

На правах рукописи

Ткаченко Элла Владимировна

СОЗДАНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ КОМПОЗИТОВ
НА ОСНОВЕ ПОЛИАМИДОВ: АЛИФАТИЧЕСКОГО – ПА-6
И АРОМАТИЧЕСКОГО – ФЕНИЛОНА С-1

05.17.06 – Технология и переработка
полимеров и композитов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

ВОРОНЕЖ – 2015

Работа выполнена в Севастопольском национальном университете ядерной энергии и промышленности на кафедре химии и материаловедения

Научный руководитель: Буря Александр Иванович – кандидат технических наук, профессор Днепродзержинского государственного технического университета, Заслуженный изобретатель Украины

Официальные оппоненты:

Глазков Сергей Сергеевич – доктор технических наук, профессор (ФГБОУ ВПО «Воронежский государственного архитектурно-строительного университета»)

Власова Лариса Анатольевна – кандидат технических наук, доцент (ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный университет инженерных технологий»)

Ведущая организация: ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный университет»

Защита диссертации состоится «14» мая 2015 г. в 13 часов 30 минут на заседании диссертационного совета Д.212.035.05 при ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный университет инженерных технологий» по адресу: 394036, Воронеж, пр. Революции, 19, конференц-зал.

С диссертацией и авторефератом можно ознакомиться в научной библиотеке ФГБОУ ВПО «ВГУИТ» и в сети Интернет Минобрнауки РФ <http://vak.ed.gov.ru> и ФГБОУ ВПО «ВГУИТ» <http://www.vsuet.ru>

Автореферат разослан « » 2015 г.

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

В.А. Седых

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Стремительное развитие промышленности и повышение ее конкурентоспособности требует создания новых материалов, в том числе, полимерных композитов. В последнее время растет интерес к созданию армированных пластиков на основе термопластичных матриц, еще в 1985 г. директор фирмы «Дюпон де Немур» М. Бокоман считал, что армированные термопласты станут доминирующими материалами. Экономически целесообразно создавать композиционные материалы на основе таких полимеров, которые характеризуются наличием мощностей по их производству, например, алифатические полиамиды (ПА).

Алифатические ПА, с успехом используют для замены цветных металлов и сплавов. Они отличаются прочностью, имеют низкий коэффициент трения в паре с любыми металлами, износ пар трения при использовании деталей с ПА снижается в 1,5-2 раза, при этом снижается трудоемкость их изготовления и стоимость в сравнении с изделиями из стали и бронзы. Для работы в экстремальных условиях (при больших нагрузках, в широком температурном интервале, в условиях интенсивного трения) целесообразнее применять изделия из ароматических ПА – фенилонов, которые негорючи и химически стойки к действию топливных масел, работоспособны при 153-553 К.

Существенно улучшают эксплуатационные характеристики и расширяют возможности применения полиамидов дисперсные и волокнистые наполнители (Нп). Использование традиционных наполнителей таких как: графит, дисульфид молибдена, фторопласт обеспечивают улучшение некоторых характеристик полимерных материалов, в частности триботехнических, но снижают прочность КМ, что значительно сужает область применения изделий. Устранить эти недостатки можно, используя волокнистые Нп. В качестве волокнистых Нп полиамидов используют стеклянные (СВ), углеродные (УВ), базальтовые (БВ) и органические (ОВ) волокна. Органические волокна по сравнению с другими отличаются хорошим смачиванием полимерами, высокой прочностью связи с матрицей, меньшей склонностью к измельчению, высокими значениями удельной прочности и жесткости.

Цель работы: создание композиционных материалов на основе фенилона С-1 и ПА-6 и оптимизация их состава для использования в подвижных соединениях сельскохозяйственных машин, металлургического оборудования и троллейбусного автотранспорта.

Для достижения поставленной цели решались следующие научные и практические **задачи:**

- исследование влияния температуры, содержания и длины полиимидного волокна на процесс формования композитов;
- определение характера взаимодействия между полиимидным армирующим волокном ариимид-Т и полиамидными матрицами (фенилон С-1 и ПА-6), и определение их влияния на структуру композиционных материалов;

- оптимизация состава композитов на основе изучения влияния содержания полиимидного волокна на теплофизические, физико-химические, физико-механические, трибологические свойства композитов на основе фенилона С-1 и ПА-6;

- проведение стендовых и производственных испытаний узлов трения машин и механизмов, укомплектованных деталями разработанных композитов.

- разработка рекомендаций по внедрению созданных композитов в сельскохозяйственном машиностроении, металлургической промышленности и троллейбусном транспорте.

Научная новизна:

Изучены физико-химические характеристики структуры армированных волокнами органопластов.

Исследовано влияние содержания и длины полиимидного наполнителя ариимид-Т на теплофизические, физико-механические и трибологические свойства композитов на основе фенилона С-1 и ПА-6.

Изучены физико-химические особенности структуры композиций на основе фенилонов, наполненных полиимидными волокнами.

Определены закономерности протекания процессов физико-химического взаимодействия на границе раздела фаз полимер - волокнистый наполнитель и их влияние на структуру композитов.

Созданы полимерные композиты на основе алифатического и ароматического полиамидов, армированные полиимидными волокнами.

Практическая значимость. Созданы и разработаны основы создания и направленного регулирования свойств композитов фенилона С-1 и ПА-6, которые имеют значительно улучшенные теплофизические, физико-механические и триботехнические технические свойства.

Установлены режимы эксплуатации деталей подвижных соединений из полимерных материалов и определены наиболее целесообразные области их использования.

Результатами производственных испытаний в ОАО «Мариупольский опытно - экспериментальный завод», коммунальном предприятии «Днепропетровский электротранспорт» и фермерском хозяйстве «Костенко» была подтверждена целесообразность и эффективность применения композитов на основе ПА-6 и фенилона С-1, в качестве конструкционных материалов деталей подвижных соединений. Установлено, что замена серийных деталей экспериментальными, из композиционных материалов, обеспечивает повышение их долговечности не менее чем в 2 раза.

На защиту выносятся:

1. Создание композитов на основе полиамидов: алифатического ПА-6 и ароматического фенилона С-1, наполненных полиимидными волокнами ариимид-Т.

2. Условия переработки композитов, установленные методом планирования многофакторного эксперимента и подтвержденные экспериментально.

3. Физико-химические особенности структуры армированных композитов, определенные методами электронной и оптической микроскопии, ИК-спектроскопией.

4. Результаты исследований теплофизических, физико-механических и триботехнических характеристик композитов в зависимости от массового содержания наполнителя.

Апробация работы. Основные положения работы и ее отдельные результаты докладывались и обсуждались на: XVII, XIX международных научно-технических конференциях «Машиностроение и техносфера XXI века» (Украина, г. Севастополь, 2010, 2012 гг.); Международном научно - практическом симпозиуме "Славянтрибо-7а. Трибология и технология" (Россия, г. Санкт-Петербург, 2006 г.), XIII Украинской конференции по высокомолекулярным соединениям «ВМС-2013» (Киев, 2013 г.), Международной научно-технической конференции "Полимерные композиты и трибология" (Поликомтриб) (Беларусь, г. Гомель, 2011, 2013 гг.), VI Международной научно - практической конференции «Новые полимерные композиционные материалы» (Россия, Нальчик, 2010 г.), 10 международной конференции «Research and development in mechanical industry» (RaDMI 2010), (Serbia, Donji Milanovac, 2010 г.).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 19 работ, в том числе 7 статей в журналах, рекомендованных ВАК Украины и России, получено 3 патента Украины.

Достоверность. Обработку экспериментальных данных проводили с помощью программ Microsoft Office Excel, SigmaPlote, OriginLab, что позволило достичь воспроизводимости и согласованности данных.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, общих выводов, списка литературы и приложений. Материалы работы изложены на 137 страницах машинописного текста, включает 47 рисунков, 30 таблиц, список литературы из 218 наименований и приложений. Общий объем диссертации - 160 страниц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обоснована актуальность и научная новизна диссертационной работы, сформулирована ее цель и практическая значимость.

В первой главе представлены данные, посвященные обзору научно-технической и патентной литературы и обоснованию главных направлений исследований. Проведен анализ влияния различных наполнителей на свойства композитов на основе алифатического и ароматического полиамидов, приведены области их применения. На основании проведенного анализа, сделан вывод о возможности использования органических волокон в качестве наполнителей полиамидов.

Во второй главе приведены данные об объектах и методах исследований.

Исходя из поставленных задач исследований, в качестве связующих, были выбраны плавкий ПА-6 и термостойкий - фенилон С-1, выпускаемые промышленностью и широко применяющиеся в различных отраслях народного хозяйства. Фенилон С-1 (ТУ 6-05-101-71) - продукт поликонденсации смеси м-

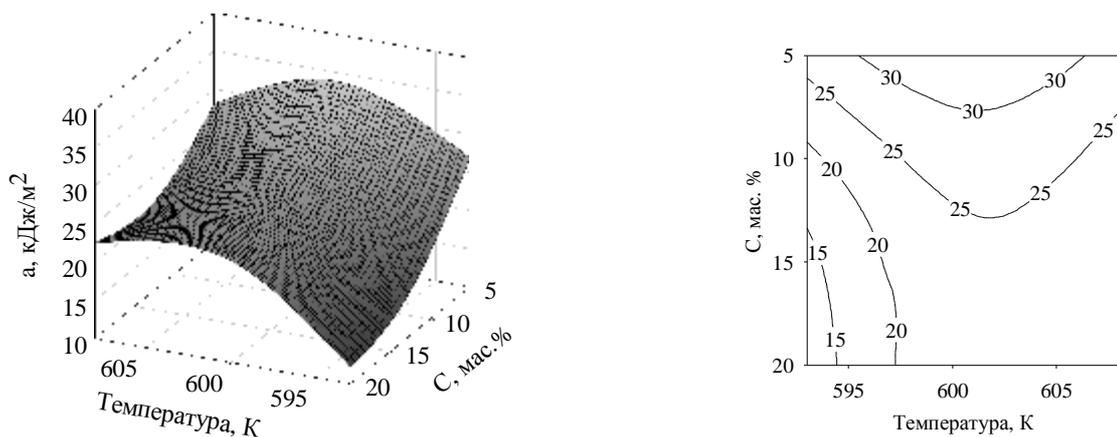
и п-фенилендиамин и дихлорангидрида изофталевой кислоты. Полиамид-6 (ОСТ 6-06-С9-76) относится к классу алифатических полиамидов и представляет собой линейный гетероцепной полимер.

В качестве наполнителя использовали полиимидное волокно марки аримид-Т (производитель ООО «Лирсот», Мытищи, Россия) в количестве 5, 10, 15, 20 мас.% фенилона С-1 и 15, 30, 45 мас.% ПА-6. Выбор наполнителя определялся как его прочностными характеристиками (разрывная прочность до 0,5 Н/текс) так и предполагаемым сродством к полиамидам.

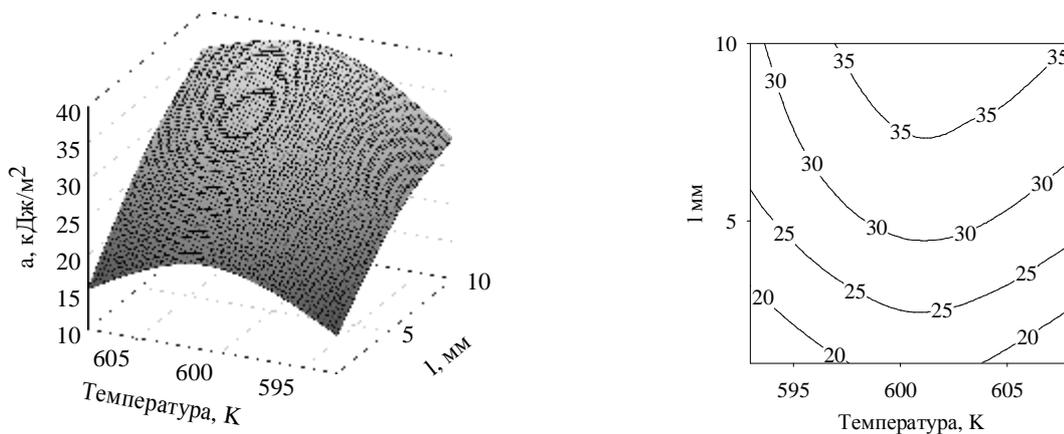
Приготовление композиций осуществляли методом сухого смешивания во вращающемся электромагнитном поле. Применение данного метода позволяет получить полимерные композиционные материалы с высокой степенью однородности, упрощает технологию изготовления изделий. Формование осуществляли методом компрессионного прессования с помощью гидравлического пресса ПСУ-50 при температуре 501 К и давлении 45 МПа для композитов на основе ПА-6; при температуре 598-603 К и давлении 55 МПа для композитов на основе фенилона С-1.

Равномерность распределения волокна в полимерной матрице изучали с помощью фотомикроскопа "Неофот-30", поверхность хрупкого излома - электронного микроскопа «УЭМВ-100К». ИК-спектральный анализ выполняли на спектрофотометре ИКС-29. Термостойкость изучали на дериватографе (Q-1500Д системы Ф.Паулик, Й.Паулик и Л.Ердей). Удельную теплоемкость (C_p) и коэффициент теплопроводности (λ) исследовали на измерителях ИТ-С-400 (ГОСТ 23630.1-79) и ИТ- λ -400 (ГОСТ 23630.2-79). Коэффициент температурного линейного расширения (КТЛР) определяли методом линейной дилатометрии на приборе ДКВ-5АМ согласно ГОСТ 15173-70. Относительную вязкость (η) определяли вискозиметрическим методом с помощью стеклянного вискозиметра ВПЖ-2; ударную вязкость (a) методом Шарпи согласно ГОСТ 4647-80 на маятниковом копре КМ-0,4; твердость по Роквеллу (HR_B) - в соответствии с ГОСТ 24622-81 на твердомере ТР 5006; микротвердость (H_{μ}) - методом Виккерса на приборе ПМТ-3 (ГОСТ 9450-76). Определение разрушающего напряжения, предела текучести и относительной деформации при сжатии проводили согласно ГОСТ 4651-78 на машинах ФР-100 и ИМ 4Р. Изучение трения и износа материалов при смазке проводили на машине 2070 СМТ-1, без смазки - на дисковой. Испытание на абразивный износ проводили на машине СМЦ-2 по ГОСТ 23.208-79.

При поиске оптимальных режимов переработки композитов, методом математического планирования, исследовано влияние температуры, содержания (рис.1а) и длины (рис.1б) волокна аримид-Т на ударную вязкость, как наиболее чувствительный показатель к изменению температуры.



а



б

Рис. 1. Влияние температуры прессования, массового содержания (а) и длины (б) волокна на величину ударной вязкости композитов на основе фенилона С-1

Определено, что оптимальные температура прессования, содержание и длина органического волокна для композитов на основе фенилона С-1 составляют: 598 - 603 К; 10-15 мас.% и 3-5 мм соответственно.

В третьей главе приведены результаты исследований физико-химических, теплофизических, физико-механических и трибологических свойств исходных полиамидов (фенилона С-1, ПА-6) и композитов на их основе.

Физико-химические свойства. Изучение структуры композитов показало, что использование метода сухого смешивания компонентов ферромагнитными частицами во вращающемся электромагнитном поле обеспечивает равномерное распределение химических волокон в полимерной матрице с преимущественной ориентацией перпендикулярно направлению прессования (рис. 2).

Методом электронной микроскопии определено наличие фибриллярной структуры композитов, обеспечивающей возрастание прочностных свойств, в отличие от фенилона С-1, обладающего глобулярной структурой.

Интерпретация ИК - спектров исходных полиамидов (ПА-6 и фенилона С-1) и композитов на их основе, содержащих ариimid-Т, позволила сделать вывод об образовании межмолекулярных водородных связей за счет взаимодействия амидных групп волокна и связующих, а также химических - за счет

взаимодействия недозациклизованных амидных групп волокна и амидных, концевых amino- и карбоксильных групп связующих.

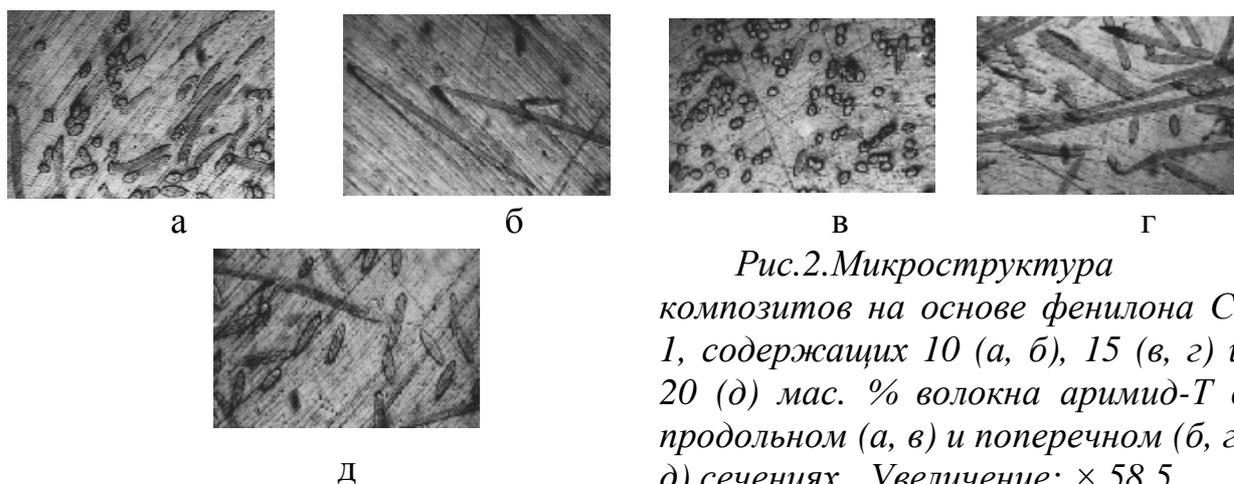


Рис.2. Микроструктура композитов на основе фенилона С-1, содержащих 10 (а, б), 15 (в, г) и 20 (д) мас. % волокна арамида-Т в продольном (а, в) и поперечном (б, г, д) сечениях. Увеличение: $\times 58,5$.

Анализ термомеханических кривых показал, что температура размягчения органопластиков выше, чем у исходного фенилона С-1 и достигает максимального значения 588 К (выше на 50 градусов) у ОП, содержащего 15 мас.% волокна. Содержание волокна выше указанного предела приводит к уменьшению подвижности макромолекул в граничном слое композита, образуя на границе раздела дефекты, являющиеся центром разрушения адгезионных взаимодействий.

Изучено влияние соляной кислоты на химическую стойкость фенилона С-1 и композитов на его основе. Определено, что увеличение температуры соляной кислоты от 293 до 373 К вызывает значительно меньшее набухание у армированного фенилона. Известно, что микрополости в аморфных областях имеют больший размер, чем в упорядоченных. По-видимому, упорядочение полимерной матрицы, происходящее при введении арамида-Т, сопровождается уменьшением размера микрополости в структуре полимерного связующего, приводящее к уменьшению, по сравнению с аморфными, в структурированных зонах, концентрации кислоты, что и обеспечивает увеличение их химической стойкости. Найдено, что химстойкость ОП (15 мас.% арамида-Т) возрастает примерно на 35% в 10% HCl, в интервале температур кислоты от 293 до 373 К, связанное с ростом упорядоченности структуры композитов.

Термофизические свойства. Анализ термогравиметрических кривых показал, что введение волокна арамид-Т приводит к повышению термоокислительной устойчивости ОП, за счет уменьшения подвижности молекулярных цепей полимера при его армировании. Так, для композитов на основе фенилона С-1, наполненного 5 - 20 мас.% волокна термостойкость увеличивается на 12-47 градусов, а для композитов на основе ПА-6, содержащих 15-30 мас.% - увеличивается на 5-10 градусов.

Расчет аддитивных значений 5% потери массы (T_5) для композитов на основе фенилона С-1 показал, что они на 10-10,2 % ниже, чем экспериментальные, что дало основание предположить об образовании

химических сшивок между полимерным связующим и армирующим волокном. Наиболее интенсивно термостойкость возрастает при содержании волокна 15 мас. %, после чего этот рост замедляется. Последнее объясняется тем, что при содержании волокна более 15 мас. % процесс распушивания, за счет высокой вязкости фенолона, превалирует над упорядочением макромолекул связующего в граничных слоях.

В результате расчетов получены значения температуры плавления ($T_{пл}$) и энтальпии плавления ($DH_{плав.}$) ПА-6 и ОП на его основе. Незначительное различие $T_{пл.}$ и $DH_{плав.}$ композитов по сравнению с исходным ПА-6 свидетельствуют о высокой термодинамической совместимости компонентов разработанной композиции.

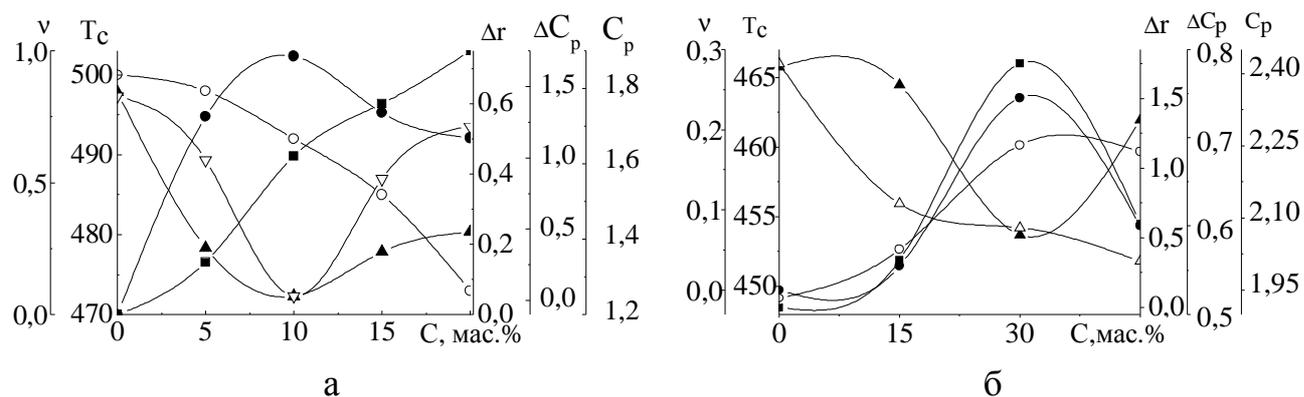
Показано, что использование интегральных кинетических уравнений различных механизмов гетерогенных процессов по методу Коатса-Редферна позволило определить возможный механизм, а также произвести расчет кинетических параметров процесса термодеструкции фенолона С-1, ПА-6 и ОП на их основе. Установлено, что высокие значения коэффициента корреляции при минимальном значении функции (S) получены по кинетическим уравнениям $k\tau = 2[1 - (1 - \alpha)^{1/2}]$ для ПА-6, описывающим реакцию на границе раздела фаз, цилиндрическая симметрия и $k\tau = \alpha$ и $k\tau = 2\alpha^{1/2}$ для фенолона С-1, описывающим реакцию зародышеобразования по степенному закону $n = 1$, $n = 2$. Высокие коэффициенты корреляции при минимальном значении S наблюдаются также и для процесса одномерной и двумерной диффузии на границе раздела фаз: твердый остаток - газообразные продукты термолитиза, полученные по кинетическим уравнениям: $k\tau = 1/2 \alpha^2$ для фенолона С-1 и

$$k\tau = \frac{3}{2} \left[\left(1 - \frac{2}{3} \alpha\right) - (1 - \alpha)^{2/3} \right] - \text{для ПА-6.}$$

Теплофизические характеристики - удельная теплоемкость (C_p), коэффициенты теплопроводности (λ) и температуропроводности (a) в значительной степени зависят от природы связующего. В области температур 323-473 К для всех исследованных композитов наблюдается близкий к линейному рост C_p , связанный с ростом гибкости макромолекул полиамидных связующих, при этом ОП на основе ПА-6 имеют более высокие значения данного показателя по сравнению с ОП на основе фенолона С-1.

В области фазовых переходов (из стеклообразного в высокоэластичное) для фенолона С-1, ПА-6 и композитов на их основе наблюдается скачок удельной теплоемкости ΔC_p (рис.3), причем, его величина для ОП ниже по сравнению со связующими. Понижение скачка теплоемкости ΔC_p указывает на переход некоторой части макромолекул из участия в кооперативном процессе стеклования, вследствие взаимодействия их с поверхностью арамида-Г. Найденное значение ΔC_p позволило рассчитать долю макромолекул, перешедших в граничные слои и толщину последних. Так, доля макромолекул для композитов на основе фенолона С-1 растет при содержании волокна до 10 мас.%, а на основе ПА-6-до 30 мас.%. Толщина граничного слоя для

компози́тов на основе фенилона С-1 растет при содержании волокна до 20 мас.%, а на основе ПА-6 - до 30 мас.%.



■- толщина граничного слоя, мкм; ●- доля макромолекул, перешедших в граничные слои; ▲- скачок удельной теплоемкости, кДж/кг·К; ○- температура стеклования, К; ▽- среднее значение удельной теплоемкости в интервале температур 323-498 К, кДж/кг·К

Рис. 3. Теплофизические характеристики компози́тов на основе фенилона С-1(а) и ПА-6 (б)

Средние значения удельной теплоемкости (рис.3) компози́тов на основе ПА-6 с содержанием волокна ариимид-Т (15 - 45 мас.%) уменьшаются на 11 – 18 %, а для ОП на основе фенилона С-1 с содержанием волокна ариимид-Т до 10 мас.% понижаются на 30% от 1,78 до 1,25 кДж/кг·К, затем при росте содержания волокна до 20 мас.% возрастают от 1,25 до 1,7 кДж/кг·К. Неоднозначное изменение C_p , ΔC_p , v , Δg для разработанных компози́тов объясняется конкурирующим действием двух факторов: упорядочением и разрыхлением структуры компози́та.

Теплофизические исследования (табл.1) показали общую тенденцию к снижению (для ОП на основе фенилона С-1) и повышению (для ОП на основе ПА-6) коэффициентов теплопроводности (λ) и температуропроводности (а) с ростом степени наполнения.

Таблица 1 - Теплофизические характеристики компози́тов в интервале температур 323-498 К

Показатели	Связующие								
	Фенилон С-1					Полиамид-6			
	Содержание волокна ариимид-Т								
	–	5	10	15	20	–	15	30	45
λ , Вт/ м · К	0,46	0,35	0,349	0,331	0,325	0,36	0,37	0,38	0,39
$a \cdot 10^7$, м ² /с	2,62	1,55	1,53	1,52	1,41	1,74	1,95	2,16	2,78
$\alpha \cdot 10^{-6}$, К ⁻¹	35,07	34,34	31,24	29,44	24,28	27,19	19,34	12,20	5,16

Примечание. КТЛР ПА-6, фенилона С-1 и компози́тов на их основе измеряли в интервале температур 300 - 440 и 298 - 495 К соответственно.

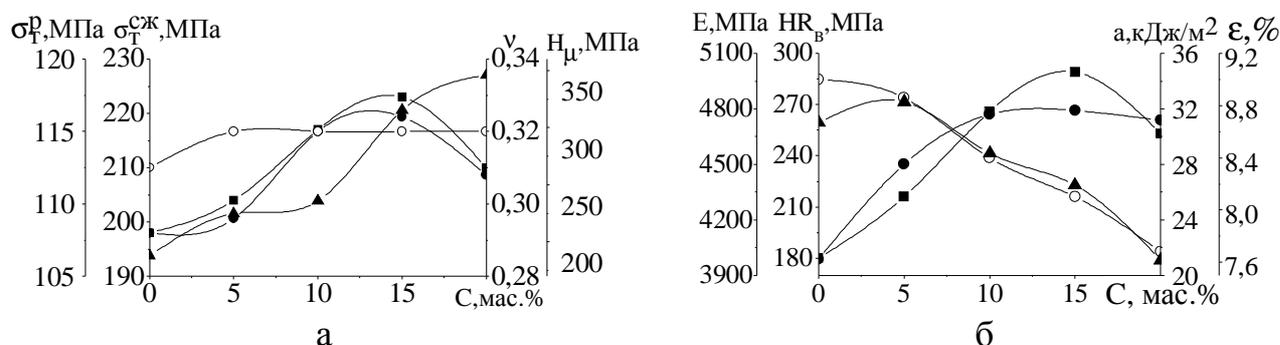
Так, в исследованном интервале температур (323-498 К), средние значения теплопроводности для ОП на основе фенилона С-1 снижаются на 26%, а коэффициенты температуропроводности - на 41 %, для ОП на основе ПА-6 повышаются соответственно на 5 и 32 %. Снижение теплопроводности

композиатов на основе фенилона С-1 объясняется низкой теплопроводностью волокна.

По результатам дилатометрических исследований выявлено, что введение армирующего волокна в полиамиды приводит к снижению ТКЛР на 15-45 % для ОП на основе фенилона С-1 и ПА-6 соответственно, а температура стеклования (T_g) для ОП на основе фенилона С-1 при этом снижается на 2-17, а для ОП на основе ПА - 6 повышается на 4 - 11 градуса.

Снижение КТЛР можно считать положительным эффектом, который уменьшит вероятность растрескивания органопластиков, как под воздействием температуры, так и в зоне контакта трения полимер - металл.

Физико-механические свойства. Для разработанных композиатов на основе фенилона С-1 значительно повышаются не только прочность при сжатии (на 6 - 25 МПа), но и модуль упругости (на 513 – 804 МПа), твердость по Роквеллу (на 36-109 МПа), имеют достаточно высокую ударную вязкость ($31 - 21 \text{ кДж/м}^2$) (рис. 4 а), объясняющуюся образованием армирующего каркаса из волокон.



- предел текучести при сжатии, МПа;
- предел текучести при растяжении, МПа;
- ▲- микротвердость, МПа;
- коэффициент Пуассона
- твердость по Роквеллу, МПа;
- модуль упругости, МПа;
- ▲- ударная вязкость, кДж/м²;
- относительное удлинение, %

Рис. 4. Влияние содержания волокна (5-20 мас.%) на физико-механические свойства композиатов на основе фенилона С-1

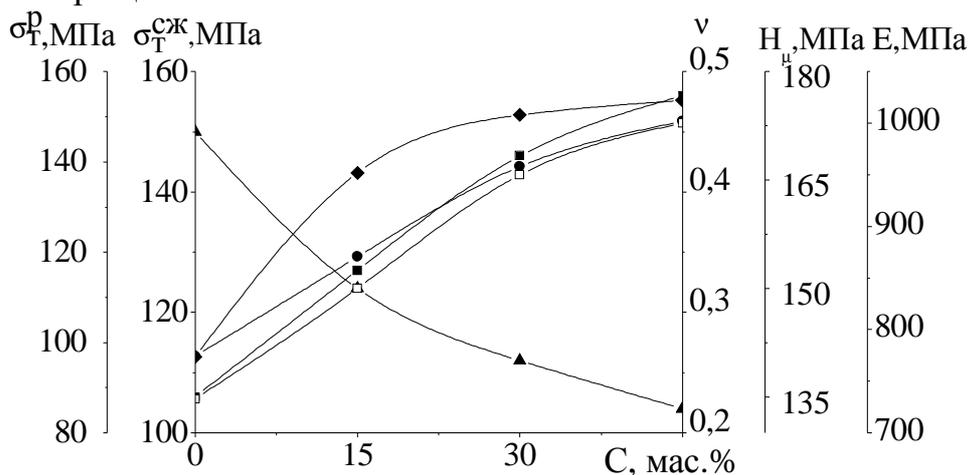
Максимальное увеличение указанных показателей наблюдается при введении волокна в количестве до 15 мас. %. Так, в частности, для ОП, армированного 15 мас. % аримида-Т, предел текучести при сжатии и растяжении, твердость по Роквеллу, модуль упругости выше по сравнению с исходным полимером на 13; 7; 61 и 20% соответственно.

Изучено влияние длины волокна на физико-механические свойства органопластиков на основе фенилона С-1 (рис. 4 б). Определено, что при оптимальной длине волокна 3-5 мм прочность при сжатии, модуль упругости и ударная вязкость находятся в пределах 223-219, 4791-4639, 26,5-29,5 МПа соответственно.

Результаты физико - механических исследований ОП на основе ПА-6 (рис. 5), показали, что предел текучести при сжатии и разрыве ОП с повышением степени армирования связующего растут на 38 и 43% соответственно, а модуль

упругости на 217 МПа (от 733 - для ПА-6) до 950 МПа (для ОП, содержащего 30 мас.% арамида-Т).

Определено, что микротвердость - показатель, чувствительный к морфологическим и структурным изменениям, для ОП на основе фенилона С-1 и ПА-6 выше, по сравнению со связующими в 1,5 и 1,2 раза соответственно, что еще раз подтверждает на упорядочение полиамидных связующих под влиянием полиимидного волокна. Установлено, что в результате воздействия сжимающих нагрузок характер разрушения ПА-6 и ОП был разный (рис.6). Образцы ПА-6 разрушались хрупко, в то время как образцы ОП разрушались с образованием магистральных трещин.



■ - предел текучести при сжатии, МПа; ● - предел текучести при растяжении, МПа; ▲ - коэффициент Пуассона; ◆ - микротвердость, МПа; □ - модуль упругости, МПа

Рис. 5. Влияние содержания (15-45 мас.%) волокна на физико-механические свойства композитов на основе ПА-6

Для изучения влияния масштабного фактора на прочностные свойства, испытывали образцы высотой 10 и 15 мм одинакового диаметра. Оказалось, что относительная деформация образцов, с увеличением содержания волокна, снижается, причем, более высокие образцы органопластиков деформируются в меньшей степени (на 13 - 26%) в силу своей большей (12 - 16 %) жесткости (E). Что касается прочности, то она выше на 3-14 % в более низких образцах.

Разрушение образцов композитов на основе ПА-6 существенно отличается от характера разрушения исходного полимера. Как видно из рис.6 ПА-6 разрушается хрупко, в то время как ОП разрушаются в результате образования магистральных трещин. При содержании волокна 30 мас. % наклонные трещины направлены к оси образца под углом 45°, то есть параллельно плоскостям, в которых действуют наибольшие касательные напряжения $\sigma_{\max} = \sigma/2$. Следовательно, такие образцы будут наиболее сопротивляться сдвигу. Дальнейшее увеличение содержания волокна до 45 мас.% увеличивает угол наклона, ухудшая сопротивление сдвигу.

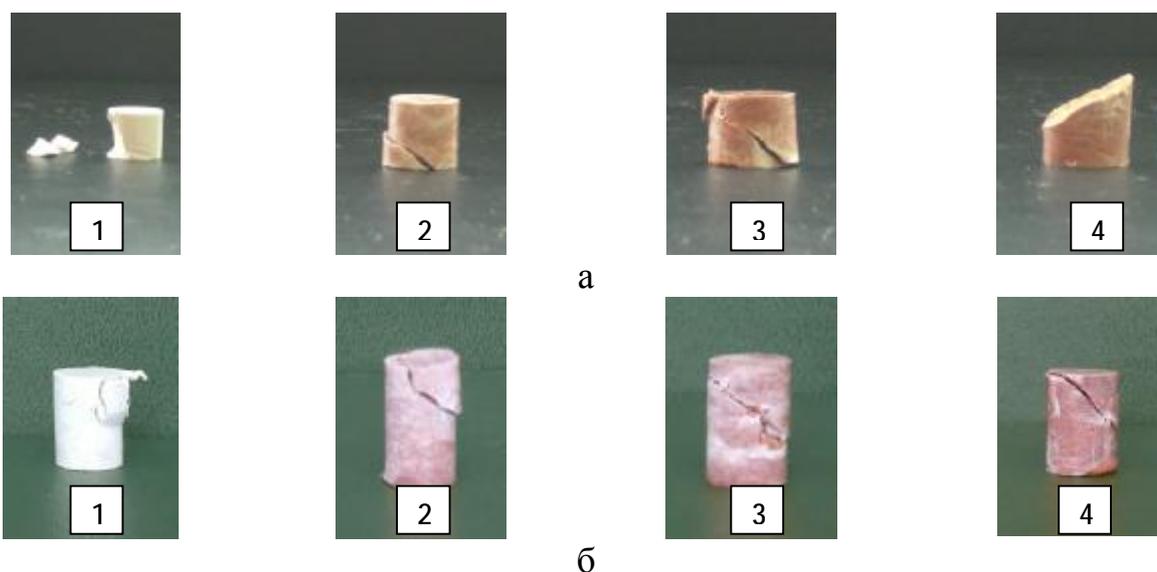


Рис.6. Характер разрушения образцов композитов в процессе сжатия высотой 10 мм (а) и 15 мм (б) на основе ПА-6(1), содержащих 15(2), 30(3),45(4) мас.% волокна

Трибологические свойства. Согласно полученным данным (рис.7) оптимальное содержание волокна для композитов составляет 30 (ПА-6) и 15 (фенилон С-1) масс.%. Именно при этом соотношении компонентов наблюдается максимальное снижение коэффициента трения и рост износостойкости органопластиков.

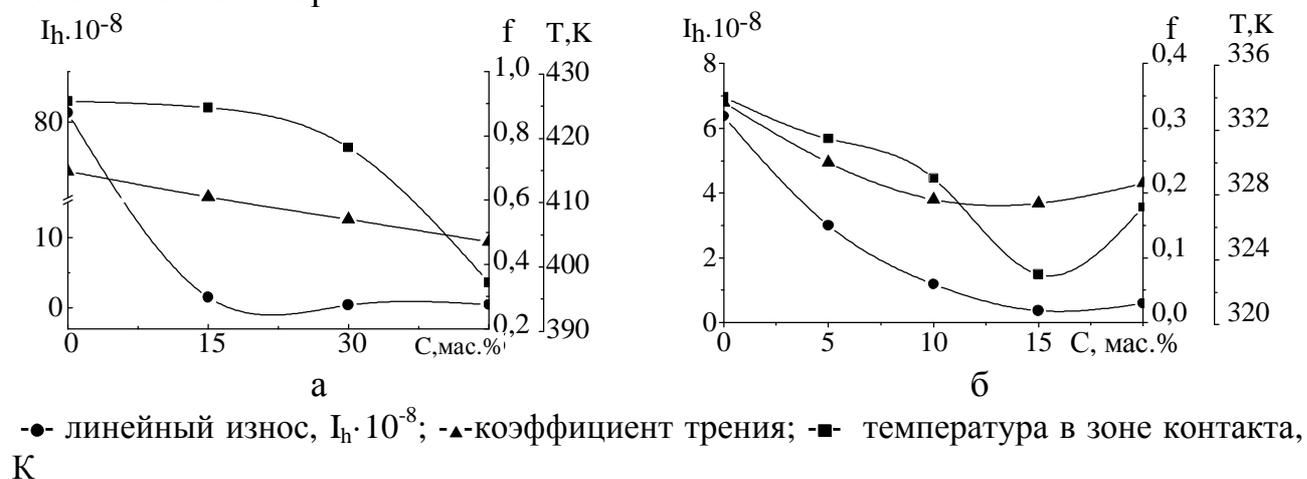


Рис. 7. Влияние содержания волокна арамид-Т на интенсивность линейного износа (1), коэффициент трения (2) и температуру в зоне контакта (3) ОП на основе ПА-6 (а) и фенилона С-1 (б) при $p_v = 0,4$ (а) и $1 \text{ МПа} \times \text{м} / \text{с}$ (б)

Так, износостойкость для композитов на основе фенилона С-1 возрастает в 17,2 раза, а для композитов на основе ПА-6- в 240 раз; коэффициент трения снижается для композитов на основе фенилона С-1 в 1,8 раз, а для композитов на основе ПА-6- в 1,3 раза.

Что касается характера износа, то он меняется от адгезионного, для базового полимера (в процессе трения происходит интенсивное его намазывание на поверхность контртела) к усталостному для органопластиков

(поверхность образца стекловидная, а мелкие порошкообразные продукты износа, образующиеся при эксплуатации, удаляются из зоны трения).

Изучение влияния режимов эксплуатации на коэффициент трения и износ органопластиков на основе фенилона С-1 с оптимальным содержанием наполнителя показало, что рост удельной нагрузки (рис. 8) в исследуемом диапазоне незначительно (в пределах 0,2 - 0,45 мг) увеличивает весовой износ органопластика, коэффициент трения при этом снижается более, чем в 1,5 раза, что объясняется увеличением площади фактического контакта. Температура контакта в зоне трения достигает максимального значения при $P = 1$ МПа, в дальнейшем несколько снижается (рис. 8).

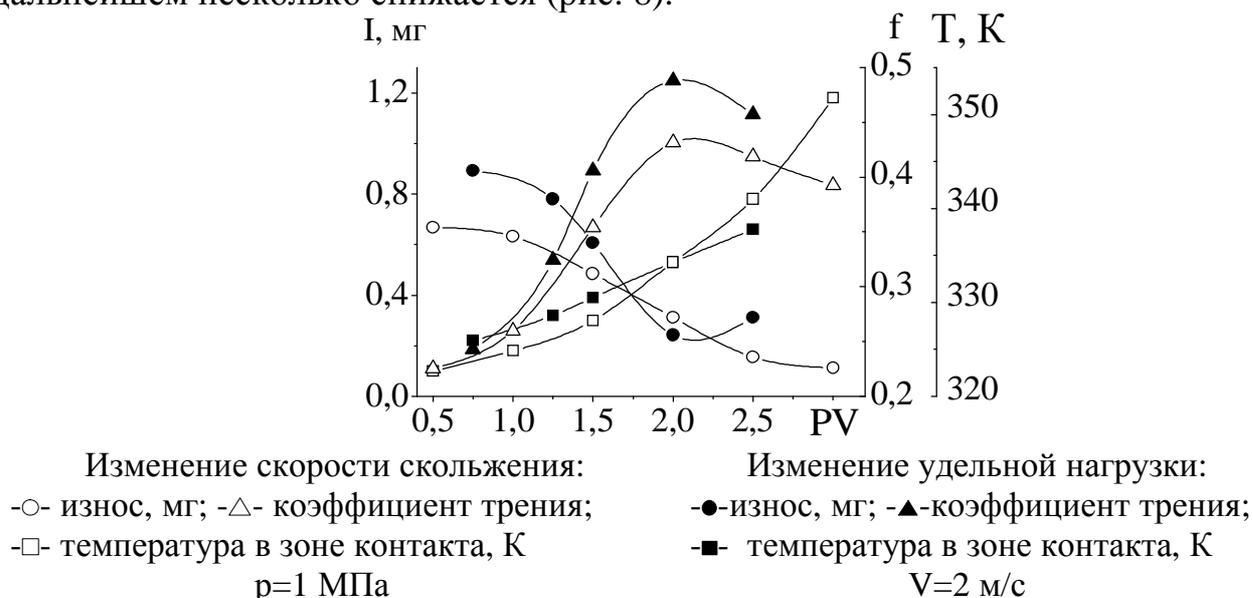


Рис. 8. Влияние фактора PV на износ, коэффициент трения, температуру в зоне контакта композитов, содержащих 15 мас. % арамида-Т

Износ и коэффициент трения в зависимости от скорости скольжения (рис. 8) меняются аналогично изменению этих величин при увеличении удельной нагрузки. С ростом скорости скольжения коэффициент трения снижается. Это обусловлено, с одной стороны, сокращением времени фрикционной связи органопластик - сталь, а с другой - увеличением тангенциальной составляющей скорости скольжения, способствующей эффективному удалению частиц износа из зоны трения.

Температура в обоих рассмотренных случаях, как при изменении давления, так и в случае изменения скорости, изменяется антибатно коэффициенту трения. Следует отметить, что в случае изменения скорости скольжения температура в зоне контакта при одних и тех же значениях критерия работоспособности PV (произведение скорости скольжения на удельную нагрузку) имеет меньшее значение, чем в случае изменения нагрузки (рис. 8). Это явление можно объяснить тем, что при изменении удельной нагрузки увеличиваются работа сил трения и время фрикционной связи "полимер - металл" уменьшается.

Результаты исследований относительной абразивной износостойкости ($K_{и}$) ОП на основе ПА-6 показали, что армирование приводит к повышению этого показателя от 0,24 до 0,69.

Учитывая, что разработанные ОП планируется использовать в узлах трения металлургического оборудования, где серийно применяются детали, изготовленные из бронзы и баббита, работающие при смазке маслом и водой, исследовали износостойкость разработанных материалов в аналогичных условиях.

Зависимость износа от процентного содержания волокна и давления показали, что наименьшим износом при смазке водой (рис. 9 а) и маслом (рис. 9 б) имеет ОП, содержащий 15 мас. % арамида-Т. Более высокий износ ОП в случае смазки водой объясняется деструкцией полимерного связующего в результате воздействия воды и температуры, развивающейся при трении в зоне контакта полимер - металл.

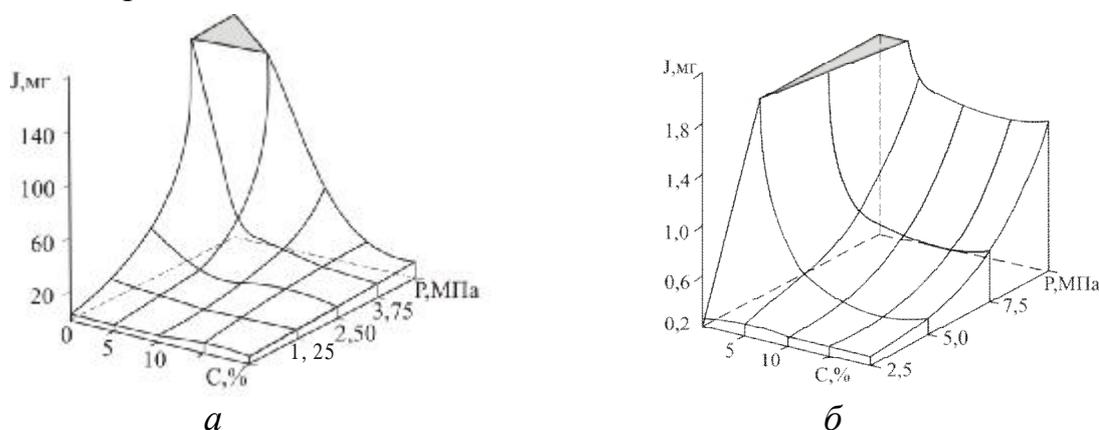


Рис. 9. Влияние содержания и давления на износ при смазке водой (а) и маслом (б) фенилона С-1 (1) и органопластиков на его основе, содержащих 5 (2), 10 (3), 15 (4) и 20 (5) мас. % арамида-Т

Проведенный анализ показал, что увеличение температуры с 313 до 343 К приводит к снижению вязкости фенилона С-1 на 12,5%. При этом интенсивность снижения удельной вязкости в зависимости от продолжительности контакта полимера с водой при температуре 343 К в 1,5 раза выше, чем при 313 К. При смазке маслом изменения удельной вязкости связующего не происходит, то есть деструкция отсутствует.

Как показали результаты сравнительных испытаний, разработанные органопластики не уступают по износостойкости бронзе ОЦС-5-5-5 при смазке водой (табл.2), значительно превышая ее при смазке маслом (табл.3), при этом износ контртела при работе с армированными вкладышами примерно в 4 раза меньше, чем с бронзовыми.

Таблица 2 - Износ материалов в условиях смазки водой

Показатели	Фенилон С-1	Фенилон + 15 мас.% волокна арамид-Т	Бронза ОЦС 5-5-5
Износ, мкм/км	Интенсивный износ	99	120

Таблица 3 - Влияние давления на износ материалов при смазке маслом

Материал	Износ (мкм/км) при давлении, МПа		
	2	4	10
Органопластик на основе фенилона С-1	0,63	1,60	3,24
Органопластик на основе ПА-6	1,26	6,40	25,92
Бронза ОЦС-5-5-5	13,6	510	Интенсивный износ
Баббит Б-83	3,4	64	Интенсивный износ

В четвертой главе представлены результаты апробации композитов в различных отраслях промышленности.

Разработанные композиты проходили стендовые и широкие полевые испытания, в процессе которых было установлено, что они могут успешно применяться для замены конструкционных материалов в различных отраслях.

Сельскохозяйственное машиностроение: зерноуборочные комбайны и свеклоуборочные комплексы. Как показывает анализ данных, приведенных в табл. 4, разработанные материалы превышают по долговечности серийные аналоги (шарики - и игольчатые подшипники, полимеры, прессованную древесину).

Таблица 4 – Результаты сравнительных испытаний деталей сельскохозяйственных машин

Узел, деталь	Серийные		Экспериментальные	
	Материал	Срок службы	Материал	Срок службы
Глазок шнека жатки	ПА-6	1	ОП на основе ПА-6+30% арамида-Т	3-4
Подшипник клавишного соломотряса	Сталь	1-2	ОП на основе ФС-1+15% арамида-Т	3-5
Подшипник скольжения соломонабивателя	Прессованный бук	1-2	ОП на основе ФС-1+15% арамида-Т	5-7
Подшипник половонабивателя	Древесина	1	ОП на основе ПА-6+30% арамида-Т	2-3
Подшипник луча мовила	ПА-6	1-2	ОП на основе ПА-6+30% арамида-Т	2-3

Металлургия: втулки цепных шлепперов. Для повышения долговечности цепных шлепперов предложено, вместо серийных бронзовых, изготавливать втулки из композитов на основе фенилона С-1, наполненного волокном арамид-Т (15 мас.%). За время испытаний в течение 400 часов замечаний по эксплуатации экспериментальных деталей не было.

Транспорт: троллейбусы. Производственными испытаниями доказана эффективность работы экспериментальных деталей втулок вала разжимного кулака тормозных колодок, изготовленных из композитов на основе фенилона С-1, наполненного 15 мас.% арамида-Т и втулок шкворней переднего моста – из композитов на основе ПА-6 (30 мас.%) волокна.

Разработанные детали были использованы вместо бронзовых в троллейбусах различных типов: ЮМЗ Т-2 (Южный машиностроительный завод, Украина), ЗиУ-9 (завод имени Урицкого, Россия). В процессе эксплуатации опытные детали работали в режиме сухого трения или смазывались пластической смазкой. Установлено, что срок службы втулок из органопластиков в среднем в 1,3-1,8 раза больше, по сравнению с бронзовыми, используемыми в серийном производстве.

ВЫВОДЫ

1. Разработаны композиты на основе полиамидов - ароматического фенилона С-1 и алифатического ПА-6, армированные химическим термостойким полиимидным волокном аримид-Т.

2. Изучены основные закономерности протекания процессов на границе раздела фаз полимер - волокно. Показано, что между аримидом-Т и связующими существуют как химические, так и физические взаимодействия.

3. Определен механизм и кинетические параметры термической деструкции исходных полиамидов ПА-6, фенилон С-1 и композитов на их основе с использованием интегральных математических моделей различных механизмов гетерогенных процессов. Определено, что процесс термодеструкции композитов описывают математические модели, отображающие процессы зародышеобразования и на границе раздела фаз (цилиндрическая симметрия), одно-, двумерную диффузию частиц в полимерной матрице. Установлено, что армирование аримидом-Т повышает устойчивость полимеров к термоокислению и их термическую стабильность. Так, начало термодеструкции органопластиков на основе фенилона С-1, с увеличением степени армирования, повышается в сторону более высоких температур на 10 - 47 градусов, а для композитов на основе ПА-6, содержащего 15-30 мас.% повышается на 10-20 градусов, дальнейшее увеличение волокна (45 мас.%) приводит к уменьшению термостойкости на 33 градуса.

4. Установлено по результатам теплофизических исследований, что для композитов на основе фенилона С-1 и ПА-6 теплоемкость понижается в 1,2 раза. Экспериментальные значения ΔC_p в области фазовых переходов позволило определить оптимальное содержание волокна, для ПА-6 составляет 30 мас.%, а для фенилона С-1- 10 мас.% волокна.

Теплопроводность и температуропроводность для органопластиков на основе фенилона С-1 понижаются в среднем в 1,3 и 1,5 раза соответственно. Теплопроводность для органопластиков на основе ПА-6 возрастает незначительно, а температуропроводность – возрастает в 1,3 раза. Коэффициент термического линейного расширения композитов на основе фенилона С-1 и ПА-6 в среднем снижается по сравнению со связующими на 15% и 45% соответственно. Температура стеклования композитов с оптимальным содержанием аримида-Т увеличивается на основе ПА-6 на 11 градусов, а для фенилона С-1-понижается на 15 градусов.

5. Изучено влияние армирования на физико-механические свойства композитов. В частности для композитов на основе армированного фенилона С-1, увеличивается предел текучести при сжатии и растяжении, микротвердость, твердость по Роквеллу, модуль упругости в сравнении с исходным полимером на 13; 8, 67; 61 и 20% соответственно, а ударная вязкость уменьшается на 15%. Для композитов на основе ПА-6, армированного 30 мас. % аримида-Т, предел текучести при сжатии и растяжении, микротвердость, модуль упругости выше, по сравнению с исходным полимером на 38; 43; 23 и 30% соответственно.

6. Установлено, что армирование полиамидов увеличивает износостойкость, например, при сухом трении интенсивность линейного износа для композитов на основе ПА-6 уменьшается от $81,8 \times 10^{-8}$ до $0,42 \times 10^{-8}$, а на основе фенилона С-1- от $6,4 \times 10^{-8}$ до $0,47 \times 10^{-8}$. Для ОП на основе фенилона С-1 износостойкость при смазке маслом выше по сравнению с водой.

Показано, что разработанные композиты не уступают по износостойкости бронзе ОЦС-5-5-5 при смазке водой, значительно превышая ее при смазке маслом, при этом износ контртела при работе с армированными вкладышами примерно в 4 раза меньше, чем с бронзовыми.

7. Производственными испытаниями подтверждена эффективность и целесообразность использования разработанных композитных материалов на основе фенилона С-1 и ПА-6. Установлено, что детали из композитов могут успешно применяться в сельскохозяйственном машиностроении, пассажирском транспорте, а также металлургическом оборудовании.

Основное содержание диссертации изложено в работах

Публикации в изданиях, рекомендованных ВАК Украины и России:

1. Буря, А.И. Исследование термической деструкции органопластиков на основе полиамида – 6 [Текст] / А.И. Буря, Н.Т. Арламова, Э.В. Ткаченко // Новини науки Придніпров'я. – 2005. - №5. – С. 11-15.

2. Буря, А.И. ИК - спектры и структура композитов на основе полиамида-6, наполненного Ариמידом [Текст] / А.И. Буря, А.С. Редчук, Э.В.Ткаченко, С.П. Сучилина - Соколенко // Вопросы химии и химической технологии. – 2010.- №1. - С. 67-70.

3. Буря, А.И. Исследование теплофизических свойств органопластиков на основе фенилона, армированного полиимидными волокнами [Текст] /А.И. Буря, Э.В. Ткаченко, М.В. Бурмистр, Ю.А. Яремко // Вопросы химии и химической технологии.- 2008.- №6. – С.43-46.

4. Буря, А.И. Влияние волокна Ариמיד на ИК-спектроскопические характеристики фенилона [Текст] / А.И. Буря, Э.В. Ткаченко, С.П. Сучилина-Соколенко, Н.Т. Арламова, М.В. Бурмистр // Вопросы химии и химической технологии. - 2007. - № 4. - С. 68-72.

5. Буря, А.И. Органопластики на основе полиамидов и их перспективы использования в транспортном машиностроении [Текст] /А.И. Буря, Э.В.

Ткаченко // Вісник Східноукраїнського національного університету ім. В. Даля. – Луганськ.- 2009.- №4 (134) Ч.2.- С.14-19.

6. Буря, О.І. Дослідження впливу довжини волокна аримід і температури переробки на ударну в'язкість органопластиків [Текст] / О.І. Буря, Є.В. Ткаченко, О.Ю. Кузнецова // Збірник наукових праць Севастопольського національного університету ядерної енергії та промисловості. - Севастополь. - 2013. - №1(45).- С.151-156.

7. Буря, А.И. Создание и исследование свойств органопластиков на основе полиамидов, армированных полиимидными волокнами [Текст] / А.И. Буря, Э.В. Ткаченко, Ю.Ф. Шутилин // Весник ВГУИТ. - 2014.- №4(62).- С.167-171.

Статті і матеріали конференцій:

8. Буря, А.И. Полиамидные композиты: свойства и применение [Текст] / А.И. Буря, Э.В. Ткаченко, О.П. Чигвинцева // Композиционные материалы. – Днепропетровск: ИМА - прес. - 2009.-Т.3. №1. - С.4-21.

9. Буря, А.И. Влияние полиимидного волокна на триботехнические свойства фенилона [Текст] / А.И. Буря, Н.Т. Арламова, Э.В. Ткаченко // Материалы Международной научно-практической школы-конференции «Славянтрибо-7а. Теоретические и прикладные новшества и инновации обеспечения качества и конкурентоспособности инфраструктуры сквозной логистической поддержки трибообъектов и их производства». - Рыбинск – Санкт-Петербург – Пушкин.- 2006. - Том 2. - С. 182-189.

10. Буря, А.И. Теплофизические свойства органопластиков на основе ПА-6 [Текст] / А.И. Буря, Э.В. Ткаченко, О.П. Чигвинцева // Материалы VI Международной научно-практической конференции «Новые полимерные композиционные материалы». - Нальчик.- 2010. - С. 131-138.

11. Буря, А.И. Влияние содержания волокна Аримид-Т на свойства органопластиков на основе полиамида-6 [Текст] / А.И. Буря, Э.В. Ткаченко, О.Ю. Кузнецова // Сборник трудов XVII Международной научно-технической конференции «Машиностроение и техносфера XXI века». – Донецк. – 2010. – Т. 3. - С. 309-314.

12. Буря, А.И. Исследование стойкости органопластиков к воздействию соляной кислоты [Текст] / А.И. Буря, Э.В. Ткаченко, М.В. Бурмистр // Тезисы докладов Международной научно-технической конференции «Полимерные композиты и трибология» (Поликомтриб – 2011) . - Гомель.- 2011.- С . 52-53.

13. Буря, А.И. Исследование влияния содержания волокна аримид и температуры переработки на ударную вязкость органопластиков [Текст] / А.И. Буря, О.Ю. Кузнецова, Э.В. Ткаченко / Сборник трудов XIII Международной научно-технической конференции «Машиностроение и техносфера XXI века». – Донецк. – 2012. – Т. 1. - С. 118-121.

14. Буря, А.И. Тепловое расширение органопластиков на основе полиамида – 6 [Текст] / А.И. Буря, Э.В. Ткаченко // Полимерные композиты и трибология: тезисы докладов Международной научно-технической конференции (Поликомтриб – 2013). - Гомель. - С .119.

15. Буря, А.И. Механизм усиления полиамидов полиимидными волокнами [Текст] / А.И. Буря, Э.В. Ткаченко / Материалы XIII Украинской конференции по высокомолекулярным соединениям «ВМС-2013».- Киев. – 2013. - С. 383-385.

16. Burya, A.I. Organoplastics based on polyamides. Properties and application in industry [Текст] / A.I. Burya, E.V. Tkachenko, V.I. Kolesnikov, A.P. Sychev // 10th International Conference «Research and development in mechanical industry» (RaDMI 2010). - Donji Milanovac (Serbia). - 2010. – P.1055-1062.

Патенты:

17. Пат. UA №19275 C08L 77/00 Полімерна композиція [Текст] / Буря О.І., Арламова Н.Т., Ткаченко Е.В., Опріц З.Г.; заявитель и патентообладатель Днепропетровский государственный аграрный университет; заявл. 29.05.2006 № u200605846; опубл. 15.12.06. - Бюл. №12.

18. Пат. UA № 47546 Полімерна композиція [Текст] / Буря О.І., Бурмістр М.В., Ткаченко Е.В., Гаюн Н.С.; заявитель и патентообладатель Днепропетровский государственный аграрный университет; заявл. 25.08.2009 № u 200908816; опубл. 10.02.2010. - Бюл. №3.

19. Пат. UA № 62093 Половонабивач [Текст] / Буря О.І., Деркач О.Д., Ткаченко Е.В., Колбасін О.О.; заявители и патентообладатели Буря О.І., Деркач О.Д., Ткаченко Е.В., Колбасін О.О.; заявл. 31.01.2011 № u 201101087; опубл. 10.08.2011.- Бюл. №15.