

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования

**ВОРОНЕЖСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИНЖЕНЕРНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ**

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

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

**Научный руководитель –
Заслуженный изобретатель
Украины, кандидат
технических наук, профессор
Буря Александр Иванович**

ВОРОНЕЖ – 2014

СОДЕРЖАНИЕ

ПЕРЕЧЕНЬ УСЛОВНЫХ СОКРАЩЕНИЙ.....	4
ВВЕДЕНИЕ.....	6
ГЛАВА 1. КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИАМИДОВ	11
1.1. Синтез полиамидов.....	12
1.2. Свойства полиамидов.....	13
1.3. Композиционные материалы на основе полиамидов.....	16
1.4. Применение полимерных композитов на основе полиамидов	32
ГЛАВА 2 . ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ.....	37
2.1. Объекты исследования.....	37
2.1.1. Связующие.....	37
2.1.2. Армирующее волокно.....	39
2.2. Методы исследований.....	41
2.2.1. Физико - химические методы исследований.....	41
2.2.2. Теплофизические методы исследований.....	43
2.2.3. Физико - механические методы исследований.....	46
2.2.4. Трибологические методы исследований.....	48
2.3. Технология переработки композитов.....	51
2.3.1. Приготовление композиций.....	51
2.3.2. Таблетирование.....	54
2.3.3. Сушка.....	55
2.3.4. Формование.....	55
ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ АРИМИДНОГО ВОЛОКНА НА СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ.....	62
3.1. Физико - химические свойства.....	62
3.1.1. ИК – спектральный анализ.....	62
3.1.2. Структурный анализ.....	73

3.1.3. Термомеханические свойства.....	75
3.1.4. Химическая стойкость.....	76
3.2. Теплофизические свойства.....	77
3.2.1. Термостойкость.....	77
3.2.2. Удельная теплоемкость.....	90
3.2.3. Коэффициент теплопроводности	95
3.2.4. Коэффициент температуропроводности.....	97
3.2.5. Коэффициент термического линейного расширения.....	99
3.3. Физико - механические свойства.....	103
3.4. Трибологические свойства.....	109
3.4.1. Трение без смазки	110
3.4.2. Трение со смазкой	113
ГЛАВА 4. ПРИМЕНЕНИЕ РАЗРАБОТАННЫХ КОМПОЗИТОВ	118
4.1. Сельскохозяйственное машиностроение	118
4.1.1. Зерноуборочные комбайны.....	119
4.2. Троллейбусный транспорт.....	125
4.3. Металлургическая промышленность.....	129
ВЫВОДЫ.....	131
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	133
ПРИЛОЖЕНИЕ.....	159

ПЕРЕЧЕНЬ УСЛОВНЫХ СОКРАЩЕНИЙ

ПМ	полимерные материалы
ПА	полиамид
ТП	термопласты
Нп	наполнитель
ГП	графитопласт
ТРГ	термически расщепленный графит
Вл	волокно
СВ	стеклянное волокно
СП	стеклопластик
БП	базальтопластик
УВ	углеродное волокно
УП	углепластик
ТТО	температура термической обработки
Me-УВ	металл-содержащее углеродное волокно
Cu-УВ	медь - содержащее углеродное волокно
Ni-УВ	никель - содержащее углеродное волокно
ФУВ	фосфор - содержащее углеродное волокно
ОВ	органическое волокно
ОП	органопластик
α	коэффициент температуропроводности
λ	коэффициент теплопроводности
C_p	удельная теплоемкость
ρ	плотность
$КТЛР$	коэффициент термического линейного расширения
$\sigma_{сж.}$	предел текучести при сжатии
a	ударная вязкость
HR_B	твёрдость по Роквеллу
H_μ	микротвёрдость

f	коэффициент трения
I_h	интенсивность линейного износа
I	износ
ТГА	термогравиметрический анализ
ДТА	дифференциально-термический анализ
ТГ- кривые	термогравиметрические кривые
α	степень превращения
$T_{пл}$	температура плавления
$\Delta H_{плав}$	энтальпия плавления
T_c	температура стеклования
PV	критерий работоспособности (произведение скорости скольжения на удельную нагрузку)
ν	валентное колебание
ν_s	симметричное валентное колебание
ν_a	антисимметричное валентное колебание
δ	деформационное (ножничное) колебание
γ_w	вверное колебание
γ_t	крутильное колебание
γ_r	маятниковое колебание
о.с.	очень сильная полоса
с.	сильная полоса
ср.	полоса средней силы
сл.	слабая полоса
о.сл.	очень слабая полоса
пл.	плечо
ш.	широкая полоса
о.ш.	очень широкая полоса
с.уз.	сильная узкая полоса
оч.с.ш.	очень сильная широкая полоса

ВВЕДЕНИЕ

В связи со стремительным развитием промышленности и повышением ее конкурентоспособности растут потребности в новых материалах с функциональными свойствами. Наиболее перспективными материалами, призванными удовлетворить эти требования, являются полимерные композиты.

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.

Увеличение спроса на термопластичные связующие связано с их исключительными характеристиками: неограниченным сроком хранения, простоте изготовления, возможностью вторичной переработки, устойчивостью к агрессивным средам, высокой скоростью технологических циклов, сохранению прочностных характеристик при высоких температурах и одной из главных достоинств - высокой вязкостью разрушения [1-5].

Мировое производство термопластов активно растет, в 2012-2013 гг. суммарный выпущенный объем составил 241 млн. т. Суммарные мощности производства термопластов в РФ составляют 3,6 млн. т., а к 2020 году планируется ввод до 10 млн. т. новых мощностей [6]. Поэтому экономически целесообразно создавать композиционные материалы на основе таких полимеров, которые характеризуются наличием мощностей по их производству, например, полиамида-6 (ПА-6), значительная часть которого используется для производства изделий технического назначения, а также фенилона С-1, используемого для изготовления деталей, работающих в экстремальных условиях.

В настоящее время промышленность России и Украины испытывает нехватку в конструкционных материалах собственного производства для узлов трения, работающих в жестких условиях (подшипники скольжения, торцевые уплотнения, поршневые кольца и т.д.). В ряде случаев для таких целей применяют цветные металлы и сплавы (бронзу, баббит и др.). В тоже время, данные

материалы имеют ряд существенных недостатков при применении их в узлах трения: большой трудоемкостью и материалоемкостью изготовления, эксплуатации и ремонте, недостаточно высокими антифрикционными свойствами, сравнительно большим расходом смазочных веществ и невозможностью работы в условиях сухого трения, недостаточной герметичностью, сравнительно низкой устойчивостью к разрушению из-за усталости и др.

Анализ литературы показывает, что существующие конструкционные полимерные материалы по ряду показателей (теплостойкость, прочность, антифрикционные свойства и др.) не могут удовлетворить потребности промышленности. Большинство из них имеют недостаточно высокую теплостойкость (порядка 373 К).

По этой причине весьма актуальной стала проблема разработки новых КМ триботехнического назначения на основе полиамидов и нахождении путей применения их в машиностроении, сельском хозяйстве и металлургии.

Связь работы с научными программами, планами, темами. Работа выполнялась в соответствии с планами научно-исследовательской работы Севастопольского национального университета ядерной энергии и промышленности "Разработка композитных материалов на основе полимерных связующих, волокнистых и нанодисперсных наполнителей, исследование их свойств и возможностей применения в конструкциях машин" № государственной регистрации 0109U008936.

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 аримид-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:

1. Изучены физико-химические характеристики структуры армированных волокнами органопластов.

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

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

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

5. 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 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 ариמיד-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 следующих конференциях: XVII, XIX международных научно-технических конференциях «Машиностроение и техносфера XXI века» (Украина, г. Севастополь, 2010, 2012); Международном научно- практическом симпозиуме "Славянтрибо-7а. Трибология и технология" (Россия, г. Санкт-Петербург, 2006), XIII Украинской конференции по высокомолекулярным соединениям «ВМС-2013» (Киев, 2013), Международной научно-

технической конференции "Полимерные композиты и трибология" (Поликомтриб) (Беларусь, г. Гомель, 2011, 2013), VI Международной научно-практической конференции «Новые полимерные композиционные материалы» (Россия, Нальчик, 2010), 28 Международной конференции «Композиционные материалы в промышленности (Славполиком)» (Украина, Ялта, 2008), III Международной конференции «HighMat Tech» (Киев, 2011).

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 воспроизводимость и согласованность данных.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, общих выводов, списка литературы и приложений. Материалы работы изложены на 132 страницах машинописного текста, включает 47 рисунков, 29 таблиц, список литературы из 218 наименований и приложений. Общий объем диссертации - 176 страниц.

ГЛАВА 1

КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИАМИДОВ

Развитие мировой химической промышленности в третьем тысячелетии характеризуется бурным ростом индустрии полимерных материалов (ПМ), основными направлениями которой являются улучшение качества полимеров и совершенствование методов их переработки, создание новых пластиков, а также расширение областей их применения [7].

Благодаря улучшенному комплексу свойств (теплостойкости, термостойкости, механической прочности, стабильности размеров, устойчивости к химическим реагентам, огне- и влагостойкости, низкой удельной плотности и др.) и более высоким технико-экономическим показателям (меньшим энергозатратам, высокой производительности переработки, более благоприятной экологии производства изделий и т.д.) ПМ вышли на первое место в сырьевом балансе по объему производства (m^3) и потребления во многих отраслях промышленности, сельского хозяйства, и в быту [8]. Так например, в 2002 г. 26,2% всего объема реализованных ПМ в мире нашли свое применение в автомобилестроении, 23,4% – в электронной и электротехнической отраслях, 19,8% – были востребованы предприятиями - производителями потребительских товаров, 15,1 – другими отраслями перерабатывающей промышленности, 15,5 – в прочих секторах мировой экономики [9].

В настоящее время объемы производства ПМ превышают объемы производства традиционных конструкционных материалов, таких как сталь, стекло, керамика и др. При этом мировой выпуск ПМ постоянно возрастает. Так, если в 2000 г. он составлял 179 млн.т., в 2003 г. – около 200 млн. т. (включая терморектопласты), то планируется, что к 2015 г. он увеличится до 400 млн.т. По прогнозам специалистов предполагается, что опережающие темпы выпуска пластмасс по сравнению с другими материалами будут сохраняться и на ближайшую перспективу [8].

Одно из ведущих мест в индустрии пластмасс отводится вопросам создания новых ПМ с повышенными эксплуатационными характеристиками. К числу наиболее перспективных полимерных связующих относятся полиамиды (ПА). Отличительной чертой ПА является наличие в основной молекулярной цепи повторяющейся амидной группы $-\text{CO}-\text{NH}-$. Различают алифатические и ароматические ПА; известны также ПА, содержащие в основной цепи как алифатические, так и ароматические фрагменты.

1.1. Синтез полиамидов

В основе процессов получения ПА лежат реакции поликонденсации. Сырьем служат алифатические, ароматические, жирноароматические дикарбоновые кислоты и диамины, аминокарбоновые кислоты и их лактамы [10]. В промышленности для получения алифатических ПА применяются следующие методы [11-13]:

Поликонденсация дикарбоновых кислот и диаминов – полиамидирование. Поликонденсацию проводят преимущественно в расплаве, реже в растворе высококипящего растворителя или в твердой фазе. Для производства стабильных по свойствам ПА и регулирования их молекулярной массы процессы ведут в присутствии регуляторов молекулярной массы – чаще всего уксусной кислоты.

Поликонденсация диаминов, динитрилов и воды в присутствии катализаторов (например, смеси фосфористой и борной кислот). Процесс проводят при 533-573 К вначале под давлением, периодически выпуская из зоны реакции выделяющийся аммиак, а заканчивают при атмосферном давлении.

Гидролитическая или каталитическая полимеризация аминокислот лактамов (главным образом, капролактама). Процесс проводят в присутствии воды, спиртов, кислот, оснований и других веществ, способствующих раскрытию цикла, или в присутствии каталитических систем, состоящих из лактаматов металлов I-II группы и активаторов: ациламидов, изоцианатов, в растворе или

расплаве при 493-533 (в случае гидролитической полимеризации) или 433-493 К (в случае каталитической полимеризации).

В связи с необходимостью создания ПМ, способных сохранять эксплуатационные свойства при высоких температурах, в последнее время большое внимание уделяется разработке методов синтеза ароматических ПА [15].

В промышленности ароматические ПА получают:

Поликонденсацией эквимольных количеств дикарбоновых кислот или их производных с диаминами. Наибольшее распространение получила низкотемпературная поликонденсация в растворе при температуре 253 - 293 К (например, в N,N-диметилацетамиде, N-метилпирролидоне, гексаметилфосфортриамиде, тетраметиленмочевине, иногда в их смесях с добавками неорганических солей). Исходными веществами при этом обычно служат диамины и дихлорангидриды дикарбоновых кислот.

Межфазной (эмульсионной) поликонденсацией дихлорангидридов дикарбоновых кислот с диаминами. При межфазной поликонденсации процесс получения ПА протекает на границе раздела двух фаз – воды, содержащей бифункциональное соединение (например, диамин) и инертного не смешивающегося с водой органического растворителя с другим бифункциональным соединением (хлорангидридом бифункциональной кислоты) [15, 16].

1.2. Свойства полиамидов

Алифатические ПА, являющиеся многофункциональными конструкционными материалами, которые в 6-7 раз легче бронзы и стали, с успехом используются для замены цветных металлов и их сплавов. Они отличаются прочностью, имеют низкий коэффициент трения в паре с любыми металлами, хорошо и быстро прирабатываются; износ пар трения при использовании деталей из ПА снижается в 1,5-2 раза, при этом трудоемкость их изготовления уменьшается на 35, а стоимость – на 50% по сравнению с изделиями

из металла (сталей и бронзы); устойчивы к воздействию масел, спиртов, эфиров, щелочей и слабых кислот. Каждому типу алифатических ПА присущи свои специфические свойства.

Полиамид 66 – продукт поликонденсации адипиновой кислоты и гексаметилендиамина. Отличается наиболее высокими прочностными свойствами, твердостью, деформационной стабильностью и теплостойкостью. Используется для изготовления деталей, работающих в условиях повышенных механических нагрузок (шестерни, вкладыши, сепараторы подшипников, корпуса и другие детали).

Полиамид 610 – продукт поликонденсации себациновой кислоты и гексаметилендиамина характеризуется большей упругостью и меньшей адсорбцией влаги, чем ПА 6 и ПА 66, хорошими электроизоляционными свойствами, повышенной размерной стабильностью.

Полиамид 12 образуется при гидролитической полимеризации додекалактама. Отличается от других ПА повышенной водо- и морозостойкостью, что дает возможность эксплуатировать изделия из него в средах переменной и высокой влажности. Обладает наименьшим водопоглощением среди алифатических ПА, по ударопрочности и эластичности он превосходит ПА-6 и 66, однако несколько уступает фенилону по водопоглощению, и значительно – по прочностным показателям.

Полиамид-6-блочный (более известный под названием капролон - В) – многофункциональный конструкционный материал, который сравнительно недавно (немного более тридцати лет) начал применяться в промышленности. Капролон отличается высокой прочностью, низким коэффициентом трения, легко поддается обработке фрезерованием, точением, сверлением и шлифованием. Изделия из капролона позволяют устройствам и механизмам, в которых они используются, работать бесшумно и при этом вполне надежно.

Износ пар трения при использовании капролоновых деталей снижается в 1,5-2 раза и, соответственно, повышается их ресурс [17].

К недостаткам алифатических ПА относятся значительное снижение физико-механических характеристик во влажной среде, низкая стабильность прочностных и электроизоляционных свойств, а также недостаточно высокая точность размеров изделий из них.

Для работы в экстремальных условиях (при больших статических и динамических нагрузках, в широком температурном интервале, в условиях интенсивного трения) более целесообразно применять изделия из ароматических ПА – фенилонов. Ароматические ПА являются полярными соединениями с сильным межмолекулярным взаимодействием за счет водородных связей. Эти особенности макромолекул обуславливают и особенности эксплуатационных свойств материалов на основе данных полимеров. Фенилоны негорючи и химически устойчивы к действию топливных масел, их работоспособность сохраняется при 153-553 К. По прочности они уступают лишь армированным пластикам, композиции на их основе могут применяться в узлах трения с удельными нагрузками до 50 МПа [13, 14, 18]. Ароматические ПА обладают высокими прочностными показателями (табл. 1.1). Промышленностью выпускается ряд марок фенилонов – фенилон П, С-1, С-2, пресс-порошки: фенилон С-3 и С-4.

Таблица 1.1 – Физико-механические свойства фенилонов [20]

Показатели	Марка фенилона		
	П	С-1	С-2
Плотность, кг/м ³	1330	1350	1350
Разрушающее напряжение, МПа:			
– при растяжении	100-120	100	120
– при изгибе	130-150	150	200
Предел текучести при сжатии, МПа	210-230	220	210
Удельная ударная вязкость, кДж/м ²	20-30	20	35
Теплостойкость по ВИКа, К	543	563	563

Фенилон П (поли-м-фениленизофталамид) – продукт поликонденсации м-фенилендиамина и дихлорангидрида изофталевой кислоты. Фенилон П и сополимеры на его основе характеризуются высокими физико-механическими, диэлектрическими и антифрикционными свойствами в широком интервале температур (от 203 до 523 К) и относятся к термостойким материалам [19].

Фенилоны С-1 и С-2 – сополимеры (смешанные сополиамиды, образуемые в результате реакции сополиконденсации [21]. Разработаны также разновидности пресс-порошков: фенилон С-3 и С-4 [20]. Они характеризуются хорошими диэлектрическими свойствами, сохраняющимися в широком интервале температур. Большой дипольный момент и высокая концентрация амидных групп в полимере определяют значительную ориентационную поляризацию в электрическом поле и, как следствие, относительно высокую проницаемость [21, 22].

1.3. Композиционные материалы на основе полиамидов

Одним из наиболее важных преимуществ ПА является низкий коэффициент трения при смазке маслом (0,05-0,10) и повышенная износостойкость. Однако, при работе в условиях без смазки коэффициент трения ПА резко возрастает, а недостаточно высокие теплопроводность, несущая способность и стойкость по отношению к маслу и влаге ограничивают области применения изделий из ПА [23].

Учитывая это, для повышения основных эксплуатационных характеристик весьма целесообразным является введение в состав полиамидных связующих дисперсных и волокнистых наполнителей (Нп).

1.3.1. Полиамидные композиты с дисперсными наполнителями

В качестве минеральных Нп полиамидных связующих используются тальк [24, 25], мел [24, 25], каолин [25], слюда [25,26], ультрадисперсный алмаз [27],

золы и органоzeмы [28], оксид кремния [29-32], силикаты [33-36], порошкообразные металлы [39-44] и их оксиды [37-39], глины [45], микроволастонит [39], силикон [46], фторопласт-4 [69-72], оксид [25] и дисульфид молибдена [55], ультрадисперсные порошковые Нп на основе нитрида кремния [47-48, 50, 52-54], нитрид бора [55], графит [55, 57-64] и др. Количество Нп, в зависимости от поставленной задачи, может достигать до 60%. При этом каждый вид Нп придает пластикам особые свойства: например, тальк и кварц усиливают электроизоляционные свойства, а графит и дисульфид молибдена снижают коэффициент трения [65].

Так, авторами [24] разработаны составы ПК на основе ПА-6 с добавками талька и мела. Минералонаполненные ПА марок ПА6-ТМ20 (ПА-6 + 20% молотого талька) и ПА6-ММ20 (ПА-6 + 20% модифицированного карбоната кальция) обладают высокой ударной вязкостью, повышенной прочностью и низкой усадкой, позволяющей достигать высокой точности размеров деталей. Указанные ПК в ряде случаев с успехом могут заменить цветные металлы, полистирол, поликарбонат и другие дорогостоящие пластики.

Изотропностью механических свойств, теплостойкостью, стабильностью размеров, низким короблением и усадкой, хорошим декоративным внешним видом обладают ПК на основе ПА66, содержащего 20-30% талька, мела, каолина или слюды [25]. Из минералонаполненного ПА66 изготавливаются корпусные и другие промышленные детали, требующие повышенной точности размеров литьевых изделий без дополнительной механической обработки и эксплуатируемых при различных температурах и влажности окружающего воздуха. При переработке обеспечивают низкий износ литьевых машин и оснастки.

Композиции с улучшенными механическими свойствами и теплостойкостью, формуемые литьем в материалы с улучшенными поверхностными свойствами и пониженным короблением при формовании, содержат ПА и 0,5-30 % набухающих частиц слюды, обработанных простыми полиэфирами со звеньями

формулы $-\text{OC}_6\text{R}_4\text{AC}_6\text{R}_4-\text{O}-$, где А – мостиковые атомы $-\text{O}-$, $-\text{S}-$ или группы $-\text{SO}-$, $-\text{SO}_2-$, $-\text{CO}-$, алкилен, алкилиден, R-H, галоген, алкил [26].

Ультрадисперсные алмазы – уникальный продукт, сочетающий в себе высокую прочность, хорошую электро- и теплопроводность наряду с развитой химически активной поверхностью округлых частиц (4-6 нм). В [27] показано, что введение в состав фенилона С-2 0,2-1 мас. % ультрадисперсных алмазов повышает теплофизические и прочностные характеристики ПК.

В [28] исследованы триботехнические свойства ПК на основе отходов упаковочных пленок из ПА, модифицированного дисперсными силикатными Нп – пылью летучих зол и органокремнеземом. Показано, что модифицирование вторичного ПА высокодисперсными силикатными Нп обеспечивает снижение износа ПК на 15-20% в сравнении с немодифицированным материалом. Установлено, что в диапазоне давлений до 30 Н/см^2 коэффициент трения ПК обладает стабильностью при длительной работе в паре трения “сталь – ПК”.

Свойства ПК, полученного плазменным напылением ПА 1010, наполненного нанопорошком SiO_2 , изучены в [29]. Композит, полученный из смеси (%) 100 ПА 1010 и 1,5% SiO_2 имеет максимальные прочность при сжатии и растяжении, а также адгезию к субстрату. Установлено, что наночастицы ускоряют кристаллизацию полимерной матрицы, а минимальная рабочая температура ПК составляет 297 К.

В [32] изучены свойства ПК на основе фенилона С-2, наполненных диоксидами кремния различной структуры, химического состава и морфологии. Теплостойкость разработанных ПК достигает 573 К, температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР) – $3 \cdot 10^{-5} \text{ 1/}^\circ\text{C}$, предел упругости при сжатии – 280 МПа, коэффициент трения – 0,18 (при работе в условиях без смазки) и 0,031 (при смазке маслом Индустриальным). По износостойкости ПК находятся на уровне или превосходят наилучшие аналоги, которые используются в узлах машин и механизмов.

Статические и динамические механические свойства, а также фотоокислительная деструкция ПК на основе ПА - 6 и дисперсных частиц TiO_2 и

Al_2O_3 , получаемых с проведением *in situ* полимеризации исследованы в [37]. Показано, что ПК имеют более высокие прочность, жесткость и фотоокислительную деструкцию.

Свойства покрытий из порошковых композиций на основе ПА-6, содержащих двуокись титана и модифицирующую добавку М-ДФМ изучены в [38].

В [39] выполнена серия исследований ПК на основе ПА, модифицированных наноразмерными (10 ÷ 100 нм) микродобавками. В качестве микродобавок исследованы переходные нульвалентные металлы, их оксиды низшей валентности, модифицированные органоглины, микроволластанит, получаемые и вводимые в матрицу полимеров по специальной технологии.

Влияние процентного содержания и природы порошкообразных металлических Нп (бронза, медь, алюминий, никель, цинк, титан) на электрические свойства ПК на основе фенилона исследовано в [40]. Показано, что электрические свойства материалов изменяются симбатно содержанию Нп. По эффективности воздействия на улучшение электропроводности ПК порошки металлов располагаются в следующий ряд: бронза, медь, алюминий, никель, цинк, титан.

Введение в состав ароматических ПА мелкодисперсных порошков металла (алюминий, карбонильный никель, титан, медь, бронза) [41, 42] позволяет наряду с увеличением почти в полтора раза прочностных характеристик, увеличить в 2,5-4 раза износостойкость ПК [43]. Максимальной износостойкостью обладают ПК с карбонильным никелем, что объясняется наличием в данном Нп углерода, выполняющего в условиях сухого трения роль твердой смазки.

Данные термического анализа ПК на основе фенилона С-1 и порошков меди, бронзы, алюминия и титана показаны в [44]. По силе катализирующего воздействия на процесс термоокислительной деструкции и по степени влияния на износ фенилона С-1 Нп располагаются в следующий ряд: медь, бронза, алюминий, титан.

В [45] найдено, что ПК на основе ПА - 6 и глин имеют улучшенные трибологические свойства при сухом скольжении. Авторами исследован износ ПК при скольжении в воде. Обнаружено, что добавление глин ухудшает степень кристалличности и пластификацию, вследствие чего увеличивается износ поверхности при трении скольжения при уменьшенном коэффициенте трения.

Ударопрочный ПК (Мерканит-В), полученный наполнением ПА-6 силиконом, применяют в авиации, в производстве станков и мототехники, в двигателях внутреннего сгорания, гидроарматуре, гидротехнических сооружениях, погружных насосах [46]. Мерканит-В работает в средах, где нет смазки или затруднен ее подвод. Отлично работает в воздушной среде, воде (в т.ч. морской), маслах, бензине; хорошо обрабатывается любым механическим инструментом. Имеет коэффициент трения по стали – 0,15-0,20, ударную вязкость – 50-70 кДж/м², прочность при разрыве – 70 МПа, твердость по Бринеллю – 80 МПа.

Путем введения в состав ПА66 оксида молибдена получают марки с низким коэффициентом трения (0,15 - 0,30) по стали. Наиболее распространенными изделиями из антифрикционных марок ПА66 являются сепараторы подшипников, втулки, бегунки, стопорные пластины, направляющие и др. [25].

Для улучшения свойств ПА в их состав вводят также ультрадисперсные порошковые Нп на основе нитрида кремния к числу которых относятся ультрадисперсные порошки оксинитрида кремний-иттрия и β -сиалона (твердый раствор Al_2O_3 и Al в $\beta-Si_3N_4$), полученные методом плазмо-химического синтеза в количестве 0,2-10 мас. % [47, 48]. Благодаря высокой удельной поверхности (45-60 м²/г), тугоплавкости и устойчивости к окислению при нагревании на воздухе [49] указанные ультрадисперсные Нп существенно улучшают свойства ПК на основе ПА. Наиболее эффективно использование таких Нп в небольших количествах: в этом случае сам Нп не способен к образованию пространственной сетки из частиц твердой фазы, однако оказывает влияние на процесс формирования структуры в объеме полимера [50, 51]. Так, в [52,53] отмечается,

что для достижения наилучшего комплекса свойств содержание вводимого в фенилон С-2 Нп не должно превышать 5 мас. %.

Изучению влияния степени наполнения и природы Нп на трение и износ ПК на основе фенилона и антифрикционных присадок (дисульфид молибдена, нитрид бора и графит) посвящена работа [55]. Найдено, что максимальное повышение трибологических свойств ПК достигается при введении в состав фенилона графита; увеличение содержания дисульфида молибдена и нитрида бора повышали износ и коэффициент трения материалов.

Благодаря хорошим смазочным свойствам, как антифрикционная добавка, к ПА часто применяется графит. В процессе трения графит образует на поверхности металлов пленку, близкую по свойствам к твердым сплавам, которая сохраняет кристаллическую структуру и создает условия трения графита по графиту [56].

Значительное влияние на износостойкость ПК, наполненных графитом, (графитопластов – ГП) оказывает природа графита, его дисперсность, зольность, наличие абразивных примесей, ориентация частиц в полимерной матрице, содержание его в композите и т.д. [57-58].

Особый интерес представляет собой использование в качестве Нп фенилона термически расщепленного графита (ТРГ). Как показали результаты трибологических исследований, для разработанных ГП износостойкость повышается в 1,3 раза, коэффициент трения снижается до 40 % по сравнению с ГП, содержащими обычный графит. Найдено, что при эксплуатации в режиме трения без смазки максимальное значение критерия работоспособности PV (произведение удельной нагрузки на скорость скольжения) ГП составило 25 МПа · м/с. При этом оптимальным комплексом свойств обладал ГП, содержащий 15 мас. %. ТРГ. Разработанный ГП прошел широкую апробацию в качестве подшипника скольжения узлов трения свеклоуборочной техники [59, 60].

В [61] для того, чтобы сохранить достаточно высокими твердость и прочность ГП наряду с наибольшей износостойкостью рекомендуется вводить в состав фенилона 5-30 % графита. При содержании графита более 50% наряду со

снижением коэффициента трения ГП ухудшаются их прочностные характеристики [54].

Основные теплофизические, физико-механические и трибологические свойства высоконаполненных ГП на основе фенилона С-2 изучены в работе [63]. В ходе исследований обнаружено, что введение графита позволяет наиболее существенно улучшить триботехнические характеристики ГП: в режиме сухого трения происходит падение коэффициента трения материалов в 4,4 раза (от 0,53 – для фенилона до 0,12 – для ГП, содержащего 20 мас. % графита), а интенсивность линейного изнашивания снижается почти в 20 раз. С ростом количества графита от 10 до 60 мас. % коэффициент теплопроводности ГП повышается по сравнению с фенилоном в 1,5-6 раз, температурный коэффициент линейного расширения снижается более, чем в 8 раз, а падение удельной теплоемкости составляет почти 20 %. Введение графита до 20 мас. % позволяет незначительно повысить твердость и плотность материалов, однако прочность при сжатии и ударная вязкость ГП снижаются.

Авторами [64] проведены исследования возможности использования ПК на основе фенилона, содержащих графит и фторопласт-4, в качестве антифрикционных материалов при воздействии на них агрессивных сред (масло Индустриальное 50, 43%-ный раствор едкого натра, хлорбензол, 25%-ная соляная кислота). В результате установлено, что введение твердых смазок благоприятно сказывается на износостойкости ПК во всех испытанных агрессивных средах. Наиболее эффективным Нп оказался графит. В исследованных средах ПК имеют наибольшую износостойкость в условиях жидкостной и полужидкостной смазки. При этом наиболее предпочтительным является использование деталей из ПК при эксплуатации в щелочных средах.

Существенно повышается стойкость к износу и при наполнении ПА фторопластом- 4 в количестве 5-10 % [66, 67]. Введение в состав фенилона фторопласта Ф-4 методом взрывного прессования позволяет получить ПК с высокими механическими свойствами, повышенной тепло-, термостойкостью с

сохранением уникальных свойств Ф-4, что улучшает эффективность работы узлов трения и расширяет области применения этих термостойких полимеров [68].

1.3.2. Стекло- и базальтопластики на основе полиамидов

К числу эффективных способов улучшения свойств ПА является армирование их химическими волокнами (Вл). И хотя применение Вл несколько ограничивает выбор методов армирования, затрудняет изготовление изделий сложной формы, однако, комплекс ценных свойств, задаваемый ПК и возможность их вариаций, обеспечивающих перспективы использования, компенсируют эти недостатки [69].

Одним из широко используемых волокнистых Нп полиамидных связующих являются стеклянные волокна (СВ). Введение в ПА стекловолокнистого Нп позволяет получить материал с увеличенной прочностью, жесткостью, теплостойкостью, менее растрескивающийся в условиях повышенных и пониженных температур. При этом значительно снижается усадка и коэффициент линейного расширения. Эластичность материала и сопротивление к истиранию у стеклонаполненного материала – стеклопластика (СП) меньше, чем у ненаполненного [17]. Кроме того, СВ дешевы, хорошо отработан процесс изготовления пластиков на их основе. В течение последних 20-30 лет СП с успехом применяются в качестве изделий авиационной техники, в автомобилестроении при производстве спортивных товаров и т.п.

В настоящее время самыми популярными являются СП на основе ПА - 6 и ПА 66. По сравнению с полимерной матрицей СП, содержащие 15-30% СВ, отличаются высокой жесткостью, ударной вязкостью и стойкостью к термокороблению, а также имеют более низкий коэффициент трения и износ [70].

В [71] с целью создания новых СП с повышенной теплостойкостью и механическими свойствами, ПА-6 армировали длинными отрезками комплексных стеклянных нитей, массовая доля которых в материалах марок ПА6-210 ДС, ПА6-211 ДС и ПА610 ДС изменялась от 27 до 34 мас. %. Разработанные СП обладают

высокой ударной вязкостью (50-60 кДж/м²), предел рабочих температур составляет 213-383 К, имеют изгибающее напряжение при разрушении не менее 250 МПа и прочность при разрыве – 140-170 МПа. Материалы не токсичны и при нормальных условиях не оказывают вредного воздействия на организм человека, обладают высокими электрическими свойствами и предназначены для изготовления литьем под давлением различных изделий конструкционного, электротехнического и общего назначения [72].

Обеспечивая высокие механические и теплофизические свойства ПК, СВ в то же время имеют ряд недостатков: относительно высокую плотность, хрупкость, способность вызывать абразивный износ рабочих органов оборудования для переработки пластмасс, зависимость свойств от внешней среды, обусловленную гидрофильностью волокон [73-75].

Поиск новых, более дешевых и доступных Нп для создания суперсовременных ПК продолжается, что заставляет обращать внимание, в частности, и на базальтовые волокна (БВ) как заменители в ряде случаев СВ [76]. Базальтовые волокна имеют существенные преимущества по показателям теплостойкости, химической стойкости и водостойкости перед СВ. Они обладают значительно меньшей гигроскопичностью, чем СВ (примерно в 10 раз), благодаря чему существенно снижаются энергозатраты, связанные с удалением влаги, и снижаются трудозатраты на изготовление продукции [77].

Полимерные композиты, армированные БВ – базальтопластики (БП) во многом близки к СП. Однако, более высокая стойкость БВ к кислотам и щелочам по сравнению со СВ позволяет получать более хемостойкие материалы. В качестве Нп используются рубленые БВ, нити, жгуты, ткани, нетканые материалы, в редких случаях – бумаги. Базальтопластики являются высококачественными конструкционными материалами с высокими механическими свойствами, термо- и огнестойкостью и особенно хемостойкостью. Поскольку БВ более стойки к действию влаги, чем стекловолокнистые материалы, и мало изменяют свои диэлектрические

характеристики при увлажнении, они используются также как высокотемпературные конструкционные диэлектрики. [78].

В [79] разработана технология получения и исследовано влияние технологических параметров литья под давлением на механические свойства БП на основе ПА-6. Авторами работы показана перспективность обработки поверхности БВ в кислой среде.

Новые ПК с повышенными прочностными характеристиками, термо- и теплостойкостью, антистатическими свойствами получены в [80] введением в состав ПА-6 базальтовых нитей. Изучению влияния содержания БВ на свойства БП на основе ароматического ПА – фенилон С-2 посвящены также работы [81, 82]. Методами математического планирования эксперимента и поиска оптимальных решений исследовано [83] влияние концентрации БВ на теплопроводность и износ ПК на основе ароматического ПА.

Значительный интерес при работе с такими сложными системами как БП и СП представляет изучение релаксации напряжений, долговременной прочности, механизма разрушения и возможности применения различных приемов увеличения прочности данных ПК с целью расширения областей использования. В результате проведенных работ [76] показано, что БП имеют физико-механические показатели, близкие к стекловолокнистам.

1.3.3. Углепластики на основе полиамидов

Более перспективным способом улучшения эксплуатационных характеристик ПА является армирование их термостойкими и жаростойкими химическими Вл, в частности, УВ.

Углеродные волокна являются материалами третьего тысячелетия, с ними связан существенный прогресс в различных областях техники. По сравнению со СВ применение УВ для армирования полимеров позволяет увеличить модуль при изгибе более, чем в 5 раз [84], коэффициент теплопроводности – в 2-3 раза, снизить ползучесть и повысить износостойкость ПК [85]. Благодаря тому, что для

УВ характерна инертность к большинству химически активных сред, изделия из УП отличаются высокой химической стойкостью в агрессивных средах различных производств [86]. Углеродные волокна имеют низкий ТКЛР и коэффициент трения, хорошую работоспособность в условиях вибрации, высокую усталостную прочность и технологичность [87]. Для армирования полимерных связующих используют УВ в виде непрерывных нитей, жгутов, тканых материалов (штапель, ленты), измельченные или рубленые [84]. Наиболее прочные УВ, представляющие собой продукты карбонизации исходных углеродсодержащих волокон, получают из полиакрилонитрильного (ПАН), вискозного и пекового сырья.

В [88] представлены результаты исследований УП на основе ПА-6, полученного методом литья под давлением из гранул, армированных гидратцеллюлозными УВ, с помощью двухшнекового экструдера. Приведены сведения о влиянии технологических факторов на усадку изделий: изучено влияние термообработки в различных средах (воздух, вода, масло) на физико-механические свойства УП. Показано, что оптимальным комплексом свойств (предел прочности при сжатии – 128-166 МПа, теплостойкость по Вика – 497 К, коэффициент сухого трения – 0,16-0,3) обладает УП, армированный 30-40 мас. % УВ.

Углепластики на основе ПА-6, которые содержат 10-30 мас. % УВ марки Урал-24, изготовленные методом литья под давлением на машине КиАСУ-100/25, имеют высокие теплофизические и трибологические свойства [89]. При армировании ПА-6 УВ его износостойкость увеличивается на 1-2 порядка, что объясняется снижением коэффициента трения (в 1,2-3,7 раза), увеличением теплопроводности (на 25-62 %) и, как следствие, лучшим теплоотводом из зоны трения. Углепластик на основе ПА-6, содержащий 40 мас. % указанного выше Вл, имеет следующие характеристики: теплостойкость по ВИКа – 483 К; разрушающее напряжение при сжатии – 166 МПа; интенсивность линейного износа – $0,66 \cdot 10^{-8}$, коэффициент трения – 0,34 [90].

Механические свойства УВ существенным образом зависят от температуры

термической обработки (ТТО). С повышением ТТО от 1473 до 3073 К модуль упругости УВ возрастает, а максимальный предел прочности при растяжении имеют УВ с ТТО 1773 К [91].

Изучению влияния ТТО УВ на свойства УП на основе фенилона С-2 посвящены работы [92, 93]. Как показали результаты исследований лучшим комплексом теплофизических и прочностных свойств обладают УП на основе УВ с ТТО 1173 К, а самую высокую ударную вязкость и прочностные показатели – УП с ТТО 773 К.

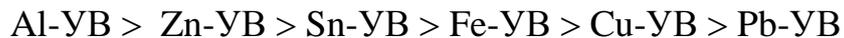
Как отмечается в [94], модуль упругости УВ оказывает влияние на изменение трибологических свойств УП на основе ароматических ПА фенилон С-1 и С-2. Найдено, что максимальное снижение износа характерно для УП на основе С-2, армированных УВ с модулем упругости, не превышающем $300 \cdot 10^3$ МПа. Увеличение модуля упругости армирующего Вл в УП обеспечивая повышение износостойкости, приводит к снижению прочности УП и их эластичности. Самой высокой прочностью обладают УП, армированные УВ марок Элур и ЛУ-2. Увеличение модуля упругости УВ марок ЛУ-2, Сатурн, Кулон обеспечивает снижение износа УП [95, 96].

Свойства пластиков и, особенно, УП зависят от межслоевой прочности, которая определяется адгезией волокна к связующим [97]. Учитывая то, что УВ обладают недостаточной адгезией к полимерной матрице, в последнее время ведутся интенсивные исследования в области разработки новых типов УВ со специальными свойствами и модификации поверхности существующих. К числу перспективных методов модификации поверхности УВ относится введение в их состав металлов. Применение элементо-содержащих УВ, содержащих в объеме и на поверхности волокон структурно-активные группы, позволяет достичь существенного улучшения свойств полимерных связующих [98].

В зависимости от исходного сырья и температуры термической обработки, металлы в составе металл - углеродных волокон (Ме-УВ) находятся в виде оксидов, карбидов, высокодисперсных частиц, что придает Ме-УВ специальные свойства (магнитные, адсорбционно-каталитические, биоцидные) и обеспечивают

хорошую смачиваемость и адгезию к полимерным и неорганическим связующим, влияют на характер взаимодействия реагирующих компонентов на границе раздела фаз «волоконный Нп – полимер» [99].

Металлосодержащие УВ (Sn, Al, Fe, Pb, Zn, Cu), полученные путем карбонизации при 1173 К целлюлозных Вл, пропитанных соответствующим составом, в [100] используют для армирования фенилона С-2. По влиянию на улучшение физико-механических и трибологических свойств пластиков Ме-УВ располагаются в следующий ряд [101]:



В [102] для армирования фенилона С-2 использовали гидратцеллюлозное медь-содержащее углеродное волокно (Cu-УВ) марки Урал-20-Cu в количестве 17 мас. % с медным покрытием, нанесенным электрохимическим способом. Полученный ПК имеет следующие свойства: ударную вязкость – 51,2 кДж/м², микротвердость – 39, разрушающее напряжение при сжатии – 260 МПа, коэффициент трения – 0,23. Углепластик рекомендуется использовать в узлах трения машин и механизмов, работающих в жестких условиях эксплуатации без смазки при значениях $PV \leq 10$ МПа м/с.

При введении в фенилон С-2 никель - содержащих углеродных волокон (Ni-УВ) длиной 3 мм, полученных с углеродного жгута и ленты, термо- и износостойкость связующего возрастает на 15-20 % и в 5,5-12,5 раз, ТКЛР и коэффициент трения наоборот снижаются в 1,5-1,6 и 2,8-3 раза соответственно [103, 104].

В [105, 106] с целью создания новых ПК фенилон С-2 армировали фосфор-содержащими УВ (ФУВ) в количестве 12,1 %. Отмечается, что в случае использования ФУВ между фосфорнокислотными группами УВ и подвижным водородом амидной группы ПА на границе раздела фаз образуется химическая связь, что приводит к повышению кислотостойкости полимера в концентрированной серной кислоте, изменению процесса термодеструкции, а также повышению твердости и резкому возрастанию огнестойкости, однако, прочностные свойства ПК из-за увеличения пористости снижаются.

В [107] в качестве армирующего Нп фенолона было выбрано УВ на базе нефтяных и каменноугольных пеков, отличающееся невысокой стоимостью. Установлено, что введение УВ в количестве 20 мас. % приводит к падению на 11-25 % удельной теплоемкости, повышению предела текучести при сжатии на 32 МПа, модуля упругости – на 45 МПа УП. Коэффициент трения УП в режиме сухого трения при скорости скольжения 1,3 м/с в интервале удельных давлений 1-2 МПа снижается от 0,39 (для исходного полимера) до 0,20 (для УП).

1.3.4. Органопластики на основе полиамидов

Хороший эффект улучшения свойств полиамидных композитов достигается и при использовании в качестве армирующего Нп органических волокон (ОВ), которые по сравнению со СВ имеют ряд преимуществ: хорошее смачивание полимерами, высокую прочность связи с матрицей, меньшую склонность к измельчению. Поскольку плотность ОВ значительно ниже СВ, ПК на основе ОВ – органопластики (ОП) имеют высокие значения удельной прочности и жесткости [108].

В результате комплексных исследований в [109, 110] установлено, что армирование ПА-6 полигетероариленовым Вл марки вниивлон позволяет повысить термические и теплофизические свойства ОП.

В [110] изучено влияние природы и содержания ОВ на основные теплофизические характеристики (удельную теплоемкость, коэффициент теплопроводности и температуропроводность) ОП. В качестве армирующих Нп ПА-6 использовались поли-*n*-фенилентерефталамидное Вл терлон и полигетероариленовое – вниивлон в количестве 5-30 мас. %. Установлено, что изменение скачка теплоемкости в области температуры стеклования обусловлено физико-химическими процессами, протекающими на границе раздела фаз полимерное связующее – Нп. Максимальное снижение теплоемкости характерно для ОП, содержащих не более 15 мас.% ОВ, а коэффициент теплопроводности исследованных материалов находится в пределах 0,25-0,31 Вт/м · К.

Исследование влияния степени наполнения ПА-6 полиамидным Вл показало, что оптимальной степенью наполнения является 15-20 мас. % [76]. При этом напряжение при растяжении, изгибе, модуль упругости при растяжении для ОП находятся на уровне стеклотермопластов, однако, ударная вязкость в 2,5 раза выше, чем у стеклонеполненного ПА и лежит в пределах 80-90 кДж/м² (без надреза). Введение ОВ в ПА-6 повышает теплостойкость и снижает усадку изделий. Важным является и то обстоятельство, что новые ОП на основе ПА-6 и термостойких полиамидных ОВ можно перерабатывать на серийном оборудовании без существенного изменения технологических параметров.

Данные, приведенные в табл. 1.2, свидетельствуют о том, что армирование ПА-12 полиимидным и полиамидным Вл позволяет повысить антифрикционные свойства связующего [76].

Таблица 1.2 – Физико-механические и антифрикционные свойства ПА-12 и органопластиков на его основе

Показатели		Полиамид-12	Полиамид – 12+10% волокна	
			Полиимидного	Полиамидного
Твердость по Бринеллю, МПа		90	110	130
Ударная вязкость, кДж/м ²		90	87	100
Разрушающее напряжение, МПа	при растяжении	47	60	34
	при сжатии	57	66	75
	при изгибе	60	72	92
Теплостойкость по Вика, К		433	448	453
Коэффициент трения		0,14	0,06	0,05

В [111] в состав ПА-6 вводили ОВ различной природы с высокими показателями прочности и модуля упругости (вниивлон, лола, оксалон, сульфон-Т и терлон). Изучение триботехнических характеристик ОП показало, что при введении Вл в количестве 15, 30 и 45 мас.% наибольшее повышение

износостойкости (на 2 порядка) и снижение коэффициента трения (в 1,5-1,8 раза) достигается при использовании ОВ марок терлон и вниивлон. По эффективности влияния на улучшение триботехнических характеристик ОВ располагаются в следующий ряд: терлон > вниивлон > лола > сульфон-Т > оксалон. Максимальный армирующий эффект достигается при использовании наиболее близких по природе к связующему Вл; при этом наибольшее снижение износа и коэффициента трения наблюдается при увеличении разрывной прочности волокна до 60 гс/текс.

Известно, что фенилон в условиях работы без смазки обладает достаточно высоким коэффициентом трения. Армирование полимерной матрицы ОВ вниивлон в количестве 5 мас. % позволяет получить ОП, который имеет высокую прочность и низкий коэффициент трения. Трансформация фрикционного материала фенилон в антифрикционный в [112] объясняется преобразованием в присутствии Вл вниивлона исходной структуры фенилона в фибриллярную.

В качестве армирующего Нп ароматического ПА фенилон С-1 в [113] использовали термостойкое полиоксидазольное ОВ марки Арселон в количестве 5, 10, 15 и 20 мас. %. К преимуществам Арселона по сравнению с другими ОВ относятся доступность и дешевизна исходного сырья, высокая стойкость к действию повышенных температур, огне- и химстойкость, хорошие электроизоляционные свойства [114]. Обнаружено, что армирование фенилона С-1 ОВ снижает температурный коэффициент энкратии, коэффициент трения и интенсивность линейного изнашивания на 23-60 %, 49-56 % и в 3,8-12,2 раз соответственно, увеличивает в 1,6 раз коэффициент теплопроводности и на 60 МПа разрушающее напряжение при сжатии.

Введение в состав фенилона дискретных высокомолекулярных полиамидных Вл позволяет получить ОП, который имеет высокую ударную вязкость, износо- и химическую стойкость. По трибологическим свойствам разработанный ОП не уступает фенилону, содержащему антифрикционные Нп [115].

1.4. Применение полимерных композитов на основе полиамидов

Обширный диапазон ценных свойств ПК на основе ПА обуславливает их широкое внедрение в различных отраслях промышленности. В результате интенсивных исследований, проводимых в странах СНГ и за рубежом, разработаны многочисленные составы полиамидных ПК, пригодных для использования в таких основных областях науки и техники как автомобилестроение [24, 116-118, 119-120, 121-130] и машиностроение [25, 51, 131-139], авиакосмическая [46, 140] и электротехническая [119, 129, 132, 141-142] промышленности, медицина [143], товары народного потребления [129, 144].

В настоящее время автомобилестроение является одним из крупнейших потребителей ПК. Известно, что в процессе эксплуатации автомобилей рабочие поверхности большинства узлов подвержены различным видам изнашивания под влиянием сил трения, коррозионных воздействий и других причин. Кроме того, многие детали воспринимают при работе значительные динамические нагрузки, возникающие при сгорании газов в камере цилиндров двигателей, из-за действия инерционных сил, при нарушении соосности сопряженных агрегатов, механизмов и деталей, в результате частотных колебаний, при торможении автомобиля, ударах колес о препятствия и по ряду других причин. Некоторые из них воспринимают систематические переменные нагрузки и поэтому могут подвергаться усталостным разрушениям [120].

Расход пластмасс на один зарубежный автомобиль в последние годы возрос с 30-35 до 120-130 кг. Особенно большой интерес специалистами – автомобилестроителями проявляется к ПК, обладающим малой удельной массой, высокими физико-механическими свойствами и химической стойкостью [76].

В автомобилестроении из ПК на основе ПА изготавливают шаровые шарниры рулевой тяги [112], втулки, шестеренки, подшипники, бамперы, дверные панели, решетки [76], поршневые кольца [121, 122], маслосборники [123], части радиатора [124, 125], кронштейны, корпуса датчиков, воздушные впускные

патрубки, топливные шланги, крышки и детали двигателей автомобилей [24, 126-129], оборудование интерьера салонов автомобилей [24, 145] и многое другое.

С целью повышения долговечности и несущей способности шаровых шарниров рулевой тяги автомобилей в [112] предложено их изготавливать из фенилона, армированного 15 мас. % ОВ вниивлон. Шаровый шарнир с вкладышами из разработанного ОП может эксплуатироваться в чрезвычайно жестких температурных условиях: длительно – до 543 К, а кратковременно – до 593 К. Кроме того, значительно повышается удельная нагрузка в зоне контакта вкладышей до 36 МПа, что более чем в 6 раз превышает удельную нагрузку, допускаемую в шаровых шарнирах, изготовленных из полистирола или полиуретана.

Новый материал Интрек-Н, представляющий собой ПА композицию, содержащую в своем составе нанонаполнитель и другие модифицирующие добавки, предназначен для получения изделий триботехнического назначения и используется для изготовления вкладышей шаровых опор тракторов и автомобилей [146].

Для поршневых колец предлагают использовать композиты на основе ароматического ПА и дисперсных Нп (металлы и их оксиды, MoS_2 , графит, политетрафторэтилен). Данные материалы легко формуются и отличаются пониженной сорбцией воды [121].

Успешное применение в автомобилестроении в качестве антифрикционных материалов (втулок, шестерен, подшипников) нашли БП и СП на основе ПА-6 [76].

Опыт применения ПК на основе ПА в машиностроении показан в работах [25, 46, 131, 133-139]. Например, для изготовления деталей узлов трения троллейбусов ЮМЗ Т-2 и ЗИУ-9 (шкворневые узлы, тормозные системы) в [125] были использованы УП на основе ПА-6 марок УПА-6-30 и УПА-6-40. Материалы показали хорошую работоспособность при значениях PV , равных в режиме сухого трения 1,5-1,8, а при смазке – до 14 МПа · м/с. В [133] представлены результаты лабораторных испытаний в режиме сухого трения и при смазке

различными смазывающими средами УП на основе ПА-6. Успешные производственные испытания доказали целесообразность применения разработанных УП в подвижных соединениях машин и механизмов. Известен опыт применения в узлах трения и герметизации компрессорного и насосного оборудования ПК на основе фенилона С-2 [134].

В настоящее время одним из крупнейших потребителей металлов является тракторное и сельскохозяйственное машиностроение: около 20% проката черных металлов, потребляемых всеми отраслями машиностроения идет на нужды данной отрасли. С целью снижения металлоемкости с одновременным повышением технического уровня, надежности и долговечности работы в конструкциях сельхозмашин широко используют ПК на основе ПА. Одним из главных потребителей ПК на основе ПА является зерноуборочная техника. Полиамидные композиты применяют в конструкциях зерноуборочных комбайнов (подшипники граблин соломо- и половонабивателя, глазки шнека жатки, подшипники подборщика, полуподшипники луча мотовила, вкладыши соломотряса) [136, 147]. В частности, в [136] сообщается об опыте применения УП на основе фенилона С-2 и ПА-12 для изготовления подшипников скольжения вала соломотряса зерноуборочных комбайнов ДОН-150.

К основным узлам свеклоуборочной техники, в которых применяют ПК на основе ПА относятся: подшипники скольжения автомата вождения по рядкам, поддерживающих роликов выгрузных транспортеров, втулки предохранительных муфт [59-60, 137-138]. В качестве подшипников скольжения узлов трения свеклоуборочной техники в [137] рекомендуют использовать ГП на основе фенилона С-2, наполненного термически расщепленным графитом. Найдено, что при эксплуатации в режиме трения без смазки максимальное значение критерия работоспособности PV ГП составило $25 \text{ МПа} \cdot \text{м/с}$. Для изготовления роликов и втулок цепей полотен транспортеров свеклоуборочной техники в [138] предложено использовать УП на основе ПА-6. Известен положительный опыт применения УП на основе фенилона С-2 в узлах трения посевных машин [139].

Из стеклонаполненных ПА изготавливают изделия электротехнического назначения: детали точных приборов, кулачковые диски, корпуса электроинструментов (например, дрелей), кожухи малогабаритных насосов, несущие детали трансформаторов и т.д. Для уменьшения коэффициента трения и улучшения износостойкости в качестве Нп полиамидных матриц используют графит и дисульфид молибдена. Наполнение ПА тальком позволяет получить деформационные марки с увеличенной размерной стабильностью [145]. В ИММС НАН Беларуси разработан полиамидный материал марки ПА6С (стеклонаполненный ПА-6), который обладает повышенной огнестойкостью и предназначен для изготовления деталей электротехнического назначения [146].

Базальтопластики на основе ПА-6 нашли свое применение в качестве хемостойких материалов и изделий, для футеровки оборудования, а также для изготовления изделий электротехнического назначения [78].

Полиамидные композиты нашли применение и в медицине. Так, для протезирования костей в [143] предлагают использовать ПК на основе ПА, армированного УВ. Разработанный ПК имеет прочность 2000 МПа, модуль упругости – 200 ГПа, плотность – 1760 кг/м³.

В настоящее время имеются технико-экономические предпосылки для широкого применения ПКМ в различных отраслях машиностроения. Установлено, что замена традиционных металлических материалов на композиционные обеспечивает снижение материалоемкости деталей машин до 2,5 раз при увеличении их рабочего ресурса до 3 раз, уменьшает трудоемкость изготовления до 10 раз, при сокращении времени на организацию производства новой детали до 2,5 раз. Надежность деталей из ПКМ в 1,5 раза выше, чем из традиционных материалов [148].

Для повышения надежности и долговечности подвижных соединений машин и механизмов используют полимерные композиты. Однако применение композитов на основе полиамидов, отличающихся высокими триботехническими характеристиками, для решения данной задачи, ограничено, что дает основание для серьезных, системных исследований по созданию и изучению свойств органопластиков на основе полиамидов, наполненных полиимидными волокнами.

ГЛАВА 2

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

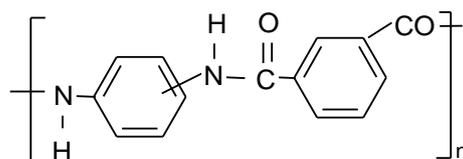
2.1. Объекты исследования

Объектами исследования были выбраны композиционные материалы на основе полиамидов: ароматического – фенилона С-1 и алифатического – полиамида – 6 (ПА-6), наполненные полиимидными волокнами ариимид-Т.

2.1.1. Связующие

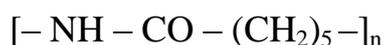
Фенилоны относятся к классу ароматических термостойких полиамидов и представляют собой линейные гетероцепные полимеры, макромолекулы которых построены из ароматических фрагментов различного строения, соединенных амидными связями.

Фенилон С-1 (ТУ 6-05-101-71) – продукт поликонденсации смеси м- и п-фенилендиамина и дихлорангидрида изофталевой кислоты. Структурная формула этого полимера следующая:



Он представляет собой порошок розового цвета с насыпной плотностью 0,2-0,4 г/см³. Удельная вязкость его 0,5%-ного раствора в ДМФА (с добавкой 5% хлористого лития) не менее 0,75 [149]. Основные свойства фенилона С-1 приведены в таблице 2.1.

Полиамид - 6 (ОСТ 6-06-С9-76) относится к классу алифатических полиамидов и представляет собой линейный гетероцепной полимер, строение которого может быть выражено формулой [149]:



Полиамид-6 является продуктом полимеризации капролактама и отличается высокими физико-механическими свойствами (табл.2.2), а также низким коэффициентом трения [150].

Таблица 2.1 - Физико-механические свойства фенилона С-1

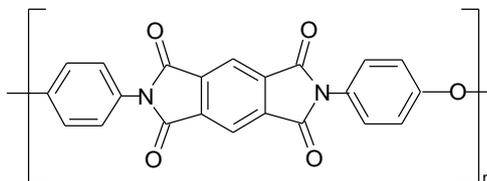
Показатели	Значения
Плотность, кг/м ³	1350
Предел текучести при сжатии, МПа	220
Ударная вязкость, кДж/м ²	20
Твердость, МПа	180
Относительное удлинение, %	5
Теплостойкость по Вика, К	563
Теплопроводность, Вт/(м·К)	0,186-0,256
Водопоглощение за 24 часа, % (не более)	0,5

Таблица 2.2 - Физико-механические свойства полиамида-6

Показатели	Значения
Плотность, кг/м ³	1130
Температура размягчения по ВИКа, К	463-473
Разрушающее напряжение, МПа:	
– при растяжении	55-77
– при сжатии	85-100
– при изгибе	90-100
Ударная вязкость, кДж/м ²	90-130
Твердость по Бринеллю, МПа	100-120
Коэффициент линейного расширения, $\alpha \cdot 10^6$, К ⁻¹	8-10
Теплопроводность, Вт/(м · К)	0,267-0,29
Водопоглощение, %	10

2.1.2. Армирующее волокно

В качестве армирующего наполнителя использовали полиимидное волокно марки аримид-Т, свойства которого представлены в табл. 2.3 [151]. Строение аримида - Т может быть выражено следующей формулой:



Полиимидное волокно аримид-Т характеризуется высокой огнестойкостью, длительной работоспособностью при температурах до 623 К, способностью выдерживать воздействие открытого пламени и теплового удара с температурой до 1073 К, не выделяя при этом дыма, сохранением высокой прочности при температуре жидкого азота, низкой теплопроводностью, высокой устойчивостью к жесткому радиационному и ионизирующему излучению, устойчивостью к действию патогенных грибков и плесени, превосходя по этому показателю все известные органические материалы [152].

Изделия, изготовленные на основе полиимидных волокон, в частности, негорючие, экранирующие оболочки кабелей (плетенки) и ленты для обмотки электропроводящих жгутов в 2-3 раза легче традиционных защитных оболочек, создающих такой же экранирующий эффект, и обеспечивают нормальную работу бортовых систем летательных и космических аппаратов при температурах от 83 до 523 К.

Волокно используется также для производства швейных ниток, нетканых материалов, используемых в изделиях авиационной и космической промышленности. Широкое применение находят полиимидные материалы при создании средств индивидуальной и коллективной защиты людей при пожаре, как, например, защитные костюмы, индивидуальные капюшоны - самоспасатели, негорючие спасательные жилеты, плоты, трапы, палатки, автономные аэромобильные госпитали, а также и страховочное туристическое снаряжение [152].

Таблица 2.3 - Исходные свойства волокна ариимид-Т

Исходный полимер	Полиимид на основе пиромеллитового диангибрида и 4,4-диаминодифенилового эфира
Плотность, кг/м ³	1410-1430
Линейная плотность комплексной нити, текс	13,3-33,3
Равновесная влажность, %, при 293 К и относительной влажности воздуха 65 %	1-1,5
Модуль растяжения, кгс/мм ²	1500
Степень эластичности при удлинении 4 %	100
Усадка на воздухе при температуре 573 К, %	1-2
Температура, К:	
стеклования	653
разложения	973
эксплуатации	573-623
Термическое старение:	
t – температура; τ – продолжительность обработки; P – остаточная прочность	t = 573 К, τ = 100 ч, P = 80% t = 673 К, τ = 25 ч, P = 40%
Устойчивость к воздействию при нагрева- нии в течение 100 ч	
10%-ной H ₂ SO ₄	сохраняет 67% прочности,
10%-ной HCl	сохраняет 26,6% прочности
щелочей	устойчив к холодным растворам
Кислородный индекс	50
Удлинение, %	10
Коэффициент трения по стали	0,19

2.2. Методы исследований

2.2.1. Физико-химические методы

Изучение микроструктуры ОП, с целью исследования равномерности распределения волокна в связующем, проводилось с помощью оптического фотомикроскопа отраженного света «Неофот – 30». Исследование структур проводили при светлопольном и темнопольном освещении с помощью универсального иллюминатора при увеличениях 100...250.

При изучении распределения наполнителя в объеме образца готовили шлифы сечений параллельных и перпендикулярных направлению прессования. Для этого образцы заливали в оправке эпоксидной смолой с отвердителем, отверждали, после чего подвергали шлифованию и полированию.

Изучение надмолекулярной структуры полимерных композиционных материалов осуществляли методом электронной микроскопии, основанным на изучении хрупких изломов [153]. Применялся двухступенчатый метод реплик с использованием промежуточного отпечатка, снятого с поверхности хрупкого излома замороженного материала. Образцы замораживали в жидком азоте, затем при комнатной температуре раскалывали, на контактную сторону скола методом термического испарения, в вакууме (10^{-4} мм рт.ст.), на установке ВУП – 2К, при напряжении 24 В, напылялась углеродная пленка толщиной 500 – 700 Å. Затем на углеродную пленку наносился 20% раствор желатина в воде. После высыхания желатина углеродная пленка срывалась с поверхности образца, отмывалась горячей дистиллированной водой от желатина, промывалась в спирте и помещалась на предметную медную сеточку. Для повышения контраста изображения углеродная пленка методом термического испарения в вакууме оттенялась платиной под углом 15 – 20°С и рассматривалась в электронном микроскопе УЭМВ -100К при ускоряющем напряжении 75 кВ в диапазоне увеличения от 3000 до 30000 раз.

ИК - спектральный анализ осуществляли на спектрофотометре ИКС-29, предназначенном для регистрации спектров поглощения и отражения различных веществ и измерения коэффициентов пропускания в спектральном диапазоне $4200-400 \text{ см}^{-1}$. Подготовку образцов для исследования проводили методом прессования вещества в таблетке бромида калия: 10-20 мг образца растирали с 500 мг KBr и затем подвергали сжатию в металлической форме при давлениях до 50 кН/см^2 . Регистрацию спектров производили пером на бумажном бланке, калиброванном по коэффициентам пропускания в процентах и по волновым числам в обратных сантиметрах.

Определение удельной вязкости (η) растворов проводили вискозиметрическим методом с помощью стеклянного вискозиметра ВПЖ – 2 (ГОСТ 18249-72). Измерение вязкости при помощи капиллярного вискозиметра (рис.2.1) основано на определении времени истечения через капилляр 7 определенного объема жидкости из измерительного резервуара 6. Раствор готовили из 0,05 г полимера и 10 мл H_2SO_4 (96% чда). Тщательно промытый и высушенный вискозиметр заполняли следующим образом: на отводную трубку 3 надевали резиновый шланг. Далее, зажав пальцем колено 2 и повернув вискозиметр, опускали колено 1 в сосуд с жидкостью и засасывали ее с помощью груши до метки M_2 , следя за тем, чтобы в жидкости не образовались пузырьки воздуха. В тот момент, когда уровень жидкости достигал отметки M_2 , вискозиметр вынимали из сосуда и быстро переворачивали в нормальное положение. Фильтровальной бумагой обтирали конец колена 1 и снимали с отверстия резиновую трубку. Далее вискозиметр устанавливали в термостат так, чтобы расширение 5 было ниже уровня жидкости в термостате. После выдержки в термостате не менее 15

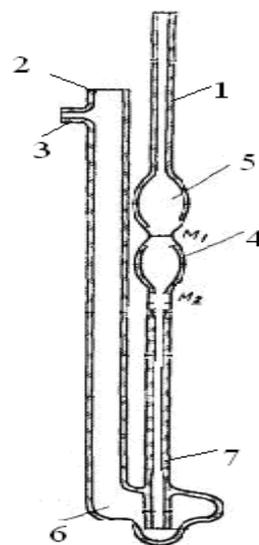


Рис.2.1. Схема капиллярного вискозиметра ВПЖ-2

минут при заданной температуре засасывали исследуемый раствор в колено 1, примерно до одной трети высоты расширения 5. Сообщали колено 1 с атмосферой и определяли время опускания мениска жидкости от отметки M_1 до M_2 .

Относительную удельную вязкость (η) раствора полимера определяли по формуле:

$$\eta = \tau_1 / \tau_2,$$

где τ_1 – время истечения через капилляр определенного объема раствора полимера, с; τ_2 – время истечения через капилляр определенного объема растворителя, с.

Непосредственно перед приготовлением раствора полиамид высушивался до постоянного веса в вакуумном термощкафу при температуре 393К. Затем порошкообразный фенилон выдерживали в технической воде и индустриальном масле при температурах 40 и 70⁰С. После чего полимер промывали, высушивали и растворяли в концентрированной серной кислоте с последующим определением вискозиметрическим методом удельной вязкости раствора, по изменению которой можно судить о влиянии исследуемых факторов на деструкцию полимера.

Химическую стойкость органопластиков определяли по изменению массы образцов диаметром 50±1 мм, высотой 3±0,2 мм. В качестве химически активных сред была выбрана 10% соляная кислота. Испытания проводили согласно ГОСТ 12020- 72.

Удельное объемное электрическое сопротивление (ρ_v) фенилона С-1 и ОП на его основе определяли на приборе, позволяющем производить измерения R_v с погрешностью не более ±10%. Для испытаний были отпрессованы образцы диаметром 50 и толщиной 2±0,2 мм. ρ_v вычисляли по формуле:

$$\rho_v = R_v \cdot (S/d),$$

где R_v - объемное электрическое сопротивление, Ом; S – площадь электрода в см²; d – толщина испытуемого образца, см.

2.2.2. Теплофизические исследования

Термостойкость. Для изучения влияния природы связующего и

содержания полиимидных волокон на термические превращения органопластиков (ОП) был использован совмещенный метод дифференциально-термического (ДТА), термогравиметрического (ТГ) и дифференциального термогравиметрического (ДТГ) анализов с использованием дериватографа Q-1500Д системы Ф.Паулик, Й.Паулик и Л.Эрдей фирмы МОМ (Венгрия).

Испытания проводили в специальных керамических тиглях на воздухе в интервале температур 298-873 К. Скорость подъема температуры – 10 град/мин, в качестве эталонного вещества использовали Al_2O_3 , навеска вещества – 200 мг. Чувствительность методов ДТГ и ДТА составляла 1/5 и 1/3 соответственно.

Удельная теплоемкость (C_p) композитов определялась на измерителе ИТ-С-400 согласно ГОСТ 23630.1-79. Для измерений использовалось три образца диаметром $15 \pm 0,1$ мм, высотой $10 \pm 0,5$ мм. Поверхность исследуемого образца была ровной, гладкой, не имела раковин, трещин и других дефектов, а торцы – перпендикулярны к продольной оси образца. Температурный предел измерения теплоемкости составлял $173 \div 473$ К.

Коэффициент теплопроводности (λ) композитов определяли согласно ГОСТ 25630.2-79 на приборе ИТ - λ - 400. Сущность метода состоит в измерении теплового сопротивления образца при его монотонном нагреве и заданных значениях температур испытания. Исследуемый образец имел форму диска со строго параллельными сторонами: диаметром $15 \pm 0,3$ мм и высотой, которая удовлетворяла условию $h \approx 3\lambda$ (h – высота образца, λ – коэффициент теплопроводности). Испытания образцов проводили при температурах $173 \div 473$ К.

Коэффициент температуропроводности (a) материалов рассчитывали по формуле:

$$a = \frac{\lambda}{C_p \cdot \rho},$$

где a – температуропроводность, m^2/s ; λ – коэффициент теплопроводности, Вт/(м · К); C_p – удельная теплоемкость, кДж/кг · К; ρ – плотность образца, kg/m^3 .

Коэффициент термического линейного расширения (КТЛР) определяли на дилатометре ДКВ-5АМ, предназначенном для автоматической регистрации

дилатометрических кривых различных твердых тел в интервале температур 293...1173 К согласно ГОСТ 15173-80. Действие прибора основано на измерении разности изменения длины испытуемого и стандартного кварцевого образцов.

Для испытаний использовали призматические (6 × 4 мм) образцы длиной 50 ± 3 мм, непараллельность шлифованных торцов которых составляла не более ± 0,02 мм. Поверхность образцов была ровной, гладкой, не имела раковин, трещин и других дефектов; торцы были перпендикулярны к продольной оси образца. Количество образцов для испытания от каждой партии материала составляло не менее пяти. Перед испытанием измеряли длину образца с точностью ± 0,01 мм. Устанавливали скорость подъема температуры (не более 0,5 град/мин) и выбирали масштаб измерения удлинения образца при нагревании, после чего образец устанавливали в кварцевый блок. Записывали его дилатометрическую кривую относительно плавленого кварца.

Средний $КТЛР - \alpha$ (К⁻¹) испытуемого образца вычисляли по формуле:

$$\alpha = \frac{\Delta l_n + \Delta l_n}{l_0} + \frac{1}{T_{i+1} - T_i} + \alpha^k,$$

где Δl_n – разность отклонения стрелки потенциометра по оси “у” в интервале температур $T_{i+1} - T_i$, мм; Δl_n – уход нуля прибора в интервале температур $T_{i+1} - T_i$, мм; l_0 – длина образца при начальной температуре $T = 293$ К, мм; α^k – $ТКЛР$ кварцевого стекла в интервале температур $T_{i+1} - T_i$ (по данным ВНИИФТРИ Госкомитета стандартов России), К⁻¹.

Результат испытаний для каждой партии материала представлял собой среднее арифметическое десяти измерений, округленное до $1 \cdot 10^{-6}$ К⁻¹

Термомеханические свойства ОП исследовались на разработанном в институте им. А.Е.Арбузова АНССР, автоматически действующем устройстве, непрерывно вычерчивающем термомеханические кривые.

2.2.3. Физико-механические исследования

Определение разрушающего напряжения, предела текучести и относительной деформации при сжатии проводили согласно ГОСТ 4651-78 на испытательных машинах ИМ-4Р и FR – 100. Для испытаний использовали образцы диаметром 10 мм и высотой 15 мм. Опорные плоскости образцов должны быть параллельны в пределах 0,1% от высоты образца в направлении, перпендикулярном направлению приложения нагрузки.

Определение плотности композитов (ρ) осуществляли расчетным (аддитивным методом) и гидростатическим взвешиванием. Образец, подвешенный к коромыслу аналитических весов, последовательно взвешивали на воздухе и в дистиллированной воде при температуре 293 К с точностью не ниже 0,0001 г. Плотность рассчитывали по отношению массы образца на воздухе и в воде. Среднее арифметическое значение плотности, полученное в результате не менее трех измерений, различающихся не более чем на 1%, принимали за окончательный результат.

Разрушающее напряжение при сжатии (σ) рассчитывали по формуле:

$$\sigma = P / F,$$

где P - нагрузка, МПа; F - минимальная площадь поперечного сечения образца, мм²;

$$F = \pi d^2/4;$$

где d – диаметр образца, мм.

Относительную деформацию при сжатии (ε) рассчитывали по формуле:

$$\varepsilon = \Delta h_{p.c.} \cdot 100 / h_0,$$

где $\Delta h_{p.c.}$ - уменьшение высоты образца при разрушении, мм;

h_0 - начальная высота образца, мм.

Для определения модуля упругости при сжатии (E) по диаграмме определяли значение нагрузок, которые отвечают величинам относительной деформации 0,1 и 0,3% (ГОСТ 9550-81). Расчеты проводили по формуле:

$$E = \frac{(F_2 - F_1)h_o}{A_o(\Delta h_2 - \Delta h_1)},$$

где F_1 - нагрузка, которая отвечает относительной деформации 0,1%, Н;

F_2 - нагрузка, которая отвечает относительной деформации 0,3 %, Н;

h_o - начальная высота образца, мм; A_o - площадь поперечного сечения образца, мм;

Δh_1 - изменение высоты, которая отвечает нагрузке F_1 , мм; Δh_2 - изменение высоты, которая отвечает нагрузке F_2 , мм.

Ударную вязкость (a) определяли по методу Шарпи согласно ГОСТ 4647-80 на маятниковом копре КМ-0,4 при температуре $23 \pm 2^\circ\text{C}$ и относительной влажности $50 \pm 5\%$. Сущность метода заключалась в испытании, при котором образец, лежащий на двух опорах (расстояние между опорами 40 мм), разрушается при ударе маятника, причем линия удара находится посередине между опорами.

Ударную вязкость образцов в кДж/м² рассчитывали по формуле:

$$a = A_n / b \cdot s \cdot 10^3,$$

где A_n – энергия удара, затраченная на разрушение образца без надреза, Дж/(кгс · см); b – ширина образца по его середине, мм; s – толщина образца по его середине, мм.

Твердость материалов по Роквеллу (HR_B) определяли вдавливанием в поверхность испытуемого образца индентора, представляющего собой полированный закаленный стальной шарик. Диаметр шарика зависит от применяемой шкалы Роквелла. Сначала образец нагружают малой нагрузкой, затем основной, после чего снова той же малой нагрузкой. Измерение основано на общей глубине проникновения, которая вычисляется как общая глубина после снятия основной нагрузки минус упругое восстановление после снятия основной нагрузки и минус глубина проникновения при малой нагрузке. Число твердости по Роквеллу вычисляется: 130 минус глубина внедрения с шагом 0,002 мм.

Микротвердость (H_μ) оценивали по размеру (длине по диагонали) ромбического микроотпечатка образующегося при внедрении алмазной пирамиды

с квадратным основанием и углом 136° при нагрузке порядка 200 гс методом Виккерса. Для испытаний ОП использовался прибор ПМТ – 3 с образцами цилиндрической формы диаметром 10-15 мм с тщательно полированными торцевыми поверхностями. Число твердости определялось как частное от деления нагрузки P (в кг) на боковую поверхность F (в мм^2) отпечатка в предположении, что углы у отпечатка такие же, как у пирамиды [154]:

$$H_u = P/F = 1,854 \cdot H/d^2,$$

где H – нагрузка, кг; d – диаметр отпечатка, мм.

Окончательное значение микротвердости принимали как среднее арифметическое шести измерений.

2.2.4 Трибологические методы исследования

Сухое трение. Исследование трибологических свойств в режиме сухого трения осуществляли на дисковой машине трения [155,157]. Дисковая машина

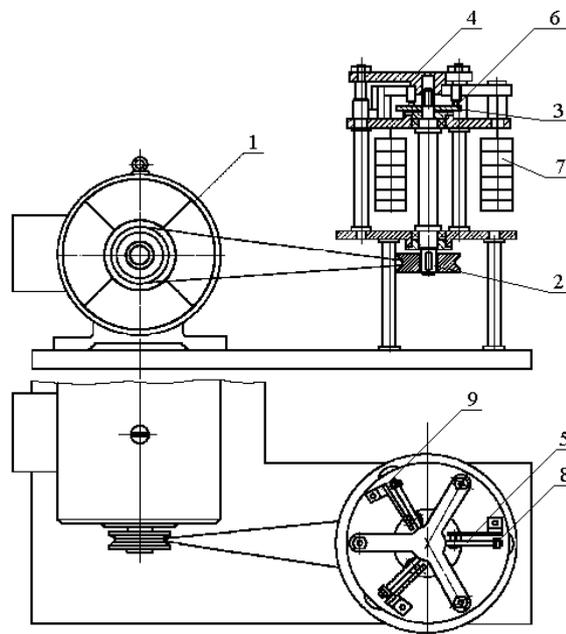


Рис. 2.2. Дисковая машина трения

трения (рис. 2.2) приводилась в движение электродвигателем постоянного тока 1, вращение от которого через передачу передавалось вертикальному валу 2. На

вал, число оборотов которого регистрировалось спидометром СП 116 (ГОСТ 1578-65), насажен диск 3, изготовленный из стали 45 (ГОСТ 1050-74), термообработанной до твердости 45-48 HRC, шероховатость поверхности $R_a = 0,16-0,32$ мкм. К жесткозакрепленной крестовине 4 присоединены независимо один от другого три рычага 5 с гнездами, в которых устанавливались полимерные образцы 6. Нормальное давление на каждый из образцов создавалось грузами 7 с помощью рычагов 8. Независимое положение рычагов (отношение плеч 1:2,6) позволило испытать одновременно от 1 до 3 образцов. Измерение температуры в зоне трения проводилось посредством термопары, которая размещена в образце на расстоянии 0,3-0,5мм от поверхности трения.

Изменение температуры в зоне трения регистрировалось потенциометром КСП-4. Во время работы под действием силы трения, возникающей между диском и образцом, рычаг 5 стремился вернуться в горизонтальную плоскость и через призму нажимал на балку 9.

На последней наклеены высокотемпературные тензодатчики, которые меняли свое сопротивление пропорционально силе трения. Сигналы датчиков, усиленные тензометрической станцией 8АНЧ-7М, регистрировались микроамперметром постоянного тока М200 (ТУ 25-04-1214-75).

Коэффициент трения f определяли по формуле :

$$f = (F_1 + F_2)/N,$$

где F_1 – сила трения испытуемого образца; F_2 – потери, возникающие при повороте рычага на остриях в горизонтальной плоскости; N – нормальная нагрузка на образец.

Износ образцов определяли весовым методом на аналитических весах ВЛР-200 (ГОСТ 24104-80) с точностью до 0,0002 г.

Трение при смазке маслом и водой. Сущность метода заключается в определении износа при трении поверхностей образца материала и контрообразца и вычислении линейного износа и коэффициента трения.

Испытания образцов при смазке маслом и водой проводили на машине трения МИ-1М по схеме (рис.2.3) ролик – колодочка (ролик изготовлен из

стали 45, термообработанной до твердости 45-48 HRC, колодочка – из армированных пластиков) при скорости 1 м/сек. Путь трения при смазке водой составлял 400 м, при смазке индустриальным – 3000 м.

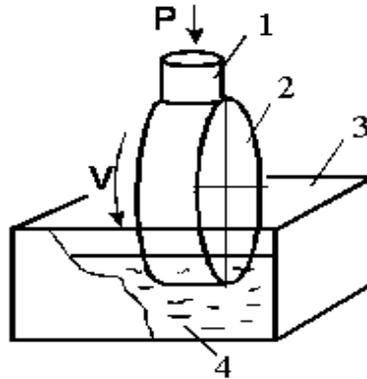


Рис. 2.3. Схема трения при смазке маслом и водой: ролик – колодочка: 1 – образец; 2 – контртело; 3 – ванна; 4 – смазывающая среда

Испытание материалов на абразивное изнашивание проводили на машине трения СМЦ-2 согласно ГОСТ 23.208-79 «Испытание материалов на абразивное изнашивание при трении о нежесткозакрепленные абразивные частицы» [156]. Сущность метода состоит в том, что при одинаковых условиях производилось изнашивание образцов исследуемого и эталонного (ст. 45, ГОСТ 1050-74 в отожженном состоянии с твердостью HV 190-200) материалов абразивными частицами (электрокорунд № 16-Н, ГОСТ 3643-71), которые подавались в зону трения и прижимались к образцу вращающимся резиновым роликом согласно схеме, рис.2.4.

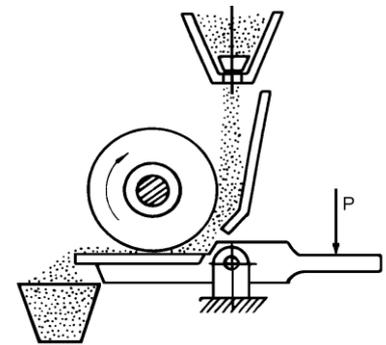


Рис. 2.4. Схема испытания материалов на абразивное изнашивание при трении о нежесткозакрепленные абразивные частицы

Перед испытанием абразив просушивался, влажность не должна превышать 0,16 %, а также производилась приработка ролика трением его о поверхность шлифовальной шкурки типа 2 (ГОСТ 6456-75) зернистостью № 8П (ГОСТ 3647-71), закрепленной в образце – держателе на плоской стальной пластине.

После приработки ролик промывался в бензине. Условия испытания приведены в таблице 2.4.

Таблица 2.4 - Условия испытания материалов при изнашивании о нежестко-закрепленные абразивы

Размер образца, мм	Частота вращения образца, об/мин	Нагрузка, Н	Размеры резинового ролика, мм		Твердость ролика по ГОСТ 263-75	Относительное остаточное удлинение материала ролика по ГОСТ 270-75, %
			диаметр	ширина		
30x30	60	44	45-50	15±0,1	78-85	15-20

Износ испытываемых и эталонных образцов определялся путем взвешивания до и после испытаний с погрешностью не более 0,1 мг.

Относительную износостойкость исследуемого материала - $K_{и}$ исследуемого материала вычисляли по формуле:

$$K_{и} = \frac{g_{э} \cdot \rho_{и} \cdot N_{и}}{g_{и} \cdot \rho_{э} \cdot N_{э}}$$

где $\rho_{э}$, $\rho_{и}$ - плотность эталонного и исследуемого материалов, кг/м³; $N_{э}$, $N_{и}$ - количество оборотов ролика при испытаниях эталонного и исследуемого материалов; $g_{э}$, $g_{и}$ - износ эталонного и исследуемого материалов, кг.

2.3. Технология переработки композитов

Технологический процесс получения композитов состоял из следующих стадий: приготовление композиций, таблетирование, сушка при определенной температуре, формование.

2.3.1. Приготовление композиций

Приготовление композиций осуществляли методом сухого смешивания во вращающемся электромагнитном поле согласно методике [157,158]. Навески связующего и волокна загружали в металлическую емкость (рис. 2.5).

Туда же добавляли ферромагнитные частицы с параметрами $l/d = 4 - 5$ с объемным их содержанием в поле 0,04-0,05 (где l -длина, d -диаметр частицы). Ферромагнитные частицы совершали вращательное движение вокруг своей малой оси и хаотично перемещались по всему объему электромагнитного поля. Величина электромагнитной индукции вращательного магнитного поля была в пределах 0,08-0,12 Тл. Время смешивания композиций составляло 3-30 секунд.

При таких условиях происходило качественное смешивание компонентов полимерных композиций. Продукты износа ферромагнитных частичек удаляли магнитной сепарацией.

В процессе проведения описанных выше экспериментов было замечено, что размеры частиц влияют на их объемное содержание в магнитном поле. При применении мелких неравноосных частиц ($l/d = 1 - 1,5$) их предельное количество во вращающемся магнитном поле ограничено в пределах 0,05 – 0,01 от объема поля. При увеличении указанного соотношения частицы образуют плотный диск, дальнейшее увеличение параметра l/d приводят к прекращению движения ферромагнитных частиц во вращающемся электромагнитном поле. Оказывает влияние и величина электромагнитной индукции B . Однако влияние электромагнитной индукции на стабильность движения ферромагнитных частиц менее заметно, чем влияние их формы и размеров. Величина магнитной индукции оказывает большое влияние на силовое воздействие ферромагнитных частиц и их нагрев. Эти факторы изучались при различном значении электромагнитной индукции, регулируемой изменением питающего напряжения, подаваемого на обмотки генератора, в пределах от 0,03 до 0,25 Тл. Напряжение, подаваемое на обмотки генератора электромагнитного поля, изменялось ступенчато при помощи

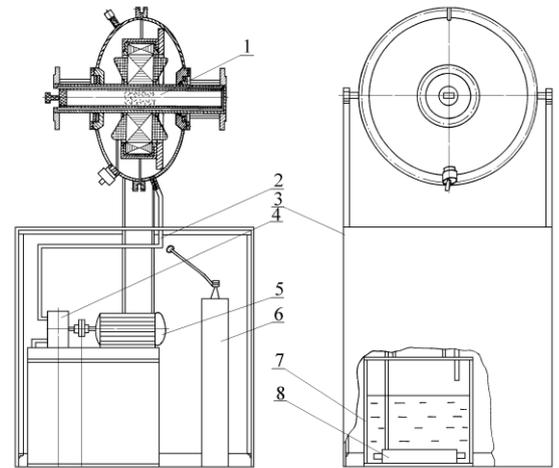


Рис. 2.5. Электромагнитный аппарат для приготовления композиций: 1 – корпус реактора; 2 – шланг; 3 – корпус; 4 – насос; 5 – электродвигатель; 6 – конденсатор; 7 – бак; 8 – холодильник

специально сконструированного и изготовленного трехфазного трансформатора. Величина электромагнитной индукции в расточке генератора контролировалась индукционной катушкой, подключенной к теслометру.

При значении магнитной индукции меньше, чем $B = 0,03$ Тл сила воздействия электромагнитного поля на ферромагнитные частицы незначительные и недостаточные для качественного смешения полимера. Увеличение напряженности магнитного поля до значения $B = 0,15$ Тл приводит к значительному силовому воздействию электромагнитных частиц на систему полимер – волокно, в результате чего наблюдается разогрев ферромагнитных частиц, что приводит к локальной деструкции полимера. Основываясь на проведенных экспериментах, были сделаны для дальнейших опытов следующие ограничения: по величине магнитной индукции $B = 0,05 – 0,15$ Тл, по размерам неравноосных частиц $l/d=4-6$, по объемному их содержанию в поле 0,04- 0,05. Окончательный выбор режимных параметров проводили при смешивании полиамидов и полиимидного волокна путем оценки качества смеси по методике, изложенной в работе [159].

В результате работы установлено следующее:

- в качестве рабочего органа в электромагнитном аппарате с вихревым слоем ферромагнитных частиц, предназначенного для смешения полимеров с армирующими волокнами следует применять неравноосные ферромагнитные частицы с параметром $l/d=4-5$;

- величина электромагнитной индукции вращающегося электромагнитного поля должна быть в пределах 0,08 – 0,12 Тл.

В дальнейшем все экспериментальные работы проводились при выбранных выше режимных параметрах аппарата. При указанных параметрах аппарата экспериментально определено время смешения композиций, которое составляет 7 - 30 секунд.

Опытный образец аппарата со взвешенным слоем ферромагнитных частиц (рис.2.6.), использованный нами для наработки опытно – промышленных партий композиций состоит из следующих основных частей:

- генератора 1, создающего вращающееся электромагнитное поле;
- трубчатого реактора 2, выполненного из немагнитного материала;
- кожуха 3, являющегося экраном для электромагнитного поля и служащего рубашкой для масляного охлаждения генератора 1;
- корпуса 4, внутри которого размещены маслобак 5, электронасос 6 и компенсационные конденсаторы 7. В корпусе 4 смонтированы системы управления и контроля за работой аппарата.

Принцип действия аппарата заключается в следующем. При включении обмоток генератора 1 вращающегося электромагнитного поля в трехфазную сеть (380 В, 50 Гц) внутри его расточки, куда помещен реактор 8 из немагнитного материала, представляющий отрезок трубы, создается вращающееся электромагнитное поле, которое воздействует на помещенные внутри реактора ферромагнитные частицы. Под действием вращающегося электромагнитного поля ферромагнитные частицы приходят в интенсивное хаотическое движение. Причем неравноосные (цилиндры, пластины и т.п.) ферромагнитные частицы, совершают вращательное движение как вокруг собственной (малой) оси, так и вокруг оси реактора. Такое движение ферромагнитных частиц предполагает качественное смешение компонентов полимерных композиций. Продукты износа ферромагнитных частиц удалялись магнитной сепарацией.

2.3.2. Таблетирование

Процесс таблетирования пресс-композиции, высушенной при 398 К в течение 2-3 часов, осуществляли посредством гидравлического прессы ПСУ-50. При изготовлении заготовки, которая отвечает изделию по форме и размерам, учитывали, что ее размеры при распрессовке из формы увеличиваются приблизительно на 0,5-1% по сравнению с размерами формы, в которой проводится таблетирование.

2.3.3. Сушка

Известно, что фенилоны вследствие наличия в макромолекулах полимера амидных связей способны сорбировать влагу из воздуха, поэтому они обладают повышенной, по сравнению с другими термопластами, гигроскопичностью [160], что вызывает осложнение при их переработке. Переработка невысушенных ароматических полиамидов ухудшает их прочностные показатели, приводит к образованию поверхностных дефектов (раковин, пузырей и др.). Для успешной переработки ароматических полиамидов необходимо прежде всего подавить гидролитические процессы (гидролиз амидной связи). Этого добиваются предварительной сушкой полимера до минимальной остаточной влажности.

Сушку осуществляли при температуре 398 К в течение 2-3 часов следующим образом: таблетку из термошкафа сразу загружали в пресс – форму, которую смазывали силиконовым маслом ПРИС – ИС, с целью предотвращения диффузионных явлений между материалом и формой.

Подтверждено [161], что из-за жесткоцепной структуры и узкого температурного интервала перехода фенилона в вязкотекучее состояние, граничащее с температурой деструкции, наиболее приемлемым методом его переработки является компрессионное прессование.

2.3.4. Формование

После загрузки заготовки в пресс-форму ее начинали смыкать до соприкосновения верхнего пуансона с таблеткой. Потом материал нагревали до определенной температуры, выдерживали без давления некоторое время, после чего давление увеличивали и при заданных температуре и давлении материал выдерживали. Далее изделие охлаждали под давлением и выталкивали из пресс-формы.

Готовые изделия подвергали механической обработке, что главным образом заключалась в зачистке изделий – удалении облоя. При необходимости

посредством разных методов обработки можно изменять форму изделий, повышать точность размеров.

Для оптимизации процессов формования необходимо было определиться с выбором целевой функции и оптимизируемых параметров. Как известно [111], решающее влияние на свойства ОП на основе фенилона С-1 оказывают: температура переработки, содержание и длина ОВ в композитном материале. В связи с этим при исследовании ОП задача оптимизации содержания и длины ОВ от температуры переработки композитов решалась путем использования математических методов планирования экспериментов [162], а именно с применением ортогонального плана 2-го порядка 3^2 .

В качестве параметра оптимизации рассматривали ударную вязкость (a), как наиболее чувствительный показатель к изменениям температуры переработки, содержания и длины волокна.

Основные уровни изменения двух факторов при изучении влияния температуры прессования и содержания волокна; температуры прессования и длины волокна на ударную вязкость органопластиков приведены в (табл. 2.5).

Таблица 2.5 - Уровни переменных в условном и натуральном масштабах

Фактор		Среднее значение	Шаг варьирования	Значение уровней переменных соответствующих усл. ед.		
				-1	0	+1
Т, К	x_1	600,5	7,5	593	600,5	608
С, мас. %	x_2	12,5	7,5	5	12,5	20
Т, К	x_1	600,5	7,5	593	600,5	608
l, мм	x_2	5,5	4,5	1	5,5	10

Согласно принятому плану полного факторного эксперимента (табл. 2.6.) всего было проведено 9 опытов ($N=9$), каждый из которых повторяли трижды ($k=3$) в случайном порядке для исключения систематических погрешностей.

Математическую модель зависимостей $y = f(x_1, x_2)$ рассматриваемых процессов предполагалось искать в виде уравнения регрессии:

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_{12}x_1x_2 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2,$$

где y - исследуемая величина (ударная вязкость), x_1 - температура прессования, x_2 - концентрация наполнителя (длина волокна), b_i и b_{ij} - коэффициенты регрессии.

Таблица 2.6 – Схема планирования эксперимента по изучению влияния содержания и длины волокна, температуры прессования

Номер опыта	Условные единицы		Значения исследуемых факторов		
			Температура прессования, К	Содержание волокна, мас. %	Длина волокна, мм
	X_1	X_2	X_1	X_2	X_2
1	-1	-1	593	5	1
2	+1	-1	608	5	1
3	-1	+1	593	20	10
4	+1	+1	608	20	10
5	0	0	600,5	12,5	5,5
6	+1	0	608	12,5	5,5
7	-1	0	593	12,5	5,5
8	0	+1	600,5	20	10
9	0	-1	600,5	5	1

Для расчетов коэффициентов регрессии использовали схему, представленную в приложении.

На основании полученных экспериментальных данных рассчитывали среднее значение функции отклика: $\bar{y}_j = \frac{1}{k} \sum_{i=1}^k y_{ji}$, где ($j=1,2,\dots,N$) и дисперсии

параллельных опытов $S_j^2 = \frac{1}{k-1} \sum_{i=1}^k (y_{ji} - \bar{y}_j)^2$. Проверку однородности полученных

дисперсий проводили по критерию Кохрена (G): $G_p = \frac{\max S_j^2}{\sum_{j=1}^N S_j^2}$

Таблица 2.7 - Схема ортогонального планирования эксперимента, результаты механических испытаний органопластиков и расчетные значения параметра оптимизации

Планирование, усл. единицы		Ударная вязкость, кДж/м ²					
		a = f (c, T)			a = f (l, T)		
x ₁	x ₂	\bar{y}_j	\hat{y}_j	Ошибка, %	\bar{y}_j	\hat{y}_j	Ошибка, %
-1	-1	26,8	27,0	1,0	15,7	15,1	3,8
+1	-1	26,4	26,7	1,1	15,8	15,4	2,5
-1	+1	12,1	11,7	3,4	29,4	28,9	1,7
+1	+1	22,7	22,5	1,2	35,4	35,0	1,1
0	0	26,6	27,9	4,9	32,4	32,1	0,9
+1	0	22,6	22,3	1,3	27,2	27,6	1,5
-1	0	17,3	17,1	1,1	23,7	24,4	2,9
0	+1	25,1	25,3	1,1	37,6	38,1	1,3
0	-1	35,9	35,1	2,3	20,7	21,4	3,4

Дисперсии параллельных опытов оказались однородными, что позволило определить дисперсию воспроизводимости эксперимента, с которой связано число степеней свободы $f_2 = N(k-1)$, по формуле:

$$S_y^2 = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N S_j^2$$

Были рассчитаны коэффициенты уравнений для двух переменных по формулам:

$$b_0 = \frac{\sum x_0 y}{9} - 0,67b_{11} - 0,67b_{22}; \quad b_1 = \frac{\sum x_1 y}{6}; \quad b_2 = \frac{\sum x_2 y}{6};$$

$$b_{11} = \frac{\sum (x_1')^2 y}{2}; \quad b_{22} = \frac{\sum (x_2')^2 y}{2}; \quad b_{12} = \frac{\sum x_1 x_2 y}{4}$$

где x_i' - скорректированные значения уровней факторов в соответствии с требованиями ортогонального плана, которые рассчитываются по формуле:

$$(x_i')^2 = (x_i)^2 - \frac{\sum x_i^2}{N}$$

После расчета всех коэффициентов, уравнения приняли следующий вид:

$$a = 27,93 + 2,6x_1 - 4,89x_2 + 2,76x_1x_2 - 8,23x_1^2 + 2,3x_2^2 \quad (1)$$

$$a = 32,12 + 1,61x_1 + 8,35x_2 + 1,45x_1x_2 - 6,1x_1^2 - 2,41x_2^2 \quad (2)$$

где уравнение (1) для зависимости $a = f(c, T)$, а уравнение (2) - для зависимости $a = f(l, T)$.

Полученные уравнения проверяли на адекватность. Для этого оценивали отклонения значений параметра оптимизации \hat{y}_j , рассчитанные по уравнению (1) от экспериментальных \bar{y}_j для каждого из опытов осуществляемого эксперимента, что позволило определить дисперсию адекватности (табл. 2.8.) для равного числа параллельных опытов по формуле:

$$S_{ад}^2 = \frac{k}{N - B} \sum_{j=1}^N (\bar{y}_j - \hat{y}_j)^2,$$

где B – число коэффициентов уравнения. С ней также связано число степеней свободы $f_{ад} = N - B$.

Адекватность уравнения оценивали с помощью критерия Фишера (F):

$$F = \frac{S_{ад}^2}{S_y^2}$$

Расчетные значения сравнивали с табличными для степени свободы $f_1 = k-1$ и $N = 9$ при доверительной вероятности $P=0,95$, табл. 2.8.

Таблица 2.8 - Результаты статистического анализа математических моделей

Параметр оптимизации	G_p	G_T	S_y^2	$S_{ад}^2$	F_p	F_T
$a = f(c, T)$	0,346	0,478	1,478	2,910	1,97	3,16
$a = f(l, T)$	0,320	0,478	1,848	2,910	1,24	3,16

Математическая модель считалась адекватной, если значение F было меньше табличного значения, которое искали для 95% доверительного интервала.

Как видно из таблицы 2.8. рассматриваемые уравнения являются адекватными.

Полученные математические модели, для наглядности и дальнейшего анализа, были представлены графически в виде поверхностей отклика, которые спроецированы на плоскость в виде совокупности линий равных значений параметра оптимизации, рис. 2.6.

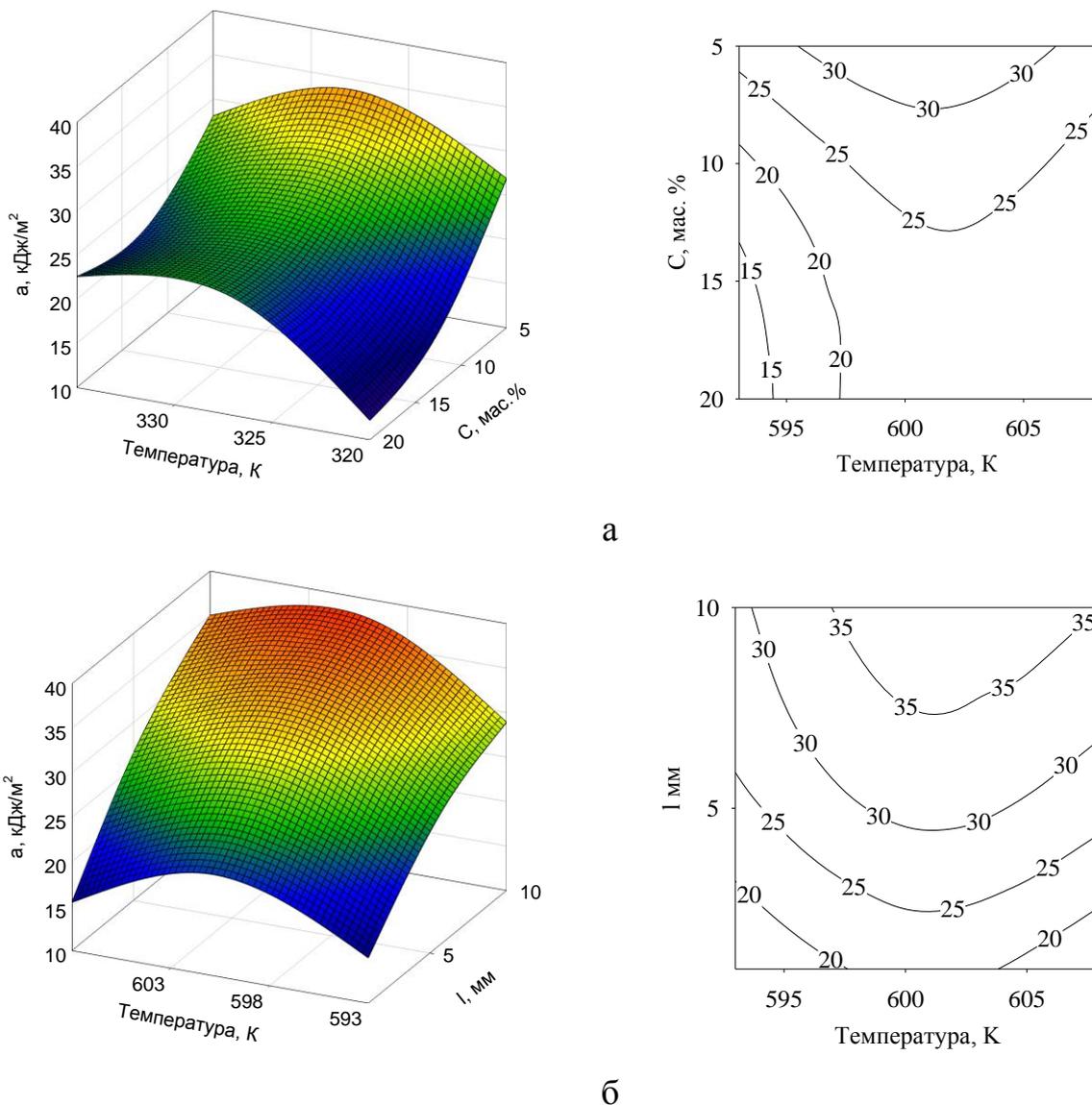


Рис. 2.6. Влияние температуры прессования и массового содержания (а), длины (б) волокна на величину ударной вязкости органопластиков

Математические модели дают возможность определить теоретические значения ударной вязкости $a = f(c, T)$ и $a = f(l, T)$, которые отличаются от экспериментальных данных на 0,7 – 4,9 % и 0,9 – 3,8 % соответственно, что не превышает разброс данных при экспериментальном определении ударной вязкости.

Таким образом, в результате проведенных исследований [163,164] установлено, что с увеличением содержания волокна проявляется отчетливо тенденция к снижению ударной вязкости, а также смещению оптимальной температуры переработки от 598 К для фенилона С-1 содержащего 5 мас.% к 603 и 608 К для ОП, армированных соответственно 10-15 и 20 мас.% ОВ. Оптимальная длина армирующего волокна должна быть не менее 3 мм.

Учитывая результаты математического моделирования, была предложена технология получения композитов (табл. Приложения), состоящая из взвешивания, смешивания, таблетирования, сушки и прессования.

Таким образом, учитывая новизну и сложность исследуемых объектов, для изучения их свойств необходимо привлечь широкий круг методов исследований, включающих изучение теплофизических, физико-химических, механических и триботехнических характеристик.

ГЛАВА 3

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ АРИМИДНОГО ВОЛОКНА НА СВОЙСТВА ОРГАНОПЛАСТИКОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИАМИДОВ

Известно, что армирование фенилонов волокнами фенилон и терлон позволяет получить пластики, обладающие значительной прочностью и износостойкостью [165, 166]. В связи с этим, научный и практический интерес представляло изучить влияние полиимидных волокон ариимид-Т на структуру и свойства ОП на основе полиамидов фенилона С-1 и ПА-6.

3.1. Физико-химические исследования

3.1.1. ИК – спектроскопия

Был проведен комплекс исследований по изучению ИК-спектральных характеристик исходного полиимидного волокна ариимид-Т, фенилона С-1, ПА -6 и ОП на их основе для изучения межмолекулярного взаимодействия на границе раздела фаз полимер - волокно.

Сравнение ИК – спектров исходного порошка и прессованного фенилона С-1. Как известно [21], фенилоны относятся к классу ароматических термостойких полиамидов и представляют собой линейные гетероцепные полимеры, макромолекулы которых построены из ароматических фрагментов различного строения, соединенных амидными связями.

Наличие в спектре фенилона С-1 широких сильных полос с тонкой слабой структурой в области $3600-2700\text{ см}^{-1}$ как в порошкообразном (рис. 3.1, 3.2 , спектр 2), так и в прессованном (спектре 3) образцах, свидетельствует о наличии делокализованного π -электронного облака и внутри- и межмолекулярных водородных связей между амидными группами (табл. 3.1). В спектре фенилона

C-1 однозначно идентифицируются полосы валентных N-H колебаний (широкая полоса с максимумом около $3230-3240\text{ см}^{-1}$), Амид-I (расщепленная полоса с максимумами 1640 и 1645 см^{-1}), Амид-II (также расщеплена, $1510-1540\text{ см}^{-1}$) и Амид-III (интенсивная полоса 1230 см^{-1}) [167].

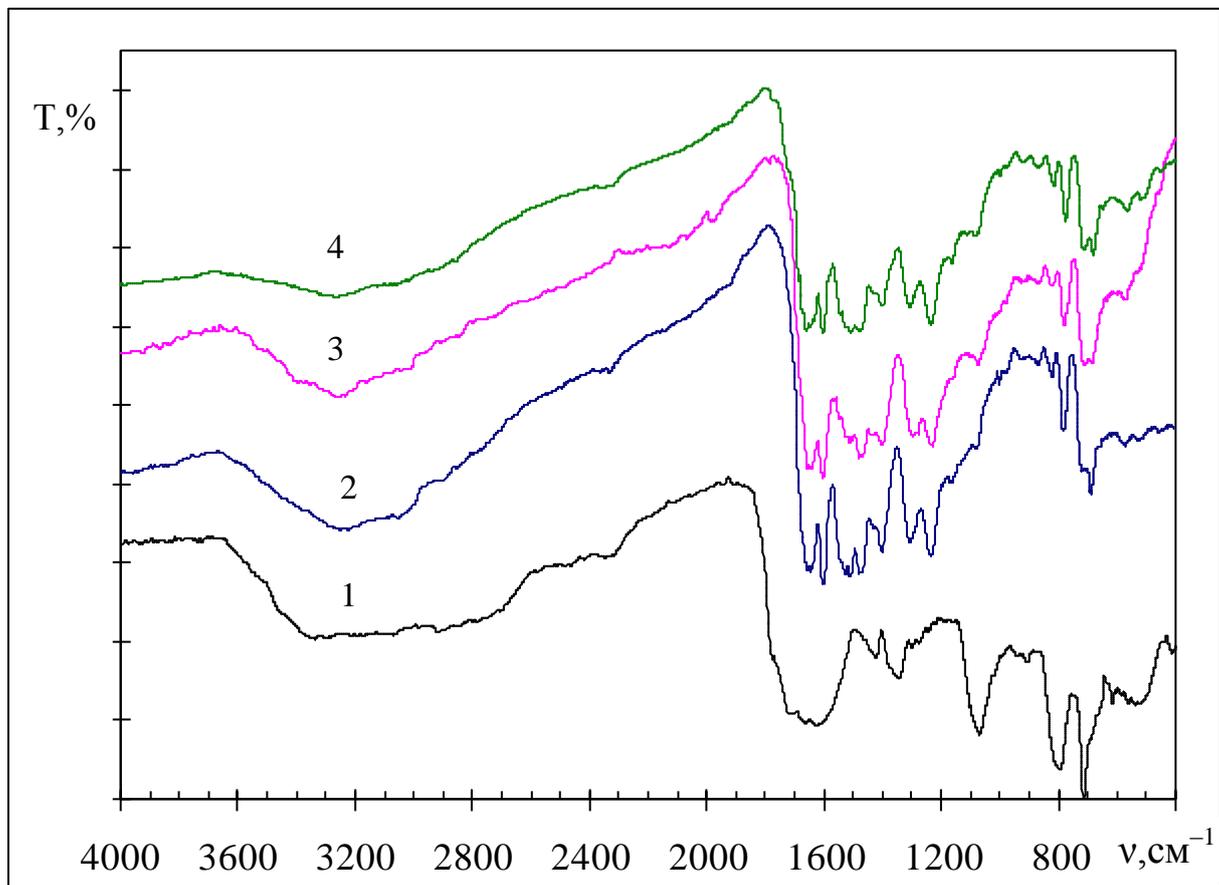
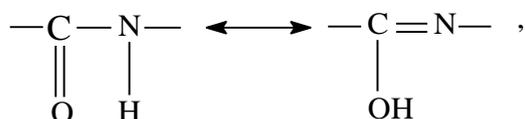


Рис. 3.1. Общий вид ИК - спектров: аримида-Т (1); фенилона С-1 порошка (2) и прессованного (3), композита (15 мас. % ариמיד-Т) (4) на их основе

В прессованном образце происходит сужение и усиление интенсивности этой полосы с появлением максимума \sim при $3280-3250\text{ см}^{-1}$, что может свидетельствовать об усилении межмолекулярных водородных связей, упорядочивании структуры за счет пространственно разделенных отдельно мета - и пара-амидных фрагментов (наблюдается расщепление в полосах “Амид II” ($\delta_{(N-H)_{ассоц.}}$ 1298 и 1280 см^{-1}) и полосе “Амид V” (715 и 730 см^{-1}). Возможно, что максимум при $3300-3280\text{ см}^{-1}$ связан с ениминной структурой амидной группы:



так как при этом же исчезает полоса “Амид II” $\delta_{(N-H)} = 1510 \text{ см}^{-1}$, связанная с деформационными колебаниями свободной NH-группы в амидных связях.

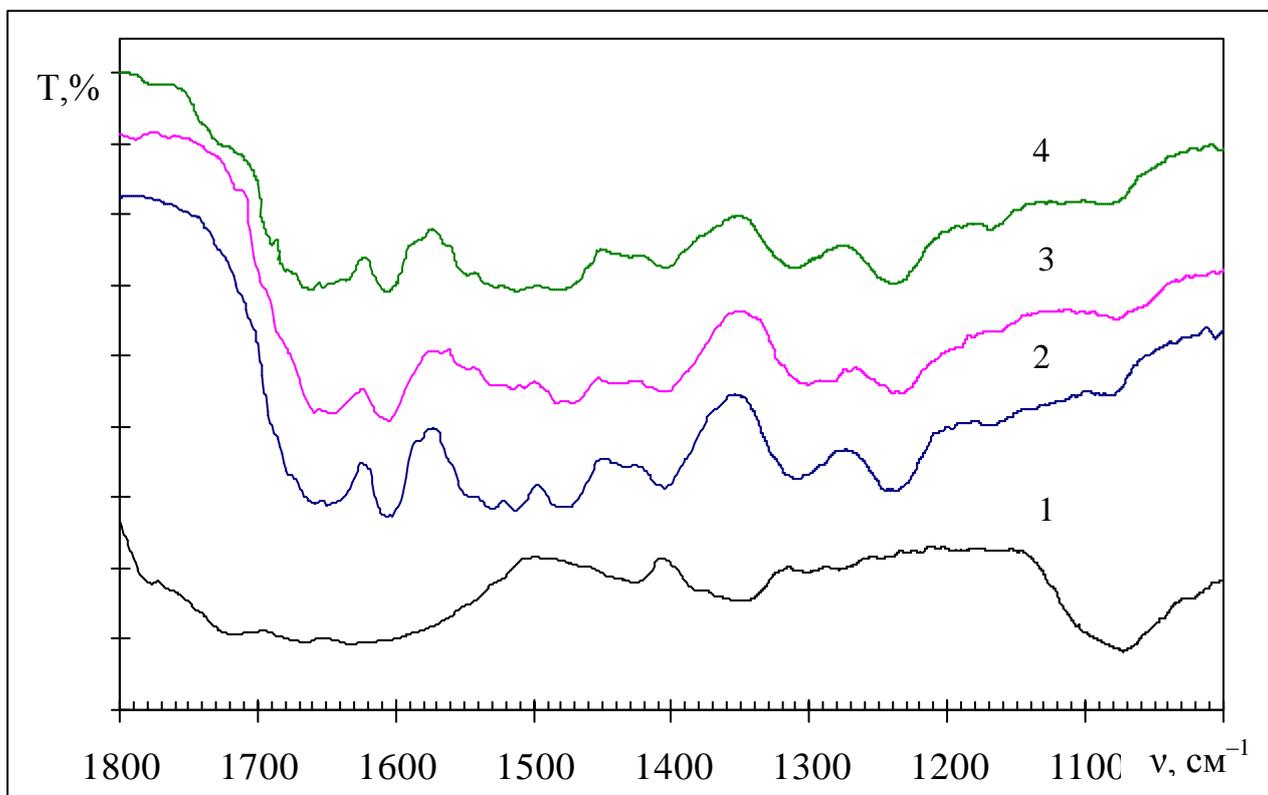


Рис. 3.2. ИК – спектры исследуемых материалов в области $1800\text{-}1000 \text{ см}^{-1}$: арамида-Т (1); фенилона С-1 порошка (2) и прессованного (3), органопластика (15 мас % арамид-Т) (4) на их основе

Анализ ИК-спектра органического волокна арамид-Т. Выбор арамида-Т в качестве наполнителя определялся как его прочностными характеристиками (разрывная прочность до 0,5 Н/текс), так и предполагаемым сродством к полиамидам.

Анализ ИК - спектра ОВ арамид-Т (рис. 3.1, 3.2 спектр 1) показал следующее. Широкая сильная полоса в области $3600\text{-}2600 \text{ см}^{-1}$ характеризует наличие делокализованного π - электронного облака. Имеется тонкая, слабая структура (3350, 2900, 2700), свидетельствующая как о межмолекулярной водородной связи между амидными группами, так и об электростатическом взаимодействии квартерованных азотов иммония (по типу $R_2\overset{\oplus}{N}H_2$, $R_2C = \overset{\oplus}{N}H$) и ионов карбоксилата (карбоната, сульфата).

Таблица 3.1 - Волновые числа и интенсивности полос поглощения ИК-спектров фенилона С-1

Фенилон С-1 непрессованный (рис. 3.1, рис. 3.2 спектр 2)		Фенилон С-1 прессованный (рис. 3.1, 3.2 спектр 3)		Отнесение полос [168-170]
3230-3240	с. ш.	3230-3240	с. ш.	$\nu_{(N-H)}$
~ 3000	сл.	~ 3000	сл.	$\nu_{(C-H)}$ аромат.
2100-2250	сл.	2100-2250	сл.	ароматическое кольцо
1640	с.	1640	с.	Амид-I, расщеплена
1602	с.	1602	с.	ассоц. Амид I ($\nu_{(C=O)}$); бензольное кольцо
1510-1540	с.	1540	с.	Амид-II $\delta_{(N-H)}$
1470	с.	1470	с.	плоскостные колебания C=C связей аром. кольца
1420	сл.	1420	сл.	Амид-III $\nu_{(C-N)}$, бензольное кольцо
1402	с.	1400	с.	Амид-III $\nu_{(C-N)}$, бензольное кольцо
1300	с.	1298, 1280	с.	$\delta_{(N-H)}$ в амидах
1230	с.	1230	с.	ассоц. Амид III
1158	сл.	1158	сл.	возможно ароматика
1076	сл.	1072	сл.	
1003	сл.	1003	сл.	
974	сл.	974	сл.	
921	сл.	920	сл.	
867	сл.	861	сл.	$\delta_{(C-H)}$ ароматические вне- плоскостные колебания
821	ср.	820	ср.	
783	ср.	780	ср.	
715	ср.	715, 730	ср.	Амид-V
690	с.	687	с.	$\delta_{(C-H)}$ ароматические вне- плоскостные колебания

Наличие широкой сильной полосы с тонкой структурой при 1750-1500 см^{-1} свидетельствует дополнительно в пользу наличия группы $R_2C=NH$ ($\delta_{(N-H)}$, $\nu_{(C-N)}$), которая принимает участие в расширенной системе сопряжения. Пики $\nu_1 = 1770 \text{ см}^{-1}$; $\nu_2 = 1350 \text{ см}^{-1}$ и $\nu = 710 \text{ см}^{-1}$ свидетельствуют о наличии имидных циклов

(полосы соответственно “Имид-I”, “Имид-II”, “Имид-III”). Но наличие «иммониевой полосы» при 1670 см^{-1} , а также плеча на полосе “Имид-I” (1720 см^{-1}), поглощений при 1620 см^{-1} ($\nu_{\text{as}}\text{RCO}_2^-$), 1420 см^{-1} (CO_3^{2-} или $\nu_{\text{(C-N)}}$ в амидах), 1290 см^{-1} ($\nu_{\text{(C-N)}}$ в амидах) свидетельствуют о наличии «дефектов» в циклизации, т.е. в образовании имидных циклов – недозациклизованных и, по-видимому, содержащих адсорбированные по типу ангидридной связи CO_2^- (CO_3^{2-} , HCO_3^-) группы или $-\text{SO}_2$ ($-\text{SO}_3\text{H}$) – по кислотным остаткам (табл. 3.2). Обнаружено, что вода в образце отсутствует, так как в области 3710 см^{-1} нет поглощения.

Анализ ИК-спектра органоластика состава: фенилон С-1 + 15 мас. % аримида-Т. В результате исследований обнаружено, что в ИК-спектре ОП происходит взаимодействие как по “дефектным” незациклизованным имидным циклам, так и по самим имидным циклам.

Исчезает пик в спектре арил - амида при 1670 см^{-1} , который слабо проявляется в непрессованном фенилоне и появляется минимум в области $1760\text{--}1780\text{ см}^{-1}$; появляются полосы при 1685 см^{-1} в образце ОП, что свидетельствует об образовании карбоксильной группы из бывшей имидной группы в волокне ариמיד-Т (рис. 3.1, 3.2, спектр 4).

Исчезновение в органоластике полосы при 1410 см^{-1} ($\nu_{\text{(C-N)}}$ в амидах) свидетельствует о взаимодействии незациклизованных групп C=N- в ариламиде с амидными и концевыми амино-группами фенилона, так как при этом уменьшается концентрация водородных связей (область $3300\text{--}3900\text{ см}^{-1}$) и уменьшается интенсивность полосы Амид-II ($\delta_{\text{(N-H)}}$), связанная с колебаниями ассоциированной водородной связи NH-группы (область 1362 см^{-1} , 1500 см^{-1}) (табл. 3.3)

Таким образом, изменения в спектре фенилона С-1 (увеличение интенсивности полосы 1076 см^{-1} и появление слабой полосы 1280 см^{-1}) в результате прессования свидетельствует об уменьшении степени упорядочивания в структуре полимера, а также, возможно, о дополнительной деформации цепей (образование складчатых структур).

Таблица 3.2 - Волновые числа и интенсивности полос поглощения ИК-спектра волокна ариמיד –Т

Ариמיד-Т (рис. 3.1, 3.2, спектр 1)		Отнесение полос [168-170]
1	2	3
3050-3400	ср.ш.	NH_4^+ межмолекулярная водородная связь в амидах
2700-3000	ср. ш.	$\nu_{(\text{C-H})}$ ароматического ядра
2300-500	ср. ш.	
1770	с. ш.	имид-I
1720	оч. с.	ароматическая карбоновая кислота $\nu_{(\text{C=O})}$
1670	оч. с. ш.	$\nu_{(\text{C=O})}$ димер карбоновых кислот
1620	с. ш.	$\nu_{(\text{as})} \text{RCO}_2^-$ – карбоксил
1410	с.	$\nu_{(\text{C-N})}$ в амидах, недозациклизованный цикл
1350	с.	имид-II
1290	ср.	$\nu_{(\text{C-O-C})}$, $\nu_{(\text{C-N})}$
1270	ср.	$\nu_{(\text{C-O-C})\text{as}}$
1067	с.	$\nu_{(\text{C-O-C})\text{s}}$
932	ср.	$\delta_{(\text{C-H})}$ внеплоскостные колебания ароматического кольца
903	ср.	
800	с. ш.	
710	с. уз.	имид-III

Отсутствие этих особенностей в спектре ОП может быть интерпретировано как результат влияния волокна, которое каким-то образом препятствует упомянутым структурным изменениям.

Интерпретация спектров исходного фенилона С-1 и ОП на его основе, содержащего ариמיד-Т, позволяет сделать вывод о нарушении в фенилоне С-1 межмолекулярных водородных связей амидных групп и о взаимодействии волокна с матрицей на молекулярном уровне [167].

Таблица 3.3 – Волновые числа и интенсивности полос поглощения ИК - спектров

Композиция: фенилон С-1 + 15 мас. % аримида -Т		Органопластик: фенилон С-1 + 15аримида-Т (рис. 3.1, 3.2 спектр 4)		Отнесение полос [168-170]
1	2	3	4	5
~ 3250	с. ш.	~ 3240	с. ш.	$\nu_{(N-H)}$
~ 3000	сл.	~ 3000	сл.	$\nu_{(C-H)}$ аромат. кольца
~ 2325	сл.	~ 2325	сл.	волокно ариמיד-Т
1640, 1645	с.	1640, 1645	с.	амид-I, расщепление
1600	с.	1600	с.	$\nu_{as(C-O-C)_s}$
1510-1540	с.	1510-1540	с.	амид-II
1470	с.	1475	с.	C=C плоск. колеб. аромат. кольца
1420	сл.	1420	сл.	$\nu_{(C-N)}$ амидная
1405	с.	1405	с.	$\nu_{(C-N)}$ амидная
1300	с.	1300	с.	$\nu_{(Cаром-N)}$
1230	с.	1230	с.	амид-III
1067	ср.	1075	ср.	аримид-Т
1003	сл.	1003	сл.	возможно, ароматика
980	сл.	980	сл.	
915	сл.	920	сл.	
860	сл.	867	сл.	$\delta_{(C-H)}$ внеплоск. колеб. аромат. кольца
715	с.	720	с.	амид-V + имид-III волокна
690	с.	690	с.	$\delta_{(C-H)}$ внеплоск. колеб. аромат. кольца

Анализ ИК - спектра ПА-6. Полиамид-6 относится к полимерам, структура которых относительно хорошо изучена. Он, как и другие алифатические полиамиды, может кристаллизоваться в нескольких кристаллических модификациях, среди которых наиболее стабильны α и γ . Модификация α построена из почти полностью вытянутых плоских зигзагообразных макромолекул, соединенных между собой водородными связями. В γ -

модификации макромолекулы несколько скручены в результате поворота плоскости групп CONH на 30° относительно главной оси. Структура полимера зависит от способа получения и условий кристаллизации, но α -модификация образуется при кристаллизации в более равновесных условиях [169].

Спектры ПА-6, арамида - Т и композитов показаны на рис.3.3. Волновые числа полос поглощения спектров ПА-6 и композита (45% арамида) представлены в таблице 3.4. В этой же таблице приведено отнесение полос к колебаниям функциональных групп. Отнесение полос поглощения выполнено с учетом литературных данных по спектрам органических веществ и соответствующих полимеров [168 - 171].

В области валентных колебаний водорода наблюдаются четыре характерных для ПА-6 пика – 3315 см^{-1} , 3090 см^{-1} (валентные колебания связанных водородными связями групп N–H) и 2936 см^{-1} , 2873 см^{-1} (валентные колебания CH_2). Полоса 3315 см^{-1} уширена вследствие наложения полосы поглощения влаги и валентных колебаний концевых первичных амино - групп.

Полосы 1647 см^{-1} и 1551 см^{-1} относятся к колебаниям Амид I и Амид II соответственно. Полосы заметно расщеплены, в качестве возможной причины расщепления можно предположить наложение полосы деформационных колебаний концевых групп $-\text{NH}_2$. О наличии слабой компоненты при 1665 см^{-1} у полосы Амид I без обсуждения ее природы упоминали ранее авторы [169].

Полоса Амид III имеет две компоненты: более сильную 1264 см^{-1} и более слабую 1203 см^{-1} , что характерно именно для α формы полимера [169]. Полосы Амид V и Амид VI структурно зависимы и в полученном нами спектре имеют положение, характерное для α -формы ПА-6 – 697 см^{-1} и 583 см^{-1} соответственно.

На то, что чистый полиамид находится в кристаллическом состоянии и в α -модификации, указывает также типичная плохо разрешенная группа полос $1410 - 1470\text{ см}^{-1}$ и характерная форма полосы 1264 см^{-1} .

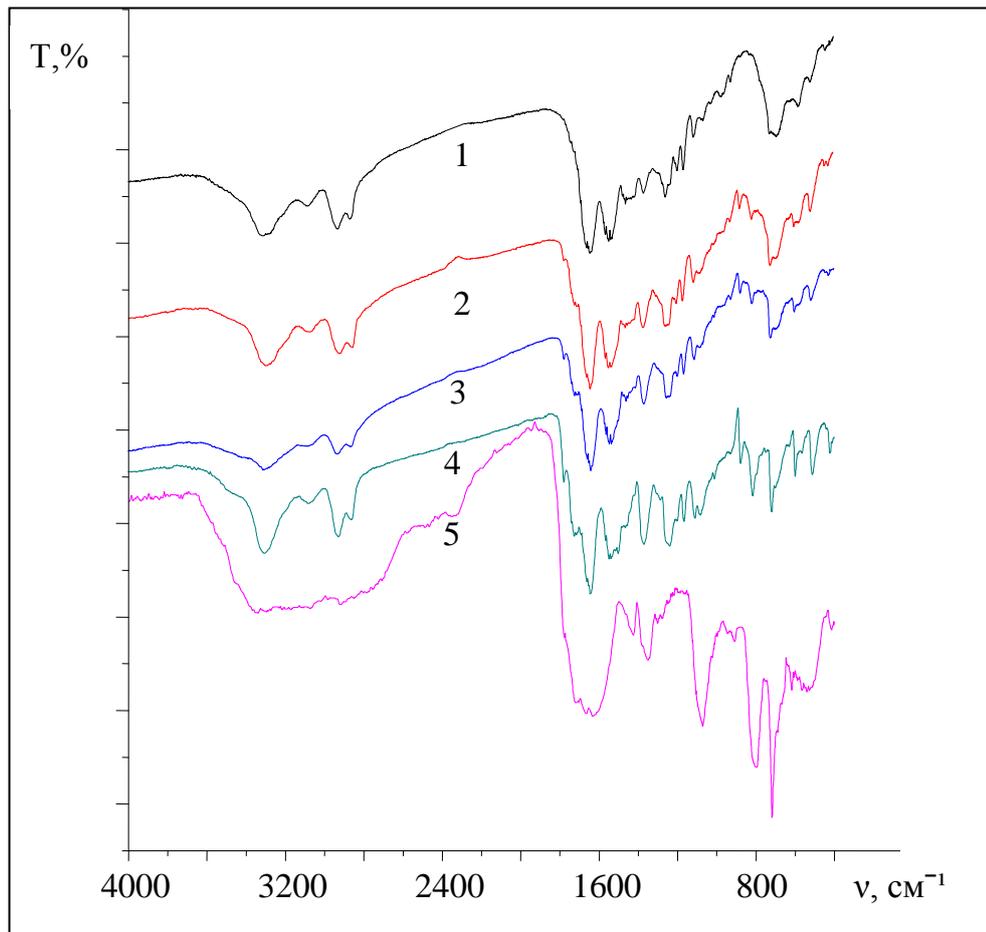


Рис.3.3. ИК-спектры ПА-6 (1), аримида – Т (5) и композитов на их основе, содержащих 15(2), 30(3) и 45(4) мас.% волокна

Таблица 3.4 - Волновые числа полос спектра ПА-6 и композита с 45мас.% аримида -Т

Полиамид-6			Полиамид-6 + 45 мас.% ариמיד -Т		
$\nu(\text{см}^{-1})$	Характеристика	Отнесение	$\nu(\text{см}^{-1})$	Характеристика	Отнесение
1	2	3	4	5	6
3315	о.с.	$\nu(\text{NH})$ (Амид А)	3306	о.с.	$\nu(\text{NH})$ (АмидА)
3090	ср.	Рез. Ферми 2×Амид II с $\nu(\text{NH})$	3087	ср.	Рез.Ферми2×А мид II с $\nu(\text{NH})$
2936	о.с.	$\nu_a(\text{CH}_2)$	2932	о.с.	$\nu_a(\text{CH}_2)$
2873	с.	$\nu_s(\text{CH}_2)$	2864	с.	$\nu_s(\text{CH}_2)$
1664	сл., пл.	Амид I	1662	пл.	Амид I
1647	о.с.		1644	о.с.	

1	2	3	4	5	6
1568	о.с.,пере- крываются	Амид II	1549	о.с.,перекр ываются	Амид II
1551			1540		
1541			1503	с.	ν (C=N) ν (N=N) цис
1466 – 1423	плохо раз- решенные	δ (CH ₂)	1466	сл., пл.	δ (CH ₂)
			1370	ср.	γ_w (CH ₂)
1375	ср.	γ_w (CH ₂)	1288	сл.	γ_w (CH ₂),
1264	ср.	Амид III	1240	ср.	γ_w (CH ₂),
1203	ср.		≈1260	пл.	Амид III
1173	ср.	γ_t (CH ₂)	1202	пл.	
1121	ср.	ν (CC)	1168	ср.	γ_t (CH ₂)
1071	сл.	ν (C _{алиф} N)	1113	ср.	ν (CC)
1031	сл.	Амид IV	1012	сл.	ν (CC)
977	ср.		931	сл., пл.	? δ (NH) концевых аминогрупп
964	о.сл., пл.		879	ср.	δ (CH) 1,2,4,5 зам. аром. колец
932	ср.		817	ср.	δ (CH) аром. колец
836	сл.		γ_r (CH ₂)	749	сл.
733	ср.	γ_r (CH ₂)	700	сл., пл.	Амид V
697	с.	Амид V	631	сл., пл.	
630	о.сл.	?	600	ср.	Амид VI
583	ср.	Амид VI	567	сл., пл.	
527	ср.		513	ср.	?
448	сл.	δ (CCC)	423	сл.	δ (CCC)

Полученный нами спектр полиамида-6 практически идентичен описанному в литературе спектру этого полимера в кристаллической α -модификации [169, 171].

Анализ ИК - спектров композитов на основе ПА-6. Спектры композитов с 15% и 30% мас.% наполнителя мало отличаются от спектра чистого ПА-6 [172].

Можно отметить лишь изменение контура полосы 1264 см^{-1} (возросла интенсивность низкочастотного плеча), увеличение пика 733 см^{-1} за счет наложения полосы 718 см^{-1} арамида, а также появления слабых пиков 823 см^{-1} и 886 см^{-1} .

Поглощение арамида - Т в композитах несколько отличается от поглощения чистого волокна. Заметны отличия в области валентных колебаний атомов водорода, что свидетельствует об изменении характера и количества водородных связей, которое, в свою очередь, вызвано взаимодействием между матрицей и волокном. Взаимодействием полимера и наполнителя могут также быть объяснены изменения в области спектра $1660 - 1300\text{ см}^{-1}$. Что касается природы упомянутого взаимодействия, то оно может включать как перераспределение водородных связей, так и химическое взаимодействие незациклизованных участков поли-N,N-бис (феноксифенил) пиромеллитимида с концевыми амино- и карбоксильными группами полиамида. Не исключены также чисто электростатические взаимодействия заряженных функциональных групп – карбоксилат-ионов и аммонийных. Следствием такого взаимодействия является гомогенизация композита.

Спектр композита с 45% мас.% наполнителя имеет значительные отличия по сравнению с двумя предыдущими и со спектром чистого ПА-6. Прежде всего, явно выделяются полосы волокна (плечи 1780 см^{-1} и 1726 см^{-1} на полосе Амид I, 1086 см^{-1} , 702 см^{-1}). Сильно возрастают пики 1035 см^{-1} (за счет наложения полосы 1352 см^{-1} арамида) и 817 см^{-1} (за счет наложения полосы 796 см^{-1} арамида). Кроме того, в спектре этого композита есть особенности, которые позволяют заключить, что с увеличением содержания наполнителя до 45% происходят изменения в структуре матрицы. Так полоса Амид V сливается с полосой 718 см^{-1} арамида - Т и наблюдается при 700 см^{-1} , а полоса Амид VI смещается в сторону высоких частот и наблюдается при 600 см^{-1} . Интенсивность полос в области $1000 - 1100\text{ см}^{-1}$

существенно возрастает. Все перечисленные особенности позволяют сделать вывод о том, что при содержании волокна 45 мас. % ПА-6 в композите образует либо аморфную фазу, либо находится в γ -форме (эти состояния согласно [169] трудно различимы).

Следует отметить, что в спектре этого композита есть достаточно сильная полоса 1503 см^{-1} , которая отсутствует как в спектрах обеих модификаций ПА-6, так и в спектре волокна. Появление этой полосы, по нашему мнению, свидетельствует об образовании двойных связей $\text{C}=\text{N}$ и $\text{N}=\text{N}$ (цис-положение), то есть о частичной дециклизации и разрушении структуры аримида -Т.

Сравнительный анализ [172] ИК спектров ПА-6, аримида-Т и композитов на их основе показывает, что между полимерной матрицей и наполнителем существуют взаимодействия, в которых принимают участие незациклизованные участки полимера волокна и концевые карбоксильные, и аминогруппы ПА-6. Взаимодействия могут включать образование водородных связей, химические взаимодействия и электростатические взаимодействия.

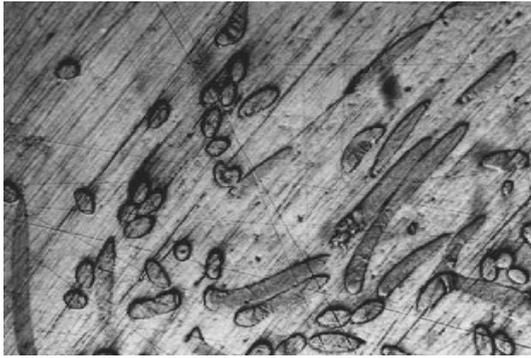
Следствием химических взаимодействий является енолизация карбонильных групп незациклизованных участков аримида - Т и цис-присоединение молекул полиамида, что приводит к изменению структуры ПА-6 и его аморфизации при увеличении содержания наполнителя до 45 мас. %.

Эксплуатационные характеристики композиционных материалов определяются не только характеристиками исходных компонентов, но и взаимодействиями между ними на межфазных поверхностях. Такие взаимодействия, с одной стороны, определяют силы адгезии, обеспечивающие монолитность структуры, а с другой – могут влиять на свойства полимерной матрицы, что также изменяет свойства композита.

3.1.2. Структурный анализ

Исследования микроструктуры органопластиков (рис. 3.4) свидетельствуют о том, что в процессе переработки, волокна ориентируются своей длинной осью

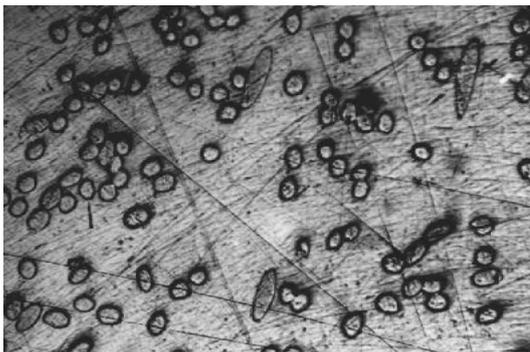
перпендикулярно направлению приложения усилия прессования.



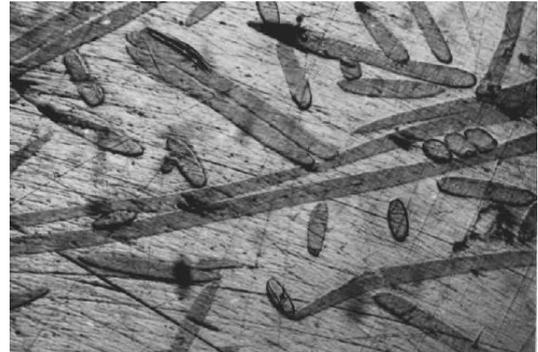
а



б



в



г



д

Рис. 3.4. Микроструктура органопластиков на основе фенилона С-1, содержащих 10 (а, б), 15 (в, г) и 20 (д) мас. % волокна арамид-Т в продольном (а, в) и поперечном (б, г, д) сечениях. Увеличение: $\times 58,5$

Известно, что основным типом надмолекулярной структуры аморфных полимеров являются глобулярные образования [173]. Глобулы могут рассматриваться [174] как трехмерные образования из макромолекул или их сегментов, но с реализацией в них ближнего порядка в расположении осей цепных молекул.

Методом электронной микроскопии было определено структуру фенилона С-1 и ОП на его основе, содержащего 15 (б) мас.% арамида-Т. Как видно из рис. 3.5 а типично глобулярная структура фенилона С-1, при армировании его волокнами арамид-Т, трансформируется в фибриллярную (рис. 3.5б). По-видимому,

образование фибриллярной структуры [175] композита приводит к уменьшению доступности амидных связей к кислоте и воде, а также росту механических характеристик.

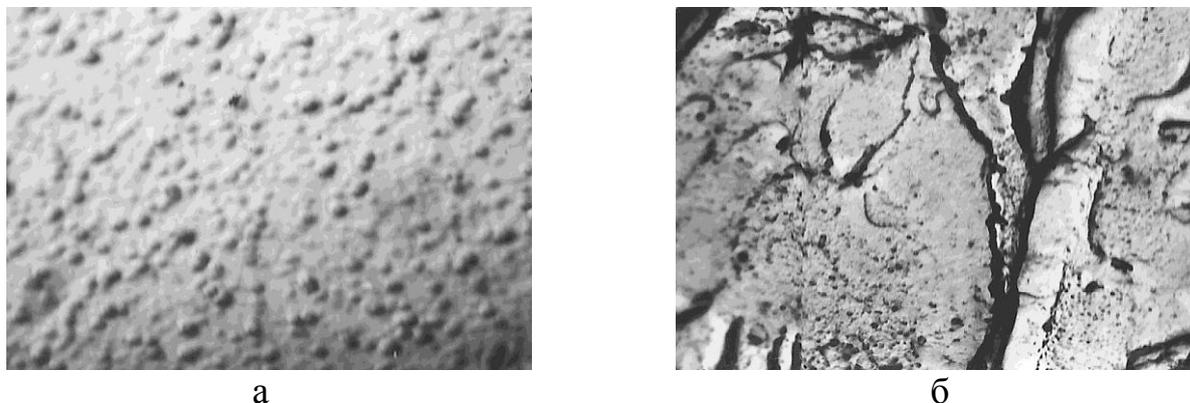


Рис. 3.5. Надмолекулярная структура фенилона С-1 (а) и ОП на его основе, содержащих 15 (б) мас.% аримида-Т . Увеличение: x 10000.

3.1.3. Термомеханические свойства

Термохимическое исследование полимеров нашло чрезвычайно широкое распространение как один из наиболее удобных методов, позволяющих определить температуры перехода полимера из одного физического состояния в другое [176]. В нашем случае [175], введение волокна приводит к изменению не только температуры размягчения связующего, но и общего характера термомеханической кривой. Для исходного ароматического полиамида фенилон термомеханическая кривая вплоть до температуры размягчения (T_p) идет параллельно оси абсцисс, после чего резко поднимается вверх. В случае ОП отчетливо наблюдается отклонение горизонтального участка в сторону отрицательных деформаций, что свидетельствует о релаксации внутренних напряжений. Причем отклонение увеличивается симбатно повышению содержания аримида-Т в ОП. Что касается абсолютных значений, то T_p увеличивается от 538 до 588 К по мере повышения содержания волокна до 15 мас.%, после чего начинает снижаться до 575,5 К. (рис. 3.6.).

Последнее объясняется тем, что при 20 мас.% фенилон, в силу высокой вязкости, недостаточно пропитывает волокна и на границе полимер – волокно наблюдается разрыхление. Следовательно, при содержании волокна выше 15 мас.% процесс разрыхления превалирует над упорядочением связующего.

Для ОП на основе ПА-6 наблюдается аналогичная картина с той лишь разницей, что в этом случае мы имеем дело с плавким, а не термостойким, как в случае фенилона, связующим, обладающим высокой текучестью расплава и обеспечивающим хорошую пропитку волокна до 30 мас. %.

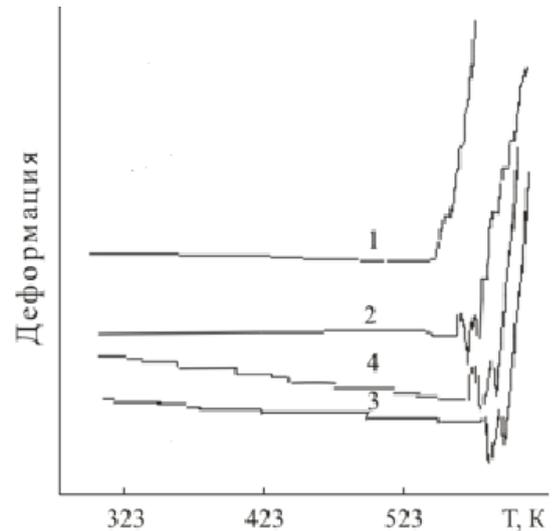


Рис. 3.6. Термомеханические кривые фенилона С-1 (1) и композитов на его основе, содержащих 10 (2), 15 (3), 20 (4) мас.% арамида-Т.

3.1.4. Химическая стойкость

В связи с тем, что армированные пластики используются как уплотнения, была изучена их химическая стойкость в соляной кислоте при различных температурах.

Определено, что увеличение температуры соляной кислоты от 293 до 373 К (рис. 3.7) вызывает значительно меньшее набухание у армированного фенилона. Известно [177], что микрополости в аморфных областях имеют больший размер, чем в упорядоченных.

По-видимому [178], упорядочение полимерной матрицы, происходящее при введении арамида-Т, сопровождается уменьшением размера микрополостей в

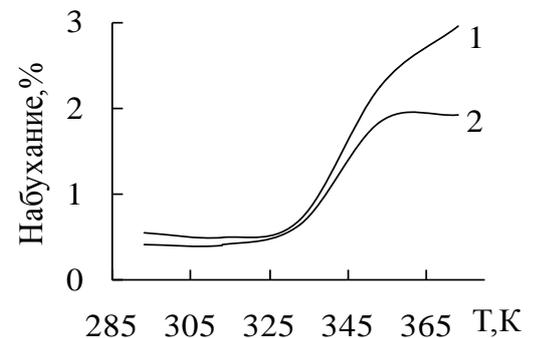


Рис. 3.7. Кинетика набухания в 10% HCl фенилона С-1 (1) и органопластика (2) на его основе

структуре полимерного связующего, приводящее к уменьшению, по сравнению с аморфными, в структурированных зонах, концентрации кислоты, что и обеспечивает увеличение их химической стойкости.

Испытания показали [179], что армирование фенилона повышает химстойкость в случае 10 % HCl приблизительно на 35 %.

3.2. Теплофизические свойства

3.2.1. Термостойкость

Наиболее часто поведение полимеров и пластиков при нагревании характеризуют двумя показателями: деформационной устойчивостью при нагревании и кратковременном нагружении – деформационной теплостойкостью и химической устойчивостью при нагревании – термостойкостью. Температуру начала термо - и термоокислительной деструкции пластиков оценивают качественно. Основным методом определения стойкости к термодеструкции является термогравиметрический анализ (ТГА) [180]. Термическому анализу подвергали отпрессованные образцы фенилона С-1 и ОП на его основе. Как показали результаты исследований (табл. 3.5), наиболее термостойким оказался ОП, содержащий 20 мас.% аримида-Т.

Интересно отметить, что исходный фенилон теряет 5% (T_5) при 623 К, в то время как для ОП этот показатель сдвигается на 10-47 градусов в сторону более высоких температур (табл. 3.5). Это можно объяснить уменьшением подвижности молекулярных цепей полимера при его армировании, что, как известно [21], приводит к повышению его термоокислительной устойчивости. С другой стороны, расчет аддитивных значений T_5 показывает, что они на 10-10,2 % ниже, чем экспериментальные (табл. 3.5), что дает основание предположить образование химических сшивок между полимерным связующим и армирующим волокном. Наиболее интенсивно термостойкость возрастает (табл. 3.5) при содержании волокна 15 мас. %, после чего этот рост замедляется. Последнее, по-

видимому, можно объяснить тем, что при содержании волокна более 15 мас. % процесс распушивания, за счет высокой вязкости фенилона, превалирует над упорядочением макромолекул связующего в граничных слоях. Отсюда можно сделать вывод, что оптимальное содержание волокна арамида-Т в фенилоне составляет 15 мас. %.

Таблица 3.5 – Термостойкость связующего, волокна и органопластиков на основе фенилона С-1

Материалы	Экспериментальные значения				Аддитивные
	T ₅	T ₁₀	T ₂₀	T ₃₀	T ₅
Волокно арамид-Т	788	813	> 900	–	–
Фенилон С-1	623	667	720	773	–
Фенилон С-1 + 5 мас.% арамид-Т	635	670	737	793	631
Фенилон С-1 + 10 мас.% арамид-Т	640	672	749	801	640
Фенилон С-1 + 15 мас.% арамид-Т	663	673	750	809	648
Фенилон С-1 + 20 мас.% арамид-Т	670	675	753	812	656

Примечание. T₅, T₁₀, T₂₀, T₃₀ – температуры 5, 10, 20 и 30 % потери массы, К

В целом, термический анализ свидетельствует о высокой термостойкости полиимидного волокна арамид-Т и ОП на его основе (табл. 3.5).

Изучение зависимости “потеря массы – температура” для исследуемых материалов показал, что процесс разложения ОП протекает подобно исходному полимеру (рис. 3.8). На первом этапе для всех исследуемых материалов в температурном диапазоне 373-383К, наблюдается постепенное уменьшение массы на 1,5-2%, связанное с потерей влаги. Затем, вплоть до T = 573 К масса образцов остается практически неизменной; при этом наблюдается плавный ход кривых дифференциального термического анализа (ДТА) (рис. 3.9а) без ярко выраженных изменений.

На рис. 3.8 показано, что интенсивная деструкция как исходного фенилона, так и ОП на его основе, сопровождающаяся значительной потерей массы,

начинается после 663 К; на кривых ДТА в этой области 683-873 К наблюдаются пики, относящиеся к разложению материала (рис. 3.9а).

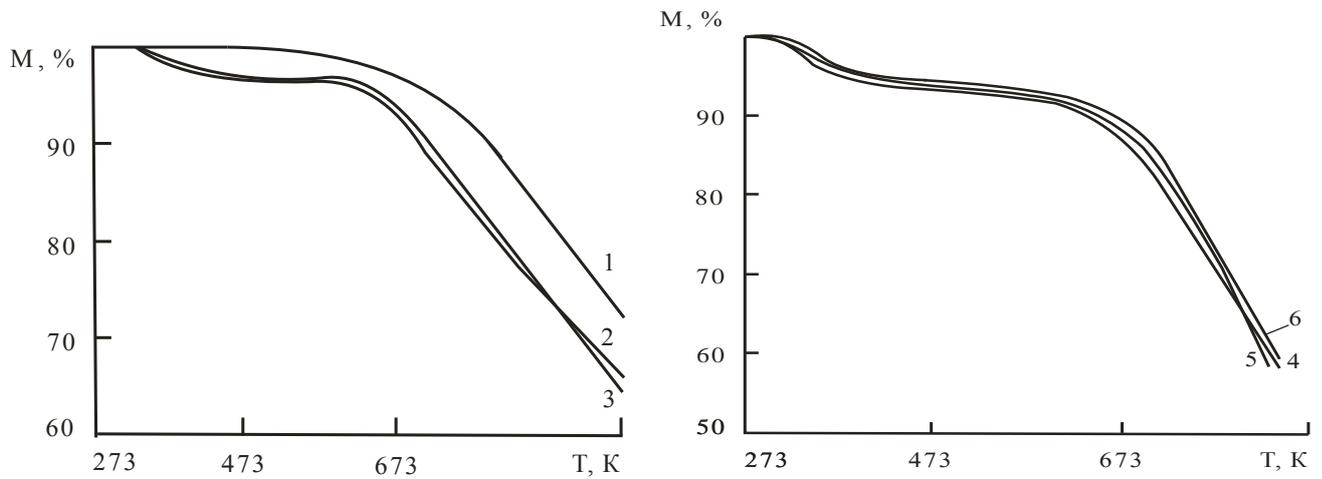


Рис. 3.8. ТГ - кривые полиимидного волокна аримид-Т(1), фенилона С-1 (2) и органопластиков на его основе, содержащих 5 (3); 10 (4); 15(5); 20(6) мас. % волокна аримид-Т

С целью выбора оптимальной кинетической модели для описания термической деструкции материалов по экспериментальным данным, полученным с помощью ТГ - анализа была рассмотрена возможность применения математических моделей различных гетерогенных процессов [181].

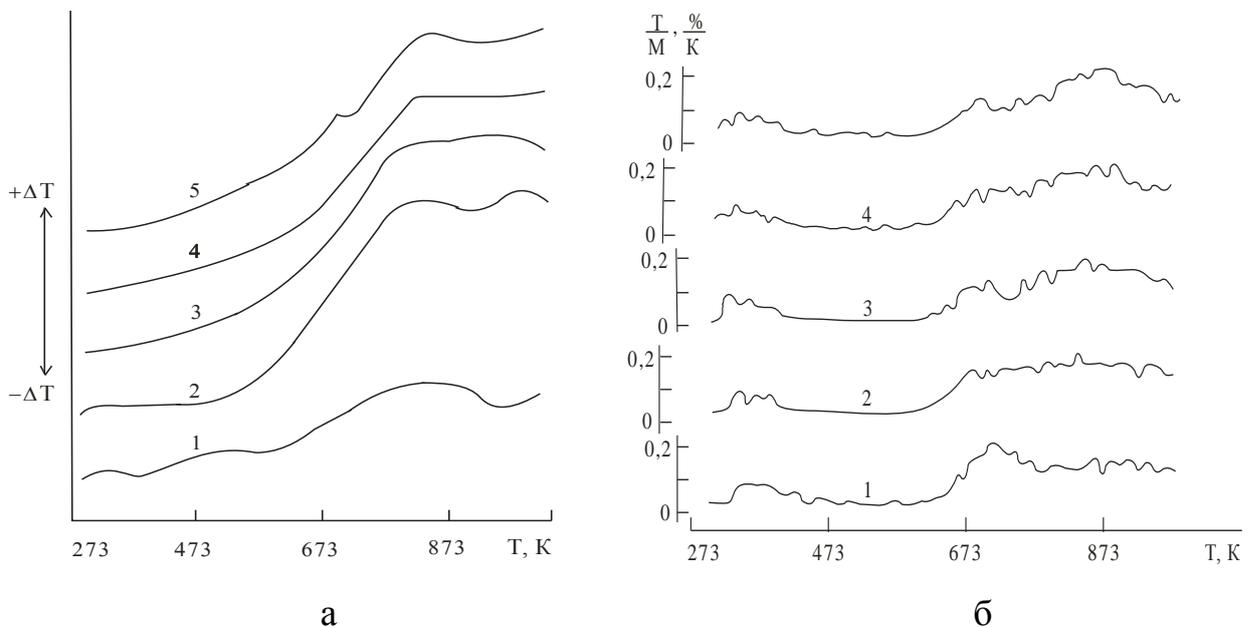


Рис. 3.9. ДТА - (а) и ДТГ - кривые (б) фенилона С-1 (1) и ОП на его основе, содержащих 5 (2); 10 (3); 15 (4); 20 (5) мас. % волокна аримид-Т

Как известно, трудности, возникающие при оценке кинетических параметров процессов термического разложения твердых веществ в заданном температурном интервале, сопряжены с большим числом противоречивых данных на основании которых получены кинетические уравнения, характеризующие различные твердофазные превращения. Вместе с тем, оценивая литературные источники [182, 183] можно утверждать о наличии сложившегося стереотипа описания твердофазных процессов с выбором в качестве критерия оценки химико-технологического процесса степени превращения α , которая определяется по формуле [183]:

$$\alpha = (G_o - G) / (G_o - G_1), \quad (3.2)$$

где G_o , G , G_1 – начальная, в текущий момент времени и конечная масса образца.

Временную зависимость степени превращения можно выразить в форме дифференциального уравнения:

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = k f(\alpha), \quad (3.3)$$

где τ – время; k – константа скорости реакции; $f(\alpha)$ – алгебраическая функция, описывающая механизм процесса.

Зависимость константа скорости реакции от температуры описывается общеизвестным уравнением Аррениуса [182]:

$$k = Ze^{-\frac{E_{акт.}}{RT}}, \quad (3.4)$$

где R – универсальная газовая постоянная, Дж/моль·К; Z – предэкспоненциальный множитель; $E_{акт.}$ – кажущаяся энергия активации, кДж/моль.

С учетом зависимости (3.3) уравнение (3.2) представили в виде:

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = Ze^{-\frac{E_{акт.}}{RT}} f(\alpha), \quad (3.5)$$

Для математического описания кинетического анализа неизотермической кривой, полученной при линейном нагреве, существуют два метода: интегральный и дифференциальный. В работе применяли метод Коатса-Редферна [184] с использованием интегральных кинетических уравнений,

который допускает рассмотрение неизотермической реакции в бесконечно малом интервале времени, как изотермической. После интегрирования и логарифмирования кинетическая зависимость (3.4) приобретает вид [185]:

$$\lg \frac{k'(\alpha)}{T^2} = \lg \frac{ZR}{dT/d\tau \cdot E_{акт.}} \left(1 - \frac{2RT}{E_{акт.}}\right) - \left(\frac{E_{акт.}}{2,3RT}\right), \quad (3.6)$$

$$\text{где } k'(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{dE}{df(\alpha)}; \quad k'(\alpha) = \frac{(1-\alpha)^{1-n} - 1}{n-1} \quad \text{при } n \neq 1; \quad (3.7)$$

$$k'(\alpha) = -\ln(1-\alpha) \quad \text{при } n=1 \quad (\text{где } n - \text{порядок реакции})$$

Если предположить, что зависимость $[\lg k'(\alpha)] - [1/T]$ линейная, то в этом случае ее можно использовать для определения механизма гетерогенной реакции. Эта зависимость, рассчитанная непосредственно по экспериментальным величинам α и T будет линейной только для такой функции $k'(\alpha)$, которая соответствует наиболее вероятному процессу, контролирующему действительную скорость реакции [183].

Определение возможного механизма и расчет кинетических параметров процесса термодеструкции исследуемых веществ осуществляли с использованием интегральных кинетических уравнений различных механизмов гетерогенных процессов (табл. 3.6).

Критериями выбора математической модели являлись коэффициент корреляции прямой в координатах уравнения Аррениуса r и минимум функции S :

$$S = f(\alpha(\tau), T(\tau), \Delta T(\tau), E_{акт.}, Z), \quad (3.20)$$

$$S = \sqrt{\sum_{i=1}^m \frac{(\alpha_{эксн.} - \alpha_{рас.})^2}{m}} \quad (3.21)$$

где $\alpha_{эксн.}$, $\alpha_{рас.}$ – экспериментальные и расчетные значения степени превращения; m – количество экспериментальных данных; T – температура; $E_{акт.}$ – энергия активации; Z – предэкспоненциальный множитель.

Таблица 3.6 - Кинетические уравнения различных механизмов гетерогенных процессов [181, 186]

Кинетическое уравнение	Процесс, определяющий скорость реакции	Математическая модель
1	2	3
$k\tau = \alpha$	Зародышеобразование по степенному закону, $n = 1$	(3.8)
$k\tau = 2\alpha^{1/2}$	$n = 2$	(3.9)
$k\tau = 2[1 - (1 - \alpha)^{1/2}]$	Реакция на границе раздела фаз: – цилиндрическая симметрия	(3.10)
$k\tau = 3[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]$	– сферическая симметрия	(3.11)
$k\tau = -\ln(1 - \alpha)$	Случайное зародышеобразование, одно ядро на каждую частицу	(3.12)
$k\tau = 2[-\ln(1 - \alpha)]^{1/2}$	Случайное зародышеобразование, уравнение Авраами - Ерофеева, $n = 2$	(3.13)
$k\tau = 3[-\ln(1 - \alpha)]$	$n = 3$	(3.14)
$k\tau = 4[-\ln(1 - \alpha)]^{1/4}$	$n = 4$	(3.15)
$k\tau = 1/2 \alpha^2$	Одномерная диффузия	(3.16)
$k\tau = (1 - \alpha)\ln(1 - \alpha) + \alpha$	Двумерная диффузия, цилиндрическая симметрия	(3.17)
$k\tau = 3/2[1 - (1 - \alpha^{1/3})^2]$	Трехмерная диффузия, сферическая симметрия	(3.18)
$k\tau = \frac{3}{2}[(1 - \frac{2}{3}\alpha) - (1 - \alpha)^{2/3}]$	Двумерная диффузия, уравнение Гистлинга-Броунштейна	(3.19)

Результаты расчета выходных параметров термодеструкции исследуемых веществ: коэффициента корреляции, минимума функции, энергии активации, предэкспоненциального множителя, разработанной для IBM приведены в табл.3.7.

Таблица 3.7 - Расчетные кинетические параметры процесса
термодеструкции материалов

Математическая модель процесса	r	$S \cdot 10^{-1}$	$E_{акт.}, кДж/моль$	$lg Z$
1	2	3	4	5
Фенилон С-1				
(3.8)	1,000	0,033	51,15	0,30
(3.9)	1,000	0,020	20,53	1,61
(3.10)	0,995	0,130	71,30	1,93
(3.11)	0,993	0,130	79,17	2,60
(3.12)	0,999	0,057	96,73	3,98
(3.13)	0,999	2,640	43,32	0,22
(3.14)	0,999	3,680	25,51	-0,95
(3.15)	0,998	4,070	16,62	-1,50
(3.16)	0,996	0,130	112,40	4,44
(3.17)	0,999	0,520	136,34	6,38
(3.18)	1,000	3,240	168,42	8,49
(3.19)	0,999	2,590	146,85	6,75
Фенилон С-1 + 5 мас. % ариמיד-Т				
(3.8)	0,996	0,094	42,74	-0,14
(3.9)	0,994	0,094	16,35	1,83
(3.10)	0,988	0,179	65,49	1,75
(3.11)	0,985	0,206	74,73	2,52
(3.12)	0,977	0,259	95,95	4,29
(3.13)	0,972	2,170	42,97	0,39
(3.14)	0,964	2,990	25,30	0,85
(3.15)	0,953	3,300	16,48	1,42
(3.16)	0,997	0,035	95,47	3,53

Продолжение табл. 3.7.

(3.17)	0,993	0,486	121,73	5,74
(3.18)	0,986	3,470	159,49	8,41
(3.19)	0,991	2,760	134,00	6,29
Фенилон С-1 + 10 мас. % ариמיד-Г				
(3.8)	0,998	0,071	39,82	-0,42
(3.9)	0,996	0,071	14,84	1,97
(3.10)	1,000	0,032	61,56	1,38
(3.11)	0,999	0,052	70,36	2,11
(3.12)	0,997	0,093	90,47	3,76
(3.13)	0,996	2,020	40,21	0,12
(3.14)	0,994	2,790	23,47	-1,02
(3.15)	0,992	3,080	15,08	1,56
(3.16)	0,998	0,070	89,71	2,99
(3.17)	1,000	0,370	114,85	5,09
(3.18)	0,999	3,540	150,77	7,57
(3.19)	1,000	2,750	126,55	5,57
Фенилон С-1 + 15 мас. % ариמיד-Г				
(3.8)	0,994	0,104	32,81	-0,95
(3.9)	0,992	0,105	11,38	-2,24
(3.10)	0,987	0,122	53,61	0,79
(3.11)	0,991	0,137	62,15	1,49
(3.12)	0,988	0,168	81,87	3,12
(3.13)	0,984	1,860	35,91	-0,20
(3.14)	0,979	2,56	20,59	-1,23
(3.15)	0,970	2,820	12,93	-1,71
(3.16)	0,995	0,104	75,66	1,93
(3.17)	0,994	0,470	99,45	3,93

Продолжение табл. 3.7.

(3.18)	0,992	3,600	134,4	6,53
(3.19)	0,994	2,790	110,8	4,39
Фенилон С-1 + 20 мас. % аримид-Г				
(3.8)	0,999	0,051	34,20	-0,83
(3.9)	0,996	0,051	12,07	-2,18
(3.10)	0,991	0,135	58,09	1,15
(3.11)	0,988	0,160	68,20	1,98
(3.12)	0,980	0,216	92,02	3,94
(3.13)	0,975	1,780	40,98	0,21
(3.14)	0,967	2,460	23,97	-0,96
(3.15)	0,957	2,710	15,46	-1,51
(3.16)	0,999	0,051	78,45	2,16
(3.17)	0,996	0,360	105,21	4,4
(3.18)	0,989	3,580	146,47	7,33
(3.19)	0,994	2,870	118,50	5,03

Высокие значения коэффициента корреляции получены по кинетическим уравнениям (3.8 - 3.12, 3.16 - 3.17), поэтому в качестве основного критерия выбора оптимальной математической модели процесса использовали минимальные значения S . Таким образом, исходя из данных табл. 3.7, установлено, что наиболее адекватно процесс термодеструкции образцов фенилона С-1 описывают уравнения (3.8, 3.9), которые характеризуют процесс зародышеобразования.

Кроме того, высокий коэффициент корреляции при минимальном значении S наблюдается и для процесса одномерной диффузии на границе раздела фаз: твердый остаток – газообразные продукты термолиза (3.16). Очевидно, это наиболее медленный процесс, так как он требует относительно большой энергии активации.

Как известно [160], при термической деструкции полимеров, содержащих в цепи ароматические ядра, основной является стадия инициирования цепи. Это подтвердилось и в результате расчета, так как кинетическое уравнение (3.8) описывает процесс случайного зародышеобразования: фенилон претерпевает мономолекулярные превращения, в результате которых из валентно-насыщенных молекул образуются радикалы, обладающие сравнительно малой реакционной способностью.

Математическая модель адекватно отражает процесс реакций на границе раздела фаз (3.11). Очевидно, здесь происходит развитие цепи в результате гетерогенной реакции на границе полимер – газообразные продукты термолиза (CO_2 , CO , H_2 , H_2O , NH_3 и др.): частицы диффундируют к слою золы, накапливающейся по мере сгорания фенилона, что указывает на лимитирующую стадию процесса, так как он требует большой энергии активации (табл. 3.7).

Аналогичным образом был проведен расчет выходных параметров (r , S , E , $lg Z$) и для ОП на основе фенилона. Термодеструкцию ОП описывают те же математические модели (табл. 3.7), что и в случае исходного фенилона (3.8, 3.9, 3.16).

Таким образом, установлено, что термостойкость фенилона при введении волокна ариимид-Т в количестве 5-20 мас. % возрастает на 12-50 градусов, причем наиболее существенно в случае 20%-ного наполнения [187].

Результаты термических исследований ОП на основе ПА-6 [188] показали высокую термостойкость как армирующего волокна, так и ОП на его основе (табл. 3.8).

Изменение энтальпии плавления материалов в данный момент определяли по кривым ДТА с учетом уравнения (3.22), которое означает, что содержание искомым компонентов в испытуемой пробе, т.е. количество поглощаемой теплоты пропорционально площади, ограниченной максимумом кривой ДТА и основной линией:

$$M = \frac{\lambda}{\Delta H} \int_a^c \Delta T dt, \quad (3.22)$$

где M – масса исследуемого материала, кг; ΔH – изменение энтальпии в пробе за общее время превращения от момента a до момента c , ккал/моль; λ – теплопроводность пробы, Вт/(м · К); ΔT – разница температур, возникающих в пробе и в инертном веществе.

Таблица 3.8 –Термостойкость и теплофизические характеристики композитов на основе ПА-6

Материал	T_0	T_5	T_{10}	$T_{пл.}$	$\Delta H_{плав.}$
ПА-6	343	623	653	482	0,45
ПА-6 + 15 мас. % арамида-Т	353	643	659	484	0,49
ПА-6 + 30 мас. % арамида-Т	348	633	655	484	0,57
ПА-6 + 45 мас. % арамида-Т	341	590	613	485	0,35
Волокно арамид-Т	603	788	813	–	–

Примечание. T_0 , T_5 , T_{10} , – температуры начала, 5 и 10 % потери массы, К; $T_{пл.}$ – температура плавления материала, К; $\Delta H_{плав.}$ – изменение энтальпии плавления, ккал/моль.

Результаты расчета температуры плавления ($T_{пл.}$) и энтальпии плавления ($\Delta H_{плав.}$) исходного полимера и ОП на его основе представлены в табл. 3.8. Незначительное различие $T_{пл.}$ и $\Delta H_{плав.}$ ОП по сравнению с исходным ПА-6 свидетельствуют о высокой термодинамической совместимости компонентов разработанной композиции.

Анализ зависимости потеря массы – температура для исследуемых материалов показал, что процесс разложения ОП протекает подобно исходному полимеру (рис. 3.10).

На первом этапе для всех исследуемых материалов в температурном диапазоне 353-373 К, наблюдается постепенное уменьшение массы на 1,5-2 %, связанное с потерей влаги. Затем, вплоть до $T = 573$ К масса образцов остается практически неизменной; при этом наблюдается плавный ход кривых ДТА (рис. 3.10 б) без ярко выраженных изменений. Лишь в области 482-485 К наблюдаются эндотермические пики, связанные с плавлением материала.

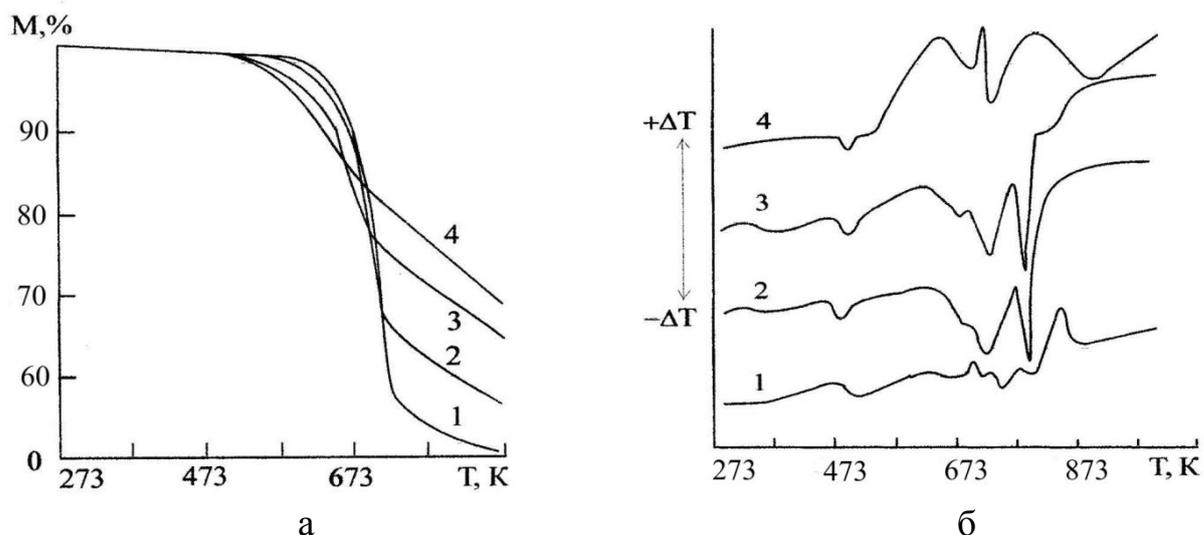


Рис. 3.10. ТГ - (а) и ДТА (б) - кривые ПА - 6 (1) и органопластиков на его основе, содержащих 15 (2); 30 (3) и 45 (4) мас. % волокна ариמיד-Т

На рис. 3.10 а показано, что интенсивная деструкция как исходного ПА-6, так и ОП на его основе, сопровождающаяся значительной потерей массы, начинается после 623 К; на кривых ДТА в этой области наблюдаются пики, относящиеся к разложению материала (рис. 3.10 б). Судя по смещению ТГ-кривых 2, 3, 4 термостойкость ПА-6 при введении аримида-Т повышается тем больше, чем выше температура нагрева.

Интересно отметить, что исходный ПА-6 начинает терять вес при 343 К, деструкция же армированных ОП сдвигается на 5-10 градусов в сторону более высоких температур (табл. 3.8). По-видимому, это связано с уменьшением подвижности молекулярных цепей в армированном полимере, что и приводит, согласно [170] к повышению его термоокислительной устойчивости. Лишь ОП, содержащий 45 мас.% аримида-Т, начинает разрушаться при 341 К. Здесь очевидно, сказывается повышенная разрыхленность ОП на границе раздела связующее – волокно, что улучшает доступ кислорода и как следствие, интенсифицирует частичную деструкцию полимера (табл. 3.8, рис. 3.10).

В результате установлено, что высокое значение коэффициента корреляции при минимальном значении функции S (табл. 3.9) получено по кинетическому уравнению $k\tau = 2[1 - (1 - \alpha)^{1/2}]$, которое описывает реакцию на границе раздела фаз, цилиндрическая симметрия.

Таблица 3.9 - Расчетные кинетические параметры процесса термодеструкции материалов

Математическая модель процесса, определяющего скорость реакции	r	$S \cdot 10^{-1}$	$E_{акт.}$, кДж/моль	$\lg Z$
ПА-6				
$k\tau = 2[1 - (1 - \alpha)^{1/2}]$	0,979	0,389	102,24	4,65
$k\tau = \frac{3}{2} [(1 - \frac{2}{3}\alpha) - (1 - \alpha)^{2/3}]$	0,983	2,340	207,99	12,11
ПА 6 + 15 мас.% ариמיד-Т				
$k\tau = 2[1 - (1 - \alpha)^{1/2}]$	0,950	0,647	134,17	7,40
$k\tau = \frac{3}{2} [(1 - \frac{2}{3}\alpha) - (1 - \alpha)^{2/3}]$	0,963	2,680	247,24	15,56
ПА 6 + 30 мас.% ариמיד-Т				
$k\tau = 2[1 - (1 - \alpha)^{1/2}]$	0,956	0,420	100,15	4,43
$k\tau = \frac{3}{2} [(1 - \frac{2}{3}\alpha) - (1 - \alpha)^{2/3}]$	0,961	2,090	206,26	11,88
ПА 6 + 45 мас.% ариמיד-Т				
$k\tau = 2[1 - (1 - \alpha)^{1/2}]$	1,000	0,043	82,24	3,49
$k\tau = \frac{3}{2} [(1 - \frac{2}{3}\alpha) - (1 - \alpha)^{2/3}]$	1,000	0,237	168,22	9,80

Кроме того, высокий коэффициент корреляции, при минимальном значении S , наблюдается и для процесса двумерной диффузии, на границе раздела фаз: твердый остаток – газообразные продукты термолита (кинетическое уравнение $k\tau = \frac{3}{2} [(1 - \frac{2}{3}\alpha) - (1 - \alpha)^{2/3}]$). Частицы цилиндрической формы диффундируют к слою золы, накапливающейся по мере сгорания ПА-6. Очевидно, это наиболее медленный процесс, так как он требует относительно большой энергии активации. Как и следовало ожидать, термодеструкцию ОП адекватно описывают те же математические модели, что и в случае исходного полимера (табл. 3.9).

Из расчета кинетических параметров процесса термической деструкции ОП установлено [188], что при введении 15 мас. % арамида-Т энергия активации процесса возрастает на 12-13%, в то время как дальнейшее введение волокна в количестве 30-45 мас.%, наоборот – снижает ее.

Таким образом, на основании проведенных исследований установлено, что армирование ПА-6 термостойким полиимидным волокном арамид-Т в количестве 15 мас.% повышает устойчивость полимера к термоокислению и его термическую стабильность.

3.2.2. Удельная теплоемкость

Теплоемкость относится к числу теплофизических свойств, характеризующих усвоение тепла какой-либо системой. Измерение C_p в широком интервале температур дает представление о структуре полимеров, их состоянии и фазовых переходах.

Результаты проведенных теплофизических исследований [189] свидетельствуют о линейном повышении C_p с ростом температуры, что, по-видимому, обусловлено возрастанием гибкости макромолекул связующего (рис. 3.11).

Согласно теории статистической физики о равномерном распределении кинетической энергии, справедливой для всех веществ, теплоемкость полимера (количество теплоты, необходимое для нагрева 1 кг вещества на 1 К) зависит от степеней свободы [190].

В стеклообразном и кристаллическом состояниях наблюдаются только колебательные степени свободы, а в высокоэластичном – еще и вращательные. Этим объясняется резкое изменение C_p в области фазовых переходов, которое наблюдается и в нашем случае (рис. 3.11) в интервале температур от 475 до 575 К. Таким образом, скачок теплоемкости можно определить как потенциальный барьер расстекловывания.

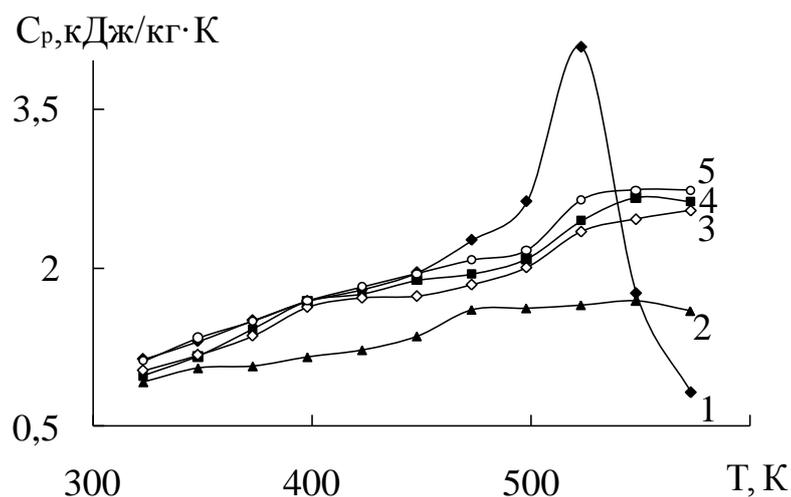


Рис. 3.11. Температурная зависимость удельной теплоемкости фенолона С-1 (1) и органопластиков на его основе, содержащих 5 (3); 10 (5); 5 (4) и 20 (2) мас. % волокна ариamid-Т

Как видно из рис. 3.12, по мере возрастания содержания волокна скачок теплоемкости снижается до минимума (0,0321 кДж/кг·К) при содержании волокна 10 мас. %, после чего монотонно возрастает до 0,478 кДж/кг · К при содержании ариamid-Т в количестве 20 мас. % в целом оставаясь более низким по сравнению со скачком исходного полимера (1,458 кДж/кг · К).

Такой характер изменения скачка объясняется конкурирующим действием на его величину двух факторов.

С одной стороны, величина скачка теплоемкости закономерно снижается с ростом количества введенного в композицию волокна, за счет исключения некоторой части макромолекул из участия в кооперативном процессе стеклования, вследствие взаимодействия их с поверхностью ариamid-Т. С другой стороны, возрастание содержания волокна приводит к распушиванию композиции в результате чего снижается число контактов между участками цепочек макромолекул, что сопровождается ростом подвижности последних [176].

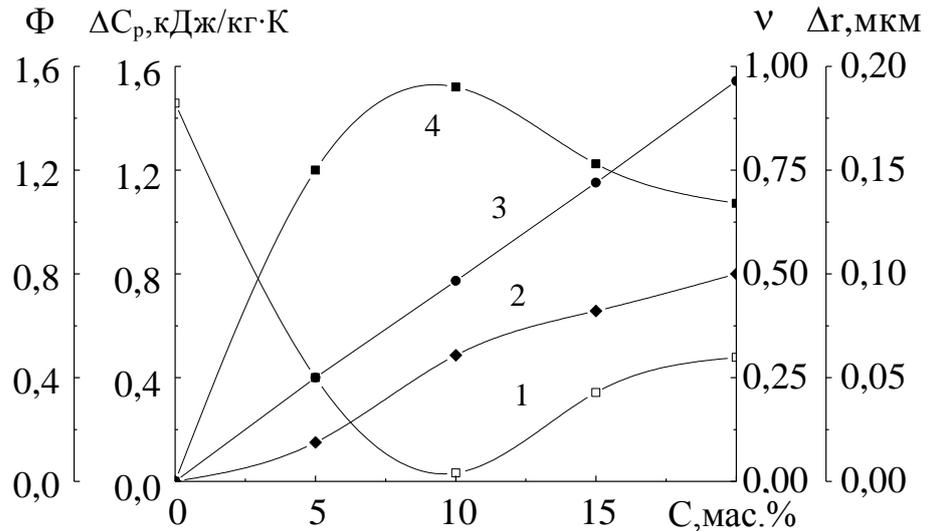


Рис. 3.12. Влияние содержания волокна на: изменение скачка удельной теплоемкости (1), толщину граничного слоя (2), объемное содержание наполнителя (3), долю молекул, перешедших в граничные слои (4)

Найденную величину скачка теплоемкости использовали для расчета согласно формулам (3.23) и (3.24) [176] доли макромолекул, перешедших в граничные слои, и толщину последних. Как видно из данных, приведенных на рис. 3.12, первый показатель изменяется антибатно скачку теплоемкости, а второй – симбатно содержанию волокна.

$$\nu = 1 - \frac{\Delta C_{p.n.}}{\Delta C_p}, \quad (3.23)$$

где $\Delta C_{p.n.}$, ΔC_p – скачок теплоемкости соответственно для наполненного и ненаполненного полимера.

$$\left(\frac{\Delta r + r}{r} \right)^3 - 1 = \nu \frac{\Phi}{1 - \Phi}, \quad (3.24)$$

где r – радиус частички наполнителя; Φ – объемное содержание наполнителя; Δr – толщина граничного слоя.

Изучение [191], температурной зависимости теплоемкости ПА-6 и ОП на его основе (табл. 3.10) показало, что в широком интервале температур (173-473 К) она линейно увеличивалась с ростом температуры (в среднем в 3,7 раз), вследствие возрастания гибкости макромолекул полимеров, при этом в области

перехода материалов из стеклообразного в высокоэластичное состояние (448-498 К) наблюдался скачок теплоемкости (ΔC_p).

Таблица 3.10 – Влияние температуры на теплоемкость ПА-6 и композитов

Температура, К	Содержание волокна, мас.%			
	–	15	30	45
173	0,82	0,76	0,70	0,63
198	1,20	1,20	1,14	0,91
226	1,48	1,35	1,23	1,10
248	1,60	1,38	1,29	1,10
273	1,62	1,42	1,36	1,26
298	1,64	1,59	1,57	1,53
323	1,92	1,73	1,68	1,58
348	1,93	1,91	1,76	1,72
373	2,17	2,10	1,91	1,91
398	2,31	2,17	2,13	2,08
423	2,67	2,51	2,26	2,23
448	3,01	2,61	2,40	2,38
473	3,24	2,21	2,66	2,53
498	2,13	1,83	1,81	1,66
523	1,43	1,34	1,29	1,10
548	1,03	1,40	0,89	0,66
573	0,74	1,42	0,70	0,52

Известно [192], что значение скачка теплоемкости ΔC_p в области фазовых переходов является полуколичественной мерой относительного содержания граничных слоев в системе «полимерное связующее – волокнистый наполнитель». В нашем случае, при увеличении содержания волокна арамид -Т до 30 мас. % , величина ΔC_p снижалась (табл. 3.11) по сравнению со связующим, после чего с ростом количества наполнителя до 45 мас. % снова начинала возрастать.

Таблица 3.11 – Расчетные теплофизические характеристики композитов

Характеристика	Содержание волокна арамид-Т, мас. %		
	15	30	45
Скачок удельной теплоемкости, кДж/кг · К	0,76	0,59	0,72
Доля макромолекул полимера, перешедших в граничные слои	0,03	0,24	0,08
Толщина граничного слоя, мкм	0,34	1,75	0,60

Примечание. Скачок удельной теплоемкости ПА-6 составил 0,78 кДж/кг·К

Такой характер изменения ΔC_p можно объяснить развитием в структуре ОП двух конкурирующих процессов. Первый процесс заключается в том, что уменьшение ΔC_p при стекловании с ростом концентрации арамида-Т, связано с увеличением доли полимера, вовлеченного в переходные слои, и исключением этой доли сегментов молекул из числа участвующих в стекловании. Сделанный вывод подтверждается данными расчета доли макромолекул, перешедших в граничные слои (табл.3.11), произведенного согласно соотношению (3.24).

Второй процесс, протекающий в структуре ОП, заключается в том, что возрастание содержания волокна арамид-Т приводит к разрыхлению молекулярной упаковки полимера в граничных слоях, в результате чего снижается число контактов между участками цепочек макромолекул, сопровождающееся ростом подвижности последних. Вследствие этого скачок теплоемкости возрастает, а доля макромолекул полимера, перешедших в граничные слои – снижается. Протекание данных процессов соответственно влияет и на величину толщины граничного слоя: при содержании ОВ до 30 мас. % она возрастает от 0,34 до 1,75, после чего наблюдается ее падение до 0,6 мкм (табл. 3.11).

В целом, увеличение количества ОВ в ПК позволяет снизить удельную теплоемкость в 1,3-1,5 раз. Расчет энкратии C_p/T – температурного коэффициента энтропии, который более заметно отражает изменения подвижности структурных

элементов макромолекул [193], показал, что при введении в полиамидную матрицу ОВ в исследованном интервале температур происходит снижение этого показателя на 30-33% (рис.3.13).

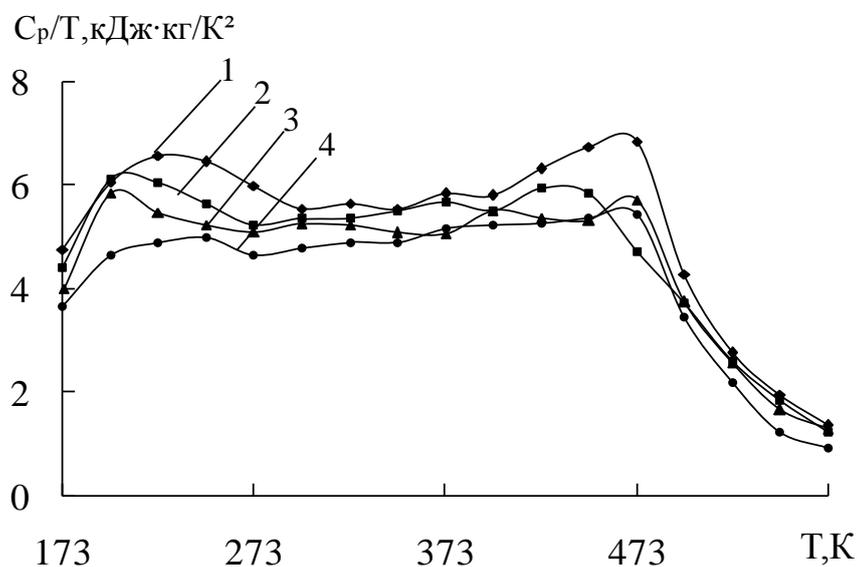


Рис. 3.13. Температурная зависимость энтропии ПА-6 (1) и композитов на его основе, армированных 15 (2), 30 (3) и 45 (4) мас.% арамида-Т

3.2.3. Коэффициент теплопроводности

Теплоперенос в полимерных системах может быть определен при знании основных теплофизических характеристик, к которым в первую очередь относится коэффициент теплопроводности (λ). Распространение тепла в полимерах может быть представлено, как распространения упругих колебаний – фононов. Кроме того, в полимерах могут существовать еще и конформационные составляющие теплопереноса, что связано с изменением конформации макромолекул под действием тепла, которое обычно наблюдается при температурах выше температуры стеклования полимера [194].

Характер изменения теплопроводности композитов на основе фенилона С-1 [189] (рис. 3.14) в выбранном температурном интервале (323-575 К) и характерное наличие излома при температурах стеклования (525 – 575 К) хорошо согласовываются с литературными данными [195-197].

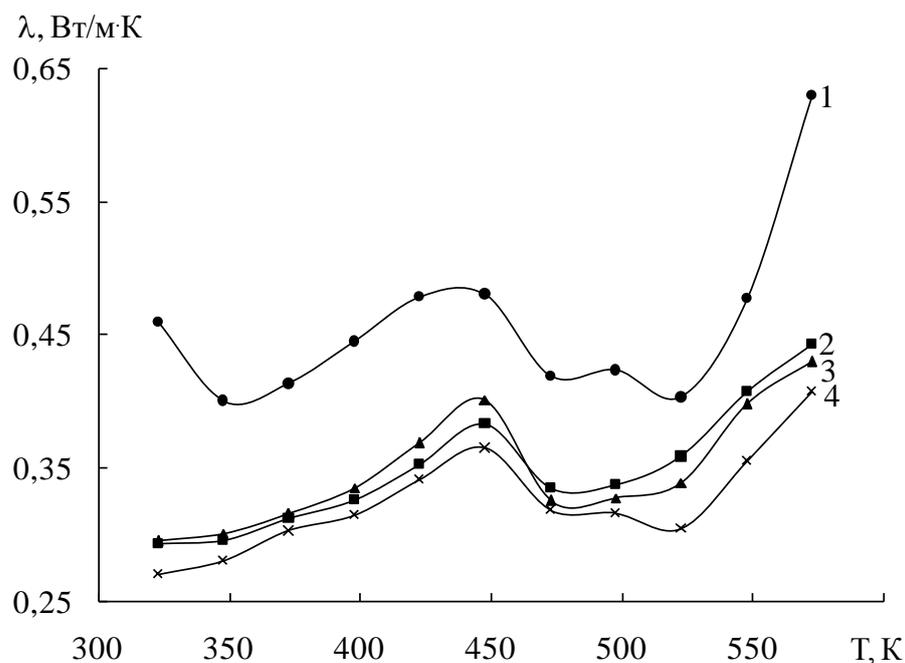


Рис. 3.14. Температурная зависимость коэффициента теплопроводности фенолона С-1 (1) и композитов на его основе, содержащих: 5 (3); 15 (2) и 20 (4) мас. % арамида-Т

Анализ полученных данных свидетельствует о том, что введение 5 мас. % волокна арамид-Т приводит к снижению теплопроводности на 33%, в то время как последующее увеличение содержания волокна на 15 % снижает этот показатель всего на 6,5%.

Очевидно, последний эффект обуславливается тем, что снижение теплопроводности фенолона С-1 за счет его армирования менее теплопроводным волокном компенсируется структуризацией полимерного связующего, что, как известно, сопровождается ростом теплопроводности [198].

Температурная зависимость коэффициента теплопроводности ОП на основе ПА-6 (рис. 3.15), являющегося теплофизическим параметром, связанным с распространением и рассеиванием упругих волн, вызываемых тепловыми колебаниями частиц тела, свидетельствует о его повышении с ростом температуры. При этом в области перехода ОП из стеклообразного в высокоэластическое состояние (448-498 К) наблюдается слабый максимум теплопроводности. Концентрационная зависимость ОП изменяется неоднозначно: если в области температур 173 - 323 К теплопроводность с ростом количества

волокна арамид-Т возрастает в среднем на 7 %, при 348-423 К – она мало зависит от содержания Нп и принимает значения 0,38-0,40 Вт/м · К, то в интервале температур 448-498 К максимальные значения λ характерны для ОП, содержащего 15 мас. % ОВ.

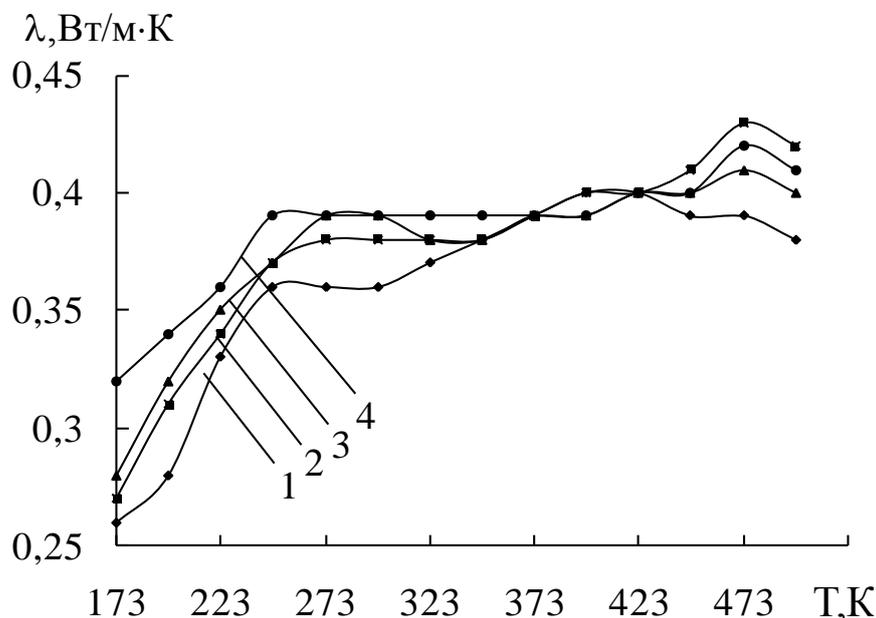


Рис. 3.15. Температурная зависимость коэффициента теплопроводности ПА-6 (1) и композитов на его основе армированных 15 (2), 30 (3) и 45 (4) мас. % арамид-Т

Последнее можно объяснить тем, что теплопроводность гетерогенной системы не подчиняется правилу аддитивности – наличие на пути теплового потока инородных включений (в нашем случае – волокнистого Нп), свойства которых радикально отличаются от свойства непрерывной среды (полимерного связующего), приводит к появлению дополнительного источника тепловой энергии [199].

3.2.2. Коэффициент температуропроводности

Коэффициент температуропроводности (a) характеризует теплоинерционные свойства тела, т.е. скорость изменения температуры в любой точке тела будет тем больше, чем больше его температуропроводность. Выравнивание температуры во всех точках тела происходит быстрее, если оно имеет высокий коэффициент температуропроводности [194].

Что касается ОП, то экспериментальные данные, приведенные на рис. 3.16, характерны для частично кристаллических полимерных материалов [200].

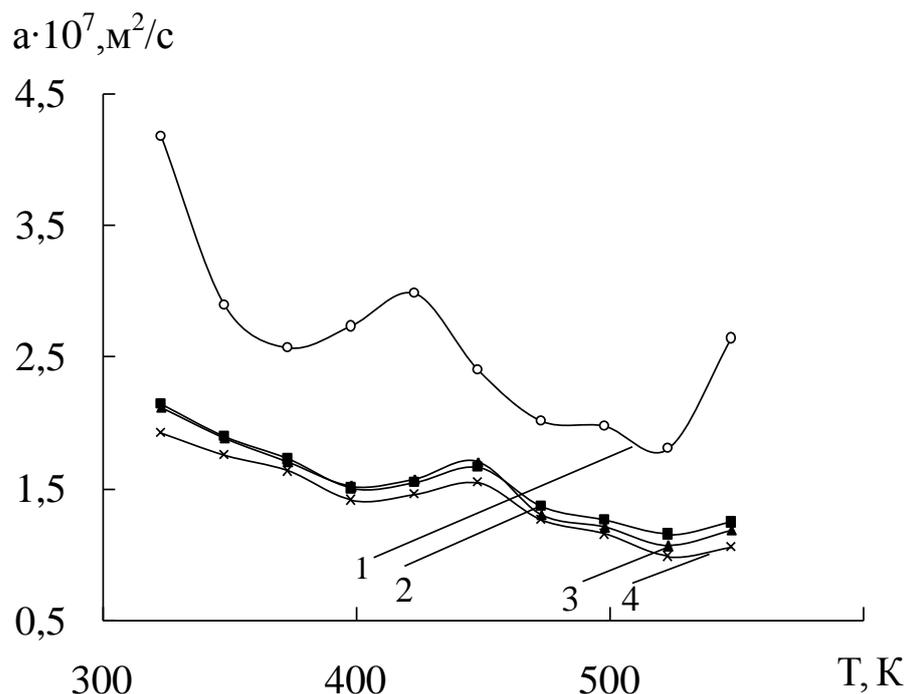


Рис. 3.16. Температурная зависимость коэффициента температуропроводности фенилона С-1 (1) и композитов на его основе, содержащих: 5 (2); 15 (3) и 20 (4) мас. % арамид-Т

Повышение температуры способствует в целом снижению температуропроводности и только в районе температуры стеклования наблюдается ее скачкообразный рост. Как и в случае с теплопроводностью, наиболее интенсивно влияет на снижение температуропроводности (на 60%) введение первых 5 мас. % волокна. Последующий рост содержания волокна практически не изменяет этот показатель [189].

Для ПА-6 и ОП на его основе коэффициент температуропроводности с ростом температуры снижается, вплоть до области фазового перехода (рис. 3.17), после чего снова начинает возрастать. Увеличение содержания волокна арамид-Т в полиамидном связующем до 15, 30 и 45 мас. % обеспечивает увеличение средней температуропроводности в области температур 173-498 К на 11, 37 и 19 % соответственно. Возрастание коэффициента температуропроводности при введении волокнистого Нп можно объяснить повышением объемного модуля упругости и возрастанием эффективной длины свободного пробега фононов [199].

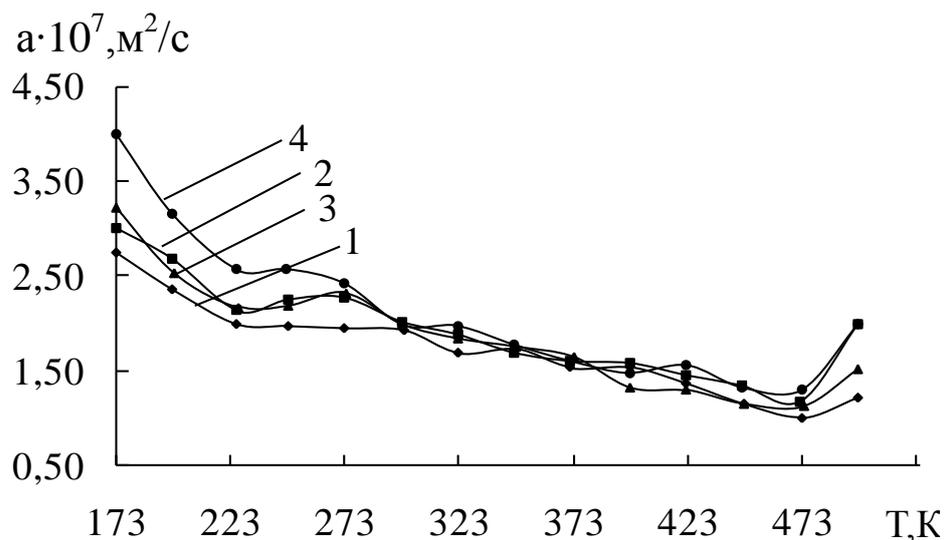


Рис. 3.17. Температурная зависимость температуропроводности ПА-6 (1) и композитов на его основе, армированных 15 (2), 30 (3) и 45 (4) мас. % арамида-Т

3.2.3. Коэффициент термического линейного расширения

Тепловое расширение пластиков является важным теплофизическим параметром. Изменение объема полимера связано с физическими и химическими процессами, происходящими в нем: стеклование, кристаллизация, сшивка, размягчение и т.д. В равновесном состоянии твердые тела занимают объем, соответствующий минимуму свободной энергии. При повышении температуры увеличивается амплитуда колебаний атомов, их среднее смещение от положения равновесия. Вследствие этого твердое тело будет изменять свои размеры до тех пор, пока его объем не станет таким, что ему будет соответствовать минимум потенциальной энергии. Количественной характеристикой теплового расширения полимеров служит коэффициент термического линейного расширения (КТЛР), определяемый при постоянном давлении [194]. Значения КТЛР фенилона С-1, ПА-6 и ОП на их основе, содержащих волокно арамид-Т, рассчитывали по дилатометрическим кривым (рис. 3.18, 3.19).

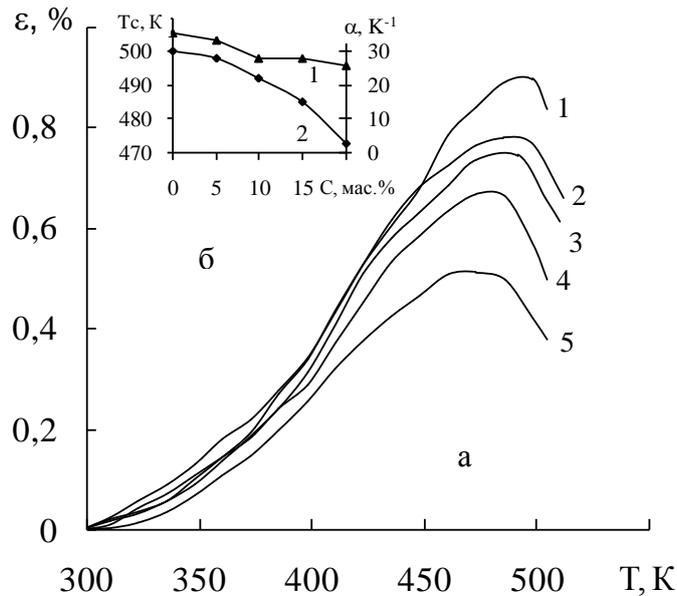


Рис. 3.18. Дилатометрические кривые (а) фенилона С-1 (1) и композитов на его основе, содержащих 5 (2), 10 (3), 15 (4), 20 (5) мас.% волокна. Влияние волокна на средний коэффициент термического линейного расширения (б) в диапазоне температур 298-460 К и температуру стеклования (2б)

Все кривые $\epsilon = f(\tau)$ исследованных композитов имеют (рис. 3.18, 3.19) нормальный вид, без каких-либо аномальных ("уступы", "ямы") отклонений [201]. Что касается абсолютных значений КТЛР органопластиков, то они изменяются от $1,175 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ в диапазоне 298-323К до $4,541 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ в диапазоне 298-448К для органопластиков на основе фенилона [189] (табл. 3.12, рис. 3.18) и для органопластиков на основе ПА-6 [202] (табл. 3.13, рис. 3.19) - от $3,51 \cdot 10^{-6}$ до $24,29 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ в диапазоне 300 - 430 К, что дает возможность, манипулируя составом, подобрать композит с требуемым значением данного показателя.

Тепловое расширение полимеров имеет не только большое практическое, но и научное значение. У полимеров, по сравнению с низкомолекулярными веществами, значения коэффициентов теплового расширения на один - два порядка больше, чем у металлов. Эта особенность полимеров приводит зачастую к нежелательным явлениям: в композиционных материалах типа "полимерная матрица - наполнитель": возникают остаточные напряжения, обуславливающие

возникновение значительных термоупругих усилий, которые вызывают разрушение композитного материала [201].

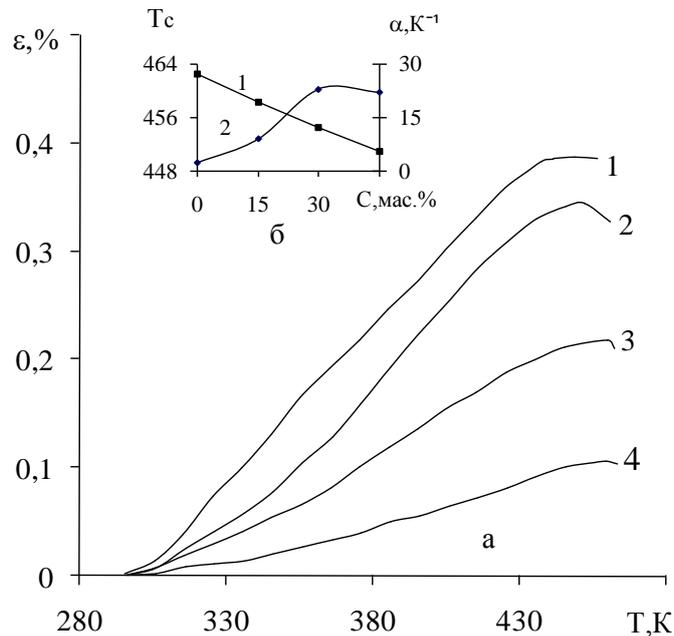


Рис. 3.19. Дилатометрические кривые (а) ПА-6 (1) и композитов на его основе, содержащих 15 (2), 30 (3), 45 (4) мас.% волокна. Влияние волокна на средний коэффициент термического линейного расширения (1б) в диапазоне температур 300-440 К и температуру стеклования (2б)

Поэтому, снижение КТЛР органопластиков на основе фенилона С-1 и ПА-6, по сравнению со связующим, на 7 и 1,4 -5,3 % соответственно можно считать положительным эффектом, который уменьшит вероятность растрескивания органопластиков, как под воздействием температуры, так и в зоне контакта полимер - металл.

Тепловое расширение полимеров чувствительно реагирует на переходы в полимерах, что, прежде всего, дало нам возможность по излому на кривой определить температуру стеклования. Стеклование, определенное

дилатометрическим методом, является структурным. Значение T_g (рис. 3.18б, рис. 3.19б), которое было определено этим методом, как известно [201], в значительно меньшей степени зависит от условий испытаний, чем температура механического стеклования.

Таблица 3.12 – Коэффициент термического линейного расширения фенилона и органопластиков на его основе

Температурный интервал, К	$\alpha \cdot 10^{-6}, \text{K}^{-1}$ при содержании арамида-Т, мас.%				
	-	5	10	15	20
298 - 310	16,67	19,84	26,23	10,20	15,06
298 - 323	14,99	22,96	22,95	11,75	14,99
298 - 335	19,79	24,02	21,87	13,34	17,65
298 - 348	27,01	26,15	22,53	17,74	20,58
298 - 360	28,14	29,03	22,94	21,03	22,99
298 - 373	31,04	29,36	24,28	24,55	24,87
298 - 385	30,81	31,65	27,29	27,31	26,67
298 - 398	33,86	34,17	28,96	29,97	28,62
298 - 410	38,72	38,27	32,39	35,07	30,14
298 - 423	41,98	42,19	35,29	39,95	30,72
298 - 435	44,06	44,82	37,96	41,91	30,61
298 - 448	45,25	45,41	39,25	42,07	29,98
298 - 460	48,24	44,67	40,22	41,96	29,20
298 - 473	48,05	43,13	39,91	42,10	26,82
298 - 485	47,56	40,84	39,81	39,69	22,74
298 - 495	44,79	32,90	37,11	30,73	16,81

Температура стеклования (T_c) органопластиков на основе (фенилона С-1) и (ПА-6), по сравнению со связующим, повышается на 3-11 и 2-27 градусов соответственно.

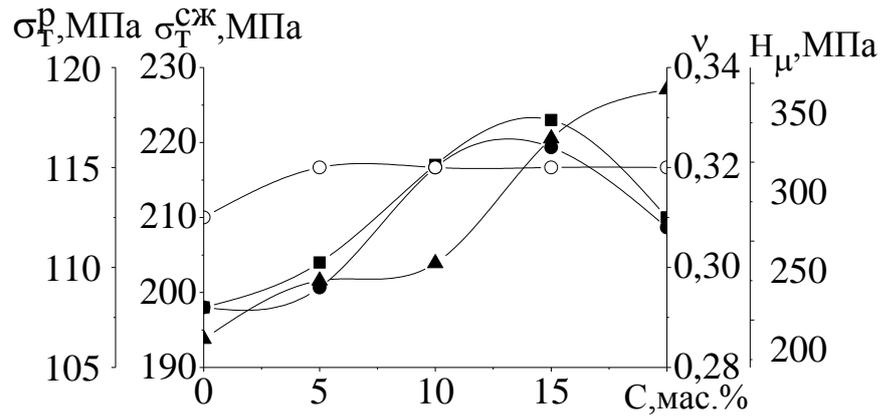
Таким образом, проведенные исследования показали, что армирование фенилона С-1 и ПА-6 полиимидным волокном влияет на их теплофизические свойства, как из-за различных по абсолютной величине характеристик связующего и армирующего компонентов, так и за счет ограничения подвижности доли макромолекул полиамидов, обусловленной их переходом в граничные слои.

Таблица 3.13 – Коэффициент термического линейного расширения ПА-6 и органопластиков на его основе

Температурный интервал, К	$\alpha \cdot 10^{-6}, \text{K}^{-1}$ при содержании арамида – Т, мас. %			
	-	15	30	45
300 - 310	20,00	12,44	9,37	4,02
300 - 320	25,74	13,76	9,80	3,78
300 - 330	26,47	14,57	10,15	3,51
300 - 340	27,08	15,62	10,68	4,03
300 - 350	29,12	17,38	10,95	4,52
300 - 360	27,95	18,41	11,64	4,75
300 - 370	28,61	19,91	12,62	4,91
300 - 380	28,88	21,51	13,18	5,60
300 - 390	28,93	22,40	13,61	6,02
300 - 400	28,40	23,13	14,16	6,22
300 - 410	28,63	23,80	14,26	6,57
300 - 430	26,32	24,29	14,07	6,55
300 - 440	27,40	24,26	14,05	6,57

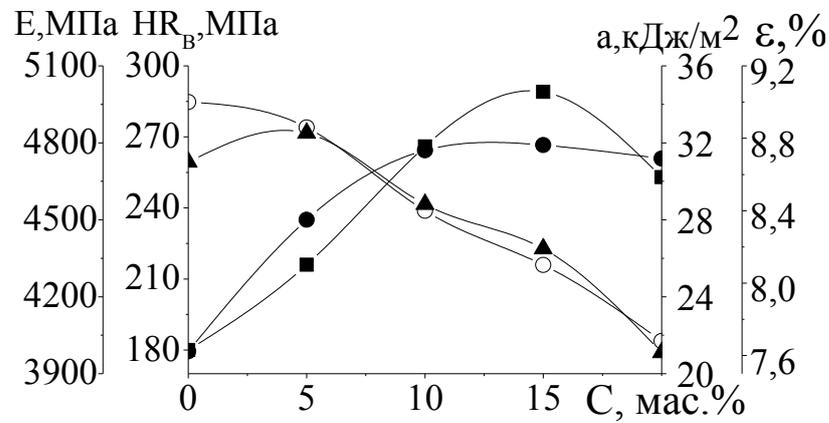
3.3. Физико-механические свойства

Учитывая то, что одной из основных отраслей использования разработанных ОП, является машиностроение – особое внимание при изучении физико-механических свойств было уделено прочности при сжатии и твердости. Как показали результаты исследований (рис. 3.20), максимальное увеличение указанных показателей достигается при введении волокнистого наполнителя в количестве до 15 мас. %.



а

-■- предел текучести при сжатии, МПа; -●- предел текучести при растяжении, МПа;
 -▲-микротвердость; -○- коэффициент Пуассона



б

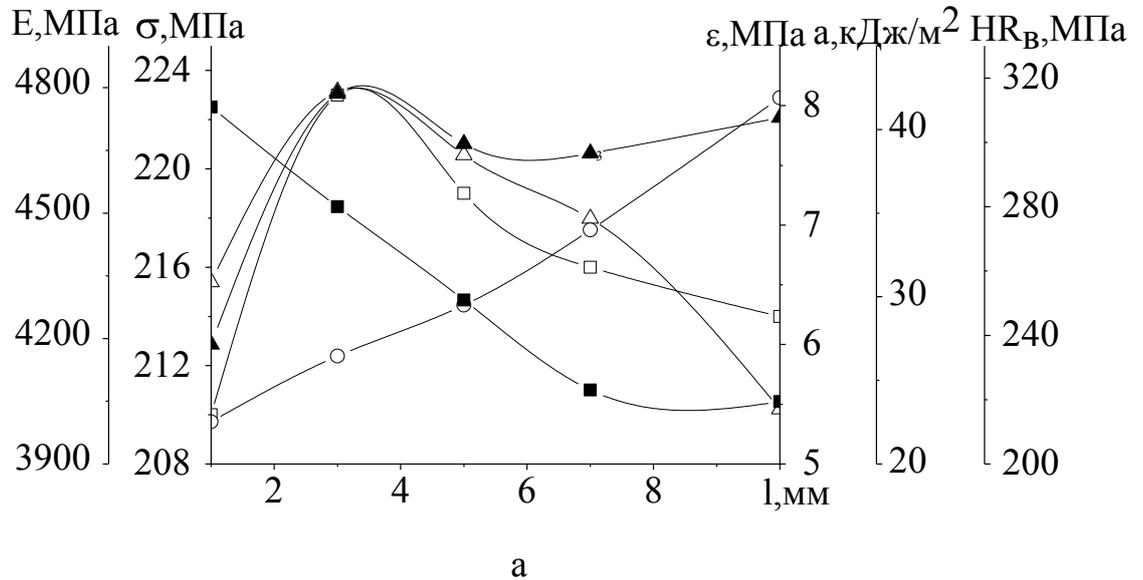
-■- твердость по Роквеллу, МПа; -●- модуль упругости, МПа; -▲- ударная вязкость, кДж/м²;
 -○- относительное удлинение, %

Рис. 3.20. Влияние содержания (5-20 мас.%) волокна на физико-механические свойства композитов на основе фенилона С-1

Так, в частности, для ОП, армированного 15 мас. % волокна ариamid-Т, предел текучести при сжатии и твердость по Роквеллу выше по сравнению со связующим на 6 и 38 % соответственно [203, 204].

Известно, что в случае термопластов введение армирующих волокон в полимерную матрицу обычно снижает ударную вязкость из-за значительных повреждений волокон в процессе совмещения с исходным полимером. Однако в нашем случае, ОП имеют достаточно высокую ударную вязкость (30,5-21 кДж/м²), сопоставимую с высокой ударной прочностью исходного полимера (рис. 3.20).

Учитывая то, что на свойства армированных пластиков существенное влияние оказывает длина волокна, была изучена зависимость физико-механических свойств ОП на основе фенилона С-1 от длины волокна арамид-Т при его оптимальном содержании (рис. 3.21).



■- твердость по Роквеллу, МПа; -△- модуль упругости, МПа; -▲- относительное удлинение; % -○- ударная вязкость, кДж/м²; -□- предел текучести при сжатии, МПа;

Рис. 3.21. Влияние длины волокна на предел текучести при сжатии, модуль упругости, относительное удлинение, ударную вязкость и твердость по Роквеллу композитов на основе фенилона С-1, содержащего 15 мас. % арамида-Т

Результаты испытаний показали что, оптимальная длина волокна находится в пределах 3 - 5 мм [205]. При такой длине волокна предел текучести при сжатии находится в пределах (от 212 до 210 МПа), ударная вязкость (от 22 до 27 кДж/м²), твердость по Роквеллу (от 290 до 250 МПа).

Существенное повышение прочностных показателей ОП (табл. 3.14) наблюдается и при армировании алифатического ПА-6 волокном арамид-Т [206]. В этом случае значительно повышается не только прочность при сжатии (на 50 МПа), но и модуль упругости (на 15,3 - 36 %), что можно объяснить образованием армирующего каркаса из волокон.

Таблица 3.14 – Прочностные свойства органопластиков на основе ПА-6

Показатели	Содержание волокна арамид-Т, мас.%			
	–	15	30	45
Предел прочности при сжатии, МПа	106	127	146	156
Относительное удлинение, %	6,7	9,5	8,25	7,25
Модуль упругости при сжатии, МПа	733	840	950	1000

Анализируя кривую σ - ϵ , полученную при сжатии образцов полиамида-6 (рис.3.22), можно сделать вывод, что это материал с низкими значениями показателей прочности и модуля упругости и довольно высокой пластичностью.

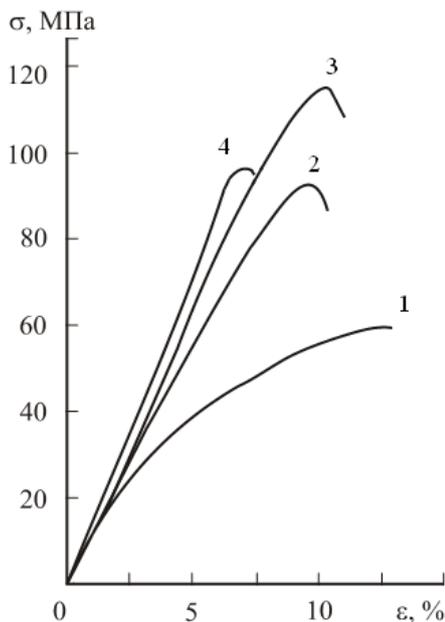


Рис. 3.22. Кривые σ - ϵ , полученные при сжатии образцов полиамида-6 (1) и композитов на его основе, содержащих 15 (2), 30 (3) и 45 (4) мас.% арамид-Т высотой 10 мм

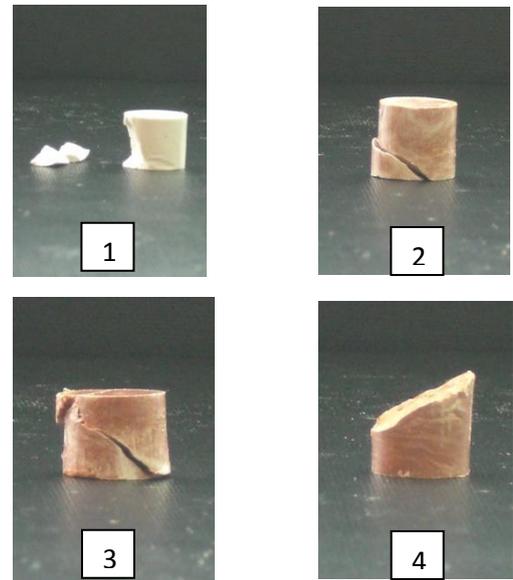


Рис. 3.23. Характер разрушения образцов полиамида-6 (1) и композитов на его основе, содержащих 15 (2), 30 (3) и 45 (4) мас.% арамид-Т высотой 10 мм

Кривые 2, 3 ОП, содержащие 15 и 30 мас.% волокна характеризуются упругим гомогенно-пластическим поведением: тип II [207].

Здесь, помимо прямолинейного участка, соответствующего упругой деформации образцов, существует параболический участок кривой, описывающий гомогенную пластическую деформацию. Необратимое изменение формы – пластическая деформация – представляет собою и необратимое

перемещение дислокаций, наблюдаемое в кристаллических полимерах. Тот факт, что кривая в своей параболической части поднимается до значения некоторого максимального напряжения, означает возрастающее сопротивление со стороны материала наращиванию пластической деформации. Это явление известно как деформационное упрочнение.

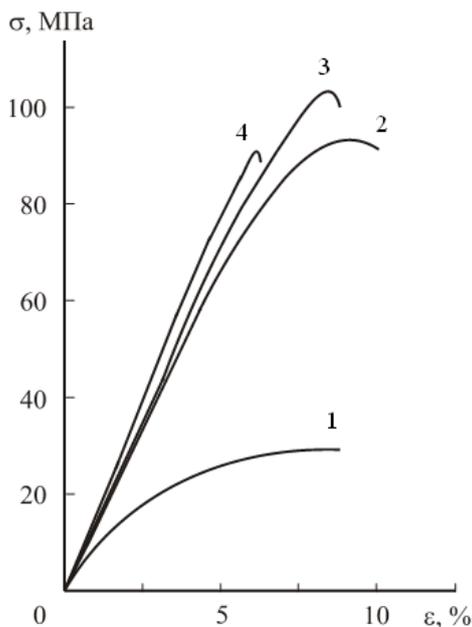


Рис. 3.24. Кривые σ - ϵ , полученные при сжатии образцов полиамида-6 (1) и композитов на его основе, содержащих 15 (2), 30 (3) и 45 (4) мас.% арамида-Т высотой 15 мм

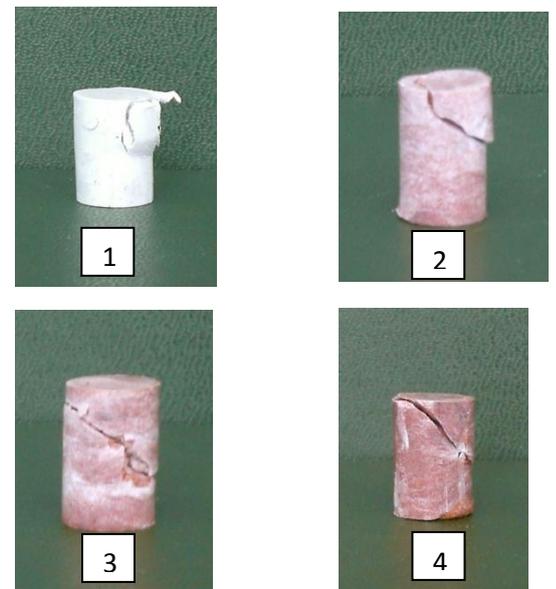


Рис. 3.25. Характер разрушения образцов полиамида-6 (1) и композитов на его основе, содержащих 15 (2), 30 (3) и 45 (4) мас.% арамида-Т высотой 15 мм

Дальнейшее увеличение содержания арамида-Т до 45 мас.% приводит к исчезновению на кривой 4 участка, характерного для пластической компоненты, остается одна упругая, когда напряжение и деформация пропорциональны друг другу, то есть сжатие данного образца описывается кривой I типа [207].

В целом, исходя из данных приведенных на рис. 3.23 и 3.25, можно сделать вывод, что армирование благоприятно сказывается на прочностных свойствах.

Так во всем исследованном диапазоне армирование приводит к возрастанию модуля упругости ОП. Что касается зависимости $\epsilon = f(\sigma)$ ОП, то она имеет максимум при содержании волокна 15 мас.%, при дальнейшем увеличении массовой доли наполнителя монотонно снижается. Для предела прочности

наблюдается экстремальная зависимость от содержания волокна, характеризующаяся наличием концентрационного оптимума при 30 мас.%, который можно рассматривать как предел насыщения макромолекулами адсорбционных центров на поверхности наполнителя.

В ОП с 15 мас. % снижение прочности обусловлено недостаточным содержанием волокон, в основном воспринимающих нагрузку при приложении напряжения. С увеличением содержания наполнителя до 45 мас. % волокна наблюдается повышенная разрыхленность ОП на границе раздела связующее – волокно [208], приводящее к недостаточной прочности связи волокон и, как следствие, к нарушению условий, обеспечивающих совместную работу обоих компонентов, а также к увеличению концентрации напряжений в местах расположения пор и неплотностей, вследствие чего облегчается возникновение трещин [176].

Исходя из вышеизложенного, можно заключить, что прочностные свойства материала оптимальны в случае содержания 30 мас.% волокон, когда внутренние напряжения наименьшие и число контактов макромолекул с поверхностью наполнителя достаточно большое, то есть обеспечивается высокая прочность адгезионных связей.

Разрушение образцов ОП существенно отличается от характера разрушения исходного полимера. Как видно из рис. 3.23 и 3.25 ПА - 6 разрушается хрупко, в то время как ОП разрушаются в результате образования магистральных трещин.

В нашем случае при содержании волокна 30 мас. % наклонные трещины направлены к оси образца под углом примерно 45° , т.е. параллельно площадкам, в которых действуют наибольшие касательные напряжения $\sigma_{\max} = \sigma/2$ [209]. Отсюда можно сделать вывод, что такие образцы будут наилучшим образом сопротивляться сдвигу. Дальнейшее увеличение содержания волокна до 45 мас.% увеличивает угол наклона, ухудшая сопротивление сдвигу.

Для изучения влияния масштабного фактора на прочностные свойства, испытывали образцы высотой 10 и 15 мм одинакового диаметра. Оказалось, что относительная деформация образцов (рис. 3.26), 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 [218].

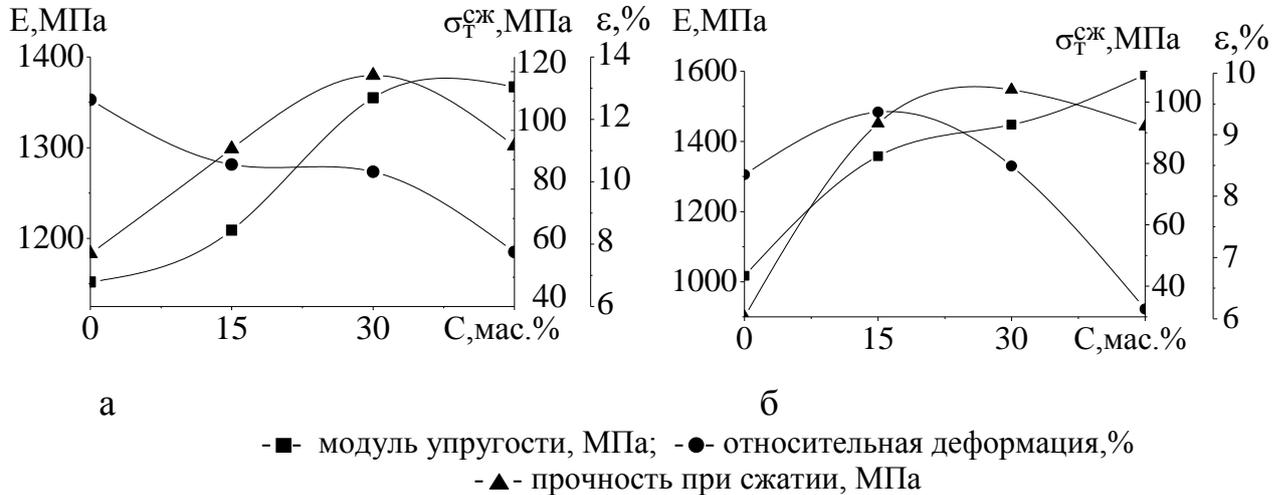


Рис. 3.26. Влияние процентного содержания аримида-Т на значения модуля упругости (1), прочности при сжатии (2) и относительную деформацию (3) образцов композитов на основе ПА-6 высотой 10 (а) и 15 мм (б)

3.5. ТРИБОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

3.5.1. Трибологические свойства в режиме трения без смазки

Исследования трибологических свойств материалов (рис. 3.27) показали, что в идентичных условиях ОП, армированные ариמידом-Т, имеют износостойкость в 2,1 – 17,2 раза выше, чем исходный полимер – фенилон С-1, а коэффициент трения для ОП снижается в 1,4 – 1,9 раз [210], объясняющееся более высокой твердостью ОП. Как видно из данных приведенных на рис. 3.27, армирование фенилона С-1 волокном ариמיד-Т повышает его триботехнические характеристики. Этот же вывод подтверждают и результаты термических исследований (табл.3.5).

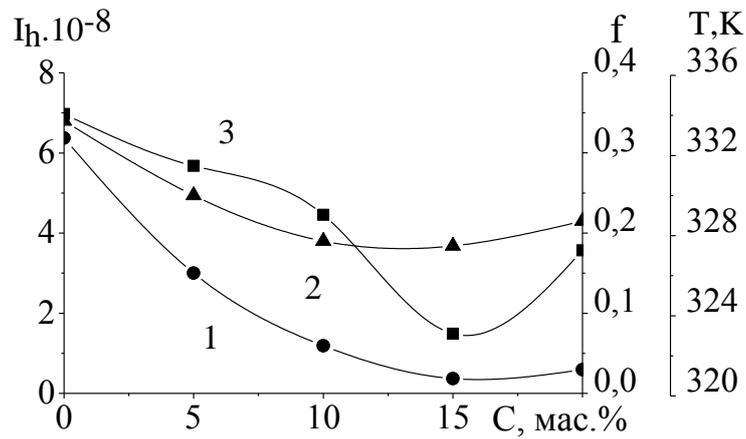


Рис.3.27. Влияние содержания арамида-Т на интенсивность линейного износа (1); коэффициент трения (2) и температуру в зоне контакта (3) ОП на основе венилона С-1 при $PV=0,9$ МПа · м/с

В целом, установлено, что оптимальным комплексом трибологических свойств (минимальным коэффициентом трения и износом) обладает ОП, армированный 15 мас. % волокна арамид-Т [205].

Поэтому дальнейшие исследования по влиянию режимов эксплуатации на трибологические свойства материалов были проведены с образцами ОП с оптимальным содержанием (15 мас. %) и длиной волокна арамида-Т (3 – 5 мм). Изнашивание в режиме сухого трения проводили на дисковой машине трения при нагрузке 0,4 – 1,2 МПа в диапазоне скоростей скольжения 0,5-3 м/с.

Как видно из данных приведенных (рис. 3.28, кривые 1, 2), рост удельной нагрузки в исследуемом диапазоне незначительно увеличивает весовой износ ОП (в пределах 0,1 – 0,45 мг). Коэффициент трения при этом снижается более чем в 1,5 раза, что можно объяснить увеличением площади фактического контакта.

Интересно отметить, что износ и коэффициент трения в зависимости от скорости скольжения (рис. 3.28, кривые 3, 4) изменяются аналогично изменению этих величин при увеличении удельной нагрузки.

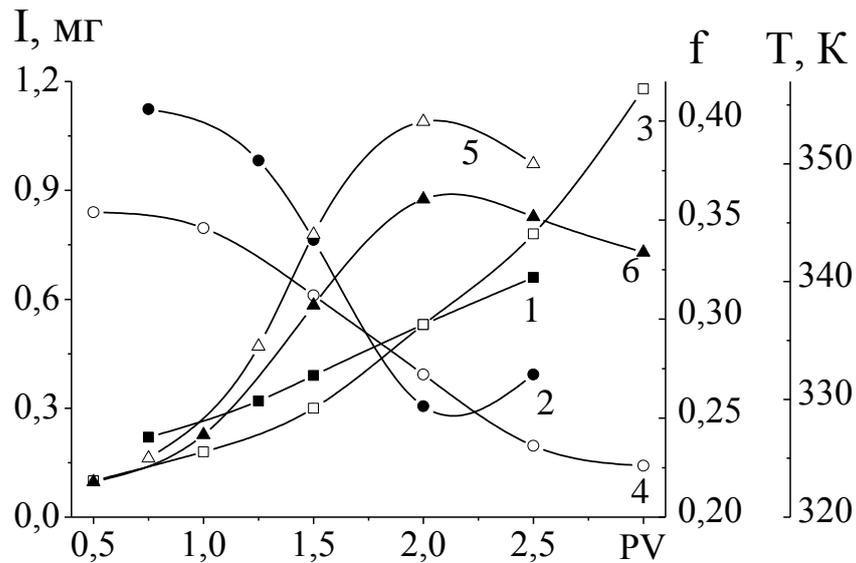


Рис. 3.28. Влияние фактора PV на износ (1,3) и коэффициент трения (2,4) и температуру в зоне контакта композита (5,6), содержащего 15 мас. % арамида-Т, при удельной нагрузке 1 МПа (1,2,5) и скорости скольжения 2 м/с (3, 4,6)

Установлено, что с ростом скорости скольжения коэффициент трения снижается. Это обусловлено, с одной стороны, сокращением времени фрикционной связи ОП – сталь, а с другой – увеличением тангенциальной составляющей скорости скольжения, что способствует эффективному удалению частиц износа из зоны трения. Температура контакта в зоне трения достигает максимального значения при $P = 1$ Мпа, в дальнейшем несколько снижается (рис. 3.28, кривая 5). Следует отметить, что в случае изменения скорости скольжения температура в зоне контакта при одних и так же значениях фактора работоспособности PV (произведение скорости скольжения на удельную нагрузку) имеет меньшее значение, чем в случае изменения нагрузки (рис. 3.28). Это явление можно объяснить тем, что при изменении удельной нагрузки увеличиваются работа сил трения и время фрикционной связи “полимер – металл” [203].

Относительно характера трения можно отметить следующее: в процессе изнашивания образуются мелкодисперсные продукты износа, заполняющие микровпадины на поверхности контртела, при этом трение реализуется уже не по стали, а по продуктам износа. Это свидетельствует о псевдоупругом механизме

истирания, который обеспечивает наиболее длительный срок службы сопряжений и минимальный рост зазоров сочленения [212]. Последнее объясняется тем, что в случае изменения удельной нагрузки увеличиваются работа сил трения и время фрикционной связи “полимер – металл”.

Что касается трибологических исследований ОП на основе ПА-6, то следует отметить следующее. С увеличением содержания волокна арамида-Т в алифатическом ПА-6, износостойкость ОП резко возрастает (рис. 3.29, кривая 1). Так, если для исходного связующего интенсивность линейного износа принимает значение $81,8 \times 10^{-8}$, то для ОП данный показатель с ростом количества волокнистого наполнителя от 15 до 45 мас. % изменяется от 1,5 до $0,42 \times 10^{-8}$. Наблюдается также падение коэффициента трения: так, например, для ОП, содержащего 45 мас. % арамида-Т, коэффициент трения более, чем в 1,5 раза ниже по сравнению с ПА-6 (рис. 3.29, кривая 2); температура, развиваемая в зоне контакта “полимерный образец – контртело” также уменьшается (рис. 3.29, кривая 3).

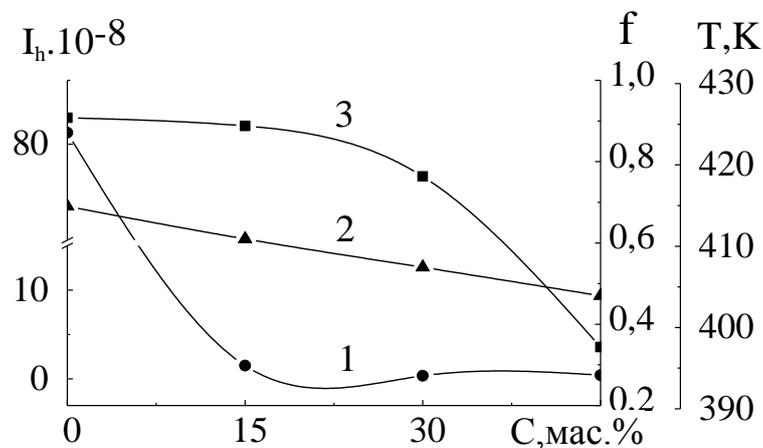


Рис. 3.29. Влияние содержания волокна арамид-Т на интенсивность линейного износа (1); коэффициент трения (2) и температуру в зоне контакта (3) ОП на основе ПА-6 при $pV=0,4$ МПа·м/с

В целом, по результатам проведенных исследований можно заключить, что наиболее оптимальным комплексом трибологических свойств обладает ОП, содержащий 30 мас. % волокна арамид-Т [208].

Что касается характера изнашивания [203], то он изменяется от адгезионного для базового полимера (в процессе трения происходит интенсивное

намазывание полимера на поверхность контртела) до усталостного для ОП (поверхность образца стекловидная, а образующиеся мельчайшие порошкообразные продукты износа, при эксплуатации удаляются из зоны трения).

Таблица 3.15 – Влияние содержания волокна арамид-Т на относительную абразивную износостойкость ($K_{и}$) композитов на основе ПА-6

Абразивная износостойкость	Содержание арамида-Т, мас.%			
	-	15	30	45
$K_{и}$	0,24	0,29	0,69	0,64

Результаты исследований [208] относительной абразивной износостойкости ($K_{и}$) органопластиков на основе ПА-6 показали (табл. 3.15), что армирование приводит к увеличению данного показателя от 0,24 до 0,69. Для органопластиков, содержащих 30 мас.% волокна относительная абразивная износостойкость возрастает в 2,9 раз по сравнению с ПА-6.

Анализируя результаты исследований трибологических свойств в режиме трения без смазки ОП на основе фенилона С-1, ПА-6, следует отметить, что наилучший эффект наблюдается при содержании волокна 15 и 30 мас.% соответственно.

3.5.2. Трение при смазке маслом и водой

Учитывая то, 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 созданных материалов в аналогичных условиях.

Опытные зависимости износа от процентного содержания волокна и давления показали, что наименьшим износом при смазке водой (рис. 3.30 а) и маслом (рис. 3.30 б) обладает ОП, содержащий 15 мас. % арамида-Т.

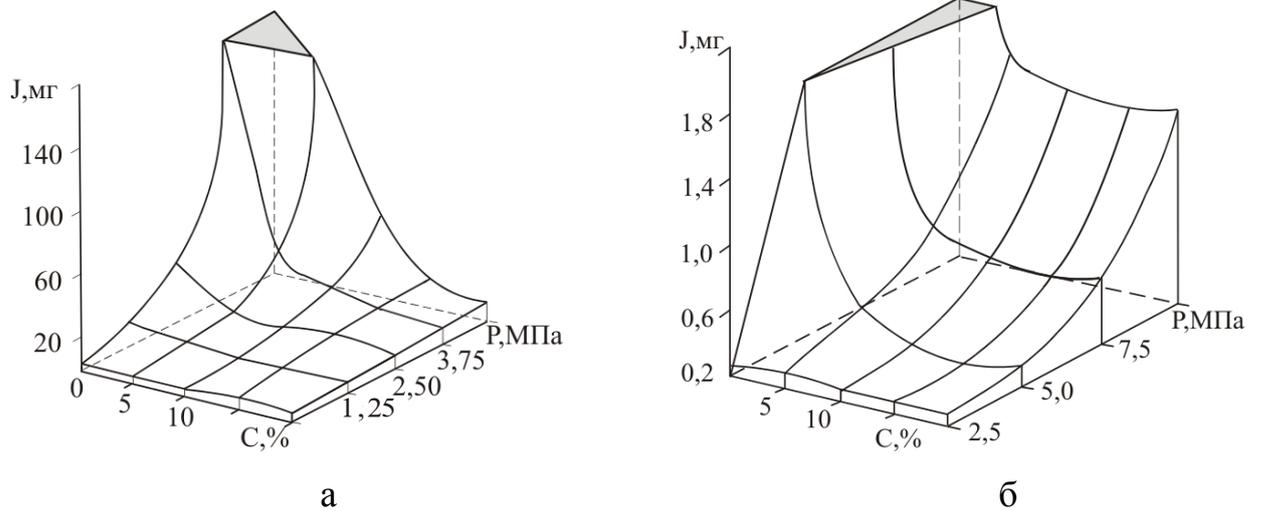


Рис. 3. 30. Износ при смазке водой (а) и маслом (б) фенилона С-1 (1) и композитов на его основе, содержащих 5 (2); 10(3); 15(4) и 20 (5) мас. % арамида-Т

Как видно из рис. 3.30 б, износостойкость фенилона С-1 и ОП на его основе значительно выше при смазке маслом.

Для выяснения причин различного поведения ОП было исследовано влияние масла и воды при различных температурах на молекулярный вес фенилона. Для этого порошкообразный фенилон выдерживали в воде и в масле при температурах 313 и 353К, которые были определены путем измерения разогрева среды на выходе из зоны трения.

Далее полимер высушивали и растворяли в концентрированной серной кислоте с последующим определением вискозиметрическим методом удельной вязкости раствора, по изменению которой можно было судить о влиянии исследуемых факторов на деструкцию полимера (рис. 3.31.)

Повышение температуры воды от 313 до 353 К приводит к снижению удельной вязкости на 12,5 %. При этом интенсивность снижения удельной вязкости в зависимости

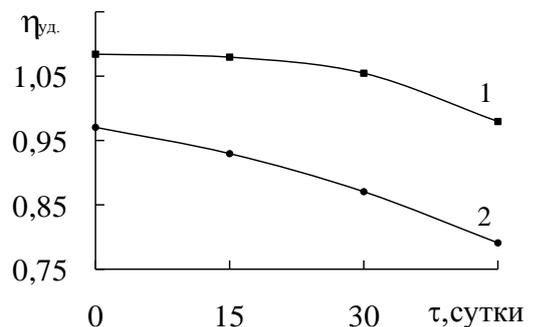


Рис.3.31. Кинетика изменения удельной вязкости фенилона С-1 при Т=313 (1) и 353 К (2)

от длительности контакта полимера с водой при температуре 353 К в 1,5 раза выше, чем при температуре 313 К. При выдержке полимера в масле изменений удельной вязкости не обнаружено. Отсюда можно сделать вывод, что увеличение износа армированных пластиков, в случае смазки водой, объясняется деструкцией полимерного связующего в результате воздействия воды и температуры, развивающейся при трении в зоне контакта полимер – металл.

Пластмассы являются отличными диэлектриками, широко используемыми для изготовления деталей аппаратуры, которая при эксплуатации редко контактирует с агрессивными средами, но под действием климатических условий, во влажном воздухе, их диэлектрические свойства могут изменяться.

Одной из важнейших причин электрических характеристик полимеров является удельное объемное сопротивление (ρ_v). Величина ρ_v зависит от наличия в полимере проводящих примесей (например, воды) очевидно экстремальный характер концентрационной зависимости ρ_v , наблюдаемый в нашем случае, как раз и объясняется тем, что введение в фенилон армирующего волокна ариמיד-Т с одной стороны снижает его влагопоглощение (рис. 3.28) и как следствие, повышает ρ_v (рис. 3.29) органопластика, а с другой – разрыхляет структуру полимера. Причем, до содержания волокна 15 мас.% превалирует снижение влагопоглощения, то при более 15 мас.% идет разрыхление структуры на границе раздела полимер – волокно и доступ воды в поры увеличивается и ρ_v снижается.

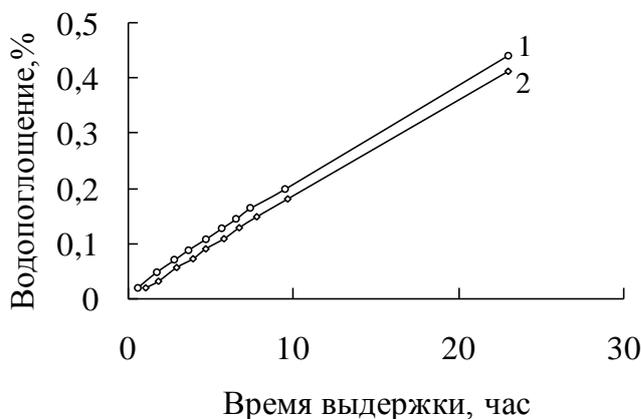


Рис. 3.32. Кинетика влагопоглощения фенилона С-1(1) и ОП, содержащего 15 мас.% ариמיד-Т

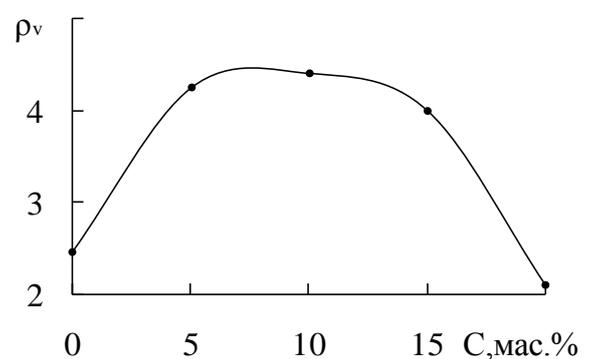


Рис. 3.33. Изменение удельного объемного сопротивления от массового содержания ариמיד-Т

Увеличение износа ОП в случае смазки водой объясняется деструкцией полимерного связующего в результате воздействия воды и температуры, развивающейся при трении в зоне контакта “полимер – металл” [203].

Результаты сравнительных испытаний показали (табл. 3.16, 3.17), что разработанные ОП не уступают по износостойкости бронзе ОЦС-5-5-5 при смазке водой, значительно превосходя ее при смазке маслом, при этом износ контртела при работе с армированными вкладышами примерно в 4 раза меньше, чем с бронзовыми [203].

Таблица 3.16 – Износ материалов в условиях смазки водой

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

Таблица 3.17 – Влияние удельной нагрузки на износ материалов при смазке маслом И-50

Материал	Износ (мкм/км) при удельной нагрузке, 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

Таким образом, результаты трибологических исследований свидетельствуют о том, что армирование фенилона С-1 и ПА-6 полиимидным волокном ариמיד-Т позволяет получить новые полимерные композиционные материалы конструкционного назначения. Разработанные ОП имеют низкий коэффициент трения, обладают высокой износостойкостью. Благодаря улучшенным эксплуатационным характеристикам ОП на основе фенилона С-1 и ПА-6 целесообразно использовать в качестве антифрикционных материалов в

узлах трения машин и механизмов, работающих в жестких условиях эксплуатации.

Следует отметить, что результаты исследований трибологических свойств ОП на основе ПА-6 хорошо коррелируют с максимальным значением прочности при данном процентном содержании наполнителя.

На основании проведенных физико-химических, теплофизических, физико-механических и триботехнических исследований можно сделать вывод, что разработанные полимерные композиты значительно превосходят по прочности и износостойкости связующие - фенилон С-1 и полиамид-6. Поэтому следующим этапом работы был поиск применения новых полимерных композитов в различных отраслях промышленности.

ГЛАВА 4. ПРИМЕНЕНИЕ РАЗРАБОТАННЫХ КОМПОЗИТОВ

4.1. Сельскохозяйственное машиностроение

На сегодняшний день с трением связана одна из самых острых проблем современности – износ машин и механизмов [199]. Расходы на восстановление машин в результате износа огромны, причем ежегодно они увеличиваются. Продление срока службы машин и оборудования даже в небольшой степени равноценно вводу значительных новых производственных мощностей.

Повышенный износ деталей в сочленениях в одних случаях нарушает герметичность рабочего пространства машины (например, в поршневых машинах), в других – нарушает нормальный режим смазки, в – третьих – приводит к потере кинетической точности механизма. В результате изнашивания понижается мощность двигателей, увеличивается расход горюче – смазочных материалов, падает производительность механизмов, возникает возможность утечки ядовитых и взрывоопасных продуктов, понижаются тяговые качества транспортных машин, ухудшается управление автомобилями (понижается безопасность движения), уменьшается производительность [213].

Целью работы было исследование применения в различных областях промышленности разработанных ОП.

Сельскохозяйственные машины работают в трудных условиях. Пыль, грязь, снег попадают в трущиеся узлы, вызывают усиленный механический износ их. Неровности поля приводят к возникновению динамической нагрузки на отдельные соединения и их поломке.

Расходы на ремонт и техническое обслуживание машинотракторного парка АПК [199] составляют 19 % от его балансовой стоимости.

4.1.1. Зерноуборочные комбайны

Одним из основных направлений аграрной политики России и Украины является увеличение производительности сельскохозяйственных машин.

Короткие сроки сбора зерновых культур, а также жесткие условия эксплуатации зерноуборочных комбайнов, требуют создания машин с особо высокой надежностью, способных в установленные сроки с минимальными перебоями собирать урожай.

Одним из распространенных комбайнов является зерноуборочный комбайн (КЗУ) Дон-1500Б, предназначенный для уборки зерновых, колосовых культур прямым и раздельным комбайнированием, а с использованием дополнительных приспособлений – для уборки зернобобовых крупяных, мелкосеменных культур, подсолнечника, семенников трав, сои.

Использование полимерных материалов для изготовления деталей КЗУ позволяет решать ряд важных задач, а именно: ввести безотходную технологию производства, повысить ресурс работы конструкций.

Глазок шнека жатки. Узел трения пальчикового механизма включает полимерный глазок (рис. 4.1), который направляет движение пальца, зафиксированного в гнездах шнека жатки с помощью накладок.

В этой конструкции сложное взаимное перемещение пальца, направляющего полимерного элемента, заменено двумя простыми: поступательным движением пальца в отверстие глазка и вращательным – глазка между накладками. Глазок был определенное время «узким местом» в указанной конструкции, такие

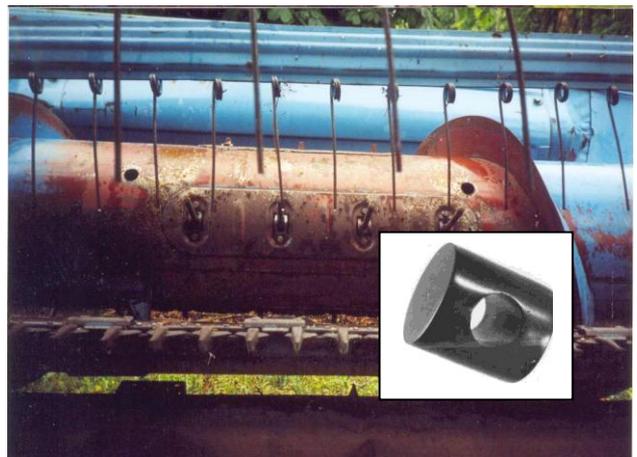


Рис.4.1. Общий вид экспериментальных глазков шнека жатки

традиционные материалы как ПА-6, порошковые сплавы на железной основе не обеспечивали достаточный срок его эксплуатации.

Например, срок службы глазка из ПА-6 составляет четвертую часть планированного ресурса КЗУ [205]. Поэтому были приняты решения внедрить в конструкцию пальчикового механизма КЗУ «Дон-1500Б» глазок, изготовленный из ОП на основе полиамида-6, армированного волокном ариמיד-Т (30 мас.%).

На первом этапе проводились стендовые испытания глазков: серийных, изготовленных из ПА-6 и экспериментальных – из ОП. Программа испытаний предусматривала проведение предварительного, через каждые 100 часов микрометража всех глазков, которые испытывались и заключительного, через 600 часов работы (рис.4.2.)

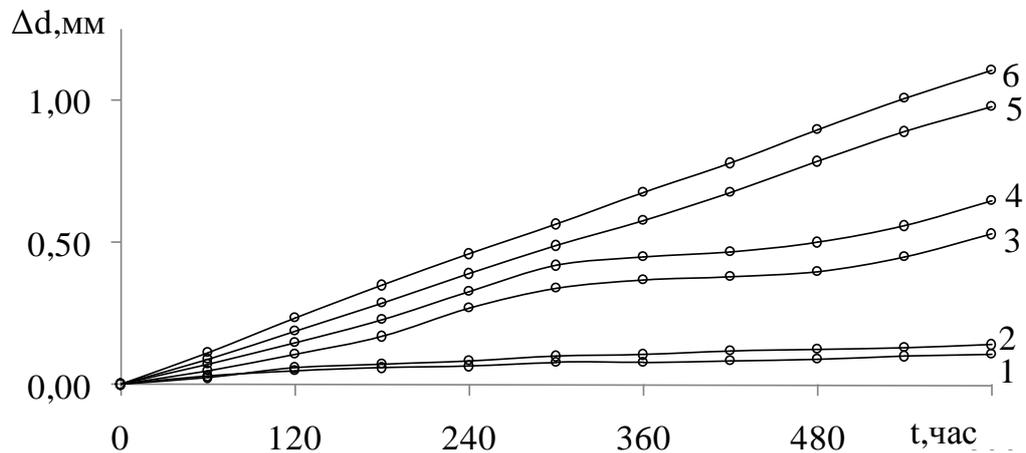


Рис. 4.2. Динамика изменения износа пальца из фенилона С-1 (2) и ОП, содержащего 15 мас.% (1), глазка из фенилона С-1 (5) и ОП, содержащего 15 мас.% (3), суммарного для пар палец-глазок из фенилона С-1 (6) и ОП (4).

Анализ экспериментальных данных показал, что глазки из ПА-6 уступают по износостойкости экспериментальным деталям в 2,6 раза.

Следующим этапом исследований были полевые испытания, которые проводились в фермерском хозяйстве «Костенко» Павлоградского района Днепропетровской области. Глазки были установлены на комбайне «Дон 1500Б», инв. № 41471, и проходили испытания по сбору ранних зерновых культур с 15 июня 2007 по 30 октября 2009 года. Экспериментальные детали

эксплуатировались при температуре окружающей среды в пределах от +15 +39°C и относительной влажности воздуха 15 – 85%.

Наработка комбайна с опытными деталями составила 721 га ранних зерновых колосовых культур и 315 га подсолнечника.

Техническая экспертиза экспериментальных глазков (микрометраж осуществлялся штангенциркулем ШЦ-1-125-0,1/2 № 99344), которая проводилась совместно специалистами ДГАУ и ФХ «Костенко», установила следующее: в процессе исследований глазки отличались высокой надежностью в работе; выхода их из строя или поломок не наблюдалось; по результатам испытаний замечаний нет.

Износ экспериментальных глазков составил 0,6 – 0,7 мм, в то время как износ серийных составляет 1,3 – 1,6 мм. По результатам технической экспертизы, было принято решение оставить экспериментальные глазки, в связи с недостижением предельного допустимого износа (2,0 мм), для дальнейших испытаний с целью определения окончательного ресурса их работы.

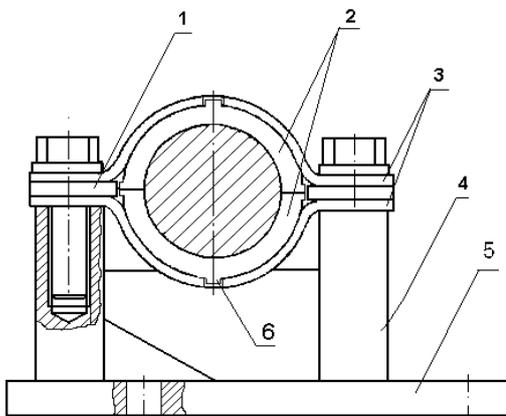


Рис. 4.3. Узел трения клавишного соломотряса: 1 – металлическая прокладка; 2 – полуподшипники из ОП; 3- металлические каркасы; 4 – металлический корпус; 5 – основа (плита); 6 – шпоночный выступ

зарубежных производителей, так как трудоемкость их замены невысокая. Недостатком этой конструкции является небольшая долговечность.

Эта проблема становится еще более выраженной в Украине, где сезонная выработка на комбайне составляет до 1000 га. В таких условиях эксплуатации

Подшипник клавишного соломотряса КЗУ (рис. 4.3) – это один из проблемных узлов комбайнов уже много лет.

На сегодняшний день, существует, в основном, два конструкторских решения: разборной подшипник скольжения и неразборная конструкция на основе шарикоподшипника. Первому отдают предпочтение большинство

подшипники скольжения нуждаются в замене каждый сезон. Цена одного такого подшипника для комбайна «Доминатор 108» находится в пределах 22 – 25 долларов США. На таком комбайне установлено 10 опор. Опорами на основе подшипников качения оснащены комбайны российского и украинского производства, их срок службы представляет от 3 до 5 сезонов. Однако в случае выхода их из строя, замена шарикоподшипника на вале соломотряса – трудоемкий процесс на протяжении 1,5 – 2 рабочих смен. Из-за такой поломки комбайн «Дон – 1500Б» может недобрать до 60 тонн зерна за световой день.

Решением проблемы является применение разборной опоры, укомплектованной подшипником скольжения из фенилона С-1, армированного волокном аримид-Т (рис. 4.3). Применение подшипников из ОП позволило существенно увеличить срок службы опоры и ее надежность. При этом подшипники работают в условиях сухого трения. Конструкция этой опоры позволяет ремонтировать ее в полевых условиях. Специальный металлический каркас конструктивно унифицирован с кронштейнами крепления серийной конструкции, что позволяет внедрить разборные подшипники без изменения крепежных мест в комбайнах, выпускающихся серийно.

Как показали полевые испытания экспериментальных подшипников, установленных на КЗУ «Дон-1500Б», которые проходили в ФХ «Костенко», во время сбора ранних зерновых колосовых культур и подсолнечника с 14 июня 2007 по 30 октября 2009 года их износ составлял 0,4 – 0,6 (серийных 1,11 – 1,33) мм, то есть в 2,2 – 3,6 раза меньше серийных.

Соломонабиватель. Подшипники из фенилона, армированного волокнами аримид-Т были испытаны в узлах трения зерноуборочного комбайна – стенда «Нива», работающего на открытой площадке ПО «Ростсельмаш».

Подшипники скольжения из данного ОП были установлены на вал соломонабивателя, вместо серийных, из прессованного бука. Нагружение граблин соломонабивателя осуществлялось с помощью пружин – по 3 пружины на каждую граблину. Вторым концом пружины закреплялись на неподвижном стержне, параллельной оси соломонабивателя. К пальцам соломонабивателя пружины

закреплялись на расстоянии 50 мм от конца пальца. Общее максимальное усилие, создаваемое тремя пружинами, составляло 20 кг. В смазку подшипников (солидол Ж) добавлялось 5% чернозема, просеянного через сито 0,1 мм. Результаты замеров экспериментальных подшипников перед испытанием, после 100 и 320 мото-часов, проведенных согласно схеме на рис. 4.4 б, приведены в табл. 4.1.

Таблица 4.1 – Влияние продолжительности работы на толщину подшипника

Номер подшипника	Толщина, мм				Наработка, мото-часов до испытаний	
	h ₁	h ₂	h ₃	h ₄		
1	7,2	7,2	7,2	7,2	100	
	7,2	7,2	7,1	7,1		
	7,1	7,1	7,0	7,2		
2	7,15	7,1	7,2	7,1		
	7,1	7,1	7,1	7,0		
	7,15	7,0	7,25	7,15		
1	7,0	7,1	7,0	7,1		320
	7,0	6,9	7,0	7,1		
	7,0	7,15	7,0	7,0		
2	7,1	6,9	7,1	7,1		
	7,1	7,0	7,1	7,0		
	7,1	7,1	7,0	6,9		
1	6,95	6,85	7,0	7,0	320	
	6,85	6,9	6,9	6,9		
	6,9	6,8	6,75	6,8		
2	6,85	7,0	6,95	7,0		
	7,0	7,1	6,8	7,1		
	6,9	6,8	7,0	6,75		

Анализ полученных данных показывает, что за 100 мото-часов работы стенда комбайна средний износ экспериментальных подшипников составляет 0,1

мм, за 320 – 0,23 мм, в то время как износ серийных подшипников при наработке 58 – 88 мото-часов составляет 1,3 мм, т.е. в 6 раз больше, чем экспериментальных за 320 мото-часов.

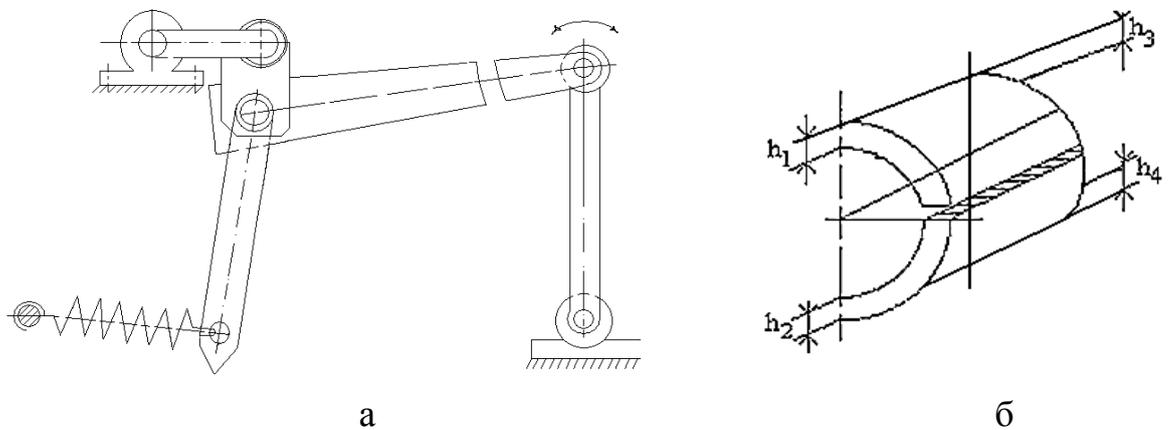


Рис. 4.4. Схемы нагружения (а) и замера (б) подшипников скольжения из композита

На основании полученных результатов можно сделать заключение, что подшипники из фенилона, армированного волокнами арамид-Т превосходят по долговечности серийные из прессованного бука и могут быть рекомендованы для внедрения в производство.

Половонабиватель. Одним из узлов зерноуборочного комбайна является половонабиватель, в котором солома из клавишного соломотряса подается на измельчитель. Недостатком этой конструкции являются подшипники, изготовленные из проваренного в олифе дерева. Как показал многолетний опыт, после каждого сезона требуется замена деревянных подшипников половонабивателя. Существуют конструкции половонабивателей, включающие установленные на коленчатых валах металлических граблин, подшипниковые опоры которых разбираются и состоят из двух деревянных полуподшипников, на которых установлены рабочие элементы трения. Недостатком этой конструкции является низкая износостойкость деревянных подшипников и, как следствие, малый срок службы преимущественно один, иногда два сезона (в зарубежных комбайнах).

Поэтому, для производственных испытаний было предложено изготовить половонабиватель, который отличался тем, что включал подшипник скольжения,

рабочие элементы которого были изготовлены из органопластика на основе алифатического полиамида - 6, армированного 30 мас.% полиимидного волокна марки аримид-Т.

Работа половонабивателя заключалась в том, что при вращении вала, в период приработки подшипника, продукты износа его рабочих элементов переносятся на поверхность вала (происходит «намазывание» полимерного материала), приводящее к образованию пленки переноса. В процессе дальнейшей эксплуатации агрегата, трение происходит между пленкой переноса и рабочими элементами. Срок службы подшипника, изготовленного из полимерной композиции, состоящей из полиамида 6 и 30 мас.% волокна аримида-Т в 2-3 раза выше по сравнению с серийными аналогами.

Луч мотвила. Основная функция мотвила - подводить стебли к режущему аппарату в момент их среза. Качество работы мотвила зависит от исправности его составных частей, одним из которых является луч. Поэтому для повышения износостойкости рабочих органов было предложено изготовить подшипники луча мотвила из композиционного материала, состоящего из полиамида-6, армированного 15 мас.% волокна аримид-Т.

Как показали полевые испытания экспериментальных подшипников, установленных на КЗУ «Дон-1500Б», которые проходили в ФХ «Костенко», во время сбора ранних зерновых колосовых культур и подсолнечника с 15 июня 2007 по 30 октября 2009 года их износ составлял 0,5 – 0,7 мм.

4.2. Троллейбусный транспорт

Бесперебойная и стабильная работа пассажирского транспорта в целом зависит от технического состояния каждой машины отдельно. Надежность машины при ее эксплуатации обуславливается как высоким техническим уровнем изготовления, так и сервисом ее обслуживания. Сегодня в Украине культура производства в автомобилестроении достигла такого уровня, когда у

вновь создаваемых машин и механизмов (особенно в узлах трения), уже нецелесообразно применять традиционные металлы и сплавы из них, потому что их эксплуатация не удовлетворяет требованиям, предъявляемым к пассажирскому транспорту, который должен отличаться большой надежностью и безопасностью в работе.

В конструкции троллейбусов украинского производства (рис.4.5), во многих подшипниковых опорах и подвижных соединениях были заложены бронзовые детали (например, втулки шкворня и вала разжимного кулака тормозных колодок). Эксплуатация этих машин в последнее время стоит очень дорого, потому, что дефицит бронзы, который увеличился на рынке Украины и снижение курса национальной валюты привели к мгновенному повышению ее стоимости.

Вследствие этого возник вопрос о поиске материала, преимущественно из ПКМ, способного заменить бронзовые детали, не снижая при этом срок службы изделия.

ПКМ, предназначенные для изготовления деталей подвижных соединений троллейбусов должны удовлетворять следующим требованиям:

- технология и график технического обслуживания (ТО) и ремонта тормозных систем задних мостов и шкворней передних мостов троллейбусов должны оставаться такими или упрощаться, а срок службы детали из ПКМ должен быть таким же или большим по сравнению с бронзовыми деталями;

- втулка из ПКМ должна быть более дешевой и легко подвергаться механической обработке.

Учитывая это, для повышения долговечности и надежности узлов трения троллейбусов был выбран недорогой, с высокими физико-механическими свойствами ОП на основе ПА-6, армированный волокном ариמיד-Т.



Рис.4.5. Троллейбус ЮМЗ Т- 2 украинского производства

В Украине сегодня самое большое распространение получили троллейбусы марок ЗИУ-9 (Россия) и ЮМЗ Т-2 (Южный машиностроительный завод, Украина), Шкода (Чехия).

Втулки вала разжимного кулака тормозных колодок.

Тормозное оборудование задних мостов этих марок троллейбусов представляет собой тормоз симплексной системы с внутренними тормозными колодками.

На вале разжимного кулака тормозных колодок в подшипниковых узлах установлены втулки из бронзы марки БрАЖ-9-4 (рис.4.6). Деталь работает в

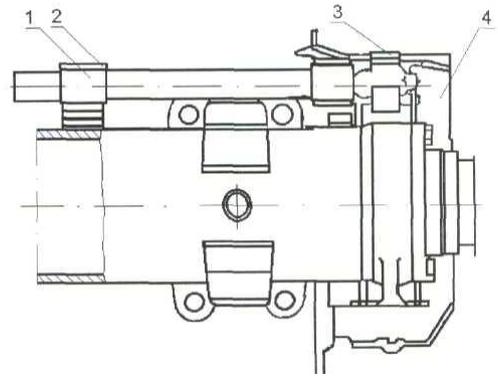


Рис 4.6. Разжимной механизм тормозных колодок: 1 - опора, 2 - подшипник, 3 –разжимной кулак, 4 - тормозная колодка

среде пластического смазывания по схеме трения скольжения «вал-втулка». Было принято решение об изготовлении экспериментальной партии деталей на основе фенилона, содержащего 15 мас.% арамида-Т.

Производственные испытания проводили в троллейбусах городского коммунального предприятия «Днепропетровский электротранспорт» в троллейбусном депо №1. Экспериментальные детали (табл. 4.2) были установлены на троллейбусы ЗИУ-9 (Россия) и ЮМЗ Т-2 (Украина), Шкода (Чехия), которые эксплуатировались в условиях умеренного климата на равнинной местности. После 4500 км пробега узлы были разобраны и осмотрены. В результате установлено, что в зоне трения «втулка - вал» только произошла приработка поверхностей трения. Каких –нибудь дефектов или недостатков в конструкции и при эксплуатации отмечено не было.

Пробег троллейбусов, укомплектованных экспериментальными деталями, составил от 28179 до 31298 км. На день проверки технического состояния экспериментальных деталей люфты в соединениях незначительные и находятся в пределах допустимых значений. В связи с технической пригодностью втулки вала

разжимного кулака тормозных колодок из ОП, армированных волокнами арамид-Т оставлены для дальнейших испытаний.

Втулки шкворней переднего моста.

Традиционно втулки шкворней троллейбусов изготавливались из бронзы, преимущественно марки БрАЖ- 9-4.

Передний мост троллейбуса – сложный узел (рис.4.7) и замена втулок шкворней довольно трудоемкий процесс, который требует остановки троллейбуса на продолжительное время. Кроме того, ухудшение качества обслуживания (например, несвоевременное смазывание шкворней) приводит к быстрому выходу из строя бронзовых втулок. По техническим требованиям втулка шкворня должна эксплуатироваться в присутствии пластической смазки (например, солидол жировой Ж-3). Эксплуатация этой детали без смазки не допускается. В противном случае происходит почти мгновенная пластическая деформация бронзовой детали.

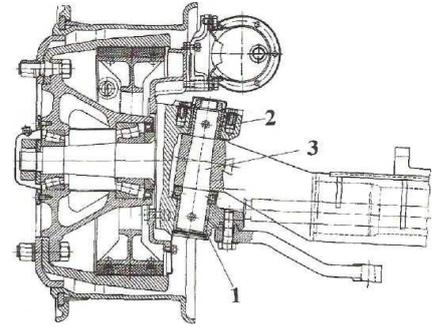


Рис. 4.7. Передняя ось троллейбуса Шкода 14Тр: 1 – нижняя шкворневая втулка, 2 – верхняя шкворневая втулка, 3 – шкворень

Таблица 4.2 – Детали троллейбусов из композитов

Наименование деталей	Марка троллейбуса	Размер, мм		
		D	d	h
Втулка шкворневая	ЗИУ	60	46	50
Втулка шкворневая	ЮМЗ	60	46	70
Втулка шкворневая	Шкода	60	46	57
Втулка шкворневая	Шкода	56	30	70
Втулка шкворневая	Шкода	61	45	75
Втулка шкворневая верхняя	Шкода	48	38	68
Втулка шкворневая нижняя	Шкода	55	48	57
Втулка вала разжимного кулака	ЗИУ, ЮМЗ	50	35	40
Втулка вала разжимного кулака	Шкода	48	41	35

Экспериментальные детали из ОП на основе ПА-6, содержащего 30 мас.% аримида-Т, были установлены на троллейбусы ЗИУ-9 (Россия) и ЮМЗ Т-2 (Украина), которые эксплуатировались в условиях умеренного климата на равнинной местности со 2 июня 2005 года. Согласно акту испытаний от 26.01.2006 г. пробег троллейбусов, укомплектованных экспериментальными деталями за указанный период, составил от 28179 до 31298 км.

На день проверки технического состояния переднего моста троллейбусов люфты в шкворнях незначительны и находятся в пределах допустимых (то есть меньше 0,3 мм).

4.3. Металлургическая промышленность

Цепи шлеппера. Для перемещения заготовок и крупносортовых профилей поперек цеха от рольганга к рольгангу, к уборочному карману или в соседний пролет цеха применяются канатные или цепные шлепперы (рис.4.8). Цепи тяговые применяются в качестве тягово-рабочего органа шлеппера.

Канатный шлеппер состоит из 6-8 канатов, которые натянуты между рядом приводных барабанов и рядом натяжных блоков. На всех канатах в один ряд закреплены шлепперные тележки с упорными пальцами. При ходе тележек вперед упорные пальцы перемещают металл от рольганга к рольгангу. При обратном ходе тележек пальцы «утапливаются» и проходят под металлом.

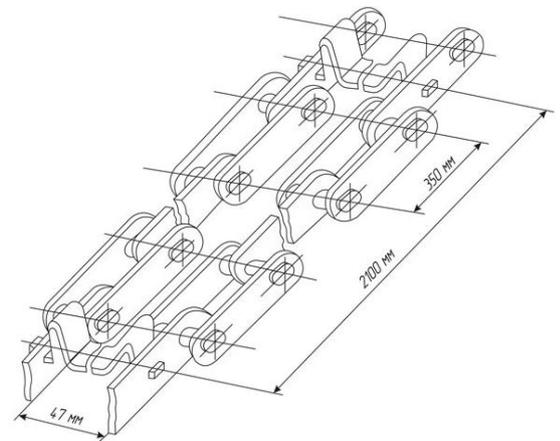


Рис. 4.8. Цепи шлеппера

При непрерывной реверсивной работе со скоростью перемещения тележек 1-2 м/с канатный шлеппер отличается маневренностью и позволяет накапливать

на стеллаже и перемещать большое количество металла при одновременном его охлаждении.

Цепной шлеппер применяют для тех же целей, что и канатный, цепи более теплоустойчивы при перемещении горячего металла, чем канаты, однако нормально они могут работать при натяжении их только в одну сторону, поэтому цепные шлепперы являются неререверсивными и менее маневренными.

Стеллажи (подающий и приемный) обеспечивают соответственно подачу листового металлопроката на линию и прием его после обработки. Конструктивно стеллажи выполнены из шести отдельных шлепперов, соединенных между собой приводным валом со звездочками. Привод установлен на одном из шлепперов. Посредством привода по направляющим шлепперов движутся тяговые цепи, перемещающие каретки с подъёмными ножами.

При натяжении цепей гидроцилиндрами, ножи поднимаются, приподымая лежащий на шлепперах лист, и, с помощью привода цепей, перемещают каретки с листом на рольганг, где, после опускания ножей, лист укладывается на рольганг, а каретки возвращаются в исходное положение. Рамы шлепперов крепятся к фундаменту при помощи фундаментных болтов.

Для повышения долговечности цепных шлепперов были изготовлены подшипники скольжения из композитов на основе фенилона С-1, содержащего 15 мас. % аримида-Т. Детали в 2008 году успешно прошли испытания на ОАО «Мариупольский опытно-экспериментальный завод». За время испытаний в течение 400 часов замечаний по эксплуатации экспериментальных деталей не было.

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 арамида-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. % арамида-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.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Петрова, Г.Н., Перфилова, Д.Н., Грязнов, В.И., Бейдер, Э.Я. Термопластичные эластомеры для замены резин [Текст] // Авиационные материалы и технологии. - 2012.- № 8.- с.302-308.
2. Петрова, Г.Н., Бейдер, Э.Я. Конструкционные материалы на основе армированных термопластов [Текст] // Российский химический журнал. - 2010. - Т.LIV.№1. - с.34-40.
3. Петрова, Г.Н., Бейдер, Э.Я. Литые термопластические материалы авиакосмического назначения [Текст] // Российский химический журнал. - 2010. - Т.LIV.№1. - с.41-45.
4. Петрова, Г.Н., Румянцева, Т.В., Перфилова, Д.Н., Бейдер, Э.Я., Грязнов, В.И. Термоэластопласты – новый класс полимерных материалов [Текст] // Авиационные материалы и технологии. – 2010.- № 4. - с.20-25.
5. Biron, M. Future prospects for Thermoplastics and Thermoplastic Composites [Текст] // Thermoplastics and Thermoplastic Composites (Second Edition). - 2013.- A volume in Plastics Design Library. - P. 985-1025.
6. Композиты и компаунды 2014 [Электронный ресурс]. - Режим доступа.- <http://creonenergy.ru/consulting/detailConf.php?ID=110657> .
7. Айзенштейн, Э. М. Технические полимерные материалы в автомобилестроении [Электронный ресурс] / Э. М. Айзенштейн // Технический текстиль. – 2004. - №9. - Режим доступа.- <http://rustm.net/catalog/article/455.html>.
8. Калинин, Э.Л. Полимерные материалы – важный фактор химизации экономики страны [Текст] / Э.Л. Калинин // Пластические массы. – 2010. -№1.- С.10-20.
9. Полимеры в автомобилестроении: спокойствие, только спокойствие... [Текст] // The Chemical Journal. - 2003. - №8-9. - P. 58 – 60.
10. Нелсон, У.Е. Технология пластмасс на основе полиамидов [Текст] / У.Е. Нелсон; пер. с англ. С.Г.Куличихина, Р.З. Маркович / под ред.

- А.Я.Малкина.- М.: Химия, 1979. – С. 9.
11. Справочник по пластическим массам [Текст]: справочник: в 2т. / под ред. М. И. Гарбара [и др.] – М.: Химия, 1967-69. – 1-2 т. –462,517 с.
 12. Морган, П. У. Поликонденсационные процессы синтеза полимеров [Текст] / П. У.Морган; пер. с англ. Я.С. Выгодского, Б.Р. Лившица – Л.: Химия, 1970. - 448с.
 13. Соколов, Л. Б. Основы синтеза полимеров методом поликонденсации [Текст] / Л. Б. Соколов. – М.: Химия, 1979. -264с.
 14. Справочник по пластическим массам: справочник [Текст]: в 2 т. / под ред. В.М. Катаева, В.А. Попова, Б.И. Сажина. – М.: Химия, 1975. – 2 т. – С. 254-291.
 15. Skwarski,Т. Herstellung und Eigenschaften von aromatischen Polyamiden [Текст] / Т. Skwarski // Lenzinger Berichte – 1978. - № 45. P. 28-36.
 16. Соколов, Л.Б. Влияние растворяющей способности органической фазы при межфазном получении полиамидов [Текст] / Л.Б. Соколов, Л.В.Турецкий // Высокомолекулярные соединения. – 1960. – Т. 2. - № 5. – С. 710-715.
 17. Описание и марки полимеров – Полиамиды [Электронный ресурс] // «Полимерные материалы». - Режим доступа.- <http://www.polymerbranch.com/catalogp/view/13.html>.
 18. Буря, А.И. Композиционные материалы на основе ароматических полиамидов [Текст] / А.И. Буря, Н.Т. Арламова // РЖ “Депоновані наукові роботи”. – 22.02.2000. - № 1. Деп. В ВИНТИ РАН. 2000. - № 7 (341). - № 17.
 19. Кацнельсон, М.Ю. Полимерные материалы. Свойства и применение [Текст]: справочник / М.Ю. Кацнельсон, Г.А. Балаев. – М. : Химия, 1982. – 317 с.
 20. Бюллер, К.-У. Тепло- и термостойкие полимеры [Текст] / К.-У. Бюллер; пер. с нем. Н.В. Афанасьева и Г.М. Цейтлина, под ред. Я.С. Выгодского. – М.: Химия, 1984. – 1056 с.

21. Соколов, Л.Б. Термостойкие ароматические полиамиды [Текст] / Л.Б. Соколов, В.Д. Герасимов, В.Д. Савинов, В.К. Беляков. – М.: Химия, 1975. – 252с.
22. Фрейзер, А.Г. Высокотермостойкие полимеры [Текст] / А. Г. Фрейзер; пер. с англ. И. Е. Кардаша, В. М.Чередниченко; под ред. А. Н. Праведникова. – М.: Химия, 1971.- 294 с.
23. Третьяков, А.Г. Материалы для узлов трения [Текст] // Полимеры – деньги. – 2006. - №4 (№18). – С.72.
24. Полиамид / Производственно-коммерческая фирма “Тана”[Электронный ресурс] - Режим доступа.- <http://tana.ua/ru/catalog/group/1-poliamid-6-mineralonapolnennuu>
25. Цифровая версия каталога полимерных материалов [Электронный ресурс] - Режим доступа.- <http://www.kompamid.ru/docs/kompamid-web.pdf>.
26. Заявка 1553141 ЕПВ, МПК⁷ С 08 L 77/00, С 08 К 9/04. Polyamide resin composition and process for producing the same / Kaneka Corp., Suzuki Noriyuki, Нака Kazuhiro, Ono Yoshitaka, Miyano Atsushi // Mekata Tetsuo. - № 03788013.5; заявл. 23 07.2003; опубл. 13.07. 2005.
27. Буря, А.И. Влияние содержания ультрадисперсных алмазов на свойства композитов на основе ароматического полиамида [Текст] / А.И. Буря, А.И. Шерстюк, И.В. Гриценко // Тезисы докл. IV Всеросс. студ. олимпиады «Технология химических волокон и композиционных материалов на их основе». – Санкт-Петербург. - 2008. – С. 20-21.
28. Тартаковский, З.Л. Композиты триботехнического назначения на основе отходов полимеров и дисперсных силикатных наполнителей [Текст] / З.Л. Тартаковский, В.М. Шаповалов, И.И. Злотников // Трение и износ. – 2001. - № 4. – С. 392-396.
29. Механические свойства наносимого плазменным напылением покрытия из композита на основе полиамида 1010 и диоксида кремния [Текст] / У Уц. Dong, Bai Bao-feng, Ma Yi-zhu, Cao Shao-kui // Wu Zhi-sha Cailiao baohu-Mater. Prot. – 2006. – 39. - № 6. – Р. 15-17.

30. Esteves, Ana Catarina C. Crystallization behaviour of new poly(tetramethyleneterephthalamide) nanocomposites containing SiO₂ fillers with distinct morphologies [Текст] / Esteves Ana Catarina C., Barros-Timmons Ana M., Martins J. A., Zhang W., Cruz-Pinto Jose, Trindade Tito. // Composites. - 2005. - В. - 36. - № 1. - P. 51-59.
31. Sengupta, R. Thermogravimetric studies on Polyamide-6,6 modified by electron beam irradiation and by nanofillers [Текст] / R. Sengupta, Sabharwal S., Bhowmick Anil K., Chaki Tapan K. // Polymer Degradation and Stability. – 2006. – Vol. 91. - №6. – P.1311-1318.
32. Сытар, В.И. Теплостойкие полимерные композиты для узлов трения [Текст] / В.И. Сытар, О.С. Кабат, А.А. Митрохин // Материалы 28-ой междунар. конф. и выставки «Композиционные материалы в промышленности» (Славполикком). - Ялта. - 2008. - С. 128-129.
33. Бурмистр, М.В. Структура, теплофизические и физико-химические свойства нанокомпозитов на основе полиамида, полистирола и бентонита, модифицированного полимерными четвертичными аммониевыми солями [Текст] / М.В. Бурмистр, К.М. Сухой, В.П. Томило, В.Г. Овчаренко [и др.] // Вопросы химии и химической технологии. – 2005. - № 5. – С. 119-125.
34. Кузьяев И.М. Оптимизация механических и трибологических свойств композитных материалов на основе полиамидов [Текст] / И.М. Кузьяев, В.И. Сытар // Вопросы химии и химической технологи . – 2012 . - № 2.- С.90-101.
35. Kelnar, I. Polyamide nanocomposites with improved toughness [Текст] / I. Kelnar, J. Kotek, L. Kapralkova, V. S. Munteanu // Applied Polymer Science. – 2005. – Vol. 96. - №2. – P. 288-293.
36. Томило, В.И. Синтез, структура и физико-механические свойства полимерных нанокомпозитов с использованием органо-модифицированных слоистых силикатов [Текст] / В.И. Томило, К.М. Сухой, Ю.П. Гомза, В.Г. Овчаренко, М.В. Бурмистр // Тези допов. 11

- Української конференції з високомолекулярних сполук. – Дніпропетровськ. - 2007. - С. 235.
37. Ying, Li. Study on nylon 6/ nano-TiO₂ and nylon 6/ nano-Al₂O₃ composites via in situ polymerization [Текст] / Li Ying, Yu Jian, Guo Zhao-xia // Polymer Materials Science & Engineering – 2005. - № 21(5).- P. 274-277.
 38. Гартман , Е.В. Свойства покрытий из порошковых композиций на основе полиамидов [Текст] / Е.В. Гартман, Л.Л. Миронович // Материалы, технологи, инструменты. - 2001. - Т.6. - № 3. - С. 45-47.
 39. Машуков, Н.И. Модификация аморфных областей кристаллизующихся полимеров наноразмерными микродобавками [Текст] / Н.И. Машуков, В.В. Попова, А.Х. Маламатов, М.А. Плескачев // Материалы 2-ой Всерос. научн. практ. конфер. «Новые полимерные композиционные материалы». - Нальчик.- 2005. – С. 290.
 40. Буря, А.И. Исследование влияния содержания металла на электрические свойства металлополимеров на основе фенилона [Текст] / А.И.Буря // Вопросы химии и химической технологии. – 1998. - № 2. – С. 39-41.
 41. Буря, А.И. Исследование износостойкости металлополимеров на основе фенилона [Текст] / А.И. Буря, И.А. Фомичев // Тези докл. VI Республ. научн.-техн. конфер. «Повышение износостойкости и срока службы машин». – К.: Наукова думка, 1977. – С. 22.
 42. Буря, А.И. Об улучшении свойств фенилона путем введения карбонильного никеля [Текст] / А.И. Буря, А.Н. Трофимович, О.Г. Приходько, И.А. Фомичев // Вопросы химии и химической технологии. - 1975. – Вып. 42. – С. 101-103.
 43. Буря, А.И. Модифицирование фенилона [Текст] / А.И. Буря, О.Г. Приходько // Композиционные материалы. – 1981. - № 9. – С. 25-28.
 44. Буря, А.И. Влияние металлических дисперсных наполнителей на термические свойства композита на основе ароматического полиамида [Текст] / А.И. Буря, В.И. Дубкова, И.Н. Ермоленко// Доклады Академии наук БССР. – 1989. – Т. 33. - № 5. – С. 443-446.

45. Srinath, G. Sliding wear performance of polyamide 6 – clay nanocomposites in water [Текст] / G. Srinath, R. Gnanamoorthy // Composites Science and Technology– 2007. – Vol. 67, № 3. – P. 399-405.
46. Полиамид-6 блочный ударопрочный, наполненный силиконом // [Электронный ресурс] - Режим доступа.- <http://www.poltavhim.poltava.ua>.
47. Буря, А.И. Трение и износ фенилона, наполненного силиконом [Текст] / А.И. Буря, В.М. Мезенцев, А.В. Виноградов, О.А. Адрианова // Проблемы контактного взаимодействия, трения и износа: тез. докладов. - Ростов-на-Дону. - 1990. - С. 24.
48. Буря, А.И. Триботехнические свойства ароматического полиамида фенилона, содержащего ультрадисперсный наполнитель [Текст] / А.И. Буря, А.В. Виноградов, О.А. Адрианова [и др.] // Тезисы докл. семинара-смотр (Триболог-8м). – Ростов.–1991.–С.44-48.
49. Соломко, В.П. Наполненные кристаллизующиеся полимеры [Текст] / В.П. Соломко. – К.: Наукова Думка, 1980. – С. 264.
50. Буря, А.И. Применение композитов на основе алифатических полиамидов [Текст] /А.И. Буря, О.П. Чигвинцева // Деп. Рукопис. – НИИТЭХИМ. – Черкассы.- № 159-хп92. – Анот. В РЖХ 16Т169ДЕП, 1992.
51. Виноградов, А.В. Методы изучения свойств полимерных материалов и изделий в условиях холодного климата [Текст] / А.В. Виноградов, Ю.В. Демидова, О.А. Андрианова // Сб. науч. тр. АН СССР, Сиб. Отд-ние, Ин-т физ.- техн. Пробл. Севера [Редкол.: И. Н. Черский (отв. Ред.) и др.]. – Якутск: Якут. Науч. Центр СО АН СССР. – Якутск. – 1989. – С. 126.
52. Буря, А.И. Исследование эксплуатационных характеристик малонаполненного фенилона [Текст] / А.И. Буря, Н.Т. Арламова, А.А. Буря, В.В. Ильюшенко, И.Н. Черский // Трение и износ. - 1997. - Т. 18. - № 5. - С. 655-662.
53. Burya, A.I. Friction and wear of phenilon filled by ultra-dispersed oxynitride of silicon-yttrium [Текст] / A.I. Burya, N.T. Arlamova // Applied Mechanics

- and Engineering, Special issue: NCBS '99. – 1999. – Vol. 4. – P. 115-120.
54. Буря, А.И. Композиционные материалы на основе фенилона, содержащие гибридный наполнитель [Текст] / А.И. Буря, М.В. Бурмистр, Н.Т. Арламова, А.В. Туголуков // Вопросы химии и химической технологии. – 2002. - № 3. – С. 158-161.
 55. Кравец, Н.И. Влияние некоторых наполнителей на свойства термостойкого фенилона [Текст] / Н.И. Кравец, А.Н. Трофимович, О.Г. Приходько, С.И. Твердохлеб // Тезисы докладов Республиканской научно-технической конференции «Применение полимеров в качестве антифрикционных материалов». – Днепропетровск. – 1971. – С. 58-63.
 56. Майорова, Л.А. Твердые неорганические вещества в качестве высокотемпературных смазок [Текст] / Л.А. Майорова – М.: Наука, 1971. – 95 с.
 57. Базюк, Л.В. Залежність зносостійкості композиційних матеріалів на основі ароматичного поліаміду від параметрів графітів [Текст] / Л.В. Базюк, Л.Я. Мідак // Тези допов. 11 Укр. конфер. з високомолекулярних сполук. – Дніпропетровськ.- 2007. – С. 74.
 58. Сытар, В.И. Самосмазывающиеся материалы на основе фенилона и коллоидных графитов [Текст] / В.И. Сытар, И.А. Фомичев, А.И. Буря // Вопросы химии и химической технологии. – 1976. – Вып. 44.- С. 69-71.
 59. Буря, А.И. Свойства графитопластов на основе полиамида фенилон, наполненного термически расщепленным графитом [Текст] / А.И. Буря, В.Ю. Дудин, А.А. Буря // Тези допов. II Українсько-Польської наукової конфер. «Полімери спеціального призначення» . – Дніпропетровськ. - 2002. - С. 74-75.
 60. Буря, А.И. Свойства графитопластов на основе полиамида фенилон, наполненного термически расщепленным графитом [Текст] / А.И. Буря, В.Ю. Дудин, А.А. Буря, В.В. Ильющенок // Вопросы химии и химической технологии. – 2002. - № 3. – С. 166-169.
 61. Сытар, В.И. Конструкционные материалы на основе

- графитонаполненного фенилона [Текст] / В.И. Сытар, А.И. Буря // Придніпровський науковий вісник. – 1998. - № 78. – С. 1-31.
62. Буря, А.И. Графитопласты антифрикционного назначения на основе фенилона [Текст] / А.И. Буря, О.П. Чигвинцева // Сборник трудов XI международной научно-технической конференции «Машиностроение и техносфера XXI века» . – Донецк.- 2004. – Том 1. – С. 115-119.
63. Буря, А.И. Исследование теплофизических свойств графитопластов на основе фенилона [Текст] / А.И. Буря, О.П. Чигвинцева, Л.Н. Ткач // Тезисы докл. IV Междунар. науч. конфер. «Полимерные композиты, покрытия, пленки». - Гомель. - 2003. – С. 40-41.
64. Буря, А.И. Влияние агрессивных сред на триботехнические свойства фенилона и композиций на его основе [Текст] / А.И.Буря, О.Г. Приходько, О.П. Чигвинцева, О.В. Холодилов // Трение и износ. – 1994. – Т. 15. - № 6. – С. 1084-1087.
65. Кацевман, М. Не просто легче – надежнее и прочнее [Текст] / М. Кацевман // Наука и жизнь. – 2003. - № 9. С.46-48.
66. Патент 4076347 США. Antifriction nylon member / Meek Lennis E. заявитель и патентообладатель Dayco Corporation.- № US 4076347A; заявл. 21.07.1976; опубл. 28.02.1978.
67. Патент 4217324 США. Process for molding antifriction nylon member / Meek Lennis E. заявитель и патентообладатель Dayco Corporation. - № US 4217324A; заявл. 11.10.1980; опубл. 12.08.1980.
68. Адаменко, Н.А. Полимерные композиты на основе термостойких полимеров, получаемые взрывным прессованием [Текст] / Н.А. Адаменко, Г.В. Агафонова, Н.Х. Нгуен // Сборник докл. Междунар. симпозиума «Композиты XXI века». - Саратов. - 2005. – С. 63-66.
69. Буря, А.И. Термостойкие композиты на основе полиамидов [Текст] / А.И. Буря, В.И. Дубкова, О.Б. Богатин, Т.С. Платонова. – Деп. В НИИТЭХИМ 08.01.1991. – Черкассы, реф. №16-хп91. - 19 с.
70. Полиамид / Производственно-коммерческая фирма “Тана” [Электронный

- ресурс] - Режим доступа.- [http://tana.ua/ru/catalog/group/1-poliamid-6 - steklonapolnennuyu](http://tana.ua/ru/catalog/group/1-poliamid-6-steklonapolnennuyu).
71. Полиамиды ДС. ОАО Объединение “Стеклопластик” [Электронный ресурс] - Режим доступа.- // www.stekloplast.com.ua.
 72. Полиамид: свойства, получение, показатели, характеристики, аналоги [Электронный ресурс] - Режим доступа. - // www.poliamid.ru.
 73. Lenze, G. Verschleiß an Schnecken, Schnecken spitzen, Sperringen und Schnecken zylindern von Spritzgießmaschinen bei der Verarbeitung von Polyamiden mit 50 % Glasfasern [Текст] / G. Lenze // *Plastverarbeiter*. – 1974. – В. 25. - № 6. – Р. 347-355.
 74. Braun, D. Untersuchungen zum Verschleiß beim Spritzgießen von glasfasergefüllten Polyamiden. 1. Pyrolyseprodukte [Текст] / D. Braun, G. Mälhammar // *Makromolecular Materials and Engineering*- 1978. – Vol. 69.-№ 1. – Р. 157-167.
 75. Зеленский, Э.С. Армированные пластики – современные конструкционные материалы [Текст] / Э.С. Зеленский, А.М. Куперман, Ю.А. Горбаткина, В.Г. Иванова – Мумжиева, А.А. Берлин // *Российский химический журнал*. – 2001. – Т. XLV. - №2. – С. 56-74.
 76. Кербер, М.Л. Термопластичные полимерные композиционные материалы для автомобилестроения [Текст] / М.Л. Кербер, Т.П. Кравченко // *Пластические массы*. - № 9. – 2000. – С. 46-48.
 77. Никитин, Н.И. Эффективность базальтового волокна [Текст] / Н.И. Никитин // *Деловая слава России*. – Вып. 2.- 2008. – С.112-113.
 78. Перепелкин, К.Е. Полимерные композиты на основе химических волокон, их основные виды, свойства и применение [Текст] / К.Е. Перепелкин // *Технический текстиль*. -2006. -№13. - [www.rustm.net /catalog/article/185.html](http://www.rustm.net/catalog/article/185.html).
 79. Баштанник, П.И. Исследование процесса переработки конструкционных термопластичных базальтопластиков [Текст] / П.И. Баштанник, В.Г. Овчаренко, А.И. Кабак // *Вопросы химии и химической технологии*. -

2002. - № 3. - С. 150-152.
80. Лисина, Е.В. Исследование технологических свойств полимеризационно наполненного полиамида 6 [Текст] / Е.В. Лисина, Н.В. Сущенко, Е.А. Свириденко, Т.П. Устинова // Тезисы докл. Междунар. конфер. «Композиты – 2007». - Саратов.- 2007. – С. 147-149.
81. Буря, А.И. Свойства базальтопластиков на основе фенилона [Текст] / А.И. Буря, М.В. Бурмистр, Н.Т. Арламова, В.Т. Дорофеев // Тезисы докл. Междунар. семинара - выставки «Современные материалы, технологии, оборудование и инструменты в машиностроении». – Киев. - 1999. - С. 21-22.
82. Буря, А.И. Разработка и исследование свойств базальто-пластиков на основе фенилона [Текст] / А.И. Буря, М.В. Бурмистр, Н.Т. Арламова, В.Т. Дорофеев, В.Ф. Горбенко, Д.Л. Рева // Вопросы химии и химической технологии. - 1999. - №2. - С. 37-42.
83. Сіренко, Г.О. Вплив складу полімерної композиції на основі ароматичного поліаміду на інтенсивність зношування та коефіцієнт теплопровідності [Текст] / Г.О.Сіренко, Л.В. Базюк, Л.Я. Мідак // Вопросы химии и химической технологии. - 2006. - № 3. - С. 107-117.
84. Буря А.И. Свойства и применение термопластичных углепластиков / А.И. Буря, А.Г. Леви // Поликонденсационные процессы и полимеры. - Нальчик. - 1988. – С.52-62.
85. Маркин, Р.В. Полиамиды конструкционного назначения [Текст] / Р.В. Маркин, Н.В. Леонтьева, Б.Е. Восторгов [и др.] // Химическая промышленность за рубежом. - 1980. - № 10. - С. 13-35.
86. Чукаловский, П.А. Химическая стойкость углепластиков [Текст] / П.А. Чукаловский, Р.Л. Мокиенко, А.И. Буря, В.Я. Варшавский // Тезисы докл. I Всесоюз. конфер. по композиционным полимерным материалам и их применению в народном хозяйстве. - Ташкент. - 1980. - Т. II. - С. 113.
87. Конкин, А.А. Углеродные и другие жаростойкие волокнистые

- материалы [Текст] / А.А. Конкин. – М. : Химия, 1974.- 376с.
88. Буря, А.И. Исследование свойств углепластиков на основе алифатического полиамида-6 [Текст] / А.И. Буря, А.Д. Деркач, М.В. Бурмистр // Труды 4-й междунар. конфер. «Теория и практика технологий производства изделий из композиционных материалов и новых металлических сплавов (ТПКММ)». – Москва. - 2005.- М.: Знание, 2006.- С. 55-60.
89. Буря, А.И. Трение и износ ПА-6 и углепластиков на его основе [Текст] / А.И.Буря, Б.И. Молчанов // Трение и износ. - 1992. - Т. 13. - № 5. - С. 809-904.
90. Буря, А.И. Опыт применения термопластичных углепластиков в роликовой однорядной цепи корнеуборочной машины [Текст] / А.И. Буря, О.П. Чигвинцева, Д.Л. Рева // Материалы Междунар. конфер. «Технологии ремонта машин и механизмов. Ремонт-98» . – Киев.- 1998г. – Ч. 2. – С. 81-83.
91. Thrower, Peter A. Carbon fibers threads of the future [Текст] // Earth and Miner. Sci. – 1979. – 48. – P. 65-69.
92. Буря, А.И. Свойства и опыт применения углепластиков в сельхозмашиностроении [Текст]: метод. рекомендации. – К.: Знание, 1992. – 27 с.
93. Буря, А.И. Зависимость свойств углепластиков от конечной температуры термической обработки углеродного волокна [Текст] / А.И. Буря, В.И. Дубкова // Тезисы докладов научн. - техн. конфер. «Прогрессивные полимерные материалы, технологии их переработки и применение». - Ростов-на-Дону. - 1988. - С. 139-141..
94. Буря, А.И. Разработка, исследование и применение термопластов, армированных химическими волокнами, в узлах трения сельскохозяйственных машин [Текст] / А.И. Буря, А.Т. Лысенко, М.Т.

- Азарова // Вопросы химии и химической технологии. - 1981. - Вып. 64. - С. 60-63.
95. Буря, А.И. Армирование пластиков для подшипников скольжения сельхозмашин [Текст] / А.И. Буря, А.Г. Лысенко, А.А. Конкин, И.А. Фомичев // Тезисы докл. Респуб. научн-техн. конфер. «Управление надежностью машин». – Киев. - 1976г. – С. 137.
96. Буря, А.И. Влияние модуля упругости углеродных волокон на трение и износ углепластиков на основе ароматического полиамида [Текст] / А.И. Буря, А.Г. Леви, А.С. Бедин, Р.М. Левит, В.Г. Райкин // Трение и износ. - 1984. - Т. 5. - С. 932-935.
97. Левит, Р.М. Химическая структура углеродных волокон [Текст] / Р.М. Левит // Химические волокна. – 1979. - № 3. – С. 23-26.
98. Ермоленко, И.Н. Элементуглеродные угольные волокнистые материалы [Текст] / И.Н. Ермоленко, И.П. Люблинер, Н.В. Гулько / Минск: Наука и техника. – 1982. – 272 с.
99. Полховский, М.В. Применение термостойких волокон РУП “СПО Химволокно” в композиционных материалах / М.В. Полховский, А.М. Сафонова // Материалы 26-ой Междунар. конфер. «Композиционные материалы в промышленности». – Ялта. - 2006. – С. 404-405.
100. Ермоленко, И.Н. Элементуглеродные волокна – перспективный наполнитель композиционных материалов [Текст] / И.Н. Ермоленко, А.М. Сафонов, О.А. Лукомская // Тезисы докл. школы-семинара «Создание и применение полимерных композиционных материалов в сельхозмашиностроении». – К.: Знание. – 1989. – С. 2-3.
101. Буря, О.І. Розробка, дослідження і використання полімерів, армованих хімічними волокнами в конструкціях сільськогосподарських машин: автореф. дис. канд. техн. наук: 05.20.04 / Буря Олександр Іванович; Тернопільський приладобудівний інститут. - Тернопіль, 1993. - 32 с.
102. Буря, А.И. Исследование свойств углепластиков на основе фенилона, армированных металлсодержащими углеродными волокнами [Текст] /

- А.И. Буря, М.Е. Казаков, И.В. Рула, А.С. Редчук // Материалы двадцать восьмой междунар. конфер. «Композиционные материалы в промышленности». – Ялта. - 2008. - С. 106-109.
103. Буря, А.И. Исследование свойств углепластиков на основе фенилона С-2, армированного никельсодержащими углеродными волокнами [Текст] / А.И. Буря, И.В. Рула, А.М. Сафонова // Тезисы докл. Междунар. конфер. «HighMatTech 2007». - Киев. - 2007. - С. 401.
104. Буря, О.І. Дослідження тертя та зносу вуглепластиків на основі фенілону, армованих нікель вісними вуглецевими волокнами [Текст] / О.І. Буря, І.В. Рула, А.М. Сафонова // Материалы 8-ой ежегод. Междунар. промышл. конфер. «Эффективность реализации научного, ресурсного и промышленного потенциала в современных условиях». – Карпаты.- 2008.- С. 63-65.
105. Burya, A.I. Antifriction materials based on thermoplastics reinforced with metal-carbon fibres [Текст] / A.I. Burya, V.I. Dubkova, A.S. Kobets // : Труды Междунар. симпозиума по трибологии фрикционных материалов. ЯРОФРИ-91 – Ярославль. – 1991. – Т. 1. – С. 45-49.
106. Ермоленко, И.Н. Исследование влияния фосфорсодержащего углеродного волокна на термические превращения фенилона [Текст] / И.Н. Ермоленко, В.И. Дубкова, А.И. Буря, А.С. Бедин // Доклады Академии наук БССР. – 1983. – Т. 27. - № 8. – С. 727-730.
107. Буря, А.И. Углепластики на основе полиамида, армированные пековыми волокнами [Текст] / А.И.Буря, О.П. Чигвинцева, Н.И. Аносов // Материалы Междунар. научн.-техн. конфер. «Надежность машин и технических систем». - Минск. - 2001. - С. 84-85.
108. Композиционные материалы [Электронный ресурс] - Режим доступа.- // <http://www.e-plastic.ru/specialistam/composite/kompozicionnyye-materialy>.
109. Буря, А.И. Исследование термостойкости органопластиков на основе полиамида ПА-6 [Текст] / А.И. Буря, Н.Т. Арламова, О.М. Проценко // Situation and perspective of research and development in chemical and

- mechanical industry. Book 2: Chemistry Technology Education Kruševac. – Serbia. – 2001. - P. 25-31.
110. Буря, А.И. Исследование теплофизических свойств армированных пластиков на основе полиамида-6 [Текст] / А.И.Буря, О.П. Чигвинцева, Л.Н. Ткач // Материалы, технологии, инструменты. - 1998. - Т.3. - №3. - С. 37-40.
111. Буря, А.И. Трение и изнашивание органопластиков на основе полиамида-6 [Текст] // Трение и износ. – 1998. – Т. 19. - № 5. – С. 671-676.
112. А.с. 780607, МКИ F 16 C 11/06. Шаровый шарнир / А.И. Буря, А.А. Благута, А.В. Токарев // Днепропетровский сельскохозяйственный институт. - № 2622745/25-27; заявл. 06.03.78; опубл. 18.07.1980.
113. Буря, А.И. Разработка органопластиков на основе ароматического полиамида фенилон [Текст] / А.И. Буря, Н.Т. Арламова, Р.А. Макарова, П.А. Чукаловский // Материалы, технологии, инструменты. - 2006. - Т. 11. - № 2. - С. 79-84.
114. Разработка рекомендаций по рациональному применению химических волокон для изготовления текстильных изделий бытового и технического назначения определенных направлений использования термостойких синтетических нитей // Отчет ВНИИПХВ, № гос. рег. 78031106, Москва. – 1978.
115. Буря, А.И. Органопластики на основе волокон из ароматических полиамидов [Текст] / А.И. Буря, А.В. Токарев // Тезисы докл. IV Всесоюз. конфер. по композиционным материалам.- Москва. - 1978. - С. 233-234.
116. Schutzschild aus Hochleistungs polyamid // Osterr. Ktmst.it. Z. – 2005. – 36. - № 11-12. – P. 266.
117. Langylasfast JP vestarktes PA von FACT fur crashaktive Pkw // Kopfstütze Kunstsl. Z. – 2005. – 36. - № 9-10, P. 214.
118. Coupling protects bearings with aid of DuPont™ Zytel HTN and Nylon Polym. [Электронный ресурс] - Режим доступа. - // [http: www.est-aegis.com/dupont.htm](http://www.est-aegis.com/dupont.htm).

119. Мышкин, Н.К. Новые композиционные материалы и методы трибодиагностики для сельхозмашин [Текст] / Н.К. Мышкин, В.Н. Савицкий, С.С. Песецкий, В.Н. Адериha, Л.В. Маркова // Сборник докл. Междунар. научн.-практ. конфер. «Сельскохозяйственные машины для уборки зерновых культур, кормов и корнеклубнеплодов. Состояние, тенденции и направления развития». – Гомель. - 2007. – С. 31-40.
120. Буря, А.И. Применение полимерных материалов в автомобилестроении [Текст] / А.И. Буря [и др.] - Днепропетровск: Навчальна книга, 2001. - 128 с.
121. Пат. 4243574 США, МКИ С 08 К 3/04, С 08 К 3/30. Poly(meta)-phenylene isophthalamide molding compositions / Manwiller Carl H. // E.I. Du Pont de Nemours and Company. - № 25565; заявл. 30.03.79; опубл. 06.01.81.
122. Буря, А.И. Применение полимерных материалов и композитов на их основе в конструкциях автомобилей [Текст] / А.И.Буря, О.П. Чигвинцева – Днепропетровск: Пороги, 2005. – 144 с.
123. Заявка 63-35652 Япония, МКИ С 08 L 71/04, С 08 К 7/02. Материал для вспомогательных деталей автомобильного двигателя / Якабэ Касэй Коге, Мараками Ацуси к.к. - № 61-1776696; заявл. 30.07.86; опубл. 16.02.88.
124. Maxwelle, J. L'atomobile nouvelles perspectives pour bes plastique reinforced // Plast. Reinform. Fibres verre text.- 1982. – 22. - № 6. – P. 51-55.
125. Plastics in cars // Eur.Plast. News. – 1979. – 6. - № 4. – P. 12-17, 20, 24-25, 28-29.
126. Crate James H. 50 years later, nylon remains at forefront of engineering design // Plast. Des. Forum. – 1988. – Vol. 13. - № 3. – P. 113-114, 116.
127. Заявка 3900378 ФРГ, МКИ⁵ С08L 77/00, С08К 7/00. Füllstoffhaltige thermoplastische Formmassen auf der Basis von Polyamidmischungen / Goetz Walter, Mekee Grah - № 39003788; заявл. 9.01.89; опубл. 12.07.90.
128. Заявка 2-67360 Япония, МКИ⁵ С08I 77/00. Упрочненная полимерная композиция для деталей автомобилей. / Хонда гикэн когё к.к. Сева дэнко

- к.к. - № 63-216255 // Кокай токке кохо. Сер. 3(3). - 1990. - 31. - С. 479-487.
129. Nylon 6 blends and their applications // Girard Jaques. // End. Plast. – 1990. – 3. - № 1. – С. 51-58.
130. Чеченя, В.Н. ОАО “ГАЗ” и НПП “Полипластик” – 10 лет плодотворного сотрудничества в расширении применения пластмасс в деталях автомобилей [Текст] / В.Н. Чеченя, С.В. Мокеева, В.А. Точин, А.С. Лунин // Пластические массы. – 2001. - № 6. – С. 45.
131. Буря, А.И. Свойства и применение углепластиков на основе ПА-6 в машиностроении [Текст] / А.И. Буря, В.И. Шемавнев, А.Д. Деркач, В.Ю. Дудин // Вопросы химии и химической технологии. – 2005. - № 3. – С. 161-165.
132. Заявка 1-279963 Япония, МКИ⁴ C08L 77/00, C08K 7/02. Полимерная композиция на основе полиамида / Танабэ Такаеси, Исигах Такутоси, Цутикава Хидэдзи, Кимура Синьити, Ниппон госэй гому к.к., Бандо кагаку к.к. - № 64-74376 // Кокай токкё кохо. Сер. 3(3). - 1989. - 115. - С. 559-565.
133. Буря, А.И. Свойства и применение углепластиков на основе ПА-6 в машиностроении [Текст] / А.И. Буря, А.Д. Деркач, В.Ю. Дудин // Вопросы химии и химической технологии. – 2002. - № 3. – С. 161-165.
134. Сытар, В.И. Композиционные материалы на основе фенилона для узлов трения и герметизации компрессорного и насосного оборудования / В.И. Сытар, А.И. Буря, М.В. Бурмистр, Д.С. Данилин, О.С. Кабат // Збірник тез доповідей III науково-технічної конф. «Поступ в нафто-газопереробній та нафтохімічній промисловості». - Львів.- 2004. – С. 343-344.
135. Буря, А.И. Применение полимерных материалов в сельскохозяйственном машиностроении [Текст] / А.И.Буря, Н.В. Кобец // Сборник науч. тр. «Использование полимерных материалов в сельскохозяйственном машиностроении».- Днепропетровск: ДГАУ, 1994. – С. 3-13.
136. Буря, О.І. Застосування вуглепластиків у рухомих з'єднаннях вала соломотряса зернозбиральних комбайнів [Текст] / О.І. Буря, О.Д. Деркач,

- Ю.М. Ярмашев, О.І. Ніколаєнко // Сільсько-господарські машини. – 2000. – Випуск 7. – С. 15-21.
137. Буря, О.І. Використання фенолу С-2, наповненого термічно-розщепленим графітом у конструкціях бурякозбиральних машин [Текст] / О.І. Буря, В.Ю. Дудін, О.П. Гурченко // Матеріали Міжнар. науково-практичної конференції «Проблеми та перспективи розвитку аграрної механіки». – Дніпропетровськ. – 2004. – С. 71.
138. Буря, О.І. Використання вуглепластика на основі поліаміду-6 для виготовлення роликів та втулок ланцюгів полотен транспортерів бурякозбиральної техніки [Текст] / О.І. Буря, В.Ю. Дудін, Т.І. Рибак // Вісник Тернопільського державного технічного університету. – 2003. – Том 8. - № 1. – С. 51-55.
139. Буря, А.И. Перспективы применения композитов на основе 149гр.149плас в посевных машинах [Текст] / А.И. Буря, А.С. Кобец, Н.Т. Арламова, А.А. Буря // Геотехническая механика. – 2001. –Выпуск 24. – С. 149-154.
140. Заявка 61-58093 Япония МКИ⁴ C08L 71/00. Полимерная композиция / Сумитомо кагачу когё К.К.
141. Stanyl-Das neue hochwärmebest ändige Polyamid von DSM / Härshnitz Rob // Kunststoffe. – 1990. – 80. - № 8. – P. A8-A9.
142. Композиция для пластикового магнита: Заявка 1-278560 Япония, МКИ⁴ C08L 77/00, C08K 5/54 / Мацуно Сигэхиро, Имакурусу Такаси, Китагава Такоси, Убэ нитто касэй к.к. - № 63-108428.
143. Zheng L.Y. Preparation and properties of in situ poM fiber-reinforced nylon composites / L.Y. Zheng, Y.L. Wang, Y. Z. Wan, F. G. Zhou, X. Dong // H.I. Mater. Sci. Lett. – 2002. – 21. - № 13. - P. 987-989.
144. Engineering plastics // Jap. Chem. Annu, 1988: Jap. Chem. Ind. / Jap. Chem. Week. – Токуа (1989). – P. 46-52, 54, 55.
145. Полиамид: характеристика, марочный ассортимент и области применения // Информационный портал “Индустрия полимеров”. [Электронный ресурс] - Режим доступа.- <http://www.polymerindustry.ru>.

146. Конструкционные материалы на основе полиамида 6. [Электронный ресурс] - Режим доступа.- <http://mpri.org.by/departments/dep5/developments/dep5-polyamide.htm>
147. Буря, А.И. Создание, свойства и опыт применения армированных термопластов в сельхозмашиностроении [Текст] / А.И. Буря. Киев: Общ-во "Знание", 1989. – 20 с.
148. Коринько, И.В. Перспективы использования полимерных композиционных материалов [Текст] / И.В. Коринько, Н.П. Горох, А.Н. Коваленко, В.В. Тимошенко, Ю.В. Ярошенко // Коммунальное хозяйство городов. - 2005. - № 67. – С. 56-64.
149. Термопласты конструкционного назначения [Текст] / Под ред. Е.Б. Тростянской. – М.: Химия, 1975. – С.14.
150. Кацнельсон, И.Ю. Пластмассы: Свойства и применение: справочник [Текст] / И.Ю. Кацнельсон, Г.А. Балаев. – Л. : Химия, 1978. – С. 290-291.
151. Таблица-вклейка. Термостойкие и жаростойкие волокна // Химические волокна. – 1975. - № 3.
152. Высокотермо – огнестойкие полиимидные волокна «Аримид», «Пион», «Твим» // Общество с ограниченной ответственностью «Лирсот» [Электронный ресурс] - Режим доступа. - http://www.advtech.ru/lirsot/produkt_arimid.htm
153. Лукьянович, В.И. Электронная микроскопия в физико- химических исследованиях [Текст] / В.И. Лукьянович. – М.: Изд. АН СССР, 1960.- 237с.
154. Хрущов, М.М. Приборы ПМТ-2 и ПМТ-3 для испытания на микротвердость [Текст] / М.М. Хрущов, Е.С. Беркович. – М.: Изд. АН СССР, 1950. – С.61.
155. Трофимович, А.Н. Машина для изучения свойств полимерных материалов [Текст] /А.Н. Трофимович, О.Г. Приходько, И.А. Фомичев // Машиностроитель. – 1970. - № 3. – С. 43-45.
156. Добровольский, А.Г. Абразивная износостойкость материалов:

- справочное пособие [Текст] / А.Г. Добровольский, П.И. Кошеленко.– К.: Техника, 1989. - 120с.
157. Фомичев, И.А. Получение термостойких полимерных материалов в магнитном поле [Текст] / И.А. Фомичев, А.И. Буря, М.Г. Губенков // Электронная обработка материалов. – 1978. - №4. – С. 26-27.
158. Буря, А.И. Разработка, способы получения и исследование свойств армированных пластиков [Текст] / А.И. Буря, О.И. Пилипенко, Т.И. Рыбак // *Nove rierunri modyfikacji i zastosowan tworzyw sztucznych: труды VI научно-технической конференции.*- Rydzyna. – 1995. - С. 44-50.
159. Буря, А.И. Оценка равномерности распределения волокна в углепластике методом математической статистики [Текст] / А.И. Буря, Н.А. Здоровец // Респуб. Межвед. науч.-техн. сб.: «Вопросы химии и химической технологии». - Харьков: Вища школа, 1986. - Вып. 81.- С. 90-94.
160. Соколов, Л.Б. Термостойкие и высокопрочные полимерные материалы [Текст] / Л.Б. Соколов. – М.: Знание, 1984. - 64 с.
161. Фомичев, И.А. Применение армированного фенилона в узлах трения машин [Текст] / И.А. Фомичев, А.И. Буря, В.И. Сытар, М.Г. Губенков [и др.] // Технология и организация производства. – 1975. - №8. – С. 53-54.
162. Евдокимов, Ю.А. Планирование и анализ экспериментов при решении задач трения и износа [Текст] / Ю.А. Евдокимов, В.И. Колесников, А.И. Тетерин.- М.: Наука, 1980. - 228с.
163. Буря, А.И. Исследование влияния содержания волокна арамид и температуры переработки на ударную вязкость органопластиков [Текст] / А.И. Буря, Кузнецова О.Ю., Ткаченко Э.В. // Сборник трудов XIII Междунар. научно-технической конф. «Машиностроение и техносфера XXI века». – Донецк. - 2012 – Т. 1. – С. 118-121.
164. Буря, О.І. Дослідження впливу довжини волокна арамід і температури переробки на ударну в'язкість органопластиків [Текст] / О.І. Буря,

- Є.В.Ткаченко, О.Ю. Кузнецова // Зб. наук. праць Севастопольського національного університету ядерної енергії та промисловості.- №1(45).- С.151-156.
165. Применение армированного фенилона в узлах трения машин [Текст] / И.А. Фомичев, А.И. Буря, В.И. Сытар, М.Г. Губенков, Н.И. Шишков, В.П. Слончак, И.И. Чапчиков // Технология и организация производства. - 1975. - №8. - С. 53-54.
166. Буря, А.И. Исследование износостойкости армированных пластиков с помощью планирования эксперимента [Текст] / А.И. Буря, И.А.Фомичев, В.И. Сытар // Вопросы химии и химической технологии. - 1976. - Вып. 42. - С. 97-101.
167. Буря, А.И. Влияние волокна Аримид 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.
168. Беллами, Л. Инфракрасные спектры молекул [Текст] / Л. Беллами. – М.: Издательство, 1957. – 444 с.
169. Дехант, И. Инфракрасная спектроскопия полимеров [Текст] / И. Дехант, Р. Дану, В. Киммер, Р. Шмольке. – М.: Химия, 1976. – 470 с.
170. Романова, Т.А. ИК – спектроскопические характеристики термостойких волокнообразующих полимеров [Текст] / Т.А. Романова, Л.М. Левитес, М.В. Шаблыгин [и др.] // Химические волокна. – 1980. - №2. - С. 27.
171. Справочник по физической химии полимеров [Текст]: в 3 т. / Ю.С. Липатов (гл. ред.) [и др.] - Т.3: ИК и ЯМР спектроскопия полимеров: справочное издание / Г.М. Семенович, Т.С. Храмова. – Киев, Наукова думка. –1985. – 589 с.
172. Буря, А.И. ИК – спектры и структура композитов на основе полиамида-6, наполненного Аримидом / А.И.Буря, А.С. Редчук, Э.В.Ткаченко, С.П. Сучилина – Соколенко // Вопросы химии и химической технологии. – 2010.- №1. – С. 67-70.

173. Безрук, Л.И. Электронно-микроскопическое исследование поверхности сколов и аморфных полимеров [Текст] / Л.И. Безрук, Ю.С. Липатов, В.К.Иващенко [и др.] // Высокомолекулярные соединения, 1970. -А-т.12. - С.35-37.
174. Безрук, Л.И. Синтез и физико–химия полимеров [Текст] / Л.И. Безрук, Ю.С. Липатов. – К.: Наукова думка, 1974.- № 13. – С.95-101.
175. 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.
176. Липатов, Ю. С. Физическая химия наполненных полимеров [Текст] // Ю. С. Липатов.- М.: Химия, 1977. - 304 с.
177. Моисеев, Ю.В. Химическая стойкость полимеров в агрессивных средах. [Текст] // Ю.В. Моисеев, Г.Е. Заиков - М.: Химия, 1979. - 280с.
178. Ткаченко, Э.В. Исследование химической стойкости фенилона С-1, армированного полиимидными волокнами [Текст] / Э.В. Ткаченко, А.И. Буря, В.З. Калинин // Тези доповідей V Міжнар. науково-технічної конф. студентів, аспірантів та молодих вчених “Хімія та сучасні технології”. Дніпропетровськ. - 2011. – Том 1. - С. 438.
179. 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.- С . 52-53.
180. Термоустойчивость пластиков конструкционного назначения [Текст] / Под ред. Е.Б. Тростянской. М.: Химия, 1980. – 240 с.
181. Шестак, Я. Теория термического анализа: Физико-химические свойства твердых неорганических веществ [Текст] / Я. Шестак; пер. с англ. И. В. Архангельского [и др.]. - М.: Мир, 1987. - 456 с.
182. Zuru, A.A. A new technique for determination of the possible reaction

- mechanism from non-isothermal thermogravimetric data [Текст] / A.A. Zuru, R. Whitehead, D.L. Criffiths // *Thermochim. Acta.* – 1990. – 164. – P. 285-305.
183. Эмануэль, Н.М. Курс химической кинетики [Текст] / Н.М. Эмануэль, Д.Г. Кнорре - М.: Высшая школа, 1969. – 432 с.
184. Popescu, C. More on the temperature integral [Текст] / C. Popescu, Z. Tucsnaк, M. Tucsnaк, E. Segal // *Thermochim. Acta.* – 1990. – 164. – P. 411-414.
185. Zsako, J. Kinetic analysis of thermogravimetric data XIV. Three integral method and their computer programs [Текст] / J. Zsako // *Journal Thermal Analysis* – 1980. – Vol. 19. - No.2. - P. 333-345. - ISSN 1388-6150
186. Ranby, B. // *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia* // B. Ranby, H. Joshida 1966. – 12. – P. 263.
187. Буря, А.И. Исследование термостойкости органопластиков состава: фенилон – полиимидное волокно [Текст] / А.И. Буря, Н.Т. Арламова, Э.В. Ткаченко, С.Б. Лебедь // *Матеріали II міжнарод. науково-практ. конф. «Сучасні наукові дослідження -2006».* - Т. 41. - Дніпропетровськ: «Наука і освіта». - 2006. - С. 8-11.
188. 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.
189. Буря, О. І. Дослідження теплофізичних властивостей органопластиків на основі фенілону, армованого поліімідними волокнами [Текст] / О. І. Буря, Е. В. Ткаченко, М. В. Бурмістр, Ю. О. Яремко // *Вопросы химии и химической технологи.* – 2008. - №6. – С. 43-46.
190. Тагер, А. А. Физико - химия полимеров. - М.: Химия, 1968. - 536 с.
191. Буря, А.И. Теплофизические свойства органопластиков на основе ПА-6 [Текст] / А.И. Буря, Э.В. Ткаченко, О.П. Чигвинцева // *Материалы VI Междунар. Научно-практической конф. «Новые полимерные композиционные материалы».* Нальчик. - 2010. – С. 131-138.

192. Липатов, Ю.С. Колориметрическое исследование наполненных линейных полиуретанов [Текст] / Ю.С.Липатов, В.П. Привалко // Высокомолекулярные соединения. – 1971. – А. – Т.13. – С.103-110.
193. Соломко, В.П. Исследование удельной теплоемкости наполненного полистирола и полиметилметакрилата [Текст] / В.П. Соломко, С.П. Пасько // Высокомолекулярные соединения. – 1970. – Т.(А)XII.– № 3. – С. 681-686.
194. Годовский, Ю. К. Теплофизические методы исследования полимеров [Текст] / Ю. К. Годовский. - М.: Химия, 1976. - С. 216.
195. Dart S. L. Rise of Temperature on Fast Stretching of Synthetics and Natural Rubbers / S. L. Dart, Anthony, R. L. E. Guth // Ind. and Eng. Chem. 34. – 1943. - P.1340-1342.
196. Mark J. E. Thermoelastic properties of rubberlike networks and their thermodynamic and molecular interpretation / J. E. Mark // Rubb. Chem. Technol. – 1973. - V. 46. – Но. 3. - P. 593-618.
197. Aklonis, J. J. Introduction to Polymer viscoelasticity / Aklonis J. J., MacKight W. J., Shen M. // Wiley-Interscience. - New York. - 1972. - P.42
198. Пивень, А.Н. Теплофизические свойства полимерных материалов [Текст] / А.Н. Пивень, Н.А. Гречаная, И.И. Чернобыльский. - К.: Вища школа, 1976. – 180 с.
199. Пахаренко, В.А. Теплофизические и реологические характеристики и коэффициенты трения наполненных наполненных термопластов: справочник / В.А. Пахаренко, В.Г. Зверлин, В.П. Привалко [и др.]. – Киев: Наукова думка, 1983. – 279 с.
200. Френкель, С. Я. Полимеры [Текст] // Физический энциклопедический словарь / С. Я. Френкель. – М.- И. Ч. – 1965. – С. 93-101.
201. Кан, К. Н. Вопросы теории теплового расширения полимеров [Текст] / К. Н. Кан.– Л.: Изд-во Ленинградского ун-та, 1975. – 80 с.
202. Буря, А.И. Тепловое расширение органопластиков на основе полиамида – 6 [Текст] / А.И. Буря, Э.В. Ткаченко // Полимерные композиты и

- трибология: тезисы докл. Междунар. науч-техн. конфер. (Поликомтриб – 2013) . - Гомель . – 2013. - С .119.
203. Буря, А.И. Влияние полиимидного волокна на трибо-технические свойства фенилона [Текст] / А.И. Буря, Н.Т. Арламова, Э.В. Ткаченко // Материалы Междунар. научно-практ. школы-конференции «Славянтрибо -7а. Теоретические и прикладные новшества и инновации обеспечения качества и конкурентоспособности инфраструктуры сквозной логисти-ческой поддержки трибообъектов и их производства»/ Под общ. ред. В.Ф. Безъязычного, В.Ю. Замятина. – Рыбинск: РГАТА, 2006. – Т. 2. - С. 182-189.
204. Буря, А.И. Свойства органопластиков на основе фенилона С-1 [Текст] / А.И. Буря, Э.В. Ткаченко // Тезисы докладов III Международной конференции «HighMat Tech».- Киев.- 2011. - С.355
205. Пат. 19275 Україна, МПК⁵¹ С 08L77/00 Полімерна композиція / Буря О.І., Арламова Н.Т., Ткаченко Е.В., Опріц З.Г; заявник та патентовласник Дніпр. Ордена Труд. Черв. Прап. Держ. агр. ун-т. - № u200605846; заявл. 29.05.2006; опубл. 15.12.06, Бюл. №12. – 4с.
206. Буря, О.І., Бурмістр М.В., Ткаченко Е.В., Гаюн Н.С. Пат. UA № 47546 Полімерна композиція // Заявл. 25.08.2009 № u 200908816; Опубл. 10.02.2010, в Бюл. №3, 2010.
207. Херцберг, Р.В. Деформация и механика разрушения конструкционных материалов [Текст] / Р.В. Херцберг; пер. с англ. А. М. Бернштейна. – М.: Металлургия, 1989. -576с.
208. Буря, А.И. Исследование влияния содержания волокна аримид-Т на прочностные и трибологические свойства органопластиков на основе полиамида-6 [Текст] / А.И.Буря, А.И. Свиреденок, О.Ю. Кузнецова, Э.В.Ткаченко // Материалы IX Международной научно-технической конференции. «Энерго - и материалосберегающие экологически чистые технологии. - Гродно.- 2011.- С.134-141.
209. Ларков , А.В. Соппротивление материалов [Текст] . - М.: Высшая школа, 1963.-

762 с.

210. Буря, А.И. Изучение триботехнических характеристик органопластиков на основе фенилона, армированных Ариимидом [Текст] / А.И.Буря, Н.Т. Арламова, Э.В. Ткаченко, З.Г.Оприц // Сборник трудов XIII Международной научно-технической конференции «Машиностроение и техносфера XXI века» - Том 1. - Донецк: ДОНГТУ. - 2006. - С. 183-187.
211. Буря, А.И. Разработка, свойства и применение органопластиков на основе фенилона, армированного полиимидными волокнами [Текст] /А.И. Буря, Э.В. Ткаченко // Материалы 28 ежегодной международной конференции и блиц выставки «Композиционные материалы в промышленности (Славполикком)». - Ялта. - 2008. - С. 579-580.
212. Бартнев, Т.М. Трение и износ полимеров [Текст] / Т.М. Бартнев, В.В. Лаврентьев. - Л.: Химия, 1972. - 240 с.
213. Экономические аспекты применения РВС - ИПИИ-технологии. [Электронный ресурс]. - Режим доступа. - http://www.mageric.net/main.asp?WW_ID=916379.
214. Буря, О.І. Застосування полімерних матеріалів у конструкціях зернозбиральних комбайнів [Текст] // Вісник Тернопільського державного технічного університету. - Тернопіль. 1998.- 1. 3. Ч. 3. 1998. С. 12-24.
215. 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 Conf. «Research and development in mechanical industry» (RaDMI 2010). - Donji Milanovac (Serbia). - 2010. - P.1055-1062.
216. 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.
217. Пат. UA № 62093 Половинабивач [Текст] / О.І. Буря, О.Д. Деркач, Е.В. Ткаченко, О.О. Колбасін; заявители и патентообладатели О.І. Буря, О.Д. Деркач, Е.В. Ткаченко, О.О. Колбасін. - № u 201101087; заявл. 31.01.2011;

опубл. 10.08.2011, Бюл. №15, 2011.

218. 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.14-19.

Технологическая схема приготовления полимерных

композиций на основе полиамидов

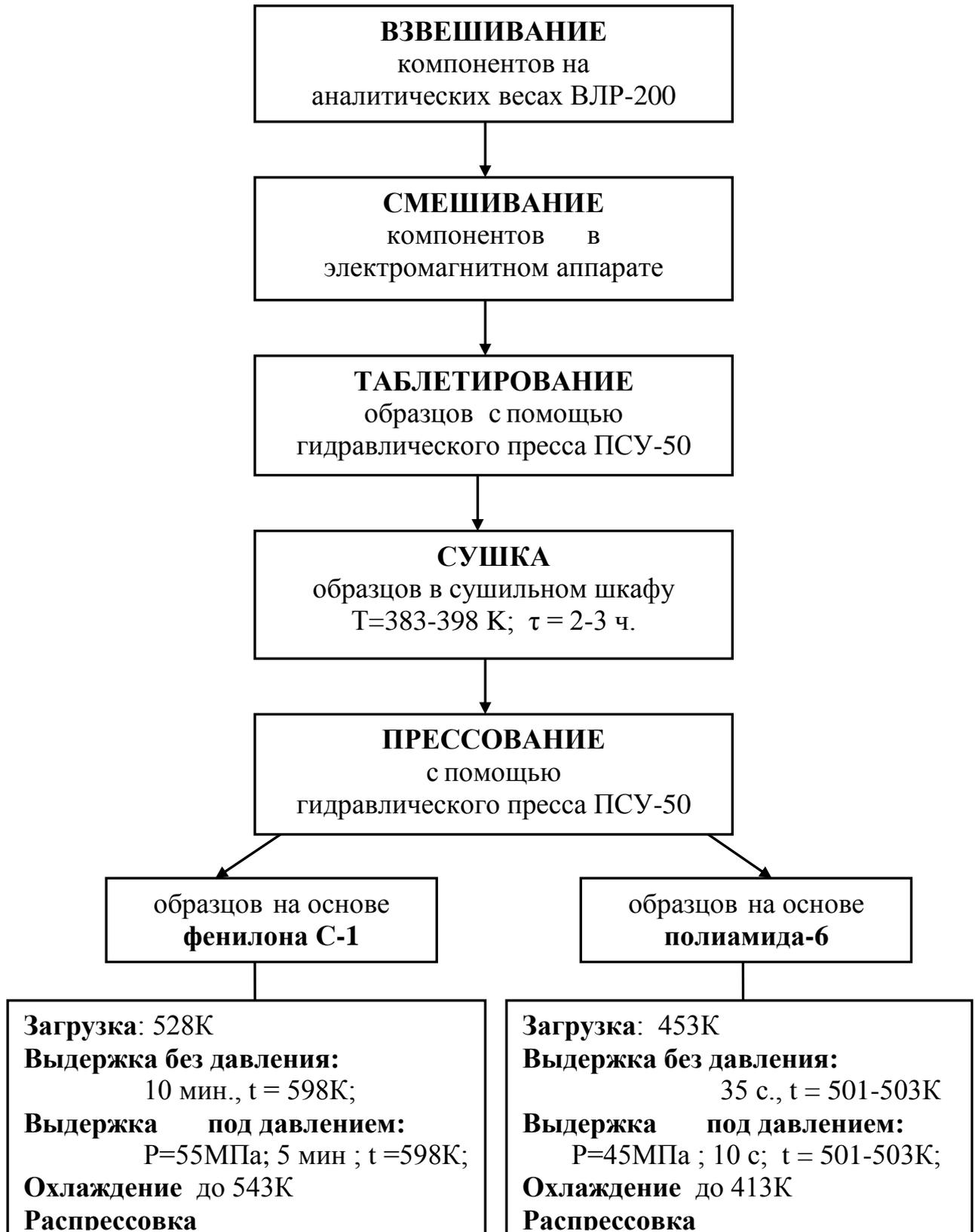


Таблица – Схема расчета коэффициентов регрессии

Номер опыта	Матрица для расчета коэффициентов регрессии						y	x ₀ y	x ₁ y	x ₂ y	(x' ₁) ² y	(x' ₂) ² y	x ₁ x ₂ y
	x ₀	x ₁	x ₂	(x' ₁) ²	(x' ₂) ²	x ₁ x ₂							
1	1	-1	-1	0,33	0,33	1							
2	1	1	-1	0,33	0,33	-1							
3	1	-1	1	0,33	0,33	-1							
4	1	1	1	0,33	0,33	1							
5	1	0	0	-0,67	-0,67	0							
6	1	1	0	0,33	-0,67	0							
7	1	-1	0	0,33	-0,67	0							
8	1	0	1	-0,67	0,33	0							
9	1	0	-1	-0,67	0,33	0							
$\sum x_i^2$	9	6	6	2	2	4	\sum_9	\sum_{10}	\sum_{11}	\sum_{12}	\sum_{13}	\sum_{14}	\sum_{15}



“ЗАТВЕРДЖУЮ»

Директор ФГ «Костенко»

 В.О. Костенко

«02» 11 2009 р.

АКТ ВИРОБНИЧИХ ВИПРОБУВАНЬ

Цей акт складено в тому, що співробітниками лабораторії полімерних композитів Дніпропетровського державного аграрного університету (ЛПК ДДАУ) передані на випробування 10 (десять) експериментальний підшипників вала соломотрясу зернозбирального комбайну Дон-1500Б, виготовлені з полімерного композиційного матеріалу – фенілон, армований волокном Ариמיד Т.

Деталі були встановлені на комбайн 14 червня 2007 року, після чого комбайн експлуатувався в звичайному режимі.

Станом на 30 жовтня 2009 року комбайном зібрано:

- ранніх зернових колосових культур – 721 га;
- соняшника – 315 га.

Результати технічної експертизи, що проводилася сумісно спеціалістами ЛПК ДДАУ та ФГ «Костенко» виявили, що знос робочих поверхонь підшипників склав від 0,4 до 0,6 мм. За період експлуатації підшипники не змащувалися, не виходили з ладу, поломок, заїдань і т.д. виявлено не було.

У зв'язку з недосягненням гранично допустимого зносу (1,0 мм) експериментальні деталі залишені для продовження виробничих випробувань у господарстві.

Представники:

Від ЛПК ДДАУ

Зав. каф. хімії, професор

 Буря О.І.

Зав. каф. ЕМТП, доцент

 Деркач О.Д.

Науковий співробітник ЛПК ДДАУ

 Ткаченко Е.В.

Від ФГ «Костенко»

Головний інженер

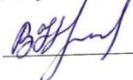
 В.Я. Куцак
Механік

 В.О. Матірний



“ЗАТВЕРДЖУЮ»

Директор ФГ «Костенко»

 В.О. Костенко

«02» 11 2009 р.

АКТ ВИРОБНИЧИХ ВИПРОБУВАНЬ

Цей акт складено в тому, що співробітниками лабораторії полімерних композитів Дніпропетровського державного аграрного університету (ЛПК ДДАУ) передані на випробування 16 (шістнадцять) експериментальних деталей – вічок шнека жатки зернозбирального комбайну Дон-1500Б, виготовлених з полімерного композиційного матеріалу – поліамід-6, армований волокном Аримид Т (30 масових %).

Деталі були встановлені на комбайн 15 червня 2007 року, після чого він експлуатувався в звичайному режимі.

Станом на 30 жовтня 2009 року комбайном зібрано:

- ранніх зернових колосових культур – 721 га;
- соняшника – 315 га.

Результати технічної експертизи, що проводилася сумісно спеціалістами ЛПК ДДАУ та ФГ «Костенко» виявили, що знос робочих поверхонь вічок шнека жатки знаходився в межах від 0,6 до 0,7 мм. За період експлуатації вічка не виходили з ладу, поломок, заїдань і т.д. виявлено не було.

У зв'язку з недосягненням гранично допустимого зносу (2,0 мм) експериментальні деталі залишені для продовження виробничих випробувань у господарстві.

Представники:

Від ЛПК ДДАУ
Зав. каф. хімії, професор

 Буря О.І.

Зав каф. ЕМТП, доцент

 Деркач О.Д.

Науковий співробітник ЛПК ДДАУ

 Ткаченко Е.В.

Від ФГ «Костенко»
Головний інженер

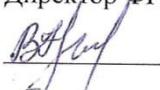
 В.Я. Куцак
Механік

 В.О. Матірний



«ЗАТВЕРДЖУЮ»

Директор ФГ «Костенко»

 В.О. Костенко

« 02 » 11 2009 р.

АКТ ВИРОБНИЧИХ ВИПРОБУВАНЬ

Цей акт складено в тому, що співробітниками лабораторії полімерних композитів Дніпропетровського державного аграрного університету (ЛПК ДДАУ) передані на випробування 20 (двадцять) експериментальних підшипників променя мотвила зернозбирального комбайну Дон-1500Б, виготовлені з полімерного композиційного матеріалу – поліамід-6, армований волокном Аримид Т (15 масових %).

Деталі були встановлені на комбайн 15 червня 2007 року, після чого комбайн експлуатувався в звичайному режимі.

Станом на 30 жовтня 2009 року комбайном зібрано:

- ранніх зернових колосових культур – 721 га;
- соняшника – 315 га.

Результати технічної експертизи, що проводилася сумісно спеціалістами ЛПК ДДАУ та ФГ «Костенко» виявили, що знос робочих поверхонь підшипників склав від 0,5 до 0,7 мм. За період експлуатації підшипники не змащувалися, не виходили з ладу, поломок, заїдань і т.д. виявлено не було.

У зв'язку з недосягненням гранично допустимого зносу (1,0 мм) експериментальні деталі залишені для продовження виробничих випробувань у господарстві.

Представники:

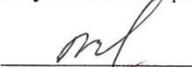
Від ЛПК ДДАУ
Зав. каф. хімії, професор

 Буря О.І.

Зав. каф. ЕМТП, доцент

 Деркач О.Д.

Науковий співробітник ЛПК ДДАУ

 Ткаченко Е.В.

Від ФГ «Костенко»
Головний інженер

 В.Я. Куцак

Механік

 В.О. Матірний

“ЗАТВЕРДЖУЮ”

Головний інженер ВАТ

«Маріупольський дослідно-
експериментальний завод»

Н.В. Шаталов

“ 24 ” листопада 2008 р.

АКТ

виробничих випробувань

Цей акт складено про те, що 21 липні 2008 року співробітниками лабораторії полімерних композитів кафедри хімії Дніпропетровського державного аграрного університету (ЛПК ДДАУ) передані на виробничі випробування на ВАТ «Маріупольський дослідно-експериментальний завод» експериментальні деталі – підшипники ковзання виготовлені з ароматичного поліаміду фенілон армованого поліімідними волокнами арімід Т, у кількості 20 одиниць.

Експериментальні деталі були встановлені на ланцюги шлепера і відпрацювали протягом липня – листопада 700 годин. За час випробувань зауважень по експлуатації не було.

Рекомендовано продовжити випробування.

Представники:

від ДДАУ:

від ВАТ «Маріупольський дослідно-
експериментальний завод»:Зав. кафедри хімії,
професор [підпис] О.І. БуряЗамісник головного інженера,
к.т.н. [підпис] О.С. АніщенкоНауковий
співробітник [підпис] Е.В. Ткаченко

УКРАЇНА

UKRAINE



ПАТЕНТ

НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

№ 62093

ПОЛОВОНАБИВАЧ

Видано відповідно до Закону України "Про охорону прав на винаходи і корисні моделі".

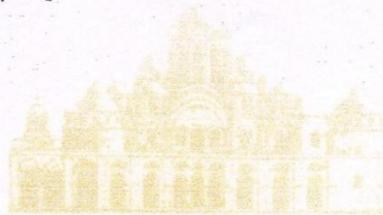
Зареєстровано в Державному реєстрі патентів України на корисні моделі **10.08.2011.**

Голова Державного департаменту
інтелектуальної власності

М.В. Паладій



Науковий керівник *М.В. Паладій* *Р.Т. Буряк*





УКРАЇНА

(19) UA (11) 62093 (13) U
(51) МПК
A01F 12/30 (2006.01)

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

**ОПИС
ДО ПАТЕНТУ
НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ**

видається під
відповідальність
власника
патенту

(54) ПОЛОВОНАБИВАЧ

1

(21) u201101087
(22) 31.01.2011
(24) 10.08.2011
(46) 10.08.2011, Бюл.№ 15, 2011 р.
(72) БУРЯ ОЛЕКСАНДР ІВАНОВИЧ, ДЕРКАЧ
ОЛЕКСІЙ ДМИТРОВИЧ, ТКАЧЕНКО ЕЛЛА ВОЛО-
ДИМИРІВНА, КОЛБАСІН ОЛЕКСАНДР ОЛЕКСАН-
ДРОВИЧ
(73) БУРЯ ОЛЕКСАНДР ІВАНОВИЧ, ДЕРКАЧ
ОЛЕКСІЙ ДМИТРОВИЧ, ТКАЧЕНКО ЕЛЛА ВОЛО-

2

ДИМИРІВНА, КОЛБАСІН ОЛЕКСАНДР ОЛЕКСАН-
ДРОВИЧ
(57) Половонабивач, який включає встановлені на
колінчатих валах металеві граблини, підшипникові
опори, які є розбірними і складаються з двох дере-
в'яних напівпідшипників, який відрізняється тим,
що в напівпідшипниках закріплюють робочі елемен-
ти тертя, виконані із полімерного матеріалу, ар-
мованого поліімідним волокном марки Аримід Т.

Корисна модель належить до сільськогоспо-
дарського машинобудування, а саме до половона-
бивачів зернозбиральних комбайнів.

Відомий аналог половонабивач [С.А. Алфе-
ров, А.И. Калошин, А.Д. Угаров. Как работает зер-
ноуборочный комбайн. М.: Машиностроение, 1981.
- 192с.], в якому солома, що надходить з клавішно-
го соломотряса подається на подрібнювач або
капот комбайна.

Важкою даною конструкції є те, що підшипники
половонабивачів виготовлені із провареного в
оливці дерева. Як показав багаторічний досвід ек-
сплуатації таких половонабивачів на зернозбира-
льних комбайнах, дерев'яні підшипники потребу-
ють заміни після кожного сезону.

Найбільш близькими за технічною суттю і ре-
зультатом, що досягається, до технічного рішення,
яке заявляється, є половонабивачі зернозбираль-
них комбайнів "Енисей" [Морозов А.Ф. Зерноубо-
рочные комбайны. Альбом. - М.: Агро-промиздат,
1991. - 208 с.], СК-5М-1 "Нива-Ефект" та сімейства
Dominator MEGA фірми CLAAS [Дополнение к ру-
ководству по эксплуатации CLAAS: DOMINATOR
218 MEGA, 208, 204, 203, 202. WBZ DO 218-202
MEGA-GUS-08,97-250-BEV. Printed in Germany],
половонабивачі яких встановлені на дерев'яних
підшипниках ковзання, що складаються з двох
частин та регулюючих прокладок між ними.

Важкою цього технічного рішення є низька зно-
состійкість дерев'яних підшипників і, як наслідок,
малий строк служби переважно 1, іноді 2 сезони (у
зарубіжних комбайнів). Досвід експлуатації зарубі-
жних комбайнів з опорами клавіш такої конструкції

підтверджують ці дані. Вартість однієї опори, на-
приклад для комбайнів MEGA 208/218 коливається
в межах від 137 до 272 грн. ["Агро-Союз". Запас-
ные части к сельскохозяйственной технике отече-
ственного и импортного производства. Электронна
версія каталогу].

В основу винаходу поставлено задачу підви-
щення зносостійкості підшипників ковзання, шля-
хом використання у вузлах тертя полімерного ком-
позиційного матеріалу, що дає можливість
підвищити довговічність та надійність половонаби-
вача.

Поставлена задача вирішується тим, що поло-
вонабивач включає встановлені через підшипни-
кові опори на привідних колінчатих валах грабли-
ни. Відповідно до передбачуваного винаходу,
підшипникові опори агрегату виконані розбірними і
складаються із двох дерев'яних напівпідшипників 1
(див. Фіг. 1), в яких, в свою чергу, розміщені робочі
елементи 2 із полімерного матеріалу - органопла-
стику, армованого поліімідними волокнами. На
робочих елементах із зовнішнього боку передба-
чено виступи 4 (фіг. 2) будь-якої, наприклад, цилін-
дричної форми, які входять у пази 3, виточені
(або висвердлені) в дерев'яних напівпідшипниках
1, що запобігає небажаному обертанню робочих
елементів разом з валом. Для змащення підшип-
ників на період припрацювання, передбачено пази
5 (фіг. 3).

Половонабивач працює так. При обертанні ва-
ла, в період припрацювання підшипника, продукти
зносу його робочих елементів переносяться на
поверхню вала (відбувається "намащування" по-

(19) UA (11) 62093 (13) U

3

62093

4

лімерного матеріалу), що призводить до утворення плівки переносу. В процесі подальшої експлуатації агрегату, тертя відбувається між плівкою переносу та робочими елементами. Поліімідні волокна, які використовуються як арматура в полімерному матеріалі, впливають на упорядкування надмолекулярної структури полімерного в'язучого. Наприклад, для ароматичних в'язучих глобулярна структура трансформується в дрібнофібрилярну, що призводить до зниження тертя та покращення міцності. Крім того, самі поліімідні волокна мають низький коефіцієнт тертя і є твердим мастилом,

тому змащення даного вузла при технічному обслуговуванні комбайна проводити непотрібно.

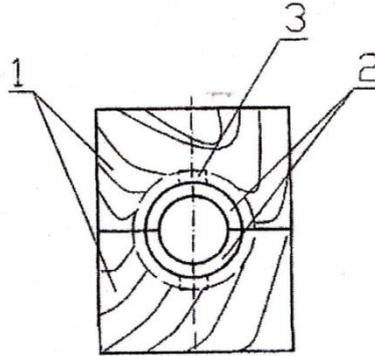
На виробничі випробування був виготовлений половонабивач, який відрізнявся тим, що включав підшипник ковзання, робочі елементи якого були виготовлені із органоластику на основі аліфатичного поліаміду 6 (ОСТ 6-06-С9-76), армованого 30 мас. % поліімідним волокном марки Арімід-Т. Композицію одержували екструзією, а деталі виготовляли методом лиття під тиском. Властивості органоластику наведено в таблиці.

Таблиця

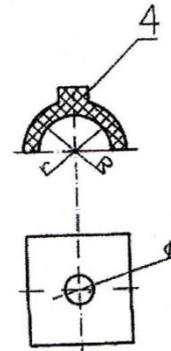
Деякі властивості органоластику на основі поліаміду-6

Показник	Вміст волокна Арімід-Т, масових %			
	0	15	30	45
Границя міцності при стисканні, МПа	106	127	146	156
Відносне видовження, %	6,7	9,5	8,25	7,25
Модуль пружності при стисканні, МПа	733	840	950	1000

Залежно від складу органоластику, строк служби підшипника у порівнянні з серійними зростає в 2-3 рази.



Фиг. 1



Фиг. 2

(11) **62093**(19) **UA**(51) МПК
A01F 12/30 (2006.01)

(21) Номер заявки: **u 2011 01087**
(22) Дата подання заявки: **31.01.2011**
(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: **10.08.2011**
(46) Дата публікації відомостей про видачу патенту та номер бюлетеня: **10.08.2011, Бюл. № 15**

(72) Винахідники:
Буря Олександр Іванович, UA,
Деркач Олексій Дмитрович, UA,
Ткаченко Елла Володимирівна, UA,
Колбасін Олександр Олександрович, UA

(73) Власники:
Буря Олександр Іванович,
вул. Метробудівська, 4, кв. 28,
м. Дніпропетровськ, 49018, UA,
Деркач Олексій Дмитрович,
вул. Набережна Перемоги,
44/4, к. 127, м.
Дніпропетровськ, 49094, UA,
Ткаченко Елла
Володимирівна,
вул. Симонюк, 55, кв. 77, м.
Севастополь, 99002, UA,
Колбасін Олександр
Олександрович,
вул. Фучика, 24, кв. 9, м.
Дніпропетровськ, 49600, UA

(54) Назва корисної моделі:

ПОЛОВОНАБИВАЧ

(57) Формула корисної моделі:

Половонабивач, який включає встановлені на колінчатих валах металеві граблини, підшипникові опори, які є розбірними і складаються з двох дерев'яних напівпідшипників, який відрізняється тим, що в напівпідшипниках закріплюють робочі елементи тертя, виконані із полімерного матеріалу, армованого поліімідним волокном марки Аримід Т.

УКРАЇНА

UKRAINE



ПАТЕНТ

НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

№ 47546

ПОЛІМЕРНА КОМПОЗИЦІЯ

Видано відповідно до Закону України "Про охорону прав на винаходи і корисні моделі".

Зареєстровано в Державному реєстрі патентів України на корисні моделі 10.02.2010.

Голова Державного департаменту
інтелектуальної власності

[Signature] М.В. Паладій



Науковий керівник *[Signature]* Го. З. Буряк





УКРАЇНА

 (19) UA (11) 47546 (13) U
 (51) МПК (2009)
 C08L 77/00

 МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
 І НАУКИ УКРАЇНИ

 ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
 ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
 ВЛАСНОСТІ

ОПИС
ДО ПАТЕНТУ
НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

 видається під
 відповідальність
 власника
 патенту
(54) ПОЛІМЕРНА КОМПОЗИЦІЯ

1

(21) u200908816
 (22) 25.08.2009
 (24) 10.02.2010
 (46) 10.02.2010, Бюл. № 3, 2010 р.
 (72) БУРЯ ОЛЕКСАНДР ІВАНОВИЧ, БУРМІСТР
 МИХАЙЛО ВАСИЛЬОВИЧ, ТКАЧЕНКО ЕЛЛА ВО-
 ЛОДИМИРІВНА, ГАЮН НАТАЛІЯ СЕРГІВНА
 (73) ДНІПРОПЕТРОВСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ АГРА-
 РНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

2

(57) Полімерна композиція, що містить аліфатич-
 ний поліамід ПА-6 та волокнистий наповнювач, яка
 відрізняється тим, що як наповнювач містить
 поліімідне волокно Аримід-Т при наступному спів-
 відношенні компонентів, мас. %:

поліімідне волокно Аримід-Т	15-45
аліфатичний поліамід ПА-6	65-85.

Корисна модель належить до полімерних ком-
 позицій на основі поліамідів і волокнистих напов-
 нювачів, які використовуються для виготовлення
 деталей конструкційного призначення машин і
 механізмів.

Відомі полімерні композиції на основі аліфати-
 чних поліамідів, які містять наповнювачі: графіт,
 скловолокно, талк [Див. Справочник по пластиче-
 ским массам Изд. 2-е, в двух томах. Т. П. Под ред.
 В. М. Катаева, В. А. Попова, Б. И. Сажина. М.,
 «Химия», 1975]. Недоліками усіх відомих компози-
 цій є низькі фізико-механічні характеристики.

Найбільш близькою за технічним рішенням до
 корисної моделі, що пропонується є полімерна
 композиція на основі аліфатичного поліаміду ПА-6,
 яка містить в якості наповнювача вуглецеве воло-
 кно [Див. Буря А. И., Леви А. Г., Захаров А. В. Ни-
 колаенко А. И.. Эффективность применения угле-
 пластиков на основе полиамида-6 в узлах трения
 сельскохозяйственных машин // Материалы семи-
 нара „Антифрикционные самосмазывающиеся
 пластмассы и их применение в промышленности“,
 4-5 июня, Москва, МДНТП, 1984. - С. 39-43 - Прото-
 тип]. Недоліками відомої композиції є низькі фізи-
 ко-механічні характеристики, що в цілому обме-
 жує використання даної композиції для
 виготовлення деталей рухомих з'єднань, що пра-
 цюють в умовах сухого тертя.

В основу корисної моделі покладено задачу
 підвищення фізико-механічних характеристик по-
 лімерної композиції шляхом використання поліімі-
 дного волокна, як наповнювача.

Поставлена задача вирішується тим, що полі-
 мерна композиція на основі аліфатичного поліамі-
 ду ПА-6 (ГОСТ 6-06-С9-76) містить поліімідне во-
 локно Аримід-Т (таблиця вклейка з журналу
 „Химические волокна“ № 3, 1975), див. таблицю 1,
 при наступному співвідношенні компонентів,
 мас. %:

поліімідне волокно Аримід-Т	15-45
аліфатичний поліамід ПА-6	65-85

Таблиця 1

Характеристика поліімідного волокна Аримід-Т

Густина, кг/м ³	Розривна міцність, Н/текст	Розривне подовження, %	Початковий модуль, 10 ³ МПа
1420	0,45-0,50	6-8	0,19

Приклад 1. Композицію до складу якої входить
 аліфатичний поліамід ПА-6 (85 мас. %) та поліімі-
 дне волокно Аримід-Т (15 мас. %) попередньо нарі-
 зане довжиною 2-3 мм, готували в обертальному
 магнітному полі (0,15 Тл) в присутності феромагні-
 тних частин. Готову суміш таблетували при кімна-
 тній температурі і тиску 40 МПа. Таблетки заван-
 тажували в прес-форму, нагріту до 453 К,
 нагрівали до 501-503 К і витримували при цій тем-
 пературі 35 с без тиску і 10 с під тиском 45 МПа.
 Для фіксації форми виріб охолоджували під тис-
 ком до температури 413 К і далі виштовхували з

 (13) U
 (11) 47546
 (19) UA

прес-форми. Міцність при стисненні ($\sigma_{ст}$) та модуль пружності (E) зразків (\varnothing 10 мм, h=8 мм) визначали згідно ГОСТ 4651-78 на машині ИМ-4Р.

Приклад 2. Композицію із аліфатичного поліаміду ПА-6 (70 мас.%) та поліімідного волокна Аримід-Т (30 мас.%) готували, переробляли у виробі і випробували за методикою, яка наведена у прикладі 1.

Приклад 3. Композицію із аліфатичного поліаміду ПА-6 (55 мас.%) та поліімідного волокна Аримід-Т (45 мас.%) готували, переробляли у виробі і випробували за методикою, яка наведена у прикладі 1.

Приклад 4. Композицію із аліфатичного поліаміду ПА-6 (95 мас.%) та поліімідного волокна Аримід-Т (5 мас.%) готували, переробляли у виробі і випробували за методикою, яка наведена у прикладі 1.

Приклад 5. Композицію із аліфатичного поліаміду ПА-6 (50 мас. %) та поліімідного волокна Аримід-Т (50 мас.%) готували, переробляли у виробі і випробували за методикою, яка наведена у прикладі 1.

Приклад 6. Композицію із аліфатичного поліаміду ПА-6 (75 мас. %) та вуглецевого волокна (15 мас.%) готували, переробляли у виробі і випробували за методикою, яка наведена у прикладі 1.

Властивості полімерних композицій, технічного рішення, що заявляється і відомої, наведені у таблиці 2.

Властивості полімерних композицій

Показники	Склад полімерної композиції, № прикладу					
	1	2	3	4	5	6 (прототип)
$\sigma_{сж}$, МПа	127	146	156	114	137	116
E, МПа	840	950	1000	775	880	718

Аналіз результатів випробувань композицій, показує, що склади, які заявляються переважають відому на основі поліаміду ПА-6 за міцністю та модулем пружності при стисненні відповідно в 1,1-1,3 та 1,2-1,8 рази. Вірність вибору співвідношень компонентів композиції, яке заявляється, підтверджується поза межними прикладами № 4 і 5. На думку авторів, позитивний ефект забезпечується активним впливом наповнювача на структуру полімерної матриці.

Завдяки високим фізико-механічним характеристикам композиція може бути використана для виготовлення деталей рухомих з'єднань сільськогосподарських машин, хімічного і металургійного обладнання.

(11) **47546**(19) **UA**(51) МПК (2009)
C08L 77/00

- | | |
|---|--|
| <p>(21) Номер заявки: u 2009 08816</p> <p>(22) Дата подання заявки: 25.08.2009</p> <p>(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: 10.02.2010</p> <p>(46) Дата публікації відомостей про видачу патенту та номер бюлетеня: 10.02.2010, Бюл. № 3</p> | <p>(72) Винахідники:
 Буря Олександр Іванович, UA,
 Бурмістр Михайло Васильович, UA,
 Ткаченко Елла Володимирівна, UA,
 Гаюн Наталія Сергіївна, UA</p> <p>(73) Власник:
 ДНІПРОПЕТРОВСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ АГРАРНИЙ УНІВЕРСИТЕТ,
 вул.Ворошилова,25,
 м.Дніпропетровськ, 49600., UA</p> |
|---|--|

(54) Назва корисної моделі:

ПОЛІМЕРНА КОМПОЗИЦІЯ

(57) Формула корисної моделі:

Полімерна композиція, що містить аліфатичний поліамід ПА-6 та волокнистий наповнювач, яка відрізняється тим, що як наповнювач містить поліімідне волокно Аримід-Т при наступному співвідношенні компонентів, мас. %:

поліімідне волокно Аримід-Т	15-45
аліфатичний поліамід ПА-6	65-85.

УКРАЇНА

UKRAINE



ПАТЕНТ

НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

№ 19275

ПОЛІМЕРНА КОМПОЗИЦІЯ

Видано відповідно до Закону України "Про охорону прав на винаходи і корисні моделі".

Зареєстровано в Державному реєстрі патентів України на корисні моделі 15 грудня 2006 р.

Голова Державного департаменту
інтелектуальної власності

M. V. Paladiy
М.В. Паладій



Науковий керівник

Ю. І. Буряк



УКРАЇНА

 (19) UA (11) 19275 (13) U
 (51) МПК (2006)
 C08L 77/00

 МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
 І НАУКИ УКРАЇНИ

 ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
 ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
 ВЛАСНОСТІ

**ОПИС
 ДО ПАТЕНТУ
 НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ**

 видається під
 відповідальність
 власника
 патенту

(54) ПОЛІМЕРНА КОМПОЗИЦІЯ

1

(21) u200605846
 (22) 29.05.2006
 (24) 15.12.2006
 (46) 15.12.2006, Бюл. № 12, 2006 р.
 (72) Буря Олександр Іванович, Арламова Ніна Те-
 дженівна, Ткаченко Елла Володимирівна, Опріц
 Зінаїда Григорівна, RU
 (73) ДНІПРОПЕТРОВСЬКИЙ ОРДЕНА ТРУДОВО-
 ГО ЧЕРВОНОГО ПРАПОРА ДЕРЖАВНИЙ АГРА-
 РНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

2

(57) Полімерна композиція, що містить ароматич-
 ний поліамід фенілон С-1 і органічне волокно, яка
 відрізняється тим, що як органічне волокно вона
 містить термостійке високомодульне поліамідне
 волокно Аримід-Т, при такому співвідношенні ком-
 понентів, мас. %:

поліамідне волокно Аримід-Т	10-20
фенілон С-1	80-90.

Корисна модель належить до полімерних ком-
 позицій на основі ароматичних поліамідів та орга-
 нічних волокон і може бути використана для виго-
 товлення підшипників ковзання, ущільнень,
 зубчатих колес та інших деталей конструкційного
 призначення машин і механізмів.

Відомі полімерні композиції на основі ароматичних поліамідів, які містять високомодульні органічні волокна. Так, полімерна композиція на основі ароматичного поліаміду фенілон містить дискретне високомодульне поліамідне волокно [див. Буря А.И., Токарев А.В. «Органопластики на основе волокон из ароматических полиамидов» / Республ. межвед. сб. «Композиционные полимерные материалы», Киев, Наукова думка, Вып. 13, 1982, с.43-46]. Недоліком цієї композиції є недостатньо висока твердість.

Найбільш близькою за технічним рішенням до передбачуваної корисної моделі є полімерна композиція на основі ароматичного поліаміду фенілон і сірковмісного поліамідного волокна сульфон-Т [див. Буря А.И., Приходько О.Г. «Модифицированное фенилона»/Республ. межвед. сб. «Композиционные полимерные материалы», Киев, Наукова думка. Вып. 9, 1981, с. 25-27 - прототип]. Недоліками цієї композиції є недостатньо високі твердість, міцність при стисканні і зносостійкість.

В основу корисної моделі поставлено задачу підвищення фізико-механічних характеристик та зносостійкості шляхом введення поліамідного волокна Аримід-Т.

Поставлена задача досягається тим, що полімерна композиція на основі ароматичного поліамі-

ду фенілон С-1 (ТУ 6-05-221-10) містить в якості органічного волокна- термостійке високомодульне поліамідне волокно Аримід-Т, при такому співвідношенні компонентів, мас. %:

поліамідне волокно Аримід-Т - 10-20	
фенілон С-1 - 80-90.	

Приклад 1. Композицію із фенілону С-1 (90 мас.%) і волокна Аримід-Т (10 мас.%) готували шляхом змішування в обертальному електромагнітному полі (0,15Тл) за допомогою феромагнітних часток, які потім вилучали із композиції магнітною сепарацією. Композицію сушили при температурі 400К протягом 2 годин і переробляли у виробі методом компресійного пресування при наступному режимі: завантаження композиції в прес-форму з температурою 528К; нагрівання до 598К і витримка при цій ж температурі протягом 10 хвилин без тиску; витримка при температурі 598К протягом 5 хвилин під тиском 55МПа; охолодження пресформи під тиском до температури 543К, випресовка виробу.

Дослідження властивостей полімерної композиції проводили за наступними методиками: міцність при стисканні визначали на машині FP-100 на зразках у вигляді циліндрів розміром: висота 15±0,5мм, діаметр 10 ±0,5мм згідно ГОСТ 4651-78, твердість за Бріннелем - на зразках товщиною 8-10 мм при дії на шарик основної сили 358Н на твердомірі ТШСП (ГОСТ 4670-77). Знос зразків визначали при 298К за схемою диск-пальчиковий зразок (Ø 10мм, h=8мм) в режимі сухого тертя на дисковій машині тертя, контртіло - сталь 45, термооброблена до твердості 48-50 HRC. Питоме

(19) UA (11) 19275 (13) U

навантаження в дослідах складало 0,6 МПа, швидкість ковзання - 1 м/с, шлях тертя - 1000м. До зважування проводили попереднє припрацювання зразків. Знос зразків визначали на аналітичних терезах ВЛР-200 з точністю до 0,0002г. Кількість паралельних дослідів -15.

Приклад 2. Композицію із фенілона С-1 (85 мас. %) і волокна Аримід-Т (15 мас.%) готували, переробляли у виробі і досліджували згідно ГОСТів і методик, наведених у прикладі 1.

Приклад 3. Композицію із фенілона С-1 (80 мас. %) і волокна Аримід-Т (20 мас. %) готували, переробляли у виробі і досліджували згідно ГОСТів і методик, наведених у прикладі 1.

Приклад 4. Композицію із фенілона С-1 (95 мас. %) і волокна Аримід-Т (5 мас. %) готували, переробляли у виробі і досліджували згідно ГОСТів і методик, наведених у прикладі 1.

Приклад 5. Композицію із фенілона С-1 (77 мас. %) і волокна Аримід-Т (23 мас. %) готували, переробляли у виробі і досліджували згідно ГОСТів і методик, наведених у прикладі 1.

Приклад 6. Композицію із фенілона (90 мас. %) і волокна Сульфон-Т (10 мас. %) готували, переробляли у виробі і досліджували згідно ГОСТів і методик, наведених у прикладі 1 (прототип).

Властивості полімерних композицій передбачуваного винаходу і відомої композиції наведені в таблиці.

Таблиця

№ прикладу	Склад композиції, мас. %		Міцність при стисканні, МПа	Твердість по Брінеллю, МПа	Знос, мг
	фенілон	Аримід-Т			
1	90	10	257	266	1,3
2	85	15	280	288	0,5
3	80	20	262	253	0,6
4	77	23	240	200	2,0
5	95	5	245	236	3,2
6 (прототип)	90	10*	230	160	1,7

* - сульфон-Т

Аналіз результатів випробувань композицій технічного рішення, що заявляється і відомої композиції на основі ароматичного поліаміду фенілон показує, що запропоновані композиції перевершують відому за міцністю при стисканні на 9-18%; зносостійкістю - в 1,3-3,4рази, твердістю - в 1,6-1,8 раз. Правильність вибору співвідношень компонентів композиції технічного рішення, яка заявляється, підтверджуються позамежними прикладами № 4-5.

На думку авторів, позитивний ефект забезпечується з одного боку високими міцнісними характеристиками Ариміду-Т, з іншого - його хімічною спорідненістю до полімерної матриці.

Завдяки високим фізико-механічним показникам і зносостійкості полімерна композиція може бути використана для виготовлення деталей рухомих з'єднань сільськогосподарських машин, металургійного та хімічного обладнання.

(11) **19275**(19) **UA**(51) МПК (2006)
C08L 77/00

<p>(21) Номер заявки: u 2006 05846</p> <p>(22) Дата подання заявки: 29.05.2006</p> <p>(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: 15.12.2006</p> <p>(46) Дата публікації відомостей про видачу патенту та номер бюлетеня: 15.12.2006, Бюл. № 12</p>	<p>(72) Винахідники: Буря Олександр Іванович (UA), Арламова Ніна Тедженівна (UA), Ткаченко Елла Володимирівна (UA), Опріц Зінаїда Грігорівна (RU)</p> <p>(73) Власник: Дніпропетровський орден Трудового Червоного Прапора державний аграрний університет, вул. Ворошилова, 25, м. Дніпропетровськ, УКРАЇНА, UA</p>
--	---

(54) Назва корисної моделі:

ПОЛІМЕРНА КОМПОЗИЦІЯ

(57) Формула корисної моделі:

Полімерна композиція, що містить ароматичний поліамід фенілон С-1 і органічне волокно, яка відрізняється тим, що як органічне волокно вона містить термостійке високомодульне поліімідне волокно Аримід-Т, при такому співвідношенні компонентів, мас. %:

поліімідне волокно Аримід-Т	10-20
фенілон С-1	80-90.