

На правах рукописи



Ткаченко Элла Владимировна

**РАЗРАБОТКА АРМИРОВАННЫХ КОМПОЗИТОВ НА
ОСНОВЕ ПОЛИАМИДА 6 И ФЕНИЛОНА С-1**

Специальность 05.17.06 – Технология и переработка
полимеров и композитов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва – 2018

Работа выполнена на кафедре «Химия» федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Севастопольский государственный университет».

Научный руководитель: **Буря Александр Иванович**, кандидат технических наук, профессор, профессор кафедры физики конденсированного состояния Днепропетровский государственный технический университет

Официальные оппоненты: **Базаров Юрий Михайлович**, доктор технических наук, доцент, профессор кафедры Химии и технологии высокомолекулярных соединений ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет»

Агафонова Галина Викторовна, кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры «Материаловедение и композиционные материалы» ФГБОУ ВО «Волгоградский государственный технический университет»
ФГБОУ ВО «Московский технологический университет», г. Москва

Ведущая организация:

Защита состоится «14» июня 2018 года в 10⁰⁰ на заседании диссертационного совета Д 212.144.07 при ФГБОУ ВО «Российский государственный университет имени А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство)» по адресу: 117997, г. Москва, ул. Садовническая, д. 33, стр.1, конференц-зал (ауд. 156).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Российский государственный университет имени А.Н. Косыгина» (Технологии. Дизайн. Искусство)» и сайте университета <http://www.kosygin-rgu.ru>

Автореферат разослан «___» _____ 2018 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
Д 212.144.07, к.х.н., доцент



Кузнецов Д.Н.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Стремительное развитие промышленности и повышение ее конкурентоспособности требует создания новых материалов, в том числе полимерных композитов. В последнее время растет интерес к созданию армированных композитов на основе термопластичных матриц. Экономически целесообразно создавать композиционные материалы на основе таких полимеров, которые характеризуются наличием мощностей по их производству, например, алифатических полиамидов (ПА).

Алифатические ПА, с успехом используются для замены цветных металлов и сплавов. Они отличаются прочностью, имеют низкий коэффициент трения в паре с любыми металлами. Износ пар трения деталей из ПА снижается в 1,5-2 раза, при этом уменьшается трудоемкость их изготовления и стоимость по сравнению с изделиями из стали и бронзы.

Введение в полиамиды дисперсных или волокнистых наполнителей (Нп) существенно повышает эксплуатационные характеристики и расширяет возможности их применения. Для изделий, работающих в экстремальных условиях (при больших нагрузках, в широком температурном интервале, в условиях интенсивного трения), перспективным является применение как в качестве матрицы, так и армирующего компонента ароматических ПА.

В работе при создании композитов конструкционного назначения использованы в качестве матрицы алифатический полиамид – (полиамид 6, ПА 6) и ароматический полиамид – фенилон С-1, а в качестве наполнителя – полиимидное волокно марки аримид-Т, характеризующее высокими прочностными показателями. Органические волокна, в сравнении с стеклянными (СВ), углеродными (УВ), базальтовыми (БВ), отличаются хорошей смачиваемостью полимерами, высокой прочностью связи с матрицей, меньшей склонностью к измельчению, высокими значениями удельной прочности и жесткости.

Степень разработанности темы. Несмотря на значительное количество существующих органопластиков (ОП) в России и за рубежом, требования промышленности диктуют создание новых полимерных композитов конструкционного назначения на основе термостойких полимеров с использованием органических волокон. Одной из особенностей получения термостойких термопластов является сложность совмещения компонентов, ввиду высокой вязкости расплавов таких систем. Для улучшения пропитки волокон целым рядом зарубежных компаний предложены методы поверхностной обработки волокна и растворная технология, однако и они имеют ряд ограничений. Одним из альтернативных способов приготовления композиций является совмещение компонентов во вращающемся электромагнитном поле.

Цель работы заключалась в разработке составов композиционных материалов конструкционного назначения на основе матриц из фенилона С-1 и полиамида 6, армированных полиимидным волокном.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Определение содержания и исследование влияния длины армирующего волокна на характер взаимодействия с полимерными матрицами (фенилон С-1 и ПА 6).

2. Разработка условий подготовки компонентов и обоснование параметров переработки композиций в готовые изделия.

3. Исследование влияния армирующего волокна на теплофизические, физико-химические, физико-механические и трибологические свойства композитов на основе фенилона С-1 и ПА 6.

4. Оптимизация состава композитов, изготовление изделий и проведение их стендовых и производственных испытаний, в качестве узлов трения машин и механизмов.

Научная новизна работы заключается в том, что

– предложен комплексный подход к разработке композиционных материалов конструкционного назначения с высокими показателями эксплуатационных свойств на основе армированных полиамидов, заключающийся в научно обоснованном выборе полимерных связующих и армирующих волокон, технических приемов подготовки компонентов и технологических параметров производства изделий из разработанных композитов;

– выявлены особенности процессов структурообразования на границе раздела фаз полимер – наполнитель, установлено наличие как физического, так и химического взаимодействия между полимерными связующими ПА 6, фенилон С-1 и армирующим волокном – арамид-Т;

– с использованием интегральных математических моделей различных механизмов гетерогенных процессов по методу Коатса–Редферна, предложен механизм и определены кинетические параметры термической деструкции исходных полиамидов ПА 6, фенилон С-1 и композитов на их основе;

– предложены составы композиционных материалов на основе ПА 6, фенилона С-1 и армирующих арамидных волокон для создания композиционных полимерных материалов, сочетающих высокие теплофизические, прочностные и трибологические характеристики.

Практическая значимость работы:

– разработаны и запатентованы композиты с высокими показателями теплофизических, физико-механических и трибологических свойств на основе полиамидов – ароматического фенилона С-1 (№ 19275 от 15.12.2006 г.) и алифатического ПА 6 (№ 47546 от 10.02.2010 г.), армированных химическими термостойкими полиимидными волокнами арамид-Т;

– разработана и предложена к внедрению технология производства армированных полиамидных композитов, включающая в себя альтернативный способ приготовления композиций путем совмещения компонентов во вращающемся электромагнитном поле;

– разработаны и предложены к практическому применению изделия из армированных композитов на основе ПА 6 и фенилона С-1, для применения в качестве конструкционных материалов деталей подвижных соединений (подшипники скольжения цепных шлепперов; акт производственных испытаний

от 24.11.2008 ОАО «Мариупольский опытно-экспериментальный завод», шкворни переднего моста, втулки вала разжимного кулака тормозных колодок; акт производственных испытаний от 26.01.2006, коммунальное предприятие «Днепропетровский электротранспорт», глазок шнека жатки, подшипник вала соломотряса, подшипник луча мотовила; акты испытаний от 02.11.2009, фермерское хозяйство «Костенко»). Установлено, что замена серийных деталей экспериментальными, из композиционных материалов, обеспечивает повышение их долговечности не менее чем в 2-2,5 раза.

Положения, выносимые на защиту:

1. Условия подготовки и переработки составов, установленные методами планирования многофакторного эксперимента и подтвержденные экспериментально методами электронной и оптической микроскопии, ИК-спектроскопии.

2. Результаты оценки влияния массового содержания наполнителя и его характеристик на показатели теплофизических, физико-механических и триботехнических свойств композитов.

3. Результаты апробации составов, используемых при изготовлении изделий разного функционального назначения.

Достоверность научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации, обеспечивается использованием современных методов спектральных, оптических измерений, исследований теплофизических, физико-механических, трибологических свойств, воспроизводимостью полученных экспериментальных результатов, а также практическим использованием сделанных выводов и рекомендаций.

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

Публикации. По теме диссертации опубликовано 23 работы, в том числе 7 статей в журналах, рекомендованных ВАК Украины и России, получено 3 патента Украины.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, выводов, списка использованной литературы и приложений.

Материалы работы изложены на 129 страницах машинописного текста, включает 43 рисунка, 32 таблицы, список сокращений и условных обозначений, список использованной литературы из 235 наименований, 7 приложений. Общий объем диссертации – 173 страницы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

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

В первой главе представлены данные, посвященные обзору научно-технической и патентной литературы и обоснованию главных направлений исследований. Проведен анализ влияния различных наполнителей на свойства композитов на основе алифатического и ароматического полиамидов, приведены области их применения. На основании проведенного анализа сделан вывод о том, что наполнение полиамидов химическими волокнами позволяет получить конструкционные материалы, отличающиеся высокими трибологическими и прочностными свойствами.

Во второй главе приведены данные об объектах и методах исследований.

Исходя из поставленных задач исследований в качестве связующих выбраны ПА 6 (ОСТ 6-06-С9-76) и фенилон марки С-1 (ТУ 6-05-101-71), выпускаемые в промышленном масштабе. В качестве наполнителя использовали полиимидное волокно марки аримид-Т, вводимое в количестве 5, 10, 15, 20 масс. % для фенилона С-1 и 15, 30, 45 масс. % для ПА 6. Выбор наполнителя определялся как его прочностными характеристиками (разрывная прочность до 0,5 Н/текс), так и средством к полиамидам.

Исследования структуры полимерных композитов проводили методами оптической, электронной микроскопии, ИК – спектроскопии. Термостойкость изучали на дериватографе Q-1500Д. Удельную теплоемкость, коэффициент теплопроводности, коэффициент температурного линейного расширения, ударную вязкость, твердость по Роквеллу, микротвердость, определение разрушающего напряжения, предела текучести и относительной деформации при сжатии проводили по методикам согласно ГОСТ. Изучение трения и износа материалов при смазке проводили на машине 2070 СМТ-1, без смазки – на дисковой машине. Испытание на абразивный износ проводили на машине СМЦ-2.

В третьей главе представлены исследования по выбору способа совмещения компонентов, содержанию армирующего волокна и его длины и условий прессования для композитов на основе фенилона С-1.

Образцы для испытаний получали в соответствии с требованиями ГОСТ методом компрессионного (прямого) прессования.

Совмещение волокна с полиамидными матрицами проводили методом сухого смешения ферромагнитными частицами во вращающемся электромагнитном поле. Примененный метод обеспечил не только равномерное распределение волокна в полимерных матрицах (рисунок 1), но и их однонаправленную ориентацию (рисунок 1, б, г, д), что делает возможным приложение усилия прессования перпендикулярно ориентации волокна.

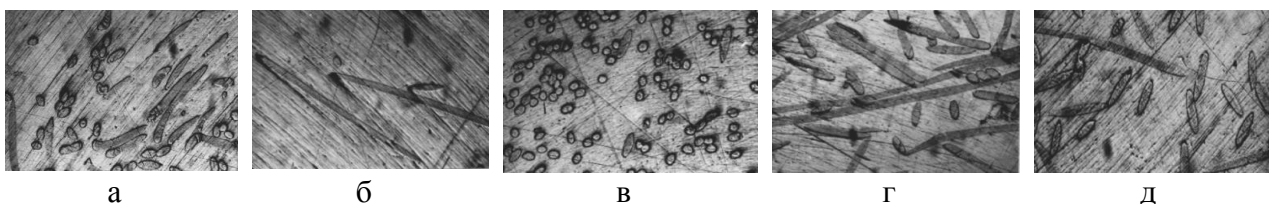


Рисунок 1 – Микроструктура композитов на основе фенилона С-1, содержащих 10 (а, б), 15 (в, г) и 20 (д) масс. % волокна арамид-Т в продольном (а, в) и поперечном (б, г, д) сечениях. Увеличение: $\times 58,5$

Существенным преимуществом данного способа совмещения компонентов является также сохранение фибриллярной структуры волокнистого наполнителя, что обеспечивает возможность повышения прочностных свойств композитов.

Для выбора условий переработки композиций использован метод планирования многофакторного эксперимента. Было исследовано влияние температуры и содержания (рисунок 2а), температуры и длины (рисунок 2б) волокна арамид-Т на ударную вязкость, как одного из наиболее значимых показателей для полимерных композитов.

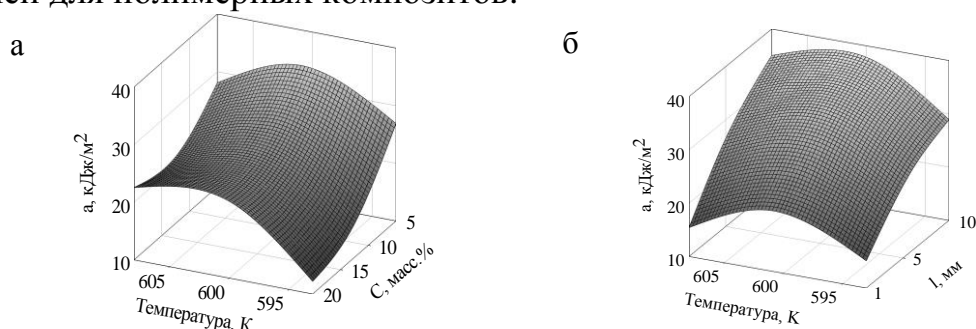


Рисунок 2 – Влияние температуры прессования, массового содержания (а) и длины (б) волокна на величину ударной вязкости композитов на основе фенилона С-1

Согласно полученным данным, оптимальными параметрами для композитов на основе фенилона С-1 являются: температура прессования 598–603 К, содержание волокна 10–15 масс. % и длина волокна не менее 3 мм.

Исходя из полученных данных, при изготовлении для испытаний образцов композитов использованы условия подготовки компонентов и переработки составов в изделия, приведенные в таблице 1.

В четвертой главе приведены результаты исследования структуры, термических, теплофизических, физико-механических и трибологических свойств исходных полиамидов (фенилона С-1, ПА 6) и оценки влияния армирующего волокна на свойства композитов на их основе.

Анализом ИК-спектров установлено наличие взаимодействия амидных групп волокна и амидных, концевых amino- и карбоксильных групп связующих, а также дополнительное образование межмолекулярных водородных связей за счет взаимодействия амидных групп волокна и связующих.

Установлено значительно меньшее (на 35%) набухание армированного фенилона в 10% соляной кислоте при введении арамида-Т в полимерную матрицу, связанное с ростом упорядоченности структуры композитов. Известно, что микрополости в упорядоченных областях имеют меньший размер, чем в аморфных, что приводит к уменьшению в структурированных областях

концентрации кислоты по сравнению с ее концентрацией в аморфных областях, и обеспечивает увеличение химической стойкости композита.

Таблица 1 – Условия подготовки компонентов и переработки составов в изделия

Последовательность операций	Оборудование и параметры технологического процесса	
	для составов с фенилоном С-1	для составов с полиамидом 6
Взвешивание компонентов	Аналитические весы ВЛР-200	
Смешение компонентов	Электромагнитный аппарат магнитная индукция $B = 0,12$ Тл; $\tau = 10$ с; $T = 293-298$ К	
Таблетирование образцов	Гидравлический пресс ПСУ-50 $P = 40 - 45$ МПа; $T = 293-298$ К	
Сушка образцов	Сушильный шкаф $T=383-398$ К; $\tau = 2-3$ ч	
Прессование образцов	Гидравлический пресс ПСУ-50	
	Выдержка без давления: $\tau = 10$ мин, $T = 598$ К; Выдержка под давлением: $P = 55$ МПа; $\tau = 5$ мин; $T = 598$ К; Охлаждение Выталкивание из пресс-формы	Выдержка без давления: $\tau = 35$ с, $T = 501-503$ К; Выдержка под давлением: $P = 45$ МПа; $\tau = 10$ с; $T = 501-503$ К; Охлаждение Выталкивание из пресс-формы

Введение в композит 15 масс. % волокна приводит к повышению на 50 К максимальной температуры размягчения по сравнению с неармированным фенилоном С-1 (до 588К). Увеличение содержания волокна свыше 15 масс. % приводит к нарушению монолитности образцов и образованию дефектов, являющихся центрами разрушения адгезионного взаимодействия.

Анализ термогравиметрических кривых показал, что введение волокна в полиамидные матрицы приводит к повышению термоокислительной устойчивости. Так, для композитов на основе фенилона С-1, наполненного 5–20 масс. % волокна, термостойкость увеличивается на 12–47 градусов (таблица 2), для композитов на основе ПА 6, содержащих 15–30 масс. %, – увеличивается на 10–20 градусов (таблица 3).

Таблица 2 – Термостойкость связующего, волокна и композитов на основе фенилона С-1

Материалы	Экспериментальные значения				Аддитивные
	T_5	T_{10}	T_{20}	T_{30}	
Волокно ариamid-Т	788	813	> 900	–	–
Фенилон С-1	623	667	720	773	–
Фенилон С-1+ 5 масс.% ариמידа-Т	635	670	737	793	631
Фенилон С-1+ 10 масс.% ариמידа-Т	640	672	749	801	640
Фенилон С-1+ 15 масс.% ариמידа-Т	663	673	750	809	648
Фенилон С-1+20 масс.% ариמידа-Т	670	675	753	812	656

Таблица 3 – Термостойкость и теплофизические характеристики композитов на основе ПА 6

Материал	T ₀ , К	T ₅ , К	T ₁₀ , К	T _{пл.} , К	ΔH _{плав.} , ккал/моль
ПА 6	343	623	653	482	0,45
ПА 6 + 15 масс. % арамида-Т	353	643	659	484	0,49
ПА 6 + 30 масс. % арамида-Т	348	633	655	484	0,57
ПА 6 + 45 масс. % арамида-Т	341	590	613	485	0,35
Волокно арамид-Т	603	788	813	–	–

Расчет аддитивных значений температур (T₅), при которых происходит 5% потери массы для композитов на основе фенилона С-1, показал, что они на 4–15 градусов ниже, чем экспериментальные, что является дополнительным доказательством взаимодействия между полимерным связующим и армирующим волокном. Расчетами, проведенными с использованием данных ДТА, получены значения температуры плавления (T_{пл}) и энтальпии плавления (ΔH_{плав.}) ПА 6 и композитов на его основе. Незначительное различие T_{пл} и ΔH_{плав.} композитов, по сравнению с исходным ПА 6, свидетельствуют о высокой термодинамической совместимости компонентов разработанной композиции.

Результаты ТГА были использованы для кинетических исследований термической деструкции полимерных материалов на основе фенилона С-1 и ПА 6. Для количественной характеристики реакций использовали степень превращения (α) от времени (τ). Математическая обработка кинетических данных состояла в нахождении уравнения, основанного на определенной кинетической модели, которая наиболее адекватна механизму процесса и наилучшим образом описывает результаты опытов.

Кинетические параметры процессов термодеструкции (энергия активации (E_{акт.}), предэкспоненциальный множитель (lgZ), коэффициент корреляции (r), минимум функции (S) были определены по методу Коатса-Редферна с использованием интегральных кинетических уравнений, что позволило определить возможный механизм процесса термодеструкции фенилона С-1, ПА 6 и композитов на их основе.

Как известно при термической деструкции полимеров, содержащих в цепи ароматические ядра, основной является стадия инициирования процесса. Полученные в результате расчетов кинетические уравнения $k\tau = \alpha$ и $k\tau = 2\alpha^{1/2}$ описывают процесс случайного зародышеобразования: фенилон претерпевает мономолекулярные превращения, в результате которых образуются радикалы, обладающие реакционной способностью.

Математические модели $k\tau = 1/2 \alpha^2$ для композитов на основе фенилона С-1 и $k\tau = 2[1-(1-\alpha)^{1/2}]$ для композитов на основе ПА 6 адекватно отражают протекание реакции на границе раздела фаз и $k\tau=3/2[(1-2/3\alpha)-(1-\alpha)^{2/3}]$ – процесса двумерной диффузии на границе раздела фаз для композитов на основе ПА 6. Очевидно, здесь происходит развитие цепи в результате гетерогенной реакции на границе полимер – газообразные продукты термолиза (CO₂, CO, H₂, H₂O, NH₃ и др.): частицы диффундируют к слою золы, накапливающейся по мере сгорания

полимера, что указывает на лимитирующую стадию процесса, так как он требует большой энергии активации.

В связи с тем, что составы в процессе переработки и изделия при эксплуатации подвергаются воздействию повышенных температур, была проведена оценка влияния волокна на комплекс теплофизических свойств композитов на основе фенилона С-1 и ПА 6.

Проведенные теплофизические исследования показали общую тенденцию к снижению (для композитов на основе фенилона С-1) и повышению (для композитов на основе ПА 6) коэффициентов теплопроводности (λ) и температуропроводности (a) с ростом степени наполнения, что связано с различиями в теплопроводности матриц (таблица 4).

Таблица 4 – Теплофизические характеристики композитов

Показатели	Связующие								
	Фенилон С-1					Полиамид 6			
	Содержание волокна арамида-Т								
	–	5	10	15	20	–	15	30	45
λ , Вт/м·К	0,46	0,35	0,349	0,331	0,325	0,36	0,37	0,38	0,39
$a \cdot 10^7$, м ² /с	2,62	1,55	1,53	1,52	1,41	1,74	1,95	2,16	2,78

В области фазовых переходов (из стеклообразного в высокоэластическое) для фенилона С-1, ПА 6 и композитов на их основе наблюдается скачок ΔC_p (рисунок 3), причем его величина для композитов ниже по сравнению со связующими. Понижение скачка теплоемкости ΔC_p указывает на переход некоторой части макромолекул, участвующих в кооперативном процессе стеклования, в граничные слои, вследствие взаимодействия их с поверхностью арамида-Т. Найденное значение ΔC_p позволило рассчитать долю макромолекул, перешедших в граничные слои и толщину граничного слоя (рисунок 3).

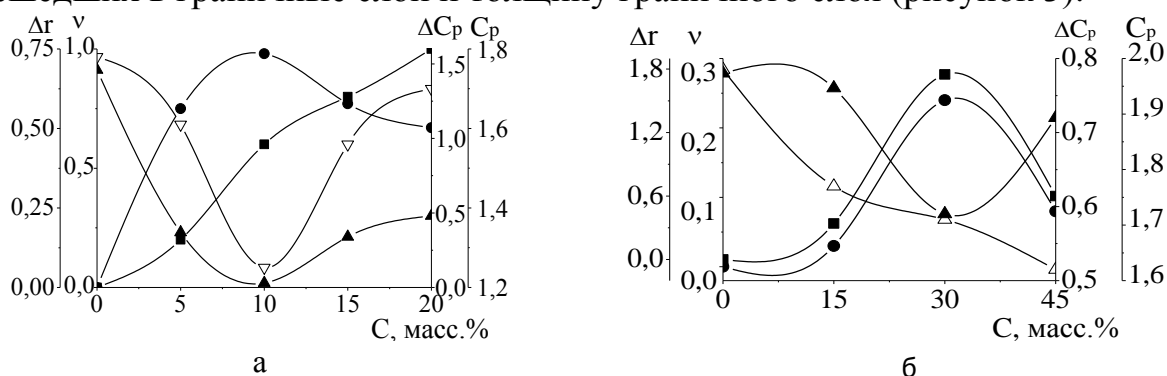


Рисунок 3 – Теплофизические характеристики композитов на основе фенилона С-1(а) и ПА 6 (б)

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

Так, доля таких макромолекул для композитов на основе фенилона С-1 растет при содержании волокна до 10 масс. %, а на основе ПА 6 - до 30 масс. %. Толщина граничного слоя для композитов на основе фенилона С-1 увеличивается при содержании волокна до 20 масс. %, а на основе ПА 6 – до 30 масс. %.

На основании результатов дилатометрических исследований установлено, что введение армирующего волокна в полиамиды приводит к снижению ТКЛР

на 15 и 45 % для композитов на основе фенилона С-1 и ПА 6 соответственно, а температура стеклования (T_c) для ОП на основе фенилона С-1 при этом снижается на 2-17, а для композитов на основе ПА 6 повышается на 4-11 градусов.

Показано, что существенный вклад в прочностные показатели композитов вносят содержание армирующих волокон и их длина в составе композиции.

Оценку влияния наполнителя на прочностные свойства проводили для композитов на основе фенилона С-1, содержащих от 5 до 20 масс. % волокна. При введении волокон повышаются прочность при сжатии, модуль упругости, твердость по Роквеллу, при некотором снижении ударной вязкости, имеющей в тоже время достаточно высокие ее значения (31-21 кДж/м²). Максимальные значения исследуемых показателей достигаются при содержании волокна 15 масс. % (рисунок 4).

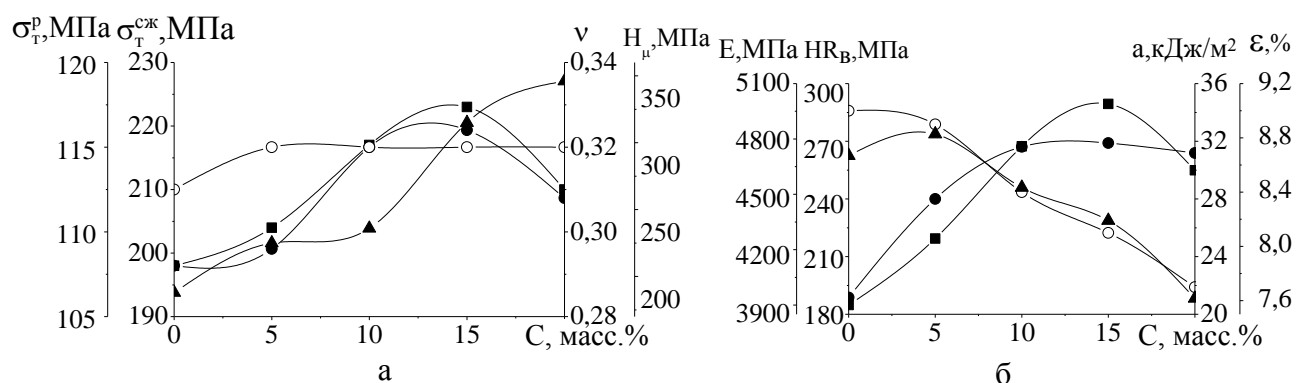


Рисунок 4 – Влияние содержания волокна (5-20 масс. %) на физико-механические свойства композитов на основе фенилона С-1

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

При изучении влияния длины волокна на физико-механические свойства композитов на основе фенилона С-1 экспериментально определено и методом математического планирования показано, что эффективной является длина волокна 3-5 мм, обеспечивающая максимальное повышение прочности при сжатии (223-219 МПа), модуля упругости (4791-4639 МПа), и ударной вязкости (26,5-29,5 кДж/м²).

Для композитов на основе ПА 6, армированного ариимидом-Т (30 масс. %), показано также увеличение предела текучести при сжатии и разрыве и модуля упругости (рисунок 5).

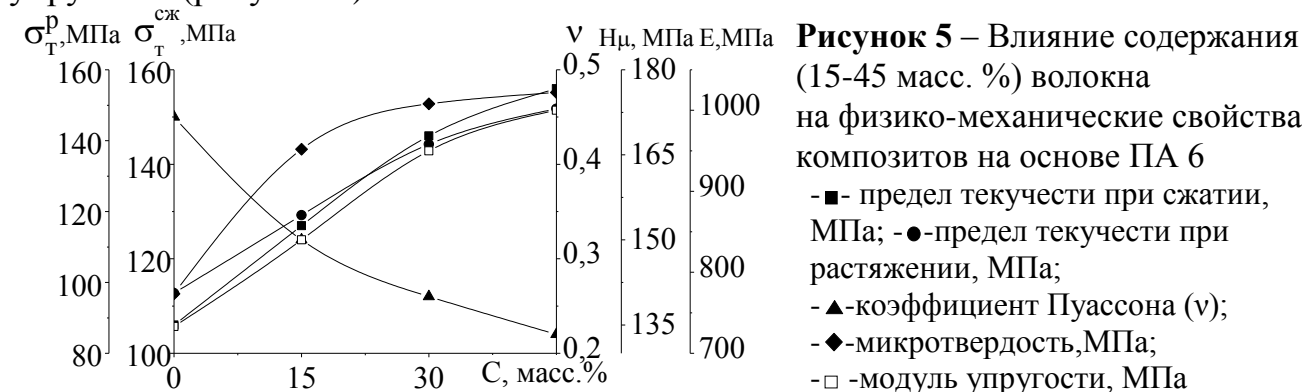


Рисунок 5 – Влияние содержания (15-45 масс. %) волокна на физико-механические свойства композитов на основе ПА 6

- предел текучести при сжатии, МПа;
- предел текучести при растяжении, МПа;
- ▲- коэффициент Пуассона (ν);
- ◆- микротвердость, МПа;
- модуль упругости, МПа

Микротвердость - показатель, чувствительный к морфологическим и структурным изменениям, для композитов на основе фенилона С-1 и ПА 6 выше по сравнению со связующими в 1,5 и 1,2 раза соответственно, что еще раз указывает на упорядочение полиамидных связующих под влиянием полиимидного волокна.

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

Разрушение образцов композитов на основе ПА 6 существенно отличается от характера разрушения исходного полимера (рисунок 6). При содержании в композите волокна до 30 масс. % наклонные трещины направлены к оси образца под углом 45°, то есть параллельно плоскостям, в которых действуют наибольшие касательные напряжения $\sigma_{\max} = \sigma/2$.

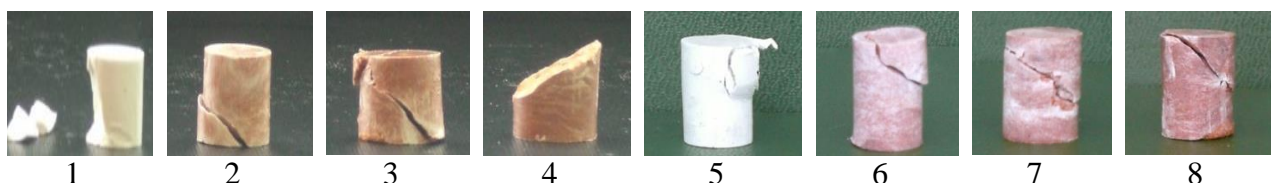


Рисунок 6 – Характер разрушения образцов композитов в процессе сжатия высотой 10 мм (1-4) и 15 мм (5-8) на основе ПА 6(1), содержащих 15 (2), 30 (3), 45 (4) масс. % волокна

Следовательно, такие образцы будут больше сопротивляться разрушению. При дальнейшем повышении содержания волокна (45 масс. %) увеличивается угол наклона трещины, ухудшая сопротивление сдвигу слоев при сжатии.

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

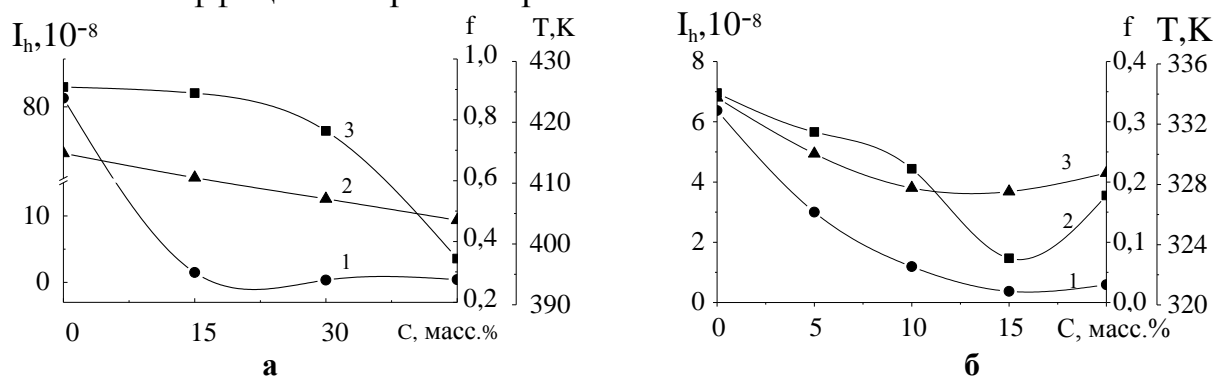


Рисунок 7 – Влияние содержания волокна ариимид-Т на интенсивность линейного износа (1), коэффициент трения (2) и температуру в зоне контакта (3) композитов на основе ПА 6 (а) и фенилона С-1 (б) при $PV = 0,4$ (а) и $1 \text{ МПа} \cdot \text{м} / \text{с}$ (б)

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

Изучение влияния режимов эксплуатации на коэффициент трения и износ композитов на основе фенилона С-1 с оптимальным содержанием наполнителя показало, что рост удельной нагрузки в исследуемом диапазоне незначительно (в пределах 0,2-0,45 мг) увеличивает весовой износ композита, коэффициент трения при этом снижается более, чем в 1,5 раза (рисунок 8), что объясняется увеличением площади фактического контакта.

Температура контакта в зоне трения достигает максимального значения при $P = 1$ МПа, в дальнейшем несколько снижается. При этом, как при изменении давления, так и скорости, температура изменяется антибатно коэффициенту трения. Следует отметить, что в случае изменения скорости скольжения температура в зоне контакта при одних и тех же значениях критерия работоспособности PV (произведение скорости скольжения на удельную нагрузку) имеет меньшее значение, чем в случае изменения нагрузки. Это явление можно объяснить тем, что при изменении удельной нагрузки увеличиваются работа сил трения и время фрикционной связи "полимер - металл".

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

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

Учитывая, что разработанные композиты планируется использовать в узлах трения оборудования, где серийно применяются детали, изготовленные из бронзы и баббита, работающие при смазке маслом и водой, была исследована износостойкость разработанных композитов в условиях контакта с этими материалами.

Изучение зависимости износа от содержания волокна и давления показало (рисунок 9), что наименьшим износом при смазке водой и маслом имеет композит, содержащий 15 масс. % арамида-Т. Более высокий износ композитов

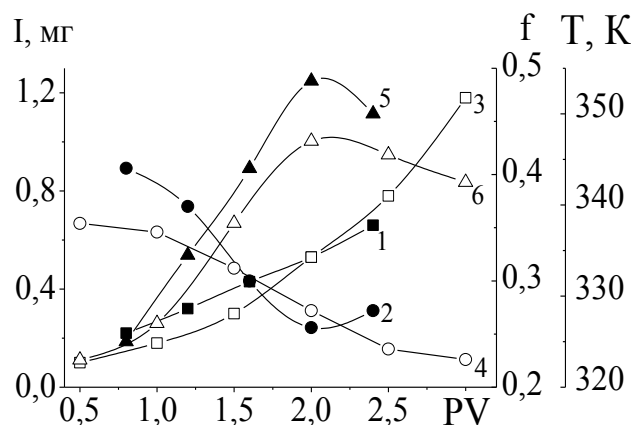


Рисунок 8 – Влияние фактора PV на износ (1,3) и коэффициент трения (2,4) и температуру в зоне контакта композита (5,6), содержащего 15 масс. % волокна, при удельной нагрузке 1 МПа (3, 4,6) и скорости скольжения 2 м/с (1,2,5)

в случае смазки водой объясняется деструкцией полимерного связующего в результате воздействия воды при высокой температуре, развивающейся при трении в зоне контакта полимер - металл.

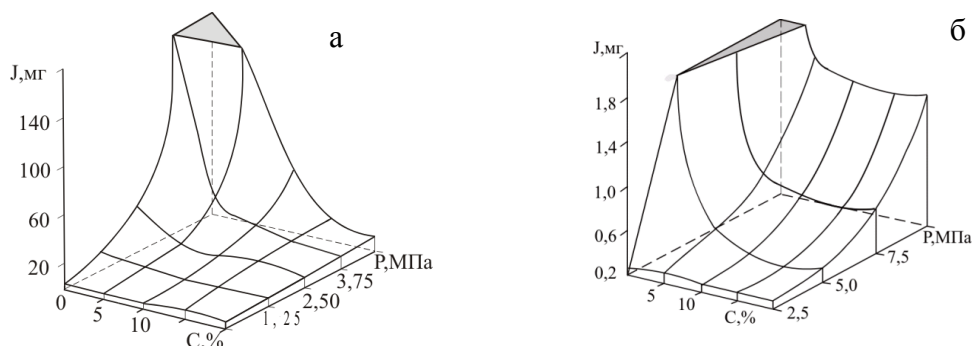


Рисунок 9 – Влияние содержания волокна и давления на износ при смазке водой (а) и маслом (б) образцов фенилона С-1 (1) и композитов на его основе, содержащих 5 (2), 10 (3), 15 (4) и 20 (5) масс. % арамида-Т

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

Как показали результаты сравнительных испытаний, разработанные композиты не уступают по износостойкости бронзе ОЦС-5-5-5 при смазке водой (таблица 5), значительно превышая ее при смазке маслом (таблица 6). При этом износ контртела при работе с армированными вкладышами примерно в 4 раза меньше, чем с бронзовыми.

Таблица 5 – Износ материалов в условиях смазки водой

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

Таблица 6 – Влияние давления на износ материалов при смазке маслом

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

В диссертационной работе предложена схема технологического процесса получения полимерных композитов на основе полиамидов. Проведена сравнительная характеристика разработанных композитов с аналогами.

В пятой главе представлены результаты апробации деталей из разработанных составов в узлах трения зерноуборочного комбайна Дон-1500Б, троллейбусах ЮМЗ Т-2 и ЗиУ-9, цепных шлепперов. Производственными испытаниями установлено, что использование деталей подвижных соединений,

изготовленных из разработанных полимерных композиционных материалов увеличивает срок службы деталей узлов трения в 2 раза и приводит к снижению трудовых затрат на ремонт и обслуживание агрегатов.

ВЫВОДЫ

1. Разработан и реализован комплексный подход к созданию композиционных материалов конструкционного назначения с высокими показателями эксплуатационных свойств на основе полиамидов – ароматического фенилона С-1 и алифатического ПА 6, армированных химическим термостойким полиимидным волокном аримид-Т, заключающийся в научно обоснованном выборе полимерных связующих и армирующих волокон, технических приемов подготовки компонентов и технологических параметров производства изделий из разработанных композитов.

2. Предложена модернизированная технология производства изделий из разработанных композитов, включающая альтернативный способ подготовки композиции, путем смешения исходных компонентов во вращающемся электромагнитном поле. Установлено положительное влияние способа подготовки компонентов на характер равномерного распределения полимеров и наполнителя.

3. Выявлены особенности процессов структурообразования на границе раздела фаз полимер – наполнитель. Методами оптической микроскопии, ИК-спектроскопии, термогравиметрического и дифференциально-сканирующего анализа, установлено наличие как физического, так и химического взаимодействия между полимерными связующими ПА 6, фенилон С-1 и армирующим волокном – аримид-Т.

4. С использованием интегральных математических моделей различных механизмов гетерогенных процессов по методу Коатса–Редферна, предложен механизм и определены кинетические параметры термической деструкции исходных полиамидов ПА 6, фенилон С-1 и композитов на их основе. Установлено, что армирование аримидом-Т повышает устойчивость полимеров к термоокислению и их термическую стабильность.

5. По результатам теплофизических исследований установлено, что для композитов на основе ПА 6 увеличение степени армирования с 15 до 45 масс. % приводит к снижению теплоемкости в 1,2 раза, незначительному возрастанию теплопроводности и к существенному возрастанию температуропроводности – в 1,3 раза; для композитов на основе фенилона С-1, содержащих более 10 масс. % волокнистого наполнителя, теплоемкость увеличивается, а теплопроводность и температуропроводность понижаются в среднем в 1,3 и 1,5 раза соответственно. Коэффициент термического линейного расширения композитов на основе фенилона С-1 и ПА 6 в среднем снижается на 15% и 45% соответственно, по сравнению с чистыми полимерами.

6. На основе экспериментальных значений ΔC_p в области фазовых переходов определено оптимальное содержание наполнителя для полимеров, которое составило для ПА 6 – 30 масс. %, для фенилона С-1 – 10 масс. % .

7. Установлено влияние армирующего наполнителя на показатели физико-механических свойств композитов. Показано, что для армированного фенилона

С-1 характерно увеличение предела текучести при сжатии и растяжении, микротвердости, твердости по Роквеллу, модуля упругости в сравнении с исходным полимером на 13; 7, 67; 61 и 20% соответственно. Для композитов на основе ПА 6, армированных 30 масс. % арамида-Т, предел текучести при сжатии и растяжении, микротвердость, модуль упругость возрастает на 38; 43; 23 и 30% соответственно.

8. Выявлено влияние наполнителя на трибологические характеристики разработанных материалов. Установлено, что в условиях сухого трения интенсивность линейного износа для композитов на основе ПА 6 уменьшается от $81,8 \cdot 10^{-8}$ до $0,34 \cdot 10^{-8}$, а на основе фенилона С-1 – от $6,4 \cdot 10^{-8}$ до $0,37 \cdot 10^{-8}$. Для композитов на основе фенилона С-1 износостойкость при смазке маслом выше по сравнению с водой.

9. Разработаны и предложены к практическому применению изделия из армированных композитов на основе ПА 6 и фенилона С-1, для применения в качестве конструкционных материалов деталей подвижных соединений (подшипники скольжения цепных шлепперов; акт производственных испытаний от 24.11.2008 ОАО «Мариупольский опытно-экспериментальный завод», шкворни переднего моста, втулки вала разжимного кулака тормозных колодок; акт производственных испытаний от 26.01.2006, коммунальное предприятие «Днепропетровский электротранспорт», глазок шнека жатки, подшипник вала соломотряса, подшипник луча мотовила; акты испытаний от 02.11.2009, фермерское хозяйство «Костенко»). Установлено, что замена серийных деталей экспериментальными, из композиционных материалов, обеспечивает повышение их долговечности не менее чем в 2–2,5 раза.

Список работ, опубликованных автором по теме диссертации

Публикации в рецензируемых журналах и изданиях, включенных в перечень ВАК и приравненных к ним (п.10 Постановления Правительства РФ №723 от 30.07.2014г.)

1. Буря, А.И. Исследование термической деструкции органопластиков на основе полиамида 6 / А.И. Буря, Н.Т. Арламова, **Э.В. Ткаченко** // Новини науки Придніпров'я. – 2005. – № 5. – С. 11–15 (Буря, А.И. Исследование термической деструкции органопластиков на основе полиамида 6 / А.И. Буря, Н.Т. Арламова, **Э.В. Ткаченко** // Новости науки Приднепровья. – 2005. – № 5. – С. 11–15).

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

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

4. Буря, А.И. Влияние волокна Ариимид на ИК-спектроскопические характеристики фенилона / А.И. Буря, **Э.В. Ткаченко**, С.П. Сучилина-Соколенко [и др.] // Вопросы химии и химической технологии. – 2007. – № 4. – С. 68–72.

5. Буря, А.И. Органопластики на основе полиамидов и их перспективы использования в транспортном машиностроении / А.И. Буря, **Э.В. Ткаченко** // Вісник Східноукраїнського національного університету ім. В. Даля. – Луганськ. – 2009. – № 4 (134) Ч.2. – С. 14–19 (Буря, А.И. Органопластики на основе полиамидов и их перспективы использования в транспортном машиностроении / А.И. Буря, **Э.В. Ткаченко** // Вестник Восточноукраинского национального университета им. В. Даля. – Луганск. – 2009. – № 4 (134). – Ч. 2. – С. 14–19).

6. Буря, А.И. Дослідження впливу довжини волокна аригід і температури переробки на ударну в'язкість органопластиків / О.І. Буря, **Є.В. Ткаченко**, О.Ю. Кузнецова // Збірник наукових праць Севастопольського національного університету ядерної енергії та промисловості. – Севастополь. – 2013. – №1(45). – С. 151–156 (Буря, А.И. Исследование влияния длины волокна аригид и температуры переработки на ударную вязкость органопластиков / А.И. Буря, Э.В. Ткаченко, О.Ю. Кузнецова // Сборник научных трудов Севастопольского национального университета ядерной энергии и промышленности. – Севастополь. – 2013. – №1 (45). – С. 151–156).

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

Статьи и материалы конференций:

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

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

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

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

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

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

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

15. Буря, А.И. Исследование влияния содержания волокна аригид-Т на прочностные и трибологические свойства органопластиков на основе полиамида-6 / А.И. Буря, **Э.В. Ткаченко**, А.И. Свиреденок [и др.] // Материалы IX Международной научно-технической конференции. «Энерго-и материалосберегающие экологически чистые технологии. – Гродно. – 2011. – С.134–141.

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

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

18. Буря, А.И. Полиамидные композиты – перспективные материалы для использования в автотранспорте / А.И. Буря, **Э.В. Ткаченко**, В.М. Гуляев // Тезисы докладов X Международной

научно-технической конференции «Энерго – и материалосберегающие экологически чистые технологии» – Гродно. – 2013. – С. 43–44.

19. Буря, А.И. Свойства органопластиков на основе фенилона С-1/ А.И. Буря, **Э.В. Ткаченко** // Тезисы докладов III Международной конференции «HighMatTech». – Киев. – 2011. С. 355.

20. Буря, А.И. Исследование термостойкости органопластиков состава: фенилон – полиимидное волокно / А.И. Буря, Н.Т. Арламова, **Э.В. Ткаченко** [и др.] // Материалы Международной научно-практической конференции «Современные научные достижения- 2006». – Т. 41. – Днепропетровск: «Наука и образование». – 2006. – С. 8–11.

Патенты:

21. Пат. UA №19275 C08L 77/00 Полімерна композиція / Буря О.І., Арламова Н.Т., **Ткаченко Е.В.**, Опріц З.Г.; заявитель и патентообладатель Днепропетровский государственный аграрный университет; заявл. 29.05.2006 № u200605846; опубл. 15.12.06. - Бюлл. №12 (Пат. UA №19275 C08L 77/00 Полимерная композиция / Буря А.И., Арламова Н.Т., **Ткаченко Э.В.**, Оприц З.Г.; заявитель и патентообладатель Днепропетровский государственный аграрный университет; заявл. 29.05.2006 № u200605846; опубл. 15.12.06. – Бюлл. № 12).

22. Пат. UA № 47546 Полімерна композиція / Буря О.І., Бурмістр М.В., **Ткаченко Е.В.**, Гаюн Н.С.; заявитель и патентообладатель Днепропетровский государственный аграрный университет; заявл. 25.08.2009 №u200908816; опубл. 10.02.2010. - Бюлл. №3 (Пат. UA № 47546 Полимерная композиция / Буря А.И., Бурмистр М.В., **Ткаченко Э.В.**, Гаюн Н.С.; заявитель и патентообладатель Днепропетровский государственный аграрный университет; заявл. 25.08.2009 № u 200908816; опубл. 10.02.2010. – Бюлл. № 3).

23. Пат. UA № 62093 Половонабивач / Буря О.І., Деркач О.Д., **Ткаченко Е.В.**, Колбасін О.О.; заявители и патентообладатели Буря О.І., Деркач О.Д., Ткаченко Е.В., Колбасін О.О.; заявл. 31.01.2011 №u201101087; опубл. 10.08. 2011.- Бюлл. №15 (Пат. UA № 62093 Половонабиватель / Буря А.И., Деркач А.Д., Ткаченко Э.В., Колбасин А.А.; заявители и патентообладатели Буря А.И., Деркач А.Д., Ткаченко Э.В., Колбасин А.А.; заявл. 31.01.2011 № u 201101087; опубл. 10.08. 2011. – Бюлл. №15).