з високою електропровідністю. Також суттєвий вплив має вологість навколишнього повітря. Так, збільшення відносної вологості повітря на 15 % приводить до зменшення кількості матеріалу, що осідає більш ніж в 2 рази.

Тому повітря, що використовується для розпилення полімерних порошоків, повинно задовольняти наступним вимогам: вміст мастила – не більше за  $0,01$   $mg/m^3$ ; вміст вологи – не більше за  $1,3$   $g/m^3$ ; точка роси – не вище за  $7$  °C; вміст пилу не більше за  $1$   $mg/m^3$ . Підготовка здійснювалась пропусканням стислого повітря через маслоуловлювачі та установку осушування стислого повітря ОСВ-30.

Встановлено, що ефективність осадження дисперсних матеріалів залежить від ємності системи електрод, що заряджається – виріб і може регулюватись в широких межах. Так, при одній і тій же напруженості електростатичного поля максимально можлива кількість осаджуваного матеріалу залежить від відстані між електродами. Причому зі зменшенням відстані для забезпечення постійності напруженості на заряджаючий електрод подається суттєво менший потенціал. Перший ґрунтувальний шар наносили при напруженості електростатичного поля в  $50$  кВ, а для наступних шарів напруженість збільшували до  $70$  кВ.

Запропоновані фторполімерні покриття дають можливість продовжити термін експлуатації технологічного обладнання, замінити нержавіючу сталь і кольорові метали на вуглецеву сталь, вартість якої значно менша. При цьому підвищується якість продукції, рентабельність виробництва і збільшується термін використання технологічного інвентарю та оснащення.

### Висновки

1. Розроблено механізм впливу добавок: введення наномодифікаторів оксидів цирконію сприяє інтенсивному структуруванню полімерної матриці, оскільки наночастинки можуть створювати ансамблі за типом кластерів. В результаті створюється армована полімерна система, що відрізняється підвищеними міцнісними і триботехнічними характеристиками.

2. Дослідження на стійкість до стирання розроблених фторопластових покриттів показали, що при введенні до складу зовнішнього шару тришарового фторопластового покриття на основі Ф-30 П 17 мас. % графіту С-1 + 1 мас. % аміноорганокремнезему на основі аеросилу і + 2 мас. %  $ZrO_2 + 3\%$   $Y_2O_3$  (500 °C) або 2 мас. %  $ZrO_2 + 3\%$   $Y_2O_3$  (700 °C) або 2 мас. % аморфного гідроксиду цирконію, легованого іонами ітрію (кількість ітрію в перерахунку на оксиди складає 3 моль %):  $Zr(Y)O(OH)_2$  абразивостійкість покриття зростає відповідно у 1,38, 1,57 і 1,83 разів.

3. Дослідження мікротвердості тришарових фторопластових покриттів показали, що мікротвердість збільшилась для тришарового фторопластового покриття до складу зовнішнього шару якого входять : а) 17 мас. % графіту С-1 + 1 мас. % аміноорганокремнезему на основі аеросилу + 2 мас. %  $ZrO_2 + 3\%$   $Y_2O_3$  (700 °C) у 1,63 рази, б) 17 мас. % графіту С-1 + 1 мас. % аміноорганокремнезему на основі аеросилу + 2 мас. %  $ZrO_2 + 3\%$   $Y_2O_3$  (500 °C) у 1,40 рази, в порівнянні з фторопластовим покриттям Ф-30 П до складу зовнішнього шару якого входять 17 мас. % графіту С-1 + 1 мас. % аміноорганокремнезему на основі аеросилу + 2 мас. % аморфного гідроксиду цирконію, легованого іонами ітрію (кількість ітрію в перерахунку на оксиди складає 3 моль %):  $Zr(Y)O(OH)_2$ . Найменшу мікротвердість тришарового фторопластового покриття до складу зовнішнього шару

якого входять фторполімер Ф-30П + 17 мас. % графіту С-1 + 1 мас. % аміноорганокремнезему на основі аеросилу + 2 мас. % аморфного гідроксиду цирконію, легованого іонами ітрію (кількість ітрію в перерахунку на оксиди складає 3 моль %):  $Zr(Y)O(OH)_2$  в порівнянні з фторопластовими покриттями модифікованим нанопорошками оксидів цирконію можна пояснити аморфною структурою наномодифікатора.

4. Встановлено, що найкращими параметрами за корозійною тривкістю володіє покриття з наномодифікатором  $Zr(Y)O(OH)_2$ .

5. Розроблена технологія попередньої підготовки і електростатичного нанесення наномодифікованого фторопластового покриття на металеву поверхню: обов'язкове осушування стислого повітря, вибір оптимальної відстані між електродами, перший ґрунтувальний шар необхідно наносити при напруженості електростатичного поля в 50 кВ, а для наступних шарів напруженість збільшувати до 70 кВ.

### Література

1. Sina Ebnesajjad. Fluoroplastics Volume 1: Non-Melt Processible Fluoropolymers / Sina Ebnesajjad. –The Definitive User's Guide and Data Book. – Second Edition . – 2015. – 698 p.
2. Sina Ebnesajjad. Fluoroplastics Volume 2: Melt Processible Fluoropolymers / Sina Ebnesajjad.– The Definitive User's Guide and Data Book.– Second Edition . – 2016. – 745 p.
3. Структурированные нанообъекты политетрафторэтиленовых композитов / А. Ф. Будник, П. В. Руденко, К. В. Берладир, [та ін.] // Журнал нано- та електронної фізики. – 2015. – Т. 7, № 2. – С. 02022-1 – 02022-9.
4. Ткач О. П. Наноматеріали і нанотехнології в приладобуванні: навчальний посібник / О. П. Ткач. – Суми: Сумський державний університет. – 2014. – 126 с.
5. Пат. № 81966 Україна, МПК (2006) : С01G 25/00, С04В 35/48, F26В 3/32, F26В 5/04. Процес одержання порошків оксидів / Т. Є. Константинова, М. П. Пилипенко, В. І. Алексеєнко, І. А. Даніленко; заявник і патентовласник Донецький фізико-технічний інститут ім. О.О. Галкіна НАН України. – № 200601880; заявл. 21.02.2006, опубл. 25.02.2008, Бюл. № 10. – 24 с.
6. Наукові основи розробки полімерних композиційних матеріалів триботехнічного призначення на основі політетрафторетилену : монографія / Х. В. Берладир, О. А. Будник, К. О. Дядюра та ін. ; за заг. ред. К. О. Дядюри. – Суми : Сумський державний університет, 2017. – 176 с.
7. Polymers containing fullerene or carbon nanotube structures / C. Wang [a.o.] // Prog. Polym. Sci. – 2004. – V. 29. – P. 1079–1141.
8. Coleman, J. N. Small but strong: A review of the mechanical properties of carbon nanotube-polymer composites / J. N. Coleman [a.o.] // Carbon. – 2006. – V. 44. – № 9. – P. 1624–1652.
9. Dong, J. H. A study of the anti-wear and friction reducing properties of the lubricant additive, nanometer zinc borate / J. H. Dong, Z. S. Hu // Tribol. Intern. – 1998. – V. 31. – № 5. – P. 203–213.
10. Dykha A., Svidersky V., Danilenko I., Bilichenko V., Kukurudzyak Yu., Kirichenko L. et. al. (2020). Design and study of nanomodified composite fluoropolymer materials for tribotechnical purposes / Eastern-European Journal of Enterprise Technologies, 5(12-107), pp. 38-48, doi: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2020.205779>
11. Вплив складу і технологічних факторів на адгезійну міцність фторопластових покриттів до металевих поверхонь / В. П. Олександренко, В. П. Свідерський, Л. М. Кириченко, В. В. Єфіменко. // Вісник ХНУ : Технічні науки . – 2021. – № 5. – С. 45-51, DOI 10.31891/2307-5732-2021-301-5-45-51, ISSN 2307-5732

### References

1. Sina Ebnesajjad. Fluoroplastics Volume 1: Non-Melt Processible Fluoropolymers / Sina Ebnesajjad. –The Definitive User's Guide and Data Book. – Second Edition . – 2015. – 698 p.
2. Sina Ebnesajjad. Fluoroplastics Volume 2: Melt Processible Fluoropolymers / Sina Ebnesajjad.– The Definitive User's Guide and Data Book.– Second Edition . – 2016. – 745 p.
3. Структурированные нанообъекты политетрафторэтиленовых композитов / А. Ф. Будник, П. В. Руденко, К. В. Берладир, [та ін.] // Zhurnal nano- ta elektronnoyi fiziki. – 2015. – Т. 7, № 2. – P. 02022-1 – 02022-9.
4. Tkach O. P. Nanomaterialy i nanotekhnologii v pryladobuvanni: navchalnyi posibnyk / O. P. Tkach. – Sumy: Sumskiy derzhavnyi universytet. – 2014. – 126 p.
5. Pat. № 81966 Ukraina, MPK (2006) : S01G 25/00, C04B 35/48, F26B 3/32, F26B 5/04. Protses oderzhannia poroshkiv oksydiv / T. Ye. Konstantinova, M. P. Pylypenko, V. I. Aliksieienko, I. A. Danilenko; zaiavnyk i patentovlasnyk Donetskyi fizyko-tekhnichnyi instytut im. O.O. Halkina NAN Ukrainy. – № 200601880; zaiavl. 21.02.2006, opubl. 25.02.2008, Biul. № 10. – 24 p.
6. Naukovi osnovy rozrobky polimemykh kompozytsiinykh materialiv trybotekhnichnoho pryznachennia na osnovi politetraforetylenу : monohrafiia / Kh. V. Berladir, O. A. Budnyk, K. O. Diadiura ta in. ; za zah. red. K. O. Diadiury. – Sumy : Sumskiy derzhavnyi universytet, 2017. – 176 p.
7. Polymers containing fullerene or carbon nanotube structures / C. Wang [a.o.] // Prog. Polym. Sci. – 2004. – V. 29. – P. 1079–1141.
8. Coleman, J. N. Small but strong: A review of the mechanical properties of carbon nanotube-polymer composites / J. N. Coleman [a.o.] // Carbon. – 2006. – V. 44. – № 9. – P. 1624–1652.
9. Dong, J. H. A study of the anti-wear and friction reducing properties of the lubricant additive, nanometer zinc borate / J. H. Dong, Z. S. Hu // Tribol. Intern. – 1998. – V. 31. – № 5. – P. 203–213.
10. Dykha A., Svidersky V., Danilenko I., Bilichenko V., Kukurudzyak Yu., Kirichenko L. et. al. (2020). Design and study of nanomodified composite fluoropolymer materials for tribotechnical purposes / Eastern-European Journal of Enterprise Technologies, 5(12-107), pp. 38-48, doi: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2020.205779> Yan Y. Preparation and mechanical properties of PTFE/nano-EG composites reinforced with nanoparticles / Y. Yan, Z. Jia, Y. Yang // Procedia Environmental Sciences. – 2011. – V. 10. – P. 929-935.
11. Vplyv skladu i tekhnolohichnykh faktoriv na adheziinu mitsnist ftoroplastovykh pokryttiv do metalevykh poverkhon / V. P. Oleksandrenko, V. P. Sviderskyi, L. M. Kyrychenko, V. V. Yefimenko. // Visnyk KhNU : Tekhnichni nauky . – 2021. – № 5. – S. 45-51, DOI 10.31891/2307-5732-2021-301-5-45-51, ISSN 2307-5732