

**Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Саратовский государственный технический университет имени
Гагарина Ю.А.»**

На правах рукописи



ЛЕОНОВ ДМИТРИЙ ВЛАДИМИРОВИЧ

**РАЗРАБОТКА ПОЛИАМИДА-6 ФУНКЦИОНАЛЬНОГО
НАЗНАЧЕНИЯ, МОДИФИЦИРОВАННОГО
ОКИСЛЕННЫМ ГРАФИТОМ**

Специальность 05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Научный руководитель –
доктор технических наук, профессор
Устинова Татьяна Петровна

Саратов – 2018

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	4
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ АНАЛИЗ СОСТОЯНИЯ ПРОБЛЕМЫ	9
1.1. Перспективные технологии получения дисперснонаполненных композиционных материалов	9
1.2. Приоритетные полимерные связующие в технологии полимеризационного наполнения композиционных материалов	20
1.3. Функциональные наполнители для полиамида-6	32
ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ, МЕТОДИКИ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	46
2.1. Объекты исследования	46
2.2. Методики и методы исследования	49
ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ МОДИФИКАЦИИ ПОЛИАМИДА-6 ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ ОКИСЛЕННЫМ ГРАФИТОМ НА СТАДИИ СИНТЕЗА ПОЛИМЕРА	57
3.1. Выбор параметров синтеза полиамида-6, модифицированного электрохимически окисленным графитом, и изучение состава и свойств синтезированного полимера	57
3.2. Оценка структурных особенностей и функциональных свойств модифицированного на стадии синтеза электрохимически окисленным графитом полиамида-6	67
ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ МОДИФИКАЦИИ ПОЛИАМИДА-6 УГЛЕРОДНЫМИ ДОБАВКАМИ НА СТАДИИ ЕГО СИНТЕЗА	81
4.1. Изучение состава и свойств полиамида-6, модифицированного химически окисленным графитом промышленных марок	81
4.2. Изучение состава и свойств полиамида-6, модифицированного на стадии синтеза субмикро- и наноразмерными углеродными наполнителями	94
ГЛАВА 5. ОЦЕНКА ТЕХНИЧЕСКОГО УРОВНЯ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ПОЛУЧЕНИЮ	

ПОЛИАМИДА-6, МОДИФИЦИРОВАННОГО УГЛЕРОДНЫМИ НАПОЛНИТЕЛЯМИ	101
5.1. Оценка технического уровня разработанных полиамидов	101
5.2. Технологические рекомендации по получению полиамида-6, модифицированного на стадии синтеза электрохимически окисленным графитом	104
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	112
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	114
СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	115
ПРИЛОЖЕНИЯ	131

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы

Исследования в области модификации полимеров функциональными добавками широко используются для создания полимерных материалов с заданным комплексом потребительских характеристик. Так, для придания полимерным композиционным материалам и изделиям на их основе высоких показателей функциональных свойств используют различные модифицирующие добавки, например, оксиды металлов или графит, содержание которых в полимерной матрице составляет от 30 до 40% [1]. Особый интерес, как альтернатива графиту среди углеродных модификаторов, представляет окисленный (интеркалированный) графит, проявляющий способность к терморасширению в условиях синтеза полимерных матриц.

К числу промышленных термопластичных связующих, широко используемых для производства композитных материалов функционального назначения, относится – полиамид-6, который отличается хорошими технологическими и эксплуатационными характеристиками, а также различными областями применения изделий на его основе. Для направленного регулирования свойств полиамидов используют введение модифицирующих добавок в полиамидные композиции, либо модифицируют полимер на стадии его синтеза путем подачи модификатора в полимеризующую систему [2].

Перспективы метода совмещения компонентов в процессе полимеризации определяются возможностью достижения равномерного распределения модификатора в полимерной матрице, созданием высоконаполненных композитов уже на стадии синтеза, сокращением стадий технологического процесса и получением готовых к переработке композиционных материалов.

Степень разработанности темы

В настоящее время различными отечественными и зарубежными научными коллективами разработаны и изучены композиционные материалы функционального назначения на основе термопластичных матриц с

использованием дисперсных углеродных наполнителей. Однако, в технологии композитов остаются актуальными задачи поиска новых углеродных модификаторов и альтернативных решений по их совмещению с полимером, обеспечивающих получение конкурентоспособных композиционных материалов, не уступающих по свойствам зарубежным аналогам.

Цель работы – синтез модифицированного углеродными наполнителями полиамида-6 и получение полимера технического назначения с высокими показателями функциональных свойств.

Для достижения поставленной цели в работе решены следующие **задачи**:

- изучены особенности синтеза, исследована структура и комплекс свойств полиамида-6, модифицированного электрохимически окисленным графитом;
- научно обоснован выбор состава, изучены структурные особенности и свойства полиамида-6, наполненного на стадии синтеза химически окисленным графитом;
- исследована возможность модификации полиамида-6 на стадии его синтеза субмикро- и нанодисперсными углеродными наполнителями;
- дана сравнительная оценка свойств модифицированного электрохимически окисленным графитом полиамида-6 с отечественными и зарубежными аналогами, разработана нормативно-техническая документация на материал и предложены области его практического применения.

Научная новизна работы:

- установлены физико-химические особенности получения полиамида-6, модифицированного окисленным графитом, заключающиеся в терморасширении исследуемого модификатора в процессе синтеза полимера с формированием квазинепрерывной углеродной фазы в полимерной матрице, обеспечивающей повышение функциональных характеристик модифицированного полимера;
- выявлено влияние окисленного графита на формирование структуры полиамидной матрицы в композиционном материале, определяемое ростом суммарного теплового эффекта и энергии активации термоокислительной

деструкции, что подтверждает повышение термостабильности модифицированного полиамида-6;

- доказано образование адгезионного взаимодействия на границе раздела фаз полимер-наполнитель, о чем свидетельствуют данные инфракрасной спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии.

Теоретическая значимость исследований, представленных в научно-квалификационной работе, заключается в развитии и расширении современных представлений о возможности использования полимеризационного совмещения компонентов в технологии композиционных материалов на основе термопластичных матриц и углеродных наполнителей, а также влиянии исследуемых модификаторов на химический состав, структуру и свойства модифицированного полиамида-6.

Практическая значимость работы

Разработан полимерный композиционный материал с высокими показателями функциональных свойств на основе полиамида-6, модифицированного электрохимически окисленным графитом. Даны рекомендации по изготовлению на его основе деталей технического назначения, в том числе с антифрикционными свойствами, для применения на предприятиях тяжелого машиностроения и оборонно-промышленного комплекса.

Предложена технологическая схема получения модифицированного электрохимически окисленным графитом полиамида-6, разработаны бизнес-план по организации выпуска деталей технического назначения на его основе и технические условия ТУ2291-001-34267369-2018 на материал «Полиамид 6, модифицированный окисленным графитом».

Получен патент на изобретение «Способ получения композиционного материала на основе полиамида» № 2661235 от 13.07.2018.

Материалы диссертационной работы использованы в лекционных спецкурсах при подготовке бакалавров, магистров и аспирантов по направлению 18.00.00 – Химическая технология.

Методология и методы исследований

Методологической основой исследований, представленных в диссертационной работе, является современный опыт ведущих отечественных и зарубежных специалистов в области получения полимерных композиционных материалов функционального назначения на основе термопластичных матриц и углеродных дисперсных модификаторов.

Исследования проводились с применением современных инструментальных методов, включающих импедансметрию, дифференциально-сканирующую калориметрию, термогравиметрический анализ, инфракрасную спектроскопию, оптическую микроскопию, сканирующую электронную микроскопию, атомно-силовую микроскопию, а также оригинальных методик для проведения трибологических испытаний «ping on disk» и стандартных методов и методик для определения показателей свойств полимерных композиционных материалов.

Основные положения, выносимые на защиту:

- результаты комплексных исследований структуры и свойств полиамида-6, модифицированного электрохимически окисленным графитом;
- обобщенные данные по оценке структурных особенностей, физико-механических и функциональных свойств полиамида-6, наполненного на стадии синтеза химически окисленным графитом промышленных марок;
- результаты сравнительной оценки свойств модифицированного электрохимически окисленным графитом полиамида-6 с отечественными и зарубежными аналогами и технологические рекомендации по его получению.

Степень достоверности и апробация результатов работы

Достоверность результатов исследований, изложенных в диссертации, подтверждается достаточным объемом экспериментальных данных, которые получены с использованием современных методов и методик исследования полимерных композиционных материалов, а также их корректной статистической обработкой и детальным анализом. Выводы по работе

согласуются с современными научными трактовками и доводами отечественных и зарубежных авторов.

Результаты диссертационной работы обсуждались и докладывались на 15 Международных (2013-2018 гг.), 5 Всероссийских (2012-2014, 2016-2018 гг.), 3 региональных (2012-2013 гг.) и 1 Республиканской (Бухара, Узбекистан, 2014 гг.) научных и научно-практических конференциях, а также в рамках 9-го Саратовского салона изобретений, инноваций и инвестиций (2017 г.).

Публикации

По теме диссертации опубликовано 26 печатных работ, из них 4 статьи в изданиях, рекомендованных ВАК РФ, одна из которых включена в базу данных SCOPUS. Получен патент на изобретение.

Структура и объем работы

Диссертационная работа изложена на 163 страницах, содержит 56 таблиц, 46 рисунков и состоит из введения, 5 глав, заключения, списка сокращений и условных обозначений, списка используемой литературы, который включает 138 наименований, и 6 приложений.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ АНАЛИЗ СОСТОЯНИЯ ПРОБЛЕМЫ

1.1. Перспективные технологии получения дисперснонаполненных композиционных материалов

Способы получения полимерных композиционных материалов зависят и определяются, в первую очередь, агрегатным состоянием, а также типом и видом вводимого наполнителя (дисперсный, волокнистый) [3-5]. Большинство способов получения ПКМ на основе дисперсных наполнителей включает стадию изготовления так называемых пресс-порошков либо мокрым методом, например, пропиткой смолами, либо сухим методом, например, вальцеванием. Данные технологические решения многостадийны, энергозатратны, отличаются экологической напряженностью, а также приводят к значительному износу технологического оборудования.

К числу перспективных методов получения дисперсно-наполненных полимеров относится метод полимеризационного совмещения компонентов. Суть метода полимеризационного наполнения заключается в полимеризации мономеров на поверхности дисперсных или волокнистых наполнителей, что обеспечивает получение высоконаполненных композиционных материалов с равномерным распределением наполнителя в полимерной матрице [6].

В методе полимеризационного наполнения наполнитель одновременно может выполнять роль носителя катализатора, так как он выступает в качестве усиливающей фазы в получаемом композите и является ее составной частью. При этом, при полимеризации на поверхности используемого наполнителя или модификатора образуется так называемый переходный слой, при этом частицы наполнителя капсулируются синтезируемой полимерной матрицей [7].

Образование так называемой вторичной структуры наполнителя, которое достигается при физическом перекрытии граничных полимерных слоёв, принадлежащих отдельным частицам наполнителя, во многом определяет возможность регулирования прочностных свойств наполненных полимеров. Толщина таких слоёв в наполненных полимерных композиционных

материалах, как правило, составляет нескольких нанометров. В свою очередь, использование наполнения полимеров на стадии их синтеза даёт возможность направленно изменять не только структуру граничного слоя, но и его толщину. При этом часть полимерной матрицы, которая непосредственно примыкает к дисперсной или волокнистой частице, капсулированной в объеме полимера, будет отличаться по физическому состоянию и свойствам от той части матрицы, которая удалена от твёрдой частицы. Поэтому суммарный граничный слой в таких композициях, по крайней мере, на толщину привитого слоя больше, чем в традиционных смесевых композициях [8].

В связи с этим улучшается физическое взаимодействие частиц наполнителя за счёт перекрывания таких граничных слоёв. В результате, даже при низких степенях наполнения, в технологии полимеризационного совмещения компонентов повышается жёсткость композиции. В то же время в таких композициях при высоких степенях наполнения, в отличие от традиционных, сохраняется сплошность структуры полимера. Кроме того, при наличии химической связи наполнитель – матричный полимер обеспечивается не только улучшение прочностных свойств, но и существенное возрастание долговечности композиции.

Таким образом, при полимеризационном наполнении введение наполнителя в полимер осуществляется непосредственно на стадии его синтеза, дисперсная твёрдая фаза присутствует в зоне реакции полимеризации и прямо или косвенно влияет на ход процесса. Полученный продукт представляет собой готовую к переработке композицию, в которой сродство полимерной матрицы к наполнителю обеспечивается либо физическим, либо химическим взаимодействием полимер – наполнитель. Такой подход даёт возможность в широких пределах варьировать свойства материалов и программировать их непосредственно на стадии синтеза композиции.

Метод полимеризационного наполнения можно применять не только для получения готовых композитов с заданным содержанием наполнителя, но и для модифицирования поверхности наполнителя. Это достигается путём

формирования в процессе полимеризации на частицах наполнителя тонких полимерных слоев-покрытий, что можно рассматривать как аппретирование поверхности, позволяющее решить одну из важнейших проблем наполненных композиционных материалов - проблему совместимости неорганической и органической (полимерной) фаз. Введение неорганических модификаторов в органические связующие и возможность их химического или физического взаимодействия – уникальное свойство полимеризационного наполнения композиционных материалов.

Процесс получения полимеризационнонаполненных композиций состоит из трёх основных стадий:

- 1) подготовка наполнителя (удаление веществ, ингибирующих процессы полимеризации);
- 2) активация наполнителя (синтез активных центров на поверхности);
- 3) полимеризация мономеров на поверхности наполнителей.

Метод полимеризационного наполнения разработан, в частности, для придания функциональных характеристик композиционному материалу на основе полиэтилена – самого распространенного и крупнотоннажного полимера [9,10]. В настоящее время в промышленном производстве используют механическое смешение полиэтилена с добавляемыми модификаторами или введение их в расплав. Введение модификаторов на стадии синтеза ПЭВД способствует значительному повышению свойств модифицированного полимера.

Это связано с тем, что частицы введенного наполнителя покрываются сплошным слоем матричного полимера в условиях его полимеризации. При использовании наполнителей-сомономеров или наполнителей-инициаторов толщину полимерного слоя можно варьировать в пределах 2-10 нм. По морфологической структуре такие слои представляют собой глобулярные образования, число и размер которых влияет на функциональные свойства.

К числу распространенных полимерных связующих, используемых в технологии полимеризационного наполнения, относится поливинилхлорид [11].

На его основе изготавливают свыше 3000 видов полимерных материалов. Большое распространение ПВХ получил за счет стойкости к большим деформационным нагрузкам, к тому же он легко окрашивается, обладает высокой химической и климатической стойкостью, а также отличается отсутствием характерного запаха.

Наряду с достоинствами, ПВХ имеет ряд недостатков. Одним из самых существенных недостатков является недостаточная устойчивость при повышенных температурах, которые необходимы для его переработки. Поэтому в процессе формования изделий из ПВХ, в него вводят пластифицирующие (диалкилфталаты) и стабилизирующие (соединения свинца, кадмия, бария) добавки. А это, в свою очередь, приводит к повышению экологической напряженности при производстве ПВХ-материалов и увеличению их стоимости.

Использование полимеризационного наполнения ПВХ [12] обеспечивает возможность введения в полимерную матрицу функциональных добавок, способствующих его стабильной переработке, и позволяет получать композиционные материалы на основе ПВХ с химически связанными минеральными веществами, например, такими как аэросил, каолин, перлит, асбест, мел с содержанием последних от 40 до 80%. Такие композиции отличаются генерированием кислородцентрированных радикалов в адсорбционном слое, увеличенной толщиной «рубашки» полимерного покрытия при сохранении основных физико-химических характеристик.

Еще одним преимуществом полимеризационного наполнения является возможность получения высокопористых композиционных материалов. Одним из важных требований при производстве пористых полимеров и материалов на их основе является обеспечение их прочности, так как при создании пустот внутри материала его деформационная прочность снижается, и для того, чтобы величина прочности пористого материала не опускалась ниже критического уровня, установленного для них, следует обеспечить условия их получения, при которых величина пор не будет превышать нескольких микрометров. При

оптимальной концентрации такой функциональной добавки как инициатор порообразования, вводимого на стадии синтеза, например, полистирола, образуется полимерный материал с изолированными полостями необходимого размера при сохранении основных физико-механических показателей [13].

Авторами [14] разработан метод синтеза полимерных нанокомпозитов с использованием различных по химической природе изоразмерных нанонаполнителей в условиях водо-дисперсионной полимеризации и полимеризации в среде органического растворителя. На примере полиметилметакрилата, наполненного коллоидными суспензиями SiO_2 (со средним размером частиц 10 и 30 нм) с содержанием основного вещества примерно 30 масс. %, показано, что полимеризационное наполнение обеспечивает равномерное распределение наночастиц в полимерной матрице, при этом образуются материалы как с нано-, так и мезоструктурой.

Таким образом, данный метод чрезвычайно расширил возможности специалистов по созданию новых ПКМ. Главное - резко увеличился круг потенциальных наполнителей, в том числе углеродных, перспективных для направленного регулирования функциональных свойств полиамидов.

В работе [15] исследован процесс анионной активированной полимеризации капролактама для получения графитонаполненного капролона марки "капролон-42" и изучено влияние распределения частиц наполнителя размером от 2 до 40 мкм по высоте блока (таблица 1.1.1).

Таблица 1.1.1 – Физико-механические свойства полиамида, содержащего 5% графита

<i>Показатель</i>	<i>Нижняя часть блока</i>	<i>Средняя часть блока</i>	<i>Верхняя часть блока</i>
Плотность, г/см ³	0,1848 ± 0,0014	1,1853 ± 0,0012	1,1837 ± 0,0014
Изгибающее напряжение при прогибе 1,5 Н, МПа	108 ± 3	111 ± 1,5	113,1 ± 3
Модуль упругости при изгибе *10 ⁻² , МПа	51,6 ± 1	50 ± 2	50 ± 2
Разрушающее напряжение при растяжении, МПа	63,2 ± 3	65,1 ± 2	65,4 ± 1,5
Ударная вязкость образца без надреза, Дж/м ²	16,4 ± 2	19,6 ± 2	15,1 ± 1

Из приведенных экспериментальных данных, характеризующих изменение деформационно-прочностных показателей полиамида, содержащего 5 % графита, следует, что свойства графитонаполненного полимерного композита, в первую очередь, зависят от степени распределения углеродных дисперсных частиц в объеме полимера. Это распределение зависит от нескольких факторов, во-первых, от дисперсности и полидисперсности введенного наполнителя, во-вторых от динамической вязкости дисперсионной среды, а в-третьих от устойчивости системы в условиях изменения ее агрегатного состояния.

Так, самая крупная фракция графита (от 10-40 мкм) практически полностью оседает в процессе синтеза полиамида-6. В связи с этим важной задачей, решение которой позволит создавать однородные композиции с улучшенным комплексом свойств, является создание условий, обеспечивающих седиментационную устойчивость наполнителя в композиции.

Эффективно использование метода полимеризационного наполнения и для придания полиамиду-6 функциональных свойств. В частности, авторами [16] для снижения горючести полиамида-6 предложено введение антипирена в процессе анионной полимеризации капролактама. Синтезируемый полиамид-6 с содержанием 5-10% аммонийполифосфата характеризуется повышенным кислородным индексом (23-26%) при увеличении степени полимеризации и снижении содержания остаточного мономера (~2%).

Для улучшения трибологических свойств полиамида-6, полученного полимеризационным способом, известна композиция [17] на основе тонкодисперсного порошка шунгита. При оптимальной концентрации данного модификатора, которая составляет 2%, отмечается улучшение упругопрочностных и технологических характеристик полиамида-6, а также повышаются такие показатели полимера, как интенсивность линейного изнашивания и зависимость коэффициентов трения композитов от скорости скольжения, контактного давления и температуры индустриального масла И-20А в условиях сухого трения и трения со смазкой.

По данным [18], использование полимеризационного наполнения при модификации полиамида-6 чрезвычайно малыми концентрациями вводимых функциональных добавок обеспечивает их равномерное распределение по объему полимерной матрицы, что в сочетании с применением комплексного модификатора оказывает значительное влияние на надмолекулярную структуру наполненной им в количестве не более 0,1 % полимерной матрицы (рисунок 1.1.1), повышая термо-, огне-, свето- и износостойкость композита.

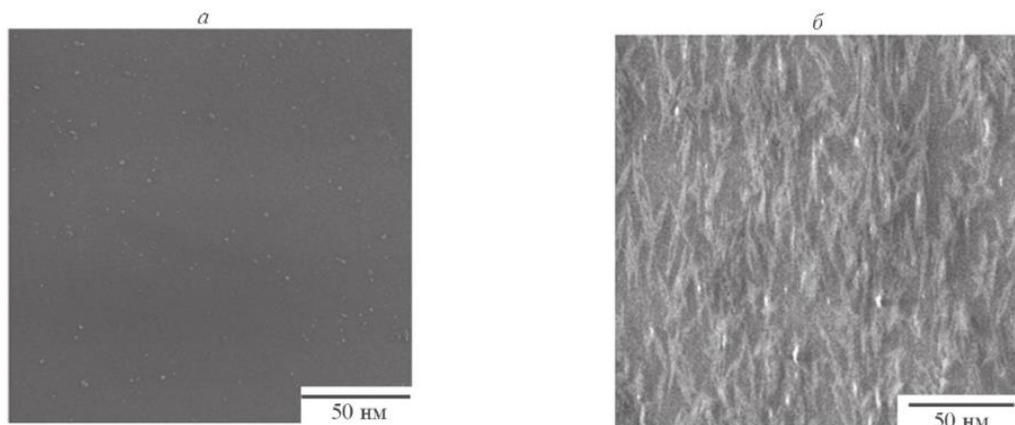


Рисунок 1.1.1 – Надмолекулярная структура исходного ПА-6 (а) и фторсодержащего ПА-6

Изменение кристаллической морфологии синтезируемого полиамида-6, очевидно, связано с усилением адгезии полимера к наночастицам модификатора с учетом их равномерного распределения в объеме полимера. При этом наблюдается закономерное, направленное регулирование структурно-морфологических характеристик поверхности исследуемых пленок, связанное с возрастанием количества центров кристаллизации.

Придание полиамиду-6 антистатических и повышенных теплопроводящих свойств может быть достигнуто за счет использования наноразмерных углеродных модификаторов при полимеризационном совмещении компонентов при анионной полимеризации [19]. Наномодифицированный полиамид-6 с комплексным углеродным наполнителем (содержание наполнителя - 1,6 % по массе) отличается увеличенной стойкостью к нагрузкам при истирании, меньшим механическим износом и, как следствие, пониженным коэффициентом трения. К тому же,

данный композиционный материал относится к классу антистатических полимерных материалов. Однако происходит снижение такой физико-механической характеристики как ударная вязкость.

Авторами [20] доказано, что внедрение малых количеств наночастиц углерода оказывает специфическое влияние на структуру и физические свойства полиамида-6, в частности, приводит к увеличению теплопроводных характеристик полимерного композиционного материала.

В работе [21] показано, что при оптимизации свойств модифицированных полиамидов важно учитывать не только природу и свойства вводимого на стадии синтеза матрицы наполнителя, в частности, углеродного, но также влияние межфазного слоя, образующегося на границе взаимодействия наполнитель – полимерная матрица, и расстояние дальнего действия двух этих фаз. Для нанокompозитов полиамид-6/фуллерен C_{60} обнаружен эффект дальнего действия поверхности нанонаполнителя, который распространяется на расстояния, на порядок превышающие размер частиц самого нанонаполнителя. В полимерных нанокompозитах, со структурной точки зрения, расстояние дальнего действия равно толщине межфазного слоя. Указанный эффект определяет основные свойства получаемых композиционных материалов.

Одним из вариантов технической реализации метода полимеризационного наполнения, в производстве полимерных композиционных материалов, является RIM-технология [22], освоенная в отечественной промышленности на базе анионной полимеризации капролактама. Основным отличием RIM-технологии от известного метода изготовления изделий из термопластов литьем под давлением является то, что в качестве исходного полуфабриката, загружаемого в специализированное оборудование (рисунок 1.1.2), используется не полимерный гранулят, а реакционная смесь, полученная после смешения в заданном соотношении нескольких жидких низкомолекулярных компонентов. Полученная смесь компонентов подается в литьевую форму. Непосредственно в форме протекает

химическое взаимодействие и синтез полимерного материала и образование готового изделия.

Данная технология является процессом, который позволяет производить изделия из пластмасс прямо из мономеров или олигомеров. Формование готовых изделий происходит в процессе полимеризации в литьевой форме. Из-за низкой вязкости давление впрыска обычно невелико даже при большой скорости впрыска.



Рисунок 1.1.2 – Схема получения ПА-6 с использованием RIM-технологии

Существует несколько разновидностей промышленной реализации RIM-технологии. Так, литье пластика под давлением с армированием называют RRIM-технология (Reinforced Reaction Injection Molding) [23]. Здесь наполнитель применяется для повышения жесткости полимера, стабильности размеров готового изделия и снижения стоимости получаемых деталей.

К другому варианту RIM-технологии относится технология структурного реакционного литья – SRIM-технология (Structural Reaction Injection Molding), в которой полимерные изделия получают за счет насыщения полимером каркаса из армирующего стекловолокна, предварительно установленной в форме [24].

Говоря об использовании RIM-технологии в производстве изделий из полиамида-6, следует отметить следующие особенности [25]:

- Основным исходным компонентом сырья служит мономер - капролактан (до 70%), к которому добавляют активатор, катализатор и другие добавки. Таким образом, для изготовления полиамидных изделий по данной

технологии не требуются дополнительное время и энергозатраты на промежуточные стадии процесса - синтез полимера, гранулирование полимерного материала и неоднократное термическое воздействие на него (сушка, плавление).

- Также полимеризация проходит в условиях относительно низких давления и температур синтеза. При этом, даже толстостенные изделия получают практически с минимальным уровнем остаточных напряжений. Этим методом можно изготавливать изделия из полиамида сложной конфигурации и формы с толщиной стенок до 40...50 мм и габаритами до 1500x2000 мм и более, что является важным преимуществом данной технологии.

- К тому же литьевая оснастка, используемая для формования изделий по RIM-технологии, имеет стоимость, на порядок ниже, чем оснастка, применяемая в литьевом производстве. К тому же формы для литья под давлением требуют обогрева и более тонкостенные.

- Процесс формования происходит в течение 3-5 мин, т.е. данный процесс относится к высокопроизводительным методам получения полимерных изделий.

К тому же известен способ ультраскоростного реакционного формования изделий из полиамида-6, который, однако, требует сверхточного соблюдения пропорций компонентов смеси, а также высокоточного измерительного и мониторингового оборудования [26]. Применение в качестве армирующей системы при впрыске реакционной смеси решетки углеродных волокон, значительно повышает все деформационно-прочностные характеристики готового полиамидного изделия, однако также приводит к частичной неравномерной усадке.

К основным недостаткам RIM-технологии следует отнести то, что конструкция пресс-формы и технологической линии, как правило, значительно сложнее из-за химической реакции, которая происходит во время процесса получения изделия. Кроме того, низкая вязкость материала приводит к образованию большого количества облоя.

Следует отметить также, что, в связи с особенностями процессов, 95% материалов, используемых в RIM-технологии, это полиуретан и полиамид, получаемый анионной полимеризацией [27,28], при синтезе которых используются токсичные, опасные для здоровья человека, а также взрывоопасные вещества, применяемые в качестве инициаторов и катализаторов на стадии полимеризации, что требует специальных мер предосторожности. Этот недостаток может быть устранен использованием катионной полимеризации капролактама в технологии полимеризационного наполнения полиамида-6, отличающейся существенным снижением стадийности технологического процесса и повышением качества наполненных изделий.

1.2. Приоритетные полимерные связующие в технологии полимеризационного наполнения композиционных материалов

В технологии полимеризационного наполнения полимерных композиционных материалов используются, как правило, термопластичные матрицы.

Основные достоинства термопластов заключаются [29-31]:

- в использовании более эффективных методов переработки, возможности формования более крупных, сложной конфигурации деталей;
- в практически бесконечной жизнеспособности препрегов — времени между его изготовлением и переработкой в изделие;
- в пониженной горючести, меньшем дымовыделении при горении и токсичности продуктов горения, высокой стойкости к излучению;
- в возможности их многократной переработки.

Кроме того, процесс формирования линейной макромолекулы полимера при его получении методом полимеризационного наполнения позволяет вводить в формирующуюся матрицу частицы дисперсного или волокнистого наполнителя в больших (до 80%) количествах с обеспечением равномерности их распределения по объему полимерного композиционного материала [32].

Среди распространенных термопластичных полимерных матриц следует выделить полиолефины: полиэтилен и полипропилен [33], которые относятся к крупнотоннажным полимерам.

В настоящее время выпускается несколько типов полиэтилена: полиэтилен низкой плотности (ПЭНП), полиэтилен высокой плотности (ПЭВП) (таблица 1.2.1), сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ) (таблица 1.2.2).

Таблица 1.2.1 – Показатели основных свойств полиэтилена, полученного различными методами [34]

Показатель	ПЭВД	ПЭНД
ПТР, г/10мин	0,2-20	0,1-40
Температура плавления, °С	103-110	132-124
Разрушающее напряжение при растяжении, МН/м ²	17-10	45-18
Изгибающее напряжение, МН/м ²	20-17	40-20
Относительное удлинение при разрыве, %	500-800	50-1200
Ударная вязкость, кДж/м ²	Не ломается	2,0-150
Твердость по Бринеллю, МН/м ²	17-25	49-60
Коэффициент теплопроводности, Вт/мК	0,33-0,36	0,42-0,44
Относительное объемное электрическое сопротивление, Ом см	10 ¹⁶ -10 ¹⁷	10 ¹⁷ -10 ¹⁸

Наибольший интерес среди всего марок полиэтилена представляет сверхвысокомолекулярный полиэтилен, который относится к новому поколению конструкционных полимеров [35,36]. Он обладает уникальным комплексом физико-механических свойств и широко востребован, благодаря высокой износостойкости, устойчивости в агрессивных средах, низкому коэффициенту трения, высокой ударной вязкости, рекордно низкой температуре хрупкости (таблица 1.2.2).

Таблица 1.2.2 – Основные свойства сверхвысокомолекулярного полиэтилена [37]

Свойства	CESTILEN E HD 1000	CESTILEN E HD 1000R	CESTIDUR	CESTILITE ASTL
Молекулярная масса	4 500 000	4 000 000	6 000 000	7 000 000
Плотность, кг/кмоль	930	930	930	950
Водопоглощение максимальное, %	0,01	0,02	0,01	0,05
Диапазон рабочих температур, °С	-200+80	-150+80	-200+80	-150+180
Предел прочности при растяжении, МПа	19	22	19	20
Напряжение при сжатии (5% деформация), МПа	14	18	14	15
Относительное удлинение при разрыве, %	>50	>50	>50	>50
Модуль упругости, МПа	750	950	710	770
Твердость по Бринеллю, МПа	36	38	35	37

Анализируя перспективы полипропилена, следует отметить, что его свойства, в первую очередь, определяются молекулярной массой и стереорегулярностью синтезируемой макромолекулы: наибольший практический интерес представляет полипропилен с молекулярной массой 80000 ÷ 200000 и содержанием изотактической части 80 ÷ 95%, так как полимер с таким химическим составом обладает наилучшим комплексом потребительских свойств и может быть переработан всеми известными для термопластов способами [38,39].

Основные свойства различных марок полипропилена представлены в таблице 1.2.3 [40].

Таблица 1.2.3 – Физико-механические свойства полипропилена различных марок

Показатели / Марка	01П110/002	02П110/003	03П110/005	04П110/010	05П110/020	06П110/040	07П110/080	08П110/080	09П110/200
Насыпная плотность, кг/л, не менее	0,47	0,47	0,47	0,47	0,47	0,47	0,47	0,47	0,47
Показатель текучести расплава, г/10 мин	≤0	0,2-0,4	0,4-0,7	0,7-1,2	1,2-3,5	3-6	5-15	5-15	15-25
Относительное удлинение при разрыве, %, не менее	600	500	400	300	300	-	-	-	-
Предел текучести при разрыве, кгс/см ² , не менее	260	280	270	260	260	-	-	-	-
Содержание изотактической фракции, не менее	-	-	-	-	-	95	93	95	93
Содержание атактической фракции, не более	-	-	-	-	-	1	1	1	1
Морозостойкость, °С	-5	-5	-5	-	-	-	-	-	-

Широко применяемым конструкционным полимерным материалом является поливинилхлорид [41].

В промышленности наибольшее распространение получили различные марки суспензионного ПВХ, благодаря ценному комплексу эксплуатационных свойств, в частности, высоким деформационным характеристикам (таблица 1.2.4).

Следует выделить ряд перспективных полимерных связующих: полиметилметакрилат, поликарбонат, полистирол, применяемых в производстве пластмасс конструкционного и бытового назначения, отличающихся ценным комплексом физико-механических и функциональных характеристик, но имеющих меньшую долю на рынке композиционных материалов [45-48].

Однако одним из наиболее приоритетных представителей термопластов в технологии полимеризационного совмещения компонентов является полиамид-6. Практическая простота методов и способов получения капролактама, его доступность на сырьевом рынке, а также высокий выход готового продукта ставят поликапроамид и изделия, получаемые из него, в ряд самых масштабно производимых полимерных материалов [3].

Превращение капролактама в полимер требует применения катализаторов или инициаторов. В зависимости от применяемой иницирующей системы можно разделить способы получения полиамида-6 на [49]:

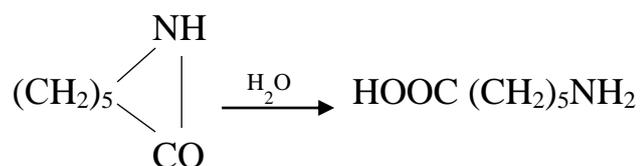
-гидролитическую полимеризацию, в которой в качестве активатора процесса полимеризации используется вода;

-анионную полимеризацию, проводимую в присутствии щелочей, а также реже, щелочных металлов;

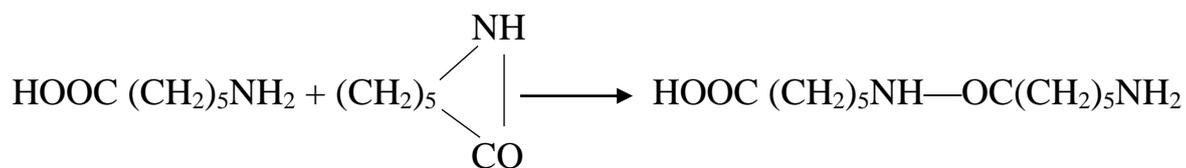
-катионную полимеризацию, катализируемую с помощью безводных кислот.

Каждый из этих методов обладает своими преимуществами и недостатками.

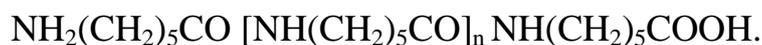
При гидролитической полимеризации капролактама на начальной стадии в результате взаимодействия мономера с водой происходит раскрытие гетероцикла и образуется аминокaproновая кислота:



которая реагирует с капролактамом с образованием димера:



Дальнейшее последовательное присоединение мономерных звеньев приводит к росту молекулярной цепи до требуемой молекулярной массы:



Основным недостатком гидролитической полимеризации капролактама является большая продолжительность процесса, достигающая 20 – 32 часов. Длительное время пребывания в аппарате в условиях высокой температуры синтеза приводит к образованию в расплаве полимера гель-частиц, что является основной причиной получения полиамида-6 недостаточно высокого качества. Авторами [50-53] предложена низкотемпературная гидролитическая полимеризация капролактама, при которой обеспечивается практически одинаковая длительность пребывания различных микрообъемов полимера в зоне реакции, что позволяет повысить молекулярную массу синтезируемого полиамида-6 и снизить его полидисперсность. Кроме того, такая технология синтеза полиамида-6 выгодна и экономически, так как позволяет заметно снизить его себестоимость, в частности, за счет исключения энерго- и материалоемкой стадии демономеризации полимера водной экстракцией с последующей регенерацией капролактама из экстракционных вод или путем сублимации остаточного мономера из гранулята в вакууме или токе инертного газа, так как достигаемый при низкотемпературной гидролитической полимеризации капролактама уровень содержания в грануляте остаточного мономера и олигомеров позволяет это сделать.

Однако в настоящее время низкотемпературная гидролитическая полимеризация капролактама находится в стадии опытно-промышленного освоения [54].

В процессе анионной полимеризации капролактама самыми используемыми каталитическими системами выступают Na, NaOH, NaHCO₃, Na₂CO₃, а также сокатализатор процесса полимеризации.

Данный способ получения полимеризованных лактамов представляет значительный практический интерес, так как в некоторых случаях остается единственно возможным и приемлемым при синтезе пяти- и шестичленных циклов.

Анионная полимеризация капролактама осуществляется в присутствии металлического натрия, щелочных металлов или щелочных солей карбоновых кислот по механизму нуклеофильной атаки анионом лактама атома углерода карбонильной группы лактама, являющейся наиболее электрофильной группой в полимеризующейся системе.

Анионная полимеризация капролактама это ступенчатый химический процесс, при котором анион капролактама взаимодействует с концевыми имидными группами при росте цепи. За счет этого значительно снижается продолжительность синтеза по сравнению с гидролитической полимеризацией, поэтому она достаточно широко используется при полимеризационном наполнении полиамида-6. Однако ее применение для этих целей ограничено рядом факторов, указанных в п. 1.1.

Определенный интерес в технологии синтеза полиамида-6 представляет полимеризация капролактама в присутствии металлов переменной валентности [55].

Авторами установлено, что окислы переходных металлов (TiO_2 , Cr_2O_3 , ZrO_2 , ZnO , CuO , Cu_2O , V_2O_5 , MnO_2 , MoO_3 , Co_2O_3 , NiO) служат эффективными катализаторами полимеризации лактамов. Синтез полиамидов интенсивно протекает без введения в систему дополнительных инициаторов в расплавах капролактама, каприллактама и додекалактама, содержащих от 2,5 до 140% оксидов металлов, в интервале температур 250 - 320 °С.

Однако исследования в этой области получения полиамида-6 не получили дальнейшего развития.

Основным преимуществом катионной полимеризации капролактама с использованием в качестве катализатора ортофосфорной кислоты является то,

что синтез проходит при нормальных условиях (нормальное давление) и в течение непродолжительного времени.

Химизм катионной полимеризации описан авторами [56-59] с возможностью протекания процесса по трем направлениям:

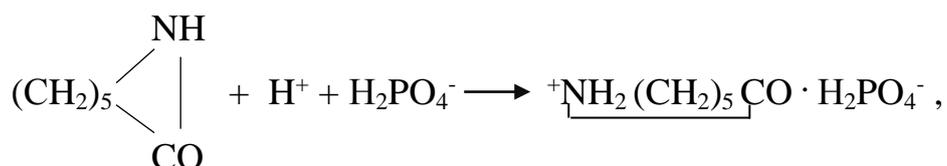
- 1) полимеризация, катализируемая 100%-ной H_3PO_4 ;
- 2) полимеризация, катализируемая водным раствором H_3PO_4 , в том числе в присутствии сокатализаторов;
- 3) полимеризация, катализируемая 100%-ной H_3PO_4 в присутствии сокатализаторов. Каждый из этих вариантов характеризуется определенными особенностями.

Особый интерес представляет первый вариант с использованием в качестве катализатора катионной полимеризации 100%-ной H_3PO_4 [56], химизм которой представлен на схеме:

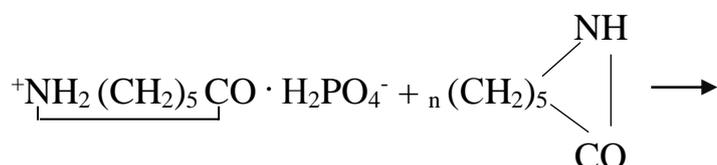
На первой стадии в концентрированном растворе ортофосфорной кислоты происходит диссоциация:



Это обеспечивает образование реакционноспособного комплекса капролактама:



что в свою очередь инициирует рост полимерной цепи:



Наличие фосфорной кислоты, взаимодействующей с конечными аминогруппами макромолекул полиамида, стабилизирует молекулярную массу

полиамида при последующем его плавлении, подобно тому, как это имеет место при введении небольших количеств карбоновых кислот.

Следует отметить, что при использовании H_3PO_4 в качестве катализатора несколько снижается стойкость получаемого поликапроамида к действию окислителей (например, кислорода). Однако, если одновременно с H_3PO_4 в реакционную массу вводить карбоновые кислоты, то за время нахождения в экструдере вязкость расплава практически не увеличивается и, следовательно, применение в промышленности такого эффективного катализатора полимеризации ϵ -капролактама, как H_3PO_4 , становится вполне реальным.

В зависимости от метода полимеризации свойства полиамида-6 несколько различаются, однако для него характерны общие структурные особенности и базовые качественные показатели.

Полиамид-6 относится к классу линейных алифатических полиамидов.

За счет того, что число атомов углерода в мономере четное (рисунок 1.2.1.), ПА-6 имеет более высокую температуру плавления, нежели полиамиды с нечетным числом атомов углерода в элементарном звене полимерной цепи.

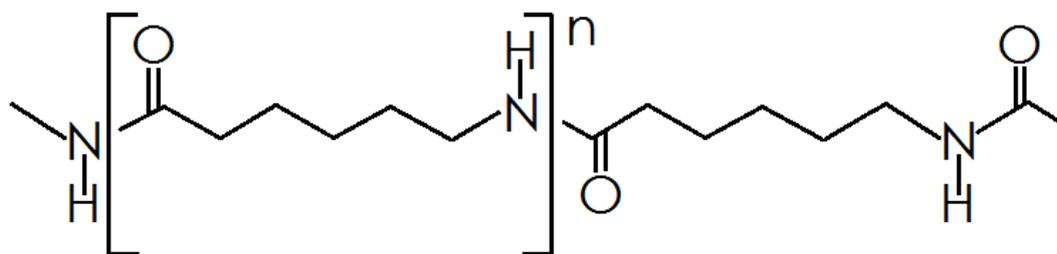


Рисунок 1.2.1 – Структура полиамида-6

При этом при уменьшении числа метиленовых групп в повторяющихся элементарных звеньях полиамида повышается его температура плавления. Это обусловлено повышением вклада водородных связей. К тому же, это увеличивает также и теплостойкость ПА-6, а значит расширяет сферу применения [60].

Макромолекулы ПА-6 в твердом состоянии обычно имеют конформацию плоского зигзага (рисунок 1.2.2).

Максимальная степень кристалличности полиамида-6 зависит от симметрии звеньев и от регулярности их расположения в макромолекуле, и обычно составляет 40-60%.

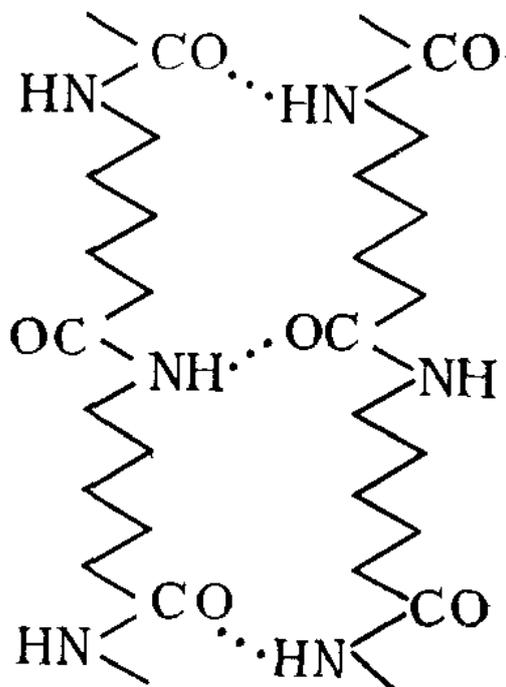


Рисунок 1.2.2 – Структура полиамида-6 [61]

Химические свойства ПА-6 определяются в основном наличием амидных групп. При повышении температуры полиамид-6 гидролизуеться в кислых и щелочных средах, вступает в обменные реакции с аминами, карбоновыми кислотами, труднее со спиртами и фенолами. Полиамид-6 способен взаимодействовать по концевым карбоксильным и аминогруппам, что используется при применении ПА-6 для абсорбции из растворов кислот, щелочей, красителей, дубителей и т.п.

Полиамид-6 достаточно легко подвергается термоокислительной деструкции. Скорость этого процесса значительно увеличивается под воздействием УФ облучения (процессам деструкции при этом сопутствует сшивание макромолекул), что проявляется в ухудшении свойств получаемого композита. Материал имеет отличную масло-бензостойкость и стойкость к углеводородным продуктам, отличные механические свойства, отличается

сравнительно высоким влагопоглощением, которое ограничивает его применение во влажных средах для изготовления ответственных изделий [62].

Таблица 1.2.6. Физико-механические и диэлектрические свойства полиамида-6 [62]

Наименование показателя	Значение
Плотность, кг/м ³	1,13 - 1,14
Температура плавления, °С	217 - 219
Разрушающее напряжение при растяжении, МПа	65 - 75
Относительное удлинение при разрыве, %, не менее	70
Температура размягчения при изгибе при напряжении 1,8 МПа, °С, не менее	45
Водопоглощение за 24 часа максимальное, %	1,5 - 2,0
Коэффициент теплопроводности при комнатной температуре	0,27 - 0,28
Средний коэффициент линейного теплового расширения 10 ⁻⁵ 1/К в интервале температур: от -70 до + 20 °С от 20 °С до 160 °С	1 - 8 8 - 10
Изгибающее напряжение при величине прогиба, равной 1,5 толщины образца, МПа	25 - 30
Износ по сетке, мм ³ (м см ²)	1,5 - 2,0
Коэффициент трения по стали	0,15 - 0,25
Модуль упругости при растяжении, МПа	1500 - 1600
Модуль упругости при изгибе, МПа	1400 - 1600
Предел текучести при растяжении, МПа, не менее	65
Ударная вязкость, кДж/м ² , без надреза с надрезом	100 - 120 5 - 10
Напряжение при деформации сжатия 25%, МПа	90 - 100
Твердость вдавливания шарика, МПа, не менее	100
Усадка, %	0,7 - 1,2
Прочность при разрыве, МПа	50
Деформационная теплостойкость при 1,8 МПа, °С	50
Усталостная прочность при 10 ⁶ циклов (при 50 Гц), МПа	15 - 25
Динамический модуль Юнга, МПа	2200
Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом см	(1-3) 10 ¹⁵
Электрическая прочность, кВ/мм	21 - 23
Тангенс угла диэлектрических потерь при частоте 10 ⁶ Гц	0,020 - 0,030
Диэлектрическая проницаемость при частоте 10 ⁶ Гц	3,3 - 3,6

В то же время, полиамид-6 экологически чист и имеет гигиенический сертификат на контакт с пищевыми продуктами и питьевой водой. Высоковязкий полиамид-6 является пищевым.

Анализ литературных данных свидетельствует о том, что полиамид-6 относится к числу перспективных полимерных связующих, рекомендуемых для применения в технологии полимеризационного совмещения компонентов при получении композиционных материалов, благодаря многотоннажности и доступности сырья – капролактама, способного к полимеризации различными методами, а также высоким эксплуатационным свойствам синтезируемого полиамида-6.

1.3. Функциональные наполнители для полиамида-6

Полиамид-6 получил широкое применение в различных отраслях промышленности благодаря своим уникальным свойствам.

К основным характерным свойствам полиамида-6 можно отнести [60]:

- деформационно-прочностные характеристики: полиамидный материал отличается высокой ударной прочностью, в сочетании со стойкостью к изгибающим нагрузкам и жесткостью;

- полиамид-6 и изделия на его основе отличаются высокой химической и климатической стойкостью: устойчив к воздействию нефтяных продуктов, таких как смазки, топлива, масла, другие углеводороды;

- температура эксплуатации: температура плавления ненаполненных марок – 215-219°C. Термоформоустойчивость – высокая, температура эксплуатации - до 140°C, временно до 200°C.

- электроизоляционные свойства: электрическая прочность - 20-45 кВ/мм; удельное объемное сопротивление - 10^{10} - 10^{16} Ом·см.

- срок службы: долговечен даже при постоянной механической нагрузке.

Однако для полиамида-6 характерны и такие свойства, как недостаточно высокая твердость, повышенный коэффициент термического расширения, нестабильность размеров, устранение которых возможно благодаря введению в полиамидную матрицу дисперсных наполнителей. Эффективность действия наполнителей определяется формой, размером частиц и их распределением по размеру, удельной поверхностью наполнителей, их пористостью и плотностью, а также максимальной объемной долей наполнителя в композите, их поверхностной активностью и теплофизическими свойствами [6].

В настоящее время для прогнозирования свойств дисперснонаполненных композитов предложено использовать взаимосвязь его технологических и эксплуатационных характеристик с обобщенными параметрами структуры композиционного материала [63]. Теоретические закономерности формирования пространственной гетерогенной структуры, описываемой в

рамках решетчатой модели, теории упаковки дисперсных частиц в заданном объеме и перколяции положены в основу процессов структурообразования в композитах в присутствии дисперсных наполнителей, определяющих эксплуатационные и функциональные свойства дисперснонаполненных полимерных композиционных материалов.

В частности, введение ряда наполнителей обеспечивает полимерным композиционным материалам придание специальных свойств (тепло- и электропроводности, негорючести, биоразлагаемости и т.д.). К числу таких наполнителей относят как традиционные: слюда, тальк, каолин, технический углерод, так и инновационные дисперсные системы, в частности, алюмосиликаты [64].

Широкую популярность среди силикатных наполнителей для нанокomпозиционных материалов получил монтмориллонит - трехслойный глиняный минерал с толщиной слоя в 1 нм, шириной 50-500 нм и длиной 200-800 нм. Благодаря развитой площади поверхности, которая составляет примерно $800-1400 \text{ м}^2\text{-г}^{-1}$, монтмориллонит позволяет значительно улучшать физико-механические свойства полиамида-6 при относительно низких концентрациях в случае его равномерного распределения в материале.

Для получения эксфолиированных систем с алюмосиликатами применяются два способа наполнения частиц в матрице полимера. Первый способ "смешения" заключается в том, что в расплав полимера добавляют наполнитель, а затем полученную систему интенсивно перемешивают. Наиболее же перспективным для получения композитов с равномерным распределением монтмориллонита является второй способ, который включает в себя стадию полимеризации, а именно прямой синтез полимера в межслоевом пространстве частиц силиката, в частности, путем гидролитической полимеризации полиамида-6. На данный момент этот процесс полимеризации достиг промышленных размеров и многие компании получают композиты на основе полиамида и монтмориллонита этим способом.

Использование бисистемы полиамид-6/полипропилен при наполнении ее слоистыми силикатами обеспечивает получение композита, отличающегося высокой ударной прочностью и улучшением эластических характеристик [65].

Вместе с тем следует отметить, что к более распространенным и востребованным полиамидным композиционным материалам в мировой практике относятся стекло-, базальто- и угленаполненные полиамиды.

Из стеклонеполненных полиамидов получают, как правило, материалы общетехнического назначения, которые широко используются для создания деталей повышенной жесткости в автомобилестроительной, авиационной, электротехнической, машиностроительной промышленности и приборостроении. Как правило, степень наполнения полиамидных композитов составляет – 10-50% [66]. При этом наибольшее распространение получил полиамид-6, наполненный 30% стекловолокна. Такая модификация носит физико-химический характер, так как, изменяя надмолекулярную структуру полимерной матрицы, стекловолокно способно вступать в химическое взаимодействие с основной цепью полимера [67].

По мере увеличения содержания стекловолокна в полиамидной композиции увеличиваются [66]:

- плотность – от 1,2 до 1,5 г/см³;
- прочность при растяжении – от 110 до 180 МПа;
- температура изгиба под нагрузкой – до 180 - 210°С;
- электрическая прочность до 35 - 45 кВ/мм;
- уменьшается усадка готового полимерного изделия.

Стеклонеполненный полиамид-6 устойчив к действию углеводородов (керосина, бензина, бензола и др.), минеральных масел, щелочей, кислот, отличается пониженным водопоглощением и сохраняет эксплуатационные качества при пониженных температурах и повышенной влажности.

Ассортимент стеклонеполненных полиамидов постоянно расширяется. К числу перспективных, в частности, относится запатентованная стеклонеполненная полиамидная композиция, содержащая полиамид-6 с

относительной вязкостью 2,6-3,4, стабилизатор, стекловолокно и стеарат бария, кальция или цинка [68], отличающаяся содержанием наполнителя не менее 30%, а также специфическими анизотропными свойствами, что позволяет применять изделия из данного материала в деталях, работающих в условиях повышенных продольных или поперечных деформационных нагрузок.

Для увеличения огнестойкости полиамидных материалов разработана армированная стекловолокном композиция на основе полиамида-6, содержащая 10 - 40 вес. % продуктов взаимодействия меламина или мелема с фосфорной кислотой или их смеси в качестве ингибитора воспламенения и 10 - 60 вес. % стекловолокна [69].

Большие потенциальные возможности в создании композиционных материалов с регулируемыми свойствами на основе ПА-6 обусловлены применением в качестве наполнителей полимерной матрицы недорогих и эффективных материалов. В их число входят и минеральные наполнители, в частности базальт и производные на его основе.

Как отмечают авторы [70,71], комплексная оценка свойств полимерматричного композита на основе полиамида-6 и дисперсного базальта в качестве наполнителя показала, что более высокие результаты достигаются при его содержании 15% (таблица 1.3.1).

Таблица 1.3.1 – Зависимость свойств базальтопластиков на основе полиамида-6 от содержания дисперсного базальта

Содержание базальтового наполнителя, %	Разрушающее напряжение, МПа, при		Ударная вязкость, кДж/м ²	Модуль упругости, МПа	Удлинение при разрыве, %
	растяжении	изгибе			
-	59	65	5,0	1300	20,0
1	-	140	6,5	1635	10,7
3	-	147	7,3	1820	9,3
5	61	152	8,5	1850	8,0
7	65	161	9,0	1870	7,2
10	77	165	9,5	1887	5,5
15	100	178	12,0	1980	3,4
30	81	172	9,8	2015	3,2

В тоже время при введении дисперсного базальтового наполнителя в полиамидную матрицу на стадии синтеза полимера [72] физико-механические свойства синтезируемого композита повышаются при использовании всего 5 % модифицирующей добавки (таблица 1.3.2), по сравнению с немодифицированным, синтезированным в лабораторных условиях, полиамидом-6.

Таблица 1.3.2 – Свойства ПА-6, модифицированного дисперсным базальтом

Содержание дисперсного базальта, %	Разрушающее напряжение, МПа, при			Ударная вязкость, кДж/м ²	Твердость по Бринеллю, МПа
	растяжении	сжатии	изгибе		
-	46	59	71	6,0	225
1	41	60	81	7,0	232
3	45	61	78	7,0	235
5	47	77	83	7,5	290

Полученные экспериментальные данные по изучению влияния дисперсного базальта на свойства наполненного полиамида-6 как при традиционном наполнении ПА-6, так и при введении на стадии синтеза полимера подтверждают эффективность его применения в качестве наполнителя.

Для повышения функциональных свойств модифицированных полиамидов целесообразно использование также углеродных комплексных наполнителей [73]. Так, в частности, снижение коэффициента трения полиамидной композиции может быть обеспечено за счет применения антифрикционной добавки, которая содержит 0,15-1,5 масс. % салицилальмина меди, 5,25 масс. % графита, 6,15 масс. % пластической смазки [74].

Известна антифрикционная самосмазывающаяся композиция [75], содержащая закись меди, абиетиновую кислоту, отличающаяся тем, что она дополнительно содержит масло вазелиновое, графит, медные волокна, пластичную смазку и полиамид-6 при следующем соотношении компонентов, масс. %: закись меди - 7,1-10; абиетиновая кислота - 3,5-6,7; масло вазелиновое - 3,5-6,7; графит - 3,5-6,7; медные волокна - 3,5-6,7; пластичная смазка - 10-10,6;

полиамид – остальное. Коэффициент трения такой полиамидной композиции составляет 0,025-0,03, а предел прочности материала на сжатие 72-76 МПа.

Практический интерес представляет и полиамидный композиционный материал, который состоит из матрицы полиамида-6 (полученного анионной полимеризацией) и комплексного углеродного модификатора [76]. В качестве углеродной модифицирующей добавки применяется терморасширенный графит одновременно с фуллереном C_{60} или с фуллереном C_{70} или с их смесью, и фуллеренсодержащая сажа на основе фуллеренов C_{60} или C_{70} или их смеси. Отмечается, что при применении комбинированного углеродного наполнителя для модификации полиамидной матрицы, происходит значительное снижение удельного электрического сопротивления композита (таблица 1.3.3) при практическом сохранении его физико-механических характеристик.

Таблица 1.3.3 – Свойства ПА-6 на основе комплексного углеродного наполнителя

<i>Техническая характеристика</i>	<i>Немодифицированный капролон</i>	<i>Графитонаполненный капролон</i>
Плотность, кг/м ³	1150-1160	1160-1170
Диэлектрическая проницаемость при 10 ⁶ Гц	3-3.3	3.5-4
Тангенс угла диэлектрических потерь при 10 ⁶ Гц	0.015-0.025	0.02-0.03
Удельное объемное сопротивление, Ом·см	2·10 ¹⁴ -6·10 ¹⁵	10 ¹¹ -10 ¹² (содержание графита 2%)

Для придания полиамиду-6 электропроводящих, антистатических свойств и улучшения трибологических характеристик перспективно также применение таких углеродных наполнителей, как углеродные волокнистые материалы.

Углеродные волокна относятся к волокнистым материалам третьего поколения. Обладая комплексом ценных свойств, таких как высокие механические показатели (прочность и модуль упругости), низкая плотность, электро- и теплопроводность, практически абсолютная химическая инертность, термо- и теплостойкость, эти материалы позволили решить ряд сложных задач в различных областях техники, авиа- и ракетостроения. Так применение высокопрочных и высокомодульных углеродных волокон позволяет получить материалы на их основе с повышенными деформационно-прочностными и

упругими характеристиками, к тому же, благодаря повышенному модулю упругости и низкому весу углеродных волокон, изделия на их основе в несколько раз превосходят аналогичные металлические изделия [77, 78].

Углеродные волокна, нити, жгуты или ткани, используемые в качестве наполнителей углепластиков [78,79], традиционно получают путем высокотемпературной обработки волокон или тканей, изготовленных из регенерированной целлюлозы (вискозы) или полиакрилонитрила [80,81].

Процесс формирования углеродных наполнителей осуществляется в несколько этапов [82,83]. На первом этапе происходит окисление исходного волокна на воздухе при температуре 250 °С. После окисления проводится стадия карбонизации, которая заключается в нагреве волокна при температуре от 800 до 1500 °С в инертной среде азота или аргона. Эта термическая обработка и приводит к формированию графитоподобных структур. Данный термический процесс заканчивается графитизацией при температуре от 1600 до 3000 °С, которая также протекает в инертной среде. В результате получают углеродные волокна с пределом прочности при растяжении от 300 до 1030 МПа и модулем упругости до 400-600 ГПа.

Следует отметить, что углеродные волокна и ткани служат, как правило, армирующими наполнителями при получении композиционных материалов (углепластиков), из которых изготавливаются различные детали и конструкции, не уступающие по физико-механическим показателям металлическим. В качестве связующих используются чаще всего эпоксидные, а также полиэфирные, фенолоформальдегидные, полиамидные и полипропиленовые смолы (таблица 1.3.4).

Таблица 1.3.4 – Физико-механические характеристики эпоксидного и полиимидного углепластиков [1]

<i>Характеристики</i>	<i>ЭТФ*</i>	<i>СП-6**</i>
Прочность при изгибе, МПа	730	350
Модуль упругости при изгибе, ГПа	117	60
Плотность, кг/м ³	1380	1220
Содержание волокна, %	63	30

*-эпоксидная матрица;

** - полиимидная матрица.

В последние годы при создании новых композиционных материалов с уникальными характеристиками все большее внимание уделяется исследованию таких перспективных наполнителей, как углеродные нанотрубки [84,85].

Современный рынок углеродных нанонаполнителей предлагает множество разновидностей углеродных нанотрубок и нановолокон, различающихся по структуре, свойствам и областям применения [86]. Принято выделять два основных типа нанотрубок: однослойные и многослойные углеродные нанотрубки. Модельные изображения таких УНТ приведены на рисунке 1.3.1.

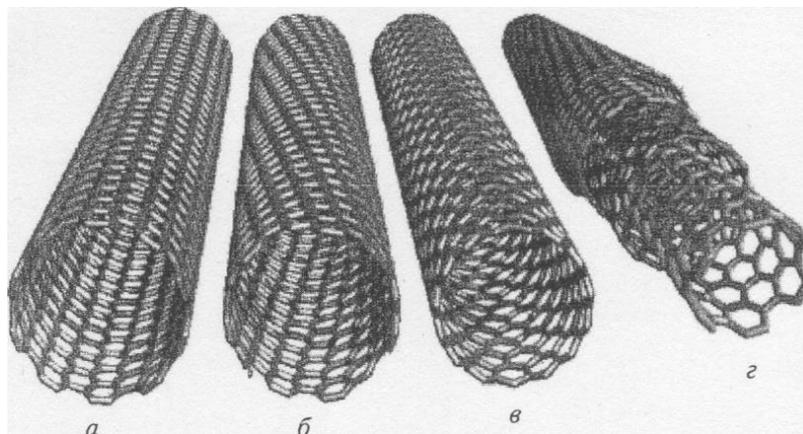


Рисунок 1.3.1 – Модельные изображения углеродных нанотрубок
а-в — однослойные с различной хиральностью; г – многослойная

Углеродные нанотрубки, вследствие определенной структуры, обладают рядом ценных свойств: высокими механической прочностью, тепло- и электропроводностью, химической стойкостью и др.

Известно, что их внутренний объем может быть заполнен различными веществами, благодаря этому нанотрубки могут являться своеобразными наполненными тамплетными материалами или «нанореакторами». Поверхность углеродных нанотрубок и нановолокон может быть легко химически модифицирована (функционализирована) для улучшения их диспергируемости в различных растворителях и увеличения сорбционных свойств.

Сравнительная характеристика основного ассортимента углеродных нанотрубок, представленных на отечественном рынке, приведена в таблице 1.3.5 [87].

Таблица 1.3.5 – Сравнительная характеристика зарубежных и отечественных многослойных углеродных нанотрубок

Характеристика	Зарубежные компании			Российские компании	
	<i>Nanocyl (NC7000)</i>	<i>NanoTech-Labs Inc. (C-Grade MWNTs)</i>	<i>TimesNano (TNST)</i>	ООО «НПП «Центр нанотехнологий» («ДЕАЛТОМ»)	ООО «Нано-ТехЦентр» («Таунит-М»)
Средний внешний диаметр, нм	9,5	15	8	51	11,5
Средняя длина, мкм	1,5	100	20	5	2
Площадь поверхности, м ² /г	250-300	-	350	98	650
Цена за г, \$	6	20	3,8	1-3	2,4

Благодаря своим уникальным свойствам углеродные нанотрубки являются идеальными дисперсными наполнителями для получения легких композиционных материалов, в том числе, на основе полиамида-6.

В частности, модифицированный полиамид получают анионной активированной полимеризацией капролактама в массе в присутствии 0.1—5.0 масс. % многостенных углеродных нанотрубок. Использование монофункционального и полифункциональных активаторов приводит к образованию полиамида соответственно линейного и трехмерного строения.

При использовании УНТ в качестве модификатора полиамидной матрицы при анионной полимеризации происходит изменение микроструктуру полимера; высокая скорость полимеризации мономеров предотвращает агломерацию вводимых нанотрубок, что приводит к снижению водопоглощения, а также увеличению теплофизических, механических и фрикционных свойства синтезируемого поликапроамида.

Возможны различные варианты использования углеродных наполнителей для придания полиамам функциональных свойств:

- модифицированный углеродными нанотрубками полиамид-6 обладает повышенной термической устойчивостью получаемых композитов. Авторами

[88-90] доказана функционализация углеродных нанотрубок, обеспечивающая взаимодействие с полиамидной матрицей на стадии синтеза полимерного композиционного материала при использовании в качестве катализатора полимеризации полиамида натрия и натриевых солей, то есть в условиях анионной полимеризации полиамида-6;

- модифицированные на стадии синтеза фуллеренами полиамиды отличаются пониженным удельным объёмным сопротивлением (таблица 1.3.6). Следует отметить, что их введение в полиамидную матрицу, как правило, осуществляется при анионной полимеризации полимера [91,92];

Таблица 1.3.6 – Изменение удельного сопротивления полиамида-6 от доли введенных в него углеродных модификаторов (в масс. %)

<i>Концентрация фуллеренов (масс. %)</i>	<i>Удельное объемное электрическое сопротивление, ρV (Ом*см)</i>
0,1	$2 \cdot 10^{13}$
0,2	$2 \cdot 10^{12}$
0,5	$5 \cdot 10^{10}$

- использование графена в качестве модификатора полиамидной матрицы [93,94] обеспечивает получение высокотемпературных проводящих композитов с повышенной теплопроводностью;

- полиамид-6, модифицированный на стадии синтеза сажей [95], отличается повышенной электропроводностью, однако происходит заметное снижение физико-механических характеристик синтезируемых материалов, которое связано с необходимостью введения большого количества модифицирующей добавки – до 25 масс. частей.

И все-таки особое место в этом ряду занимает графит – один из самых популярных наполнителей для создания композитов с повышенной тепло- и электропроводностью, способный снижать коэффициент трения синтезируемых полимерных композиционных материалов [96,97]. Полимерные композиты с техническим углеродом могут быть использованы в саморегулирующихся нагревательных элементах, термостатирующих устройствах и самоотключающихся электрических предохранителях [98,99].

Для этих целей используются различные формы графита при введении его в полимерную матрицу – чешуйчатый графит, нанохлопья графита, терморасширенный графит (рисунок 1.3.2).

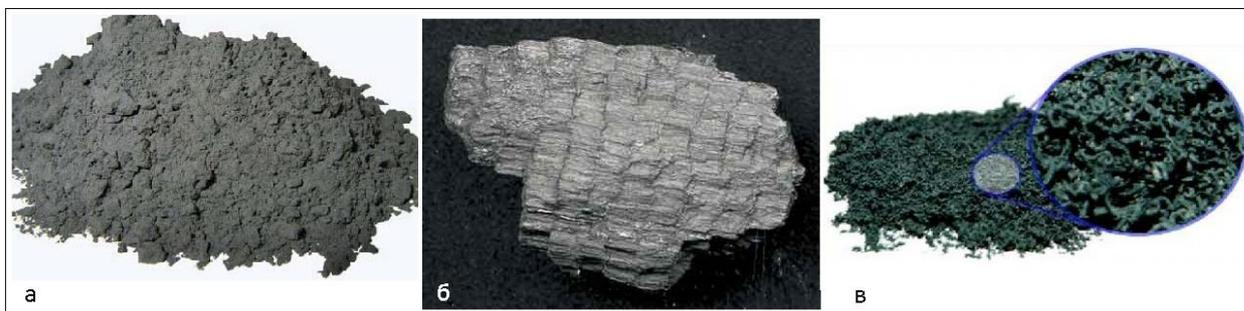


Рисунок 1.3.2 – Изображения различных форм графита: а – нанохлопья графита; б – чешуйчатый графит; в – терморасширенный графит

Для придания полиамиду повышенных антифрикционных свойств известно использование в качестве наполнителя природного графита [100]. Однако его введение в полиамидную матрицу в малых количествах (до 5%) незначительно влияет на трибологические характеристики получаемого материала. Увеличение содержания графита в полимере до 30% способствует проявлению электропроводных свойств у композита, однако снижаются деформационно-прочностные показатели получаемых материалов.

В плане снижения содержания модифицирующей добавки перспективным представляется использование такого материала как окисленный графит, который отличается от дисперсного графита возможностью терморасширения при высоких температурах с увеличением объема и с сохранением функциональных свойств.

На практике используются запатентованные методы получения окисленного или терморасширенного графита [101-105], в том числе методы химического окисления.

Химическое окисление графита может быть проведено в различных средах, например, в смеси азотной и фосфорной кислоты [104], или с использованием в качестве среды окисления только одной из них [106]. Однако наиболее распространенным окислителем является концентрированная серная кислота [104,105], при обработке которой получают бисульфаты графита.

Оксисленный графит обладает уникальными сверхэлектропроводящими, антикоррозионными, теплоизоляционными и огнезащитными свойствами, высокой температурой сублимации, высокой теплотой испарения, наибольшей удельной прочностью при высоких температурах, а также он химически инертен в нейтральной и восстановительной средах. К тому же, окисленный графит в течение всего срока службы обладает низким коэффициентом трения, пластичностью и упругостью.

Все вышеперечисленные методы относятся к химическим способам получения окисленного графита. Однако они обладают существенными недостатками. Во-первых, это большая продолжительность окисления природного графита с небольшим выходом готовой продукции. Во-вторых, большая вредность предлагаемых технических решений из-за использования целого ряда опасных для здоровья человека химических веществ.

В связи с этим, перспективным является применение электрохимического способа получения окисленного графита [107-109], который отличается большим выходом готового материала, отсутствием дополнительных реагентов-окислителей, плавным регулированием условий синтеза, обеспечивает меньшую зольность и более низкое содержание серы в конечных продуктах.

Разработанная авторами [110] конструкция реактора позволяет получить однородный продукт с высокой и регулируемой степенью расширения, значительно повышает производительность и надежность работы аппарата синтеза по сравнению с аналогами.

Полученный электрохимическим окислением терморасширяющийся графит представляет собой пенистую углеродную структуру и отличается от аналогичных углеродных наполнителей способностью терморасширяться, а также низкой насыпной плотностью 1,5-5,0 кг/м³, удельной поверхностью до 500 м²/г, термостойкостью, химической стойкостью, низким коэффициентом трения. К тому же терморасширенный графит дополнительно приобретает

новые свойства - пластичность, упругость и сжимаемость, которые сохраняются во всем периоде эксплуатации.

Сравнительная технико-экономическая оценка современных субмикро- и наноразмерных углеродных наполнителей [111] (таблица 1.3.7) свидетельствует о конкурентных преимуществах окисленного электрохимическим методом графита, как наполнителя-модификатора для полимерных композитов.

Таблица 1.3.7 – Сравнительная оценка углеродсодержащих наполнителей

<i>Материал</i>	<i>Насыпная плотность, кг/м³</i>	<i>Удельная поверхность, м²/г</i>	<i>Экологичность, воздействие на здоровье человека</i>	<i>Стоимость, руб/г</i>	<i>Количество, вводимое в полимер, масс. ч</i>
1	2	3	4	5	6
Окисленный графит	1,5-5,0	500-515	Экологически безопасен, нетоксичен	0,21-0,25	0,5-1,0
Дисперсный графит	80,0-82,5	72-75	Экологически безопасен, нетоксичен	0,05-0,07	5-30
Графен	0,7-0,9	1000-1050	Экологически опасен, токсичен	25000	-
Фуллерены	0,5-0,7	285-290	Экологически безопасен, нетоксичен	480-1100	1-5
Углеродные нанотрубки	0,03-0,05	300-320	Экологически опасен, токсичен	150-250	до 1
Технический углерод (дисперсная сажа)	0,01-0,05	220-300	Экологически опасен, токсичен	0,045-0,075	1-30

Из всех представленных углеродных материалов по соотношению – свойства – цена – вводимое количество выделяется окисленный графит, что делает перспективным его использование для направленного регулирования электропроводимости и трибологических свойств полиамида-6.

Представленный *анализ литературных данных* подтверждает перспективность использования:

– метода полимеризационного совмещения компонентов в технологии полимерматричных композиционных материалов, обеспечивающего повышение технико-экономической эффективности производства;

– полиамида-6, синтезируемого методом катионной полимеризации, для направленного регулирования его функциональных характеристик;

– углеродных наполнителей, введение которых на стадии синтеза полиамида-6 способствует приданию ему повышенных функциональных свойств.

ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ, МЕТОДИКИ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Объекты исследования

Полимерное связующее

Полиамид-6, $-[NH - (CH_2)_5 - CO]n -$, синтезированный в лабораторных условиях методом катионной полимеризации, на основе:

ϵ -Капролактам - $\text{NH}(\text{CH}_2)_5\text{CO}$, ГОСТ 7850-2013, мономер для синтеза полиамида-6.

Таблица 2.1.1 – Основные характеристики ϵ -капролактама

<i>Показатели</i>	<i>Значения показателя</i>
Внешний вид	Кристаллы белого цвета
Молекулярная масса, г/моль	113,16
Температура плавления, °С	68,8
Температура кипения, °С	262,5
Плотность при 70 °С, г/см ³	1,01

Ортофосфорная кислота – H_3PO_4 , ГОСТ 6552-80, катализатор катионной полимеризации ПА-6.

Таблица 2.1.2 – Основные характеристики ортофосфорной кислоты

<i>Показатели</i>	<i>Значение показателя</i>
Внешний вид	Бесцветные кристаллы
Молекулярная масса, г/моль	98
Температура плавления, °С	42,35
Температура кипения, °С	864
Плотность, кг/м ³	1870

Углеродные наполнители

Окисленный (интеркаллированный) графит. Соединение, получаемое внедрением в межслоевое пространство кристаллической решетки графита молекул и ионов кислот, в частности, серной кислоты (электрохимическое окисление) [109].

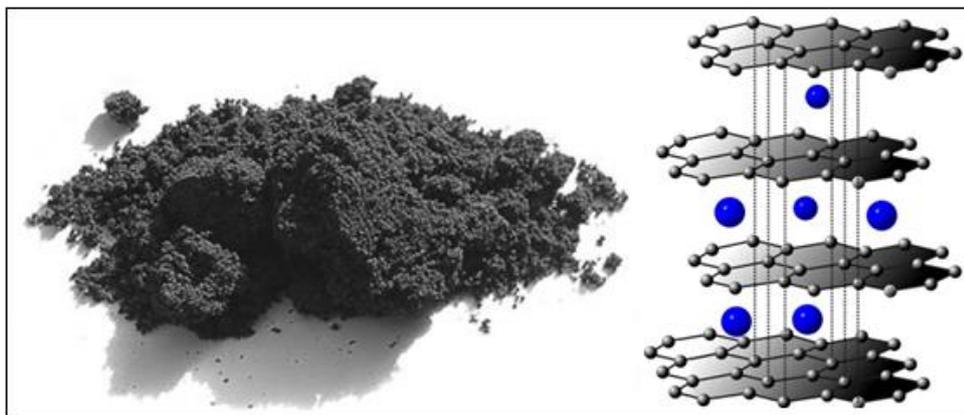


Рисунок 2.1.1 – Идеализированная модель окисленного графита

Таблица 2.1.3 – Основные характеристики окисленного графита

<i>Показатели</i>	<i>Значение показателя</i>
Внешний вид	Темно-серый порошок с металлическим блеском
Плотность, г/см ³	0,21-0,22
Размер частиц, мкм	1,25-4,10
Температура первоначального расширения, °С	150
Удельная емкость, мА×ч/г	120
Значение, рН	6,0

Окисленный терморасширяющийся графит промышленных марок (химическое окисление), ТУ 84-7509103.353-92.

Таблица 2.1.4 – Основные характеристики окисленного графита промышленных марок*

Показатели \ Материал	EG 150	EG 250-80	EG 350-50	EG 350-80
Содержание углерода, %	97,0	95,1	98,8	99,1
Размер частиц**, мкм	15	8	5	8
Насыпная плотность, г/см ³	0,53	0,53	0,53	0,53
Влажность, %	0,70	0,42	0,38	0,73
Температура первоначального расширения, °С	250	200	170	170
Показатель расширения, мл/г	170	280	370	350-380
Значение, рН	6,08	6,00	6,00	6,00

*- данные сертификатов;

** - общее содержание более 84%.

Углеродные нанотрубки марки Таунит-М - наноразмерные, квазиодномерные нитевидные образования поликристаллического графита цилиндрической формы с внутренними каналами [112].

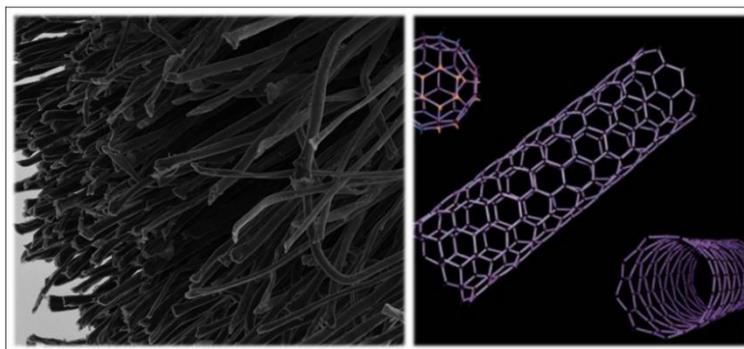


Рисунок 2.1.2 – Идеализированная модель УНТ

Таблица 2.1.5 – Основные характеристики углеродных нанотрубок Таунит-М.

<i>Показатели</i>	<i>Значение показателя</i>
Внешний диаметр, нм	8-15
Внутренний диаметр, нм	4-8
Длина, мкм	≥ 2
Общее количество примесей, %: начальное (после очистки)	≤ 5 (≤ 1)
Насыпная плотность, г/см ³	0,03-0,05
Удельная поверхность, м ² г ⁻¹	$\geq 300-320$
Термическая устойчивость на воздухе, °С	≤ 600

Технический углерод марки Printex XE 2-B – ГОСТ ISO 8511-2013.

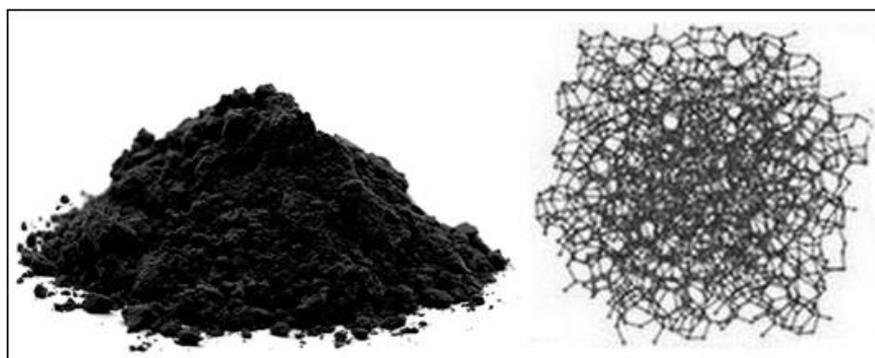


Рисунок 2.1.3 – Идеализированная модель Printex XE 2-B

Таблица 2.1.6 – Основные характеристики Printex XE 2-B

<i>Показатели</i>	<i>Значение показателя</i>
Удельная условная поверхность, м ² /г	900-1200
Насыпная плотность, г/см ³	0,10-0,14
Содержание золы, %	$\leq 1,0$
Содержание серы, %	$\leq 0,4$
Значение, pH	7,8

2.2. Методики и методы исследования

2.2.1. Методика перекристаллизации ϵ –капролактама.

Процесс перекристаллизации ϵ –капролактама проведен путем его плавления в круглодонной колбе, которая устанавливается на водяную баню, с последующим нагревом до температуры 70-80 °С. Процесс ведется до полного расплавления ϵ –капролактама. Затем содержимое колбы выливают в фарфоровую чашку. По мере остывания ϵ –капролактама кристаллизуется. Когда он полностью перейдет в кристаллическое состояние его измельчают и помещают в непрозрачную бутылку с плотно притертой крышкой для исключения взаимодействия с атмосферной влагой.

2.2.2. Методика синтеза полимеризационнонаполненного ПА-6 на основе углеродного наполнителя [113,114].

Синтез ПА-6, модифицированного окисленным графитом, проводят в лабораторном реакторе полимеризации (рисунок 2.2.1).

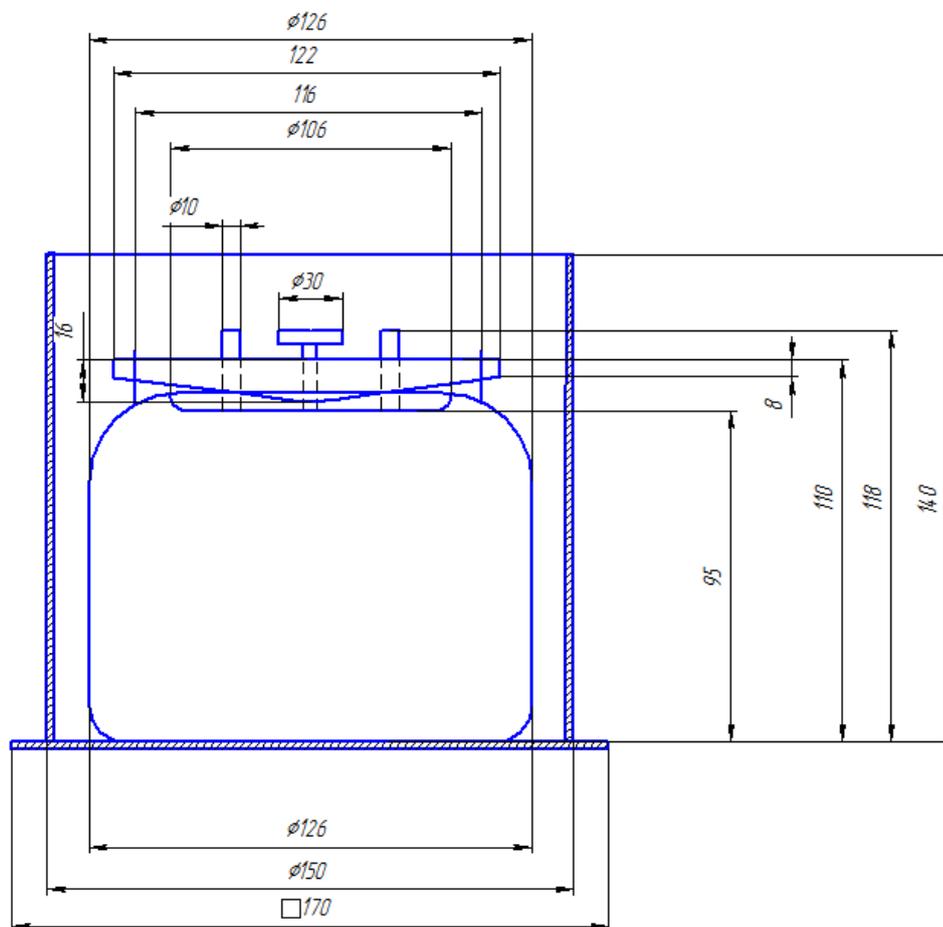


Рисунок 2.2.1 – Принципиальная схема лабораторного реактора

Реактор представляет собой металлическую емкость с двумя штуцерами, которая при помощи болта и стягивающей пластины, вставляющейся в ушки, приваренные к емкости, герметизируется. Затем реактор помещается в дополнительную емкость, заполненную кварцевым песком. После чего включается обогрев регулируемый термопарой.

Принцип работы лабораторного реактора заключается в следующем: в основную емкость помещают все необходимые компоненты реакционной смеси (капролактамы, фосфорную кислоту, модификатор). Затем крышка реактора плотно закрывается, он помещается во вспомогательную емкость, проводится прокачка азотом, затем реактор нагревают до 255°C и выдерживают в течение 4 часов. После чего реактор охлаждают и извлекают из него твердый модифицированный полиамид-6, который измельчают до определенных размеров.

Измельченный полиамид высушивают в сушильном шкафу при температуре 60°C в течение 4 часов. Высушенный полимер загружают в литьевую машину для формования образцов.

2.2.3. Методика определения температуры плавления [115].

Температуру плавления кристаллического вещества определяют в специально подготовленном капилляре, запаянном с одного конца. Характеристики капилляра следующие: длина – 50 мм, диаметр отверстия 0,8 - 1 мм, длина 40 - 50 мм.

Исследуемый полимер растирают до дисперсного порошкообразного состояния. Капилляр через открытый конец заполняют исследуемым порошком, уплотняя его по всей высоте капилляра (2-3мм). Температуру плавления исследуемого материала определяют в блоке, схематично показанном на рисунке 2.2.2. Порядок проведения испытания следующий: в цилиндрический канал 1 помещают термометр 2 и капилляр с уплотненным в нем веществом 3. Затем блок нагревают, регулируя скорость подъема температуры: в начале определения температуру увеличивают быстро, затем при достижении показателя температуры на 20°C ниже чем предполагаемая

температура плавления исследуемого вещества, скорость нагрева выставляют равной 5 °С в минуту. Визуальное наблюдение за процессом расплавления изучаемого вещества происходит через смотровое отверстие. При наблюдении фиксируют температуры начала и окончания плавления изучаемого вещества, и рассчитывают среднеарифметическое значение.

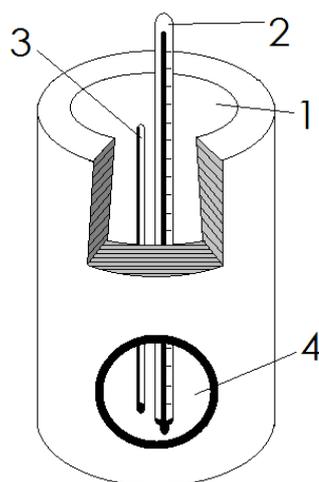


Рисунок 2.2.2 – Прибор для определения температуры плавления

2.2.4. Стандартные методики испытаний

Технологические и физико-химические свойства ПА-6, модифицированного углеродными наполнителями, определяли в соответствии со стандартными методиками:

Определение молекулярной массы полимера	ГОСТ 18249-72
Определение содержания низкомолекулярных соединений	ГОСТ 30351-2001
Определение показателя текучести расплава	ГОСТ 11645-73
Определение плотности	ГОСТ 15139-69
Определение теплостойкости по Вика	ГОСТ 15088-2014
Определение водопоглощения	ГОСТ 4650-2014

Физико-механические характеристики модифицированного ПА-6 определяли в соответствии со стандартными методиками:

Определение твёрдости по Бринеллю	ГОСТ 4670-2015
Определение ударной вязкости	ГОСТ 4647-2015
Определение изгибающего напряжения	ГОСТ 4648 – 2014

Определение предела прочности при растяжении ГОСТ 18299-72

Определение разрушающего напряжения при сжатии ГОСТ 4651-2014

Функциональные свойства угленаполненного ПА-6 определяли в соответствии со стандартными методиками:

Определение коэффициента трения ГОСТ 11629-2017

Определение коэффициента теплопроводности (прибор ИТП-МГ4 «100») ГОСТ 7076-99

Оценка достоверности результатов измерений проводилась в соответствии с ГОСТ 14359-69.

2.2.5. Метод трибологических испытаний «ping on disk» [116,117].

Принцип заключается во вдавливании металлического цилиндра в образец при постоянном вращении и определении потери массы испытываемого материала.

Схема трибологического испытания «ping on disk» приведена на рисунке 2.2.3.

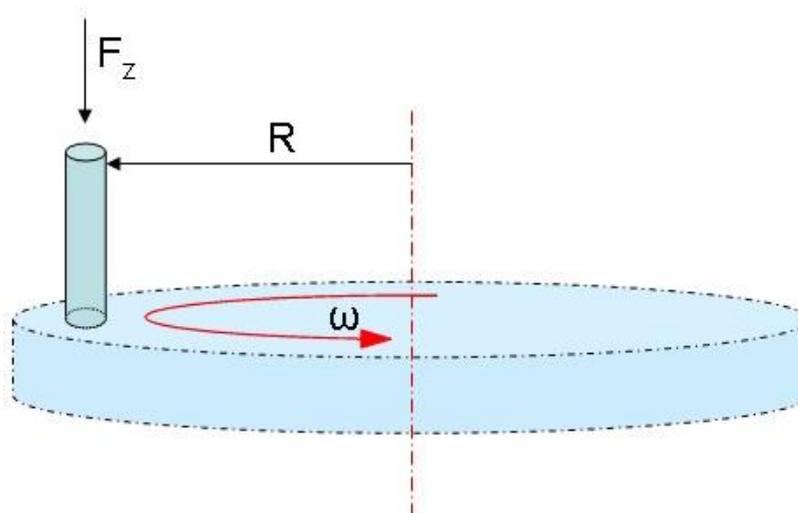


Рисунок 2.2.3 – Схема трибологического испытания «ping on disk»

F_z – нагрузка на палец (ping), Н; R – радиус на который отведен палец от оси вращения диска, мм; ω – угловая скорость вращения диска, об/мин

Условия, применяемые при трибологическом испытании «ping on disk»: нагрузка $F_z = 20$ Н, $R = 10$ мм, скорость вращения - 286,5 об/мин, продолжительность - 2 часа.

2.2.6. Методика определения удельной электропроводимости и объемного электрического сопротивления [118].

Для определения удельной электропроводимости использован импедансметр NovoControl Alpha AN (Novocontrol Technologies, Германия) (рисунок 2.2.4).

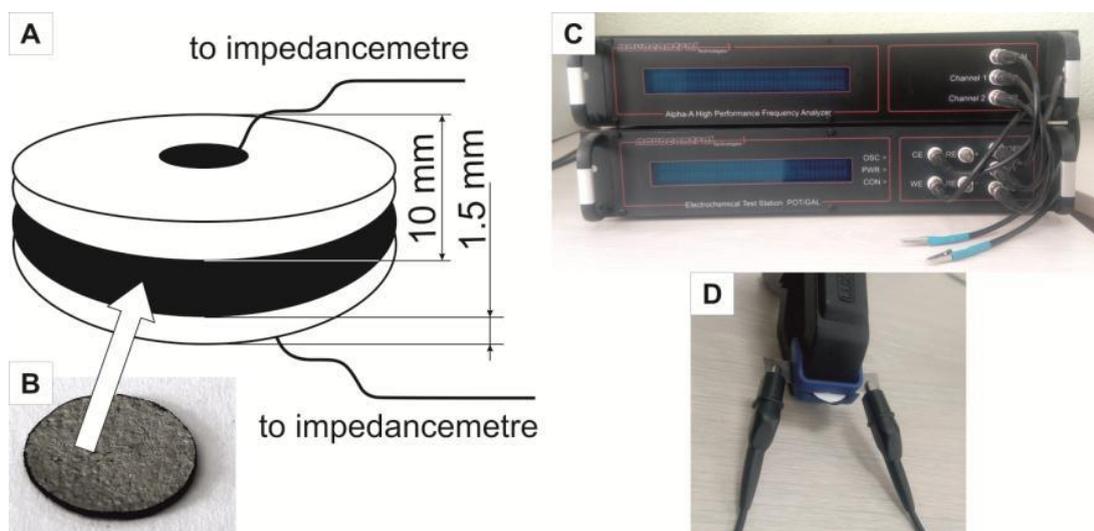


Рисунок 2.2.4 – Высокочастотный импедансметр NovoControl Alpha AN. А, В - фото и схема таблеток для измерения; С, Д – импедансметр и планшетные подключения

Измерения проводят в диапазоне частот от 0,01 Гц до 1 МГц с амплитудой напряжения до 100 мВ. Образцы для измерений изготавливают в виде таблеток 1.5 ± 0.1 мм и с диаметром 10 ± 0.5 мм. На верхнюю и нижнюю плоскости таблетки наносят покрытие из серебросодержащего клея

Используя значения действительной и мнимой частей импеданса (Z' и Z''), рассчитывают комплексную проводимость (σ) по формуле:

$$\sigma^* = \frac{l}{S} Z^{*-1}$$

где l -толщина образца, S -площадь контакта.

2.2.7. Метод оптической микроскопии [119].

Метод оптической микроскопии использован для изучения макроскопической структуры материала, полученного в различных технологических условиях или с применением различных модифицирующих добавок.

Для исследования полимерных композиционных материалов на основе полиамида-6 и углеродных наполнителей использован микроскоп AxioImager A2m при стократном увеличении в отраженном и проходящем свете. Испытания проведены при дневном свете.

Метод оптической микроскопии не требует специального препарирования исследуемых объектов. Для исследования использованы образцы цилиндрической формы диаметром 15 ± 2 мм с одной плоской гранью и сколом на другой грани. Скол не зачищают и не подвергают никакой механической обработке.

2.2.8. Метод сканирующей электронной микроскопии [120].

Для исследования микроструктуры полимера и характера переходных слоев на границе матрица-наполнитель использована сканирующая электронная микроскопия.

Микрофотографии получают с помощью прибора Aspex Explorer (США). Используют образцы цилиндрической формы диаметром 10 ± 1 мм с одной плоской гранью и сколом на другой грани, а также образцы прямоугольного сечения со сторонами 10×15 мм с одной плоской гранью и сколом на другой грани. Скол не зачищают и не подвергают никакой механической обработке.

Образцы были исследованы с увеличением 1000, 5000, 10000, 50000 крат.

2.2.9. Метод атомно-силовой микроскопии [121].

Для исследования уровня шероховатости поверхности модифицированных полимеров, а также для построения ее объемной 3D-модели использована атомно-силовая микроскопия.

Исследования проведены с применением зондовой нанолaborатории NTEGRA Spectra в полуконтактном режиме с контелевером NSG-01 из кремния с золотым напылением с радиусом ошупывания 10 нм. Метод атомно-силовой микроскопии не требует специального препарирования образцов. Используют образцы прямоугольного сечения со сторонами 10×15мм с одной плоской гранью и сколом на другой грани. Скол не зачищают и не подвергают никакой механической обработке.

Обработка полученных экспериментальных данных проведена с помощью модульной программы для визуализации и анализа результатов зондовой микроскопии – Gwyddion.

2.2.10. Методика инфракрасной спектроскопии [122-125].

Изучение инфракрасных спектров исследуемых полимеров проведено с помощью ИК-Фурье спектрометра марки IRTracer-100 (Shimadzu, Япония).

Исследуемые образцы модифицированного полиамида-6 измельчали до порошкообразного состояния. Затем методом прямого прессования при давлении в 5 МПа получали таблетки толщиной $1\pm 0,1$ мм, состоящие из 2 мг исследуемого полимера и 200 мг оптически прозрачного бромистого калия.

Исследования полученных образцов на спектрометре проведены в области длин волн 400-4500 см^{-1} .

2.2.11. Методика термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии [126-128].

Методы термогравиметрического анализа (ТГА) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) использованы для изучения зависимостей изменения массы исследуемого материала и выделяющейся теплоты при его нагревании от температуры.

Испытания проведены на анализаторе SF1 METTLER TOLEDO (Швейцария) - системе термического анализа. Эта система состоит из нескольких исследовательских модулей: термоанализатора, дифференциально сканирующего спектрометра и высокоточного регистрирующего оборудования,

которое позволяет проводить определение температур с наименьшей погрешностью – не более 1 %.

Условия проведения ТГА и ДСК: масса навески – 6 мг; интервал нагрева - от 25 до 900 °С; скорость нагрева постоянная – 10 °С/мин; среда – воздух. Метод нагрева динамический.

Полученные данные термохимических испытаний обрабатывают согласно ГОСТ 29127-91 и с помощью программного обеспечения STAR^e System.

ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ МОДИФИКАЦИИ ПОЛИАМИДА-6 ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ ОКИСЛЕННЫМ ГРАФИТОМ НА СТАДИИ СИНТЕЗА ПОЛИМЕРА [129-131]

3.1. Выбор параметров синтеза полиамида-6, модифицированного электрохимически окисленным графитом, и изучение состава и свойств синтезированного полимера

В соответствии с поставленными задачами изучена возможность получения полиамида-6, модифицированного электрохимически окисленным графитом на стадии синтеза полимера методом катионной полимеризации.

На основании ранее проведенных исследований выбраны такие параметры синтеза модифицированного полиамида-6 как температура полимеризации капролактама – $250 \pm 5^\circ\text{C}$ и соотношение мономер : катализатор / 99:1.

В то же время модификация полиамида-6 введением окисленного графита на стадии его синтеза потребовала оптимизации состава реакционной смеси (количества вводимого модификатора) и продолжительности синтеза с использованием математических методов планирования эксперимента (приложение А), который позволил определить их оптимальные значения, соответствующие для продолжительности, как превалирующего фактора, 4 часа при содержании вводимого окисленного графита, равном 1 %.

Дополнительным подтверждением целесообразности введения в полимеризующую систему на стадии синтеза полиамида-6 1,0 % окисленного графита являются данные по влиянию содержания модификатора на технологические и физико-химические свойства модифицированного полимера (таблица 3.1.1).

Таблица 3.1.1 – Технологические и физико-химические свойства модифицированного полиамида-6

<i>Показатель</i> <i>Материал</i>	<i>Температура плавления, °С</i>	<i>ПТР, г/10 мин</i>	<i>Плотность, кг/м³</i>	<i>Теплостойкость по Вика, °С</i>	<i>Водопоглоще- ние, %</i>
ПА-6	221	22	1073	178	2,15
ПА-6+0,1 % ОГ	204	20	1046	166	1,60
ПА-6+0,5 % ОГ	219	17	1102	182	0,99
ПА-6+1,0 % ОГ	219	17	1073	174	1,80
ПА-6+1,5 % ОГ	208	17	1061	172	1,60

Из приведенных данных следует, что введение в полиамид-6 окисленного графита на стадии синтеза полимера в количестве 0,1 и 1,5 % приводит к снижению технологических показателей получаемых полимеров. Так, изменяется устойчивость к действию повышенных температур: температура плавления снижается на 13-17 °С, изменение теплостойкости по Вика составляет 6-12 °С, хотя сохраняется необходимый уровень водопоглощения синтезируемых образцов.

При содержании окисленного графита в системе в количестве 0,5-1 % температура плавления и теплостойкость полученных композитов достигает наибольших значений, близких к значениям этих показателей у немодифицированного полиамида-6. Кроме того, содержащие 0,5-1 % ОГ полимеры отличаются более низкими значениями водопоглощения, что свидетельствует о монолитности получаемого материала.

При этом наблюдается некоторое снижение показателя текучести расплава по сравнению с синтезированным в лабораторных условиях ПА-6 (с 22 до 17 г/10 мин). Следует отметить что изменение ПТР не носит принципиального характера, так как сохраняется метод переработки модифицированного полиамида-6 (литье под давлением).

Наряду с этим, можно отметить, что плотность графитомодифицированных полимеров, содержащих 0,5-1 % модификатора, практически не изменяется.

Изучение влияния продолжительности полимеризации капролактама на такие характеристики модифицированного электрохимически окисленным графитом полимера, как константа Хаггинса, молекулярная масса и содержание низкомолекулярных соединений (таблица 3.1.2), подтверждает, что времени синтеза 2 часа оказывается недостаточно для образования полимерных цепей с высокой степенью полимеризации

Таблица 3.1.2 – Зависимость свойств модифицированного электрохимически окисленным графитом полиамида-6* от продолжительности синтеза

Свойства	Продолжительность полимеризации (в часах)				
	Модифицированного полимера				Стандартного полимера
	2	3	4	5	3
Молекулярная масса	5100	11300	15500	8200	8900
Константа Хаггинса	0,30	0,22	0,17	0,28	0,22
Содержание низкомолекулярных соединений, %	3,4	1,0	1,2	6,9	2,6

* - содержание электрохимически ОГ – 1 % от массы капролактама.

Увеличение продолжительности процесса до 5 часов приводит к снижению молекулярной массы модифицированного полиамида-6 и значительному повышению содержания низкомолекулярных соединений (до 6,9%), что, возможно, связано с частичной термодеструкцией полимера в условиях синтеза.

Оптимальной является продолжительность синтеза 4 часа, так как при этом времени синтезируемый полиамид-6 характеризуется более высокой молекулярной массой, формируется макромолекула линейной формы, о чем свидетельствуют значения константы Хаггинса, и образуется минимальное содержание низкомолекулярных соединений.

Комплексная оценка деформационно-прочностных свойств синтезированного в присутствии электрохимически окисленного графита полиамида-6 (таблица 3.1.3) свидетельствует об однозначной тенденции к повышению твердости по Бринеллю, характерной для модифицированного полимера.

Таблица 3.1.3 – Деформационно-прочностные свойства
модифицированного полиамида-6

Показатель Материал	Разрушающее напряжение, МПа, при			Ударная вязкость, кДж/м ²	Твердость по Бринеллю, МПа
	растяжении	сжатии	изгибе		
ПА-6	44	100	70	19	100
ПА-6+0,1 % ОГ	32	67	53	17	101
ПА-6+0,5 % ОГ	30	37	44	17	108
ПА-6+1,0 % ОГ	28	68	48	15	115
ПА-6+1,5 % ОГ	22	31	43	9	110

При этом следует отметить, что синтезированный полиамид-6 отличается меньшими значениями разрушающего напряжения при различных видах деформаций. Это снижение максимально при содержании модификатора в полимере более 1 %. Введение 0,1 % электрохимически окисленного графита, вероятно, не обеспечит требуемого изменения функциональных свойств модифицированного полимера. Таким образом, комплексная оценка деформационно-прочностных свойств модифицированного полиамида-6 подтверждает целесообразность введения на стадии синтеза полимера 0,5-1,0 % электрохимически окисленного графита.

Для предлагаемого состава модифицированного полиамида-6 проведена оценка процесса терморасширения исследуемого модификатора в условиях синтеза полиамида-6 с использованием оптической микроскопии (рисунок 3.1.1), которая позволила рассчитать геометрические размеры частиц электрохимически окисленного графита в полимерной матрице после терморасширения (таблица 3.1.4).

Таблица 3.1.4 – Геометрические размеры окисленного графита в полиамидной матрице

Параметр	Исходный эл.хим.ОГ	ПА-6+0,5% эл.хим. ОГ	ПА-6+1% эл.хим. ОГ
Ширина	1,25	50	12
Высота	4,10	60	16

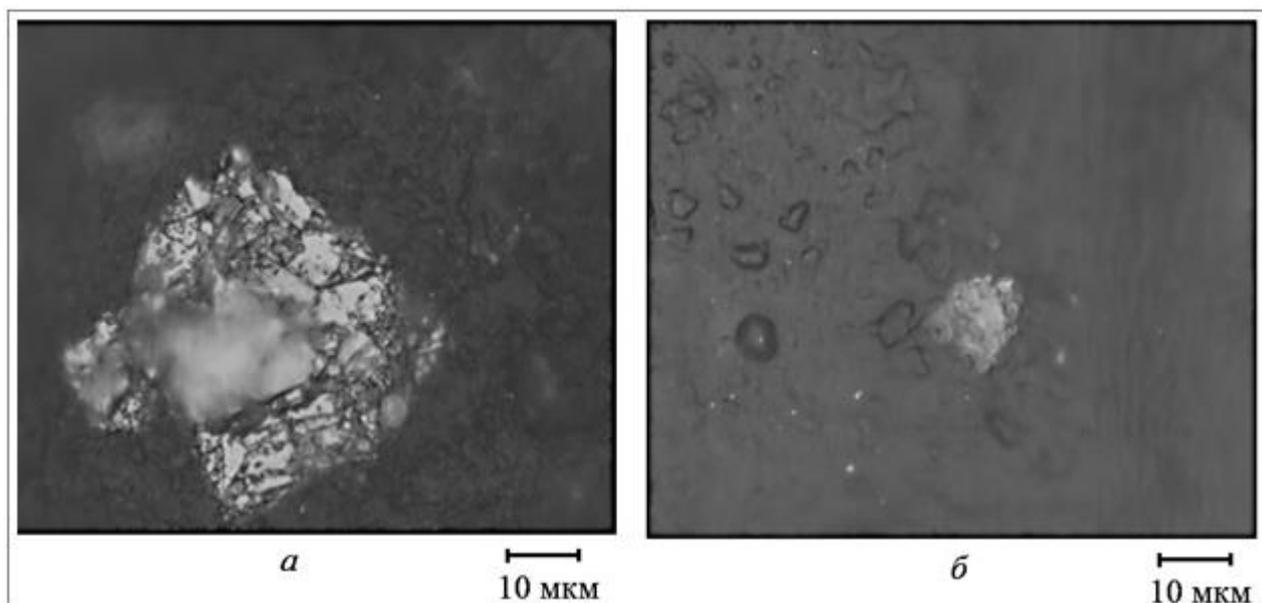


Рисунок 3.1.1 – Данные оптической микроскопии: а) – полиамид-6 + 0,5 % электрохимически окисленного графита; б) – полиамид-6 + 1 % электрохимически окисленного графита

Из полученных данных (таблица 3.1.4) видно, что в условиях полимеризации капролактама реализуется эффект терморасширения окисленного графита, что приводит к увеличению геометрических размеров данного модификатора при его однопроцентном содержании в 4-10 раз и в 15-40 раз при содержании 0,5 %, т.е. при меньшем содержании модификатора в реакционной смеси возможность для его терморасширения увеличивается. При этом, следует отметить, что в результате терморасширения модификатора, независимо от его содержания в полиамидной матрице, очевидно, формируется квазинепрерывная углеродная фаза, что влияет на химический состав модифицированного полимера и его функциональные свойства.

В связи с этим проведена идентификация химического состава полиамида-6, содержащего 0,5-1 % окисленного графита, методом инфракрасной спектроскопии (рисунок 3.1.2).

Анализ полученных данных показал полную идентичность составов образцов модифицированного и немодифицированного полиамида-6, синтезированных в лабораторных условиях.

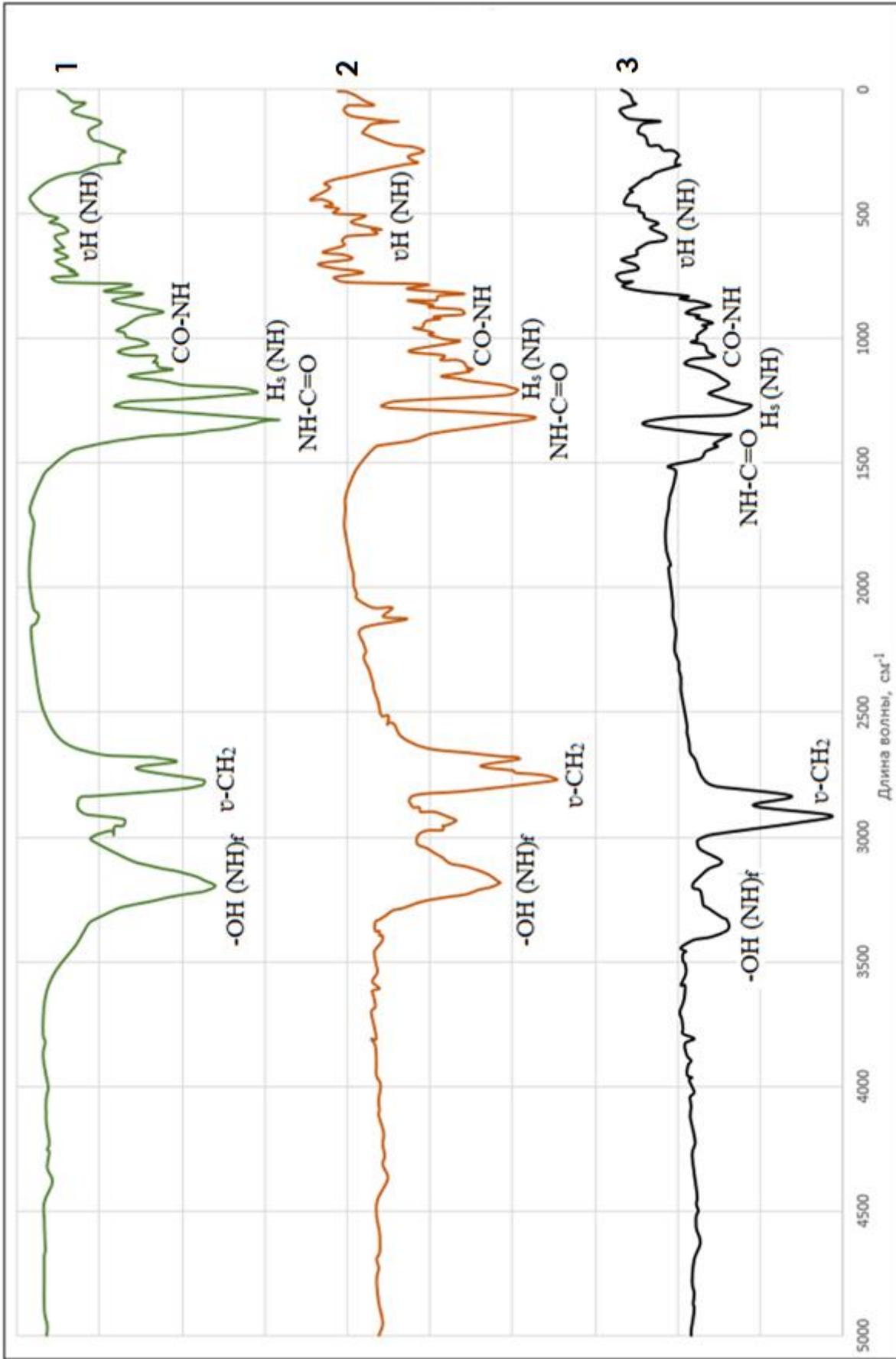


Рис.3.1.2 – Данные ИКС: 1 – полиамид-6; 2 – полиамид-6 + 0,5% электрохимически окисленного графита; 3 – полиамид-6 + 1,0% электрохимически окисленного графита

В частности, как для немодифицированного полиамида-6 (кривая 1), так и для полимера, содержащего 0,5 % (кривая 2) и 1,0 % (кривая 3) электрохимически окисленного графита, характерно наличие группы $-\text{CH}_2-$, входящей в элементарное звено полимера, частота колебаний которой составляет 2935 см^{-1} , а также транс-амидных групп в области: 1643 см^{-1} и 1539 см^{-1} , соответствующих валентным колебаниям группы $\text{C}=\text{O}$, как составной части связи $-\text{CO}-\text{NH}-$ (1643 см^{-1}) и α -модификации полимера ($1539-1540 \text{ см}^{-1}$), что дополнительно подтверждается присутствием пиков $-\text{CONH}-$ и $-\text{NH}-$ в диапазоне частот 710 см^{-1} . Интенсивная полоса поглощения при частоте 3302 см^{-1} свидетельствует о наличии группы NH , которая связана с другими фрагментами макромолекулы лишь физическими водородными связями. Полоса с частотой 3078 см^{-1} указывает на присутствие валентной группы NH , связанной химическим взаимодействием с группой CO .

Анализ ИК-спектров полиамида-6, модифицированного окисленным графитом, свидетельствует о его полном соответствии немодифицированному полимеру, синтезированному в аналогичных условиях. Однако введение окисленного графита влияет на характер фазовых превращений при синтезе модифицированных полиамидов, что подтверждают данные ДСК.

Из приведенных кривых (рисунок 3.1.3, кривые 1-3) следует, что температуре плавления полимеров соответствуют небольшие эндотермические пики в области $220 \text{ }^\circ\text{C}$: для полиамида-6 - $221,8 \text{ }^\circ\text{C}$; для полиамида-6, модифицированного окисленным графитом в количестве 0,5 % - $219,1 \text{ }^\circ\text{C}$; для графитомодифицированного полиамида-6, содержащего 1 % модифицирующей добавки - $218,9 \text{ }^\circ\text{C}$.

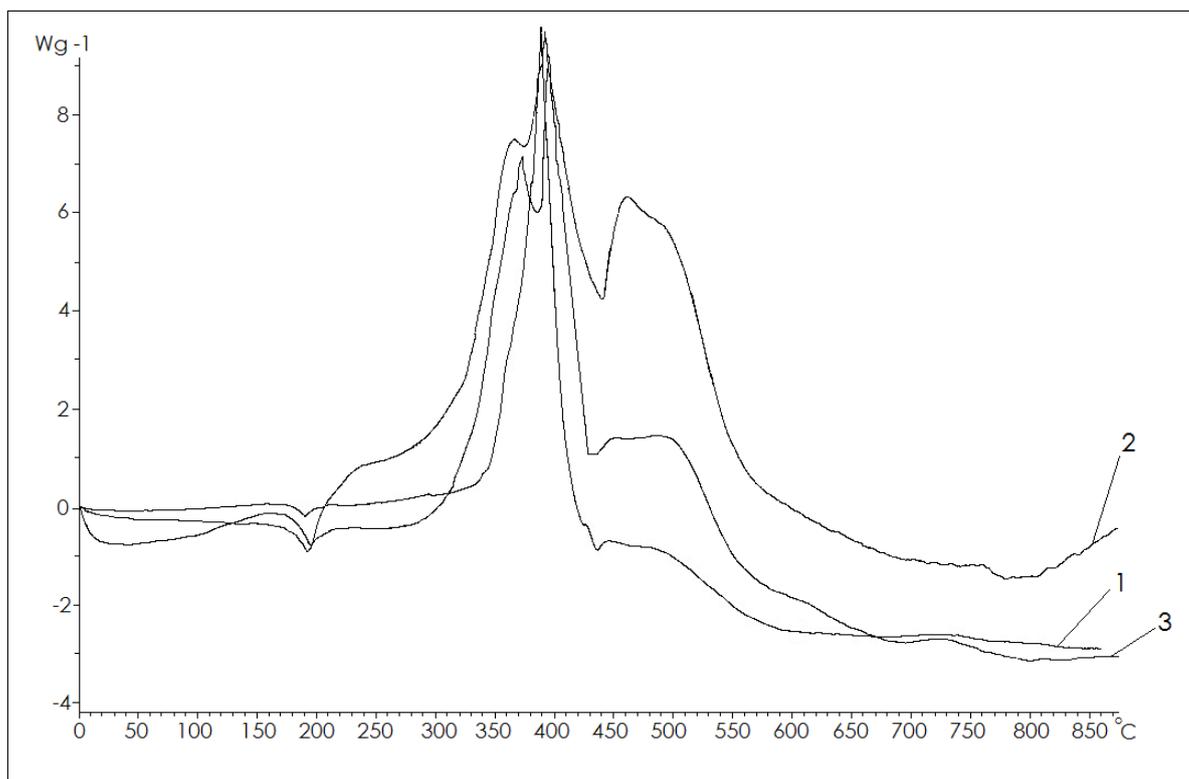


Рисунок 3.1.3 – Кривые ДСК: 1-полиамид-6; 2-полиамид-6+0,5% эл.хим. ОГ; 3-полиамид-6+1% эл.хим. ОГ

Присутствие этих пиков, не сопровождающихся изменением массы исследуемых полимеров, что показано на кривых ТГА (рисунок 3.1.4), соответствует фазовому переходу 1-го рода, то есть плавлению полиамида.

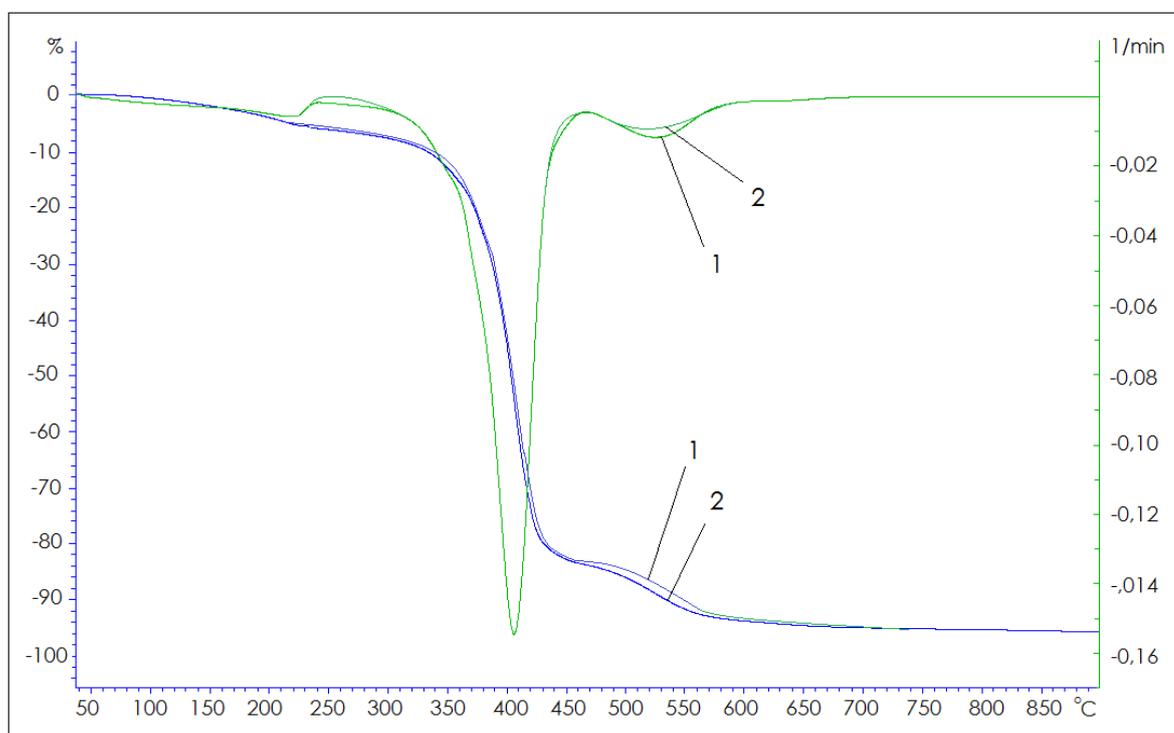


Рисунок 3.1.4 – Данные ТГА: 1 - полиамид-6+0,5% эл.хим. ОГ; 2 - полиамид-6+1% эл.хим. ОГ

Второй пик на кривых ДСК полиамида-6 в области температур 270-470 °С соответствует процессу термоокислительной деструкции полимера, протекающему с высокой скоростью потерь массы (рисунок 3.1.4) и с выделением меньшего количества тепла (таблица 3.1.5), которое достигает у модифицированных полиамидов, содержащих 0,5 и 1,0 % окисленного графита, 660,8 и 317,6 Дж/г соответственно.

Таблица 3.1.5 – Данные дифференциально-сканирующей калориметрии

Исследуемый состав композиции	1 пик		2 пик		$\Sigma \Delta H$, Дж/г
	$T_n - T_k / T_{max}$, °C	ΔH , Дж/г	$T_n - T_k / T_{max}$, °C	ΔH , Дж/г	
ПА-6	263 – 647 / 444	958,7	-	-	958,7
ПА-6 + 0,5 % ОГ	303 – 468 / 424	1096,7	468 – 618 / 524	660,8	1757,5
ПА-6 + 1,0 % ОГ	281 – 461 / 426	2504,6	461 – 602 / 511	317,6	2821,2

Как видно из обобщенных данных ТГА (таблица 3.1.6), поведение полимеров, модифицированных электрохимически окисленным графитом, практически идентично, однако, по сравнению с немодифицированным полимером они отличаются более широкой областью деструкции, а также большей величиной энергии активации этого процесса, что свидетельствует о большей термостабильности модифицированных полиамидов-6.

Таблица 3.1.6 – Обобщенные данные термогравиметрического анализа

Исследуемый состав композиции	Основные стадии деструкции		Потери массы, % при температурах:					E_a , кДж/моль
	$T_n - T_k / T_{max}$, °C	$m_n - m_k / m_{max}$, мг	100	200	300	400	500	
ПА-6*	360 – 420 / 400	-	-	-	-	-	-	86,5
ПА-6 + 0,5 % ОГ	342 – 440 / 406	1,12 – 7,58 / 5,12	0,41	3,97	8,26	45,83	87,06	112,2
ПА-6 + 1,0 % ОГ	340 – 440 / 409	1,10 – 7,25 / 5,41	0,57	4,65	8,40	44,72	86,78	114,0

*- литературные данные.

Таким образом, полиамид-6, модифицированный на стадии синтеза электрохимически окисленным графитом, полученный при оптимальных

параметрах, характеризуется лучшим комплексом технологических и деформационно-прочностных свойств при содержании модификатора 0,5-1,0 %.

Изучение поведения исследуемой модифицирующей добавки в условиях синтеза полимера и ее влияния на состав и формирование полиамидной матрицы свидетельствует о том, что электрохимически окисленный графит относится к активным модификаторам, позволяющим направленно изменять свойства полиамида-6.

3.2. Оценка структурных особенностей и функциональных свойств модифицированного на стадии синтеза электрохимически окисленным графитом полиамида-6.

На следующем этапе работы исследовали влияние введенного на стадии синтеза полимера электрохимически окисленного графита на структуру модифицированной полиамидной матрицы с помощью сканирующей электронной микроскопии (рисунок 3.2.1).

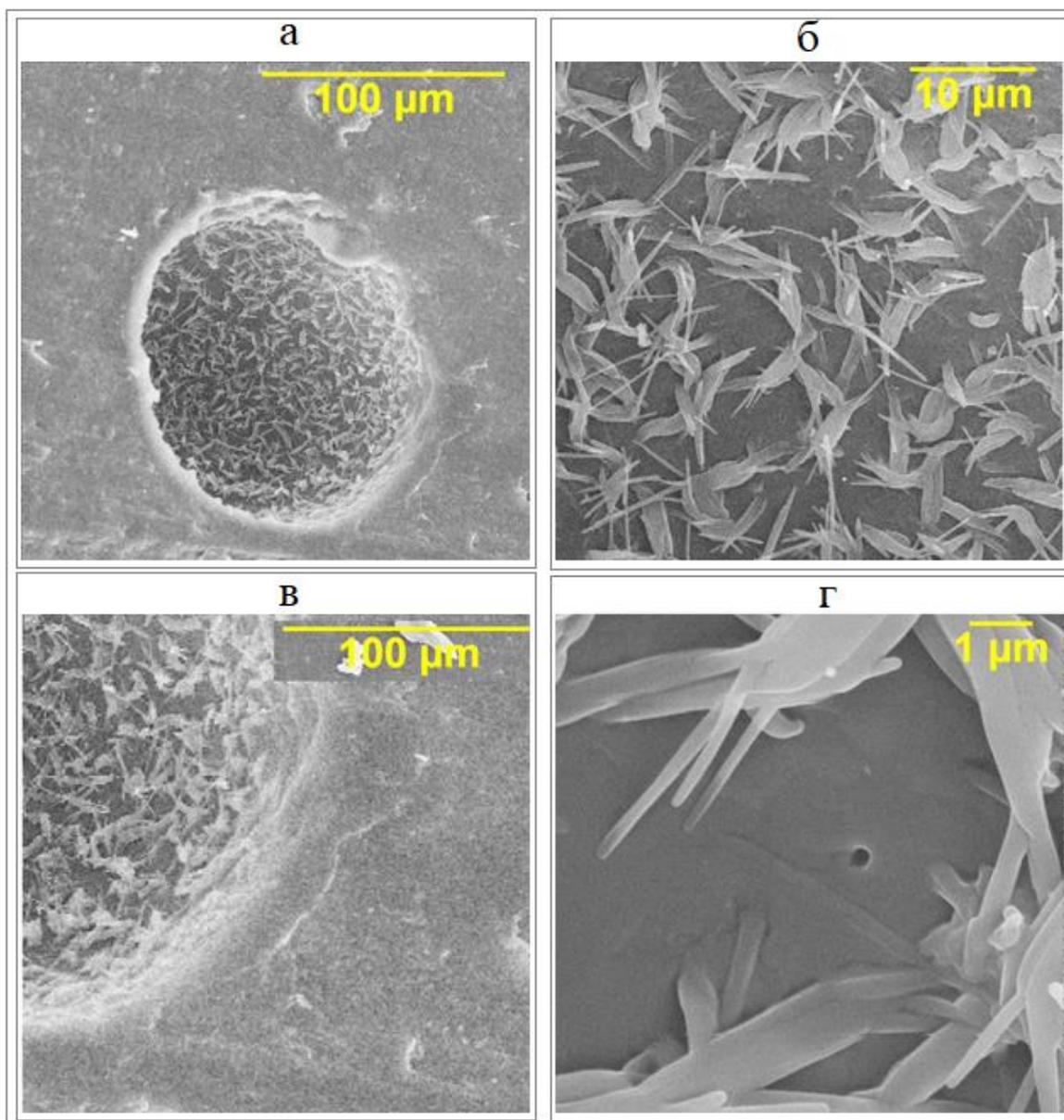


Рисунок 3.2.1 – Данные электронной микроскопии: полиамид-6, модифицированный 1 % электрохимически окисленного графита

Как видно из полученных микрофотографий (рисунок 3.2.1) модифицированный полиамид содержит частицы терморасширенного графита, встроенные в полимерную матрицу, для которых характерна дискообразная форма (рисунок 3.2.1 а). Следует отметить, что характер и зона контакта между модификатором и полимером для полиамида-6, модифицированного электрохимически окисленным графитом, отличается наличием на его поверхности изотропно расположенных полимерных лепестковых образований (рисунок 3.2.1 б), формирующих общий адгезионный слой между полиамидной и углеродной фазой (рисунок 3.2.1 в), что подтверждается и изменением морфологии поверхностных слоев получаемого материала (рисунок 3.2.2).

Из данных АСМ следует, что вместо «низкохолмистой» поверхности характерной для немодифицированного полимера (рисунок 3.2.2 а) с высотой микрорельефа 1,1-2,0 мкм и полиамида-6, модифицированного 0,5 % окисленного графита (рисунок 3.2.2 б), у которого высота рельефа составляет 1,2-2,2 мкм, у полиамида-6, содержащего 1 % модифицирующей добавки (рисунок 3.2.2 в), формируется поверхностный слой, отличающийся «кратеросодержащей» поверхностью с высотой рельефа 5,8 мкм, а также значительными углублениями, достигающими 7,8 мкм, образующимися в результате присутствия частиц электрохимически окисленного графита. Кроме того, на отдельных участках на поверхности полиамидной матрицы визуализируются крупные кратеры размером до 30-40 мкм, что может быть следствием удаления из этих пор более крупных частиц окисленного графита при подготовке образцов модифицированного полимера к исследованию.

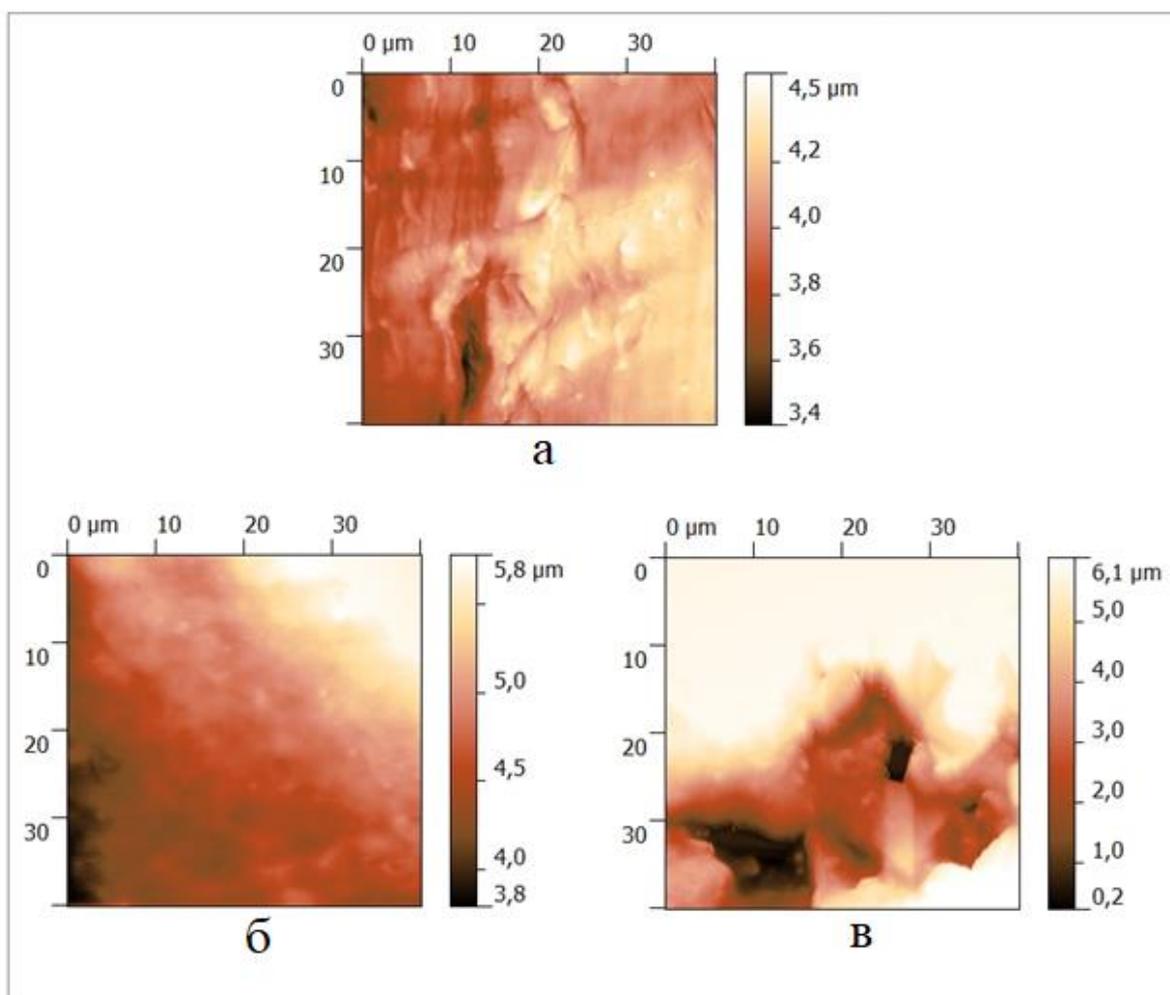


Рисунок 3.2.2 – Микрофотографии поверхности полимеров, полученные методом АСМ: а – полиамид-6; б – полиамид-6+ 0,5 % эл.хим. ОГ; в – полиамид-6 + 1 % эл.хим. ОГ

Для получения наглядной картины, характеризующей рельефные изменения поверхностных слоев модифицированного ПА-6, использовали 3D-изображения исследуемых образцов (рисунок 3.2.3), которые убедительно дополняют представленные микрофотографии (рисунок 3.2.2). Согласно 3D изображениям и кривым, отражающим текстуру поверхности (рисунок 3.2.4), высота микрорельефа модифицированного 0,5 % электрохимически окисленным графитом полимера повышается в среднем на 15-20 % (рисунок 3.2.3 б; рисунок 3.2.4. кривая 2). У полиамида-6, модифицированного 1 % электрохимически окисленного графита (рисунок 3.2.3 в; рисунок 3.2.4. кривая 3), наблюдается значительное изменение топологии поверхности (увеличение высоты микрорельефа составляет 5-6 раз) по сравнению с полимером, не содержащим модификатор в своем составе (рисунок 3.2.3 а; рисунок 3.2.4. кривая 1).

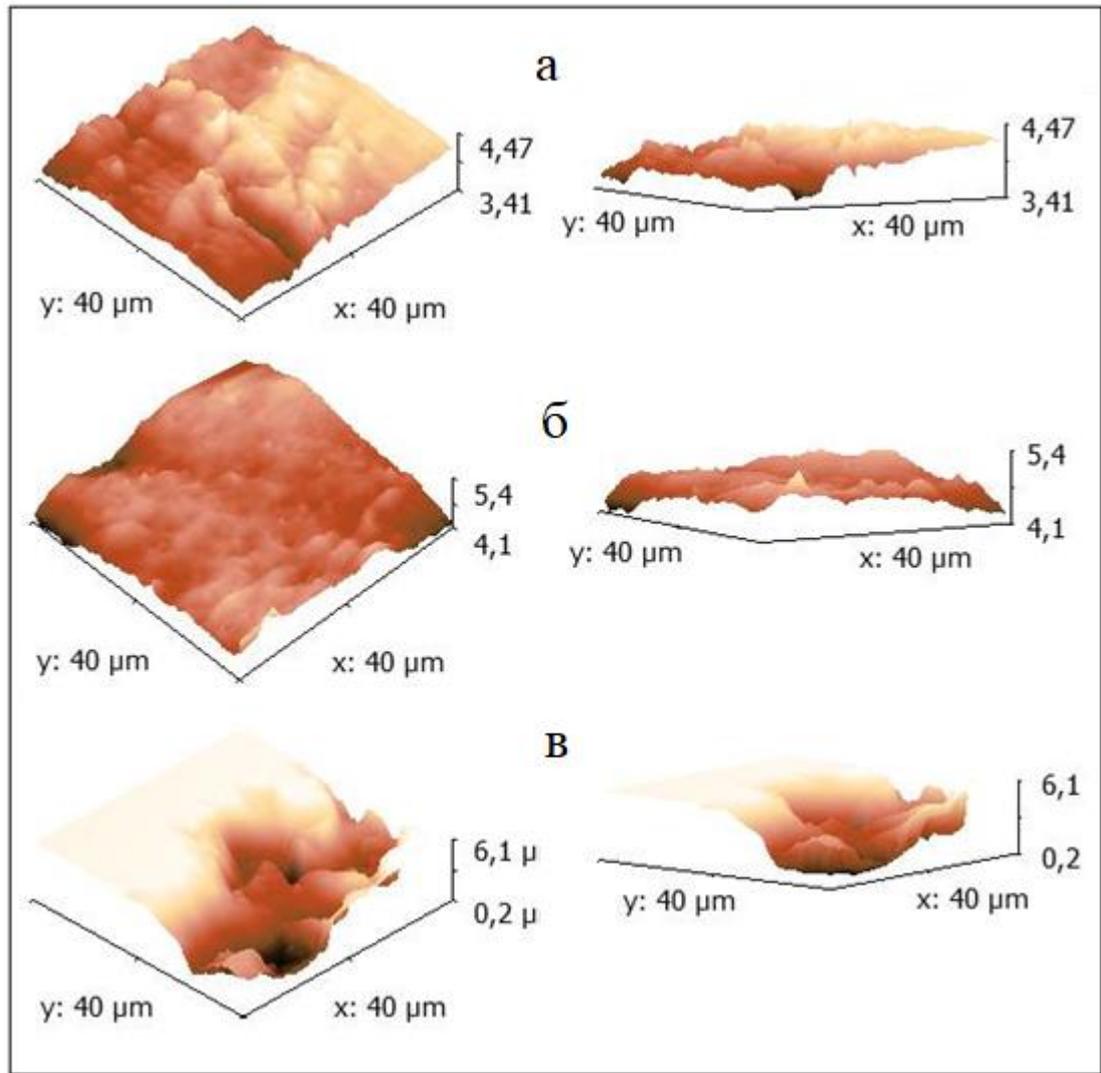


Рисунок 3.2.3 – 3D-фотографии поверхности: а – полиамид-6; б – полиамид-6 + 0,5 % эл.хим. ОГ; в – полиамид-6 + 1 % эл.хим. ОГ

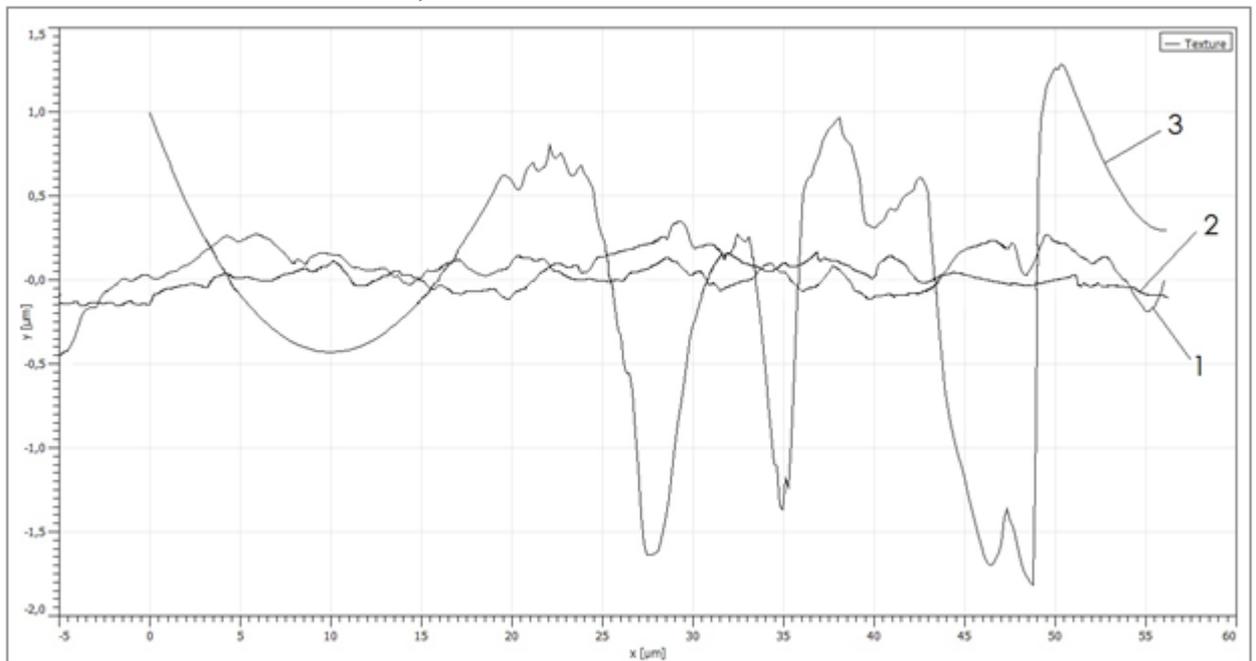


Рисунок 3.2.4 – Текстура полимеров (данные АСМ): 1 – полиамид-6; 2 – полиамид-6 + 0,5 % эл.хим. ОГ; 3 – полиамид-6 + 1% эл.хим. ОГ

Формирование более рельефной текстуры полиамида-6, модифицированного 1 % электрохимически окисленного графита (рисунок 3.2.4 кривая 3), очевидно, связано с распределением частиц модификатора не только в объеме, но и в поверхностных слоях полимера.

Таким образом, исследование особенностей структуры модифицированного полиамида-6 подтверждает эффект терморасширения окисленного графита в условиях синтеза полимера и формирование квазинепрерывной углеродной фазы, что должно повысить значения его функциональных характеристик. В связи с этим, на следующем этапе работы изучены электропроводящие и трибологические свойства модифицированных полиамидов.

Оценка удельного объемного электрического сопротивления модифицированных окисленным графитом полиамидов (рисунок 3.2.5) показало снижение значения этого показателя у графитонаполненных композитов в 2-3 раза по сравнению с немодифицированным полимером.

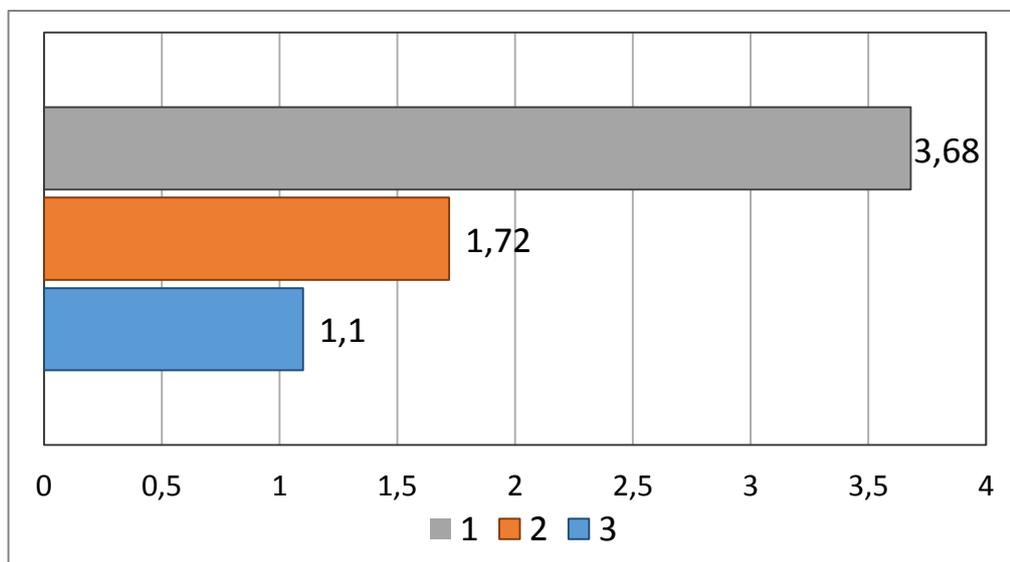


Рисунок 3.2.5 – Данные по удельному объемному электрическому сопротивлению, Ом·см 10^{10} :
1 – ПА-6; 2 – ПА-6 + 0,5 % эл.хим. ОГ; 3 – ПА-6 + 1,0 % эл.хим. ОГ

Полученные результаты по оценке коэффициента теплопроводности исследуемых полиамидов (рисунок 3.2.6) также свидетельствуют о том, что полиамид-6, модифицированный малыми добавками электрохимически

окисленного графита, обладает коэффициентом теплопроводности большим, чем у немодифицированного полимера на 35,7 %.

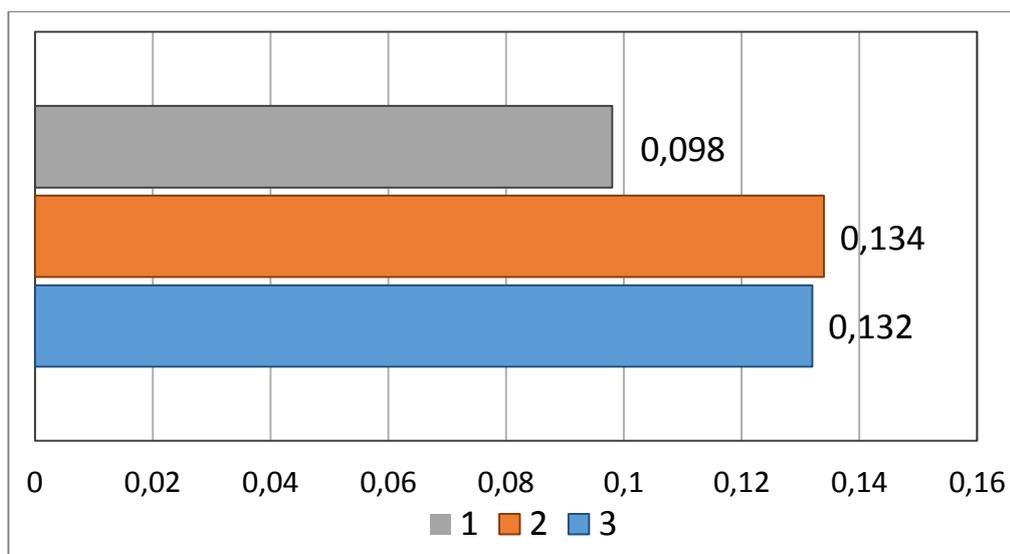


Рисунок 3.2.6 – Диаграмма данных по коэффициенту теплопроводности, Вт/м·К: 1 – ПА-6; 2 – ПА-6 + 0,5 % эл.хим. ОГ; 3 – ПА-6 + 1,0 % эл.хим. ОГ

Для изучения трибологических свойств синтезируемых материалов был использован метод динамического истирания *ring on disk*.

Как видно из полученных экспериментальных данных для ПА-6 (рисунок 3.2.7), ПА-6, модифицированного 0,5 % электрохимически окисленного графита (рисунок 3.2.8) и ПА-6, содержащего 1 % электрохимически окисленного графита (рисунок 3.2.9), нагрузка F_z (график б), прикладываемая к индентору вдоль оси перпендикулярной плоскости испытываемого образца, сохраняется практически постоянной на протяжении всего времени испытаний. Однако, относительная величина углубления металлического индентора в массу образца – Z (график в) значительно отличается у полимеров, модифицированных электрохимически окисленным графитом, от немодифицированного полиамида-6.

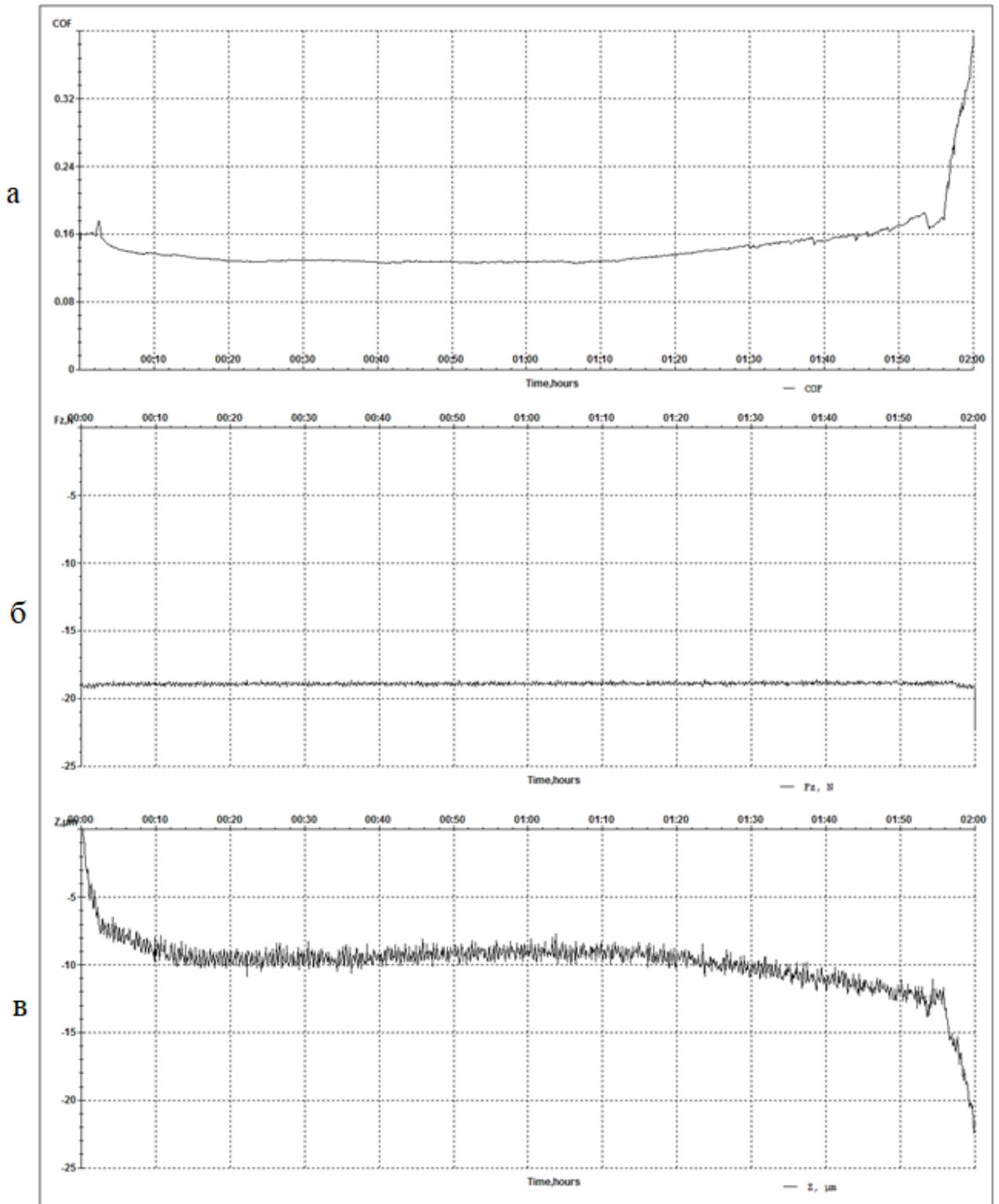


Рисунок 3.2.7 – Данные по износостойкости полиамида-6
 а – мнимый коэффициент трения;
 б - нагрузка, прикладываемая к индентору;
 в - относительная величина углубления металлического индентора.

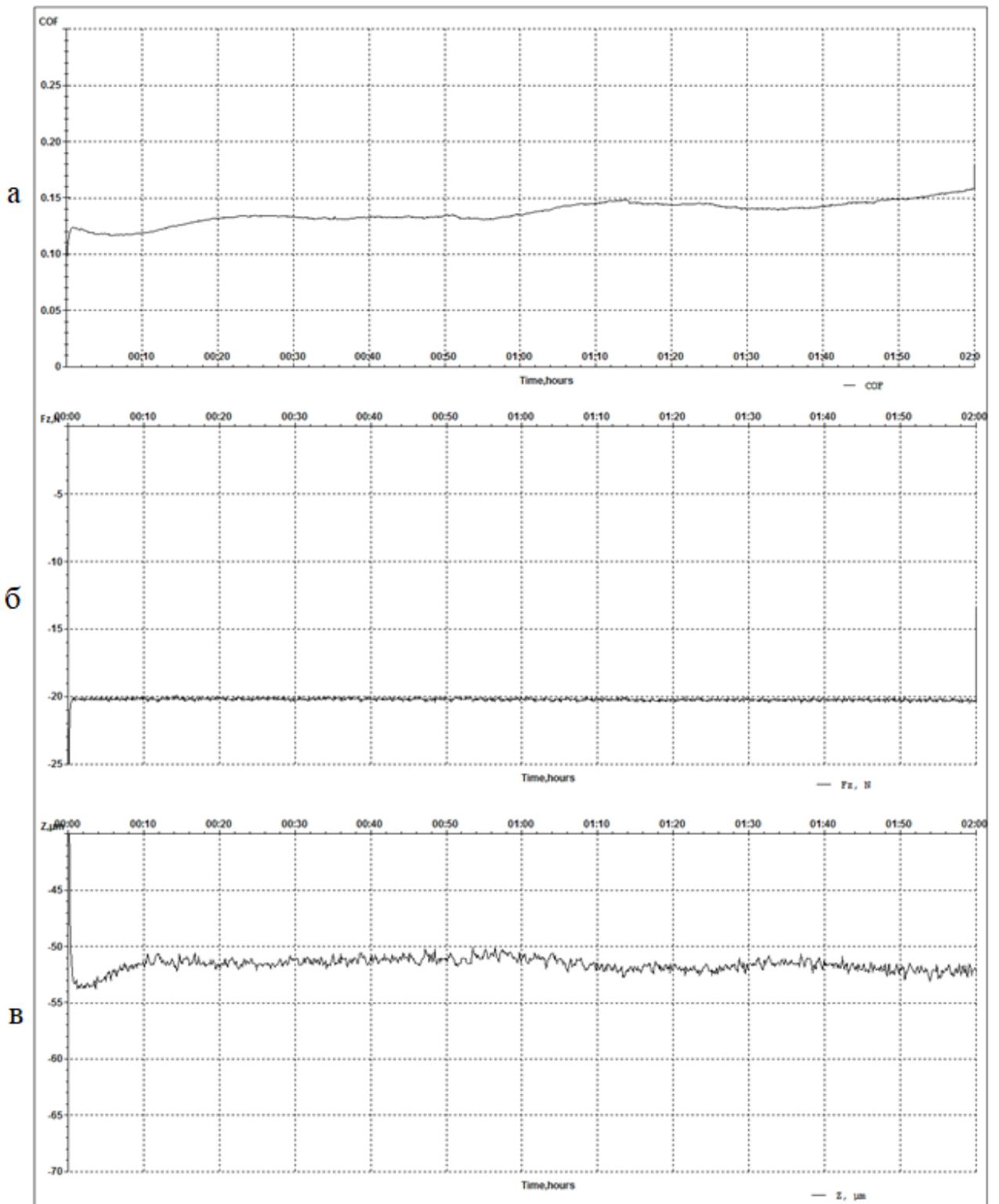


Рисунок 3.2.8 – Данные по износостойкости полиамида-6, модифицированного 0,5 % электрохимически окисленного графита
 а – мнимый коэффициент трения;
 б - нагрузка, прикладываемая к индентору;
 в - относительная величина углубления металлического индентора.

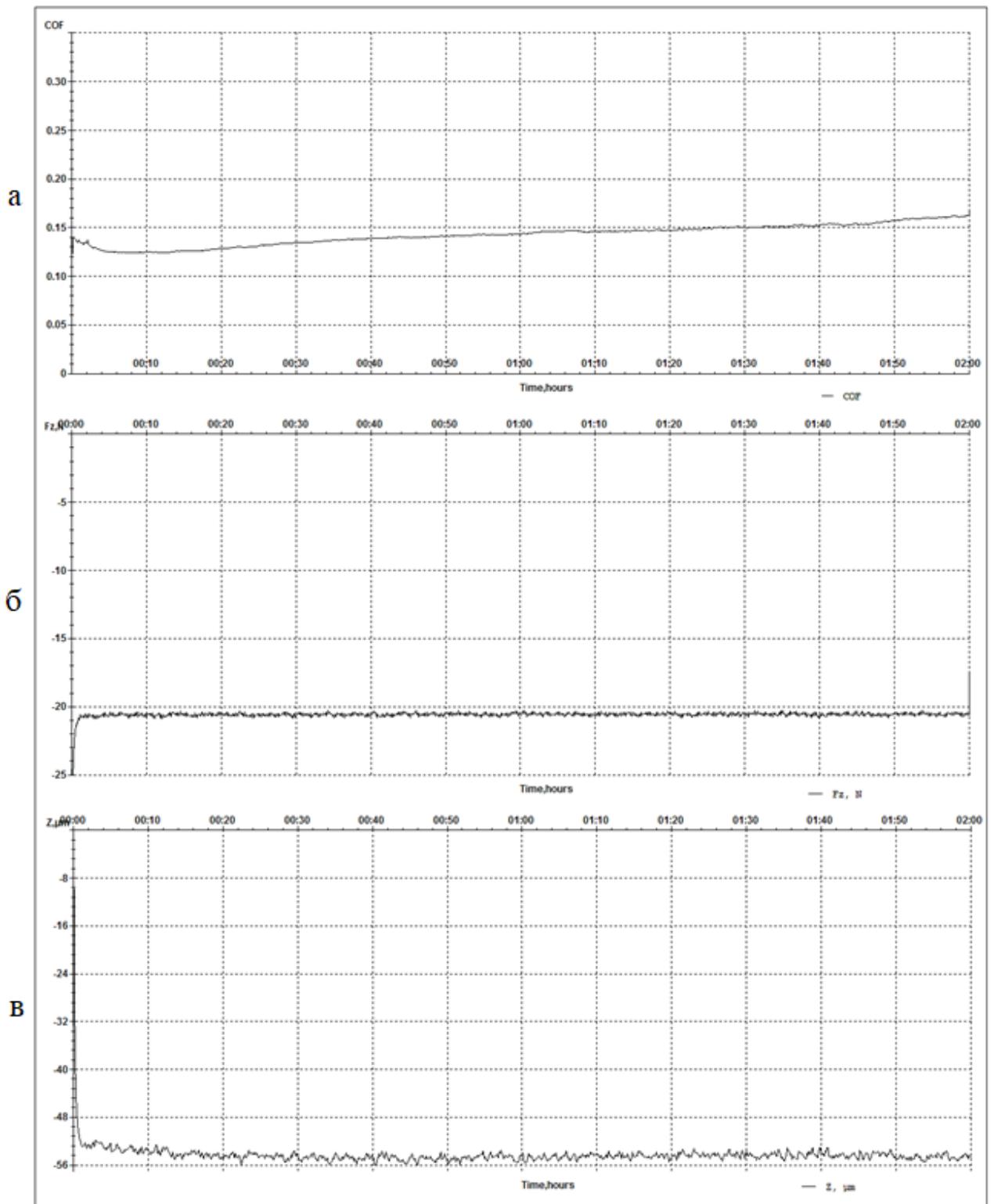


Рисунок 3.2.9 – Данные по износостойкости полиамида-6, модифицированного 1,0 % электрохимически окисленного графита
 а – мнимый коэффициент трения;
 б - нагрузка, прикладываемая к индентору;
 в - относительная величина углубления металлического индентора.

Для полиамида-6 модифицированного 0,5-1,0 % электрохимически окисленного графита, относительная величина углубления индентора - показатель Z , имеет практически постоянное абсолютное значение с небольшими отклонениями на протяжении всего времени эксперимента ($2 \pm 0,5$ мкм). В то время, как для немодифицированного полимера характерно резкое увеличение этого показателя за период испытаний 90-120 минут (до 20 мкм), то есть при трении значительно возрастают физические потери массы полимерного материала.

Как видно из обобщенных экспериментальных данных (рисунок 3.2.10), на начальном этапе испытаний (до 40 мин) степень износа образцов или мнимый коэффициент трения – показатель COF, несколько отличается и составляет для немодифицированного полиамида 0,18-0,15, в то время как у модифицированного полимера находится в пределах 0,12-0,14. В интервале 40-90 минут поведение материала идентично.

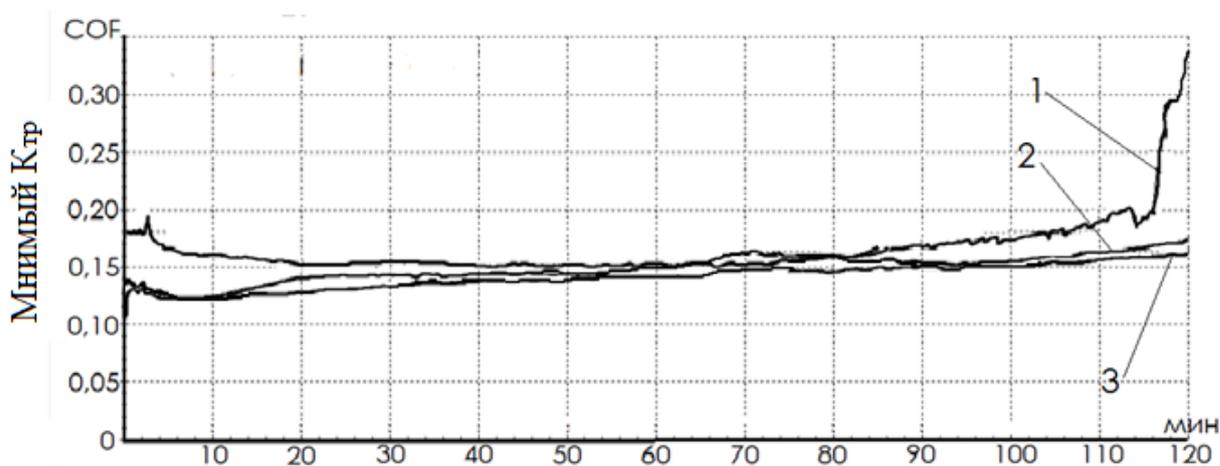


Рисунок 3.2.10 – Обобщенные данные по износостойкости: 1-полиамид-6; 2-полиамид-6+0,5% эл.хим. ОГ; 3-полиамид-6+1% эл.хим. ОГ

При времени истирания более 90 минут характер кривых меняется: у немодифицированного полиамида-6 мнимый коэффициент трения увеличивается с 0,17 до 0,34 при достижении времени испытания 120 минут. В то же время у графитомодифицированных образцов характер кривых износостойкости на протяжении всего времени испытания не изменяется.

Для оценки эффективности модификации полиамида-6 электрохимически окисленным графитом проведен сравнительный анализ его функциональных

свойств с ПА-6, наполненным на стадии синтеза промышленным тигельным графитом.

Из приведенных данных (рисунок 3.2.11) видно, что введение в полимер тигельного графита в количестве 0,5-1% практически не изменяет коэффициент трения модифицированного полиамида: ПА-6 – 0,29, а ПА-6, содержащий тигельный графит, – 0,27-0,30.

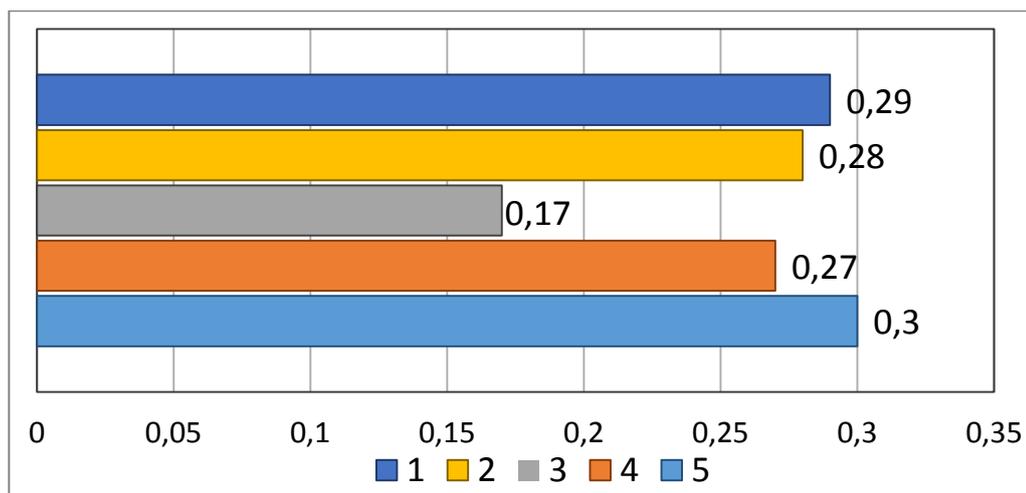


Рисунок 3.2.11 – Коэффициент трения модифицированного полиамида-6: 1 – ПА-6; 2 – ПА-6 + 0,5 % эл.хим. ОГ; 3 – ПА-6 + 1 % эл.хим. ОГ; 4 – ПА-6 + 0,5 % ТГ; 5 – ПА-6 + 1 % ТГ

Введение электрохимически окисленного графита в количестве 0,5 % также не оказывает принципиального влияния на антифрикционные свойства синтезируемого полиамида-6, в то время, как полиамид-6, содержащий 1% электрохимически окисленного графита, отличается наименьшей величиной коэффициента трения по сравнению с немодифицированным полиамидом-6 и полиамидом, модифицированным тигельным графитом, на 40% и 33 % соответственно.

Проведенная сравнительная оценка физико-химических свойств и твердости по Бринеллю полиамида-6, модифицированного на стадии его синтеза электрохимически окисленным и тигельным графитом (таблица 3.2.1), показала, что модификация полимера в процессе синтеза окисленным графитом практически не изменяет основные физико-химические свойства полиамида-6.

Таблица 3.2.1 – Сравнительная характеристика свойств ПА-6, модифицированного окисленным и тигельным графитом

<i>Показатель</i> <i>Материал</i>	<i>Плотность, кг/м³</i>	<i>Температура плавления, °С</i>	<i>Теплостойкость по Вика, °С</i>	<i>Водопоглощение, %</i>	<i>Твердость по Бринеллю, МПа</i>
ПА-6	1073	221	178	2,15	100
ПА-6+0,5 % ОГ	1102	219	182	0,99	108
ПА-6+1,0 % ОГ	1073	219	174	1,80	115
ПА-6+0,5 %ТГ	1021	200	188	1,90	76
ПА-6+1,0 %ТГ	1018	198	171	2,30	71

При этом необходимо отметить, что при введении данного модификатора в полимеризующуюся систему появляется тенденция к повышению твердости материала (на 9-15 МПа). В то же время, для полиамида-6, содержащего тигельный графит, снижается температура плавления на 21-23 °С и твердость по Бринеллю на 24-29 МПа.

Из анализа полученных результатов по оценке физико-химических свойств и твердости синтезированных углеродсодержащих полиамидов следует, что введение окисленного графита, в отличие от тигельного, не ухудшает исследуемых характеристик. Поэтому электрохимически окисленный графит может рассматриваться как более перспективный модификатор.

На следующем этапе работы изучена эффективность метода полимеризационного совмещения компонентов при получении графитомодифицированного полиамида-6 путем сравнения с традиционной технологией наполнения термопластов методом экструзии.

Исследовались следующие системы:

- полиамид-6, содержащий 1 % электрохимически окисленного графита, введенного в матрицу на стадии ее синтеза;
- полиамид-6, наполненный 1 % электрохимически окисленного графита при экструзионном совмещении;
- полиамид-6, модифицированный 1 % терморасширенного графита (ТРГ) при экструзионном совмещении.

Влияние способа совмещения компонентов исследуемых систем оценивалось по изменению таких технологических показателей получаемых полимеров, как температура плавления, показатель текучести расплава, плотность, содержание НМС и водопоглощение (таблица 3.2.2).

Таблица 3.2.2 – Технологические свойства модифицированного полиамида-6

<i>Состав полимера</i>	<i>ПА-6</i>	<i>ПА-6 + 1 % ОГ</i>	<i>ПА-6 + 1 % ОГ</i>	<i>ПА-6+1%ТРГ</i>
Способ совмещения	-	Полимеризационное	Экструзионное	Экструзионное
Показатель				
Температура плавления, °С	221	219	217	219
Показатель текучести расплава, г/10 мин	22	17	17	19
Плотность, кг/м ³	1,07	1,07	1,12	1,10
Содержание низкомолекулярных соединений, %	2,6	1,2	1,4	1,4
Водопоглощение, %	2,15	1,80	1,92	2,00

Из приведенных данных (таблица 3.2.2) видно, что экструзионное совмещение полиамида-6 как с ТРГ, так и с ОГ, а также введение электрохимически окисленного графита на стадии синтеза полимера практически не изменяет технологические свойства модифицированного полимера, что позволяет перерабатывать его традиционными способами формования изделий.

Результаты изучения влияния способа совмещения компонентов в исследуемых системах на деформационно-прочностные характеристики синтезируемого полиамида представлены в таблице 3.2.3.

Таблица 3.2.3 – Механические свойства модифицированного полиамида-6

<i>Показатель</i>	<i>Разрушающее напряжение, МПа, при</i>			<i>Ударная вязкость, кДж/м²</i>	<i>Твердость по Бринеллю, МПа</i>
	<i>растяжению</i>	<i>сжатию</i>	<i>изгибе</i>		
<i>Состав полимера</i>					
ПА-6	44	100	70	19	100
ПА-6+1,0% ОГ полимеризационное совм.	28	68	48	15	115
ПА-6+1,0% ОГ экструзионное совм.	30	63	55	17	98
ПА-6+1,0% ТРГ экструзионное совм.	27	44	38	11	64

Полученные данные (таблица 3.2.3) свидетельствуют о том, что экструзионное совмещение полиамида-6 с ТРГ нецелесообразно, так как приводит к самому значительному снижению деформационно-прочностных показателей модифицированного полимера. Очевидно, в условиях его переработки модификатор играет роль инактивной добавки, что не дает положительного результата.

При экструзионном совмещении полиамида-6 с окисленным графитом незначительно (на 10-11%) снижаются ударная вязкость и разрушающее напряжение при растяжении, в большей степени разрушающие напряжения при изгибе (на 22,5 %) и сжатии (на 42%) при практическом сохранении твердости материала, что, возможно, связано с неполной реализацией эффекта «малых добавок» из-за кратковременного контакта полимер-модификатор.

При использовании метода полимеризационного совмещения компонентов, при котором модификатор вводится на стадии синтеза полиамида-6, создаются благоприятные условия для терморасширения окисленного графита. В результате формируется образец с квазинепрерывной углеродной фазой при сохранении твердости модифицированного полимера.

Таким образом, изучение структурных особенностей и комплексная оценка технологических, физико-химических, деформационно-прочностных и функциональных свойств свидетельствует о перспективности использования окисленного графита в качестве модифицирующей добавки при полимеризационном наполнении полиамида-6.

ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ МОДИФИКАЦИИ ПОЛИАМИДА-6 УГЛЕРОДНЫМИ ДОБАВКАМИ НА СТАДИИ ЕГО СИНТЕЗА

4.1. Изучение состава и свойств полиамида-6, модифицированного химически окисленным графитом промышленных марок [132,133]

В соответствии с задачами исследования на следующем этапе работы изучено влияние промышленного аналога электрохимически окисленного графита – химически окисленного графита различных марок, введенных на стадии синтеза полиамида-6, на структуру и свойства модифицированного полимера.

В связи с этим проведена идентификация химического состава исследуемых промышленных марок химически окисленного графита на примере марки EG-250-80 в сравнении с электрохимически окисленным графитом с использованием метода инфракрасной спектроскопии (рисунок 4.1.1).

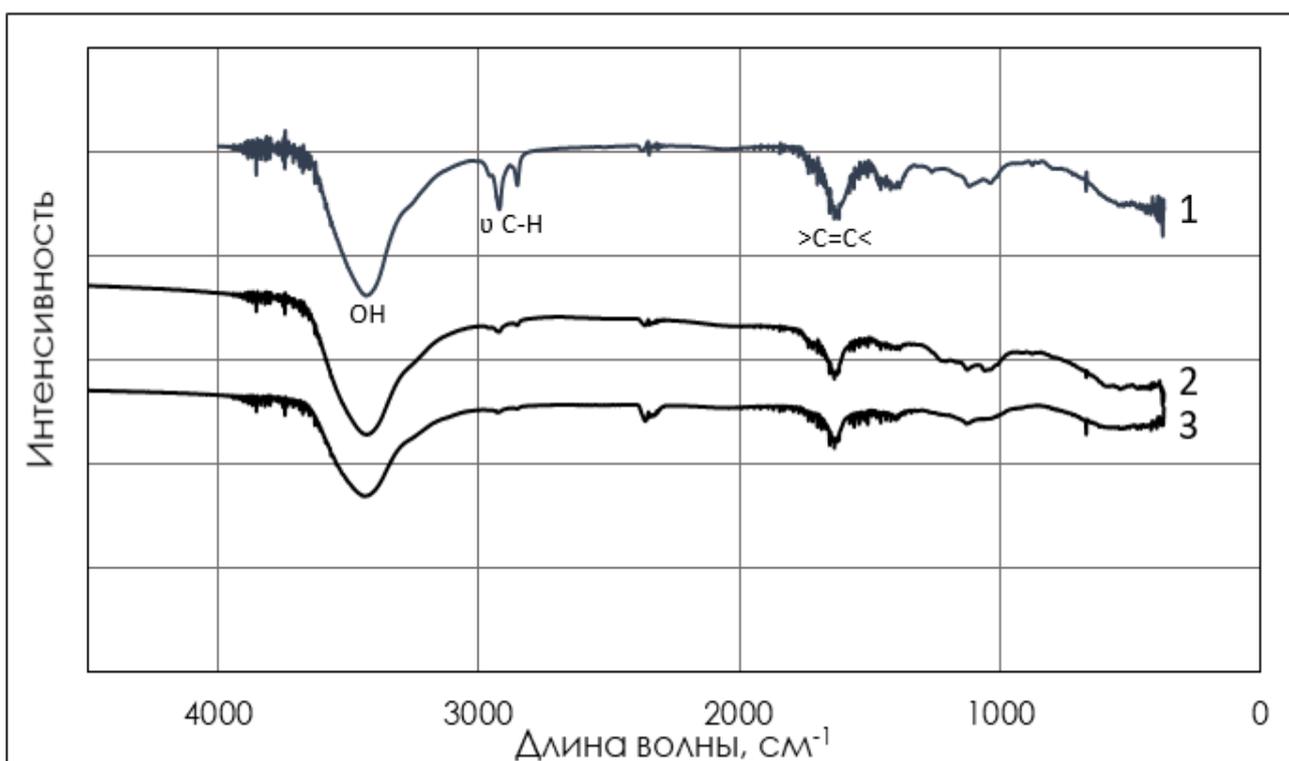


Рисунок 4.1.1 – Данные ИКС: 1 - Окисленный графит (электрохимическое окисление); 2 - EG-250-80; 3 - EG-250-80 терморасширенный

Анализ полученных данных показал, что имеет значение метод окисления

графита серной кислотой: интеркалированный электрохимическим способом графит (кривая 1) характеризуется большей интенсивностью пиков, а, следовательно, большей реакционной способностью по сравнению с химически окисленным серной кислотой графитом (кривая 2). Однако общая спектральная картина свидетельствует о практической идентичности химического состава исследуемых модифицирующих добавок (рисунок 4.1.1, кривые 1 и 2), что подтверждается присутствием на их ИК-спектрах полос поглощения в области $1680-1620\text{ см}^{-1}$, соответствующих валентным колебаниям кратных связей углерода, и в области 3400 см^{-1} , характерных для валентных колебаний гидроксильной группы.

В связи с этим было изучено влияние промышленных марок окисленного графита, полученных химическим методом, на технологические, физико-химические и физико-механические свойства модифицированного полиамида-6 при содержании вводимой на стадии синтеза полимера функциональной добавки 0,5-1,0 %, так как ранее (Гл. 3) было показано, что полученный электрохимическим способом окисленный графит, введенный в полиамидную матрицу в таком количестве во время синтеза полиамида-6, обеспечивает повышение комплекса его функциональных свойств и твердости по Бринеллю при сохранении технологических показателей и уровня деформационно-прочностных характеристик, соответствующих требованиям к материалам инженерно-технического назначения.

Полученные экспериментальные данные по изменению технологических свойств графитомодифицированного полиамида-6 (таблица 4.1.1) свидетельствуют о том, что исследуемые марки вводимой модифицирующей добавки снижают показатель текучести расплава синтезируемого полимера, что, очевидно, связано с чешуйчатой формой частиц химически окисленного графита, выполняющих в данном случае роль скользящей добавки, однако это снижение составляет 4-8 г/10 мин, что позволяет сохранить метод литья под давлением для получения образцов и изделий из модифицированного полиамида-6.

Таблица 4.1.1 – Технологические свойства модифицированного химически окисленным графитом промышленных марок полиамида-6

<i>Показатель</i> <i>Материал</i>	<i>Содержание НМС, %</i>	<i>Показатель текучести расплава, г/10 мин</i>
ПА-6 (лаб.)	2,6	22
ПА-6+0,5% EG 150	1,3	17
ПА-6+1,0% EG 150	1,1	18
ПА-6+0,5% EG 250-80	1,1	17
ПА-6+1,0% EG 250-80	1,2	15
ПА-6+0,5% EG 350-50	1,4	18
ПА-6+1,0% EG 350-50	1,4	14
ПА-6+0,5% EG 350-80	1,6	17
ПА-6+1,0% EG 350-80	1,3	16

Кроме того, использование промышленных марок окисленного графита снижает содержание низкомолекулярных соединений, что, возможно, является следствием высокой сорбционной активности терморасширенного графита по отношению к образующимся олигомерам.

Проведенная оценка базовых физико-химических характеристик графитомодифицированного полиамида-6 (таблица 4.1.2) показала, что введение химически окисленного графита практически не влияет на плотность синтезируемых материалов, которая изменяется в пределах погрешности эксперимента.

Таблица 4.1.2 – Физико-химические свойства модифицированного окисленным графитом полиамида-6

<i>Показатель</i> <i>Материал</i>	<i>Плотность, г/см³</i>	<i>Водопоглощение, %</i>
ПА-6 (лаб.)	1,14	2,1
ПА-6+0,5% EG 150	1,10	1,8
ПА-6+1,0% EG 150	1,17	1,6
ПА-6+0,5% EG 250-80	1,16	1,1
ПА-6+1,0% EG 250-80	1,10	1,1
ПА-6+0,5% EG 350-50	1,22	1,3
ПА-6+1,0% EG 350-50	1,18	1,2
ПА-6+0,5% EG 350-80	1,18	1,5
ПА-6+1,0% EG 350-80	1,20	1,4

Важно отметить, что показатель водопоглощения полиамида-6, модифицированного химически окисленным графитом промышленных марок, заметно снижается. Наибольшее снижение водопоглощения отмечается у полимера, содержащего окисленный графит марки EG 250-80 (на 48,6 %) по сравнению с немодифицированным полиамидом-6.

Как и следовало ожидать, в результате терморасширения химически окисленного графита в условиях синтеза полимера при его введении в полимеризующую систему проявляется тенденция к снижению основных физико-механических показателей синтезируемого полиамида-6 (таблица 4.1.3).

Таблица 4.1.3 – Механические свойства модифицированного окисленным графитом полиамида-6

<i>Показатель</i> <i>Материал</i>	<i>Разрушающее напряжение МПа, при</i>			<i>Ударная вязкость, кДж/м²</i>	<i>Твердость по Бринеллю, МПа</i>
	<i>растяжению</i>	<i>сжатию</i>	<i>изгибе</i>		
ПА-6 (лаб.)	44	100	70	19	100
ПА-6+0,5% EG 150	31	39	43	13	94
ПА-6+1,0% EG 150	31	48	46	15	112
ПА-6+0,5% EG 250-80	35	55	46	15	107
ПА-6+1,0% EG 250-80	39	59	54	24	109
ПА-6+0,5% EG 350-50	32	41	39	14	102
ПА-6+1,0% EG 350-50	42	40	39	12	109
ПА-6+0,5% EG 350-80	21	36	40	14	84
ПА-6+1,0% EG 350-80	25	40	42	14	91

Вместе с тем, следует отметить, что изменение механических показателей в меньшей степени характерно для ПА-6, модифицированного окисленным графитом марки EG-250-80. Возможно, это связано с различной степенью терморасширения промышленных марок химически окисленного графита в условиях синтеза ПА-6, которая должна быть оптимальна, что подтверждается данными оптической микроскопии (таблица 4.1.4, рисунок 4.1.2).

Таблица 4.1.4 – Геометрические параметры окисленного графита в полиамидной матрице.

<i>Показатель</i>	<i>ПА-6+1% EG 150</i>	<i>ПА-6+1% EG 250-80</i>	<i>ПА-6+1% EG 350-50</i>	<i>ПА-6+1% EG 350-80</i>
Ширина, мкм	352	113	189	102
Высота, мкм	247	112	251	119

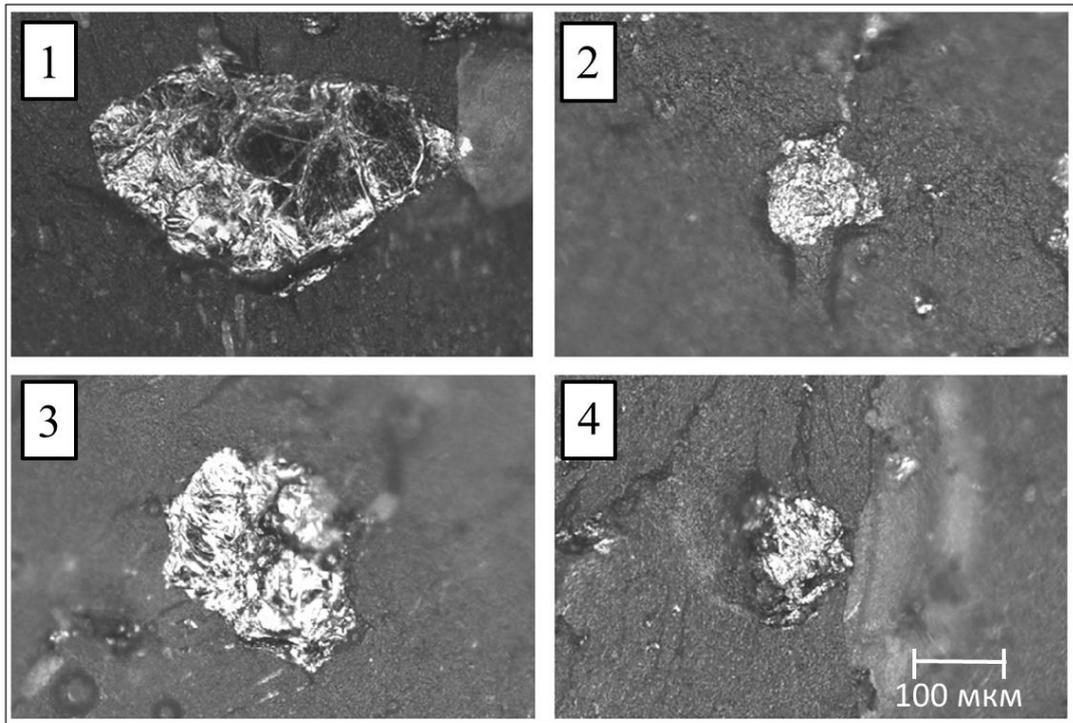


Рисунок 4.1.2 – Данные оптической микроскопии: 1 – ПА-6+1% EG 150; 2 – ПА-6+1% EG 250-80; 3 – ПА-6+1% EG 350-50; 4 – ПА-6+1% EG 350-80

Учитывая, что введение окисленного графита повышает тепло- и электропроводность модифицированных полимерных материалов, было изучено влияние данного модификатора на коэффициент теплопроводности получаемого графитомодифицированного полимера (рисунок 4.1.3).

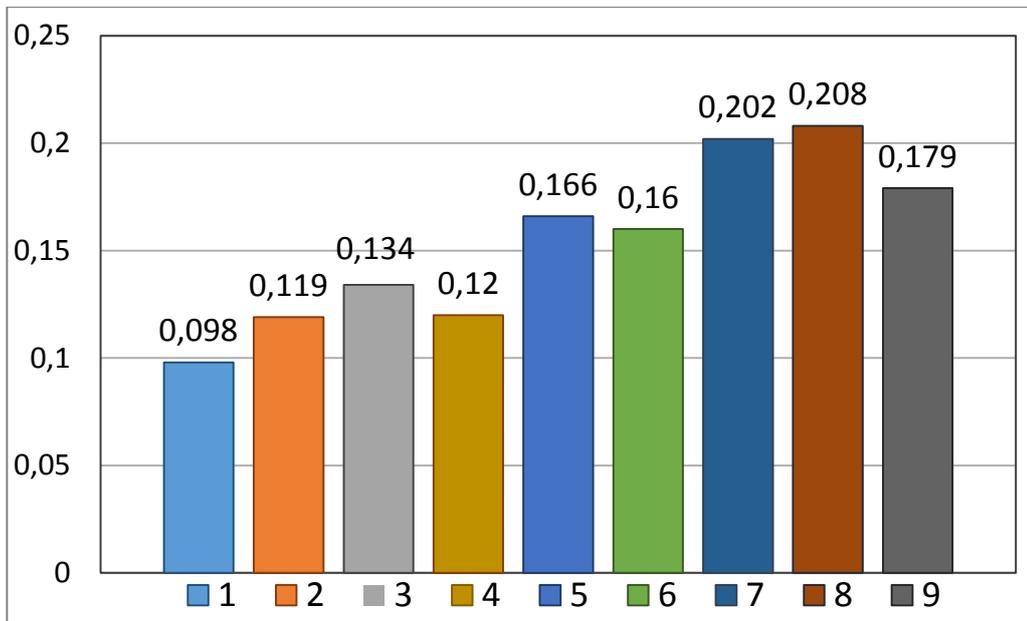


Рисунок 4.1.3 – Коэффициент теплопроводности (Вт/м*К) модифицированного ОГ полиамида-6: 1 - ПА-6 (лаб.); 2 - ПА-6+0,5% EG 150; 3 - ПА-6+0,5% EG 250-80; 4 - ПА-6+0,5% EG 350-50; 5 - ПА-6+0,5% EG 350-80; 6 - ПА-6+1,0% EG 150; 7 - ПА-6+1,0% EG 250-80; 8 - ПА-6+1,0% EG 350-50; 9 - ПА-6+1,0% EG 350-80.

Как свидетельствуют данные диаграммы, введение в полимер 1 % химически окисленного графита промышленных марок увеличивает показатель коэффициента теплопроводности. Использование в качестве модификатора окисленного графита марок EG 250-80 и EG 350-50 позволяет достичь двукратного увеличения коэффициента теплопроводности.

Изучение химического состава модифицированного на стадии синтеза окисленным графитом полиамида-6 (рисунок 4.1.4) показало, что при введении как электрохимически (кривая 2), так и химически окисленного (кривые 3-6) графита изменяется интенсивность пиков в области $3300-3400\text{ см}^{-1}$, свидетельствующая о наличии группы OH, которая связана с другими фрагментами макромолекулы полимера водородными связями, и меняется общая спектральная картина в области $900 - 1600\text{ см}^{-1}$.

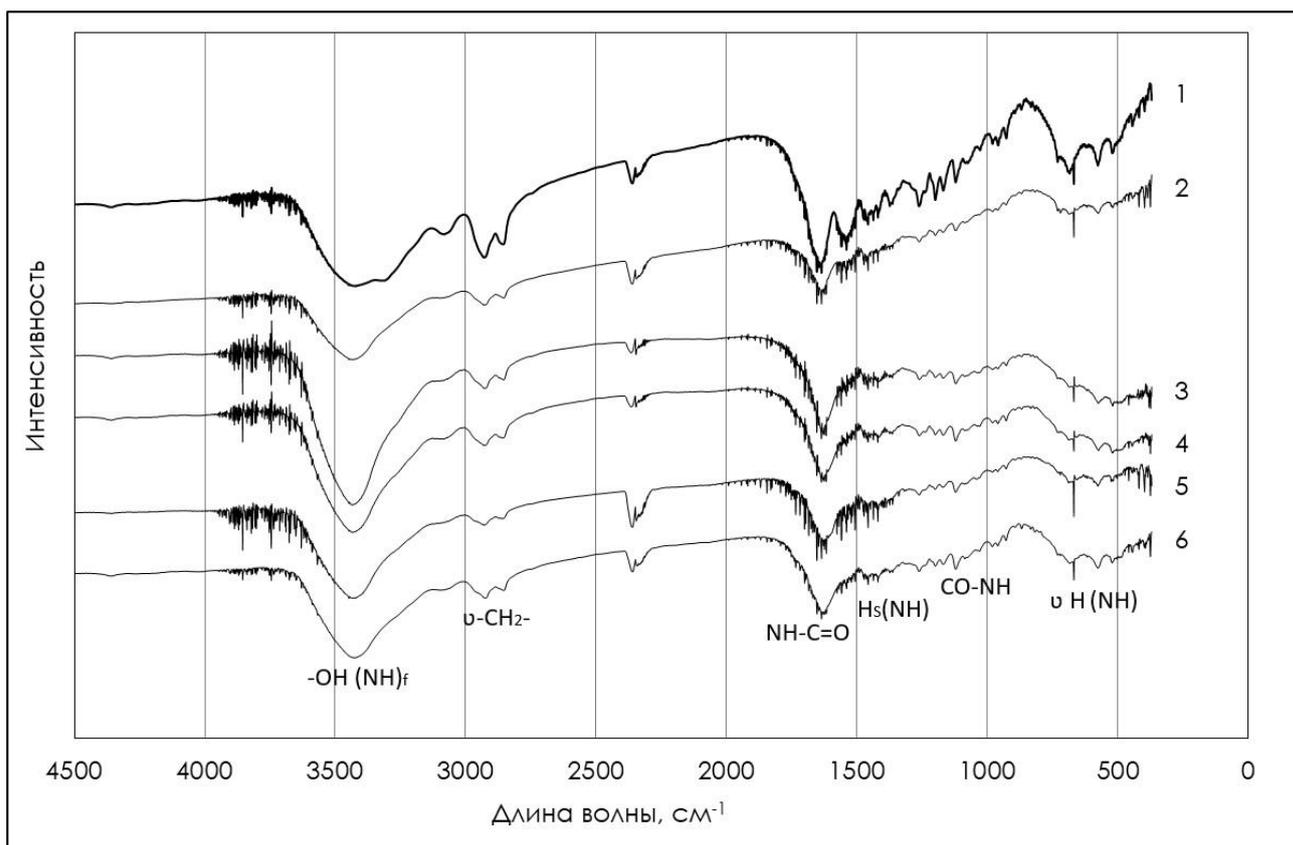


Рисунок 4.1.4 – Данные инфракрасной спектроскопии полиамида-6 (лаб.) (1) и полиамида-6, модифицированного 1 % графита ОГ эл.хим.(2); марки EG 150 (3); марки EG 250-80 (4); марки EG 350-50 (5); марки EG 350-80 (6)

Для модифицированного полиамида-6, несмотря на использование графита, полученного различными методами окисления, характер изменений спектра в этой области аналогичен: присутствующие в полиамиде-6 пики

сглаживаются. Изменяется и интенсивность пика, соответствующего амидной связи в области $1600-1680\text{ см}^{-1}$, она снижается, однако, это снижение происходит в разной степени: в меньшей степени – для химически окисленного графита промышленных марок (кривые 3-6); в большей – для электрохимически окисленного графита (кривая 2). Полученные данные по химическому составу модифицированного полиамида-6 свидетельствуют о том, что влияние окисленного графита в определенной степени зависит от метода его окисления.

Введение окисленного графита на стадии синтеза полимера, вероятно, окажет влияние и на формирование полиамидной матрицы, которое исследовали на следующем этапе работы с помощью сканирующей электронной микроскопии (рисунок 4.1.5).

Как видно из полученных микрофотографий (рисунок 4.1.5; 2 а, 2 б) модифицированный полиамид содержит встроенные в полимерную матрицу чешуйчатые частицы терморасширенного окисленного графита с различной степенью терморасширения: степень терморасширения электрохимически окисленного графита (2 а) на порядок больше по сравнению с окисленным графитом марки EG 250-80 (3 а) и сопоставима со степенью терморасширения окисленного графита марки EG 350-50 (4 а). Очевидно, природа терморасширения по-разному окисленного графита аналогична, но степень расширения и поверхность терморасширенных частиц также различна. Для поверхностных слоев терморасширенного графита, окисленного электрохимическим способом, характерно образование изотропно расположенных лепестковых структур (2 а), в то время как терморасширенные частицы химически окисленного графита представляют собой слоистые образования (3 а, 4 а).

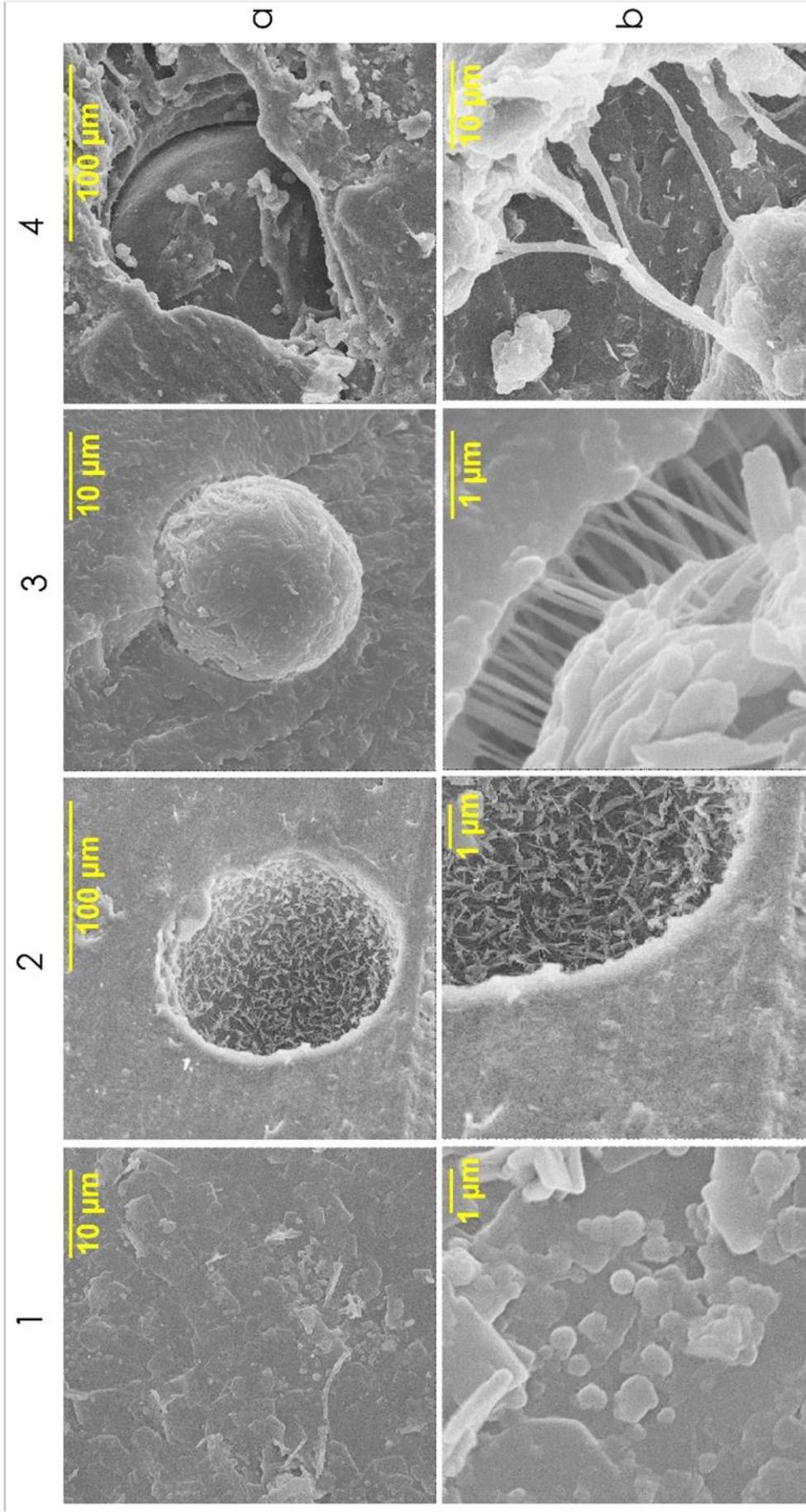


Рисунок 4.1.5 – Данные электронной микроскопии. 1 - ПА-6 лаб.; 2- ПА-6+1% ОГ; 3- ПА-6+1% EG 250-80; 4- ПА-6+1% EG 350-50; а- 10000-25000х. б – 50000х

Различен характер и зоны контакта между модификатором и полимером (рисунок 4.1.5; 2 б, 3 б, 4 б). Для образцов полиамида-6 на основе химически окисленного графита марки EG 250-80 (3 б) в переходных слоях наблюдается образование тяжей, соединяющих частицы модификатора с полимерной матрицей, а для EG 350-50 (4 б) отсутствует непосредственное взаимодействие модифицирующей добавки с полимером. В то же время полиамид-6, модифицированный электрохимически окисленным графитом (2 б), отличается формированием общего трансграничного слоя, что должно способствовать большей монолитности синтезируемого материала и повышению функциональных свойств, в частности, электропроводности, что подтверждается полученными экспериментальными данными (рисунок 4.1.6).

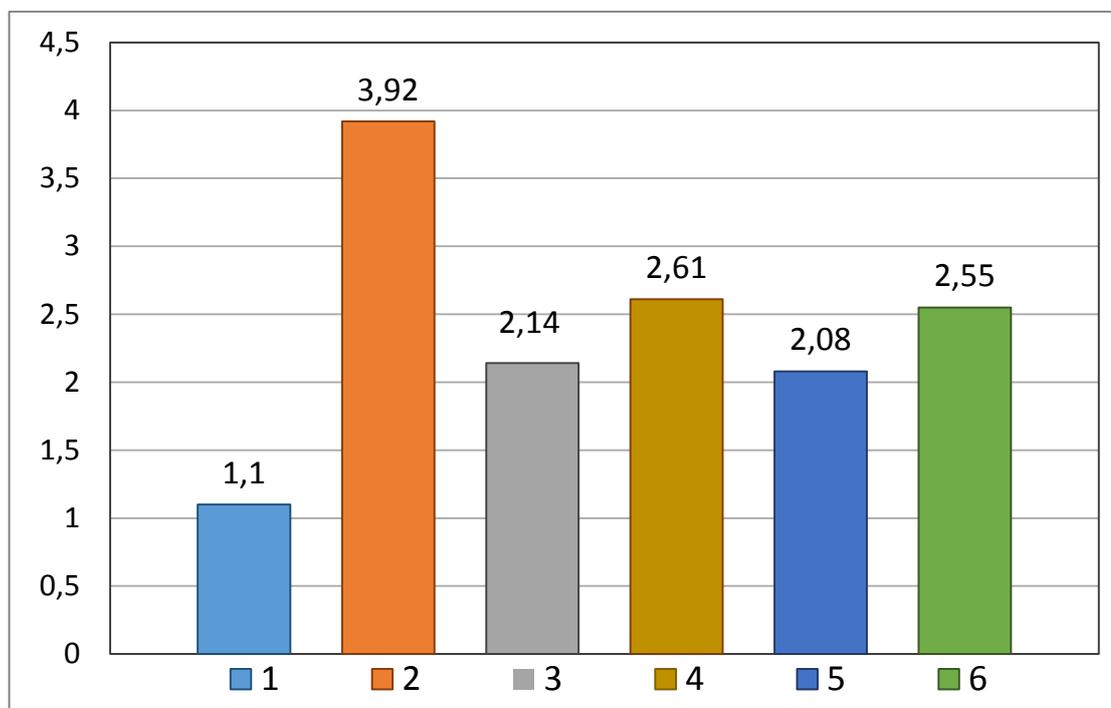


Рисунок 4.1.6 – Удельная объемная электропроводность модифицированного ОГ полиамида-6: 1 - ПА-6 (лаб.); 2 - ПА-6+1,0% ОГ; 3 - ПА-6+1,0% EG 150; 4 - ПА-6+1,0% EG 250-80; 5 - ПА-6+1,0% EG 350-50; 6 - ПА-6+1,0% EG 350-80

Из приведенных данных следует, что введение окисленного графита в полиамидную матрицу обеспечивает повышение электропроводящих характеристик синтезируемого полимера в разной степени. Наибольшее ее увеличение, по сравнению с полиамидом-6, синтезированным без модификаторов, отмечается у полимера, содержащего 1 % электрохимически

окисленного графита (в 3,8 раз), в то время как лучший результат повышения электропроводности у промышленных марок окисленного графита, характерный для марки EG-250-80, составляет 2,5 раза.

Результаты по оценке трибологических характеристик модифицированного полиамида-6 по такому показателю, как коэффициент трения представлены на рисунке 4.1.7.

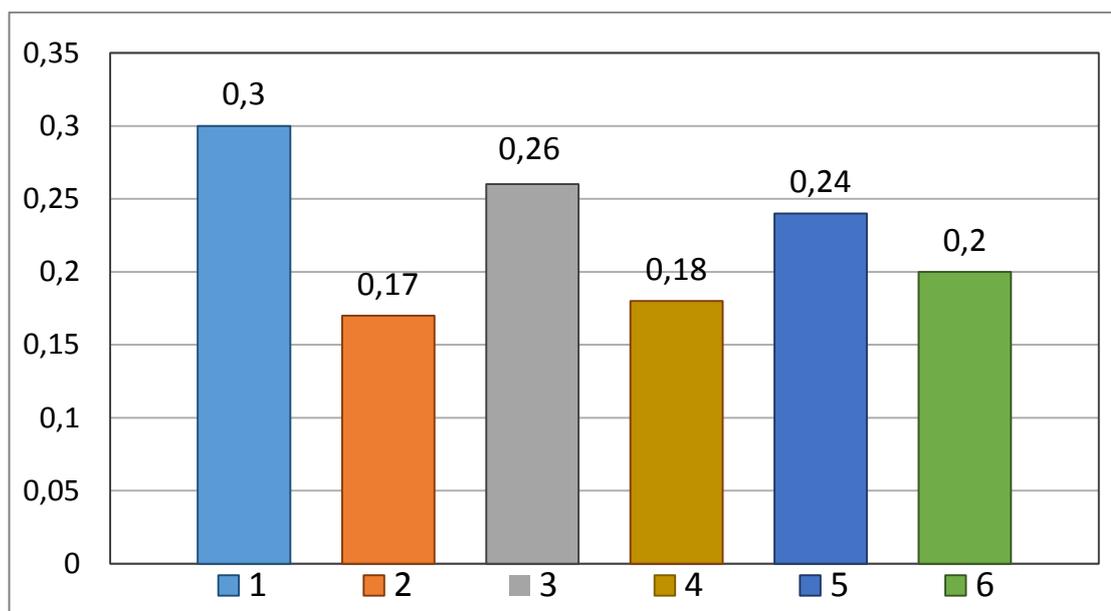


Рисунок 4.1.7 – Коэффициент трения, модифицированного ОГ полиамида-6: 1 - ПА-6 (лаб.); 2 - ПА-6+1,0% ОГ; 3 - ПА-6+1,0% EG 150; 4 - ПА-6+1,0% EG 250-80; 5 - ПА-6+1,0% EG 350-50; 6 - ПА-6+1,0% EG 350-80

Полученные экспериментальные данные показывают, что наименьшим коэффициентом трения, по сравнению с немодифицированным полимером, наряду с полиамидом-6, модифицированным 1 % электрохимически окисленным графитом, отличается полимер, содержащий 1 % химически окисленного графита марки EG 250-80.

Анализ результатов эксперимента свидетельствует о том, что наиболее эффективным модификатором из числа исследованных промышленных марок окисленного графита является химически окисленный графит марки EG 250-80, что, очевидно, связано с близостью первоначальной температуры его терморасширения с температурой синтеза полиамида-6 и оптимальным показателем расширения.

В связи с этим на следующем этапе работы исследовано влияние

содержания вводимого в полимеризующуюся композицию модификатора EG250-80 на деформационно-прочностные и технологические свойства модифицированного полимера.

Результаты изучения влияния содержания, вводимого в полиамидную матрицу на стадии ее синтеза химически окисленного графита марки EG250-80, на свойства модифицированного полиамида-6 представлены в таблице 4.1.5.

Таблица 4.1.5 – Деформационно-прочностные свойства модифицированного полиамида-6

<i>Показатель</i> <i>Материал</i>	<i>Разрушающее напряжение МПа, при</i>			<i>Ударная вязкость, кДж/м²</i>	<i>Твердость по Бринеллю, МПа</i>
	<i>растяжении</i>	<i>сжатии</i>	<i>изгибе</i>		
ПА-6	44	100	70	19	100
ПА-6+1% EG250-80	39	59	54	24	109
ПА-6+2% EG250-80	21	56	35	15	107
ПА-6+3% EG250-80	19	54	29	15	103
ПА-6+4% EG250-80	18	58	26	14	103
ПА-6+5% EG250-80	20	59	24	11	102

Из полученных экспериментальных данных следует, что введение окисленного графита марки EG-250-80 в полиамид-6 на стадии его синтеза снижает показатели разрушающих напряжений при изгибе и при сжатии, по мере увеличения количества вводимого модификатора. Однако, введение окисленного графита данной марки в полимеризующуюся систему в количестве 1 % обеспечивает увеличение твердости по Бринеллю и разрушающего напряжения при растяжении синтезируемого материала.

Возможно, при таком содержании модификатора в процессе его терморасширения в полимерной матрице формируется углеродный каркас, следствием чего является увеличение твердости по Бринеллю.

Изучение влияния количества вводимого модификатора на технологические характеристики модифицированного полиамида-6, в частности, на показатель текучести расплава (рисунок 4.1.8), показало, что введение промышленных марок химически окисленного графита увеличивает вязкость расплава по мере увеличения количества вводимого модификатора в полимеризующуюся композицию, что подтверждает целесообразность

введения в полиамид-6 1 % окисленного графита.

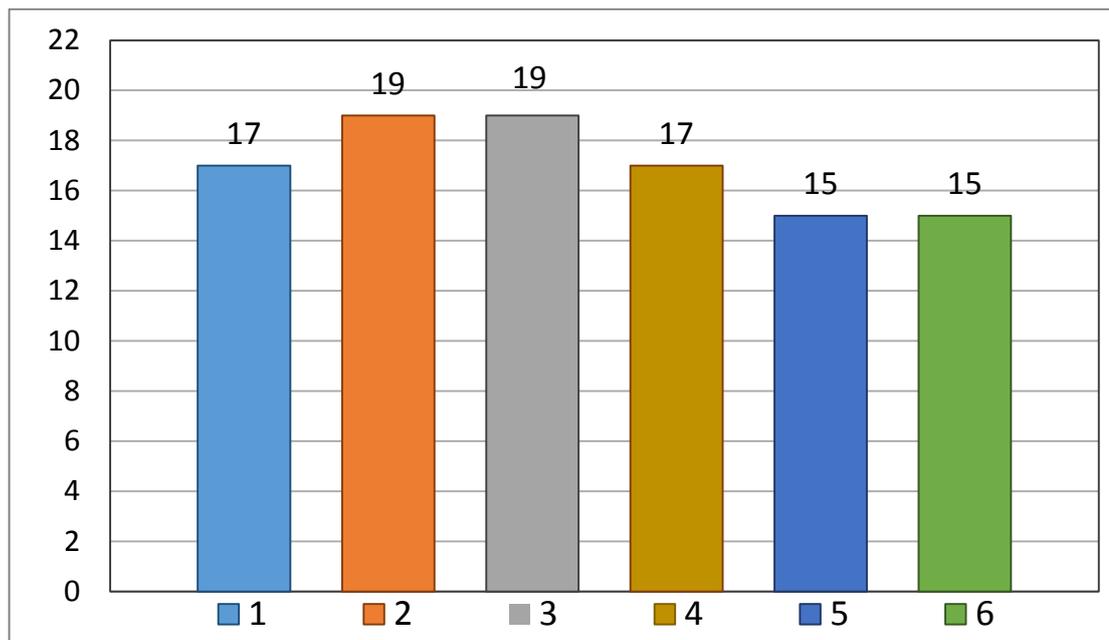


Рисунок 4.1.8 – Показатель текучести расплава (г/10мин): 1-ПА-6; 2-ПА-6+1%EG 250-80; 3-ПА-6+2% EG250-80; 4-ПА-6+3% EG250-80; 5-ПА-6+4%EG 250-80; 6-ПА-6+5% EG 250-80

Эффективность проведения модификации полимеров малыми добавками значительно повышается при решении вопросов их равномерного распределения. В связи с этим в работе исследовано влияние метода введения модифицирующей добавки – окисленного графита марки EG-250-80, используемой для направленного регулирования комплекса свойств полиамида-6, на его основные механические характеристики (таблица 4.1.6).

Таблица 4.1.6 –Физико-механические свойства модифицированного полиамида-6

Показатель Материал	Метод введения модифика- тора*	Разрушающее напряжение при, МПа			Ударная вязкость, кДж/м ²	Твердость по Бринеллю, МПа
		растяжении	сжатии	изгибе		
Полиамид-6	-	44	100	70	19	100
Полиамид-6 + 1% EG 250-80	ТН	30	37	47	16	68
Полиамид-6 + 1% EG 250-80	ПМН	36	55	47	17	98
Полиамид-6 + 1% EG 250-80	ПМНМП	39	59	54	24	109

* - ТН – традиционное наполнение; ПМН – полимеризационное наполнение; ПМНМП – полимеризационное наполнение с механическим перемешиванием.

Полученные экспериментальные данные показывают, что при использовании в качестве модифицирующей добавки химически окисленного графита проявляется тенденция к снижению основных механических характеристик модифицированного полиамида-6, однако полученные значения свидетельствуют о преимуществе полимеризационного способа совмещения компонентов перед традиционным методом, эффективность которого проявляется в большей степени при дополнительном механическом перемешивании полимеризующейся системы.

Таким образом, на основании полученных данных, в дальнейших исследованиях в качестве модификатора использовали химически окисленный графит марки EG 250-80, вводимый в полимеризующуюся композицию в количестве 1 % от массы капролактама при полимеризационном наполнении полиамида-6.

4.2. Изучение состава и свойств полиамида-6, модифицированного на стадии синтеза субмикро- и наноразмерными углеродными добавками [134,135]

В соответствии с задачами работы проведено изучение влияния содержания вводимых на стадии синтеза в полиамидную матрицу субмикро- и наноразмерных углеродных модификаторов на технологические свойства получаемых полимеров (таблица 4.2.1).

Таблица 4.2.1 – Технологические свойства полиамида-6, модифицированного субмикро- и наноразмерными углеродными добавками

<i>Показатель</i> <i>Материал</i>	<i>Содержание НМС, %</i>	<i>Показатель текучести расплава, г/10 мин</i>
ПА-6 (лаб.)	2,6	22
ПА-6+0,5% УНТ	2,6	22
ПА-6+1,0% УНТ	2,9	21
ПА-6+1,5 % УНТ	3,4	18
ПА-6+0,5 % сажа	2,5	24
ПА-6+1,0 % сажа	2,2	22
ПА-6+1,5 % сажа	2,0	19

Анализ экспериментальных данных по изменению технологических свойств углероднаполненного полиамида-6 свидетельствует о том, что для полимеров, модифицированных УНТ, характерна тенденция к снижению показателя текучести расплава и повышению содержания низкомолекулярных соединений по мере увеличения количества, вводимого в полиамид-6 модификатора.

В свою очередь, полиамиды, модифицированные на стадии синтеза полимера дисперсной сажой, также имеют более низкий ПТР, однако при этом содержание НМС с увеличением количества вводимой в полимер модифицирующей добавки, хотя и незначительно, но снижается, очевидно, в результате сорбирующего влияния сажи.

Оценка физико-химических характеристик модифицированного полиамида-6 показала, что плотность и водопоглощение синтезируемых полимеров (таблица 4.2.2) практически не изменяется.

Таблица 4.2.2 – Физико-химические свойства полиамида-6, модифицированного углеродными добавками

<i>Показатель</i>	<i>Плотность, г/см³</i>	<i>Водопоглощение, %</i>
<i>Материал</i>		
ПА-6 (лаб.)	1,14	2,1
ПА-6+0,5% УНТ	1,13	2,2
ПА-6+1,0% УНТ	1,09	2,0
ПА-6+1,5 % УНТ	1,06	2,0
ПА-6+0,5 % сажа	1,14	2,0
ПА-6+1,0 % сажа	1,14	2,3
ПА-6+1,5 % сажа	1,12	2,9

В то же время, влияние содержания вводимых в полиамида-6 углеродных модификаторов на деформационно-прочностные характеристики синтезируемых композитов (таблица 4.2.3) сопоставимо с влиянием окисленного графита и также приводит к их некоторому снижению.

Таблица 4.2.3 – Деформационно-прочностные свойства полиамида-6, модифицированного углеродными добавками

<i>Показатель</i>	<i>Разрушающее напряжение МПа, при</i>			<i>Ударная вязкость, кДж/м²</i>	<i>Твердость по Бринеллю, МПа</i>
	<i>растяжению</i>	<i>сжатии</i>	<i>изгибе</i>		
<i>Материал</i>					
ПА-6 (лаб.)	44	100	70	19	100
ПА-6+0,5% УНТ	41	59	40	17	100
ПА-6+1,0% УНТ	48	55	42	17	101
ПА-6+1,5 % УНТ	49	52	42	16	104
ПА-6+0,5 % сажа	43	69	55	19	102
ПА-6+1,0 % сажа	29	64	52	14	107
ПА-6+1,5 % сажа	33	59	47	15	100

Это связано и при введении сажи, и при введении УНТ с неравномерным распределением модификатора в объеме полимерной матрицы, что подтверждается данными СЭМ (рисунок 4.2.1).

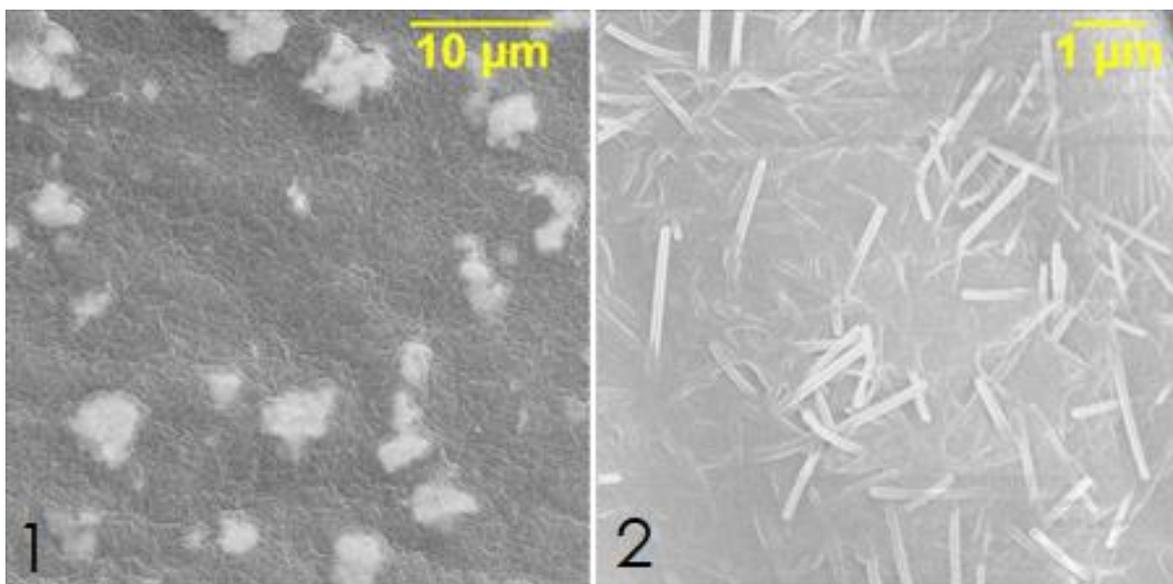


Рисунок 4.2.1 – Данные электронной микроскопии: 1 – ПА-6+1% дисперсная сажа; 2 – ПА-6+1% УНТ

В отличие от окисленного графита, введение углеродных нанотрубок и дисперсной сажи в полимеризующую систему на стадии синтеза полиамида-6 в количестве до 1 % приводит к агломерации частиц.

Следствием этого является неоднозначное изменение функциональных свойств модифицированных полиамидов. При использовании УНТ и дисперсной сажи проявляется лишь тенденция к повышению тепло- (рисунок 4.2.2) и электропроводящих (рисунок 4.2.3) показателей и снижению коэффициента трения (рисунок 4.2.4) углероднаполненного материала по сравнению с немодифицированным полиамидом-6.

Анализ данных по зависимости коэффициента теплопроводности исследуемого полимера от содержания вводимого модификатора (рисунок 4.2.2) свидетельствует о том, что максимальное увеличение этой характеристики не превышает 30% для УНТ и 22 % для дисперсной сажи, что значительно ниже ожидаемых результатов.

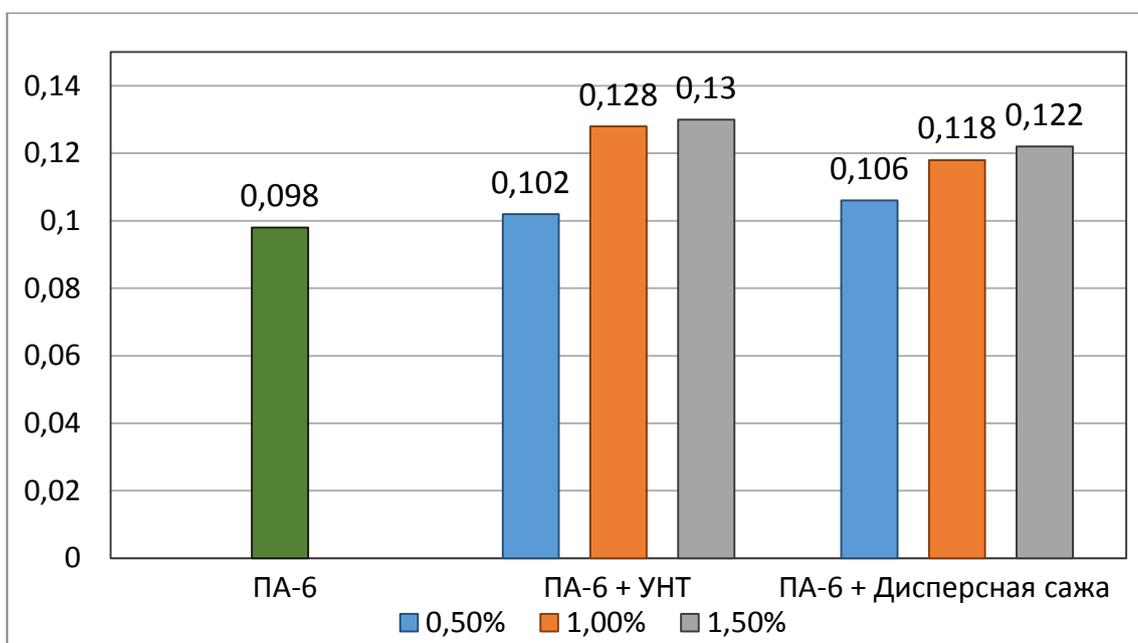


Рисунок 4.2.2 – Зависимость коэффициента теплопроводности (Вт/м·К) от содержания модификатора, вводимого в полиамид-6

Значительного изменения результатов не достигнуто и по удельной объемной электропроводимости модифицированного углеродными добавками полиамида-6 (рисунок 4.2.3). Несмотря на повышение этого показателя у полимера, содержащего 1 % углеродных нанотрубок, близкое к двукратному, оно ниже ожидаемого с учетом эффективности действия наноразмерных модификаторов. При введении сажи в полимер на стадии синтеза проявляется тенденция к снижению его электропроводящих свойств.

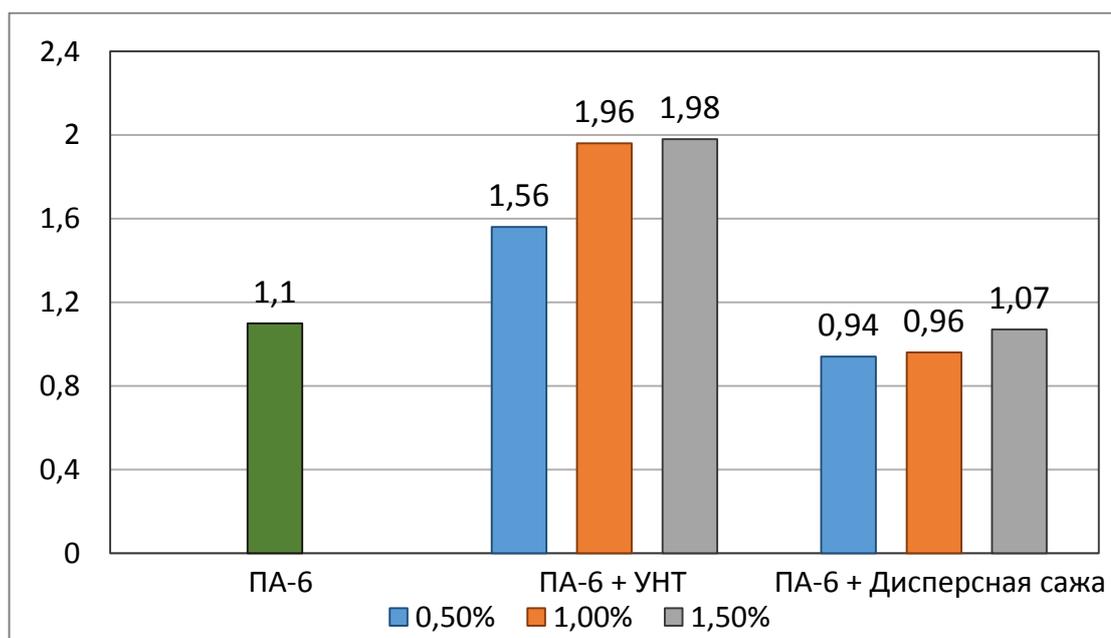


Рисунок 4.2.3 – Зависимость удельной объемной электропроводимости ($\text{Cm/cm } 10^{10}$) от содержания модификатора, вводимого в полиамид-6

Характер изменения коэффициента трения модифицированного полиамида (рисунок 4.2.4) как для УНТ, так и для сажи аналогичен, то есть наблюдается незначительное снижение этого показателя при увеличении содержания модификатора до 1 %.

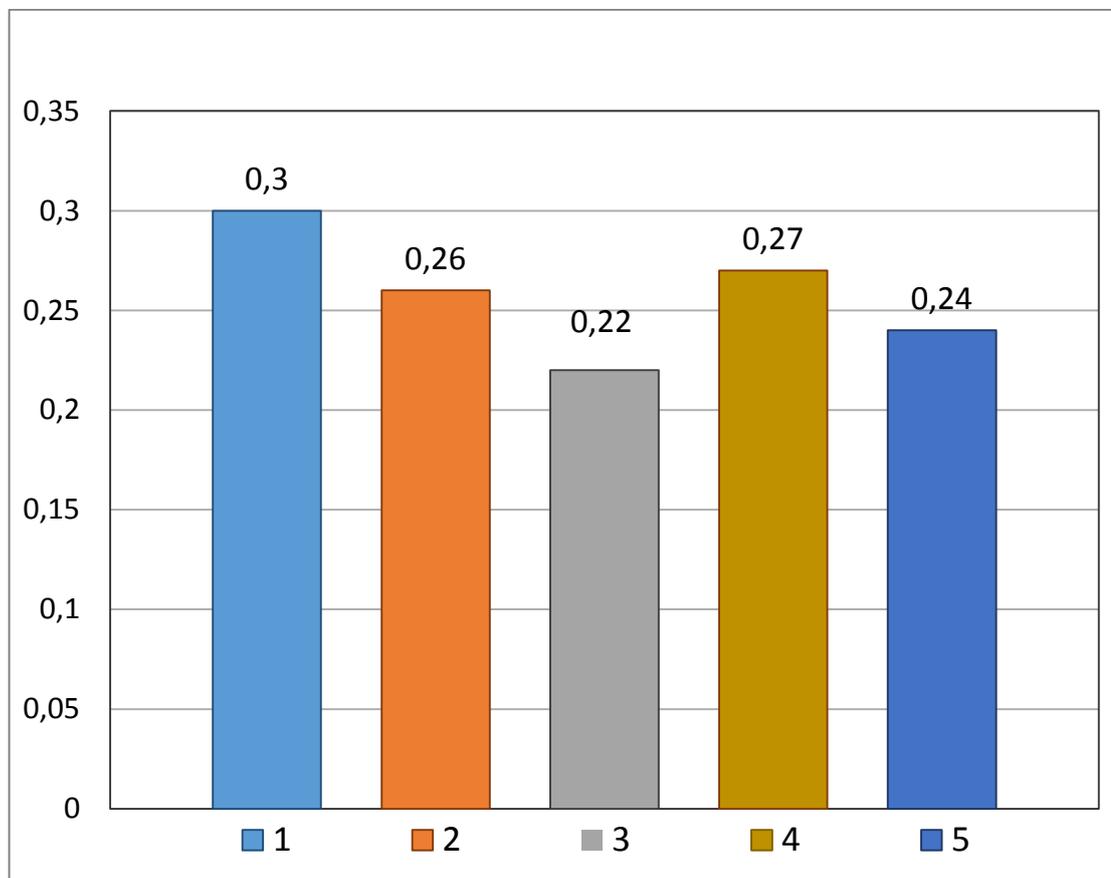


Рисунок 4.2.4 – Коэффициент трения модифицированного полиамида-6: 1 - ПА-6 (лаб.); 2 - ПА-6+0,5% УНТ; 3 - ПА-6+1,0 УНТ; 4 - ПА-6+0,5% сажа; 5 - ПА-6+1,0% сажа

Для оценки эффективности исследуемых углеродных модификаторов, вводимых в полиамидную матрицу на стадии ее синтеза, проведен сравнительный анализ полученных результатов с данными по модификации полимера электрохимически и химически окисленным графитом. Сравнение проводили для образцов полиамида-6, содержащих 1 % модификатора, по таким характеристикам как деформационно-прочностные (таблица 4.2.4), технологические и физико-химические (таблица 4.2.5) и функциональные (рисунок 4.2.5 - 4.2.7) свойства.

Таблица 4.2.4 – Деформационно-прочностные свойства полиамида-6, модифицированного углеродными добавками

Показатель Материал	Разрушающее напряжение МПа, при			Ударная вязкость, кДж/м ²	Твердость по Бринеллю, МПа
	растяжении	сжатии	изгибе		
ПА-6 (лаб.)	44	100	70	19	100
ПА-6+1,0% ОГ	28	68	48	17	115
ПА-6+1,0% EG 250-80	38	59	54	15	109
ПА-6+1,0% УНТ	48	55	42	17	101
ПА-6+1,0 % сажа	29	64	52	14	107

Таблица 4.2.5 – Технологические и физико-химические свойства полиамида-6, модифицированного углеродными добавками

Показатель Материал	Содержание НМС, %	Показатель текучести расплава, г/10 мин	Плотность, г/см ³	Водопоглощение, %
ПА-6 (лаб.)	2,6	22	1,14	2,2
ПА-6+1,0% ОГ	1,2	17	1,07	1,8
ПА-6+1,0% EG 250-80	1,2	15	1,10	1,1
ПА-6+1,0% УНТ	2,9	21	1,09	2,0
ПА-6+1,0 % сажа	2,2	22	1,14	2,3

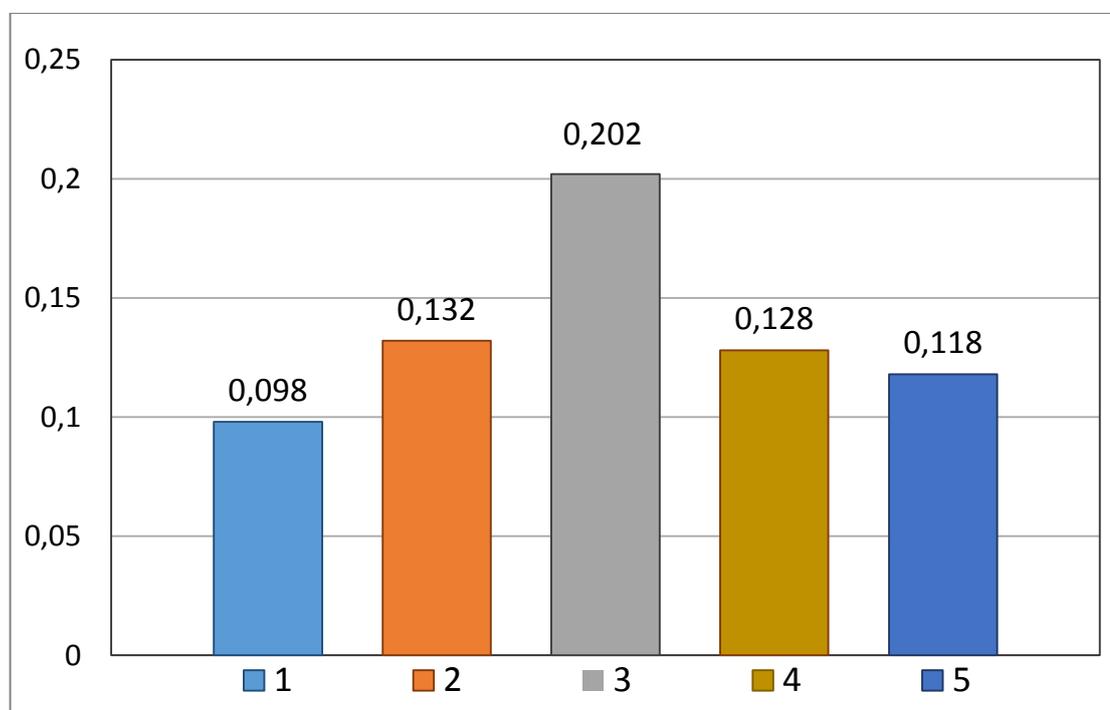


Рисунок 4.2.5 – Коэффициент теплопроводности (Вт/м*К) полиамида-6, модифицированного углеродными наполнителями: 1 - ПА-6 (лаб.); 2 - ПА-6+1,0% ОГ; 3 - ПА-6+1,0% EG 250-80; 4 - ПА-6+1,0% УНТ; 5 - ПА-6+1,0 % сажа

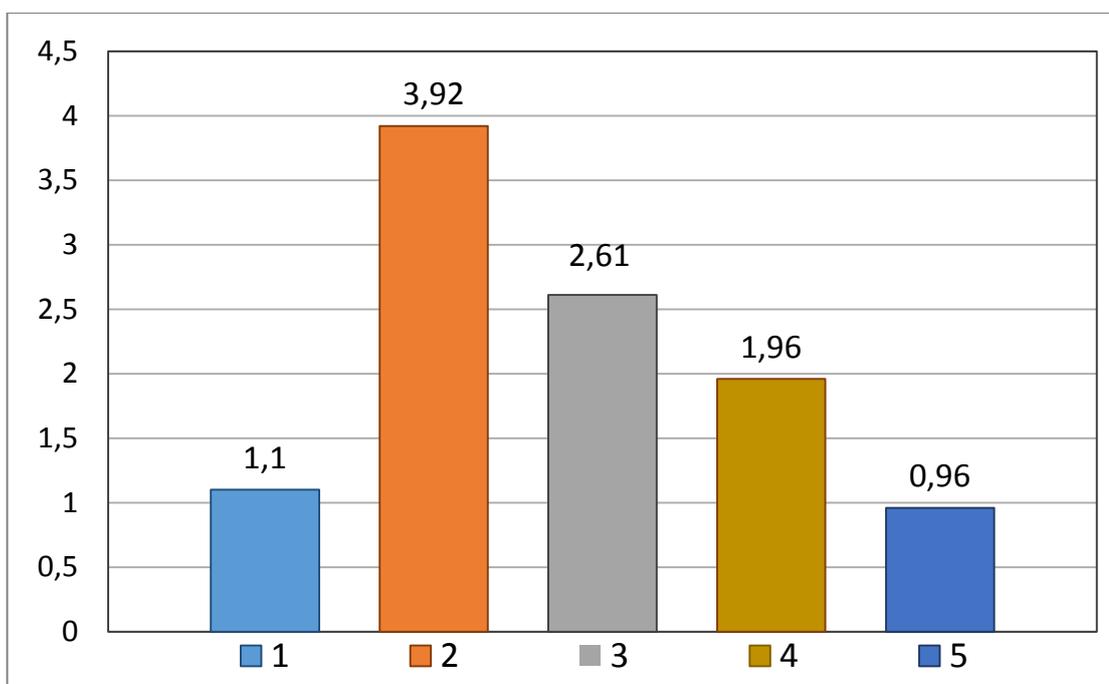


Рисунок 4.2.6. – Удельная объемная электропроводимость (Cm/cm 10¹⁰) полиамида-6, модифицированного углеродными наполнителями: 1 - ПА-6 (лаб.); 2 - ПА-6+1,0% ОГ; 3 - ПА-6+1,0% EG 250-80; 4 - ПА-6+1,0% УНТ; 5 - ПА-6+1,0 % сажа

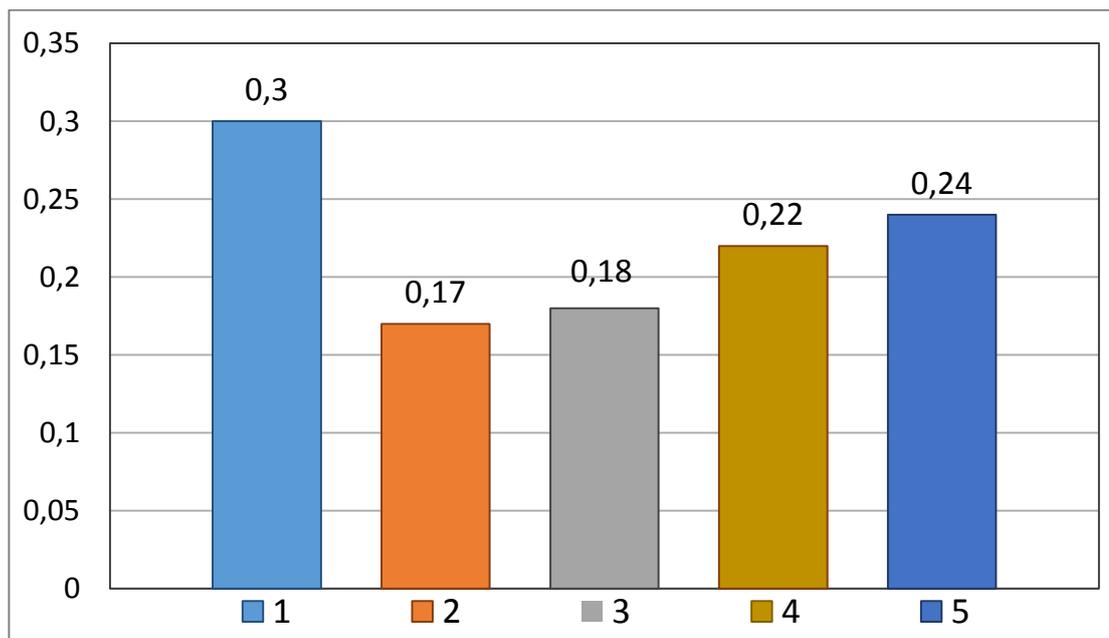


Рисунок 4.2.7 – Коэффициент трения полиамида-6, модифицированного углеродными наполнителями: 1 - ПА-6 (лаб.); 2 - ПА-6+1,0% ОГ; 3 - ПА-6+1,0% EG 250-80; 4 - ПА-6+1,0% УНТ; 5 - ПА-6+1,0 % сажа

Полученные экспериментальные данные по эффективности влияния исследуемых углеродных модификаторов свидетельствует о перспективности применения для направленного регулирования функциональных свойств полиамида-6 электрохимически окисленного графита и химически окисленного графита марки EG 250-80.

ГЛАВА 5. ОЦЕНКА ТЕХНИЧЕСКОГО УРОВНЯ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ПОЛУЧЕНИЮ ПОЛИАМИДА-6, МОДИФИЦИРОВАННОГО УГЛЕРОДНЫМИ НАПОЛНИТЕЛЯМИ

5.1. Оценка технического уровня разработанных полиамидов

Сравнительный анализ характеристик графитомодифицированного полиамида-6 с имеющимися аналогами (таблица 5.1.1) показал, что разработанный полимер, наполненный на стадии синтеза 1 % электрохимически и химически окисленным графитом, имеет ряд значительных преимуществ.

Таблица 5.1.1 – Характеристики модифицированного полиамида-6 и
промышленных аналогов [66,136]

<i>Марка</i> <i>Показатель</i>	ПА-6+1% ОГ	ПА-6+1% EG 250-80	ПА-6 ЛП5	ПА-6МГ	TECHNYL C-206F	LUMID GP- 1100AR	Milan SM1023- G1000
Наполнитель	<i>Электрохими- чески окисленный графит</i>	<i>Химически окисленный графит</i>	Тигельный графит	Тигельный графит	Тигельный графит	Тигельный графит	Тигельный графит
Содержание наполнителя, %	1	1	5	10-30	10-20	30	10
Коэффициент трения	0,17	0,18	0,15-0,17	0,20-0,25	0,15-0,30	0,20	0,14-0,16
% сохранения*: - разрушающего напряжения при растяжении; - ударной вязкости	64 79	89 100	64 28	76 40	59 25	- 73	88 36
Отпускная цена, руб/кг	310	310	310	350	425	410	310,00
Производитель	<i>Разработан ЭТИ (ф) СГТУ им Гагарина Ю.А. Россия</i>	<i>Разработан ЭТИ (ф) СГТУ им Гагарина Ю.А. Россия</i>	ОАО «Куйбышевазот», Россия	ОАО «Гродноазот», Белоруссия	Rhodia, Франция	LG CHEM, LTD., Южная Корея	Toray Industries, Inc., КНР

* - Значение приведено по отношению к немодифицированному полимеру

В частности, как следует из приведенных в таблице 5.1.1 данных, при содержании окисленного графита 1 % и близкой или меньшей цене разработанных полиамидов-6 их коэффициент трения соответствует уровню этого показателя у промышленных углеродсодержащих аналогов со степенями наполнения 5-30 %, что подтверждает техническую конкурентоспособность модифицированных окисленным графитом материалов на рынке полимерной продукции.

Подтверждением технической новизны разработанного материала является полученный патент на изобретение «Способ получения композиционного материала на основе полиамида» № 2661235 от 13.07.2018.

Учитывая комплекс свойств графитомодифицированного полиамида-6, к возможным областям его применения относятся легкая промышленность, медицина, электроприборостроение, автомобилестроение.

Для решения вопросов коммерциализации модифицированного электрохимически окисленным графитом полиамида-6 разработан бизнес-план по организации выпуска деталей технического назначения, на основе модифицированного окисленным графитом полиамида-6 (приложение Б), основными разделами которого являются:

- резюме проекта;
- описание проекта;
- анализ рынка;
- организационный план;
- производственный план;
- финансовый план;
- инвестиционный фонд;
- заключение.

Кроме того, проведенные экспериментальные исследования были поддержаны ФСРМФП в рамках конкурса У.М.Н.И.К. (2015-2017 гг., договор № 5912ГУ/2015 от 11.06.2015.) и успешно прошли все этапы, включающие:

- разработку составов, выбор параметров синтеза и наработку лабораторной партии полимеризационнонаполненного полиамида-6, модифицированного окисленным графитом промышленных марок, а также комплексную оценку эксплуатационных и функциональных свойств модифицированного полиамида-6 на основе выбранной марки окисленного графита (приложение В);

- создание опытного реактора для катионной полимеризации полиамида-6, модифицированного окисленным графитом промышленных марок. Разработку необходимой технической документации и принципиальной технологической схемы получения графитомодифицированного полиамида-6, а также опытно-промышленную апробацию разработанного материала.

По результатам выполнения каждого этапа НИОКР получены экспертные заключения (приложение Г, приложение Д).

5.2. Технологические рекомендации по получению полиамида-6, модифицированного на стадии синтеза электрохимически окисленным графитом

Создание нового полимерного композиционного материала функционального назначения требует разработки технической документации, в частности, технических условий на полученный композит, которые относятся к широко распространенным видам нормативных документов.

В связи с этим были разработаны технические условия на модифицированный электрохимически окисленным графитом полиамид-6 (приложение Е) в соответствии с требованиями нормативной документации [137]. В основных правилах разработки технических условий обозначены разделы данного нормативного документа, которые включают в себя:

- технические требования;
- требования безопасности;
- правила приемки;
- методы испытаний;
- транспортирование и хранение;
- гарантии изготовителя.

При формулировке технических требований к полиамиду-6, модифицированному электрохимически окисленным графитом, определены и установлены нормативные значения таких характеристик, как:

- внешний вид;
- размеры получаемых гранул;
- плотность;
- содержание низкомолекулярных соединений;
- водопоглощение;
- теплостойкость по Вика;
- разрушающее напряжение при сжатии;
- изгибающее напряжение;
- разрушающее напряжение при растяжении;

- ударная вязкость;
- твердость по Бринеллю;
- коэффициент трения,

приведенные в таблице таблица 5.2.1.

Таблица 5.2.1 – Технические требования к модифицированному электрохимически окисленным графитом полиамиду-6

<i>Наименование показателя</i>	<i>Нормативное значение</i>	<i>Метод испытаний</i>
1. Внешний вид	гранулы белого цвета	по п. 4.3 ТУ
2. Геометрические размеры гранул, мм: диаметр длина	3,5-4,5 5,0-7,5	по п. 4.4 ТУ
3. Плотность, кг/м ³	1,07-1,10	по ГОСТ 15139-69 и п. 4.5 ТУ
4. Содержание низкомолекулярных соединений, %	1,0-1,2	по ГОСТ 30351-2001 и п. 4.6 ТУ
5. Водопоглощение, %	1,2-1,4	по ГОСТ 4650-2014 и п. 4.7 ТУ
6. Теплоустойчивость по Вика, °С	175-185	по ГОСТ 15088-2014 и п. 4.8 ТУ
7. Разрушающее напряжение при сжатии, МПа	70-80	по ГОСТ 4651-2014 и п. 4.9 ТУ
8. Изгибающее напряжение, МПа	55-65	ГОСТ 4648 – 2014 и п. 4.10 ТУ
9. Разрушающее напряжение при растяжении, МПа	30-40	ГОСТ 18299-72 и п. 4.11 ТУ
10. Ударная вязкость, кДж/м ²	18-22	ГОСТ 4647-2015 и п. 4.12 ТУ
11. Твердость по Бринеллю, МПа	110-120	по ГОСТ 4670-2015 и п. 4.13 ТУ
12. Коэффициент трения	0,13-0,17	ГОСТ 11629-75 и п. 4.14 ТУ

Требования безопасности технологического процесса и требования по безопасности, выдвигаемые к производственным помещениям, установлены в разделе «Требования безопасности».

В разделе «Правила приемки» обозначены характеристики сопроводительных документов на материал, определены порядок и периодичность испытаний, а также указан размер партии.

Перечень основных видов испытаний и используемых гостированных методик приведён в разделе «Методы испытаний». Также в технических условиях на модифицированный полиамид-6 сформулированы требования к транспортировке и хранению получаемого полимера и обозначены предоставляемые гарантии производителя.

Неотъемлемой частью технической документации по производству конкретной продукции или материала является технологический регламент, базовой частью которого служит описание технологической схемы, включающее характеристику сырья, вспомогательных материалов и готовой продукции, а также параметры технологических операций.

Полученные экспериментальные (Гл. 3), а также литературные [77] данные по синтезу полиамида-6, модифицированного электрохимически окисленным графитом, были использованы при разработке принципиальной технологической схемы его получения.

На предварительном этапе проектирования разработана функциональная схема получения гранулята графитомодифицированного полиамида-6 (рисунок 5.2.1).



Рисунок 5.2.1 – Функциональная схема получения гранулята графитомодифицированного полиамида-6

В предлагаемой схеме для повышения молекулярной массы получаемого графитонаполненного полиамида-6, а также лучшей гомогенизации синтезируемого расплава предлагается использование каскада двухшнековых

реакторов типа NOCT (экструдер с двумя незацепляющимися шнеками, вращающимися в противоположных направлениях), которые, как правило, используют при смешении, проведении химических реакций и дегазации [138].

Исходным сырьем в разработанном технологическом процессе являются:

- ε-капролактама ГОСТ-7850-86,
- фосфорная кислота ГОСТ 6552-80,
- окисленный графит [109].

Таблица 5.2.2 – Характеристика исходного сырья и вспомогательных материалов.

Наименование сырья, вспомогательных материалов	Государственный или отраслевой стандарт тех. условия или методика на подготовку сырья	Показатели обязательные для проверки	Регламентируемые показатели с допустимыми отклонениями	
1	2	3	4	
1. Капролактама, $\text{NH}(\text{CH}_2)_5\text{CO}$	ГОСТ 7850-86 марка – А	1. Перманганатный индекс, не более 2. Цветность 50%-ного водного раствора капролактама, не более 3. Содержание летучих оснований экв/кг не более 4. Температура кристаллизации, $^{\circ}\text{C}$; не ниже 5. Массовая доля железа, %, не более 6. Массовая доля циклогексаноноксима, %, не более	Высший сорт	1 сорт
			Высшая категория качества	Первая категория качества
			5	10
			3,0	5,0
		0,5	0,6	
		68,8	68,8	
		0,00002	0,00002	
		0,002	0,002	

1	2	3	4	
		7. Оптическая плотность 50%-ного раствора, не более из толуола, не более	0,04	0,06 0,08
2. Модификатор, окисленный графит	Входной регламент цеха	1. Плотность, кг/м ³ , не более 2. Размер частиц, мкм, не более 3. Q _{уд} , мА×ч/г, не более	210 6 120	
3. Фосфорная кислота, Н ₃ РО ₄	ГОСТ 6552-80	1. Массовая доля фосфорной кислоты, %, не менее 2. Массовая доля сульфатов, %, не более 3. Массовая доля нелетучего остатка, %, не более 4. Массовая доля хлоридов, %, не более	90 0,0001 0,001 0,0001	
4. Вода умягченная, Н ₂ О	Регламент цеха	1. Содержание железа мг/л, не более 2. Щелочность мг-экв/л, не более 3. Жесткость мг-экв/л, не более 4. Прозрачность, см, не менее 5. Цветность, условные градусы, не более	0,05 3,0 0,03566 145 20	
5. Азот, N ₂	Регламент азотно-кислородного цеха	1. Содержание кислорода, %, не более 2. Содержание механических примесей 3. Содержание масла 4. Содержание водяных паров по точке росы, %, не более	0,0005 отсутствует отсутствует -63	

Технология получения модифицированного полиамида-6 с использованием в качестве модификатора окисленного графита включает следующие стадии (рисунок 5.2.2): приготовление реакционной смеси, ее совмещение с окисленным графитом, синтез модифицированного 1 % окисленного графита полиамида с получением расплава полимера и формованием жилки, гранулирование жилки с последующей сушкой полученного композита.

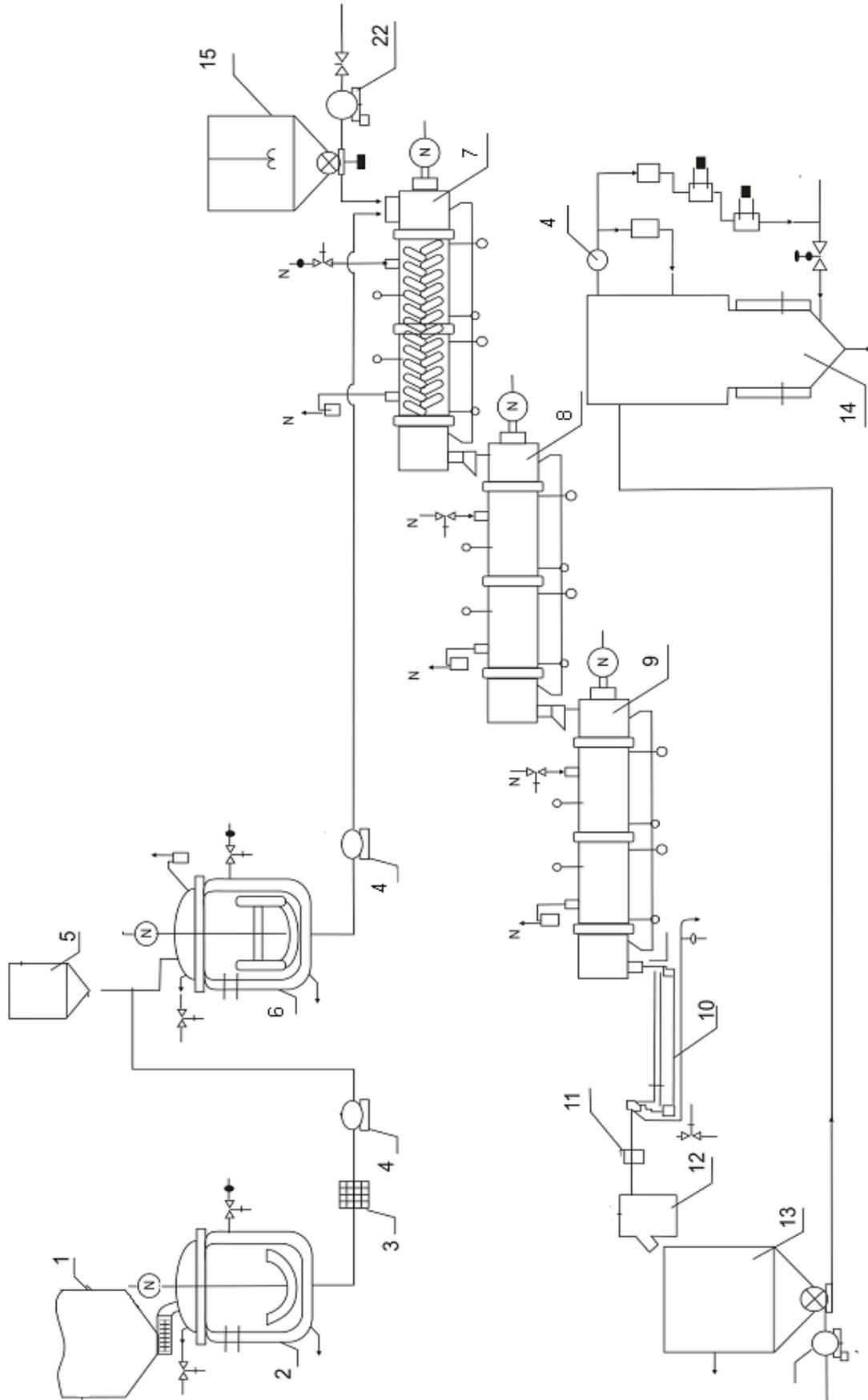


Рисунок 5.2.2 – Технологическая схема получения гранул из модифицированного полиамида-6

Так, капролактамы (в кристаллическом состоянии) из бункера для хранения поз.1 непрерывно подается в расплавитель с якорной мешалкой поз.2 при помощи шнековых питателей, где он расплавляется. Затем расплавленный капролактамы с помощью шестеренчатого насоса поз.4 через фильтр поз.3 подается в смеситель поз.6, куда из емкости для хранения поз.5 с помощью дозаторов подается заданное количество фосфорной кислоты и образуется реакционная смесь. Далее смесь с помощью насоса поз.4 подается в двухшнековый реактор типа НОСТ поз.7. Туда же с помощью шнекового питателя и насоса поз.4 из бункера для хранения поз. 15 подается электрохимически окисленный графит.

В реакторе поз.7 происходит смешение модифицирующей добавки – электрохимически окисленного графита, с расплавом мономера и образующихся низковязких олигомеров и их диффузия в поверхностные слои и объем модификатора. При этом в условиях синтеза полиамида-6 электрохимически окисленный графит терморасширяется, равномерно распределяясь в полимерной матрице. Затем композиция последовательно проходит реакторы для предварительной (поз. 8) и окончательной (поз. 9) полимеризации.

Полученный расплав графитомодифицированного ПА-6 через фильеру выдавливается с помощью вращательного движения шнека экструдера из реактора поз.9 в виде тонких жилок, которые поступают в ванну поз.10 с холодной умягченной водой. С помощью вытяжного устройства поз.11 жилки, расположенные в одной горизонтальной плоскости, вытягиваются до необходимого поперечного диаметра, за счет разницы скоростей вращения вытягивающих валков и вращения экструзионного шнека, а затем попадают на рубильный станок поз.12, где измельчаются на гранулы заданного размера.

Полученный гранулят поступает в промежуточный бункер-водоотделитель поз.13, откуда пневмотранспортом направляется для удаления избыточной влаги в сушилку непрерывного действия поз.14. Гранулят перемещается в сушилке сверху вниз по мере отбора высушенного полимера. Противотоком грануляту снизу-вверх подается горячий азот. В нижней зоне сушилки содержание остаточной влаги гранулята достигает заданного значения (0,03-

0,05%). Непрерывная выгрузка гранулята происходит через выгрузное отверстие внизу сушилки.

Высушенный гранулят проходит контроль качества, сортируется и упаковывается для дальнейшей транспортировки потребителю.

Основные параметры процесса полимеризации графитонаполненного полиамида-6 представлены в таблице 5.2.3.

Таблица 5.2.3 – Параметры процесса полимеризации

Номер	Параметры технологического процесса	Значение
1	Продолжительность процесса	4 часа
2	Температура синтеза	250 °С
3	Среда	Инертный газ – азот
4	Содержание окисленного графита	1 % от массы капролактама
5	Содержание фосфорной кислоты	1 % от массы капролактама

Модифицированный гранулированный полиамид-6 характеризуется следующими нормируемыми показателями:

Таблица 5.2.4 – Характеристика готовой продукции

<i>№ показателя</i>	<i>Наименование показателя</i>	<i>Нормы</i>
1	Размер крошки: длина диаметр	3,5-4,5 мм 5,0-7,5 мм
2	Содержание окисленного графита	1 %
3	Относительная вязкость для потока	(2,30-2,80)±0,03
4	Содержание низкомолекулярных соединений, не более	1,2%
5	Содержание механических примесей	отсутствует
6	Массовая доля экстрагируемых веществ, %, не более	1,5

К особенностям предложенной технологической схемы получения гранулята из графитомодифицированного полиамида-6, следует отнести использование трех последовательно расположенных двухшнековых реакторов типа NOCT для проведения катионной полимеризации мономеров, а также исключение стадии экстракции низкомолекулярных соединений из гранулята готового полиамида-6, модифицированного окисленным графитом, что, в свою очередь, позволяет исключить из технологического процесса его получения участок регенерации экстракционных вод.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты проведенных в работе исследований обеспечивают расширение современных представлений об особенностях получения полимерных композиционных материалов функционального назначения и позволяют сделать следующие выводы:

1. Разработан полиамид-6, модифицированный на стадии синтеза электрохимически и химически окисленным графитом марки EG-250-80 с высокими показателями функциональных свойств.

2. Изучены особенности синтеза полиамида-6, модифицированного электрохимически окисленным графитом. Обоснован выбор параметров синтеза модифицированного полимера, обеспечивающих получение полиамида-6 с молекулярной массой порядка 16000. Установлено, что оптимальным, с точки зрения повышения показателей функциональных свойств композита, количеством вводимой в полиамид-6 модифицирующей добавки является 1 масс. %.

3. Доказано, что на стадии синтеза полиамида-6 происходит терморасширение электрохимически окисленного графита, в результате чего в полимерной матрице формируется квазинепрерывная углеродная фаза, обеспечивающая повышение функциональных свойств модифицированного полимера по сравнению с немодифицированным: объемное электрическое сопротивление уменьшается более чем в 3 раза, коэффициент теплопроводности возрастает на 35%, снижается на 40 % коэффициент трения, а также увеличивается износостойкость.

4. Исследованы структурные особенности и проведена оценка комплекса свойств полиамида-6, наполненного на стадии синтеза химически окисленным графитом промышленных марок. Отмечено, что влияние промышленных марок химически окисленного графита аналогично влиянию электрохимически окисленного модификатора. Установлено, что лучшим комплексом деформационно-прочностных, физико-химических, технологических и

функциональных характеристик отличается полиамид-6, модифицированный 1 масс. % химически окисленного графита марки EG 250-80.

5. Изучена возможность модификации полиамида-6 малыми добавками субмикро- и нанодисперсных углеродных наполнителей (УНТ, дисперсная сажа). Показано, что при введении данных модификаторов наблюдается лишь тенденция к повышению тепло- и электропроводимости синтезируемых полимеров.

6. Проведена оценка технического уровня полиамида-6, модифицированного 1 % электрохимически и химически окисленным графитом марки EG-250-80. Выявлено, что при малом содержании окисленного графита и близкой или меньшей цене разработанных полиамидов-6 их коэффициент трения соответствует уровню этого показателя у промышленных углеродсодержащих аналогов со степенями наполнения 5-30 %.

7. Разработаны технические условия на полученный композит, бизнес план по организации выпуска деталей технического назначения, на основе модифицированного окисленным графитом полиамида-6 и предложена принципиальная технологическая схема получения гранулированного полимера, модифицированного электрохимически окисленным графитом.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

АСМ – атомно-силовая микроскопия

ДСК – дифференциально-сканирующая калориметрия

ИКС – инфракрасная спектроскопия

НМС – низкомолекулярные соединения

ОГ – окисленный графит

ПА-6 – полиамид-6

ПВХ – поливинилхлорид

ПКМ – полимерный композиционный материал

ПТР – показатель текучести расплава

ПЭВД – полиэтилен высокого давления

ПЭВП – полиэтилен высокой плотности

ПЭНД – полиэтилен низкого давления

ПЭНП – полиэтилен низкой плотности

СВМПЭ – сверхвысокомолекулярный полиэтилен

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

ТГА – термогравиметрический анализ

ТРГ – терморасширенный графит

ТУ – технические условия

УНТ – углеродные нанотрубки

УФ – облучение – ультрафиолетовое облучение

НОСТ – экструдер с двумя незацепляющимися шнеками, вращающимися
в противоположных направлениях

RIM – reaction injection molding

RRIM – reinforced reaction injection molding

SRIM – structural reaction injection molding

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дебердиева, Е.М. Конкурентоспособность отечественных полимеров: проблемы и потенциал развития / Е.М. Дебердиева, М.В. Вечкасова // Теория и практика общественного развития. – 2015. - № 9. – С. 54-56.
2. Раскутин, А.Е. Стратегия развития полимерных композиционных материалов / Е.А. Раскутин // Авиационные материалы и технологии. – 2017. – С. 344-348.
3. Бортников, В. Г. Теоретические основы и технология переработки пластических масс / В.Г. Бортников. –М.: НИЦ ИНФРА-М, 2017. – 480 с.
4. Основы технологии переработки пластмасс / под ред. В.Н. Кулезнева, В.К. Гусева. – М: Мир, 2006. – 597 с.
5. Физические и химические процессы при переработке полимеров / М.Л. Кербер, А.М. Буканов, С.И. Вольфсон и др. – СПб.: Научные основы и технологии, 2013. – 320 с.
6. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология / под ред. Берлина А. А. – СПб.: Профессия, 2014. – 592 с.
7. Научно-технические проблемы получения композиционных материалов на основе конструкционных термопластов / Т.П. Кравченко, С.Н. Ермаков, М.Л. Кербер, В.А. Костягина // Пластические массы. – 2010. - № 10. – С. 32-36.
8. Структурообразование, составы и свойства дисперсно-наполненных полимерных нанокомпозитов / И.Д. Симонов-Емельянов, Н.В. Апексимов, А.Н. Трофимов и др. // Пластические массы. – 2012. – № 6. – С. 7-13.
9. Дьячковский, Ф.С. Синтез и свойства полимеризационно-наполненных полиолефинов / Ф.С. Дьячковский, Л.А. Новокшонова // Успехи химии. – 1984. – Т.53. - № 2. – С. 200-222.
10. Галашина, Н. М. Полимеризационное наполнение как метод получения новых композиционных материалов / Н.М. Галашина // Высокомолекулярные соединения. – 1994. – Т 36. – С. 640-650.

11. Шаглаева, Н.С. Перспективные направления химической модификации поливинилхлорида / Н.С. Шаглаева, В.В. Баяндин, П.В. Мултуев // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. – 2014. - № 3 (8). – С. 7-18.
12. Полимеризационное наполнение ПВХ минеральными оксидами под действием радикальной системы триалкилбор – дипероксиды трифенилсурьмы / В.А. Додонов, А.И. Дрэгичь, А.В. Гущин, С.Н. Ильянов // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. – 2012. - № 4 (1). – С. 118–124.
13. Чекрыгина, М. Ю. Получение пористого полистирола на основе высококонцентрированных обратных эмульсий / М.Ю. Чекрыгина, М.Ю. Королёва // Успехи в химии и химической технологии. – 2013. –Т.27. – № 6. – С. 128-131.
14. Синтез полимерных нанокомпозитов / В.Г. Товмасын, А.С. Бабанова, С.М. Мирзоян и др. // Химический журнал Армении. – 2008. - № 1. – С. 61-67.
15. Получение наполненных полиамидов с улучшенными свойствами / Е.В. Горбунова, Ю.С. Деев, С.Г. Куличихин, Е.А. Рябов // Пластические массы. – 1981. - № 10. – С. 12 – 14.
16. Эсхан Карими Язди Амир. Снижение горючести полиамида 6 введением антипирена в процессе анионной полимеризации капролактама / Карими Язди Амир Эсхан, В.Л. Авраменко, Ахмади Шервин // Пластические массы. - 2012. - № 5. – С. 7-8.
17. Пат. 15664 Республика Беларусь, МПК С 08 J 5/18, С 08 L 77/00. Композиционный антифрикционный материал / Юркевич О.Р., заявитель и патентообладатель Государственное научное учреждение "Институт механики металлополимерных систем имени В.А.Белого Национальной академии наук Беларуси. - № 20100002; заявл. 2011.08.30; опубл. 2012.04.30
18. Структурно-химическая модификация полиамида-6 композицией на основе полифторированного спирта-теломера / С.В. Кудашев, С.А. Сафронов,

В.Н. Арисова и др. // Журнал прикладной химии. – 2017. – Т.90. – № 5. – С. 642-647.

19. Лахмай, М.В. Улучшение физико-механических свойств полимерного конструкционного материала полиамида-6 - блочного различными модифицирующими добавками / М.В. Лахмай // Новая наука: современное состояние и пути развития. – 2017. – Т.2. – № 3. – С. 151-153.

20. Исследование влияния наночастиц углерода на структуру, механические и тепловые свойства полиамида-6 / Ш. Туйчиев, Б.М. Гинзбург, Д. Рашидов и др. // Вестник Таджикского национального университета. Серия естественных наук. – 2015. - № 1. – С. 75-79.

21. Влияние поверхности нанонаполнителя на свойства нанокompозитов полиамид-6/фуллерен / Г.В. Козлов, Х.Ш. Яхьяева, Г.М. Магомедов, А.К. Микитаев // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. – 2014. – Т.4. – № 6. – С. 52-56.

22. Формование изделий по RIM-технологии / Фирма ООО «Анион» // Полимерные материалы. – 2003. - № 29(55). – С. 3-5.

23. Optimization of parameters in Long Fiber Reinforced Reaction Injection Molding on multi-objective comprehensive evaluation / Chen Feng, Cao Chun-ping, Zhang Wei, Sun Yu // Materials Science and Technology. – 2011. - № 3. – P. 76-83.

24. Baillie Caroline. Green Composites: Waste and Nature-based Materials for a Sustainable Future / Caroline Baillie, Randika Jayasinghe.: Woodhead Publishing. – 2017. – 220 p.

25. Kresta, Jiri E. Reaction Injection Molding and Fast Polymerization Reactions / Jiri E. Kresta.: Springer Science & Business Media, 2012. – 302 p.

26. Ultra-high-speed processing of nanomaterial-reinforced woven carbon fiber/polyamide 6 composites using reactive thermoplastic resin transfer molding / Byeong Joo, Kim Sang, Hyup Cha Young, Bin Park // Composites Part B: Engineering. – 2018. – Vol. 143. – P. 36-46.

27. Kamadal Michiru. Industrial application and olefin metathesis catalyst technologies for reaction injection molding of dicyclopentadiene / Michiru Kamadal,

Toshiyuki Oshiki // *Journal of Synthetic Organic Chemistry*. – 2017. – Vol. 75. – P. 19-28.

28. Reaction injection molding and direct covalent bonding of OSTE+ polymer microfluidic devices / N. Sandström, R. Z. Shafagh, A. Vastesson and etc. // *Journal of Micromechanics and Microengineering*. – 2015. – Vol. 25. – № 7. – P. 37-47.

29. Термопластичные связующие. Настоящее и будущее / А.И. Ткачук, Т.А. Гребенева, Л.В. Чурсова, Н.Н. Панина // *Труды ВИАМ*. – 2013. – № 11. – С. 7.

30. Алентьев, А.Ю. Связующие для полимерных композиционных материалов / А.Ю. Алентьев, М.Ю. Яблокова. – М.: МГУ имени М.В. Ломоносова, 2010. – 69 с.

31. Шевченко, В.Г. Основы физики полимерных композиционных материалов / В.Г. Шевченко. – М.: МГУ им. Ломоносова. – 2010. – 98с.

32. Петрова, Г.Н. Конструкционные материалы на основе армированных термопластов / Г.Н. Петрова, Э.Я. Бейдер // *Российский химический журнал*. – 2010. – Т. LIV. – № 1. – С. 34–40.

33. Уайт, Д.Л. Полиэтилен, полипропилен и другие полиолефины: Свойства, развитие структуры, переработка / Д.Л. Уайт, Д.Д. Чой; пер. с англ. Е.С. Цобкалло. - СПб.: Профессия, 2007. - 256 с.

34. Макаров, В. Г. Промышленные термопласты: Справочник / В.Г. Макаров, В.Б. Коптернармусов. – М.: АНО Изд-во «Химия», изд-во «КолосС», 2003. – 208 с.

35. Композиционные материалы на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена: свойства, перспективы использования / Г.Е. Селютин, Ю.Ю. Гаврилов, Е.Н. Воскресенская и др. // *Химия в интересах устойчивого развития*. – 2010. - № 18. – С. 375-388.

36. Stein H.L. Ultra high molecular weight polyethylene (UHMWPE) / H.L. Stein // *Engineered Materials Handbook*. ASM Int. – 1999. – № 1. – P. 167-171.

37. Галибеев, С. С. Сверхвысокомолекулярный полиэтилен. Тенденции и перспективы / С.С. Галибеев, Р.З Хайруллин, В.П. Архиреев // Вестник Казанского технологического университета. - 2008. - № 2. – С. 50-55.
38. Varga, J. Supermolecular structure of isotactic polypropylene / J. Varga // Journal of Materials Science. – 1992. – Vol. 27. – P. 2557–2579.
39. Karian, Harutun. Handbook of Polypropylene and Polypropylene Composites, Revised and Expanded / Harutun Karian.: CRC Press, 2003. – 576 p.
40. Шабалин, Е.Ю. Развитие и современное состояние технологии производства полипропилена / Е.Ю. Шабалин, Э.А. Майер // Пластические массы. – 2011. - № 11. – С. 5-9.
41. Уилки, Ч. Поливинилхлорид. Получение, добавки и наполнители, сополимеры, свойства, переработка / Ч. Уилки, Д. Саммерс, Ч. Даниэлс; пер. с англ., под ред. ГЕ Заикова. – СПб.: Профессия, 2007. – 728 с.
42. Исследование технологических свойств жестких ПВХ-композиций с различными наполнителями / А.В. Марков, И.Д. Симонов-Емельянов, Н.И. Прокопов и др. // Вестник МИТХТ им. М.В. Ломоносова. – 2012. – Т. 7 . – № 4. – С. 100-105.
43. Чулеева, Е.В. Композиционные материалы на основе поливинилхлорида. Теплофизические, реологические и электрофизические свойства / Е.В. Чулеева и др. // Хімічна промисловість України. – 2011. – №. 6. – С. 48-54.
44. Теплофизические свойства модифицированного поливинилхлорида / Н.А. Бордюк, О.М. Волошин, Б.П. Демьянюк и др. // Высокомолекулярные соединения. – 1990. – Т. 32. - № 6. – С. 1232-1237.
45. Полимерные композиционные материалы на основе полиметилметакрилата с наночастицами серебра, синтез и оптические свойства / П.А. Музалев, И.Д. Кособудский, Д.М. Кульбацкий, Н.М. Ушаков // Материаловедение. – 2011. - № 5. – С. 48-51.

46. Nanocomposites based on polymethylmethacrylate and silica / D.A. Sapozhnikov, A.A. Sakharova, T.V. Volkova and etc. // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. – 2010. - Vol. 74. – № 7. – P. 1039-1042.

47. Каримова, Г.Г. Исследование характеристик материала поликарбонат / Г.Г. Каримова // Вестник Казанского государственного технического университета им. А.Н. Туполева. – 2014. - № 1. – С. 38-41.

48. Полистирол. Физико-химические основы получения и переработки / А.Я. Малкин, С.А. Вольфсон, В.П. Кулезнев, Г.Н. Файдель. – М.: «Химия», 1975. – 288 с.

49. Киреев, В.В. Высокомолекулярные соединения. В 2 ч., Ч. 1: учебник для академического бакалавриата / В. В. Киреев. — М.: Изд-во Юрайт, 2016. —365 с.

50. Мизеровский, Л.Н. Перспективы совершенствования технологии получения поликапроамида, используемого в производстве текстильных и технических нитей. Ч. 1. / Л.Н. Мизеровский, Ю.М. Базаров, Н.И. Лыткина // Химические волокна. – 2003. – № 5. – С. 15-19.

51. Мизеровский, Л.Н. Перспективы совершенствования технологии получения поликапроамида, используемого в производстве текстильных и технических нитей. Ч. 2. / Л.Н. Мизеровский, Ю.М. Базаров, Н.И. Лыткина // Химические волокна. – 2003. – № 6. – С. 9-14.

52. Мизеровский, Л.Н. Твердофазный синтез полиамида-6 / Л.Н. Мизеровский, Ю.М. Базаров // Химические волокна. – 2006. - № 4. – С. 40-48.

53. Жидкофазная гидролитическая полимеризация капролактама при 483 °К / Ю.М. Базаров, М.Г. Павлов, В.Г. Силантьева, Л.Н. Мизеровский // Химические волокна. – 2007. - № 1. – С. 8-11.

54. Низкотемпературная гидролитическая полимеризация капролактама. Синтез и переработка опытных партий полимера в комплексные нити / В.И. Исаева, Ю.М. Базаров, Л.Н. Мизеровский и др. // Химические волокна. – 2011. - № 1. – С. 67-70.

55. Горбунова, Е.В. Механизм полимеризации лактамов в присутствии окислов переходных металлов / Е.В. Горбунова, Ю.С. Деев, Е.А. Рябов // Пластические массы. – 1980. - № 10. – С. 17 – 19.
56. Силантьева, В.Г. Особенности полимеризации капролактама, катализируемой фосфорной кислотой / В.Г. Силантьева, Л.Н. Мизеровский, А.Н. Быков // Химические волокна. – 1979. – № 2. – С. 22-26.
57. Мизеровский, Л.Н. Действие системы $\text{H}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ –полиэтиленгликоль при синтезе поликапроамида / Л.Н. Мизеровский, В.Г. Силантьева // Химические волокна. – 1983. – № 3. – С. 22-23.
58. Силантьева, В.Г. Полимеризация капролактама в присутствии кислых эфиров фосфорной кислоты / В.Г. Силантьева, Л.Н. Мизеровский, Л.А. Бакина // Химические волокна. – 1984. – № 2. – С. 27-29.
59. Силантьева, В.Г. Полимеризация капролактама в присутствии активирующих систем на основе фосфорной кислоты / В.Г. Силантьева, Л.Н. Мизеровский, А.Н. Быков // Химические волокна. – 1987. – № 2. – С.19.
60. Технология полимерных материалов. / под ред. В. К. Крыжановского. – СПб.: Профессия, 2011. – 534 с.
61. Современные методы переработки синтетических полимерных материалов: учебное пособие / под ред. В.Е. Блохина. – Екатеринбург.: УрФУ, 2011. – 82 с.
62. Власов, В.А. Основы технологии переработки пластмасс / С.В. Власов, Л.Б. Кандырин, В.Н. Кулезнев. – М.: Химия, 2004. – 600 с.
63. Симонов-Емельянов, И.Д. Построение структур в дисперсно-наполненных полимерах и свойства композиционных материалов / И.Д. Симонов-Емельянов // Пластические массы. – 2015. - № 9-10. – С. 29-36.
64. Оптимизация процесса получения полиамида-6 и алюмосиликатных нанокompозитов на его основе методом анионной полимеризации / С.В. Чердынцева, С.И. Белоусов, С.В. Крашенинников и др. // Пластические массы. – 2013. - №2. – С. 11-14.

65. Motamedi, P. Modification of nanostructure and improvement of mechanical properties of polypropylene/polyamide 6 / layered silicate ternary nanocomposites through variation of processing route / P. Motamedi, R. Bagheri // *Composites Part B: Engineering*. – 2016. – Vol. 85. – P. 207-215.
66. Крыжановский, В.К. Технические свойства пластмасс / В.К. Крыжановский. – СПб.: Профессия, 2014. – 248 с.
67. Саморядов, А.В. Стеклонаполненный полиамид марки ПА СВ30-3М: переработка, свойства и применение / В.А. Саморядов // *Пластические массы*. – 2001. – № 6. – С.16-20.
68. Пат. 2076124 Российская Федерация, МПК С 08 L 77/02. Стеклонаполненная полиамидная композиция. / Саморядов А.В.; Точин В.А.; заявитель и патентообладатель Товарищество с ограниченной ответственностью - Научно-производственное предприятие "Поликом". – № 95106384/04; заявл. 24.04.1995; опублик. 27.03.1997, Бюл. № 9.
69. Пат. 2130470 Российская Федерация, МПК С 08 L 23/12. Полимерная композиция. / Гаас В.А.; Лычагин А.И.; Иевлева А.К.; Будницкий Г.А.; заявитель и патентообладатель Общество с ограниченной ответственностью производственная фирма "Авангард". – № 97118589/04; заявл. 10.11.1997; опублик. 20.05.1999, Бюл. № 14.
70. Арзамасцев, С.В. Структура и свойства базальтопластика на основе полиамида-6 / С.В. Арзамасцев, С.Е. Артеменко, В.В. Павлов // *Пластические массы*. – 2011. - № 5. – С. 60-64.
71. Арзамасцев, С.В. Ударостойкий базальтопластик на основе полиамидной матрицы / С.В. Арзамасцев, С.Е. Артеменко, В.В. Павлов // *Вестник СГТУ*. – 2011. - № 2 (53). – Вып. 1. – С.57-61.
72. Оценка эффективности модификации полиамида 6 базальтовыми наполнителями / В.В. Павлов, В.С. Арзамасцев, Н.Л. Левкина и др. // *Пластические массы*. – 2015. – № 9-10. – С. 39-41.
73. Функциональные наполнители для пластмасс / Под. Ред. М. Ксантоса. – СПб.: Научные основы и технологии, 2010. – 462с.

74. Пат. 2046811 Российская Федерация, МПК С 08 L 77/06. Антифрикционная композиция / Жидков А.М.; Рыкунов В.П.; Стунжас Л.Г.; заявитель и патентообладатель Воронежское Акционерное общество открытого типа по выпуску тяжелых экскаваторов им. Коминтерна. – № 5013053/05; заявл. 03.07.1991; опублик. 27.10.1995, Бюл. № 30.

75. Пат. 2193577 Российская Федерация, МПК С 08 J 5/16. Антифрикционная самосмазывающаяся композиция / Пономарев В.И.; заявитель и патентообладатель Южно-Российский государственный технический университет (Новочеркасский политехнический институт). – № 99111028/04; заявл. 14.05.1999; опублик. 27.11.2002, Бюл. № 33.

76. Пат. 2416623 Российская Федерация, МПК С 08 L 77/04. Полиамидный композит / Алехин О.С.; Бабенко А.А.; Зуев В.В.; Иванов В.В. и др.; заявитель и патентообладатель Общество с ограниченной ответственностью "Судопластсервис", (ЗАО ИЛИП), Общество с ограниченной ответственностью "УНТ-ПЛАСТ"; заявл. 10.06.2009; опублик. 20.04.2001, Бюл. № 11.

77. Конкин, А.А. Термо-, жаростойкие и негорючие волокна / А.А. Конкин. – М.: Химия, 1978. – 424 с.

78. Перепелкин, К.Е. Армирующие волокна и волокнистые полимерные композиты / К.Е. Перепелкин. – СПб.: Научные основы и технологии, 2009. – 384 с.

79. Kaverov, A. T. Carbon fibres / A. T. Kaverov, M. E. Kazakov, V. Ya. Varshavsky. // Fibre Science and Technology. – 1995. – Vol. 5. – P. 231-357.

80. Варшавский, В.Я. Углеродные волокна / В.Я. Варшавский. – М.: Варшавский В.Я., 2007. – 500 с.

81. Пат. 2093619 Российская Федерация, МПК D 01 F 6/18. Способ получения полиакрилонитрильных жгутов, пригодных для производства высокопрочных углеродных волокон / Серков А.Т.; Матвеев В.С.; Перепелкин К.Е.; Прохоров В.А.; заявитель и патентообладатель Всероссийский научно-

исследовательский институт полимерных волокон с опытным заводом. – № 93015901/04; заявл.: 25.03.1993; опубл.: 20.10.1997, Бюл. № 29.

82. Dielectric relaxations and ferroelectric behaviour of even–odd polyamide PA 6 / Jean-Fabien Capsal, Eric Dantras, Jany Dandurand, Colette Lacabanne // *Polymer*. – 2010. – Vol. 51. – Iss. 20. – P. 4606-4610.

83. Resource-conserving carbon fibre technologies / A.A. Lysenko, V.A. Lysenko, O.V. Astashkina, O.I. Gladunova // *Fibre chemistry*. – 2011. – №. 5. – P. 278-286.

84. Шуклин, С.Г. Модифицированные полимеры, содержащие углеродные нанотрубки / С.Г. Шуклин, С.В. Бузилов, Д.С. Шуклин // *Перспективные материалы*. – 2010. - № 4. – С. 61-65.

85. Синтез и свойства композитов поликапролактама и многостенных углеродных нанотрубок / Я.С. Выгодский, Т.В. Волкова, О.Н. Забегаева и др. // *Высокомолекулярные соединения*. – 2009. – Т.51. - № 7. – С. 1319-1330.

86. Углеродные нанотрубки: морфология и свойства / Д.А. Житенева, А.А. Лысенко, В.А. Лысенко и др. // *Химические волокна*. – 2010. - №5. – С. 18-22.

87. Милованова, К.О. Анализ рынка наноматериалов в России и за рубежом / К.О. Милованова, М.А. Романенкова, Ю.А. Хан // *Современные твердофазные технологии: теория, практика и инновационный менеджмент: материалы VIII Международной научно-инновационной молодежной конференции* / Тамбов.: Изд-во ИП Чеснокова А.В., 2016. - С. 240-241.

88. Chen, X.T. Crystallization and mechanical properties of Multi-Walled Carbon Nanotubes modified polyamide 6 / X.T. Chen, H.J. Liu, X.Y. Zxeng // *Material Science and Environmental Engineering*. – 2016. – Vol. 651. – P. 321-324.

89. Polyamide 6 /Multiwalled Carbon Nanotubes Nanocomposites with Modified Morphology and Thermal Properties / Nasir Mahmood, Mohammad Islam, Asad Hameed, Shaukat Saeed / *Polymers*. – 2013. – № 5. – P. 1380-1391.

90. Study of Mechanical and Crystalline Behavior of Polyamide 6 / Hytrel / Carbon Nanotubes (CNT) Based Polymer Composites / Bhagwan F. Jogia, Mayur

Sawanta, P.K. Brahmkara and etc. // *Procedia Materials Science*. – 2014. – № 6. – P. 805 – 811.

91. Зуев, В.В. Полимерные нанокомпозиты на основе полиамида 6, модифицированного фуллероидными наполнителями / В.В. Зуев, Ю.Г. Иванова // *Высокомолекулярные соединения*. – 2011. – Т.53. – № 5. – С. 733-739.

92. Fullerene-modified polyamide 6 by in situ anionic polymerization in the presence of PCBM / Nadya Dencheva, Hugo Gaspar, Sergej Filonovich and etc. / *Journal of Materials Science*. – 2014. – Vol. 49. – P. 4751–4764.

93. Gao Yangyang. Increasing the Thermal Conductivity of Graphene-Polyamide-6,6 Nanocomposites by Surface-Grafted Polymer Chains: Calculation with Molecular Dynamics and Effective-Medium Approximation / Yangyang Gao, Florian Müller-Plathe // *J. Phys. Chem. B*. – 2016. - № 120 (7). – P. 1336–1346.

94. Highly thermal conductive composites with polyamide-6 covalently-grafted graphene by an in situ polymerization and thermal reduction process / Peng Ding, Song Shengfu, Tang Yimin, Liu Shi // *Carbon*. – 2014. – Vol. 66. – P. 576-584.

95. Polyamide 6 / modified Carbon Black Nanocomposites Prepared via In Situ Polymerization / Yongjun Liu, Wenhui Xu, Jian Zhu, and etc. / *Journal of Macromolecular Science, Part B Physics*. – 2015. – Vol. 54. – P. 469-480.

96. In situ intercalation polymerization approach to polyamide-6/graphite nanoflakes for enhanced thermal conductivity / Fanbin Meng, Fei Huang, Yifan Guo, and etc. / *Composites Part B: Engineering*. – 2017. – Vol. 117. – P. 165-173.

97. Thermally conductive composites obtained by flake graphite filling immiscible Polyamide 6 / Polycarbonate blends / Shengtai Zhou, Yang Chen, Huawei Zou, Mei Liang / *Thermochimica Acta*. – 2013. – Vol. 566. – P. 84-91.

98. Влияние силанольного сшивания на электрические характеристики и теплостойкость полиэтиленовых композитов с техническим углеродом / Марков В.А., Кандырин Л.Б., Марков А.В. и др. // *Пластические массы*. – 2013. - № 10. – С. 21-24.

99. Markov V.A. Effect of relaxation processes during deformation on electrical resistivity of polyethylene composites filled with carbon black / Markov

V.A., Saki T.A., Markov A.V. / Journal of Polymer Research. – 2016. – Vol. 23 (№ 10). – P. 191.

100. Кузьяев, И.М. Оптимизация механических и трибологических свойств композитных материалов на основе полиамидов / И.М. Кузьяев, В.И. Сытар // Пластические массы. – 2012. - № 2. – С. 90-102.

101. Пат. 2286456 Российская Федерация, МПК С 01 В 31/04. Способ получения термически расширенного графита / Коваленко Б.М.; Козлов С.И.; Сидоренко В.Г.; Тульский В.Ф.; Усошин В.А.; заявитель и патентообладатель ОАО "Уралкалий". – № 98117959/25; заявл. 01.10.1998; опублик. 20.08.1999, Бюл. № 30.

102. Пат. 2177905 Российская Федерация, МПК С 01 В 31/04. Способ получения окисленного графита /Аликин В.Н.; Кузьмицкий Г.Э.; Федченко Н.Н.; Чернышова С.В.; Миков А.И.; Татаринов В.В.; Заявитель и патентообладатель Федеральное государственное унитарное предприятие "Пермский завод им. С.М. Кирова". - № 99124251/12; заявл. 16.11.1999; опублик. 10.01.2002, Бюл. № 1.

103. Пат. 2161123 Российская Федерация, МПК С 01 В 31/04. Способ получения окисленного графита / Авдеев В.В.; Шкиров В.А.; Мартынов И.Ю. и др.; заявитель и патентообладатель Авдеев Виктор Васильевич. – № 99114512/12; заявл. 01.07.1999; опублик. 27.12.2000, Бюл. № 36.

104. Пат. 2118941 Российская Федерация, МПК С 01 В 31/04. Способ получения окисленного графита / Авдеев В.В.; Бабич И.И.; Денисов А.К. и др.; заявитель и патентообладатель Общество с ограниченной ответственностью "ГрАЭН". – № 97106257/25; заявл. 16.04.1997; опублик. 20.09.1998, Бюл. № 26.

105. Пат. 2057065 Российская Федерация, МПК С 01 В 31/04. Способ получения окисленного графита / Криворуков А. И.; Башарин И.А.; Смирнов Д.В.; заявитель и патентообладатель Криворуков Альберт Иванович, Башарин Игорь Александрович, Смирнов Дмитрий Вениаминович. – № 93050536/26; заявл. 26.10.1993; опублик. 27.03.1996, Бюл. № 9.

106. Shornikova, O.N. The specific surface area and porous structure of graphite materials / O.N. Shornikova, E.V. Kogan, N.E. Sorokina, V.V. Avdeev // Russian Journal of Physical Chemistry. – 2009. – Vol. 83. – № 6. – P. 1022-1025.

107. Пат. 2058261 Российская Федерация, МПК С 01 В 31/04. Способ получения терморасширяющегося соединения на основе графита / Ярошенко А.П.; Шапранов В.В.; Савоськин М.В.; Кучеренко В.А.; заявитель и патентообладатель Малое коллективное предприятие "Технология". – № 5066907/26; заявл. 19.08.1992; опублик. 20.08.1994, Бюл. № 23.

108. Авдеев, В.В. Электрохимический синтез и термические свойства бисульфата графита / В.В. Авдеев, В.С. Лешин, Н.Е. Сорокина // Неорганические материалы. – 2004. – Т. 40. – № 6. – С. 744-750.

109. Терморасширенный графит: синтез, свойства и перспективы применения / А.В. Яковлев, С.Л. Забудьков, А.И. Финаенов, Е.В. Яковлева // Журнал прикладной химии. – 2006. – Т.79. – № 11. – С. 1761-1771.

110. Пат. 2142409 Российская Федерация, МПК С 01 В 31/04. Реактор для электрохимического окисления графита / Авдеев В.В.; Финаенов А.И.; Апостолов С.П. и др.; заявитель и патентообладатель Общество с ограниченной ответственностью "ГРАЭН". – № 98105523/12; заявл. 20.03.1998; опублик. 10.12.1999, Бюл. № 34.

111. Каблов, Е.Н. Перспективы использования углеродсодержащих наночастиц в связующих для полимерных композиционных материалов / Е.Н. Каблов, С.В. Кондрашов, Г.Ю Юрков // Российские нанотехнологии. – 2013. – Т.8. – № 3-4. – С. 24-42.

112. Пат. 2481889 Российская Федерация, МПК В 01 J 19/00. Способ получения углеродных наноматериалов / Ткачев А.Г.; Ткачев М.А.; заявитель и патентообладатель Общество с ограниченной ответственностью "НаноТехЦентр". – № 2010140083/05; заявл. 29.09.2010; опублик. 20.05.2013, Бюл. № 10.

113. Mizerovskii, L.N. Cationic polymerization of caprolactam in the presence of HPO_3 / L.N. Mizerovskii, V.G. Silant'eva // Polymer Science. Series A. – 1978. – Vol. 20. – № 9. – P. 2280-2289.

114. Мизеровский, Л.Н. Катионная полимеризация капролактама в присутствии смеси фосфорной и адипиновой кислот / Л.Н. Мизеровский, В.Г. Силантьева // Химические волокна. – 1994. - №5. – С. 58-60.

115. Зуев, В.В. Физика и химия полимеров. Учебное пособие / В.В. Зуев, М.В. Успенская, А.О. Олехнович. – СПб.: СПбГУ ИТМО, 2010. – 45 с.

116. Comparison of tribological properties of various carbon plastics under water-lubricated sliding friction / B.M. Ginzburg, D.G. Tochil'nikov, A.I. Lyashkov and etc. / Journal of Friction and Wear. – 2009. – Vol. 30. - № 1. – P. 53-57.

117. Кузнецов, А.А. Конструкционные термопласты как основа для самосмазывающихся полимерных композиционных материалов антифрикционного назначения / А.А. Кузнецов, Г.К. Семенова, Е.А. Свидченко / Вопросы материаловедения. – 2009. -№ 1. – С. 116-126.

118. Enhancement of mechanical and electrical properties of epoxy based composites filled with carbon nanotubes / E.Yakovlev, N.Yakovlev, N.Gorshkov and etc. // J. Mater. Environ. Sci. – 2018. – Vol. 9. – P. 622-626.

119. Власов, А.И. Оптическая микроскопия / А.И. Власов, К.А. Елсуков, И.А. Косолапов. – М.: Изд-во: МГТУ имени Н.Э. Баумана, 2011. – 181 с.

120. Кларк Э.Р. Микроскопические методы исследования материалов / Э.Р. Кларк, К.Н. Эберхардт. – М.: Изд-во Техносфера, 2007. – 376 с.

121. Миронов, В. Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии: уч. пос. / В.Л. Миронов. – Нижний Новгород: Российская Академия Наук, Институт физики микроструктур, 2004. – 110 с.

122. Смит, А. Прикладная ИК-спектроскопия / А. Смит. – М.: Мир, 1982. – 328 с.

123. Беллами, Л. Инфракрасные спектры сложных молекул / Л. Беллами. – М.: Изд-во иностранной литературы, 1963. – 590 с.

124. Бёккер, Ю. Спектроскопия / Ю. Бёккер. – М.: Техносфера, 2009. – 528 с.
125. Тарасевич, Б.Н. ИК спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы / Б.Н. Тарасевич. – М.: МГУ, 2012. – 55 с.
126. Сутягин, В.М. Физико-химические методы исследования полимеров: уч. пос. / В.М. Сутягин, А.А. Ляпков. – Томск.: изд-во Томского политехнического университета, 2008. – 130 с.
127. Емелина, А.Л. Дифференциальная сканирующая калориметрия: учебное пособие / А. Л. Емелина. – М.: МГУ, 2009. – 42 с.
128. Аверко-Антонович И.Ю. Методы исследования структуры и свойств полимеров: уч. пос. / И. Ю. Аверко-Антонович, Р. Т. Бикмуллин. – Казань.: изд-во КГТУ, 2002. – 604 с.
129. Полиамид-6, модифицированный окисленным графитом: синтез, структурные особенности и свойства /Леонов Д.В., Устинова Т.П., Левкина Н.Л., Сладков О.М. // Дизайн. Материалы. Технология. - 2014. - № 5 (35). - С. 42-45.
130. Леонов, Д.В. Выбор состава и комплексная оценка свойств полиамида-6, модифицированного окисленным графитом /Леонов Д.В., Левкина Н.Л., Устинова Т.П. // Журнал прикладной химии. - 2015. - Т. 88, № 6. - С. 957-962.
131. Леонов, Д.В. Преимущества и особенности полимеризационного наполнения полиамида-6 терморасширенным графитом /Леонов Д.В., Устинова Т.П. // Современные твердофазные технологии: теория, практика и инновационный менеджмент: материалы VI Международной научно-инновационной молодежной конференции, Тамбов. 29-31 октября 2014 г. - Тамбов: Изд-во ИП Чеснакова А.В., 2014. - С. 172-174.
132. Леонов, Д.В. Комплексная оценка свойств полиамида-6, модифицированного промышленными марками окисленного графита / Д.В. Леонов, Т.П. Устинова, Н.Л. Левкина // Пластические массы. - 2017. - № 5-6. - С. 38-40.

133. Изучение структурных особенностей полиамида-6, модифицированного окисленным графитом / Д.В. Леонов, Н.Л. Левкина, Т.П. Устинова, С.В. Арзамасцев // Перспективные материалы. – 2018. - № 6. – С. 40-46.

134. Леонов, Д.В. Оценка функциональных и физико-механических свойств полиамида-6, модифицированного углеродсодержащими добавками / Д.В. Леонов, Н.Л. Левкина, Т.П. Устинова // Графен и родственные структуры: синтез, производство и применение: материалы II международной научно-практической конференции. - Тамбов: Изд-во ИП Чеснокова А.В. - 2017. - С. 276-279.

135. Изучение функциональных свойств полиамида-6, модифицированного на стадии синтеза углеродсодержащими наполнителями / Д.В. Леонов, Т.П. Устинова, Н.Л. Левкина, В.П. Севостьянов // Актуальные проблемы теории и практики электрохимических процессов: сборник материалов III Международной научной конференции молодых ученых. - Саратов: ГАУ ДПО "СОИРО". - 2017. – Т.2. - С. 86-89.

136. Иностранные полимеры и их аналоги отечественного производства [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.simplexnn.ru/?id=9909>. – (Дата обращения 11.03.2018)

137. ГОСТ 2.114 – 95. На разработку технических условий. – М.: Стандартинформ, 2011. – 15 с.

138. Двухшнековые экструдеры: виды, основные характеристики, дегазация [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.100panel.ru/publ/7-1-0-96>. – (Дата обращения 26.01.2018)

Приложения

Приложение А
Оптимизация
параметров синтеза модифицированного электрохимически окисленным
графитом полиамида-6 с использованием методов математического
планирования эксперимента

Оптимизация состава реакционной смеси, в частности, количества вводимого на стадии синтеза в полиамид-6 электрохимически окисленного графита (x_1), и продолжительности полимеризации (x_2) проведена с использованием градиентного метода по результатам полного факторного эксперимента, в котором в качестве параметров оптимизации были выбраны твердость по Бринеллю (Y_1) и коэффициент теплопроводности (Y_2).

Характеристика факторов представлена в таблице 1.

Таблица 1 – Характеристика факторов, используемых для оптимизации свойств композиционного материала на основе полиамида-6 и окисленного графита

	Кодированное значение	Фактор X_1 (содержание модификатора)	Фактор X_2 (продолжительность полимеризации)
		натуральное значение, масс.ч	натуральное значение, в часах
Основной уровень	0	0,55	3,0
Интервал варьирования	-	0,45	1,0
Нижний уровень	-1	0,1	2,0
Верхний уровень	+1	1,0	4,0

В соответствии с алгоритмом планирования эксперимента с целью математического моделирования на первом этапе оценивали воспроизводимость проводимого эксперимента, для чего проводили по три параллельных опыта в трех различных точках факторного пространства (таблица 2).

Таблица 2 – План и результаты эксперимента для оценки воспроизводимости свойств композиционного материала на основе полиамида-6 и окисленного графита

Серия	№ опыта	Фактор X ₁	Фактор X ₂	Y ₁ , МПа	Y ₂ , Вт/м*К
1	1	+1	+1	115	0,197
	2	+1	+1	114	0,196
	3	+1	+1	116	0,196
2	1	0	0	102	0,153
	2	0	0	104	0,150
	3	0	0	101	0,152
3	1	-1	-1	51	0,110
	2	-1	-1	50	0,112
	3	-1	-1	50	0,109

Обработка результатов проведена по следующему алгоритму [1]:

1. Для каждой серии параллельных опытов вычисляли среднее арифметическое значение функции отклика по формуле:

$$\bar{Y}_j = \frac{1}{k} \sum_{i=1}^k Y_{j,i} \quad (1),$$

где j- номер серии параллельных опытов;

k - число параллельных опытов, проведенных при одинаковых условиях;

$Y_{j,i}$ - текущее значение параметра оптимизации i-того опыта j-той серии.

2. Для каждой серии параллельных опытов вычисляли оценку дисперсии s_j^2 по формуле:

$$s_j^2 = \frac{1}{k-1} \sum (Y_{j,i} - \bar{Y}_j)^2 \quad (2),$$

3. Расчетное значение критерия Кохрена G_p находили отношением максимальной оценки дисперсии к сумме всех дисперсий:

$$G_p = \frac{\max s_j^2}{\sum_{j=1}^N s_j^2} \quad (3),$$

и сравнивали с табличным значением критерия Кохрена $G_{\text{табл}}$, выбираемым из справочника при известных значениях общего количества дисперсий N и числом степеней свободы f , связанным с каждой из них как $f = k - 1$. Если выполняется условие $G_p \leq G_{\text{табл}}$, то опыты считаются воспроизводимыми, а оценки дисперсий однородными.

Результаты вычислений и выводы о воспроизводимости результатов эксперимента по каждому параметру оптимизации представлены в таблицах 3-4.

Таблица 3 – Данные по оценке воспроизводимости эксперимента по параметру Y_1 - твердость по Бринеллю композиционного материала на основе полиамида-6 и окисленного графита

Серия	№ опыта	Фактор X_1	Фактор X_2	Y_1 , МПа	\bar{Y} , МПа	s_j^2	G_p
1	1	+1	+1	115	115	1,000	0,6364
	2	+1	+1	114			
	3	+1	+1	116			
2	1	0	0	102	102,333	2,333	
	2	0	0	104			
	3	0	0	101			
3	1	-1	-1	51	50,333	0,333	
	2	-1	-1	50			
	3	-1	-1	50			

Табличное значение критерия Кохрена $G_{\text{табл.}} = 0,871$ [2];

Вывод: так как $G_p = 0,6364 < G_{\text{табл.}} = 0,871$ – результаты эксперимента в выбранной области факторного пространства по такому выходному параметру как твердость по Бринеллю воспроизводимы.

Таблица 4 – Данные по оценке воспроизводимости эксперимента по параметру Y_2 – коэффициент теплопроводности композиционного материала на основе полиамида-6 и окисленного графита

Серия	№ опыта	Фактор X_1	Фактор X_2	Y_2 , ВТ/М*К	\bar{Y} , ВТ/М*К	s_j^2	G_p
1	1	+1	+1	0,197	0,196333	0,000333	0,4667
	2	+1	+1	0,196			
	3	+1	+1	0,196			
2	1	0	0	0,153	0,151666	0,002333	
	2	0	0	0,152			
	3	0	0	0,150			
3	1	-1	-1	0,110	0,110333	0,002333	
	2	-1	-1	0,112			
	3	-1	-1	0,109			

Табличное значение критерия Кохрена: $G_{\text{табл.}} = 0,871$ [2];

Вывод: так как $G_p = 0,4667 < G_{\text{табл.}} = 0,871$ – результаты эксперимента в выбранной области факторного пространства по такому выходному параметру как коэффициент теплопроводности воспроизводимы.

Полученные данные по проверке воспроизводимости свойств композиционного материала на основе полиамида-6 и окисленного графита делают возможным применение полного факторного эксперимента как метода математического планирования, для чего составлена матрица планирования и проведены экспериментальные исследования (таблица 5).

Таблица 5 – Матрица планирования полного факторного эксперимента по оценке свойств композиционного материала на основе полиамида-6 и окисленного графита

№ опыта	Фактор X_1	Фактор X_2	Y_1 , МПа	Y_2 , ВТ/м*К
1	+1	+1	115	0,196
2	+1	-1	57	0,159
3	-1	+1	96	0,122
4	-1	-1	50	0,109

Расчет коэффициентов уравнения регрессии проведен по формулам 4-6 [3].

$$b_0 = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N Y_j \quad (4)$$

$$b_i = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N X_{ji} Y_j \quad (5)$$

$$b_{lm} = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N X_{jl} X_{jm} Y_j, \text{ где } l \neq m \quad (6)$$

Оценка значимости коэффициентов уравнения регрессии проводилась по условию

$$|b| \geq s_b t \quad (7)$$

где b - коэффициент уравнения регрессии;

t - критерий Стьюдента, выбираемый из справочной литературы [4];

s_b - оценка коэффициента уравнения регрессии, определяемая по формуле

В результате проведенных расчетов коэффициентов уравнений регрессии получены математические модели, устанавливающие взаимосвязь между параметрами синтеза и свойствами композиционного материала на основе полиамида-6 и окисленного графита:

$$Y_1 = 79,5 + 6,5 X_1 + 26 X_2 + 2,125 X_1 X_2; \quad (8)$$

$$Y_2 = 0,1465 + 0,124 X_1 + 0,050 X_2 + 0,012 X_1 X_2. \quad (9)$$

Все коэффициенты являются значимыми, так как рассчитанное значение выражения (7) для уравнения (8) составляет:

$$t * \sqrt{\frac{s_Y^2}{N}} = 2,45 * \sqrt{\frac{0,7778}{4}} = 2,45 * 0,441 = 1,0804$$

$$b_0 = |79,5| \geq 1,0804;$$

$$b_1 = |6,5| \geq 1,0804;$$

$$b_2 = |26| \geq 1,0804;$$

$$b_3 = |2,125| \geq 1,0804;$$

Все коэффициенты являются значимыми, так как рассчитанное значение выражения (7) для уравнения (9) составляет:

$$t * \sqrt{\frac{s_Y^2}{N}} = 2,45 * \sqrt{\frac{0,0000045}{4}} = 2,45 * 0,001066 = 0,00261$$

$$b_0 = |0,1465| \geq 0,00261;$$

$$b_1 = |0,124| \geq 0,00261;$$

$$b_2 = |0,050| \geq 0,00261;$$

$$b_3 = |0,012| \geq 0,00261.$$

Анализ полученных уравнений регрессии показывает превалирующее влияние продолжительности полимеризации на механические характеристики полимерных композиционных материалов, в частности, на твердость по Бринеллю, выбранную в качестве выходного параметра. В свою очередь, на коэффициент теплопроводности модифицированного полимера определяющее влияние оказывает количество вводимого модификатора. Причем и в том, и в другом случае это влияние положительное, то есть увеличение выбранных факторов в исследуемой области факторного пространства приводит к увеличению значений выходных параметров (параметров оптимизации).

На основании полученных данных проведена оптимизация состава модифицированного полиамида-6 методом, предложенным Боксом и Уилсоном (градиентным методом) [5], в которой в качестве базовых факторов выбрали количество вводимого в полиамидную матрицу электрохимически окисленного

графита (X_1) продолжительность полимеризации (X_2), а в качестве критерия оптимальности – твердость по Бринеллю (Y_1).

Вычисление произведения соответствующего коэффициента регрессии на интервал варьирования проводили с шагом $\Delta x = 0,45$

$$b_1 * \Delta x_1, \text{ т.е.} \quad (10)$$

$$6,5 * 0,45 = 2,925$$

При выборе шага движения руководствовались правилом:

$$\Delta x_1^* \leq \Delta x_1 \quad (11)$$

Принимая $\Delta x_1^* = 0,40$, вычисляли промежуточный коэффициент γ по соотношению

$$\gamma = \frac{\Delta x_1^*}{b_1 \Delta x_1} \quad (12)$$

$$\gamma_1 = 0,14$$

Для фактора X_2 шаги движения к оптимальным значениям рассчитывали по формуле

$$\Delta x_2^* = \gamma b_2 \Delta x_2 \quad (13)$$

$$\Delta x_2^* = 0,91.$$

Движение начинали из центра плана полного факторного эксперимента.

Как видно из приведенных данных (таблица 6), повышение содержания окисленного графита до 1 масс.ч. в составе композиционного материала, а также увеличение продолжительности полимеризации до 4 часов приводит к увеличению Y_1 .

Таблица 6 – Зависимость твёрдости композиционного материала на основе полиамида-6 и окисленного графита от параметров его получения

№ опыта	X_1 , масс.ч	X_2 , ч	Y_1 , МПа
1	0,0	3,0	100
2	0,5	3,5	94
3	1,0	4,0	115
4	1,5	4,5	110

Оптимальными можно считать композицию №3, которая имеет наиболее высокий показатель твердости по Бринеллю (Y_1). Дальнейшее увеличение содержания модификатора и увеличение продолжительности полимеризации представляется нецелесообразным, поскольку происходит снижение физико-механической характеристики материала.

Список используемой литературы

1. Кафаров, В.В. Математическое моделирование основных процессов химических производств: уч. пос. для ВУЗов / В.В. Кафаров, М.Б. Гамбов. – М.: Высш. шк, 1991. – 400 с.
2. Гумеров, А.М. Математическое моделирование химико-технологических процессов: уч. Пос. / А.М. Гумеров. – СПб.: Лань, 2014. – 176 с.
3. Заварухин С.Г. Математическое моделирование химико-технологических процессов и аппаратов: уч. пос. / С.Г. Заварухин. – Новосибирск: изд-во НГТУ, 2017. – 86 с.
4. Фрэнкс, Р. Математическое моделирование в химической технологии / Р. Фрэнкс, пер. с англ. Бейлиной Д.К., Ишмаевой Э.Ф. – М.: Химия. – 1971. – 272 с.
5. Саутин, С.Н. Планирование эксперимента в химии и химической технологии / С.Н. Саутин. – СПб.: Химия. – 1975. – 48 с.

Приложение Б

Бизнес-план

по организации выпуска деталей технического назначения на основе модифицированного окисленным графитом полиамида-6

1. Резюме

Проект предприятия по выпуску полиамидных роликовых изделий ставит перед собой цель продвижения отечественной уникальной продукции на российском рынке. Готовая продукция, то есть ролики, будут представлять собой полимерные изделия, которые не только не уступают металлическим аналогам, а даже превосходят их по некоторым эксплуатационным характеристикам, так как графит будет способствовать самосмазыванию деталей, а полимерная матрица обеспечит требуемую твердость и износостойкость роликов и подшипников [1].

На сегодняшнем российском рынке несколько компаний занимаются выпуском роликов из полиамида-6, в частности, компания «Мир пластмасс», а также компания «Заби», которые в отличие от разработанного полиамида используют не модифицированный полимер. В то же время введение графита придает ПА-6 такое уникальное качество как способность к самосмазыванию. К тому же использование графита в качестве наполнителя обеспечивает снижение цен на 10% на всю выпускаемую продукцию. Плюс ко всему графит – это экологически чистый материал. В сумме меньшая стоимость изделия при сохранении всех свойств материала обеспечивает предлагаемым к выпуску деталям наибольшую конкурентоспособность [2,3].

На проектируемом предприятии по выпуску полимерной продукции планируется организовать три цеха. Два из них будут работать по непрерывному технологическому циклу. Третий цех по выпуску сопутствующих видов продукции будет работать периодически, по мере поступления заказов. Основной ассортимент выпускаемой продукции включает роликовые колеса из модифицированного полимера. В существующей технологии используют литьевые машины и экструдеры. Но в настоящее время все более широкое применение находят литьевые пресс-автоматы. Благодаря их

применению на производстве сократятся производственные площади, занимаемые оборудованием; увеличится количество выпускаемых изделий, благодаря работе на скорости, превосходящей скорость своих предшественников. В целом по затратам на производство и по себестоимости выпускаемый ассортимент продукции сопоставим, поэтому расчет может быть проведен на условную единицу продукции.

С финансовой точки зрения следует отметить что годовая прибыль должна составить около 556000 рублей при сроке окупаемости проекта - 70 месяцев.

Основной целью маркетинговой стороны проекта является продвижение товара, его реклама, а также создание наиболее эффективного рынка сбыта. Так как созданный продукт из модифицированного полиамида-6 является уникальным, и не выпускается отечественными производителями, то потенциальным является внутренний российский рынок. Для создания базы по сбыту продукции будет создан каталог выпускаемых и планируемых к выпуску изделий, которые могут отличаться различной цветовой гаммой и формой изделий в соответствии с требованиями заказчика. Возможность осуществления доставки деталей также стимулирует сбыт. Кроме того, предусматривается создание рекламной группы, которая будет заниматься поиском перспективных покупателей [4].

2. Описание проекта

Предприятие по производству роликовых изделий из полиамида-6 является более конкурентоспособным по отношению к предприятиям, изготавливающим эту же продукцию из металла. Проект производства заключается в том, чтобы создать технологическую линию по выпуску готовых изделий из модифицированного полиамида. Стоимость таких изделий будет существенно ниже аналогичных металлических, что, в первую очередь, будет достигаться меньшей ценой сырья.

Производство полиамидных роликовых изделий состоит из нескольких основных цехов. В первую очередь, это цех подготовки сырьевых материалов: гранулированного полиамида-6, графита. Во-вторых, цех прессования изделий.

И, в-третьих, это упаковочный цех, в котором готовая продукция будет предварительно проходить технический контроль.

Помимо изготовления основной продукции также будут изготавливаться ролики конвейеров, натяжные ролики, шкивы и элементы уплотнения. Но производство вспомогательной продукции, в связи с меньшим спросом на нее на российском рынке, будет осуществляться периодически. Это обеспечит уменьшение энерго- и ресурсозатрат, а также позволит своевременно обеспечить заказчика необходимыми деталями, устранив залеживание их на складах.

Готовая продукция будут представлять собой полимерные изделия, не уступающие металлическим аналогам и даже превосходящие их по некоторым характеристикам. Для сравнения приведен анализ характеристик металлических роликов и роликов из полиамида:

- Металлические детали подвержены ржавлению, их масса в ряде случаев является препятствием в использовании. Они хорошо проводят электричество и подвержены нагреванию.

- Полиамидные изделия не подвержены коррозии, экологически чисты, устойчивы к воздействию углеводородов, масел, спиртов, кетонов, эфиров, щелочей и слабых кислот. Детали из полиамида-6 отлично поглощают ударные нагрузки, долговечны, имеют низкий коэффициент трения и могут работать без смазки в узлах трения. Они являются прекрасными диэлектриками, которые не уступают, а по механической и тепловой стойкости превосходит такие изоляторы, как полистирол, поливинилхлорид и другие. Полимерные изделия обрабатываются фрезерованием, точением, сверлением и шлифованием. Им можно предавать любой цвет (без покраски, а в процессе производства в отличии от металлических изделий), что делает предпочтительным использование полиамидных деталей на рабочих и учебных стендах.

Эти свойства с учетом их более низкой цены расширят рынок потребителей данной продукции.

3. Анализ рынка

Отечественная промышленность традиционно использует металлические детали при производстве оборудования. Но в последнее время имеет место массовое внедрение в технологию машин и аппаратов деталей из полимерных композиционных материалов. Отсутствие должной конкуренции на российском рынке производства изделий из полимерных материалов и постоянно расширяющийся потенциальный рынок сбыта являются основными мотивами для создания производства по выпуску полимерных изделий. Потенциальными покупателями роликовых изделий из модифицированного графитом полиамида-6 являются предприятия легкой промышленности, автомобилестроения, приборостроения.

В промышленности, на заводах по производству подъемных механизмов, используются ролики из ПА-6. На автомобилестроительных заводах подшипники из полиамида-6 используют во вспомогательных агрегатах. В приборостроении также применяются подшипники из этого полимера. Все выше перечисленные предприятия, в основном, закупают полиамидные детали у иностранных поставщиков, в связи с отсутствием в российском секторе рынка удовлетворяющих их требованиям изделий. Проектируемое предприятие сможет предложить им аналогичные иностранным детали на более выгодных условиях. Это обеспечит решение задачи импортозамещения и стабильность рынка сбыта.

Создание каталога выпускаемой продукции привлечет малые фирмы, а также частных лиц. По мере развития предприятия и освоения рынка, а также грамотной маркетинговой компании каталог будет расширяться. А вместе с ним будет расширяться и сфера сбыта. Это обеспечит стабильность производства.

4. Анализ конкурентов

На сегодняшнем российском рынке несколько компаний занимаются выпуском роликов и подшипников из полиамида-6. Компания «Мир пластмасс»

изготавливает полиамидные ролики и подшипники. Также выпуском роликов и колес из поликапроамида занимается компания «Заби».

Уникальность производимой проектируемым предприятием продукции из модифицированного графитом полиамида-6 делает ее конкурентоспособной по отношению к иностранным поставщикам.

5. Организационный план [5]

На проектируемом предприятии по выпуску полимерной продукции планируется организовать три цеха. Два из них будут работать по непрерывному техническому циклу.

Организационная структура управления представлена на функциональной схеме (рис. 1). Во главе предприятия находится генеральный директор, которому подчиняются технический директор, директор по экономике и финансам, директор по персоналу, начальник отдела маркетинга, а также главный бухгалтер. В подчинении технического директора находится главный инженер, которому в свою очередь подчиняются начальники цехов. Соответственно в подчинении каждого из начальников цеха будут находиться операторы, машинисты и слесари.

Начальники производственно-экономического отдела и финансового отдела будут подчиняться директору по экономике и финансам. А начальник отдела маркетинга будет иметь у себя в подчинении маркетинговую группу, занимающуюся рекламой, и начальника отдела сбыта.

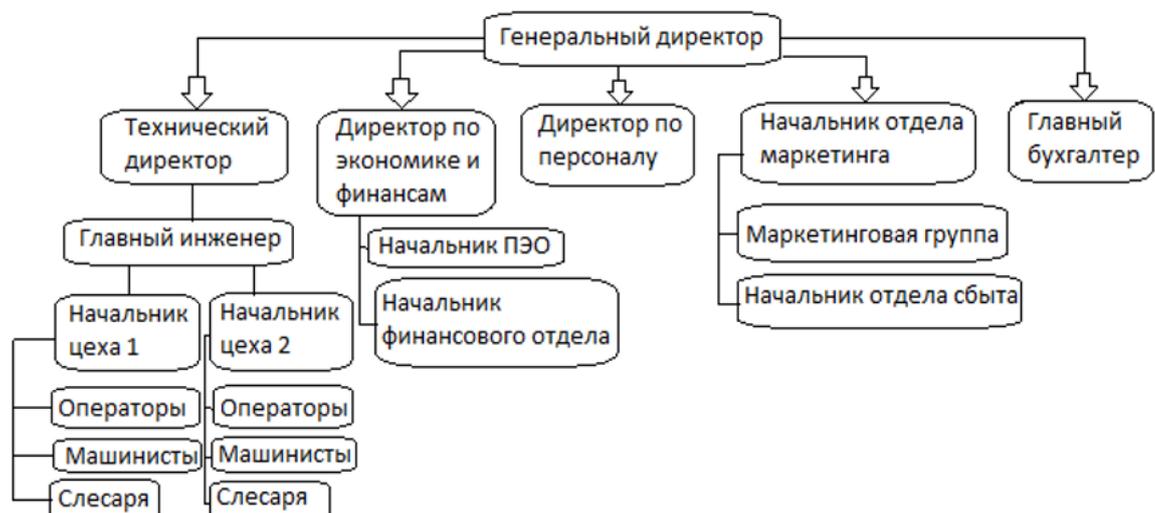


Рисунок 1 – Функциональная система подчинения

Генеральный директор выполняет главную роль в управлении производством. Технический директор и главный инженер отвечают непосредственно за технологический процесс. Каждый из начальников цехов является управляющим людьми в обозначенном цехе. Операторы и машинисты отвечают за правильность выполнения технологических операций. Операторы следят за всей линией, кроме пресс-автоматов, за которыми работают машинисты. Слесаря же в свою очередь обеспечивают бесперебойность работы агрегатов и в случае их поломки занимаются ремонтом.

Финансовый отдел контролирует финансовые потоки и работает с контрактами, договорами, кредитами и т.д.

Директор по персоналу, в первую очередь, обеспечивает производство профессиональными кадрами, а также занимается проблемами, возникшими у работников предприятия.

Маркетинговый отдел работает с поставками и своевременной доставкой сырья, а также занимается сбытом продукции и ее рекламой.

Главный бухгалтер занимается контролем денежных средств предприятия.

В таблице, приведенной ниже указан персонал предприятия, а также их заработная плата.

Таблица 1 – Заработная плата работников предприятия

Профессия	Число работников	Зар.плата одного работника, руб.	Общая зарплата, руб.
1	2	3	4
Генеральный директор	1	38000	38000
Технический директор	1	25000	25000
Директор по экономике и финансам	1	25000	25000
Директор по персоналу	1	26000	26000
Начальник отдела маркетинга	1	20000	20000

1	2	3	4
Работник маркетинговой группы	12	15000	180000
Начальник отдела сбыта	1	23000	23000
Главный бухгалтер	1	30000	30000
Начальник ПЭО	1	26000	26000
Начальник финансового отдела	1	26000	26000
Главный инженер	1	21000	21000
Начальник цеха	2	17000	34000
Слесарь	10	14000	140000
Оператор	10	15000	150000
Машинист	14	14000	196000
Уборщик	2	5000	10000
Грузчик	5	8000	40000

Всего: 1010000 рублей.

6. Производственный план [6]

Производственный план включает в себя несколько разделов: расчет годовой программы, расчет сырья и материалов, расчет эффективного фондового времени.

6.1 Расчет годовой программы

В цехе предусмотрен выпуск такой продукции, как роликовые колеса из полимера, с использованием современного оборудования – пресс-автоматов. Производительность одного пресс-автомата составляет 40 единиц продукции в час. При их количестве, равном 10, при 8-часовой рабочей смене объем производства составит 796800 единиц продукции в год. Производство будет осуществляться точно по графику.

6.2 Расчет эффективного фондового времени

Рабочий день составит 8 часов. Смена одна. Количество выходных в году – 94. Число праздничных дней – 22. Следуя из вышеперечисленных данных получим, что эффективное фондовое время составит:

$$T_{\text{эф}} = [T_{\text{к}} - T_{\text{вых}} - T_{\text{пр}}] \cdot k_{\text{см}} \cdot t_{\text{см}} \cdot (1 - \text{ПР}/100), \text{ ч/год.}$$

$$T_{\text{эф}} = [T_{\text{к}} - T_{\text{вых}} - T_{\text{пр}}] \cdot k_{\text{см}} \cdot t_{\text{см}} \cdot (1 - \text{ПР}/100) = [365 - 94 - 22] \cdot 1 \cdot 8 \cdot (1 - 8/100) = 1832 \text{ ч/год.}$$

В производстве будет задействовано 39 человек. Среднесписочный работник будет иметь 94 выходных дня в году, 22 праздничных. Отпуск составит 28 дней. Помимо этого, будет отведено 2 дня в году на выполнение гражданских обязательств (выборы, медицинское обследование). Поэтому номинальный фонд рабочего времени одного среднесписочного рабочего составит: $365 - 94 - 22 - 28 - 2 = 219$ дней в году.

6.3 Расчет сырья и материалов

Для изготовления роликовых изделий из модифицированного полиамида-6 нужны сырьевые материалы. На производство одной детали нужно потратить 60 грамм модифицированного полиамида-6. Исходя из цены этого материала 0,8 рубль/грамм, можно сделать вывод, что на производство одной единицы продукции потребуется исходного сырья на сумму 6,7 рубля.

Для расчета электроэнергии, потребляемой на технологической линии, следует учитывать все электроагрегаты.

В первую очередь, это электроприводы пресс-автоматов. Так как цеха два, а в каждом цеху по пять пресс-автоматов, следовательно, задействовано 10 электроприводов. В этом случае расход электроэнергии за смену составляет:

$N_{\text{э.дв}} = n \cdot P_{\text{э.дв}} \cdot K_{\text{об}} \cdot T_{\text{эф}} / V_{\text{год}}$, кВт·ч/м², где $P_{\text{э.дв}}$ - мощность электродвигателей, кВт; n - число электроприводов (по числу пресс-автоматов).

$$N_{\text{э.дв}} = 10 \cdot 9,4 \cdot 1 \cdot 1832 / 14500 = 11,87 \text{ кВт·ч/м}^2.$$

Таким же образом рассчитываются затраты электроэнергии на работу электродвигателей, отвечающих за работу автооператоров. В каждом цеху находится один автооператор, следовательно:

$$N_{\text{э.дв}} = 2 \cdot 15,7 \cdot 0,9 \cdot 1832 / 14500 = 3,34 \text{ кВт}\cdot\text{ч}/\text{м}^2.$$

Кондиционеры расположены в определенных местах, в каждом цехе для обеспечения максимальной вентилируемости. Их количество равно по пять на каждый цех:

$N_{\text{конд.}} = P_{\text{конд.}} \cdot n \cdot T_{\text{эф}} / \eta \cdot V_{\text{год}}$, кВт·ч/м², где $P_{\text{конд.}}$ - мощность электродвигателя кондиционера, кВт; n - число электродвигателей, η - КПД выпрямителя (преобразователя).

$$N_{\text{конд.}} = 45 \cdot 10 \cdot 1832 / 0,80 \cdot 14500 = 71,06 \text{ кВт}\cdot\text{ч}/\text{м}^2.$$

Помимо кондиционеров на каждом пресс-автомате установлены вентиляторы для охлаждения и отвода вредных паров в количестве 7 на каждый пресс-автомат. Откуда следует, что общее потребление энергии вентиляторами равно:

$$N_{\text{вент.}} = 30 \cdot 70 \cdot 1832 / 0,80 \cdot 14500 = 331,84 \text{ кВт}\cdot\text{ч}/\text{м}^2$$

Общий расход электроэнергии за смену на производство партии деталей будет равен сумме всех энергозатрат каждого из электроприборов (вентиляторы, электродвигатели, кондиционеры, электроприводы пресс-автоматов):

$$N_{\text{эл.эн.}} = 11,87 + 3,34 + 71,06 + 331,84 = 418,11 \text{ кВт}\cdot\text{ч}/\text{м}^2.$$

Исходя из того, что стоимость одного киловатта электроэнергии составляет 3,1 рубль, следует что стоимость электропотребления на производство продукции за одну смену составит:

$$418,11 \cdot 3,1 = 1296,14 \text{ рублей.}$$

На годовой выпуск продукции:

$$1296,14 \cdot 249 = 322\,739 \text{ рублей.}$$

7. Финансовый план [7]

Расчет себестоимости:

1. Сырье и материалы. Как указывалось выше, на производство одного изделия необходимо затратить 6,7 рубля.
2. Вспомогательные материалы. Это в первую очередь вода, используемая для технически-бытовых целей. Ее стоимость составляет 0,04 рубля на одну единицу продукции.
3. Энергия и топливо, необходимые на обеспечение технических нужд. За одну смену на десяти пресс-автоматах с учетом перерывов в среднем будет изготавливаться: 1 деталь за 2,5 минуты.
Следовательно, в час будет производиться 24 единицы продукции. С учетом обеденного перерыва, составляющего один час, получим: $24 \times 10 \times 7 = 1680$ единиц продукции. И, зная, что за смену будет израсходовано электроэнергии на сумму в 1296,14 рублей, можно рассчитать цену электроэнергии, затраченной на производство одной единицы продукции: $1296,14 \text{ рублей} / 1680 \text{ единиц продукции} = 0,772$ рубля.
4. Заработная плата. Заработная плата непосредственных работников цехов составляет 591000 рублей в месяц. Следовательно, на 1 единицу продукции зарплата составит $591000 / 66400 = 8,9$ рублей.
5. Социальный налог 30,2 % равен 2,69 рубля
6. Цеховые расходы в среднем составят 15 % от всех выше перечисленных: $6,7 + 0,24 + 0,772 + 8,9 + 2,69 = 19,3$ рубля.
 $19,3 \times 0,15 = 2,9$ рубля.
Цеховая себестоимость: 22,2 рубля.
7. Общезаводские расходы составят примерно 40 % от цеховой себестоимости: $22,2 \times 0,4 = 8,88$ рубля.
Общезаводская себестоимость: 31,08 рубля.
8. Коммерческие расходы равны 15 % общепроизводственной себестоимости: $31,08 \times 0,15 = 4,66$ рубля.

9. Полная себестоимость: $31,08+4,66= 35,75$ рубля.

10. Оптовая цена. Учитывая, что рентабельность проектируемого производства будет составлять около 18 %, рассчитаем оптовую цену одной единицы продукции:

$$C_{\text{опт}}=C \times (1+R),$$

$$C_{\text{опт}}=35,75 \times (1+0,18)=42,18 \text{ рубля.}$$

Зная оптовую цену рассчитаем выручку: 796800 единиц продукции в год \times 42,18 = 33 613 008. Прибыль же в свою очередь рассчитаем по следующей формуле: $P = O \cdot (C - C)$; $P = 796800 \cdot (42,18-35,75) = 5 123 424$ рубля.

O – годовой выпуск продукции

C – оптовая цена;

C – себестоимость.

Расчет срока окупаемости

$$T_{\text{ок}} = K / P ; T_{\text{ок}} = 33 613 008 / 5 123 424 = 6,56 \text{ года или } 79 \text{ месяцев.}$$

K – единовременные затраты (на оборудование)

P – прибыль в год.

8. Инвестиционный фонд

Инвестиционный фонд суммируется из стоимости всего необходимого оборудования. Для производства роликовых изделий из полиамида-6, модифицированного графитом, необходимо следующее оборудование: пресс-автоматы, кондиционеры, вентиляторы, электросиловое оборудование, системы автоматического управления, насосы для подачи охлаждающей воды, силовые установки для очистки сливов, а также автоматические погрузчики и ленточные конвейеры. Стоимость оборудования и амортизационные отчисления на него приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Стоимость оборудования и амортизационные отчисления.

№	Наименование оборудования	Кол-во	Цена (с учетом затрат на доставку и монтаж), руб.	Стоимость, руб.	Годовая суммарная амортизация, руб.
1	Пресс-автомат	10	2500000	25000000	2500000
2	Кондиционер	10	50000	500000	50000
3	Вентилятор	70	6000	420000	42000
4	Насос	20	7000	140000	14000
5	Силовая установка	4	10000	40000	4000
6	Погрузчик	10	400000	4000000	400000
7	Конвейер	4	500000	2000000	200000
8	Электросиловое оборудование	1	125000	125000	12500
9	САУ	1	300000	300000	30000
	Всего:			32525000	3252500

Все вышеперечисленное оборудование необходимо для создания двух цехов по производству продукции. В каждом из цехов расположено по пять пресс-автоматов. На каждый пресс-автомат приходится по два насоса для подачи хладагента, один из которых основной, а второй вспомогательный. Также пресс-автомату необходимо охлаждение внешних частей, которое обеспечат семь вентиляторов и один кондиционер для отвода вредных паров, на каждый агрегат. Для обеспечения отвода сливных вод применим силовые установки. Конвейеры, по два в каждом цехе, ускорят процесс транспортировки готовой продукции от пресс-автоматов. Системы автоматического управления и электросиловое оборудование контролируют точность параметров производства и последовательность технологических стадий.

9. План маркетинга

Основными задачами маркетинга являются:

- Позиционирование товара на рынке.
- Разработка комплекса маркетинговых мероприятий, включающих производство товаров, установление цены на него, выбор методов реализации продукции и стимулирование ее сбыта.

В проекте основной целью маркетинговой группы является продвижение товара, его реклама, а также создание наиболее эффективного рынка сбыта. Так как разработанный продукт является уникальным и не выпускается отечественными производителями, то потенциальным является внутренний российский рынок. Для создания базы по сбыту продукции будет создан каталог выпускаемых изделий, в котором будет предусмотрена возможность варьирования цвета по просьбе заказчика, а также дана информация о возможности доставки продукции транспортом предприятия, что стимулирует сбыт. Будет организована реклама выпускаемой продукции в СМИ и интернете, что обеспечит привлечение потенциальных покупателей.

Список используемой литературы

1. Тихонов, Н.Н. Основы проектирования производств переработки полимеров / Н.Н. Тихонов, М.А. Шерышев. - М.: Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, 2013. — 280 с.
2. Бухалков, М.И. Внутрифирменное планирование / М.И. Бухалков. - М.: ИНФРА -М, 2006. – 392 с.
3. Павлов, А.В. Разработка бизнес-плана. Практические советы / А.В. Павлов. – М.: Альянс Пресс, 2004. – 274 с.
4. Бринк, И.Ю. Бизнес-план предприятия. Теория и практика / И.Ю. Бринк, Н.А. Савельева. – Ростов н/Д : Феникс, 2002. – 384 с.
5. Егоров, Ю.Н. Планирование на предприятии / Ю.Н. Егоров, С.А. Варакута. - М.: ИНФРА-М, 2001. – 176 с.
6. Горемыкин, В.А. Богомолов А.Ю. Планирование на предприятии / В.А. Горемыкин, Э.Р. Бугулов. - М.: Филинь, Рилант, 2005. – 328 с.
7. Лапыгин, Ю.Н. Управление проектами: от планирования до оценки эффективности / Лапыгин Ю.Н. – СПб.: Омега-Л, 2007. - 252 с.

Приложение В

Российская Федерация
Общество с ограниченной ответственностью
«БЛИЦ»
ИНН 6449970502
ОГРН 1046404900013
Саратовская область г. Энгельс
Ул. М. Расковой д. 4

В экспертный совет программы
«У.М.Н.И.К.» при региональном
представительстве фонда
содействия развитию малых форм
предприятий в научно-технической
сфере.

№ _19-п от «_14_» апреля 2016 г.

О поддержке проекта Леонова Д.В.

Руководство и сотрудники ООО «Блиц» ознакомились с работой аспиранта ЭТИ (филиал) СГТУ имени Гагарина Ю.А. Леонова Дмитрия Владимировича «Разработка антифрикционного полиамида-6 повышенной конкурентоспособности», поданной на конкурс проектов в программе «У.М.Н.И.К.», и высоко оценило предложенное решение создания антифрикционных полимерных композиционных материалов на основе полиамида-6 и углеродсодержащих модифицирующих добавок.

Данный проект является разработкой в сфере модифицированных композитов с повышенными функциональными характеристиками и представляет исследования технологических аспектов модификации полиамидной матрицы введением окисленного графита промышленных марок на стадии синтеза полимера.

Леоновым Д.В. изложена актуальность и значимость проекта, наличие перспективного технического и инновационного решения, конкретный план действий по реализации проекта. По основным показателям разработанный продукт не уступает зарубежным аналогам и имеет все шансы стать импортозамещающим.

Проект полностью соответствует списку приоритетных направлений развития науки, техники и технологий и «Перечню критических технологий РФ», содержит научную и техническую новизну, обладает изобретательским уровнем, инвестиционно привлекателен и имеет перспективу промышленного внедрения, в том числе и на предприятии ООО «Блиц».

Учитывая вышеизложенное, руководство ООО «Блиц» выражает свою заинтересованность в поддержке и реализации проекта «Разработка антифрикционного полиамида-6 повышенной конкурентоспособности» в рамках программы У.М.Н.И.К.

Генеральный директор ООО «БЛИЦ» /Арзамасцев С.В./



Приложение Г

ЭКСПЕРТНОЕ ЗАКЛЮЧЕНИЕ

по результатам выполнения НИОКР по договору № 5912ГУ/2015
по теме: «Разработка антифрикционного полиамида-6 повышенной конкурентоспособности»

1. Оформление предоставленного отчета соответствует требованиям ГОСТ 7.32-20001. Отчет обладает четкой логической структурой. Каждый структурный раздел отчета описывает отдельную составляющую часть научно-исследовательской работы по направлению работы, которые в совокупности представляют единую научную работу.

2. Информация, представленная в отчете, свидетельствует о достаточной степени полноты, его разделы соответствуют этапам календарного плана.

3. В процессе выполнения научно-исследовательской работы достигнуты плановые показатели в соответствии с техническим заданием и необходимые для текущего этапа. Для получения конкретных характеристик целевого продукта необходимо продолжение работ направленных на разработку прототипа продукта.

4. При выполнении исследований и после проведения экспериментов получены результаты, необходимые для дальнейших работ, связанных с созданием прототипа продукта. Приведенные в рецензируемом отчете результаты подтверждены необходимым и достаточным количеством экспериментальных данных, расчетов, и доводов, что свидетельствует о качественной проработке материала и законченности работы для текущего этапа.

5. Результаты проведенной работы имеют патентоспособные решения, которые будут защищены патентом на изобретение в РФ на следующем этапе.

Эксперт



Л.Г. Панова, д.х.н., проф. кафедры

«Химические технологии» ЭТИ (филиал) СГТУ имени Гагарина Ю.А.

Подпись

проф. Пановой Л.Г.

ЗАВЕРЯЮ

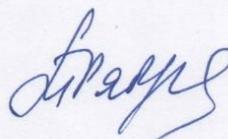
Ученый секретарь

Ученого Совета ЭТИ (филиал)

СГТУ имени Гагарина Ю.А.

к.х.н. доцент

М.П.



Т.О. Рябухова

4.04.16



Приложение Д

ЭКСПЕРТНОЕ ЗАКЛЮЧЕНИЕ

по результатам выполнения НИОКР по договору № 5912ГУ2/2015
по теме: «Разработка антифрикционного полиамида-6 повышенной конкурентоспособности»

1. Оформление предоставленного отчета соответствует требованиям ГОСТ 7.32-2001. Отчет обладает четкой логической структурой. Каждый структурный раздел отчета описывает отдельную составляющую часть научно-исследовательской работы по направлению работы, которые в совокупности представляют единую научную работу.

2. Информация, представленная в отчете, свидетельствует о достаточной степени полноты, его разделы соответствуют этапам календарного плана.

3. В процессе выполнения научно-исследовательской работы достигнуты плановые показатели в соответствии с техническим заданием и необходимые для текущего этапа. Получены конкретные характеристики целевого продукта необходимые для разработки прототипа продукта.

4. При выполнении исследований и после проведения экспериментов получены результаты, необходимые для дальнейших работ, связанных с созданием прототипа продукта. Приведенные в рецензируемом отчете результаты подтверждены необходимым и достаточным количеством экспериментальных данных, расчетов, и доводов, что свидетельствует о качественной проработке материала и законченности работы для текущего этапа.

5. Результаты проведенной работы имеют патентоспособные решения которые будут защищены патентом на изобретение в РФ.

Эксперт Л.Г. Панова Л.Г. Панова, д.х.н., проф. кафедры
«Химические технологии» ЭТИ (филиал) СГТУ имени Гагарина Ю.А.

Подпись Л.Г. Панова проф. Пановой Л.Г. ЗАВЕРЯЮ

Ученый секретарь
Ученого Совета ЭТИ (филиал)
СГТУ имени Гагарина Ю.А.



Т.О. Рябухова
Т.О. Рябухова
02.05.17

Приложение Е

Саратовский государственный технический университет
имени Гагарина Ю.А.
Энгельсский технологический институт (филиал)

ОКПД2 22.29.91
ТН ВЭД ТС 3908 10 000 0

Группа У

УТВЕРЖДАЮ
Зам. директора по научной дея-
тельности _____ д.т.н., про-
фессор Арзамасцев С.В.
«24» _____ 2018 г.



**ПОЛИАМИД 6,
модифицированный окисленным графитом**

Технические условия ТУ 22.29.91-001-34267369-2018

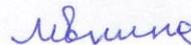
Разработчики:

Профессор кафедры «Технологии и обо-
рудование химических, нефтегазовых и
пищевых производств», д.т.н.



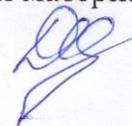
Т.П.Устинова

Доцент кафедры «Технологии и обо-
рудование химических, нефтегазовых и
пищевых производств», к.т.н.



Н.Л.Левкина

Аспирант кафедры «Химия и химиче-
ская технология материалов»



Д.В.Леонов

Энгельс
2018

Настоящие технические условия разработаны на основе ОСТ 6-06-С9-93 и распространяются на ПА 6 марки ПА 6-1-ОГ, модифицированный на стадии синтеза окисленным графитом и отличающийся антифрикционными и повышенными трибологическими свойствами.

ПА 6, модифицированный окисленным графитом, представляет собой полимерный композиционный материал антифрикционного и конструкционного назначения. Основные области применения: авиапромышленность, автомобилестроение, машиностроение, приборостроение и энергетика, например, в качестве деталей узлов трения с затрудненной смазкой или без нее и др.

1. Технические требования

1.1. Модифицированный окисленным графитом ПА 6 синтезируется методом катионной полимеризации [2] на основе ϵ -капролактама (ГОСТ 7850-2013) с использованием в качестве катализатора фосфорной кислоты (ГОСТ 6552-80) и модифицирующей добавки – окисленного графита [3].

1.2. Модифицированный окисленным графитом ПА 6 по показателям качества должен соответствовать требованиям, приведенным в табл. 1.

Таблица 1
Технические требования
к модифицированному окисленным графитом полиамиду-6

Наименование показателя	Нормативное значение	Метод испытаний
1	2	3
1. Внешний вид	гранулы белого цвета	по п. 4.3 ТУ
2. Геометрические размеры гранул, мм: диаметр длина	3,5-4,5 5,0-7,5	по п. 4.4 ТУ
3. Плотность, кг/м ³	1,07-1,10	по ГОСТ 15139-69 и п. 4.5 ТУ
4. Содержание низкомолекулярных соединений, %	1,0-1,2	по ГОСТ 30351-2001 и п. 4.6 ТУ
5. Водопоглощение, %	1,2-1,4	по ГОСТ 4650-2014 и п. 4.7 ТУ

1	2	3
6. Теплостойкость по Вика, °С	175-185	по ГОСТ 15088-2014 и п. 4.8 ТУ
7. Разрушающее напряжение при сжатии, МПа	70-80	по ГОСТ 4651-2014 и п. 4.9 ТУ
8. Изгибающее напряжение, МПа	55-65	ГОСТ 4648 – 2014 и п. 4.10 ТУ
9. Разрушающее напряжение при растяжении, МПа	30-40	ГОСТ 18299-72 и п. 4.11 ТУ
10. Ударная вязкость, кДж/м ²	18-22	ГОСТ 4647-2015 и п. 4.12 ТУ
11. Твердость, МПа	110-120	по ГОСТ 4670-2015 и п. 4.13 ТУ
12. Коэффициент трения	0,13-0,17	ГОСТ 11629-75 и п. 4.14 ТУ

2. Требования безопасности

2.1. Модифицированный полиамид марки ПА 6-1-ОГ представляет собой твердый горючий материал (ГВ по ГОСТ 12.1.004).

2.2. В процессе переработки при температуре до 270⁰С не разлагается и не выделяет вредных веществ, не оказывает вредного влияния на организм человека.

2.3. Модифицированный полиамид марки ПА 6-1-ОГ при температуре выше 300⁰С разлагается с выделением окиси углерода, аммиака и углекислого газа. Показатели пожарной безопасности и предельно допускаемые концентрации вредных веществ в воздухе рабочей зоны приведены в табл. 2.

Таблица 2

Наименование вредных веществ	Группа горючести	Температура самовоспламенения, °С	Область воспламенения, % (по объему)	Предельно допускаемая концентрация, мг/м ³	Класс опасности
1. Аммиак	Горючий	650	15-28	20	4
2. Окись углерода	То же	610	12,5-74,0	20	4

2.4. Для обеспечения чистоты воздуха в рабочей зоне производственные помещения должны быть оборудованы приточно-вытяжной вентиляцией и оснащены техническими средствами контроля воздушной среды, а рабочие места – местными отсосами.

2.5. Требования к системе пожарной защиты – по ГОСТ 12.1.004 или углекислотный огнетушитель.

2.6. Основные требования к контролю за содержанием вредных веществ в воздухе рабочей зоны – по ГОСТ 12.1.004.

3. Правила приемки

3.1. Модифицированный полиамид марки ПА 6-1-ОГ принимают партиями. Партией считают количество полимера массой не менее 50 кг.

3.2. На партию материала оформляют сопроводительный документ о качестве, содержащий

- наименование материала и его марку;
- номер партии;
- массу партии;
- подтверждение соответствия требованиям данных технических условий;
- дату изготовления;
- обозначение данных технических условий.

3.3. Для контроля качества модифицированного полиамида марки ПА 6-1-ОГ на соответствие требованиям данных технических условий отбирают случайным образом 10% от партии, но не менее трех проб.

3.4. Качество модифицированного полиамида марки ПА 6-1-ОГ по показателям 1,7-12 проверяется на каждой партии, по показателям 2-6 – по требованию потребителя.

4. Методы испытаний

4.1. Точечные пробы отбирают щупом или совком из верхнего, среднего и нижнего слоев из каждой упаковочной единицы, отобранной по п.3.3.

4.2. Отобранные точечные пробы объединяют, перемешивают и помещают в чистую сухую плотно закрывающуюся банку или закрывающийся полиэтиленовый пакет.

На банку наклеивают, а в пакет вкладывают этикетку с обозначениями:

наименование материала в его марки;

номера партии и даты отбора пробы.

Масса объединенной пробы должна быть 1,5-3,0 кг.

4.3. Внешний вид модифицированного полиамида ПА 6-10Г определяют сравнением 100 г полимера, выделенного из средней пробы, с контрольным образцом в виде гранул, утвержденным в установленном порядке.

4.4. Размер гранул определяют измерительным инструментом с погрешностью не более 0,1 мм. Для этого из объединенной пробы отбирают методом случайного отбора 10 гранул и определяют их размер с помощью микрофотографий полученных методом оптической микроскопии. За результат измерения принимают среднее арифметическое 10 определений.

4.5. Определение плотности материала. Плотность определяют по ГОСТ 15139-69.

4.6. Определение содержания низкомолекулярных соединений. Содержание низкомолекулярных соединений определяют по ГОСТ 30351-2001.

4.7. Определение водопоглощения. Водопоглощение за 24 часа определяют на образцах $d=20$ мм, толщиной 7-10 мм по ГОСТ 4650-2014.

4.8. Определение теплостойкости. Теплостойкость определяют по методу Вика по ГОСТ 15088-2014.

4.9. Определение разрушающего напряжения при сжатии. Разрушающее напряжение при сжатии определяют по ГОСТ 4651-2014.

4.10. Определение изгибающего напряжения. Изгибающее напряжение определяют по ГОСТ 4648-2014.

4.11. Определение разрушающего напряжения при растяжении. Разрушающее напряжение при растяжении определяют по ГОСТ 18299-72.

4.12. Определение ударной вязкости. Ударную вязкость определяют по ГОСТ 4647-2015.

4.13. Определение твердости материала. Твердость материала определяют по методу Бринелля по ГОСТ 4670-2015.

4.14. Определение коэффициента трения. Коэффициент трения определяют по ГОСТ 11629-75

5. Упаковка, маркировка, транспортирование, хранение

5.1. Модифицированный полиамид ПА6-1-ОГ упаковывают в полиэтиленовые мешки ГОСТ 17811-78 или полиэтиленовые вкладыши по нормативно-технической документации, заваривают их и укладывают в многослойные бумажные мешки ГОСТ 2226-2013, которые зашивают.

Масса мешка должна быть не более 25 кг.

Допускается модифицированный полиамид упаковывать в мягкие специализированные контейнеры для сыпучих продуктов, в контейнеры разового использования и барабаны по нормативно-технической документации, обеспечивающие сохранность продукции при транспортировании и хранении.

6. Гарантии изготовителя

6.1. Изготовитель гарантирует соответствие модифицированного полиамида ПА 6-1-ОГ требованиям настоящего стандарта при соблюдении условий транспортирования и хранения.

6.2. Гарантийный срок хранения модифицированного полиамида ПА 6-1-ОГ – один год со дня изготовления.

Ссылочные нормативные документы и техническая литература

№ п/п	Обозначение информационного источника	Номер пункта, подпункта
1.	ОСТ 6-06-С9-93	Вводная часть
2.	Вольф Л.А. – Производство поликапроамида / Л.А. Вольф, Б.Ш. Хайтин. М.: Химия. 1977. – 208с.	1.1
3.	Терморасширенный графит: синтез, свойства и перспективы применения / Яковлев А.В., Забудьков С.Л., Финаенов А.И., Яковлева Е.В. // Журнал прикладной химии. -2006 .-Т.79, № 11 .-С.1761-1771	1.1
4.	ГОСТ 7850-2013	1.1
5.	ГОСТ 6552-80	1.1
6.	ГОСТ 15139-69	1.2, 4.5
7.	ГОСТ 30351-2001	1.2, 4.6
8.	ГОСТ 4650-2014	1.2, 4.7
9.	ГОСТ 15088-2014	1.2, 4.8
10.	ГОСТ 4651-2014	1.2, 4.9
11.	ГОСТ 4648-2014	1.2, 4.10
12.	ГОСТ 18299-72	1.2, 4.11
13.	ГОСТ 4647-2015	1.2, 4.12
14.	ГОСТ 4670-2015	1.2, 4.13
15.	ГОСТ 11629-2017	1.2, 4.14
16.	ГОСТ 12.1.004	2.1, 2.5, 2.6
17.	ГОСТ 17811-78	5.1
18.	ГОСТ 2226-2013	5.1