

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«СЕВАСТОПОЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

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

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Научный руководитель –  
кандидат технических наук,  
профессор Буря А. И.

Севастополь – 2018

**ОГЛАВЛЕНИЕ**

ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ АНАЛИЗ СОСТОЯНИЯ ПРОБЛЕМЫ	9
1.1. Композиционные материалы на основе полиамидов	9
1.1.1. Синтез и свойства полиамидов различных классов	11
1.1.2. Полиамидные композиты с дисперсными наполнителями	15
1.1.3. Стекло- и базальтопластики на основе полиамидов	21
1.1.4. Углепластики на основе полиамидов	23
1.1.5. Органопластики на основе полиамидов	27
1.1.6. Применение полимерных композитов на основе полиамидов	30
ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	34
2.1. Объекты исследования	34
2.2. Методы исследования	37
ГЛАВА 3. УСЛОВИЯ ПОДГОТОВКИ КОМПОНЕНТОВ И ПЕРЕРАБОТКИ СОСТАВОВ В ИЗДЕЛИЯ	45
3.1. Технология подготовки композиций	45
3.2. Технология переработки композиций	49
ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ АРИМИДНОГО ВОЛОКНА НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ	56
4.1. Оценка взаимодействия компонентов в составе композиционного материала	56
4.2. Исследование термических свойств композитов и определение механизма и кинетических параметров процессов термодеструкции	70
4.3. Исследование теплофизических свойств разработанных композитов	82
4.4. Исследование физико-механических свойств разработанных композитов	95
4.5. Исследование трибологических свойств разработанных композитов	102
4.6. Сравнение разработанных композитов с аналогами	109
4.7. Технологическая схема получения изделий из разработанных составов	112

ГЛАВА 5. ПРИМЕНЕНИЕ РАЗРАБОТАННЫХ КОМПОЗИТОВ	114
5.1. Сельскохозяйственное машиностроение	114
5.2. Троллейбусный транспорт	122
5.3. Metallургическая промышленность	125
ВЫВОДЫ	127
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	130
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	132
ПРИЛОЖЕНИЯ	161
ПРИЛОЖЕНИЕ А	162
ПРИЛОЖЕНИЕ Б	163
ПРИЛОЖЕНИЕ В	164
ПРИЛОЖЕНИЕ Г	166
ПРИЛОЖЕНИЕ Д	168
ПРИЛОЖЕНИЕ Е	170
ПРИЛОЖЕНИЕ Ж	172

## ВВЕДЕНИЕ

**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. Еще в 1985 г. директор фирмы «Дюпон де Немур» М. Бокоман считал, что армированные термопласты станут доминирующими материалами [1]. 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, в сравнении с изделиями из стали и бронзы.

Введение в полиамиды дисперсных или волокнистых наполнителей (Нп) существенно повышает эксплуатационные характеристики и расширяет возможности их применения. Использование дисперсных наполнителей способствует улучшению некоторых характеристик полимерных материалов, в частности триботехнических, но, в большинстве случаев, снижает прочностные свойства композиционных материалов (КМ), что накладывает значительные ограничения на области применения изделий.

Для изготовления изделий, работающих в экстремальных условиях (при больших нагрузках, в широком температурном интервале, в условиях интенсивного трения), возникает потребность в применении составов на основе ароматических ПА – фенилонов.

В связи с чем, в работе, при создании композитов конструкционного назначения, использованы в качестве матрицы не только алифатический поликапроамид – полиамид 6 (ПА 6), но и ароматический полиамид – фенилон С-

1, а в качестве наполнителя – полиимидное волокно марки ариимид-Т, характеризующееся высокими показателями прочности. Кроме того, 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:**

Разработка составов композиционных материалов конструкционного назначения на основе матриц из фенилона С-1 и поликапроамида (ПА 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 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 – ариמיד-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 ариamidных 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 ариamid-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.



## ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ АНАЛИЗ СОСТОЯНИЯ ПРОБЛЕМЫ

### 1.1. КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИАМИДОВ

Развитие мировой химической промышленности в третьем тысячелетии характеризуется бурным ростом индустрии полимерных материалов (ПМ), основными направлениями которой являются улучшение качества полимеров и композитов на их основе совершенствование методов их переработки, создание новых видов материалов, а также расширение областей их применения [2].

Мировой объем производства полимеров составляет примерно 330 млн т. [3], причем на долю полимеров инженерно-технического и специального назначения приходится 26% процентов [4]. В России данный показатель достигает 5% [4], но именно полимеры инженерно-технического и специального назначения определяют уровень развития техники в стране.

В настоящее время, в связи с развитием современной техники требуются новые полимерные композиционные материалы со специальными свойствами. В тоже время синтез принципиально новых полимеров происходит относительно редко. Поэтому основной путь решения возникающих материаловедческих проблем – создание полимерных композитов функционального назначения [5].

Так для создания композитов инженерно-технического назначения чаще всего используют в качестве полимерной матрицы полиамиды (ПА), как алифатические, так и ароматические (рис.1) [6].

На сегодняшний день в России есть все технико-экономические условия для создания композиционных материалов на основе полиамида 6. Так, ПАО «КуйбышевАзот» входит в десятку мировых производителей полиамидов [7] и к 2020 г. планирует расширить мощности по капролактаму на 70 тыс. т – до 260 тыс. т [8].

Конструкционные композиционные материалы на основе полиамидов, обладая высокой удельной прочностью, сравнимой с металлами и имея

значительно меньший вес, используются в авиационной, аэрокосмической промышленности, в транспортном машиностроении, строительстве, приборостроении, радиоэлектронике.



Рисунок 1.1 – Классификация композиционных термопластов

В медицине полиамид оказался удачным материалом для различных заменителей частей и органов человеческого тела. Из ПА делают искусственные вены и сосуды, различные имплантаты и протезы. В хирургии нити из полиамида – шовный материал. Они обладают высокой эластичностью и устойчивостью к истиранию, гладкие, их легко удалить из шва. Такие нити применяют в микрохирургии, офтальмологии и пластической хирургии [9].

Преимуществом использования полиамидов, с экологической точки зрения, является возможность вторичной переработки материалов, что позволяет сократить количество отходов в мире. Использование традиционных способов переработки термопластов считается более безопасной технологией изготовления изделий.

### 1.1.1. Синтез и свойства полиамидов различных классов

Отличительной чертой ПА является наличие в основной молекулярной цепи повторяющейся амидной группы  $-\text{CO}-\text{NH}-$ . Различают алифатические и ароматические ПА; известны также ПА, содержащие в основной цепи как алифатические, так и ароматические фрагменты.

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

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

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

**Гидролитическая или каталитическая полимеризация аминокислот лактамов** (главным образом, капролактама). Процесс проводят в присутствии воды, спиртов, кислот, оснований и других веществ, способствующих раскрытию цикла, или в присутствии каталитических систем, состоящих из лактаматов металлов I–II группы и активаторов: ациламидов, изоцианатов, в растворе или расплаве при 493–533 (в случае гидролитической полимеризации) или 433–493 К (в случае каталитической полимеризации).

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

В промышленности ароматические ПА получают:

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

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

Алифатические ПА, являющиеся многофункциональными конструкционными материалами, легче в 6–7 раз бронзы и стали, с успехом используются для замены цветных металлов и их сплавов. Они отличаются прочностью, имеют низкий коэффициент трения в паре с любыми металлами, хорошо и быстро прирабатываются; износ пар трения при использовании деталей из ПА снижается в 1,5–2 раза, при этом трудоемкость их изготовления уменьшается на 35, а стоимость – на 50% по сравнению с изделиями из металла (сталей и бронзы); устойчивы к воздействию масел, спиртов, эфиров, щелочей и слабых кислот. Каждому типу алифатических ПА присущи свои специфические свойства.

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

Полиамид 610 – продукт поликонденсации себациновой кислоты и гексаметилендиамина характеризуется большей упругостью и меньшей адсорбцией влаги,

чем ПА 6 и ПА 66, хорошими электроизоляционными свойствами, повышенной размерной стабильностью.

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

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

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

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

Для работы в экстремальных условиях (при больших статических и динамических нагрузках, в широком температурном интервале, в условиях интенсивного трения) более целесообразно применять изделия из ароматических ПА – фенилонов. Ароматические ПА являются полярными соединениями с сильным межмолекулярным взаимодействием за счет водородных связей. Эти особенности макромолекул обуславливают и особенности эксплуатационных свойств материалов на основе данных полимеров. Фенилоны негорючи и химически устойчивы к действию топливных масел, их работоспособность сохраняется при 153–553 К. По прочности

они уступают лишь армированным пластикам, композиции на их основе могут применяться в узлах трения с удельными нагрузками до 50 МПа [13, 14, 18]. Ароматические ПА обладают высокими прочностными показателями, таблица 1.1. Промышленностью выпускается ряд марок фенилонов – фенилон П, С-1, С-2, пресс-порошки: фенилон С-3 и С-4.

Таблица 1.1 – Физико-механические свойства фенилонов [20]

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

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

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

Одним из наиболее важных преимуществ ПА является низкий коэффициент трения при смазке маслом (0,05–0,10) и повышенная износостойкость. Однако при

работе в условиях без смазки, коэффициент трения ПА резко возрастает, а недостаточно высокие теплопроводность, несущая способность и стойкость по отношению к маслу и влаге ограничивают области применения изделий из ПА [23].

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

### **1.1.2. Полиамидные композиты с дисперсными наполнителями**

Хронологически первыми наполнителями полимерных композиционных материалов были дисперсные наполнители [24].

Дисперсные наполнители – наиболее распространенный вид наполнителей ПКМ, в качестве которых выступают самые разнообразные вещества органической и неорганической природы.

В качестве минеральных Нп полиамидных связующих используются тальк [25, 26], мел [25, 26], каолин [26], слюда [26, 27], ультрадисперсный алмаз [28], золы и органоземы [29], оксид кремния [30–33], силикаты [34–37], порошкообразные металлы [40–45] и их оксиды [38–40], глины [46], микроволластонит [40], силикон [47], фторопласт-4 [70–73], оксид [26] и дисульфид молибдена [56], ультрадисперсные порошковые Нп на основе нитрида кремния [48–49, 51, 53–55], нитрида бора [56], графита [56, 58–65] и др. Количество Нп, в зависимости от поставленной задачи, может достигать до 60 %. При этом каждый вид Нп придает пластикам особые свойства: например, тальк и кварц усиливают электроизоляционные свойства, а графит и дисульфид молибдена снижают коэффициент трения [66].

Так, авторами [25] разработаны составы ПК на основе ПА 6 с добавками талька и мела. Минералонаполненные ПА марок ПА6-ТМ20 (ПА 6 + 20% молотого талька) и ПА 6-ММ20 (ПА 6 + 20% модифицированного карбоната кальция) обладают высокой ударной вязкостью, повышенной прочностью и низкой усадкой, позволяющей достигать высокой точности размеров деталей. Указанные ПК в ряде

случаев с успехом могут заменить цветные металлы, полистирол, поликарбонат и другие дорогостоящие пластики.

Изотропностью механических свойств, теплостойкостью, стабильностью размеров, низким короблением и усадкой, хорошим декоративным внешним видом обладают ПК на основе ПА 66, содержащего 20–30 % талька, мела, каолина или слюды [26]. Из минералонаполненного ПА 66 изготавливаются корпусные и другие промышленные детали, требующие повышенной точности размеров литевых изделий без дополнительной механической обработки и эксплуатируемых при различных температурах и влажности окружающего воздуха. При переработке обеспечивают низкий износ литевых машин и оснастки.

Композиции с улучшенными механическими свойствами и теплостойкостью, формируемые литьем в материалы с улучшенными поверхностными свойствами и пониженным короблением при формовании, содержат ПА и 0,5–30% набухающих частиц слюды, обработанных простыми полиэфирами со звеньями формулы  $-OC_6R_4AC_6R_4-O-$ , где А – мостиковые атомы  $-O-$ ,  $-S-$  или группы  $-SO-$ ,  $-SO_2-$ ,  $-CO-$ , алкилен, алкилиден, R–H, галоген, алкил [27].

Ультрадисперсные алмазы – уникальный продукт, сочетающий в себе высокую прочность, хорошую электро- и теплопроводность наряду с развитой химически активной поверхностью округлых частиц (4–6 нм). В [28] показано, что введение в состав фенилона С-2 0,2–1 масс. % ультрадисперсных алмазов повышает теплофизические и прочностные характеристики ПК.

В работе [29] исследованы триботехнические свойства ПК на основе отходов упаковочных пленок из ПА, модифицированного дисперсными силикатными Нп – пылью летучих зол и органокремнеземом. Показано, что модифицирование вторичного ПА высокодисперсными силикатными Нп обеспечивает снижение износа ПК на 15–20% в сравнении с немодифицированным материалом. Установлено, что в диапазоне давлений до 30 Н/см<sup>2</sup> коэффициент трения ПК обладает стабильностью при длительной работе в паре трения “сталь – ПК”.

Свойства ПК, полученного плазменным напылением ПА 1010, наполненного нанопорошком SiO<sub>2</sub>, изучены в [30]. Композит, полученный из смеси (%) 100 ПА



1010 и 1,5% SiO<sub>2</sub> имеет максимальные прочность при сжатии и растяжении, а также адгезию к субстрату. Установлено, что наночастицы ускоряют кристаллизацию полимерной матрицы, а минимальная рабочая температура ПК составляет 297 К.

Авторами работы [33] изучены свойства ПК на основе фенилона С-2, наполненных диоксидами кремния различной структуры, химического состава и морфологии. Теплостойкость разработанных ПК достигает 573 К, температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР) –  $3 \cdot 10^{-5}$  1/°С, предел упругости при сжатии – 280 МПа, коэффициент трения – 0,18 (при работе в условиях без смазки) и 0,031 (при смазке маслом Индустриальным). По износостойкости ПК находятся на уровне или превосходят наилучшие аналоги, которые используются в узлах машин и механизмов.

Статические и динамические механические свойства, а также фотоокислительная деструкция ПК на основе ПА 6 и дисперсных частиц TiO<sub>2</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, получаемых с проведением *insitu* полимеризации исследованы в [38]. Показано, что ПК имеют более высокие прочность, жесткость и фотоокислительную деструкцию.

Свойства покрытий из порошковых композиций на основе ПА 6, содержащих двуокись титана и модифицирующую добавку М-ДФМ изучены в [39].

Выполнена серия исследований [40] ПК на основе ПА, модифицированных наноразмерными (10÷100 нм) микродобавками. В качестве микродобавок исследованы переходные нульвалентные металлы, их оксиды низшей валентности, модифицированные органоглины, микроволластонит, получаемые и вводимые в матрицу полимеров по специальной технологии.

Влияние процентного содержания и природы порошкообразных металлических Нп (бронза, медь, алюминий, никель, цинк, титан) на электрические свойства ПК на основе фенилона исследовано в [41]. Показано, что электрические свойства материалов изменяются симбатно содержанию Нп. По эффективности воздействия на улучшение электропроводности ПК порошки металлов располагаются в следующий ряд: бронза, медь, алюминий, никель, цинк, титан.

Введение в состав ароматических ПА мелкодисперсных порошков металла (алюминий, карбонильный никель, титан, медь, бронза) [42, 43] позволяет наряду с

увеличением почти в полтора раза прочностных характеристик, увеличить в 2,5–4 раза износостойкость ПК [44]. Максимальной износостойкостью обладают ПК с карбонильным никелем, что объясняется наличием в данном Нп углерода, выполняющего в условиях сухого трения роль твердой смазки.

Данные термического анализа ПК на основе фенилона С-1 и порошков меди, бронзы, алюминия и титана показаны в [45]. По силе катализирующего воздействия на процесс термоокислительной деструкции и по степени влияния на износ фенилона С-1 Нп располагаются в следующий ряд: медь, бронза, алюминий, титан.

В работе [46] найдено, что ПК на основе ПА 6 и глин имеют улучшенные трибологические свойства при сухом скольжении. Авторами исследован износ ПК при скольжении в воде. Обнаружено, что добавление глин ухудшает степень кристалличности и пластификацию, вследствие чего увеличивается износ поверхности при трении скольжения при уменьшенном коэффициенте трения.

Ударопрочный ПК (Мерканит-В), полученный наполнением ПА 6 силиконом, применяют в авиации, в производстве станков и мототехники, в двигателях внутреннего сгорания, гидроарматуре, гидротехнических сооружениях, погружных насосах [47]. Мерканит-В работает в средах, где нет смазки или затруднен ее подвод. Отлично работает в воздушной среде, воде (в т.ч. морской), маслах, бензине; хорошо обрабатывается любым механическим инструментом. Имеет коэффициент трения по стали – 0,15–0,20, ударную вязкость – 50–70 кДж/м<sup>2</sup>, прочность при разрыве – 70 МПа, твердость по Бринеллю – 80 МПа.

Путем введения в состав ПА66 оксида молибдена получают марки с низким коэффициентом трения (0,15–0,30) по стали. Наиболее распространенными изделиями из антифрикционных марок ПА 66 являются сепараторы подшипников, втулки, бегунки, стопорные пластины, направляющие и др. [26].

Для улучшения свойств ПА в их состав вводят также ультрадисперсные порошковые Нп на основе нитрида кремния к числу которых относятся ультрадисперсные порошки оксинитрида кремний-иттрия и  $\beta$ -сиалона (твердый раствор  $Al_2O_3$  и  $Al$  в  $\beta-Si_3N_4$ ), полученные методом плазмо-химического синтеза в количестве 0,2–10 масс. % [47, 48]. Благодаря высокой удельной поверхности (45–60 м<sup>2</sup>/г),

тугоплавкости и устойчивости к окислению при нагревании на воздухе [50] указанные ультрадисперсные Нп существенно улучшают свойства ПК на основе ПА. Наиболее эффективно использование таких Нп в небольших количествах: в этом случае сам Нп не способен к образованию пространственной сетки из частиц твердой фазы, однако оказывает влияние на процесс формирования структуры в объеме полимера [51, 52]. Так, в [53, 54] отмечается, что для достижения наилучшего комплекса свойств содержание вводимого в фенилон С-2 Нп не должно превышать 5 масс. %.

Изучению влияния степени наполнения и природы Нп на трение и износ ПК на основе фенилона и антифрикционных присадок (дисульфида молибдена, нитрида бора и графита) посвящена работа [56]. Найдено, что максимальное повышение трибологических свойств ПК достигается при введении в состав фенилона графита; увеличение содержания дисульфида молибдена и нитрида бора повышали износ и коэффициент трения материалов.

Благодаря хорошим смазочным свойствам, как антифрикционная добавка, к ПА часто применяется графит. В процессе трения графит образует на поверхности металлов пленку, близкую по свойствам к твердым сплавам, которая сохраняет кристаллическую структуру и создает условия трения графита по графиту [57].

Значительное влияние на износостойкость ПК, наполненных графитом, (графитопластов – ГП) оказывает природа графита, его дисперсность, зольность, наличие абразивных примесей, ориентация частиц в полимерной матрице, содержание его в композите и т.д. [58–59].

Особый интерес представляет собой использование в качестве Нп фенилона термически расщепленного графита (ТРГ). Как показали результаты трибологических исследований, для разработанных ГП износостойкость повышается в 1,3 раза, коэффициент трения снижается до 40 % по сравнению с ГП, содержащими обычный графит. Найдено, что при эксплуатации в режиме трения без смазки максимальное значение критерия работоспособности  $PV$  (произведение удельной нагрузки на скорость скольжения) ГП составило 25 МПа·м/с. При этом оптимальным ком-

плексом свойств обладал ГП, содержащий 15 масс. %. ТРГ. Разработанный ГП прошел широкую апробацию в качестве подшипника скольжения узлов трения свеклоуборочной техники [60, 61].

В исследованиях [62] для того, чтобы сохранить достаточно высокими твердость и прочность ГП наряду с наибольшей износостойкостью рекомендуется вводить в состав фенилона 5–30 % графита. При содержании графита более 50% наряду со снижением коэффициента трения ГП ухудшаются их прочностные характеристики [55].

Основные теплофизические, физико-механические и трибологические свойства высоконаполненных ГП на основе фенилона С-2 изучены в работе [64]. В ходе исследований обнаружено, что введение графита позволяет наиболее существенно улучшить триботехнические характеристики ГП: в режиме сухого трения происходит падение коэффициента трения материалов в 4,4 раза (от 0,53 – для фенилона до 0,12 – для ГП, содержащего 20 масс. % графита), а интенсивность линейного изнашивания снижается почти в 20 раз. С ростом количества графита от 10 до 60 масс. % коэффициент теплопроводности ГП повышается по сравнению с фенилоном в 1,5–6 раз, температурный коэффициент линейного расширения снижается более чем в 8 раз, а падение удельной теплоемкости составляет почти 20 %. Введение графита до 20 масс. % позволяет незначительно повысить твердость и плотность материалов, однако прочность при сжатии и ударная вязкость ГП снижаются.

Авторами работы [65] проведены исследования возможности использования ПК на основе фенилона, содержащих графит и фторопласт-4, в качестве антифрикционных материалов при воздействии на них агрессивных сред (масло Индустриальное 50, 43%-ный раствор едкого натра, хлорбензол, 25%-ная соляная кислота). В результате установлено, что введение твердых смазок благоприятно сказывается на износостойкости ПК во всех испытанных агрессивных средах. Наиболее эффективным Нп оказался графит. В исследованных средах ПК имеют наибольшую износостойкость в условиях жидкостной и полужидкостной смазки. При этом наиболее предпочтительным является использование деталей из ПК при эксплуатации в щелочных средах.

Существенно повышается стойкость к износу и при наполнении ПА фторопластом-4 в количестве 5–10 % [67, 68]. Введение в состав фенилона фторопласта Ф-4 методом взрывного прессования позволяет получить ПК с высокими механическими свойствами, повышенной тепло-, термостойкостью с сохранением уникальных свойств Ф-4, что улучшает эффективность работы узлов трения и расширяет области применения этих термостойких полимеров [69].

### **1.1.3. Стекло- и базальтопластики на основе полиамидов**

К числу эффективных способов улучшения свойств ПА является армирование их химическими волокнами (Вл). И хотя применение Вл несколько ограничивает выбор методов армирования, затрудняет изготовление изделий сложной формы, однако, комплекс ценных свойств, задаваемый ПК и возможность их вариаций, обеспечивающих перспективы использования, компенсируют эти недостатки [70].

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

В настоящее время самыми популярными являются СП на основе ПА 6 и ПА 66. По сравнению с полимерной матрицей СП, содержащие 15–30 % СВ, отличаются высокой жесткостью, ударной вязкостью и стойкостью к термокороблению, а также имеют более низкий коэффициент трения и износ [71].

С целью создания новых СП с повышенной теплостойкостью и механическими свойствами в работе [72], ПА 6 армировали длинными отрезками комплексных стеклянных нитей, массовая доля которых в материалах марок ПА 6-210 ДС, ПА 6-211 ДС и ПА 610 ДС изменялась от 27 до 34 масс. %. Разработанные СП обладают высокой ударной вязкостью (50–60 кДж/м<sup>2</sup>), предел рабочих температур составляет 213–383 К, имеют изгибающее напряжение при разрушении не менее 250 МПа и прочность при разрыве – 140–170 МПа. Материалы не токсичны и при нормальных условиях не оказывают вредного воздействия на организм человека, обладают высокими электрическими свойствами и предназначены для изготовления литьем под давлением различных изделий конструкционного, электротехнического и общего назначения [73].

Обеспечивая высокие механические и теплофизические свойства ПК, СВ в то же время имеют ряд недостатков: относительно высокую плотность, хрупкость, способность вызывать абразивный износ рабочих органов оборудования для переработки пластмасс, зависимость свойств от внешней среды, обусловленную гидрофильностью волокон [74–76].

Поиск новых, более дешевых и доступных Нп для создания суперсовременных ПК продолжается, что заставляет обращать внимание, в частности, и на базальтовые волокна (БВ) как заменители в ряде случаев СВ [77]. Базальтовые волокна имеют существенные преимущества по показателям теплостойкости, химической стойкости и водостойкости перед СВ. Они обладают значительно меньшей гигроскопичностью, чем СВ (примерно в 10 раз), благодаря чему существенно снижаются энергозатраты, связанные с удалением влаги, и снижаются трудозатраты на изготовление продукции [78].

Полимерные композиты, армированные БВ – базальтопластики (БП) во многом близки к СП. Однако, более высокая стойкость БВ к кислотам и щелочам по сравнению со СВ позволяет получать более хемостойкие материалы. В качестве Нп используются рубленые БВ, нити, жгуты, ткани, нетканые материалы, в редких случаях – бумаги. Базальтопластики являются высококачественными конструкци-

онными материалами с высокими механическими свойствами, термо- и огнестойкостью и особенно хемостойкостью. Поскольку БВ более стойки к действию влаги, чем стекловолоконные материалы, и мало изменяют свои диэлектрические характеристики при увлажнении, они используются также как высокотемпературные конструкционные диэлектрики. [79].

Разработана технология получения [80] и исследовано влияние технологических параметров литья под давлением на механические свойства БП на основе ПА 6. Авторами работы показана перспективность обработки поверхности БВ в кислой среде.

Новые ПК с повышенными прочностными характеристиками, термо- и теплостойкостью, антистатическими свойствами получены в [81] введением в состав ПА 6 базальтовых нитей. Изучению влияния содержания БВ на свойства БП на основе ароматического ПА – фенилон С-2 посвящены также работы [82, 83]. Методами математического планирования эксперимента и поиска оптимальных решений исследовано [84] влияние концентрации БВ на теплопроводность и износ ПК на основе ароматического ПА.

Значительный интерес при работе с такими сложными системами как БП и СП представляет изучение релаксации напряжений, долговременной прочности, механизма разрушения и возможности применения различных приемовувеличения прочности данных ПК с целью расширения областей использования. В результате проведенных работ [77] показано, что БП имеют физико-механические показатели, близкие к стекловолокнистам.

#### **1.1.4. Углепластики на основе полиамидов**

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

Углеродные волокна являются материалами третьего тысячелетия, с ними связан существенный прогресс в различных областях техники. По сравнению с СВ

применение УВ для армирования полимеров позволяет увеличить модуль при изгибе более, чем в 5 раз [85], коэффициент теплопроводности – в 2–3 раза, снизить ползучесть и повысить износостойкость ПК [86]. Благодаря тому, что для УВ характерна инертность к большинству химически активных сред, изделия из УП отличаются высокой химической стойкостью в агрессивных средах различных производств [87]. Углеродные волокна имеют низкий ТКЛР и коэффициент трения, хорошую работоспособность в условиях вибрации, высокую усталостную прочность и технологичность [88]. Для армирования полимерных связующих используют УВ в виде непрерывных нитей, жгутов, тканых материалов (штапель, ленты), измельченные или рубленые [85]. Наиболее прочные УВ, представляющие собой продукты карбонизации исходных углеродсодержащих волокон, получают из полиакрилонитрильного (ПАН), вискозного и пекового сырья.

В работе [89] представлены результаты исследований УП на основе ПА 6, полученного методом литья под давлением из гранул, армированных гидратцеллюлозными УВ, с помощью двухшнекового экструдера. Приведены сведения о влиянии технологических факторов на усадку изделий: изучено влияние термообработки в различных средах (воздух, вода, масло) на физико-механические свойства УП. Показано, что оптимальным комплексом свойств (предел прочности при сжатии – 128–166 МПа, теплостойкость по Вика – 497 К, коэффициент сухого трения – 0,16–0,3) обладает УП, армированный 30–40 масс. % УВ.

Углепластики на основе ПА 6, которые содержат 10–30 масс. % УВ марки Урал-24, изготовленные методом литья под давлением на машине КиАСУ-100/25, имеют высокие теплофизические и трибологические свойства [90]. При армировании ПА 6 УВ его износостойкость увеличивается на 1–2 порядка, что объясняется снижением коэффициента трения (в 1,2–3,7 раза), увеличением теплопроводности (на 25–62 %) и, как следствие, лучшим теплоотводом из зоны трения. Углепластик на основе ПА 6, содержащий 40 масс. % указанного выше Вл, имеет следующие характеристики: теплостойкость по ВИКа – 483 К; разрушающее напряжение при сжатии – 166 МПа; интенсивность линейного износа –  $0,66 \cdot 10^8$ , коэффициент трения – 0,34 [91].



Механические свойства УВ существенным образом зависят от температуры термической обработки (ТТО). С повышением ТТО от 1473 до 3073 К модуль упругости УВ возрастает, а максимальный предел прочности при растяжении имеют УВ с ТТО 1773 К [92].

Изучению влияния ТТО УВ на свойства УП на основе фенилона С-2 посвящены работы [93, 94]. Как показали результаты исследований лучшим комплексом теплофизических и прочностных свойств обладают УП на основе УВ с ТТО 1173 К, а самую высокую ударную вязкость и прочностные показатели – УП с ТТО 773 К.

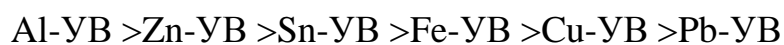
Как отмечается в исследованиях [95], модуль упругости УВ оказывает влияние на изменение трибологических свойств УП на основе ароматических ПА фенилон С-1 и С-2. Найдено, что максимальное снижение износа характерно для УП на основе С-2, армированных УВ с модулем упругости, не превышающем  $300 \cdot 10^3$  МПа. Увеличение модуля упругости армирующего Вл в УП обеспечивая повышение износостойкости, приводит к снижению прочности УП и их эластичности. Самой высокой прочностью обладают УП, армированные УВ марок Элур и ЛУ-2. Увеличение модуля упругости УВ марок ЛУ-2, Сатурн, Кулон обеспечивает снижение износа УП [96, 97].

Свойства пластиков и особенно УП зависят от межслоевой прочности, которая определяется адгезией волокна к связующим [98]. Учитывая то, что УВ обладают недостаточной адгезией к полимерной матрице, в последнее время ведутся интенсивные исследования в области разработки новых типов УВ со специальными свойствами и модификации поверхности существующих. К числу перспективных методов модификации поверхности УВ относится введение в их состав металлов. Применение элементосодержащих УВ, содержащих в объеме и на поверхности волокон структурно-активные группы, позволяет достичь существенного улучшения свойств полимерных связующих [99].

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

(магнитные, адсорбционно-каталитические, биоцидные) и обеспечивают хорошую смачиваемость и адгезию к полимерным и неорганическим связующим, влияют на характер взаимодействия реагирующих компонентов на границе раздела фаз «волокнистый Нп – полимер» [100].

Металлосодержащие УВ (Sn, Al, Fe, Pb, Zn, Cu), полученные путем карбонизации при 1173 К целлюлозных Вл, пропитанных соответствующим составом, в [101] используют для армирования фенилона С-2. По влиянию на улучшение физико-механических и трибологических свойств пластиков Ме-УВ располагаются в следующий ряд [102]:



Авторы исследования [103] для армирования фенилона С-2 использовали гидратцеллюлозное медьсодержащее углеродное волокно (Cu-УВ) марки Урал-20-Cu в количестве 17 масс. % с медным покрытием, нанесенным электрохимическим способом. Полученный ПК имеет следующие свойства: ударную вязкость – 51,2 кДж/м<sup>2</sup>, микротвердость – 39, разрушающее напряжение при сжатии – 260 МПа, коэффициент трения – 0,23. Углепластик рекомендуется использовать в узлах трения машин и механизмов, работающих в жестких условиях эксплуатации без смазки при значениях  $PV \leq 10$  МПа м/с.

При введении в фенилон С-2 никель-содержащих углеродных волокон (Ni-УВ) длиной 3 мм, полученных с углеродного жгута и ленты, термо- и износостойкость связующего возрастает на 15–20 % и в 5,5–12,5 раз, ТКЛР и коэффициент трения наоборот снижаются в 1,5–1,6 и 2,8–3 раза соответственно [104, 105].

В [106, 107] с целью создания новых ПК фенилон С-2 армировали фосфорсодержащими УВ (ФУВ) в количестве 12,1 %. Отмечается, что в случае использования ФУВ между фосфорнокислотными группами УВ и подвижным водородом амидной группы ПА на границе раздела фаз образуется химическая связь, что приводит к повышению кислотостойкости полимера в концентрированной серной кислоте, изменению процесса термодеструкции, а также повышению твердости и резкому возрастанию огнестойкости, однако, прочностные свойства ПК из-за увеличения пористости снижаются.

В [108] в качестве армирующего Нп фенилона было выбрано УВ на базе нефтяных и каменноугольных пеков, отличающееся невысокой стоимостью. Установлено, что введение УВ в количестве 20 масс. % приводит к падению на 11–25 % удельной теплоемкости, повышению предела текучести при сжатии на 32 МПа, модуля упругости – на 45 МПа УП. Коэффициент трения УП в режиме сухого трения при скорости скольжения 1,3 м/с в интервале удельных давлений 1–2 МПа снижается от 0,39 (для исходного полимера) до 0,20 (для УП).

### 1.1.5. Органопластики на основе полиамидов

Хороший эффект улучшения свойств полиамидных композитов достигается и при использовании в качестве армирующего Нп органических волокон (ОВ), которые по сравнению со СВ имеют ряд преимуществ: хорошее смачивание полимерами, высокую прочность связи с матрицей, меньшую склонность к измельчению. Поскольку плотность ОВ значительно ниже СВ, ПК на основе ОВ – органопластики (ОП) имеют высокие значения удельной прочности и жесткости [109].

В результате комплексных исследований в [110, 111] установлено, что армирование ПА 6 полигетероариленовым Вл марки вниивлон позволяет повысить термические и теплофизические свойства ОП.

Влияние природы и содержания ОВ на основные теплофизические характеристики (удельную теплоемкость, коэффициент теплопроводности и температуропроводность) ОП изучено в работе [111]. В качестве армирующих Нп ПА 6 использовались поли-*n*-фенилентерефталамидное Вл терлон и полигетероариленовое – вниивлон в количестве 5–30 масс. %. Установлено, что изменение скачка теплоемкости в области температуры стеклования обусловлено физико-химическими процессами, протекающими на границе раздела фаз полимерное связующее – Нп. Максимальное снижение теплоемкости характерно для ОП, содержащих не более 15 масс.% ОВ, а коэффициент теплопроводности исследованных материалов находится в пределах 0,25–0,31 Вт/м·К.

Исследование влияния степени наполнения ПА 6 полиамидным Вл показало, что оптимальной степенью наполнения является 15–20 масс. % [77]. При этом напряжение при растяжении, изгибе, модуль упругости при растяжении для ОП находятся на уровне стеклотермопластов, однако, ударная вязкость в 2,5 раза выше, чем у стеклонеполненного ПА и лежит в пределах 80–90 кДж/м<sup>2</sup> (без надреза). Введение ОВ в ПА 6 повышает теплостойкость и снижает усадку изделий. Важным является и то обстоятельство, что новые ОП на основе ПА 6 и термостойких полиамидных ОВ можно перерабатывать на серийном оборудовании без существенного изменения технологических параметров.

Данные, приведенные в таблице 1.2, свидетельствуют о том, что армирование ПА 12 полиимидным и полиамидным Вл позволяет повысить антифрикционные свойства связующего [77].

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

Показатели	Полиамид 12	Полиамид 12+10% волокна	
		Поли- имидного	Поли- амидного
Твердость по Бринеллю, МПа	90	110	130
Ударная вязкость, кДж/м <sup>2</sup>	90	87	100
Разрушающее напряжение, МПа	при растяже- нии	47	34
	при сжатии	57	75
	при изгибе	60	92
Теплостойкость по Вика, К	433	448	453
Коэффициент трения	0,14	0,06	0,05

В работе [112] в состав ПА 6 вводили ОВ различной природы с высокими показателями прочности и модуля упругости (вниивлон, лола, оксалон, сульфон-Т и терлон). Изучение триботехнических характеристик ОП показало, что при введении Вл в количестве 15, 30 и 45 масс. % наибольшее повышение

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

Известно, что фенилон в условиях работы без смазки обладает достаточно высоким коэффициентом трения. Армирование полимерной матрицы ОВ вниивлон в количестве 5 масс. % позволяет получить ОП, который имеет высокую прочность и низкий коэффициент трения. Трансформация фрикционного материала фенилон в антифрикционный в [113] объясняется преобразованием в присутствии Вл вниивлона исходной структуры фенилона в фибриллярную.

В качестве армирующего Нп ароматического ПА фенилон С-1 в [114] использовали термостойкое полиоксадиазольное ОВ марки Арселон в количестве 5, 10, 15 и 20 масс. %. К преимуществам Арселона по сравнению с другими ОВ относится доступность и дешевизна исходного сырья, высокая стойкость к действию повышенных температур, огне- и химстойкость, хорошие электроизоляционные свойства [115]. Обнаружено, что армирование фенилона С-1 ОВ снижает температурный коэффициент энкратии, коэффициент трения и интенсивность линейного изнашивания на 23–60 %, 49–56 % и в 3,8–12,2 раз соответственно, увеличивает в 1,6 раз коэффициент теплопроводности и на 60 МПа разрушающее напряжение при сжатии.

Введение в состав фенилона дискретных высокомодульных полиамидных Вл позволяет получить ОП, который имеет высокую ударную вязкость, износо- и химическую стойкость. По трибологическим свойствам разработанный ОП не уступает фенилону, содержащему антифрикционные Нп [116].

### 1.1.6. Применение полимерных композитов на основе полиамидов

Обширный диапазон ценных свойств ПК на основе ПА обуславливает их широкое внедрение в различных отраслях промышленности. В результате интенсивных исследований, проводимых в странах СНГ и за рубежом, разработаны многочисленные составы полиамидных ПК, пригодных для использования в таких основных областях науки и техники как автомобиле- [25, 117–119, 120–121, 122–131] и машиностроение [26, 52, 132–140], авиакосмическая [47, 141] и электротехническая [120, 130, 133, 142–143] промышленности, медицина [144], товары народного потребления [130, 145].

В настоящее время автомобилестроение является одним из крупнейших потребителей ПК. Известно, что в процессе эксплуатации автомобилей рабочие поверхности большинства узлов подвержены различным видам изнашивания под влиянием сил трения, коррозионных воздействий и других причин. Кроме того, многие детали воспринимают при работе значительные динамические нагрузки, возникающие при сгорании газов в камере цилиндров двигателей, из-за действия инерционных сил, при нарушении соосности сопряженных агрегатов, механизмов и деталей, в результате частотных колебаний, при торможении автомобиля, ударах колес о препятствия и по ряду других причин. Некоторые из них воспринимают систематические переменные нагрузки и поэтому могут подвергаться усталостным разрушениям [121].

Расход пластмасс на один зарубежный автомобиль в последние годы возрос от 30–35 до 120–130 кг. Особенно большой интерес специалистами – автомобилестроителями проявляется к ПК, обладающим малой удельной массой, высокими физико-механическими свойствами и химическом стойкостью [77].

В автомобилестроении из ПК на основе ПА изготавливают шаровые шарниры рулевой тяги [113], втулки, шестеренки, подшипники, бамперы, дверные панели, решетки [77], поршневые кольца [122, 123], маслосборники [124], части радиатора [125, 126], кронштейны, корпуса датчиков, воздушные впускные патрубки,

топливные шланги, крышки и детали двигателей автомобилей [25, 127–130], оборудование интерьера салонов автомобилей [25, 146] и многое другое.

С целью повышения долговечности и несущей способности шаровых шарниров рулевой тяги автомобилей в [113] предложено их изготавливать из фенилона, армированного 15 масс. % ОВ вниивлон. Шаровый шарнир с вкладышами из разработанного ОП может эксплуатироваться в чрезвычайно жестких температурных условиях: длительно – до 543 К, а кратковременно – до 593 К. Кроме того, значительно повышается удельная нагрузка в зоне контакта вкладышей до 36 МПа, что более чем в 6 раз превышает удельную нагрузку, допускаемую в шаровых шарнирах, изготовленных из полистирола или полиуретана.

Новый материал Интрек-Н, представляющий собой ПА композицию, содержащую в своем составе нанонаполнитель и другие модифицирующие добавки, предназначен для получения изделий триботехнического назначения и используется для изготовления вкладышей шаровых опор тракторов и автомобилей [147].

Для поршневых колец предлагают использовать композиты на основе ароматического ПА и дисперсных Нп (металлы и их оксиды,  $\text{MoS}_2$ , графит, политетрафторэтилен). Данные материалы легко формуются и отличаются пониженной сорбцией воды [122].

Успешное применение в автомобилестроении в качестве антифрикционных материалов (втулок, шестерен, подшипников) нашли БП и СП на основе ПА 6 [77].

Опыт применения ПК на основе ПА в машиностроении показан в работах [26, 47, 132, 134–140]. Например, для изготовления деталей узлов трения троллейбусов ЮМЗ Т-2 и ЗИУ-9 (шкворневые узлы, тормозные системы) в [126] были использованы УП на основе ПА 6 марок УПА 6-30 и УПА 6-40. Материалы показали хорошую работоспособность при значениях  $PV$ , равных в режиме сухого трения 1,5 – 1,8, а при смазке – до 14 МПа·м/с. В [134] представлены результаты лабораторных испытаний в режиме сухого трения и при смазке различными смазывающими средами УП на основе ПА 6. Успешные производственные испытания доказали целесообразность применения разработанных УП в подвижных соединениях машин и

механизмов. Известен опыт применения в узлах трения и герметизации компрессорного и насосного оборудования ПК на основе фенилона С-2 [135].

В настоящее время одним из крупнейших потребителей металлов является тракторное и сельскохозяйственное машиностроение: около 20% проката черных металлов, потребляемых всеми отраслями машиностроения идет на нужды данной отрасли. С целью снижения металлоемкости с одновременным повышением технического уровня, надежности и долговечности работы в конструкциях сельхозмашин широко используют ПК на основе ПА. Одним из главных потребителей ПК на основе ПА является зерноуборочная техника. Полиамидные композиты применяют в конструкциях зерноуборочных комбайнов (подшипники граблин соломо- и полωναбивателя, глазки шнека жатки, подшипники подборщика, полуподшипники луча мотовила, вкладыши соломотряса) [137, 148]. В частности, в [137] сообщается об опыте применения УП на основе фенилона С-2 и ПА-12 для изготовления подшипников скольжения вала соломотряса зерноуборочных комбайнов ДОН-150.

К основным узлам свеклоуборочной техники, в которых применяют ПК на основе ПА относятся: подшипники скольжения автомата вождения по рядкам, поддерживающих роликов выгрузных транспортеров, втулки предохранительных муфт [60–61, 138–139]. В качестве подшипников скольжения узлов трения свеклоуборочной техники в [138] рекомендуют использовать ГП на основе фенилона С-2, наполненного термическирасщепленным графитом. Найдено, что при эксплуатации в режиме трения без смазки максимальное значение критерия работоспособности  $PV$  ГП составило 25 МПа·м/с. Для изготовления роликов и втулок цепей полотен транспортеров свеклоуборочной техники в [139] предложено использовать УП на основе ПА 6. Известен положительный опыт применения УП на основе фенилона С-2 в узлах трения посевных машин [140].

Из стеклонаполненных ПА изготавливают изделия электротехнического назначения: детали точных приборов, кулачковые диски, корпуса электроинструментов (например, дрелей), кожухи малогабаритных насосов, несущие детали трансформаторов и т.д. Для уменьшения коэффициента трения и улучшения износостойкости в качестве Нп полиамидных матриц используют графит и дисульфид



молибдена. Наполнение ПА тальком позволяет получить деформационные марки с увеличенной размерной стабильностью [146]. В ИММС НАН Беларуси разработан полиамидный материал марки ПА 6С (стеклонаполненный ПА 6), который обладает повышенной огнестойкостью и предназначен для изготовления деталей электротехнического назначения [147].

Базальтопластики на основе ПА 6 нашли свое применение в качестве хемостойких материалов и изделий, для футеровки оборудования, а также для изготовления изделий электротехнического назначения [79].

Полиамидные композиты нашли применение и в медицине. Так, для протезирования костей в [144] предлагают использовать ПК на основе ПА, армированного УВ. Разработанный ПК имеет прочность 2000 МПа, модуль упругости – 200 ГПа, плотность – 1760 кг/м<sup>3</sup>.

## ВЫВОДЫ

В настоящее время имеются технико-экономические предпосылки для широкого применения ПКМ в различных отраслях машиностроения. Установлено, что замена традиционных металлических материалов на композиционные обеспечивает снижение материалоемкости деталей машин до 2,5 раз при увеличении их рабочего ресурса до 3 раз, уменьшает трудоемкость изготовления до 10 раз, при сокращении времени на организацию производства новой детали до 2,5 раз. Надежность деталей из ПКМ в 1,5 раза выше, чем из традиционных материалов [149].

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

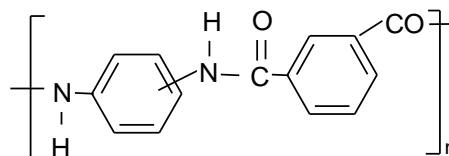
## ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

### 2.1. Объекты исследования

#### Полимерные связующие:

**Фенилон С-1 (ТУ 6-05-101-71)** – продукт поликонденсации смеси м - и п-фенилендиамина и дихлорангидрида изофталевой кислоты. Фенилон относится к классу ароматических термостойких полиамидов и представляют собой линейный гетероцепный полимер, макромолекулы которого построены из ароматических фрагментов различного строения, соединенных амидными связями.

Структурная формула следующая:



Фенилон представляет собой порошок розового цвета с насыпной плотностью 0,2–0,4 г/см<sup>3</sup>. Удельная вязкость его 0,5%-ного раствора в ДМФА (с добавкой 5% хлористого лития) не менее 0,75 [150].

Основные свойства фенилона С-1 приведены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Физико-механические свойства фенилона С-1

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

**Полиамид 6 (ОСТ 6-06-С9-76)** относится к классу алифатических полиамидов и представляет собой линейный гетероцепной полимер, строение которого может быть выражено формулой [150]:



Полиамид 6 является продуктом полимеризации капролактама и отличается высокими физико-механическими свойствами, таблица 2.2, а также низким коэффициентом трения [151].

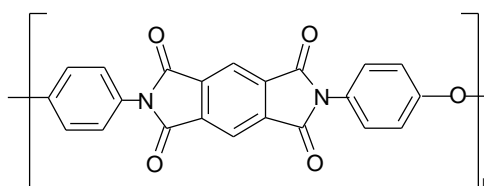
Таблица 2.2 – Физико-механические свойства полиамида 6

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

#### **Армирующее волокно:**

**Аримид-Т (ТУ 6-06-И133-85)** – представляет собой полиимид на основе пиромеллитового ангидрида и 4,4-диамино-дифенилового эфира. Волокно имеет оранжевую природную окраску.

Строение аримида-Т представлено следующей формулой:



Свойства волокна ариимид-Т представлены в таблице 2.3 [152].

Таблица 2.3 – Исходные свойства волокна ариимид-Т

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

Отличительной особенностью волокна ариимид-Т является высокая адгезия к различным связующим, резиносмесьям и металлическим покрытиям.

Полиимидное волокно ариимид при хороших механических свойствах отличается очень высокими значениями тепло- и термостойкости, а также кислородного индекса, значительно превосходя по этим показателям почти все известные

промышленные и опытные волокнистые материалы как отечественного, так и зарубежного производства [153].

Помимо указанных выше свойств, арамид и текстильные изделия из него выдерживают воздействие теплового удара с температурой 1073–1273 К. Материалы сохраняют эластичность при температуре жидкого азота, а при пиролизе не выделяют высокотоксичных продуктов, прочность их мало изменяется и при радиационных воздействиях. Волокна и нити устойчивы к действию микроорганизмов, большинства химических реагентов, нефтепродуктов.

Волокно используется также для производства швейных ниток, нетканых материалов, используемых в изделиях авиационной и космической промышленности. Широкое применение находят полиимидные материалы при создании средств индивидуальной и коллективной защиты людей при пожаре, как, например, защитные костюмы, индивидуальные капюшоны - самоспасатели, негорючие спасательные жилеты, плоты, трапы, палатки, автономные аэромобильные госпитали, а также и страховочное туристическое снаряжение [153].

Перечисленные свойства волокон и нитей арамид свидетельствуют о том, что они являются прекрасным исходным сырьем для получения тканых и нетканых материалов для создания различных видов специальных изделий, используемых в экстремальных условиях [153].

## 2.2. Методы исследований

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

При изучении распределения наполнителя в объеме образца готовили шлифы сечений параллельных и перпендикулярных направлению прессования. Для этого

образцы заливали в оправке эпоксидной смолой с отвердителем, отверждали, после чего подвергали шлифованию и полированию.

**Изучение надмолекулярной структуры** полимерных композиционных материалов осуществляли методом электронной микроскопии, основанным на изучении хрупких изломов [154].

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

**Определение удельной вязкости ( $\eta$ )** растворов проводили вис-козиметрическим методом с помощью стеклянного вискозиметра ВПЖ-2 (ГОСТ 18249-72).

Относительную удельную вязкость ( $\eta$ ) раствора полимера определяли по формуле:

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

где  $\tau_1$  – время истечения через капилляр определенного объема раствора полимера, с;  $\tau_2$  – время истечения через капилляр определенного объема растворителя, с.

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

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

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

где  $R_v$  – объемное электрическое сопротивление, Ом;  $S$  – площадь электрода в  $\text{см}^2$ ;  $d$  – толщина испытуемого образца, см.

**Термостойкость.** Для изучения влияния природы связующего и содержания полиимидных волокон на термические превращения композитов был использован совмещенный метод дифференциально-термического (ДТА), термогравиметрического (ТГ) и дифференциального термогравиметрического (ДТГ) анализов с использованием дериватографа Q-1500Д системы Ф.Паулик, Й.Паулик и Л.Эрдей фирмы MOM (Венгрия).

Испытания проводили в специальных керамических тиглях на воздухе в интервале температур 293–873К. Скорость подъема температуры – 10 град/мин, в качестве эталонного вещества использовали  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , навеска вещества – 200 мг. Чувствительность методов ДТГ и ДТА составляла 1/5 и 1/3 соответственно.

**Удельная теплоемкость ( $C_p$ )** композитов определялась на измерителе ИТ-С-400 согласно ГОСТ 23630.1-79. Для измерений использовалось три образца диаметром  $15 \pm 0,1$  мм, высотой  $10 \pm 0,5$  мм.

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

**Коэффициент температуропроводности ( $a$ )** материалов рассчитывали по

формуле:

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

где  $a$  – температуропроводность,  $\text{м}^2/\text{с}$ ;  $\lambda$  – коэффициент теплопроводности,  $\text{Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$ ;  $C_p$  – удельная теплоемкость,  $\text{кДж}/\text{кг} \cdot \text{К}$ ;  $\rho$  – плотность образца,  $\text{кг}/\text{м}^3$ .

**Коэффициент термического линейного расширения (КТЛР)** определяли на dilatометре ДКВ-5АМ, предназначенном для автоматической регистрации dilatометрических кривых различных твердых тел в интервале температур 293 – 1173

К согласно ГОСТ 15173-80. Действие прибора основано на измерении разности изменения длины испытуемого и стандартного кварцевого образцов.

Для испытаний использовали призматические (6×4 мм) образцы длиной 50±3 мм, непараллельность шлифованных торцов которых составляла не более ± 0,02 мм. Средний  $КТЛР-\alpha$  (К<sup>-1</sup>) испытуемого образца вычисляли по формуле:

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

где  $\Delta l_n$  – разность отклонения стрелки потенциометра по оси “у” в интервале температур  $T_{i+1} - T_i$ , мм;  $\Delta l_n$  – уход нуля прибора в интервале температур  $T_{i+1} - T_i$ , мм;  $l_0$  – длина образца при начальной температуре  $T=293$  К, мм;  $\alpha^k$  –  $КТЛР$  кварцевого стекла в интервале температур  $T_{i+1} - T_i$  (по данным ВНИИФТРИ Госкомитета стандартов России), К<sup>-1</sup>.

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

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

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

**Определение плотности композитов ( $\rho$ )** осуществляли расчетным (аддитивным методом) и гидростатическим взвешиванием (ГОСТ 15139-69).

Образец, подвешенный к коромыслу аналитических весов, последовательно взвешивали на воздухе и в дистиллированной воде при температуре 293 К с точностью не ниже 0,0001 г. Плотность рассчитывали по отношению массы образца на воздухе и в воде. Среднее арифметическое значение плотности,



полученное в результате не менее трех измерений, различающихся не более чем на 1 %, принимали за окончательный результат.

**Разрушающее напряжение при сжатии ( $\sigma$ )** рассчитывали по формуле:

$$\sigma = P / F,$$

где  $P$  – нагрузка, МПа;  $F$  – минимальная площадь поперечного сечения образца, мм<sup>2</sup>;

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

где  $d$  – диаметр образца, мм.

**Относительную деформацию при сжатии ( $\varepsilon$ )** рассчитывали по формуле:

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

где  $\Delta h_{p.c.}$  – уменьшение высоты образца при разрушении, мм;  $h_0$  – начальная высота образца, мм.

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

$$E = \frac{(F_2 - F_1)h_0}{A_0(\Delta h_2 - \Delta h_1)},$$

где  $F_1$  – нагрузка, которая отвечает относительной деформации 0,1%, Н;  $F_2$  – нагрузка, которая отвечает относительной деформации 0,3 %, Н;  $h_0$  – начальная высота образца, мм;  $A_0$  – площадь поперечного сечения образца, мм;  $\Delta h_1$  – изменение высоты, которая отвечает нагрузке  $F_1$ , мм;  $\Delta h_2$  – изменение высоты, которая отвечает нагрузке  $F_2$ , мм.

**Ударную вязкость ( $a$ )** определяли по методу Шарпи согласно ГОСТ 4647-80 на маятниковом копре КМ-0,4 при температуре  $23 \pm 2^\circ\text{C}$  и относительной влажности  $50 \pm 5\%$ . Ударную вязкость образцов в кДж/м<sup>2</sup> рассчитывали по формуле:

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

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

**Твердость материалов по Роквеллу ( $HR_v$ )** определяли вдавливанием в поверхность испытуемого образца индентора, представляющего собой полированный закаленный стальной шарик. Значение показателя твердости по Роквеллу вычисляется: 130 минус глубина внедрения с шагом 0,002 мм.

**Микротвердость ( $H_\mu$ )** оценивали по размеру (длине по диагонали) ромбического микроотпечатка образующегося при внедрении алмазной пирамиды с квадратным основанием и углом  $136^\circ$  при нагрузке порядка 200 гс методом Виккерса. Для испытаний ОП использовался прибор ПМТ-3 с образцами цилиндрической формы диаметром 10–15 мм с тщательно полированными торцевыми поверхностями. Число твердости определялось как частное от деления нагрузки  $P$  (в кг) на боковую поверхность  $F$  (в  $mm^2$ ) отпечатка в предположении, что углы у отпечатка такие же, как у пирамиды [155]:

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

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

Окончательное значение микротвердости принимали как среднее арифметическое шести измерений.

#### **Трибологические методы исследования в режиме трения без смазки.**

Исследование трибологических свойств в режиме «Трение без смазки» осуществляли на дисковой машине трения [156,158].

Путь трения в опытах составлял  $S = 1000$  м, удельная нагрузка 0,4–1,0 МПа, скорость скольжения варьировалась в пределах 1 - 2,5 м / с.

Коэффициент трения  $f$  определяли по формуле:

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

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

За основную инженерную характеристику процесса изнашивания принимали интенсивность линейного износа  $I_h$ , которую определяли по формуле:

$$I_h = \frac{\lambda}{\rho_T} \cdot \frac{dG}{(A_a \cdot dL_T)}$$

где  $G$  – величина массового износа;  $L_T$  – путь трения, м;  $A_a$  – номинальная площадь контакта;  $\rho_T$  – плотность исследуемого образца

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

**Трибологические методы исследования в режиме трения при смазке маслом и водой.** Сущность метода заключается в определении износа при трении поверхностей образца материала и контробразца и вычислении линейного износа и коэффициента трения.

Испытания образцов при смазке маслом и водой проводили на машине трения МИ-1М по схеме, рисунок 2.1 ролик – колодочка (ролики изготовлены из стали 45, термообработанной до твердости 45–48 НРС, колодочка – из армированных пластиков) при скорости 1 м/с. Путь трения при смазке водой составлял 400 м, при смазке маслом индустриальным – 3000 м.

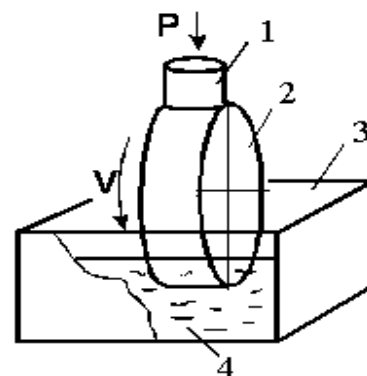


Рисунок 2.1 – Схема трения при смазке маслом и водой: ролик – колодочка: 1 – образец; 2 – контртело; 3 – ванна; 4 – смазывающая среда

**Испытание материалов на абразивное изнашивание** проводили на машине трения СМЦ- 2 согласно ГОСТ 23.208-79 «Испытание материалов на абразивное изнашивание при трении о жесткозакрепленные абразивные частицы» [157]. Условия испытания приведены в таблице 2.4.

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

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

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

где  $\rho_{э}$ ,  $\rho_{и}$  – плотность эталонного и исследуемого материалов, кг/м<sup>3</sup>;  $N_{э}$ ,  $N_{и}$  – количество оборотов ролика при испытаниях эталонного и исследуемого материалов;  $g_{э}$ ,  $g_{и}$  – износ эталонного и исследуемого материалов, кг.

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

Размер образца, мм	Частота вращения образца, об/мин	Нагрузка, Н	Размеры резино- вого ролика, мм		Твер- дость ро- лика по ГОСТ 263-75	Относительное остаточное удлинение мате- риала ролика по ГОСТ 270-75, %
			диа- метр	ширина		
30x30	60	44	45 – 50	15±0,1	78 – 85	15–20

## ГЛАВА 3. ТЕХНОЛОГИЯ ПОДГОТОВКИ И ПЕРЕРАБОТКИ КОМПОЗИЦИЙ

### 3.1. Технология подготовки композиций

Технологический процесс подготовки композиций состоял из следующих стадий: смешение композиций, таблетирование, сушка при определенной температуре.

#### Смешение композиций

Совмещение композиций осуществляли методом сухого смешения во вращающемся электромагнитном поле в присутствии ферромагнитных частиц согласно методике [158, 159].

Для совмещения композиций использовали электромагнитный аппарат, представленный на рисунке 3.1, состоящий из следующих основных частей:

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

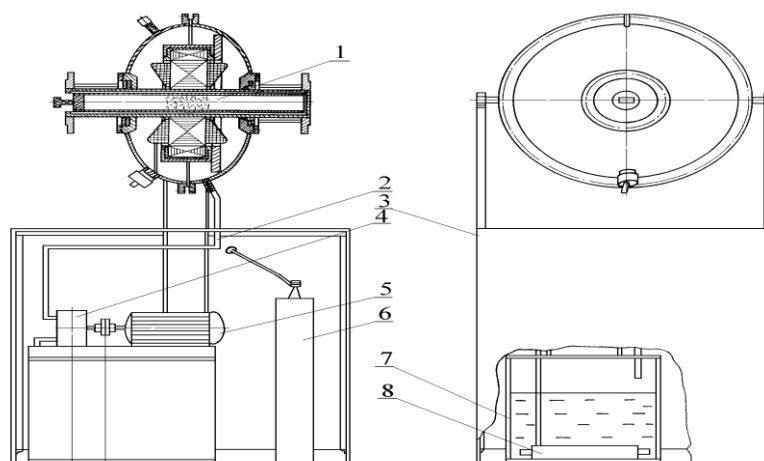


Рисунок 3.1 – Электромагнитный аппарат для приготовления композиций: 1 – корпус реактора; 2 – шланг; 3 – корпус; 4 – насос; 5 – электродвигатель; 6 – конденсатор; 7 – бак; 8 – холодильник

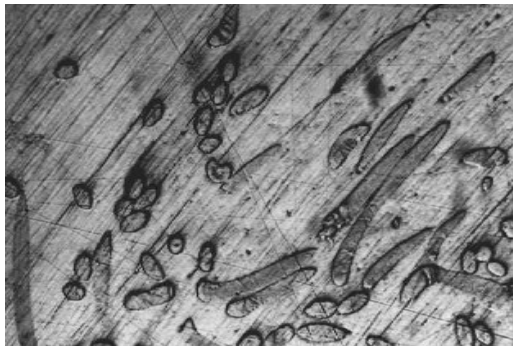
Принцип действия аппарата заключается в следующем. При включении обмоток генератора 1 вращающегося электромагнитного поля в трехфазную сеть (380 В, 50 Гц) внутри его расточки, куда помещен реактор 8 из немагнитного материала, создается вращающееся электромагнитное поле, которое воздействует на помещенные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

Выбор параметров смешения основывался на результатах, изложенных в работе [160]. Так, величина электромагнитной индукции вращательного магнитного поля находилась в пределах 0,08–0,12 Тл. Ферромагнитные частицы с параметром  $l/d = 4-5$ . Время смешивания композиций составляло 10–15 секунд. Продукты износа ферромагнитных частичек удаляли магнитной сепарацией.

Доказательством качественного смешения компонентов полимерных композиций является исследование микроструктуры композитов, рисунок 3.2.

Исследования микроструктуры композитов свидетельствует о том, что использование данной технологии совмещения композиций обеспечивает равномерное распределение волокна в полимерных матрицах. При этом достигается их однонаправленная ориентация, что позволяет обеспечить возможность приложения усилия прессования перпендикулярно к ориентации волокна.

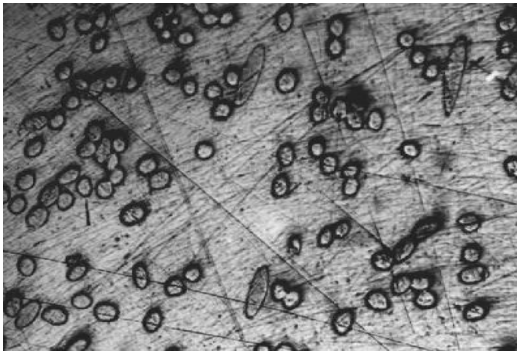
Известно, что основным типом надмолекулярной структуры аморфных полимеров являются глобулярные образования [174]. Глобулы могут рассматриваться [175] как трехмерные образования из макромолекул или их сегментов, но с реализацией в них ближнего порядка в расположении осей цепных молекул.



а



б



в



г



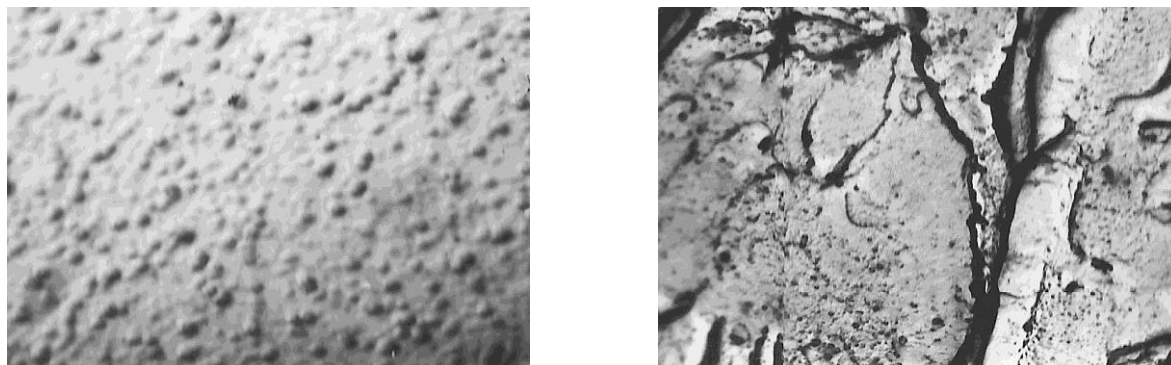
д

Рисунок 3.2 – 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:  $\times 58,5$ .

Образование монолитных структур композитов возможно при взаимодействии волокна с матрицей. Для этого необходимо обеспечить хорошую смачиваемость волокон связующими; высокую адгезию между волокном и матрицей, характеризующуюся сдвиговой прочностью на границе раздела волокно – матрица.

С применением метода электронной микроскопии установлено, рисунок 3.3а, что фенилон С-1 имеет типично глобулярную структуру, характерную для аморфных полимеров. При армировании волокном арамид Т, рисунок 3.3 б, отмечено образование граничного слоя, на границе раздела наполнителя и связующего, с измененной структурой полимера.

Существенным преимуществом данного способа совмещения компонентов является сохранение фибриллярной структуры волокнистого наполнителя, что обеспечивает возможность повышения механических свойств разработанных составов [177].



а

б

Рисунок 3.3 – Надмолекулярная структура фенилона С-1 (а) и композитов на его основе, содержащих 15 масс.% арамида-Т (б) . Увеличение: x10000.

Полученные составы для придания компактности таблетировали с применением гидравлического пресса ПСУ-50. При изготовлении заготовки, которая отвечает изделию по форме и размерам, учитывали, что ее размеры при извлечении из формы увеличиваются приблизительно на 0,5–1%, по сравнению с размерами формы, в которой проводится таблетирование.

Известно, что фенилоны вследствие наличия в макромолекулах полимера амидных связей способны сорбировать влагу из воздуха, поэтому они обладают повышенной, по сравнению с другими термопластами, гигроскопичностью [161], что вызывает осложнение при их переработке. Переработка невысушенных ароматических полиамидов ухудшает их прочностные показатели, приводит к образованию поверхностных дефектов (раковин, пузырей и др.). Для успешной переработки ароматических полиамидов необходимо, прежде всего, подавить гидролитические процессы (гидролиз амидной связи). Этого добиваются предварительной сушкой полимера до минимальной остаточной влажности.

Полученную таблетку высушивали в термощкафу при температуре 398 К в течение 2 часов, а затем сразу помещали в пресс-форму.



### 3.2. Технология переработки композитов

Подтверждено [162], что из-за жесткоцепной структуры и узкого температурного интервала перехода фенилона в вязкотекучее состояние, граничащее с температурой деструкции, наиболее приемлемым методом его переработки является компрессионное прессование.

После загрузки заготовки в пресс-форму пуансон опускали до соприкосновения с таблеткой. В форме материал нагревался до заданной температуры (598 К) без давления в течение 10 минут, после чего создавали давление и при заданной температуре (598 К) и давлении (55 МПа) материал выдерживали в течение 5 минут. Затем изделие охлаждали под давлением в форме до 543 К и извлекали из пресс-формы.

Готовые изделия подвергали механической обработке, что главным образом заключалась в зачистке изделий – удалении облоя. При необходимости применяя разные методы обработки можно изменять форму изделий, повышать точность размеров.

Для оптимизации процессов формования необходимо было определиться с выбором целевой функции и оптимизируемых параметров. Как известно [112], решающее влияние на свойства композитов на основе фенилона С-1 оказывают: температура переработки, содержание и длина волокна в композитном материале. В связи с этим задача оптимизации содержания и длины волокна от температуры переработки композитов решалась путем использования математических методов планирования экспериментов [163], а именно с применением ортогонального плана 2-го порядка  $3^2$ . В качестве параметра оптимизации рассматривали ударную вязкость ( $a$ ), как один из наиболее значимых показателей для полимерных композитов. Основные уровни изменения двух факторов при изучении влияния температуры прессования и содержания волокна; температуры прессования и длины волокна на ударную вязкость композитов приведены в таблице 3.1.

Таблица 3.1–Уровни переменных в условном и натуральном масштабах

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

Согласно принятому плану полного факторного эксперимента всего было проведено 9 опытов ( $N=9$ ), каждый из которых повторяли трижды ( $k=3$ ) в случайном порядке для исключения систематических погрешностей, таблица 3.2.

Таблица 3.2 – Схема планирования эксперимента по изучению влияния содержания и длины волокна, температуры прессования

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

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

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

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

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

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

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

Таблица 3.3 – Схема ортогонального планирования эксперимента, результаты механических испытаний композитов и расчетные значения параметра оптимизации

Планирование, усл. единицы		Ударная вязкость, кДж/м <sup>2</sup>					
		a = f (c, T)			a = f (l, T)		
$x_1$	$x_2$	$\bar{y}_j$	$y_j$	Ошибка, %	$\bar{y}_j$	$y_j$	Ошибка, %
-1	-1	26,8	27,0	1,0	15,7	15,1	3,8
+1	-1	26,4	26,7	1,1	15,8	15,4	2,5
-1	+1	12,1	11,7	3,4	29,4	28,9	1,7
+1	+1	22,7	22,5	1,2	35,4	35,0	1,1
0	0	26,6	27,9	4,9	32,4	32,1	0,9
+1	0	22,6	22,3	1,3	27,2	27,6	1,5
-1	0	17,3	17,1	1,1	23,7	24,4	2,9
0	+1	25,1	25,3	1,1	37,6	38,1	1,3
0	-1	35,9	35,1	2,3	20,7	21,4	3,4

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

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

Были рассчитаны коэффициенты уравнений для двух переменных по формулам:

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

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

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

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

После расчета всех коэффициентов, уравнения приняли следующий вид:

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

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

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

Полученные уравнения проверяли на адекватность. Для этого оценивали отклонения значений параметра оптимизации  $y_j$ , рассчитанные по уравнению (1) от экспериментальных  $\bar{y}_j$  для каждого из опытов осуществляемого эксперимента, что позволило определить дисперсию адекватности, таблица 3.4. для равного числа параллельных опытов по формуле:

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

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

Адекватность уравнения оценивали с помощью критерия Фишера ( $F$ ):

$$F = \frac{S_{ад}^2}{S_y^2}$$

Расчетные значения сравнивали с табличными для степени свободы  $f_1 = k-1$  и  $N = 9$  при доверительной вероятности  $P = 0,95$ , таблице 3.4.

Таблица 3.4 – Результаты статистического анализа математических моделей

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

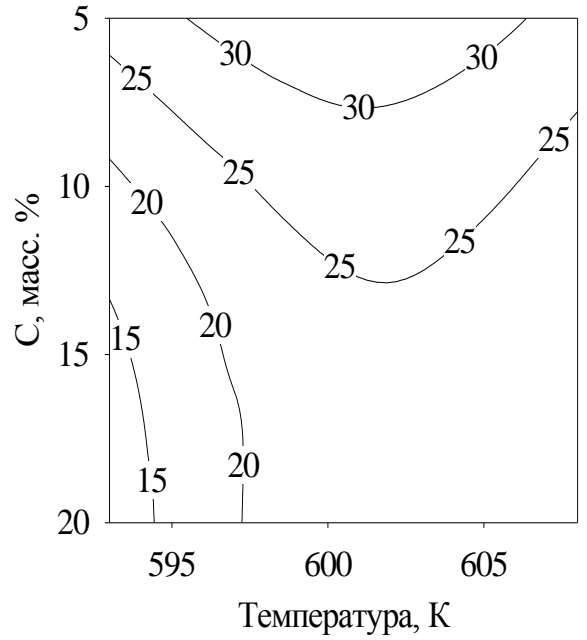
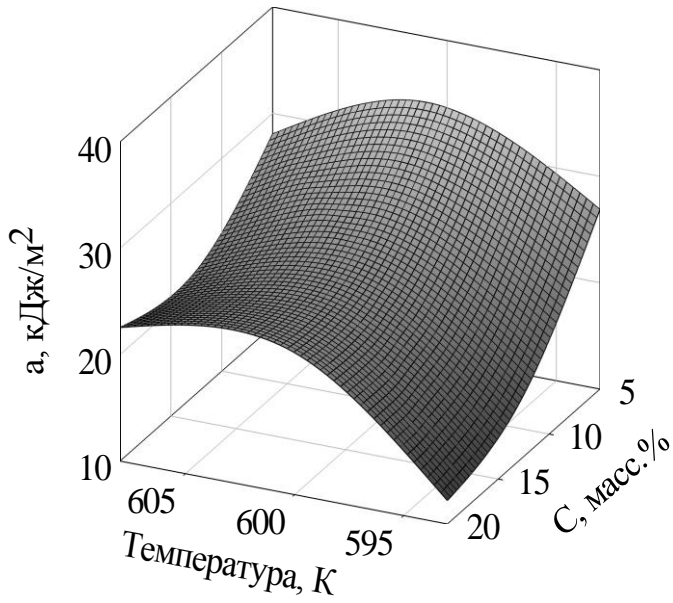
Математическая модель считалась адекватной, если значение  $F$  было меньше табличного значения, которое искал для 95 % доверительного интервала.

Как видно из таблицы 3.4. рассматриваемые уравнения являются адекватными.

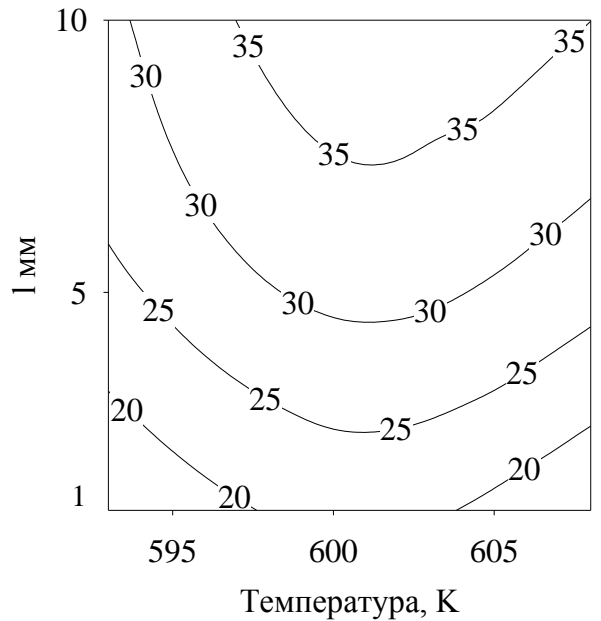
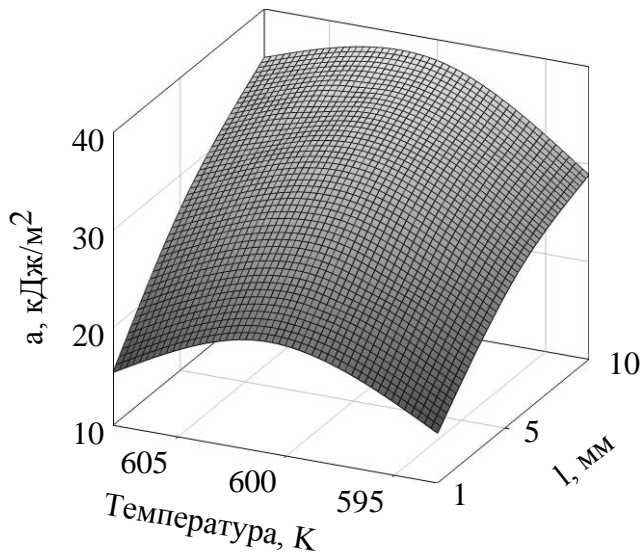
Полученные математические модели, для наглядности и дальнейшего анализа, были представлены графически в виде поверхностей отклика, которые спроецированы на плоскость в виде совокупности линий равных значений параметра оптимизации, рисунок 3.4.

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

Таким образом, в результате проведенных нами исследований [164, 165] установлено, что с увеличением содержания волокна проявляется отчетливо тенденция к снижению ударной вязкости, а также смещению оптимальной температуры переработки от 598 К для фенилона С-1 содержащего 5 масс. % к 603 и 608 К для композитов, армированных соответственно 10–15 и 20 масс. % ОВ. Оптимальная длина армирующего волокна должна быть не менее 3 мм.



а



б

Рисунок 3.4 – Влияние температуры прессования и массового содержания (а), длины (б) волокна на величину ударной вязкости композитов

Исходя из полученных данных, при изготовлении образцов для испытаний, использованы следующие условия подготовки компонентов и переработки составов ударной вязкости композитов на основе фенилона С-1 в изделия.

Таблица 3.5 – Условия подготовки компонентов и переработки составов в изделия

Последовательность операций	Оборудование и параметры технологического процесса	
	для составов с фенилоном С-1	для составов с ПА 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 $T = 293-298$ К	
	$P = 45$ МПа	$P = 40$ МПа
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 под давлением до $T = 543$ К извлечение 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 под давлением до $T = 413$ К извлечение из пресс-формы

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ АРИМИДНОГО ВОЛОКНА НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИАМИДОВ

Известно, что армирование фенилонов волокнами фенилон и терлон позволяет получить пластики, обладающие значительной прочностью и износостойкостью [166, 167]. В связи с этим, научный и практический интерес представляло изучить влияние полиимидных волокон ариимид-Т на структуру и свойства композитов на основе полиамидов фенилона С-1 и ПА 6.

### 4.1. Оценка взаимодействия компонентов в составе композиционного материала

Предварительно проведен комплекс исследований по изучению химического состава исходных компонентов: полиимидного волокна ариимид-Т, фенилона С-1, ПА 6. Исходя из данных исследований оценены особенности межмолекулярного взаимодействия компонентов в композите.

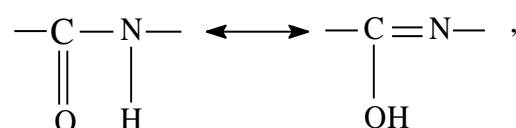
Как известно [21], фенилоны относятся к классу ароматических термостойких полиамидов и представляют собой линейные гетероцепные полимеры, макромолекулы которых построены из ароматических фрагментов различного строения, соединенных амидными связями.

Наличие в спектре фенилона С-1 широких сильных полос с тонкой слабой структурой в области  $3600\text{--}2700\text{ см}^{-1}$  как в порошкообразном, рисунки 4.1, 4.2, спектр 2), так и в прессованном (спектре 3) образцах, свидетельствует о наличии делокализованного  $\pi$ -электронного облака и внутри- и межмолекулярных водородных связей между амидными группами, таблица 4.1. В спектре фенилона С-1 однозначно идентифицируются полосы валентных N-H колебаний (широкая полоса с максимумом около  $3230\text{--}3240\text{ см}^{-1}$ ), Амид-I (расщепленная полоса с максимумами 1640



и  $1645\text{ см}^{-1}$ ), Амид-II (также расщеплена,  $1510\text{--}1540\text{ см}^{-1}$ ) и Амид-III (интенсивная полоса  $1230\text{ см}^{-1}$ ) [168].

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



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

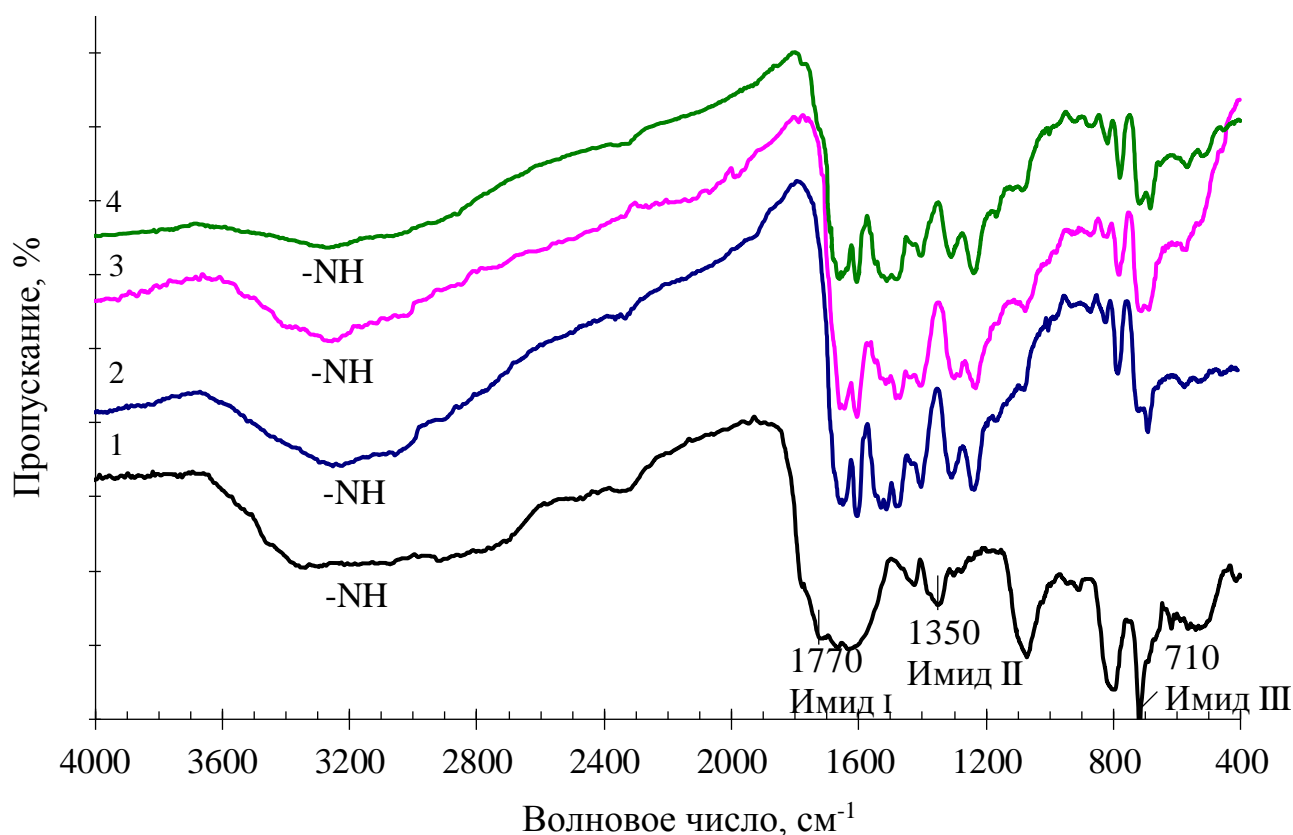


Рисунок 4.1 – ИК-спектры аримида-Т (1); фенилона С-1 порошка (2) и прессованного (3); композита, содержащего 15 масс. % аримида-Т (4) на основе фенилона С-1

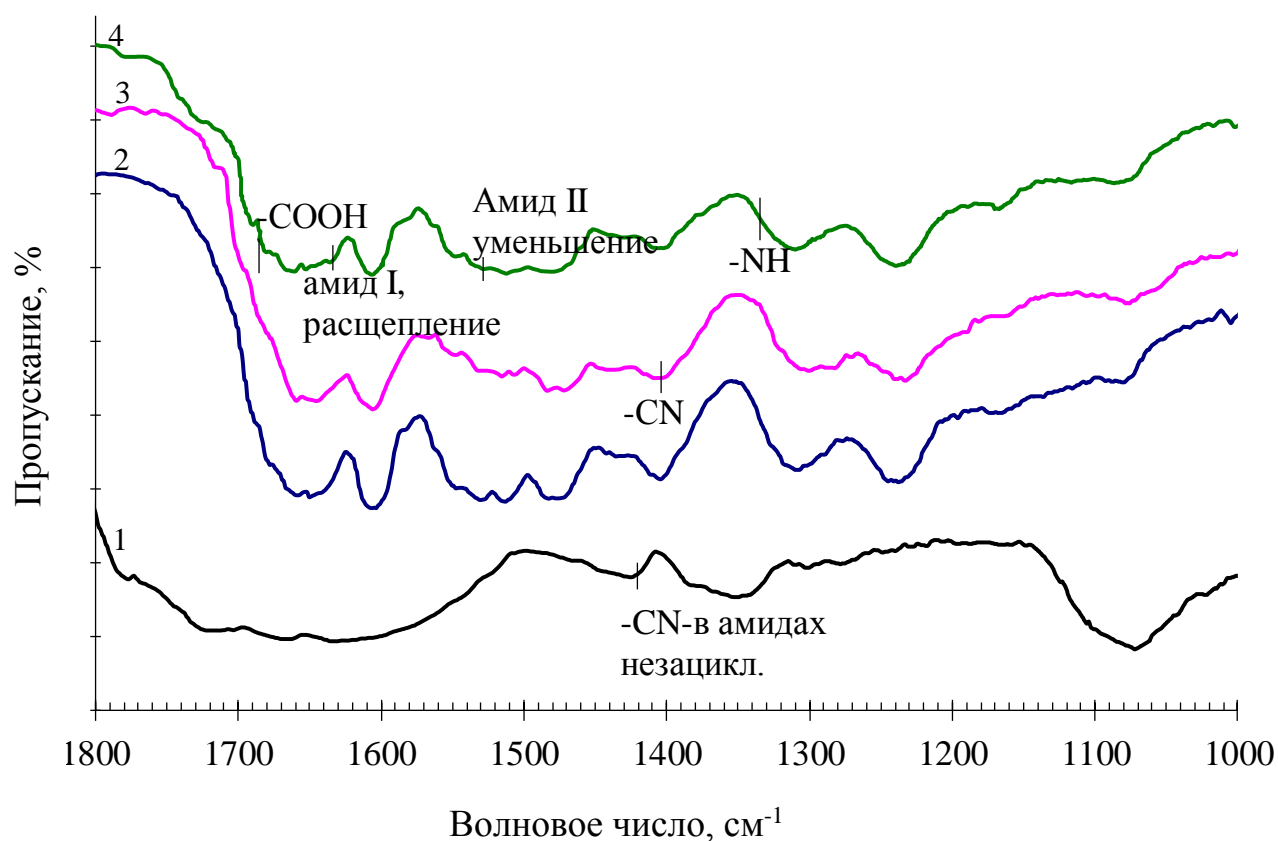


Рисунок 4.2 – ИК-спектры аримида-Т (1); фенилона С-1 порошка (2) и прессованного (3); композита, содержащего 15 масс. % аримида-Т (4) на основе фенилона С-1

Выбор аримида-Т в качестве наполнителя определялся как его прочностными характеристиками (разрывная прочность до 0,5 Н/текс), так и предполагаемым сродством к полиамидам.

Анализ ИК - спектра ОВ ариמיד-Т, рисунки 4.1, 4.2 спектр 1 показал следующее. Широкая сильная полоса в области  $3600-2600\text{ см}^{-1}$  характеризует наличие делокализованного  $\pi$ -электронного облака. Имеется тонкая, слабая структура (3350, 2900, 2700), свидетельствующая как о межмолекулярной водородной связи между амидными группами, так и об электростатическом взаимодействии квартерованных азотов иммония (по типу  $R_2\overset{\oplus}{N}H_2$ ,  $R_2C=\overset{\oplus}{N}H$ ) и ионов карбоксилата (карбоната, сульфата).

Таблица 4.1 – Волновые числа и интенсивности полос поглощения  
ИК-спектров фенилона С-1

Фенилон С-1 непрессованный (рис. 4.1, рис. 4.2 спектр 2)		Фенилон С-1 прессованный (рис. 4.1, 4.2 спектр 3)		Отнесение полос [169–171]
3230 –3240	с. ш.	3230 –3240	с. ш.	$\nu_{(N-H)}$
~ 3000	сл.	~ 3000	сл.	$\nu_{(C-H)}$ аромат.
2100–2250	сл.	2100 –2250	сл.	ароматическое кольцо
1640	с.	1640	с.	Амид-I, расщеплена
1602	с.	1602	с.	ассоц. Амид I ( $\nu_{(C=O)}$ ); бензольное кольцо
1510 –1540	с.	1540	с.	Амид-II $\delta_{(N-H)}$
1470	с.	1470	с.	плоскостные колебания C=C связей аром. кольца
1420	сл.	1420	сл.	Амид-III $\nu_{(C-N)}$ , бензольное кольцо
1402	с.	1400	с.	Амид-III $\nu_{(C-N)}$ , бензольное кольцо
1300	с.	1298, 1280	с.	$\delta_{(N-H)}$ в амидах
1230	с.	1230	с.	ассоц. Амид III
1158	сл.	1158	сл.	возможно ароматика
1076	сл.	1072	сл.	
1003	сл.	1003	сл.	
974	сл.	974	сл.	
921	сл.	920	сл.	
867	сл.	861	сл.	
821	ср.	820	ср.	$\delta_{(C-H)}$ ароматические вне- плоскостные колебания
783	ср.	780	ср.	
715	ср.	715, 730	ср.	Амид-V
690	с.	687	с.	$\delta_{(C-H)}$ ароматические вне- плоскостные колебания

Наличие широкой сильной полосы с тонкой структурой при 1750-1500  $\text{см}^{-1}$  свидетельствует дополнительно в пользу наличия группы  $R_2C=NH$  ( $\delta_{(N-H)}$ ,  $\nu_{(C-N)}$ ), которая принимает участие в расширенной системе сопряжения.

Пики  $\nu_1=1770\text{см}^{-1}$ ;  $\nu_2=1350\text{ см}^{-1}$  и  $\nu=710\text{ см}^{-1}$  свидетельствуют о наличии имидных циклов (полосы соответственно “Имид-I”, “Имид-II”, “Имид-III”). Но наличие «иммониевой полосы» при  $1670\text{ см}^{-1}$ , а также плеча на полосе “Имид-I” ( $1720\text{ см}^{-1}$ ), поглощений при  $1620\text{ см}^{-1}$  ( $\nu_{\text{as}}\text{RCO}_2^-$ ),  $1420\text{ см}^{-1}$  ( $\text{CO}_3^{2-}$  или  $\nu_{\text{(C-N)}}$  в амидах),  $1290\text{ см}^{-1}$  ( $\nu_{\text{(C-N)}}$  в амидах) свидетельствуют о наличии «дефектов» в циклизации, т.е. в образовании имидных циклов – недозациклизованных и, по-видимому, содержащих адсорбированные по типу ангидридной связи  $\text{CO}_2^-$  ( $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ) группы или  $-\text{SO}_2$  ( $-\text{SO}_3\text{H}$ ) – по кислотным остаткам, таблица 4.2. Обнаружено, что вода в образце отсутствует, так как в области  $3710\text{ см}^{-1}$  нет поглощения.

В результате исследований обнаружено, что в ИК-спектре композита происходит взаимодействие как по “дефектным” незациклизованным имидным циклам, так и по самим имидным циклам.

Анализируя рисунки 4.1 и 4.2, спектр 4, можно сделать вывод, исчезает пик в спектре арил-амида при  $1670\text{ см}^{-1}$ , который слабо проявляется в непрессованном фенилоне и появляется минимум в области  $1760\text{-}1780\text{ см}^{-1}$ . Появляются полосы при  $1685\text{см}^{-1}$  в образце композита, что свидетельствует об образовании карбоксильной группы из бывшей имидной группы в волокне аримид-Т.

Исчезновение в органопластике полосы при  $1410\text{ см}^{-1}$  ( $\nu_{\text{(C-N)}}$  в амидах) свидетельствует о взаимодействии незациклизованных групп  $\text{C=N-}$  в ариламида с амидными и концевыми амино-группами фенилона, так как при этом уменьшается концентрация водородных связей (область  $3300\text{-}3900\text{см}^{-1}$ ) и уменьшается интенсивность полосы Амид-II ( $\delta_{\text{(N-H)}}$ ), связанная с колебаниями ассоциированной водородной связи NH-группы (область  $1362\text{см}^{-1}$ ,  $1500\text{см}^{-1}$ ), таблица 4.3.

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

Таблица 4.2 – Волновые числа и интенсивности полос поглощения ИК-спектра волокна ариמיד-Т

Ариמיד-Т (рис. 4.1, 4.2, спектр 1)		Отнесение полос [169–171]
1	2	3
3050–3400	ср.ш.	$\text{NH}_4^+$ межмолекулярная водородная связь в амидах
2700–3000	ср. ш.	$\nu_{(\text{C-H})}$ ароматического ядра
2300–500	ср. ш.	
1770	с. ш.	имид-I
1720	оч. с.	ароматическая карбоновая кислота $\nu_{(\text{C=O})}$
1670	оч. с. ш.	$\nu_{(\text{C=O})}$ димер карбоновых кислот
1620	с. ш.	$\nu_{(\text{as})}\text{RCO}_2^-$ карбоксил
1410	с.	$\nu_{(\text{C-N})}$ в амидах, недозациклизованный цикл
1350	с.	имид-II
1290	ср.	$\nu_{(\text{C-O-C})}$ , $\nu_{(\text{C-N})}$
1270	ср.	$\nu_{(\text{C-O-C})\text{as}}$
1067	с.	$\nu_{(\text{C-O-C})\text{s}}$
932	ср.	$\delta_{(\text{C-H})}$ внеплоскостные колебания ароматического кольца
903	ср.	
800	с. ш.	
710	с. уз.	имид-III

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

Интерпретация спектров исходного фенилона С-1 и композитов на его основе, содержащего ариמיד-Т, позволяет сделать вывод о нарушении в фенилоне С-1 межмолекулярных водородных связей амидных групп и о взаимодействии волокна с матрицей на молекулярном уровне [168].

Таблица 4.3 – Волновые числа и интенсивности полос поглощения ИК-спектров

Композиция: фенилон С-1 + 15 масс. % аримида-Т		Композит: фенилон С-1 + 15 масс. % аримида-Т (рис. 4.1, 4.2 спектр 4)		Отнесение полос [169–171]
1	2	3	4	5
~3250	с. ш.	~3240	с. ш.	$\nu_{(N-H)}$
~3000	сл.	~3000	сл.	$\nu_{(C-H)}$ аромат. кольца
~2325	сл.	~2325	сл.	волокно ариמיד-Т
1640,1645	с.	1640,1645	с.	амид-I, расщепление
1600	с.	1600	с.	$\nu_{as(C-O-C)_s}$
1510–1540	с.	1510–1540	с.	амид-II
1470	с.	1475	с.	C=C плоск.колеб. аромат. кольца
1420	сл.	1420	сл.	$\nu_{(C-N)}$ амидная
1405	с.	1405	с.	$\nu_{(C-N)}$ амидная
1300	с.	1300	с.	$\nu_{(C_{аром}-N)}$
1230	с.	1230	с.	амид-III
1067	ср.	1075	ср.	аримид-Т
1003	сл.	1003	сл.	возможно, ароматика
980	сл.	980	сл.	
915	сл.	920	сл.	
860	сл.	867	сл.	$\delta_{(C-H)}$ внеплоск. колеб. аромат. кольца
715	с.	720	с.	амид-V + имид-III волокна
690	с.	690	с.	$\delta_{(C-H)}$ внеплоск. колеб. аромат. кольца

Полиамид 6 относится к полимерам, структура которых относительно хорошо изучена. Он, как и другие алифатические полиамиды, может кристаллизоваться в нескольких кристаллических модификациях, среди которых наиболее стабильны  $\alpha$  и  $\gamma$ . Модификация  $\alpha$  построена из почти полностью вытянутых плоских зигзагообразных макромолекул, соединенных между собой водородными связями.

В  $\gamma$ -модификации макромолекулы несколько скручены в результате поворота плоскости групп CONH на  $30^\circ$  относительно главной оси. Структура полимера зависит от способа получения и условий кристаллизации, но  $\alpha$ -модификация образуется при кристаллизации в более равновесных условиях [170].

Спектры ПА 6, аримида-Т и композитов представлены на рисунке 4.3.

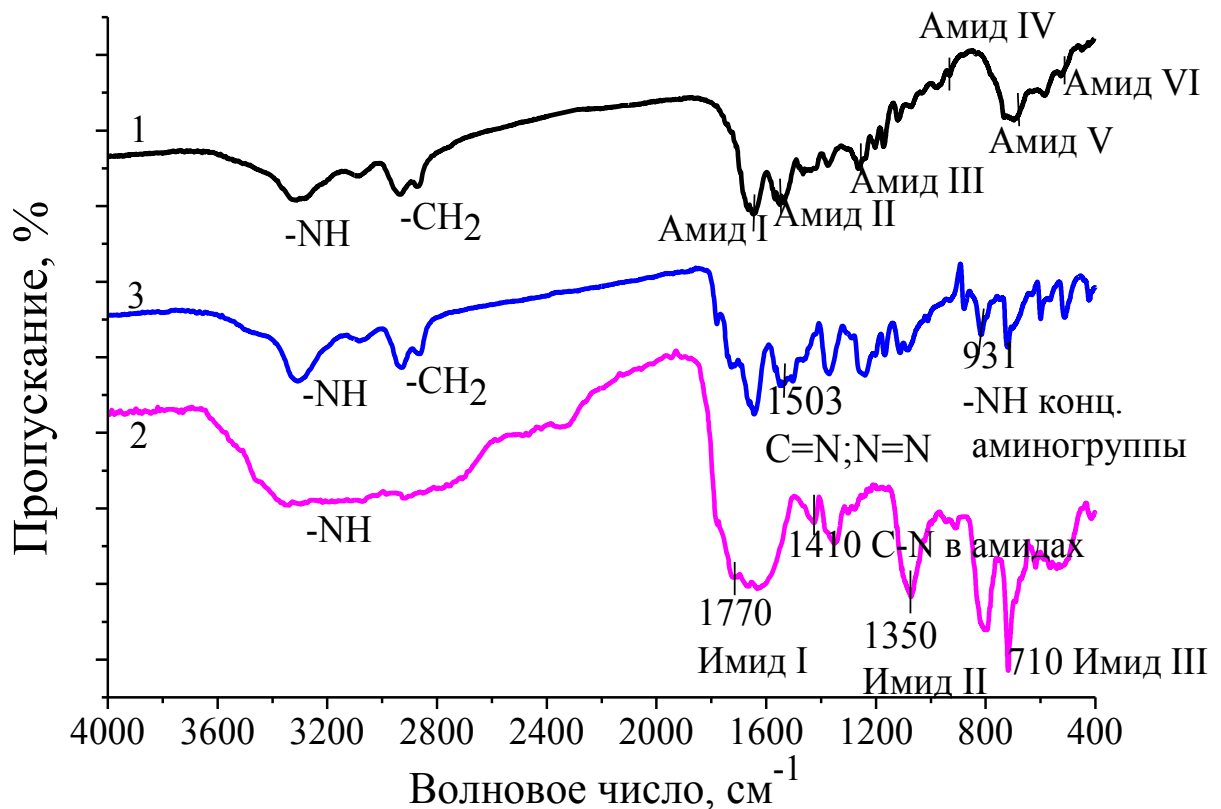


Рисунок 4.3 – ИК-спектры ПА 6 (1), аримида-Т (5) и композитов на их основе, содержащих 15(2), 30(3) и 45(4) масс. % волокна

Волновые числа полос поглощения спектров ПА 6 и композита (45 % аримида) представлены в таблице 4.4. В этой же таблице приведено отнесение полос к колебаниям функциональных групп. Отнесение полос поглощения выполнено с учетом литературных данных по спектрам органических веществ и соответствующих полимеров [169–172].

В области валентных колебаний водорода наблюдаются четыре характерных для ПА 6 пика –  $3315\text{ см}^{-1}$ ,  $3090\text{ см}^{-1}$  (валентные колебания связанных водород-

ными связями групп N–H) и  $2936\text{ см}^{-1}$ ,  $2873\text{ см}^{-1}$  (валентные колебания  $\text{CH}_2$ ). Полоса  $3315\text{ см}^{-1}$  уширена вследствие наложения полосы поглощения влаги и валентных колебаний концевых первичных амино - групп.

Полосы  $1647\text{ см}^{-1}$  и  $1551\text{ см}^{-1}$  относятся к колебаниям Амид I и Амид II соответственно. Полосы заметно расщеплены, в качестве возможной причины расщепления можно предположить наложение полосы деформационных колебаний концевых групп  $-\text{NH}_2$ . О наличии слабой компоненты при  $1665\text{ см}^{-1}$  у полосы Амид I без обсуждения ее природы упоминали ранее авторы [170].

Полоса Амид III имеет две компоненты: более сильную  $1264\text{ см}^{-1}$  и более слабую  $1203\text{ см}^{-1}$ , что характерно именно для  $\alpha$  формы полимера [170]. Полосы Амид V и Амид VI структурно зависимы и в полученном нами спектре имеют положение, характерное для  $\alpha$ -формы ПА 6 –  $697\text{ см}^{-1}$  и  $583\text{ см}^{-1}$  соответственно.

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

Полученный нами спектр полиамида 6 практически идентичен описанному в литературе спектру этого полимера в кристаллической  $\alpha$ -модификации [170, 172].

Спектры композитов с 15 и 30 масс. % наполнителя мало отличаются от спектра чистого ПА 6 [173].

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

Поглощение арамида-Т в композитах несколько отличается от поглощения чистого волокна. Заметны отличия в области валентных колебаний атомов водорода, что свидетельствует об изменении характера и количества водородных связей, которое, в свою очередь, вызвано взаимодействием между матрицей и волокном. Взаимодействием полимера и наполнителя могут также быть объяснены изменения в области спектра  $1660 - 1300\text{ см}^{-1}$ .



Таблица 4.4 – Волновые числа полос спектра ПА 6  
и композита с 45 масс. % арамида-Т

Полиамид 6			Полиамид 6 + 45 масс.% арамида-Т		
$\nu(\text{см}^{-1})$	Характеристика	Отнесение	$\nu(\text{см}^{-1})$	Характеристика	Отнесение
1	2	3	4	5	6
3315	о.с.	$\nu(\text{NH})$ (Амид А)	3306	о.с.	$\nu(\text{NH})$ (АмидА)
3090	ср.	Рез. Ферми 2×Амид II с $\nu(\text{NH})$	3087	ср.	Рез.Ферми2×А мид II с $\nu(\text{NH})$
2936	о.с.	$\nu_a(\text{CH}_2)$	2932	о.с.	$\nu_a(\text{CH}_2)$
2873	с.	$\nu_s(\text{CH}_2)$	2864	с.	$\nu_s(\text{CH}_2)$
1664	сл., пл.	Амид I	1662	пл.	Амид I
1647	о.с.		1644	о.с.	
1	2	3	4	5	6
1568	о.с., пере- крываются	Амид II	1549	о.с., пере- крываются	Амид II
1551			1540		
1541			1503	с.	$\nu(\text{C}=\text{N})$ $\nu(\text{N}=\text{N})$ цис
1466 – 1423	плохо раз- решенные	$\delta(\text{CH}_2)$	1466	сл., пл.	$\delta(\text{CH}_2)$
			1370	ср.	$\gamma_w(\text{CH}_2)$
1375	ср.	$\gamma_w(\text{CH}_2)$	1288	сл.	$\gamma_w(\text{CH}_2)$ ,
1264	ср.	Амид III	1240	ср.	$\gamma_w(\text{CH}_2)$ ,
1203	ср.	$\gamma_t(\text{CH}_2)$	≈1260	пл.	Амид III
1173	ср.		1202	пл.	
1121	ср.	$\nu(\text{CC})$	1168	ср.	$\gamma_t(\text{CH}_2)$
1071	сл.	$\nu(\text{C}_{\text{алиф}}\text{N})$	1113	ср.	$\nu(\text{CC})$
1031	сл.	Амид IV	1012	сл.	$\nu(\text{CC})$
977	ср.		931	сл., пл.	? $\delta(\text{NH})$ конце- вых амино- групп

Продолжение таблицы 4.4

964	о.сл., пл.		879	ср.	$\delta$ (CH) 1,2,4,5 зам. аром. колец
932	ср.		817	ср.	$\delta$ (CH) аром. колец
836	сл.	$\gamma_r$ (CH <sub>2</sub> )	749	сл.	$\delta$ (CH) аром. колец
733	ср.	$\gamma_r$ (CH <sub>2</sub> )	700	сл., пл.	Амид V
697	с.	Амид V	631	сл., пл.	
630	о.сл.	?	600	ср.	Амид VI
583	ср.	Амид VI	567	сл., пл.	
527	ср.		513	ср.	?
448	сл.	$\delta$ (CCC)	423	сл.	$\delta$ (CCC)

Что касается природы упомянутого взаимодействия, то оно может включать как перераспределение водородных связей, так и химическое взаимодействие незациклизованных участков поли-N, N-бис (феноксифенил) пиромеллитимида с концевыми амино- и карбоксильными группами полиамида. Не исключены также чисто электростатические взаимодействия заряженных функциональных групп – карбоксилат-ионов и аммонийных. Следствием такого взаимодействия является гомогенизация композита.

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

при  $600\text{ см}^{-1}$ . Интенсивность полос в области  $1000 - 1100\text{ см}^{-1}$  существенно возрастает. Все перечисленные особенности позволяют сделать вывод о том, что при содержании волокна 45 масс. % ПА 6 в композите образует либо аморфную фазу, либо находится в  $\gamma$ -форме (эти состояния согласно [170] трудно различимы).

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

Сравнительный анализ [173] ИК спектров ПА 6, арамида-Т и композитов на их основе показывает, что между полимерной матрицей и наполнителем существуют взаимодействия, в которых принимают участие незациклизованные участки полимера волокна и концевые карбоксильные, и аминогруппы ПА 6. Взаимодействия могут включать образование водородных связей, химические взаимодействия и электростатические взаимодействия.

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

Таким образом, анализом ИК-спектров установлено наличие взаимодействия незациклизованных амидных групп волокна и амидных, концевых амино- и карбоксильных групп связующих, а также дополнительное образование межмолекулярных водородных связей, за счет взаимодействия амидных групп волокна и связующих. Наличие однотипных, функциональных групп в составе макромолекул волокна и матриц обеспечивает возможность образования как химических, так и дополнительных физических связей, что должно способствовать повышению эксплуатационных свойств изделий.

Эксплуатационные характеристики композиционных материалов определяются не только характеристиками исходных компонентов, но и взаимодействиями между ними на межфазных поверхностях. Такие взаимодействия, с одной стороны,

определяют силы адгезии, обеспечивающие монолитность структуры, а с другой – могут влиять на свойства полимерной матрицы и изменять свойства композита.

Дополнительным доказательством химических и физических изменений структуры разработанных композитов являются характерные изменения формы термомеханической кривой, по которым можно судить о происшедших в полимере превращениях [176]. По термомеханической кривой определяют температуры перехода полимера из одного физического состояния в другое.

Нашими исследованиями, представленными в работе [177], показано, что введение волокна приводит к изменению не только температуры размягчения связующего, но и общего характера термомеханической кривой. Для исходного фенолона термомеханическая кривая вплоть до температуры размягчения ( $T_p$ ) идет параллельно оси абсцисс, после чего резко поднимается вверх. В случае ОП отчетливо наблюдается отклонение горизонтального участка в сторону отрицательных деформаций, что свидетельствует о релаксации внутренних напряжений. Причем отклонение увеличивается симбатно повышению содержания арамида-Т в композите. Что касается абсолютных значений, то  $T_p$  увеличивается от 538 до 588 К по мере повышения содержания волокна до 15 масс. %, после чего начинает снижаться до 575,5 К, рисунок 4.4.

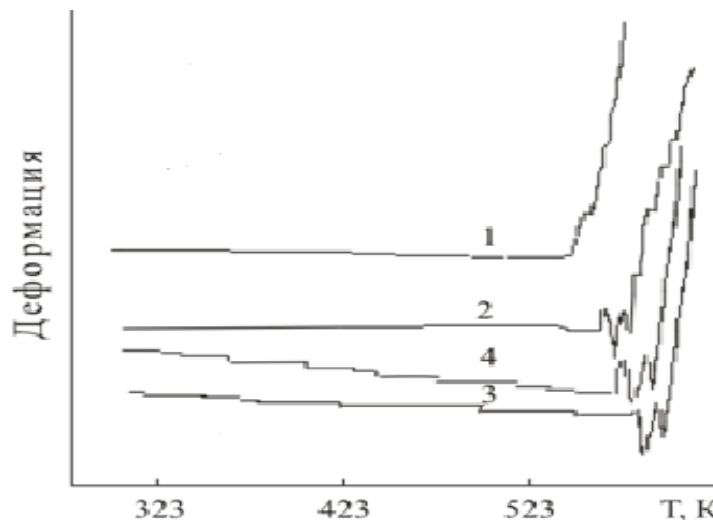


Рисунок 4.4 – Термомеханические кривые фенолона С-1 (1) и композитов на его основе, содержащих 10 (2), 15 (3), 20 (4) масс. % арамида-Т.

Последнее объясняется тем, что при 20 масс. % волокна в композите фенилон, в силу высокой вязкости, недостаточно пропитывает волокна, что приводит к нарушению монолитности образцов и образованию дефектов, являющихся центром разрушения адгезионного взаимодействия.

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

В связи с тем, что армированные пластики могут использоваться в качестве уплотнителей, была изучена их химическая стойкость в соляной кислоте при различных температурах.

На основании результатов, представленных на рисунке 4.5 показано, что в интервале температур от 293 до 373 К в растворе соляной кислоты происходит значительно меньшее набухание у армированного фенилона. Известно [178], что микрополости в аморфных областях имеют больший размер, чем в упорядоченных.

По-видимому [179], упорядочение полимерной матрицы, происходящее при введении арамида-Т, сопровождается уменьшением размера микрополостей в структуре полимерного связующего, приводящее к уменьшению, по сравнению с аморфными в структурированных зонах, концентрации кислоты, что и обеспечивает увеличение их химической стойкости.

Испытания показали [180], что армирование фенилона повышает химстойкость в случае 10 % HCl приблизительно на 35 %.

Результаты химической стойкости также подтверждают изменения в структуре разработанных композиций.

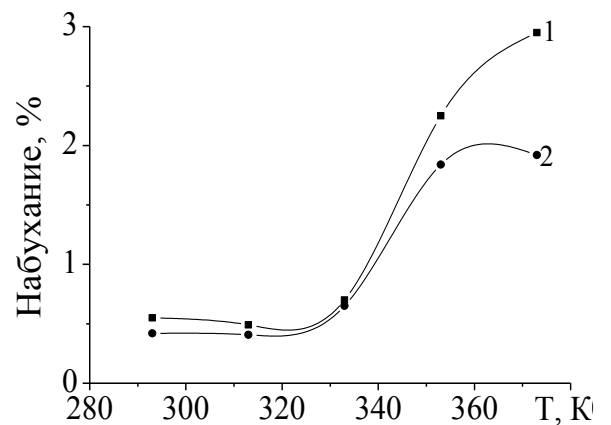


Рисунок 4.5 – Кинетика набухания фенилона С-1 (1) и композита (2) на его основе

## 4.2. Исследование термических свойств композитов и определение механизма и кинетических параметров процессов термодеструкции

Наиболее часто поведение полимеров и пластиков при нагревании характеризуют двумя показателями: деформационной устойчивостью при нагревании и кратковременном нагружении – деформационной теплостойкостью и химической устойчивостью при нагревании – термостойкостью. Температуру начала термо- и термоокислительной деструкции пластиков оценивают качественно. Основным методом определения стойкости к термодеструкции является термогравиметрический анализ (ТГА) [181]. Исследовали отпрессованные образцы полиамида 6, фенилона С-1 и композитов на их основе.

Термический анализ композитов на основе фенилона С-1 показал, таблица 4.5, что наиболее термостойким является состав, содержащий 20 масс. % волокна.

Интересно отметить [188], что исходный фенилон теряет 5% ( $T_5$ ) при 623К, в то время как для композитов этот показатель сдвигается на 12–47 градусов в сторону более высоких температур, таблица 4.5. Это можно объяснить уменьшением подвижности молекулярных цепей полимера при его армировании, что, как известно [21], приводит к повышению его термоокислительной устойчивости.

Таблица 4.5 – Термостойкость связующего, волокна и композитов на основе фенилона С-1

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

Примечание.  $T_5$ ,  $T_{10}$ ,  $T_{20}$ ,  $T_{30}$  – температуры 5, 10, 20 и 30 % потери массы, К

Расчет аддитивных значений температуры, при которой происходит 5% потери массы ( $T_5$ ), показывает, что они на 4–15 градусов ниже, чем экспериментальные, таблица 4.5, что дает основание предположить образование химических сшивок между полимерным связующим и армирующим волокном. Наиболее интенсивно термостойкость возрастает, таблица 4.5, при содержании волокна 15 масс. %, после чего этот рост замедляется. Последнее, по-видимому, можно объяснить нарушением монолитности образцов вследствие плохой пропитки из-за недостатка связующего и его высокой вязкости. Отсюда можно сделать вывод, что оптимальное содержание волокна арамида-Т в составе композита на основе фенилона составляет 15 масс. %.

В целом, термический анализ свидетельствует о высокой термостойкости полиимидного волокна арамид-Т и композитов на его основе, таблица 4.5.

Изучение зависимости потерь массы образцов от температуры для исследуемых материалов показал, рисунок 4.6, что процесс разложения композитов протекает подобно исходному полимеру. На первом этапе для всех исследуемых материалов в температурном диапазоне 373–383 К, наблюдается постепенное уменьшение массы на 1,5–2%, связанное с потерей влаги. Затем, вплоть до  $T=573$  К масса образцов остается практически неизменной.

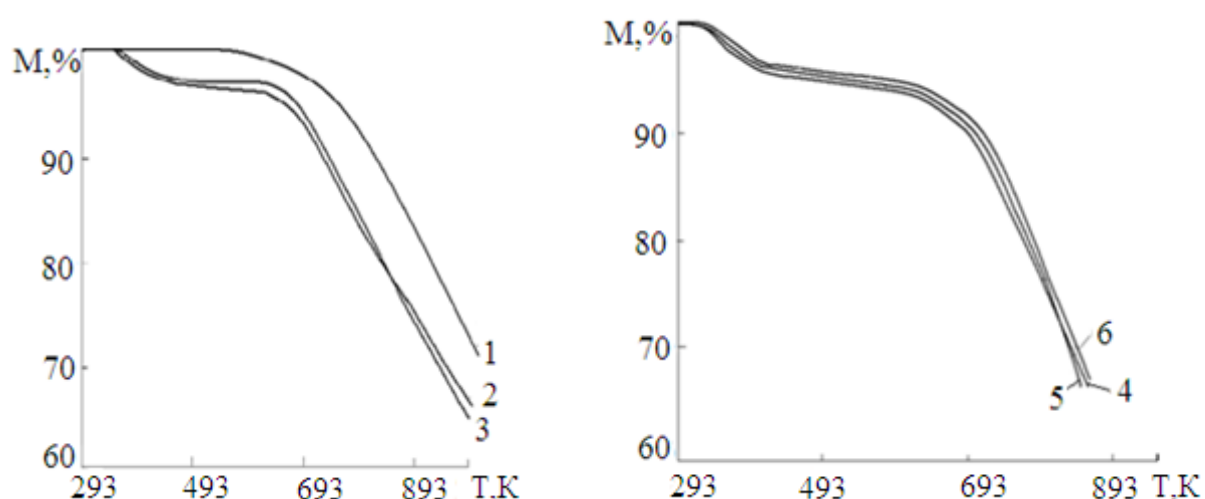


Рисунок 4.6 – ТГ- кривые полиимидного волокна арамид-Т (1), фенилона С-1 (2) и композитов на его основе, содержащих 5 (3); 10 (4); 15 (5); 20 (6) масс. % волокна

Из данных рисунка 4.6 следует, что интенсивная деструкция как исходного фенолона, так и композитов на его основе, сопровождающаяся значительной потерей массы, начинается после 663 К; на кривых ДТА в этой области 683 –873 К наблюдаются пики, относящиеся к разложению материала, рисунок 4.7а.

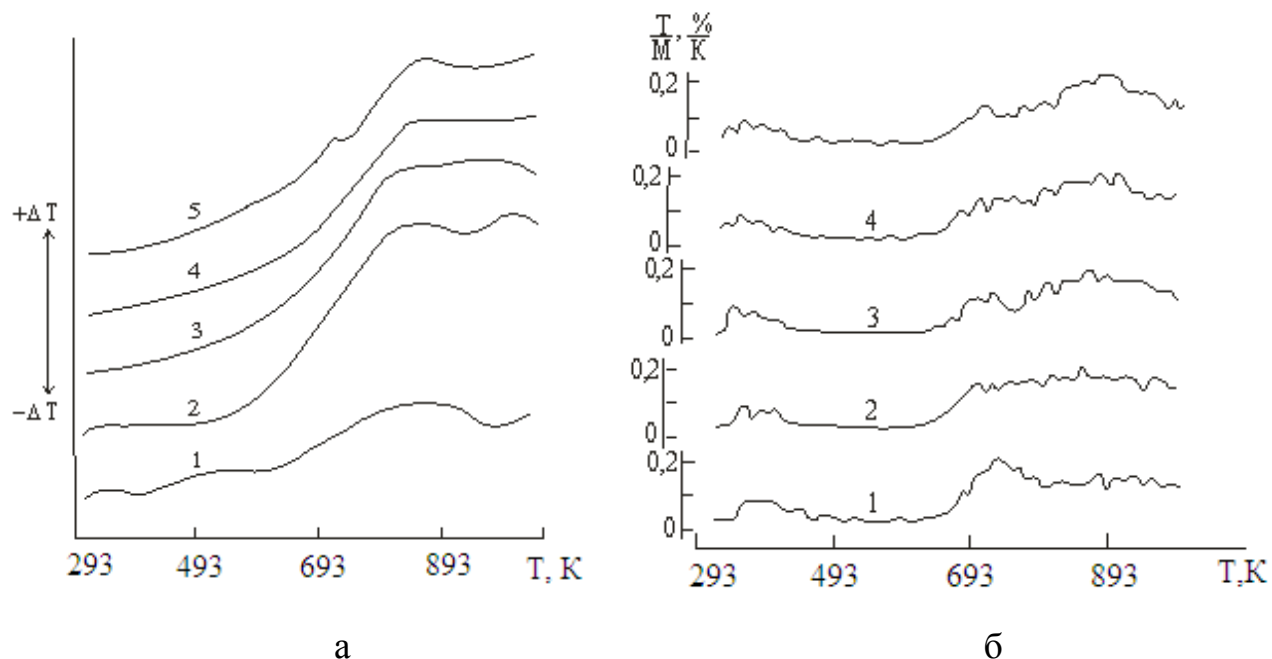


Рисунок 4.7 – ДТА- (а) и ДТГ-кривые (б) фенолона С-1 (1) и композитов на его основе, содержащих 5 (2); 10 (3); 15 (4); 20 (5) масс. % волокна

С целью выбора оптимальной кинетической модели для описания термической деструкции материалов по экспериментальным данным, полученным с помощью ТГ-анализа, была рассмотрена возможность применения математических моделей различных гетерогенных процессов [182].

Как известно, трудности, возникающие при оценке кинетических параметров процессов термического разложения твердых веществ в заданном температурном интервале, сопряжены с большим числом противоречивых данных, на основании которых получены кинетические уравнения, характеризующие различные твердофазные превращения. Вместе с тем, оценивая литературные источники [183, 184] можно утверждать о наличии сложившегося стереотипа описания твердофазных процессов с выбором в качестве критерия оценки химико-технологического процесса степени превращения  $\alpha$ , которая определяется по формуле [184]:



$$\alpha = (G_o - G) / (G_o - G_I), \quad (4.1)$$

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

Временную зависимость степени превращения можно выразить в форме дифференциального уравнения:

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = k f(\alpha), \quad (4.2)$$

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

Зависимость константы скорости реакции от температуры описывается общеизвестным уравнением Аррениуса [183]:

$$k = Z e^{-\frac{E_{акт.}}{RT}}, \quad (4.3)$$

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

С учетом зависимости (4.2) уравнение (4.1) представили в виде:

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = Z e^{-\frac{E_{акт.}}{RT}} f(\alpha), \quad (4.4)$$

Для математического описания кинетического анализа неизотермической кривой, полученной при линейном нагреве, существуют два метода: интегральный и дифференциальный. В работе применяли метод Коатса-Редферна [185] с использованием интегральных кинетических уравнений, допускающий рассмотрение неизотермической реакции в бесконечно малом интервале времени, как изотермической. После интегрирования и логарифмирования кинетическая зависимость (4.3) приобретает вид [186]:

$$\lg \frac{k'(\alpha)}{T^2} = \lg \frac{ZR}{dT / d\tau \cdot E_{акт.}} \left(1 - \frac{2RT}{E_{акт.}}\right) - \left(\frac{E_{акт.}}{2,3RT}\right), \quad (4.5)$$

$$\text{где } k'(\alpha) = \int_0^n \frac{d\dot{A}}{df(\alpha)}; \quad k'(\alpha) = \frac{(1-\alpha)^{1-n} - 1}{n-1} \quad \text{при } n \neq 1; \quad (4.6)$$

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

Если предположить, что зависимость  $[lg k'(\alpha)] - [1/T]$  линейная, то в этом случае ее можно использовать для определения механизма гетерогенной реакции. Эта зависимость, рассчитанная непосредственно по экспериментальным величинам  $\alpha$  и  $T$  будет линейной только для такой функции  $k'(\alpha)$ , которая соответствует наиболее вероятному процессу, контролирующему действительную скорость реакции [184].

Определение возможного механизма и расчет кинетических параметров процесса термодеструкции исследуемых веществ осуществляли с использованием интегральных кинетических уравнений различных механизмов гетерогенных процессов, таблица 4.6.

Таблица 4.6 – Кинетические уравнения различных механизмов гетерогенных процессов [182, 187]

Кинетическое уравнение	Процесс, определяющий скорость реакции	Математическая модель
1	2	3
$k\tau = \alpha$	зародышеобразование по степенному закону, $n = 1$	(4.7)
$k\tau = 2\alpha^{1/2}$		$n=2$ (4.8)
$k\tau = 2[1 - (1 - \alpha)^{1/2}]$	реакция на границе раздела фаз: – цилиндрическая симметрия	(4.9)
$k\tau = 3[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]$		– сферическая симметрия (4.10)
$k\tau = -\ln(1 - \alpha)$	случайное зародышеобразование, одно ядро на каждую частицу	(4.11)
$k\tau = 2[-\ln(1 - \alpha)]^{1/2}$	случайное зародышеобразование, уравнение Авраами - Ерофеева, $n = 2$	(4.12)
		$n = 3$ (4.13)
		$n = 4$ (4.14)
$k\tau = 3[-\ln(1 - \alpha)]$		
$k\tau = 4[-\ln(1 - \alpha)]^{1/4}$		

## Продолжение таблицы 4.6

$k\tau = 1/2 \alpha^2$	одномерная диффузия	(4.15)
$k\tau = (1 - \alpha) \ln(1 - \alpha) + \alpha$	двумерная диффузия, цилиндрическая симметрия	(4.16)
$k\tau = 3/2 [1 - (1 - \alpha^{1/3})^2]$	трехмерная диффузия, сферическая симметрия	(4.17)
$k\tau = \frac{3}{2} [(1 - \frac{2}{3} \alpha) - (1 - \alpha)^{2/3}]$	двумерная диффузия, уравнение Гистлинга-Броунштейна	(4.18)

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

$$S = f \{ \alpha(\tau), T(\tau), \Delta T(\tau), E_{акт.}, Z \}, \quad (4.19)$$

$$S = \sqrt{\sum_{i=1}^m \frac{(\alpha_{эксп.} - \alpha_{рас.})^2}{m}} \quad (4.20)$$

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

Результаты расчета выходных параметров термодеструкции исследуемых веществ: коэффициента корреляции, минимума функции, энергии активации, предэкспоненциального множителя, разработанной для IBM приведены в таблице 4.7.

Высокие значения коэффициента корреляции получены по кинетическим уравнениям (4.7–4.11, 4.15–4.16), поэтому в качестве основного критерия выбора оптимальной математической модели процесса, использовали минимальные значения функции  $S$ . Таким образом, исходя из данных таблицы 4.7, установлено, что наиболее адекватно процесс термодеструкции образцов фенилона С-1 описывают уравнения (4.7, 4.8), которые характеризуют процесс зародышеобразования. Как известно [161], при термической деструкции полимеров, содержащих в цепи ароматические ядра, основной является стадия инициирования цепи. Это подтвердилось и в результате расчета, так как

кинетическое уравнение (4.7) описывает процесс случайного зародышеобразования: фенилон претерпевает мономолекулярные превращения, в результате которых из валентно-насыщенных молекул образуются радикалы.

Таблица 4.7 – Расчетные кинетические параметры процесса термодеструкции материалов

Математическая модель-процесса	$r$	$S \cdot 10^{-1}$	$E_{акт., кДж/моль}$	$lgZ$
1	2	3	4	5
Фенилон С-1				
(4.7)	1,000	0,033	51,15	0,30
(4.8)	1,000	0,020	20,53	1,61
(4.9)	0,995	0,130	71,30	1,93
(4.10)	0,993	0,130	79,17	2,60
(4.11)	0,999	0,057	96,73	3,98
(4.12)	0,999	2,640	43,32	0,22
(4.13)	0,999	3,680	25,51	-0,95
(4.14)	0,998	4,070	16,62	-1,50
(4.15)	0,996	0,130	112,40	4,44
(4.16)	0,999	0,520	136,34	6,38
(4.17)	1,000	3,240	168,42	8,49
(4.18)	0,999	2,590	146,85	6,75
Фенилон С-1 + 5 масс. % аримида-Т				
(4.7)	0,996	0,094	52,74	-0,14
(4.8)	0,994	0,094	26,35	1,83
(4.9)	0,988	0,179	75,49	1,75
(4.10)	0,985	0,206	84,73	2,52
(4.11)	0,977	0,259	98,95	4,29
(4.12)	0,972	2,170	42,97	0,39
(4.13)	0,964	2,990	25,30	0,85
(4.14)	0,953	3,300	16,48	1,42
(4.15)	0,997	0,035	115,47	3,53

Продолжение таблицы 4.7.

(4.16)	0,993	0,486	121,73	5,74
(4.17)	0,986	3,470	159,49	8,41
(4.18)	0,991	2,760	134,00	6,29
Фенилон С-1 + 10 масс. % аримида-Г				
(4.7)	0,998	0,071	59,82	-0,42
(4.8)	0,996	0,071	34,84	1,97
(4.9)	1,000	0,032	76,56	1,38
(4.10)	0,999	0,052	87,36	2,11
(4.11)	0,997	0,093	99,47	3,76
(4.12)	0,996	2,020	40,21	0,12
(4.13)	0,994	2,790	23,47	-1,02
(4.14)	0,992	3,080	15,08	1,56
(4.15)	0,998	0,070	119,71	2,99
(4.16)	1,000	0,370	124,85	5,09
(4.17)	0,999	3,540	150,77	7,57
(4.18)	1,000	2,750	126,55	5,57
Фенилон С-1 + 15 масс. % аримида-Г				
(4.7)	0,994	0,104	62,81	-0,95
(4.8)	0,992	0,105	41,38	-2,24
(4.9)	0,987	0,122	78,61	0,79
(4.10)	0,991	0,137	92,15	1,49
(4.11)	0,988	0,168	101,87	3,12
(4.12)	0,984	1,860	35,91	-0,20
(4.13)	0,979	2,56	20,59	-1,23
(4.14)	0,970	2,820	12,93	-1,71
(4.15)	0,995	0,104	125,66	1,93
(4.16)	0,994	0,470	129,45	3,93
(4.17)	0,992	3,600	134,4	6,53
(4.18)	0,994	2,790	110,8	4,39
Фенилон С-1 + 20 масс. % аримида-Г				
(4.7)	0,999	0,051	64,20	-0,83
(4.8)	0,996	0,051	42,07	-2,18
(4.9)	0,991	0,135	78,09	1,15

Продолжение таблицы 4.7.

4.10)	0,988	0,160	98,20	1,98
(4.11)	0,980	0,216	102,02	3,94
(4.12)	0,975	1,780	40,98	0,21
(4.13)	0,967	2,460	23,97	-0,96
(4.14)	0,957	2,710	15,46	-1,51
(4.15)	0,999	0,051	128,45	2,16
(4.16)	0,996	0,360	135,21	4,4
(4.17)	0,989	3,580	146,47	7,33
(4.18)	0,994	2,870	118,50	5,03

Кроме того, высокий коэффициент корреляции при минимальном значении  $S$  наблюдается и для процесса одномерной диффузии на границе раздела фаз: твердый остаток – газообразные продукты термолиза (4.15). Очевидно, это наиболее медленный процесс, так как он требует относительно большой энергии активации. Очевидно, здесь происходит развитие цепи в результате гетерогенной реакции на границе полимер – газообразные продукты термолиза ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$  и др.): частицы диффундируют к слою золы, накапливающейся по мере сгорания фенолона, что указывает на лимитирующую стадию процесса, так как он требует большой энергии активации, таблица 4.7.

Аналогичным образом был проведен расчет выходных параметров ( $r$ ,  $S$ ,  $E$ ,  $\lg Z$ ) и для композитов на основе фенолона. Термодеструкцию ОП описывают те же математические модели, таблица 4.7, что и в случае исходного фенолона (4.7, 4.8, 4.15).

Таким образом, установлено, что термостойкость фенолона при введении волокна ариимид-Т в количестве 5–20 масс. % возрастает на 12 – 47 градусов, причем наиболее существенно в случае 20%-ного наполнения [188].

Результаты термических исследований композитов на основе ПА 6 [189] показали высокую термостойкость как армирующего волокна, так и композитов на его основе таблица 4.8.

Таблица 4.8 – Термостойкость и теплофизические характеристики композитов на основе ПА 6

Материал	$T_0$	$T_5$	$T_{10}$	$T_{пл.}$	$\Delta H_{плав.}$ , 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	–	–

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

Изменение энтальпии плавления материалов в данный момент определяли по кривым ДТА с учетом уравнения 4.21, которое означает, что содержание искомых компонентов в испытуемой пробе, т.е. количество поглощаемой теплоты пропорционально площади, ограниченной максимумом кривой ДТА и основной линией:

$$M = \frac{\lambda}{\Delta H} \int_a^c \Delta T dt, \quad (4.21)$$

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

Результаты расчета температуры плавления ( $T_{пл.}$ ) и энтальпии плавления ( $\Delta H_{плав.}$ ) исходного полимера и композитов на его основе представлены в табл. 4.8. Незначительное различие  $T_{пл.}$  и  $\Delta H_{плав.}$  композитов по сравнению с исходным ПА 6 свидетельствуют о высокой термодинамической совместимости компонентов разработанной композиции.

Анализ зависимости потеря массы – температура для исследуемых материалов показал, что процесс разложения композитов протекает подобно исходному полимеру, рисунок 4.8.

На первом этапе для всех исследуемых материалов в температурном диапазоне 353–373 К, наблюдается постепенное уменьшение массы на 1,5–2 %, связанное с потерей влаги. Затем, вплоть до  $T=573$  К масса образцов остается практически неизменной; при этом наблюдается плавный ход кривых ДТА, рисунок 4.8 б без ярко выраженных изменений. Лишь в области 482–485 К наблюдаются эндотермические пики, связанные с плавлением материала.

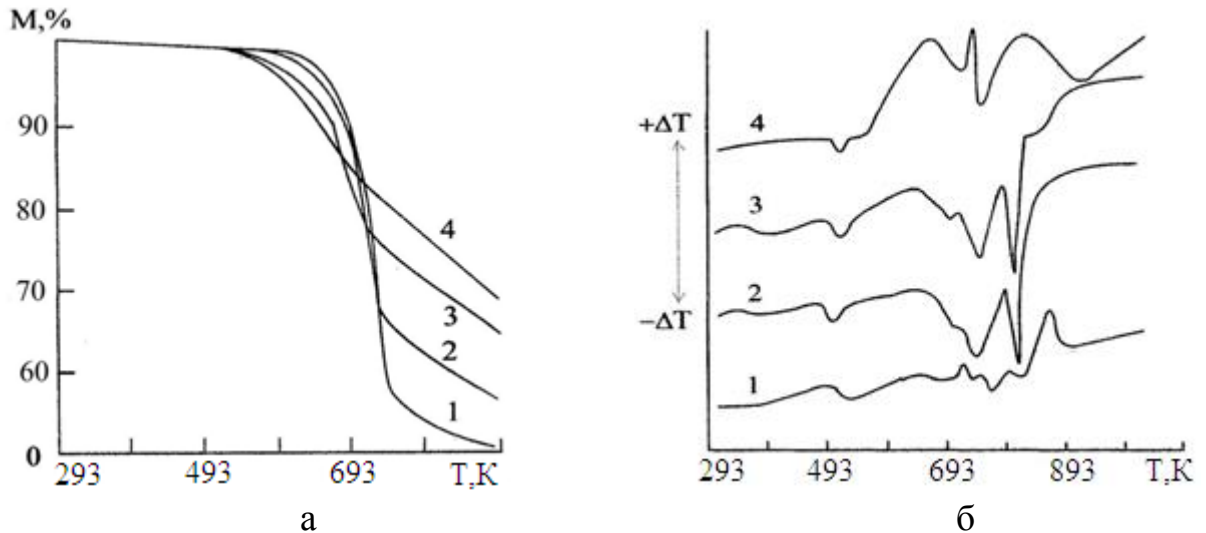


Рисунок 4.8 – ТГ- (а) и ДТА (б) - кривые ПА 6 (1) и композитов на его основе, содержащих 15 (2); 30 (3) и 45 (4) масс. % волокна

Исходя из полученных данных, рисунок 4.8а, следует, что интенсивная деградация как исходного ПА 6, так и композитов на его основе, сопровождающаяся значительной потерей массы, начинается после 623 К; на кривых ДТА в этой области наблюдаются пики, относящиеся к разложению материала, рисунок 4.8 б.

Судя по смещению ТГ-кривых 2, 3, 4 термостойкость ПА 6 при введении аримида-Т повышается тем больше, чем выше температура нагрева.

Исходный ПА 6 начинает терять вес при 343 К, деградация же армированных композитов сдвигается на 5-10 градусов в сторону более высоких температур, таблица 4.8. По-видимому, это связано с уменьшением подвижности молекулярных цепей в армированном полимере, что и приводит, согласно [171] к повышению его термоокислительной устойчивости. Лишь композит, содержащий 45 масс. % аримида-Т, начинает разрушаться при 341 К. Здесь очевидно, сказывается повышенная разрыхленность композитов на границе раздела связующее – волокно, что улучшает



доступ кислорода и, как следствие, интенсифицирует частичную деструкцию полимера, таблица 4.8, рисунок 4.8.

В результате установлено, что высокое значение коэффициента корреляции при минимальном значении функции  $S$ , таблица 4.9, получено по кинетическому уравнению  $kt = 2[1 - (1 - a)^{1/2}]$ , описывающему реакцию на границе раздела фаз, цилиндрическая симметрия.

Таблица 4.9 – Расчетные кинетические параметры процесса термодеструкции материалов

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

Кроме того, высокий коэффициент корреляции, при минимальном значении  $S$ , наблюдается и для процесса двумерной диффузии, на границе раздела фаз: твердый остаток – газообразные продукты термолиза (кинетическое уравнение  $kt = 3/2[(1 - 2/3\alpha) - (1 - \alpha)^{2/3}]$ ). Частицы диффундируют к слою золы, накапливающейся по мере сгорания ПА 6, что указывает на лимитирующую стадию процесса,

так как он требует большой энергии активации. Как и следовало ожидать, термодеструкцию композитов адекватно описывают те же математические модели, что и в случае исходного полимера, таблица 4.9.

Из расчета кинетических параметров процесса термической деструкции композитов установлено [189], что при введении 15 масс. % аримида-Т энергия активации процесса возрастает на 12–13%, в то время как дальнейшее введение волокна в количестве 30–45 масс. %, наоборот – снижает ее.

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

### 4.3. Исследование теплофизических свойств разработанных композитов

Теплоемкость ( $C_p$ ) относится к числу теплофизических свойств, характеризующих усвоение тепла какой - либо системой. Измерение  $C_p$  в широком интервале температур дает представление о структуре полимеров, их состоянии и фазовых переходах. Согласно теории статистической физики о равномерном распределении кинетической энергии, справедливой для всех веществ, теплоемкость полимера (количество теплоты, необходимое для нагрева 1 кг вещества на один градус) зависит от степеней свободы [190].

Результаты проведенных теплофизических исследований [191] свидетельствуют о линейном повышении  $C_p$  с ростом температуры, что, по-видимому, обусловлено возрастанием гибкости макромолекул связующего, рисунок 4.9.

В стеклообразном и кристаллическом состояниях наблюдаются только колебательные степени свободы, а в высокоэластичном – еще и вращательные. Этим объясняется резкое изменение  $C_p$  в области фазовых переходов, которое наблюдается и в нашем случае, рисунок 4.9, в интервале температур от 475 до 575 К. Таким образом, скачок теплоемкости можно определить как потенциальный барьер расстекловывания.

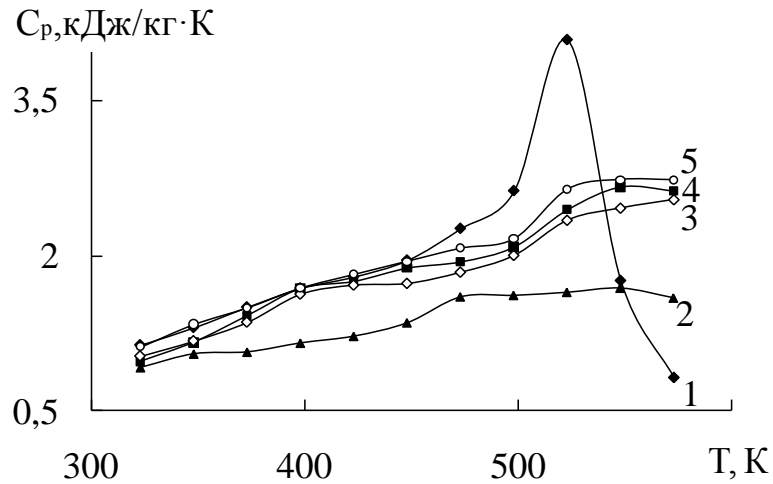


Рисунок 4.9 – Температурная зависимость удельной теплоемкости фенолона С-1 (1) и композитов на его основе, содержащих 10 (2); 15 (3); 5 (4); 20 (5) масс. % волокна

Как видно из рисунка 4.10, по мере возрастания содержания волокна максимум пика теплоемкости имеет минимальные значения (0,0321 кДж/кг·К) при содержании волокна 10 масс. %, после чего монотонно возрастает до 0,478кДж/кг·К при содержании арамида-Т в количестве 20 масс. % в целом оставаясь более низким по сравнению с максимумом пика исходного полимера (1,458кДж/кг·К).

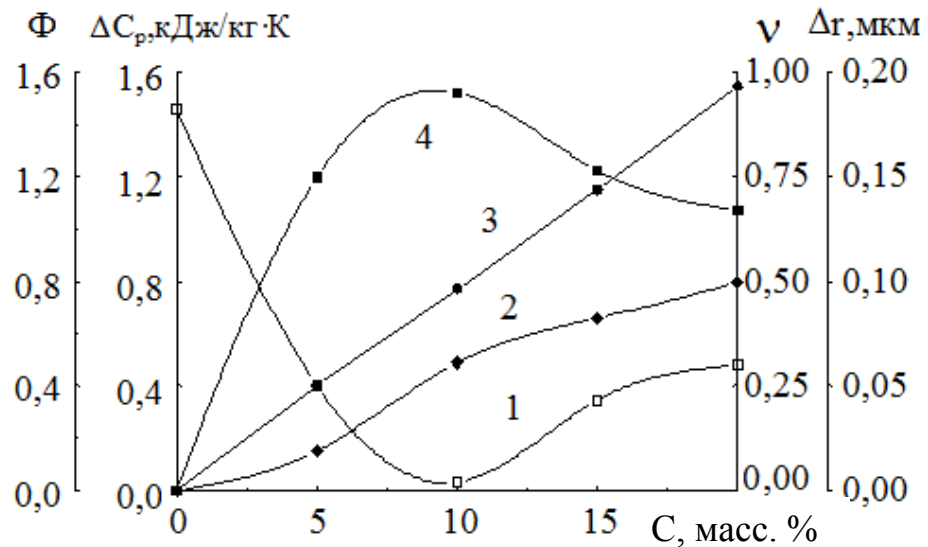


Рисунок 4.10 – Влияние содержания волокна на: изменение скачка удельной теплоемкости (1), толщину граничного слоя (2), объемное содержание наполнителя (3), долю молекул, перешедших в граничные слои (4) для композитов на основе фенолона С-1

Такой характер изменения теплоемкости объясняется конкурирующим действием на его величину двух факторов. С одной стороны, величина максимума пика

теплоемкости закономерно снижается с ростом количества введенного в композицию волокна, за счет исключения некоторой части макромолекул из участия в кооперативном процессе стеклования, вследствие взаимодействия их с поверхностью арамида-Г.

С другой стороны, повышение содержания волокна приводит к ухудшению пропитки, в результате чего снижается число контактов между макромолекулами полимера, что сопровождается ростом подвижности последних [192].

Одним из главных условий получения полимерных композиционных материалов является монолитность образцов. Хорошее смачивание поверхности волокна связующим, адгезия и адсорбция на границе раздела полимер – волокно являются необходимыми условиями получения композиционных материалов с волокнистым армирующим наполнителем.

В работах Ю.С. Липатова [192, 197], И.Д. Симонова-Емельянова [193–196], Ю.С. Сагалаева, В.Н. Кулезнева представлены особенности механизма образования граничных слоев, влияющих на структурообразование полимерных композитов и показаны возможности направленного регулирования структуры композитов [197].

Граничные слои существенно влияют на технологические свойства полимерных композитов, а также на комплекс эксплуатационных свойств [192–199].

В связи с этим, в работе были изучены процессы структурообразования, а именно, определена доля макромолекул, перешедших в граничные слои, толщина граничного слоя и объемное содержание наполнителя.

Найденную величину максимума пика теплоемкости использовали для расчета согласно формулам (4.22) и (4.23) [192] доли макромолекул, перешедших в граничные слои, и толщины последних.

$$\nu = 1 - \frac{\Delta C_{p.n.}}{\Delta C_p}, \quad (4.22)$$

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

$$\left(\frac{\Delta r + r}{r}\right)^3 - 1 = v \frac{\Phi}{1 - \Phi}, \quad (4.23)$$

где  $r$  – радиус частички наполнителя;  $\Phi$  – объемное содержание наполнителя;  $\Delta r$  – толщина граничного слоя.

Как видно из данных, приведенных на рисунке 4.10, доля макромолекул, перешедших в граничные слои изменяется антибатно скачку теплоемкости, а толщина граничного слоя – симбатно содержанию волокна.

Изучение [200], температурной зависимости теплоемкости ПА 6 и композитов на его основе показало, таблица 4.10, что в широком интервале температур (173–473 К) она линейно увеличивалась с ростом температуры (в среднем в 3,7 раз), вследствие возрастания гибкости макромолекул полимеров. При этом в области перехода материалов из стеклообразного в высокоэластичное состояние (448–498 К) наблюдался скачок теплоемкости ( $\Delta C_p$ ).

Таблица 4.10 – Влияние температуры на теплоемкость ПА 6 и композитов

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

Известно [201], что значение максимума пика теплоемкости  $\Delta C_p$  в области фазовых переходов является полуколичественной мерой относительного содержания граничных слоев в системе «полимерное связующее – волокнистый наполнитель». В нашем случае, при увеличении содержания волокна арамид-Т до 30 масс. %, величина  $\Delta C_p$  снижалась, таблица 4.11, по сравнению со связующим, после чего с ростом количества наполнителя до 45 масс. % снова начинала возрастать.

Таблица 4.11 – Расчетные теплофизические характеристики композитов

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

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

Такой характер изменения  $\Delta C_p$  можно объяснить развитием в структуре композита двух конкурирующих процессов. Первый процесс заключается в том, что уменьшение  $\Delta C_p$  при стекловании с ростом концентрации арамида-Т, связано с увеличением доли полимера, вовлеченного в переходные слои, и исключением этой доли сегментов молекул из числа участвующих в стекловании. Сделанный вывод подтверждается данными расчета доли макромолекул, перешедших в граничные слои, таблица 4.11, произведенного согласно соотношению (4.23).

Второй процесс, протекающий в структуре композита, заключается в том, что возрастание содержания волокна арамид-Т приводит к разрыхлению молекулярной упаковки полимера в граничных слоях, в результате чего снижается число контактов между участками цепочек макромолекул, сопровождающееся ростом подвижности последних. Вследствие этого скачок теплоемкости возрастает, а доля макромолекул полимера, перешедших в граничные слои – снижается. Протекание данных процессов соответственно влияет и на величину толщины граничного слоя:

при содержании ОВ до 30 масс. % она возрастает от 0,34 до 1,75, после чего наблюдается ее падение до 0,6 мкм, таблица 4.11.

В целом, увеличение количества ОВ в ПК позволяет снизить удельную теплоемкость в 1,3–1,5 раз. Расчет энкратии  $C_p/T$  – температурного коэффициента энтропии, который более заметно отражает изменения подвижности структурных элементов макромолекул [202], показал, что при введении в полиамидную матрицу ОВ в исследованном интервале температур происходит снижение этого показателя на 30–33% (рис. 4.11).

Теплоперенос в полимерных системах может быть определен при знании основных теплофизических характеристик, к которым в первую очередь относится коэффициент теплопроводности ( $\lambda$ ). Распространение тепла в полимерах может быть представлено, как распространение упругих колебаний – фононов. Кроме того, в полимерах могут существовать еще и конформационные составляющие теплопереноса, что связано с изменением конформации макромолекул под действием тепла, которое обычно наблюдается при температурах выше температуры стеклования полимера [203].

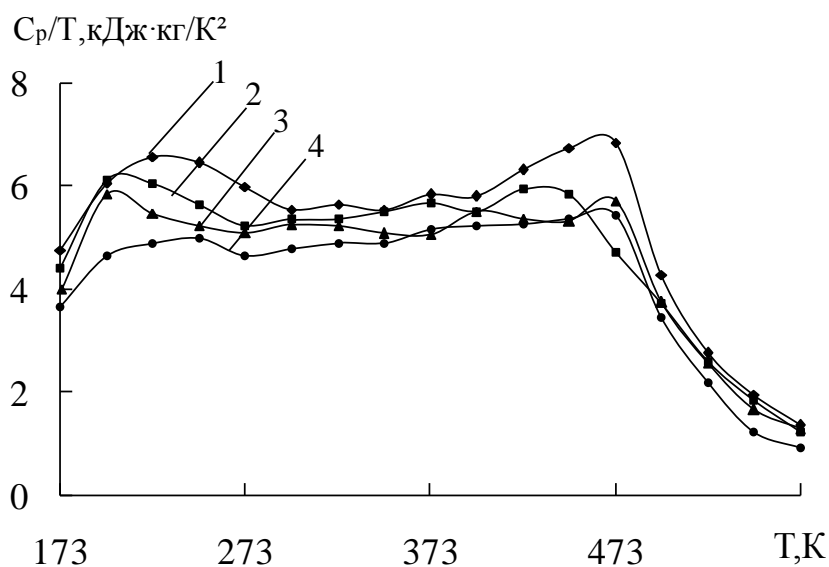


Рисунок 4.11 – Температурная зависимость энкратии ПА 6 (1) и композитов на его основе, армированных 15 (2), 30 (3) и 45 (4) масс.% аримида-Т

Характер изменения теплопроводности композитов на основе фенилона С-1 [190] представлен на рисунке 4.12 в выбранном температурном интервале (323–575 К) и характерное наличие излома при температурах стеклования (525–575 К) хорошо согласовываются с литературными данными [204–206].

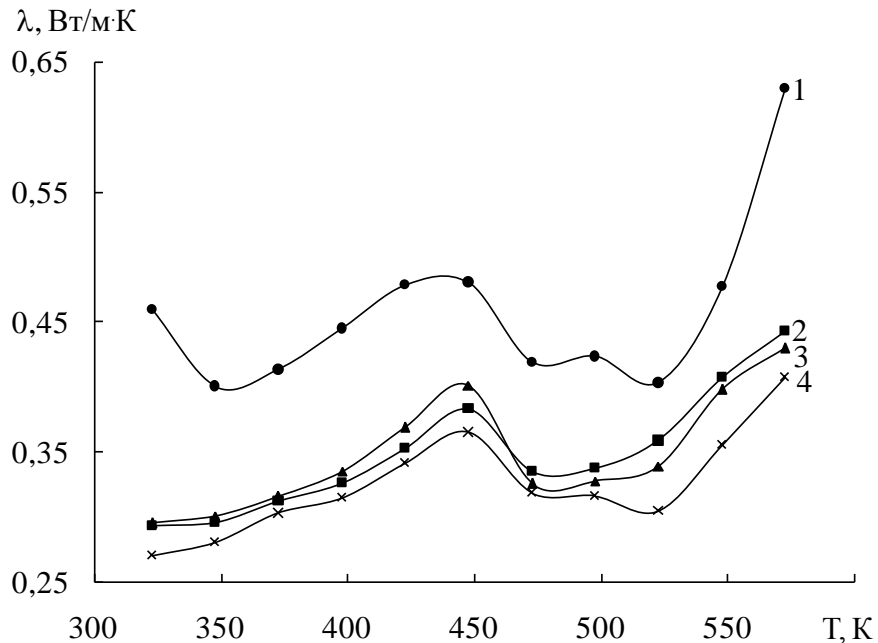


Рисунок 4.12 – Температурная зависимость коэффициента теплопроводности фенилона С-1 (1) и композитов на его основе, содержащих: 5 (3); 15 (2) и 20 (4) масс. % арамида-Т

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

Очевидно, последний эффект обуславливается тем, что снижение теплопроводности фенилона С-1 за счет его армирования менее теплопроводным волокном компенсируется структурированием полимерного связующего, что, как известно, сопровождается ростом теплопроводности [207].

Температурная зависимость коэффициента теплопроводности композитов на основе ПА 6, рисунок 4.13, являющаяся теплофизическим параметром, связанным с распространением и рассеиванием упругих волн, вызываемых тепловыми колебаниями частиц тела, свидетельствует о его повышении с ростом температуры.



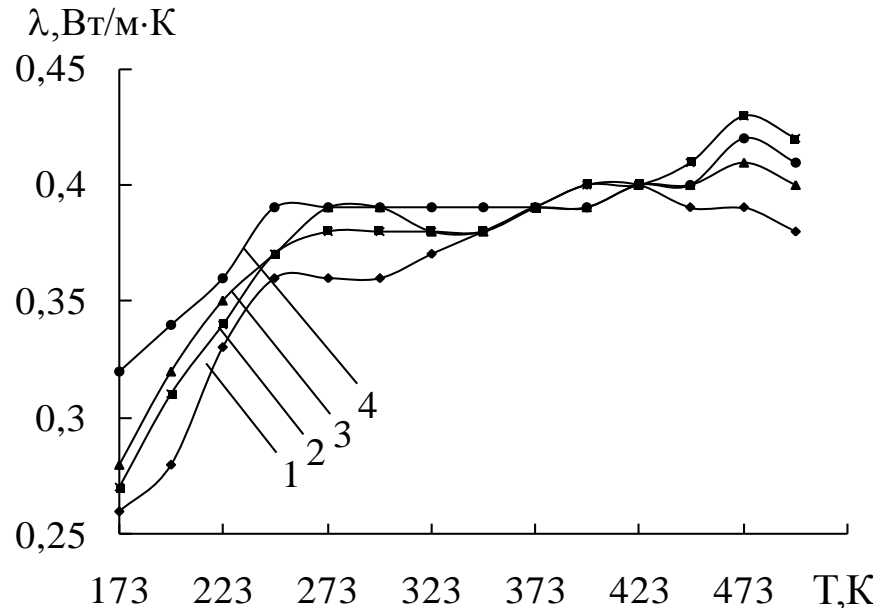


Рисунок 4.13 – Температурная зависимость коэффициента теплопроводности ПА 6 (1) и композитов на его основе, армированных 15 (2), 30 (3) и 45 (4) масс. % аримида-Т

При этом в области перехода композитов из стеклообразного в высокоэластическое состояние (448–498 К) наблюдается слабый максимум теплопроводности. Концентрационная зависимость композитов изменяется неоднозначно: если в области температур 173–323 К теплопроводность с ростом количества волокна ариamid-Т возрастает в среднем на 7 %, при 348–423 К – она мало зависит от содержания Нп и принимает значения 0,38–0,40 Вт/м·К, то в интервале температур 448–498 К максимальные значения  $\lambda$  характерны для композита, содержащего 15 масс. % волокна.

Последнее можно объяснить тем, что теплопроводность гетерогенной системы не подчиняется правилу аддитивности – наличие на пути теплового потока инородных включений (в нашем случае – волокнистого Нп), свойства которых радикально отличаются от свойства непрерывной среды (полимерного связующего), приводит к появлению дополнительного источника тепловой энергии [208].

Коэффициент температуропроводности ( $a$ ) характеризует теплоинерционные свойства тела, т.е. скорость изменения температуры в любой точке тела будет тем больше, чем больше его температуропроводность. Выравнивание температуры

во всех точках тела происходит быстрее, если оно имеет высокий коэффициент температуропроводности [203].

Что касается композитов, то экспериментальные данные, приведенные на рисунке 4.14, характерны для частично кристаллических полимерных материалов [209].

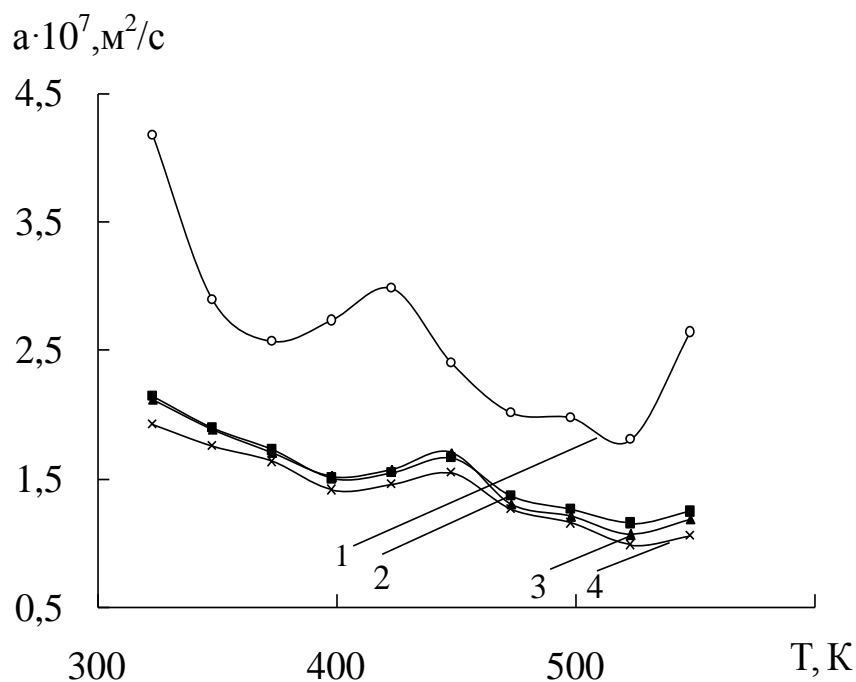


Рисунок 4.14 – Температурная зависимость коэффициента температуропроводности фенолона С-1 (1) и композитов на его основе, содержащих: 5 (2); 15 (3) и 20 (4) масс. % арамида-Т

Повышение температуры способствует в целом снижению температуропроводности и только в районе температуры стеклования наблюдается ее скачкообразный рост. Как и в случае с теплопроводностью, наиболее интенсивно влияет на снижение температуропроводности (на 60%) введение первых 5 масс. % волокна. Последующий рост содержания волокна практически не изменяет этот показатель [190].

Для ПА 6 и композитов на его основе коэффициент температуропроводности с ростом температуры снижается, вплоть до области фазового перехода, рисунок 4.15, после чего снова начинает возрастать. Увеличение содержания волокна арамид-Т в полиамидном связующем до 15, 30 и 45 масс. % обеспечивает увеличение средней температуропроводности в области температур 173–498 К на 11, 37 и 19 %

соответственно. Возрастание коэффициента температуропроводности при введении волокнистого Нп можно объяснить повышением объемного модуля упругости и возрастанием эффективной длины свободного пробега фононов [208].

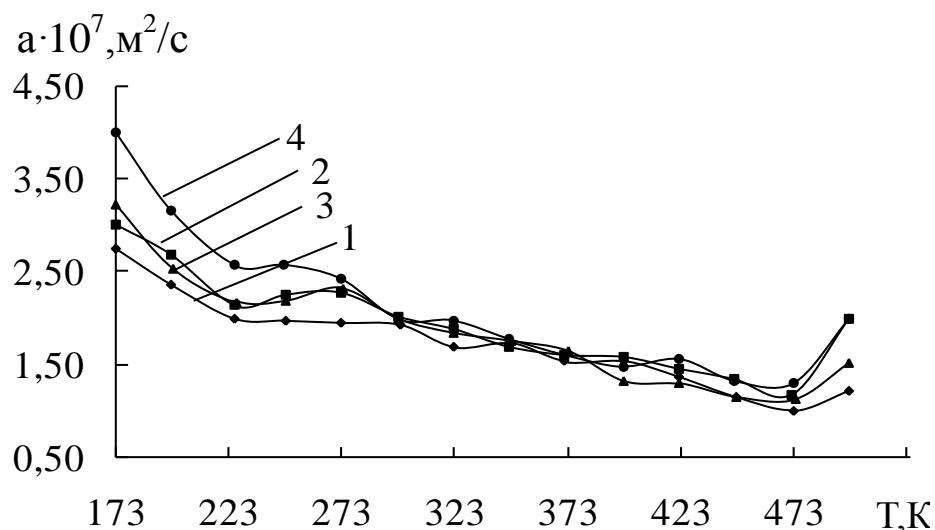


Рисунок 4.15 – Температурная зависимость температуропроводности ПА 6 (1) и композитов на его основе, армированных 15 (2), 30 (3) и 45 (4) масс. % арамида-Т

Тепловое расширение полимеров имеет не только большое практическое, но и научное значение. У полимеров, по сравнению с низкомолекулярными веществами, значения коэффициентов теплового расширения на один – два порядка больше, чем у металлов. Изменение объема полимера связано с физическими и химическими процессами, происходящими в нем: стеклование, кристаллизация, сшивка, размягчение и т.д. В равновесном состоянии твердые тела занимают объем, соответствующий минимуму свободной энергии. При повышении температуры увеличивается амплитуда колебаний атомов, их среднее смещение от положения равновесия. Вследствие этого твердое тело будет изменять свои размеры до тех пор, пока его объем не станет таким, что ему будет соответствовать минимум потенциальной энергии. Эта особенность полимеров приводит зачастую к нежелательным явлениям: в композиционных материалах типа "полимерная матрица - наполнитель": возникают остаточные напряжения, обуславливающие возникновение значительных термоупругих усилий, которые вызывают разрушение композитного материала [210].

Количественной характеристикой теплового расширения полимеров служит коэффициент термического линейного расширения (КТЛР), определяемый при постоянном давлении [202]. Значения КТЛР фенилона С-1, ПА 6 и композитов на их основе, содержащих волокно арамид-Т, рассчитывали по дилатометрическим кривым, изображенным на рисунках 4.16, 4.17.

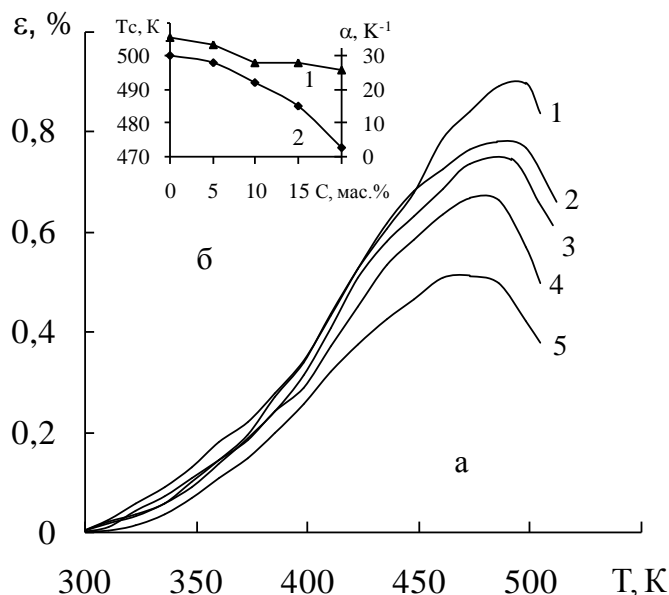


Рисунок 4.16 – Дилатометрические кривые (а) фенилона С-1 (1) и композитов на его основе, содержащих 5 (2), 10 (3), 15 (4), 20 (5) масс. % волокна. Влияние волокна на средний коэффициент термического линейного расширения (1б) в диапазоне температур 298–460 К и температуру стеклования (2б)

Все кривые  $\epsilon = f(\tau)$  исследованных композитов имеют, рисунки 4.16, 4.17 нормальный вид, без каких-либо аномальных отклонений [210]. Что касается абсолютных значений КТЛР композитов, то они изменяются от  $1,175 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  в диапазоне 298–323К до  $4,541 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  в диапазоне 298–448К для композитов на основе фенилона [190], таблица 4.12, рисунок 4.16 и для композитов на основе ПА 6 [200, 211], таблица 4.13, рисунок 4.17, – от  $3,51 \cdot 10^{-6}$  до  $24,29 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  в диапазоне 300–430 К, что дает возможность, манипулируя составом, подобрать композит с требуемым значением данного показателя.

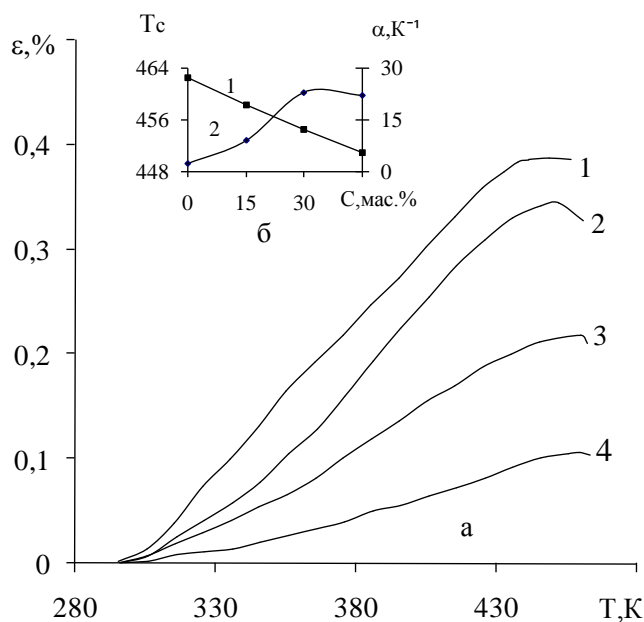


Рисунок 4.17 – Дилатометрические кривые (а) ПА 6 (1) и композитов на его основе, содержащих 15 (2), 30 (3), 45 (4) масс. % волокна.

Влияние волокна на средний коэффициент термического линейного расширения (1б) в диапазоне температур 300–440 К и температуру стеклования (2б)

Таблица 4.12 – Коэффициент термического линейного расширения фенилона и композитов на его основе

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

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

Таблица 4.13 – Коэффициент термического линейного расширения ПА 6 и композитов на его основе

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

Тепловое расширение полимеров чувствительно реагирует на переходы в полимерах, что, прежде всего, дало нам возможность по излому на кривой определить температуру стеклования. Стеклование, определенное dilatометрическим методом, является структурным. Значение  $T_c$ , рисунок 4.16 б, рис. 4.17 б, которое было определено этим методом, как известно [210], в значительно меньшей степени зависит от условий испытаний, чем температура механического стеклования.

Температура стеклования ( $T_c$ ) композитов на основе фенилона С-1 при этом снижается на 2–17 градуса, а для композитов на основе ПА 6 повышается на 4–11 градусов.

Таким образом, проведенные исследования показали, что армирование фенилона С-1 и ПА 6 полиимидным волокном влияет на их теплофизические свойства,

как из-за различных по абсолютной величине характеристик связующего и армирующего компонентов, так и за счет ограничения подвижности макромолекул полиамидов, обусловленной их переходом в граничные слои.

#### 4.4. Исследование физико-механических свойств разработанных композитов

Учитывая то, что одной из основных отраслей использования разработанных композитов, является машиностроение – особое внимание при изучении физико-механических свойств было уделено прочности при сжатии и твердости. А для оценки механических свойств композитов за счет структурных и морфологических изменений эффективно определение микротвердости [212], которая является интегрированным показателем микромеханических свойств материалов

Как показали результаты исследований, рисунки 4.18, 4.19, максимальное увеличение указанных показателей достигается при введении волокнистого наполнителя в количестве 15 масс. %.

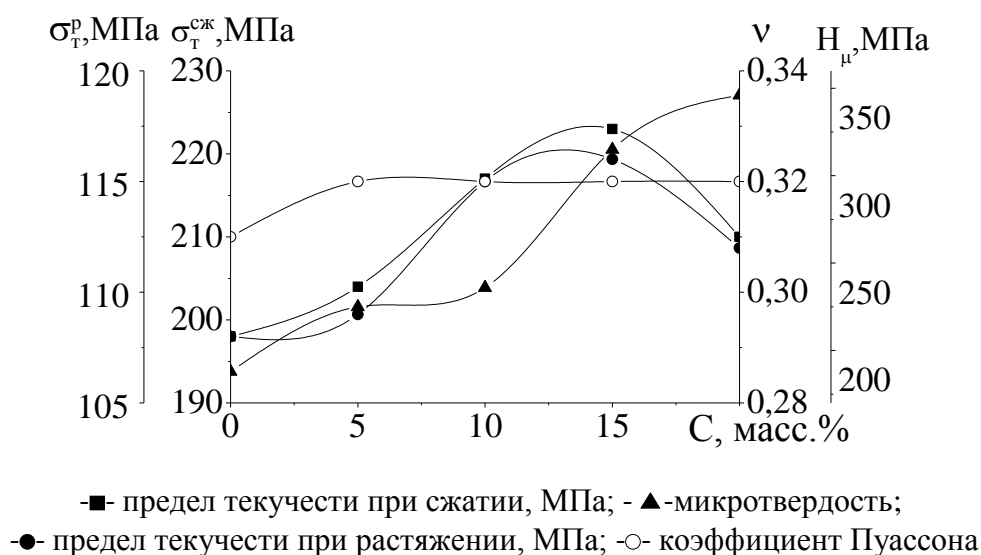


Рисунок 4.18 – Влияние содержания (5–20 масс. %) волокна на физико-механические свойства композитов на основе фенилона С-1

Так, в частности, для композита, армированного 15 масс. % волокна ари-мид-Т, предел текучести при сжатии и твердость по Роквеллу выше, по сравнению со связующим на 6 и 38 % соответственно [213, 214]. Микротвердость армированных композитов, содержащих 5–20 масс. % волокна, возрастает от 225 до 346 МПа, что превышает данный показатель для полиамидной матрицы в 1,5 раза, рисунок 4.18. Рост значений микротвердости еще раз указывает на упорядочение полиамидных связующих под влиянием полиимидного волокна в процессе переработки.

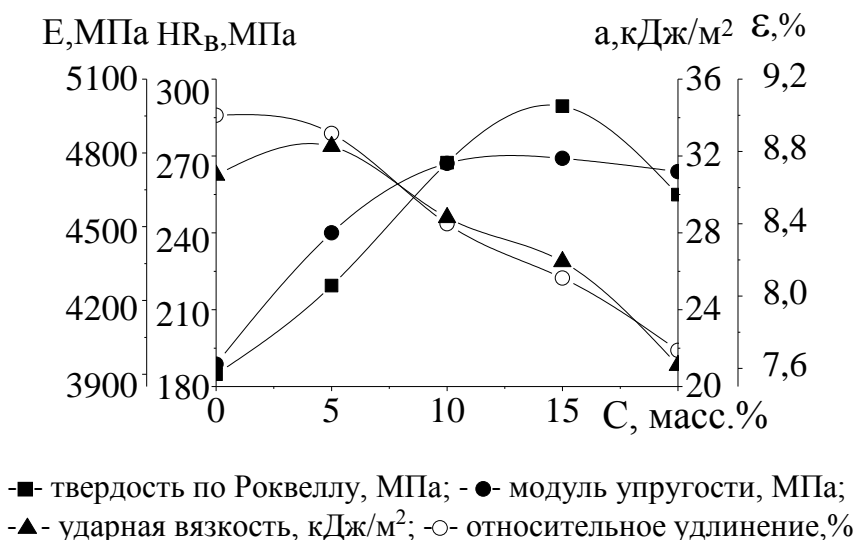


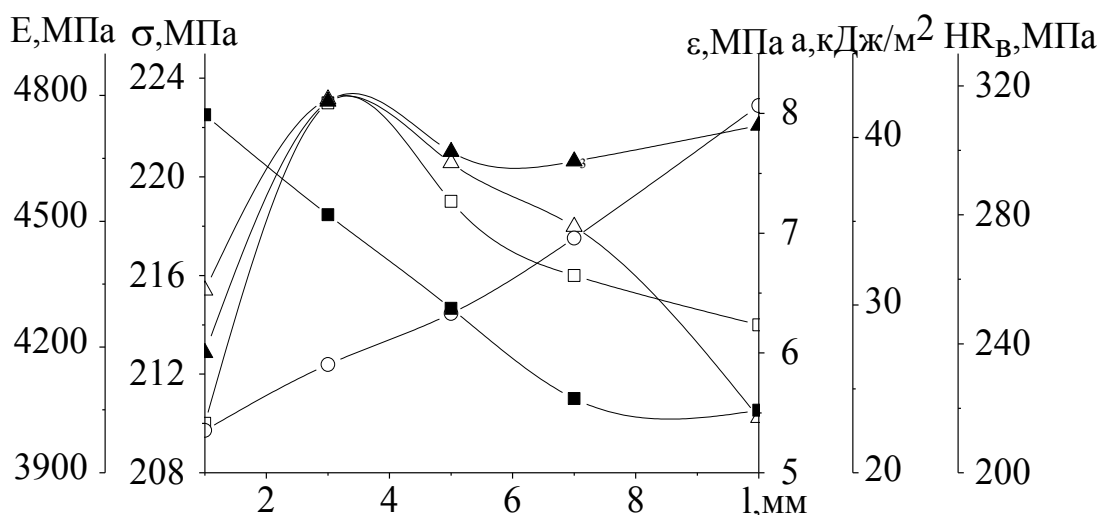
Рисунок 4.19 – Влияние содержания (5–20 масс. %) волокна на физико-механические свойства композитов на основе фенилона С-1

Термостойкие полиамиды (фенилоны), в отличие от алифатических полиамидов (ПА 6, ПА 12, ПА 6,6) имеют низкую ударную вязкость, таблицы 2,1, 2.2.

Добавление волокнистого наполнителя в полимерную матрицу незначительно приводит к увеличению ударной прочности (30,5–21 кДж/м<sup>2</sup>), сопоставимой с указанным показателем исходного полимера, рисунок 4.19.

Учитывая то, что на свойства армированных пластиков существенное влияние оказывает длина волокна, была изучена зависимость физико-механических свойств композитов на основе фенилона С-1 от длины волокна ари-мид-Т при его оптимальном содержании, рисунок 4.20.





■- твердость по Роквеллу, МПа; -△- модуль упругости, МПа; -▲- относительное удлинение; %; -○- ударная вязкость, кДж/м<sup>2</sup>; - □- предел текучести при сжатии, МПа;

Рисунок 4.20 – Влияние длины волокна на предел текучести при сжатии, модуль упругости, относительное удлинение, ударную вязкость, твердость по Роквеллу композитов на основе фенилона С-1, содержащего 15 масс. % арамида-Т

Результаты испытаний показали, что оптимальная длина волокна находится в пределах 3–5 мм [213]. При такой длине волокна предел текучести при сжатии находится в пределах (от 212 до 210 МПа), ударная вязкость (от 22 до 27 кДж/м<sup>2</sup>), твердость по Роквеллу (от 290 до 250 МПа).

Существенное повышение прочностных показателей композитов [216], наблюдается и при армировании алифатического ПА 6 волокном арамид-Т, рисунок, 4.21. В этом случае значительно повышается не только прочность при сжатии (на 50 МПа), но и модуль упругости (на 15,3–36 %), что можно объяснить образованием армирующего каркаса из волокон. Микротвердость армированных композитов, содержащих 15–45 масс. % волокна возрастает в 1,2 раза по сравнению с полиамидной матрицей.

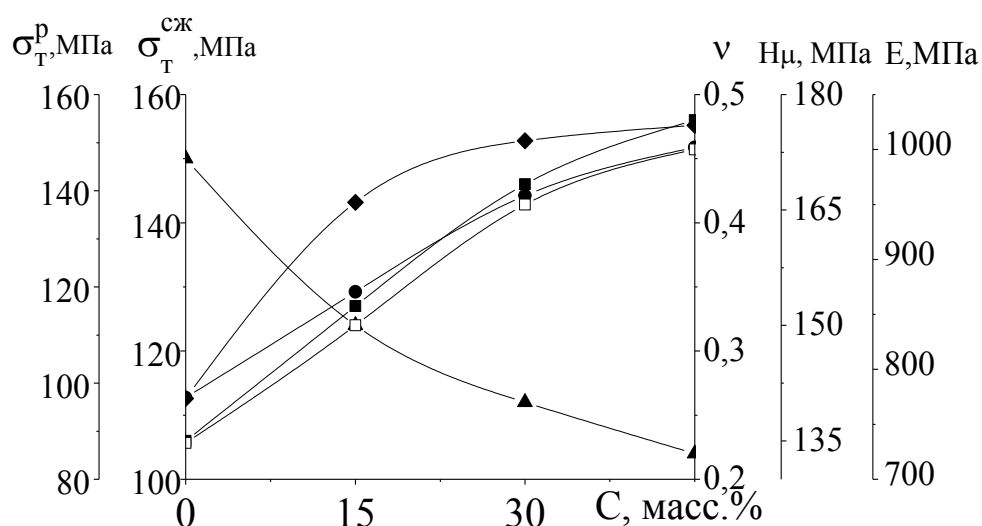


Рисунок 4.21 – Влияние содержания (15–45 масс. %) волокна на физико-механические свойства композитов на основе ПА 6

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

Анализируя кривую  $\sigma - \epsilon$ , полученную при сжатии образцов полиамида 6, рисунок 4.22, можно сделать вывод, что это материал с низкими значениями показателей прочности и модуля упругости и довольно высокой пластичностью.

Кривые 2, 3 ОП, содержащие 15 и 30 масс. % волокна характеризуются упругим гомогенно-пластическим поведением: тип II [217].

Здесь, помимо прямолинейного участка, соответствующего упругой деформации образцов, существует параболический участок кривой, описывающий гомогенную пластическую деформацию. Необратимое изменение формы – пластическая деформация – представляет собой необратимое перемещение дислокаций, наблюдаемое в кристаллических полимерах. Тот факт, что кривая в своей параболической части поднимается до значения некоторого максимального напряжения, означает возрастающее сопротивление со стороны материала наращиванию пластической деформации. Это явление известно, как деформационное упрочнение.

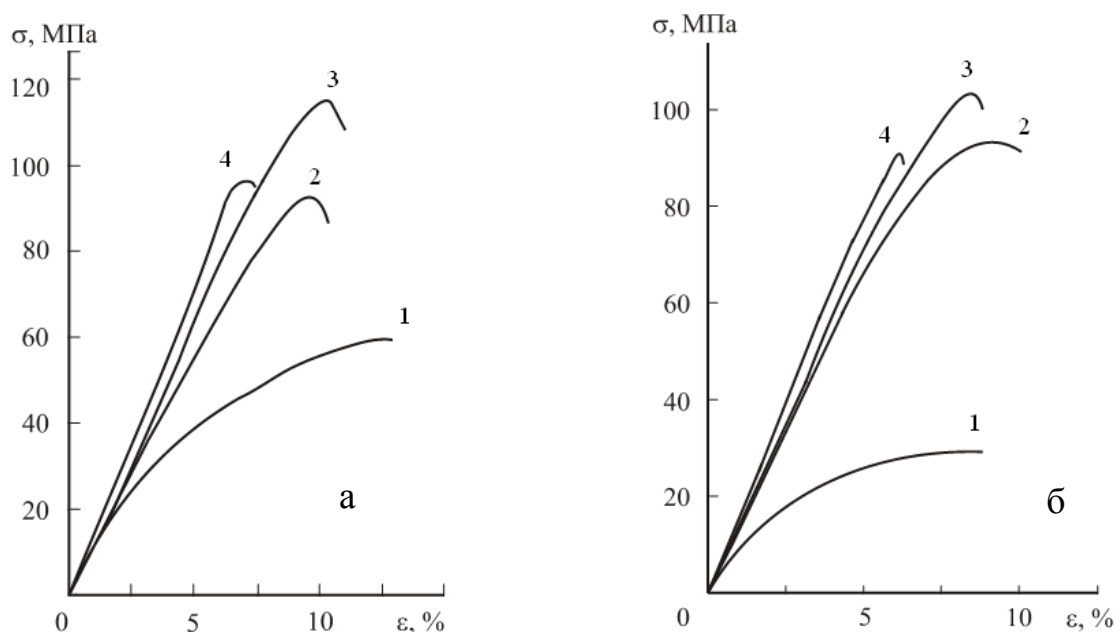


Рисунок 4.22 – Кривые  $\sigma - \varepsilon$ , полученные при сжатии образцов ПА 6 (1) и композитов на его основе, содержащих 15 (2), 30 (3) и 45 (4) масс. % аримида-Т высотой 10 мм (а) 15 мм (б)

Дальнейшее увеличение содержания аримида-Т до 45 масс. % приводит к исчезновению на кривой 4 участка, характерного для пластической компоненты, остается одна упругая, когда напряжение и деформация пропорциональны друг другу, то есть сжатие данного образца описывается кривой I типа [217].

В целом, исходя из данных, приведенных на рисунке 4.22, можно сделать вывод, что армирование благоприятно сказывается на прочностных свойствах.

Так во всем исследованном диапазоне армирование приводит к возрастанию модуля упругости композитов. Что касается зависимости  $\varepsilon = f(\sigma)$  композитов, то она имеет максимум при содержании волокна 15 масс. %, при дальнейшем увеличении массовой доли наполнителя монотонно снижается. Для предела прочности наблюдается экстремальная зависимость от содержания волокна, характеризующаяся наличием концентрационного оптимума при 30 масс. %, который можно рассматривать как предел насыщения макромолекулами адсорбционных центров на поверхности наполнителя.

В композите с 15 масс. % снижение прочности обусловлено недостаточным содержанием волокон, в основном воспринимающих нагрузку при приложении

напряжения. С увеличением содержания наполнителя до 45 масс. % волокна наблюдается повышенная разрыхленность композита на границе раздела связующее – волокно [218], приводящее к недостаточной прочности связи волокон и, как следствие, к нарушению условий, обеспечивающих совместную работу обоих компонентов, а также к увеличению концентрации напряжений в местах расположения пор и неплотностей, вследствие чего облегчается возникновение трещин [197].

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

Особенности механического разрушения полимерных материалов детально рассмотрел в своей книге [219] А.А. Аскадский. Так по Журкову, процесс разрушения не является чисто механическим явлением, а представляет собой процесс постепенного разрыва химических связей в основной цепи полимера, который по своей природе является термическим процессом. Элементарные акты термической деструкции, которые представляют собой разрывы химических связей вследствие тепловых флуктуаций, приводят к постепенному накоплению разорванных фрагментов макромолекул, что, в конце концов, и приводит к разрушению полимерного тела. Концепция Журкова не является единственной, так Гуль считает, что в полимерном теле нагрузку в первую очередь воспринимают межмолекулярные связи и по мере разрушения их, начинают разрушаться и химические связи.

В работе были изучены особенности разрушения композитов на основе ПА 6.

Разрушение образцов композитов существенно отличается от характера разрушения исходного полимера. Как видно из рисунка 4.23 ПА 6 разрушается упруго, в то время как композиты разрушаются в результате образования магистральных трещин, что является дополнительным доказательством образования межмолекулярных и химических связей между волокном и полиамидом.

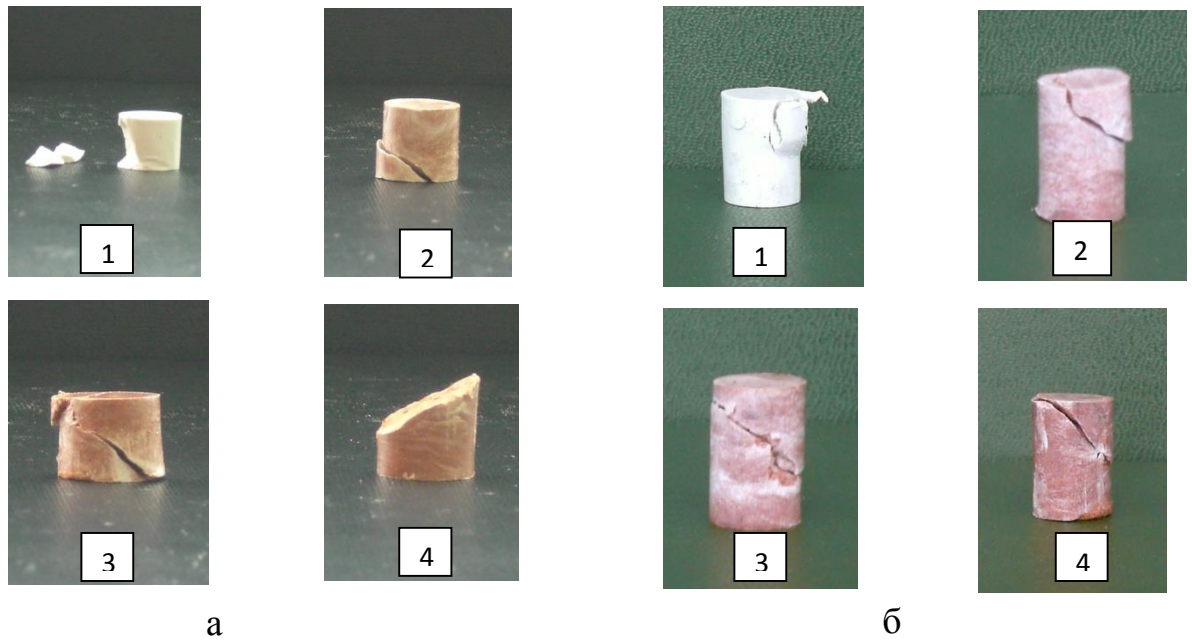


Рисунок 4.23 – Характер разрушения образцов полиамида 6 (1) и композитов на его основе, содержащих 15 (2), 30 (3) и 45 (4) масс. % аримида-Т высотой 10 мм (а) 15 мм (б)

В нашем случае при содержании волокна 30 масс. % наклонные трещины направлены к оси образца под углом примерно  $45^\circ$ , т.е. параллельно площадкам, в которых действуют наибольшие касательные напряжения  $\sigma_{\max} = \sigma/2$  [220]. Отсюда можно сделать вывод, что такие образцы будут наилучшим образом сопротивляться сдвигу. Дальнейшее увеличение содержания волокна до 45 масс. % увеличивает угол наклона, ухудшая сопротивление сдвигу.

Для изучения влияния масштабного фактора на прочностные свойства, испытывали образцы высотой 10 и 15 мм одинакового диаметра. Оказалось, что относительная деформация образцов, рисунок 4.24, с увеличением содержания волокна, снижается, причем, более высокие образцы композитов деформируются в меньшей степени (на 13–26 %) в силу своей большей (12–16 %) жесткости, что касается прочности, то она выше на 3–14 % в более низких образцах.

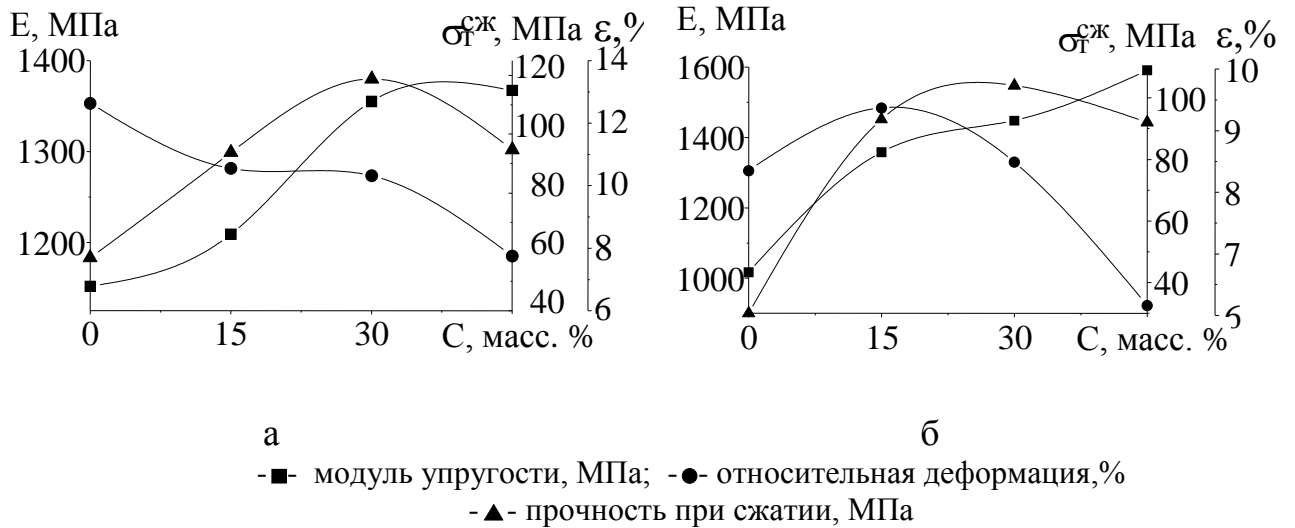


Рисунок 4.24 – Влияние процентного содержания арамида-Т на значения модуля упругости (1), прочности при сжатии (2) и относительную деформацию (3) композитов на основе ПА 6 высотой 10 (а) и 15 мм (б)

#### 4.5. Исследование трибологических свойств разработанных композитов

Исследованиями трибологических свойств материалов показано, что армирование фенилона С-1 волокном арамид-Т повышает его триботехнические характеристики, (рис. 4.25). В идентичных условиях композиты, армированные арамидом-Т, имеют износостойкость в 2,1–17,2 раза выше, чем исходный полимер – фенилон С-1, а коэффициент трения для композитов снижается в 1,4–1,9 раз [221], что объясняется более высокой твердостью композита.

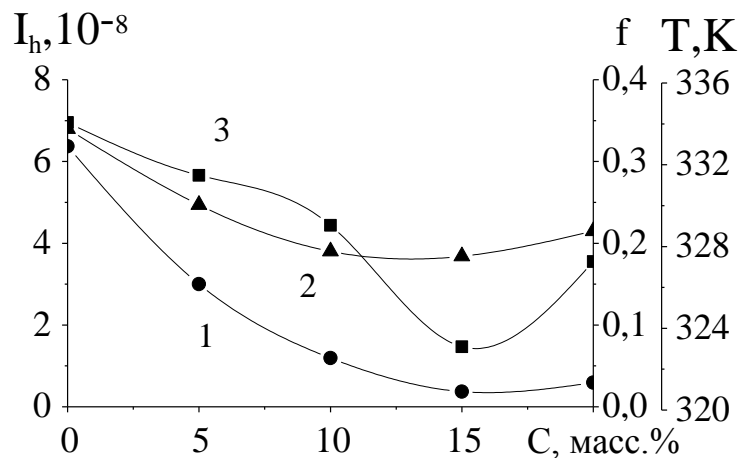


Рисунок 4.25 – Влияние содержания арамида-Т на интенсивность линейного износа (1); коэффициент трения (2) и температуру в зоне контакта (3) композитов на основе фенилона С-1 при  $PV = 0,9$  МПа м/с

В целом, установлено, что оптимальным комплексом трибологических свойств (минимальным коэффициентом трения и износом) обладает композит, армированный 15 масс. % волокна арамид-Т [215].

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

Как видно из данных, приведенных на рисунке 4.26, кривые 1, 2, рост удельной нагрузки в исследуемом диапазоне незначительно увеличивает массовый износ композитов (в пределах 0,2 –0,45 мг). Коэффициент трения при этом снижается более чем в 1,5 раза, что можно объяснить увеличением площади фактического контакта.

Интересно отметить, что износ и коэффициент трения в зависимости от скорости скольжения, рисунок 4.26, кривые 3, 4) изменяются аналогично изменению этих величин при увеличении удельной нагрузки.

Установлено, что 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, что способствует эффективному удалению частиц износа из зоны трения. Температура контакта в зоне трения достигает максимального значения при  $P=1$  МПа, в дальнейшем несколько снижается, рисунок 4.26, кривая 5). Следует отметить, что в случае изменения скорости скольжения температура в зоне контакта при одних и так же значениях фактора работоспособности  $PV$  (произведение скорости скольжения на удельную нагрузку) имеет меньшее значение, чем в случае изменения нагрузки, рисунок 4.26. Это явление можно объяснить тем, что при изменении удельной нагрузки увеличиваются работа сил трения и время фрикционной связи “полимер – металл”[213].

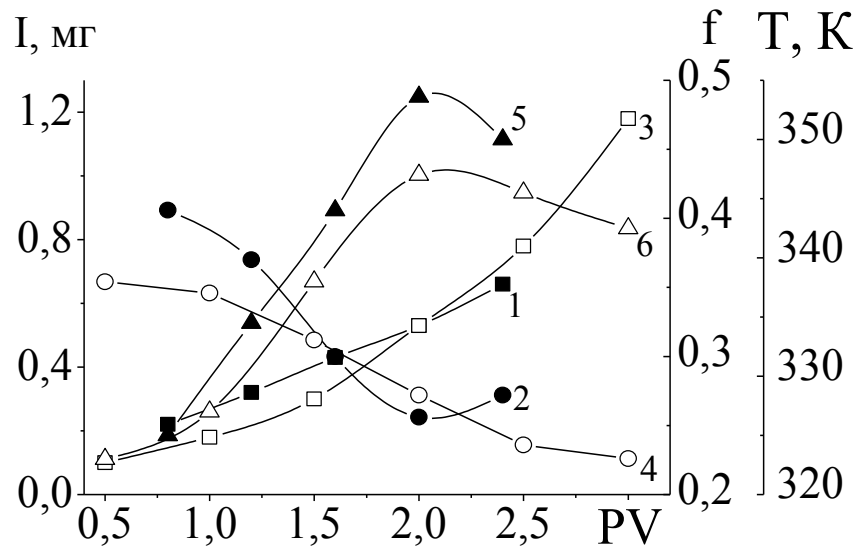


Рисунок 4.26 – Влияние фактора  $PV$  на износ (1,3) и коэффициент трения (2,4) и температуру в зоне контакта композита (5,6), содержащего 15 масс. % арамида-Т, при удельной нагрузке 1 МПа (3,4,6) и скорости скольжения 2 м/с (1, 2,5)

Относительно характера трения можно отметить следующее: в процессе изнашивания образуются мелкодисперсные продукты износа, заполняющие микровадины на поверхности контртела, при этом трение реализуется уже не по стали, а по продуктам износа. Это свидетельствует о псевдоупругом механизме истирания, который обеспечивает наиболее длительный срок службы сопряжений и минимальный рост зазоров сочленения [224]. Последнее объясняется тем, что в случае изменения удельной нагрузки увеличиваются работа сил трения и время фрикционной связи “полимер – металл”.

Что касается трибологических исследований композитов на основе ПА 6, то следует отметить, что с увеличением содержания волокна арамида-Т в алифатическом ПА 6, износостойкость композитов резко возрастает, рисунок 4.27, кривая 1. Так, если для исходного связующего интенсивность линейного износа принимает значение  $81,8 \cdot 10^{-8}$ , то для композитов данный показатель с ростом количества волокнистого наполнителя от 15 до 45 масс. % изменяется от 1,5 до  $0,42 \cdot 10^{-8}$ . Наблюдается также снижение коэффициента трения: так, например, для композита, со-



держающего 45 масс. % арамида-Т, коэффициент трения в 1,5 раза ниже, по сравнению с ПА 6 рисунок 4.27, кривая 2; температура, развиваемая в зоне контакта «полимерный образец – контртело» также уменьшается, рисунок 4.27, кривая 3.

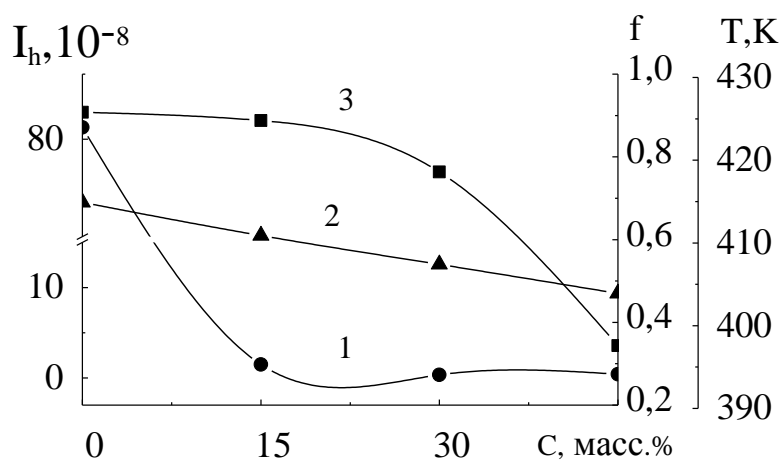


Рисунок 4.27 – Влияние содержания волокна арамид-Т на интенсивность линейного износа (1); коэффициент трения (2) и температуру в зоне контакта (3) композитов на основе ПА 6 при  $pV = 0,4$  МПа·м/с

В целом, по результатам проведенных исследований можно заключить, что наиболее оптимальным комплексом трибологических свойств обладает композит, содержащий 30 масс. % волокна арамид-Т [218, 219].

Что касается характера изнашивания [213], то он изменяется от адгезионного для базового полимера (в процессе трения происходит интенсивное намазывание полимера на поверхность контртела) до усталостного для композитов (поверхность образца стекловидная, а образующиеся мельчайшие порошкообразные продукты износа, при эксплуатации удаляются из зоны трения).

Результаты исследований [218, 219] относительной абразивной износостойкости ( $K_{и}$ ) композитов на основе ПА 6 показали, таблица 4.14, что армирование приводит к увеличению данного показателя от 0,24 до 0,69. Для композитов, содержащих 30 масс. % волокна относительная абразивная износостойкость возрастает в 2,9 раз по сравнению с ПА 6.

Анализируя результаты исследований трибологических свойств в режиме трения без смазки композитов на основе фенилона С-1, ПА 6, следует отметить, что

наилучший эффект наблюдается при содержании волокна 15 и 30 масс. % соответственно.

Таблица 4.14 – Влияние содержания волокна арамида-Т на относительную абразивную износостойкость ( $K_{и}$ ) композитов на основе ПА 6

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

Учитывая то, что разработанные композиты планируется использовать в узлах трения металлургического оборудования, где серийно применяются детали, изготовленные из бронзы и баббита, работающие при смазке маслом и водой, исследовали износостойкость созданных материалов в аналогичных условиях, то есть при трении со смазкой маслом и водой.

Опытные зависимости износа от процентного содержания волокна и давления показали, что наименьшим износом при смазке водой, рисунок 4.28а и маслом, рисунок 4.28б обладает композит, содержащий 15 масс. % арамида-Т.

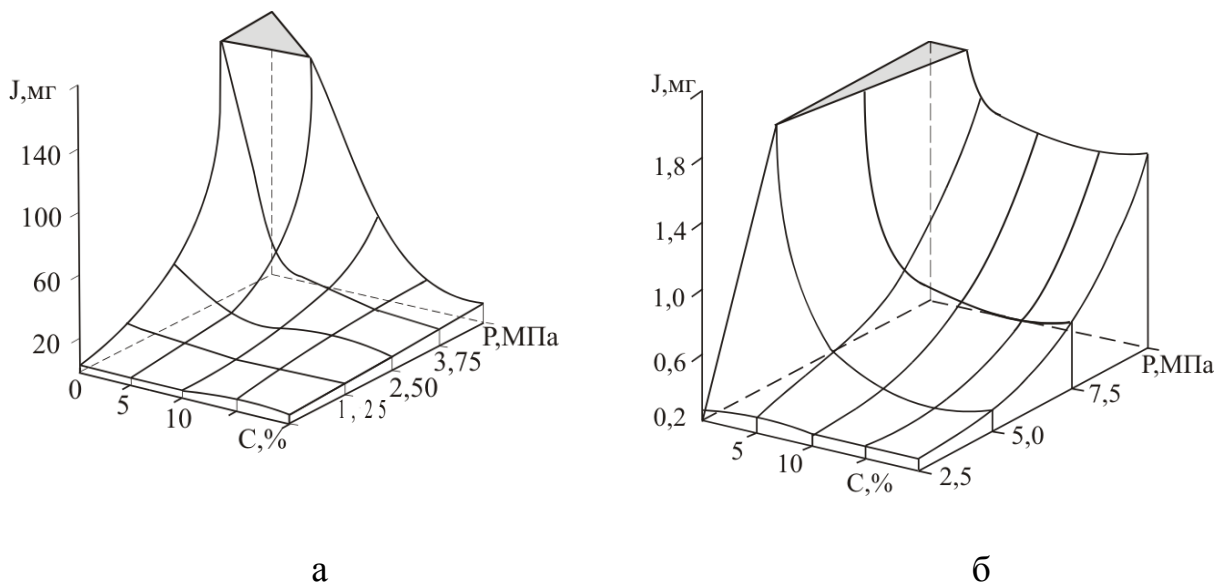


Рисунок 4. 28 – Износ при смазке водой (а) и маслом (б) фенилона С-1 (1) и композитов на его основе, содержащих 5 (2); 10(3); 15(4) и 20 (5) масс. % арамида-Т

Как видно из рисунка 4.28б износостойкость фенилона С-1 и композитов на его основе значительно выше при смазке маслом.

Для выяснения причин различного поведения композитов было исследовано влияние масла и воды при различных температурах на молекулярный вес фенилона. Для этого порошкообразный фенилон выдерживали в воде и в масле при температурах 313К и 353К. Далее полимер высушивали и растворяли в концентрированной серной кислоте с последующим определением вискозиметрическим методом удельной вязкости раствора, по изменению которой можно было судить о влиянии исследуемых факторов на деструкцию полимера, рисунок 4.29.

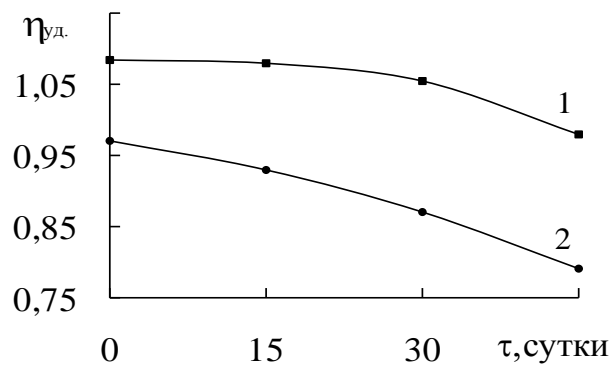


Рисунок 4.29 – Кинетика изменения удельной вязкости фенилона С-1 при T=313 К (1) и 353 К (2)

Повышение температуры воды от 313К до 353 К приводит к снижению удельной вязкости на 12,5 %. При этом интенсивность снижения удельной вязкости в зависимости от длительности контакта полимера с водой при температуре 353 К в 1,5 раза выше, чем при температуре 313 К. При выдержке полимера в масле изменений удельной вязкости не обнаружено. Отсюда можно сделать вывод, что увеличение износа армированных пластиков, в случае смазки водой, объясняется деструкцией полимерного связующего в результате воздействия воды и температуры, развивающейся при трении в зоне контакта полимер – металл.

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

Одной из важнейших причин электрических характеристик полимеров является удельное объемное сопротивление ( $\rho_v$ ). Величина  $\rho_v$  зависит от наличия в полимере проводящих примесей например, воды. Очевидно экстремальный характер концентрационной зависимости  $\rho_v$ , наблюдаемый в нашем случае, как раз и объясняется тем, что введение в фенилон армирующего волокна ариמיד-Т с одной стороны, снижает его влагопоглощение, рисунок 4.30 и как следствие, повышает  $\rho_v$ , рисунок 4.31 композита, а с другой – разрыхляет структуру полимера.

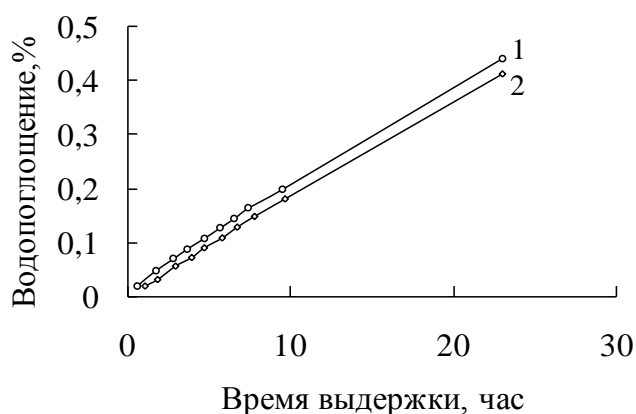


Рисунок 4.30 – Кинетика влагопоглощения фенилона С-1(1) и композита, содержащего 15 масс. % аримида-Т

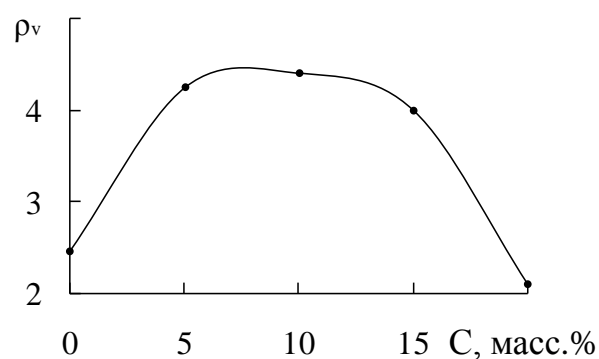


Рисунок 4.31 – Изменение удельного объемного сопротивления от массового содержания аримида-Т

Причем до содержания в композите волокна 15 масс. % превалирует снижение влагопоглощения, а при наличии более 15 масс.% идет разрыхление структуры на границе раздела полимер – волокно и доступ воды в поры увеличивается и  $\rho_v$  снижается.

Увеличение износа композитов в случае смазки водой объясняется деструкцией полимерного связующего в результате воздействия воды и температуры, развивающейся при трении в зоне контакта “полимер – металл” [213].

Результаты сравнительных испытаний показали, таблицы 4.15, 4.16, что разработанные композиты не уступают по износостойкости бронзе ОЦС-5-5-5 при смазке водой, значительно превосходя ее при смазке маслом. При этом износ контртела при работе с армированными вкладышами примерно в 4 раза меньше, чем с бронзовыми [213, 232].

Таблица 4.15 – Износ материалов в условиях смазки водой

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

Таблица 4.16 – Влияние удельной нагрузки на износ материалов при смазке маслом И-50

Материал	Износ (мкм/км) при удельной нагрузке, 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

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

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

#### 4.6. Сравнение разработанных композитов с аналогами

Проведенное сравнение с аналогами [226–228] показало, что интенсивность линейного износа и коэффициент трения композитов, зависит как от прочностных характеристик химических волокон, так и от их химического сродства к полимерной матрице.

Для сравнения были выбраны композиционные материалы на основе фенилона С-1 и ПА 6, наполненные волокнами марок лола, сульфон-Т, оксалон, фенилон.

Сравнительная характеристика свойств разработанных композитов на основе ПА 6 и фенилона С-1 с аналогами, содержащими различные термостойкие волокна представлена в таблицах 4.17 и 4.18.

Таблица 4.17 – Сравнительная характеристика свойств известных полимерных композитов на основе ПА 6, содержащих термостойкие волокна

Характеристики	Композиты на основе ПА 6, армированные волокнами			
	Аримид-Т	Лола	Оксалон	Сульфон-Т
Интенсивность износа, $10^{-8}$	0,42	1,10	1,61	1,25
Коэффициент трения	0,54	0,60	0,68	0,47
Прочность при сжатии, МПа	146	нет данных	168	нет данных

Таблица 4.18 – Сравнительная характеристика свойств известных полимерных композитов на основе фенилона С-1, содержащих термостойкие волокна

Характеристики	Композиты на основе фенилона С-1, армированные волокнами			
	Аримид-Т	Лола	Фенилон	Сульфон-Т
Интенсивность износа, $10^{-8}$	0,37	0,59	1,79	6,7
Коэффициент трения	0,18	0,31	0,21	0,32
Прочность при сжатии, МПа	223	259	299	222

Таким образом: обоснован выбор составов полимерных композиций. Доказано влияние волокнистого наполнителя на процесс структурообразования поли-

мерной матрицы разработанных композиций. Подтверждено улучшение термических, теплофизических, физико-механических, трибологических свойств разработанных композитов в сравнении с полимерными матрицами. Доказана возможность получения полимерных композитов конструкционного назначения с комплексом свойств на уровне аналогов и их перспективность применения.

#### 4.7. Технологическая схема получения изделий из разработанных составов

Технологический процесс получения полимерных композитов на основе полиамидов включает в себя следующие стадии:

1. Взвешивание компонентов
2. Смешение компонентов
3. Таблетирование образцов
4. Сушка образцов
5. Прессование образцов

Для производства полимерных композитов на основе полиамидов была разработана технологическая схема процесса (Приложения А, Б).

Полиамид (ПА 6 или фенилон С-1) из бункера 2 для хранения подается с помощью дозирующего устройства 3 на весы 4. Контроль влажности в бункере осуществляют встроенным влагомером 1.

Наполнитель (волокно марки аримид-Т) из бобины подается на аппарат для резки волокна 5, где с помощью регулирующего устройства, контролируется длина волокна 3 мм. Далее, нарезанное волокно поступает в бункер для хранения 6. Затем из бункера для хранения с помощью дозирующего устройства 7 волокно подается на весы 8.

Взвешенные компоненты поступают в электромагнитный аппарат 9 для смешивания компонентов композиции. Кроме компонентов полимерной композиции в аппарат добавляют ферромагнитные частицы с параметром  $l/d=4-5$ . Время смешивания составляет 10–15 секунд. Величина электромагнитной индукции находилась в пределах 0,10–0,12 Тл и контролировалась индукционной катушкой, подключенной к теслометру, температура в аппарате варьировалась в интервале 293–298 К. После смешения продукты износа ферромагнитных частиц удалялись магнитной сепарацией.

Приготовленная смесь компонентов композиции подается на аппарат для таблетирования 12. Таблетки на основе фенилона С-1 получали под давлением 45



МПа, а на основе ПА 6 под давлением 40 МПа. Далее полученные таблетки подаются в сушильную камеру 13. Время выдержки образцов в сушильной камере составляет 2–3 ч (до постоянной влажности 0,1 %) Температура в сушильной камере 383–398 К.

Высушенные таблетки подаются в пресс-аппарат 14. После загрузки загрузки в пресс-форму ее начинают смыкать до соприкосновения верхнего пуансона с таблеткой. Потом материал нагревают до определенной температуры, выдерживают без давления некоторое время, после чего давление увеличивают и при заданной температуре и давлении материал выдерживают. Далее изделие охлаждают под давлением и выталкивают из пресс-формы.

#### **Технология прессования композитов на основе фенилона С-1:**

1. загрузка таблеток в нагретую пресс-форму до  $528\text{K}\pm 3$ ;
2. выдержка без давления:  $\tau$  -10 мин,  $T = 598\pm 3$  К;
3. выдержка под давлением:  $P = 55$  МПа;  $\tau = 5$  мин;  $T = 598\pm 3$  К;
4. охлаждение под давлением до  $543\pm 5$  К;
5. выталкивание из пресс-формы.

#### **Технология прессования композитов на основе полиамида 6:**

1. загрузка таблеток в нагретую пресс-форму до  $453\pm 3$  К;
2. выдержка без давления:  $\tau$  -35 с,  $T = 501\pm 3$  К;
3. выдержка под давлением:  $P = 45$  МПа;  $\tau = 10$  с;  $T = 501\pm 3$  К;
4. охлаждение под давлением до  $413\pm 3$  К;
5. выталкивание из пресс-формы.

Готовая продукция подается на склад для хранения.

Следующим этапом работы был поиск применения новых полимерных композитов в различных отраслях промышленности.

## ГЛАВА 5. ПРИМЕНЕНИЕ РАЗРАБОТАННЫХ КОМПОЗИТОВ

На сегодняшний день с трением связана одна из самых острых проблем современности – износ машин и механизмов. Расходы на восстановление машин в результате износа огромны, причем ежегодно они увеличиваются. Продление срока службы машин и оборудования даже в небольшой степени равноценно вводу значительных новых производственных мощностей [229].

Повышенный износ деталей в соединениях в одних случаях нарушает герметичность рабочего пространства машины (например, в поршневых машинах), в других – нарушает нормальный режим смазки, в – третьих – приводит к потере кинетической точности механизма. В результате изнашивания понижается мощность двигателей, увеличивается расход горюче–смазочных материалов, падает производительность механизмов, возникает возможность утечки ядовитых и взрывоопасных продуктов, понижаются тяговые качества транспортных машин, ухудшается управление автомобилями (понижается безопасность движения), уменьшается производительность [229].

Целью работы было исследование возможности применения разработанных композитов для использования в подвижных соединениях машин, оборудования и транспорта.

### 5.1. Сельскохозяйственное машиностроение

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

Расходы на ремонт и техническое обслуживание машинотракторного парка АПК [230] составляют 19 % от его балансовой стоимости.

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

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

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

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

**Глазок шнека жатки.** Узел трения пальчикового механизма включает полимерный глазок, рисунок 5.1, который направляет движение пальца, зафиксированного в гнездах шнека жатки с помощью накладок.

В этой конструкции сложное, взаимное перемещение пальца, направляющего полимерный элемент, заменено двумя простыми: поступательным движением пальца в отверстие глазка и вращательным – глазка между накладками. Глазок считается проблемным узлом в указанной конструкции, такие традиционные материалы как ПА 6, порошковые сплавы на железной основе не выдерживали длительной эксплуатации.

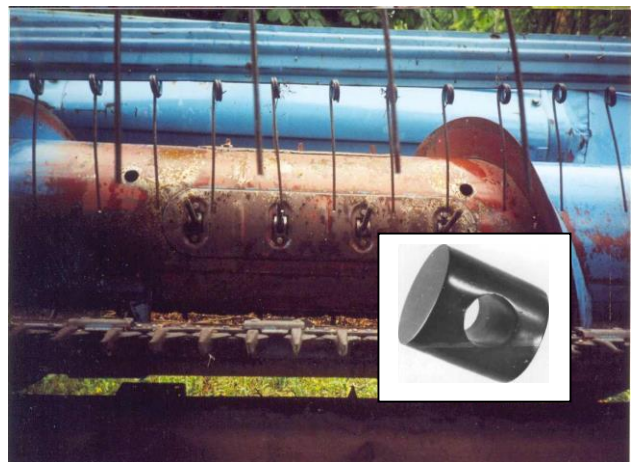


Рисунок 5.1 – Общий вид экспериментальных глазков шнека жатки

Например, срок службы глазка из ПА 6 составляет четвертую часть планированного ресурса КЗУ [231]. Поэтому было принято решение внедрить в конструкцию пальчикового механизма КЗУ «Дон-1500Б» глазок, изготовленный из композита на основе полиамида 6, армированного волокном ариимид-Т (30 масс. %).

На первом этапе проводились стендовые испытания глазков: серийных, изготовленных из ПА 6 и экспериментальных – из композитов. Программа испытаний предусматривала проведение предварительного, через каждые 120 часов микрометража всех глазков, которые испытывались и заключительного, через 600 часов работы, рисунок 5.2.

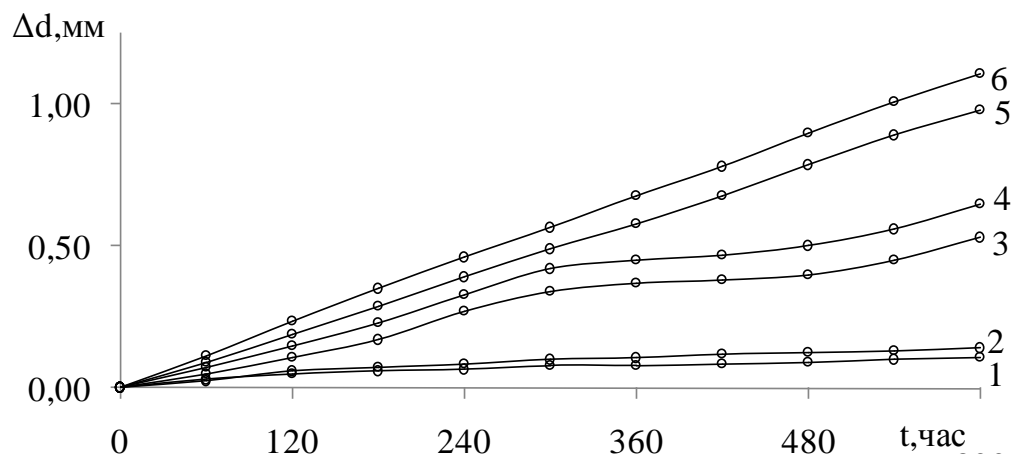


Рисунок 5.2 – Динамика изменения износа пальца из ПА 6 (2) и композита, содержащего 30 масс. % (1), глазка из ПА 6 (5) и композита, содержащего 30 масс. % (3), суммарного для пар палец – глазок из ПА 6 (6) и композита (4).

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

Следующим этапом исследований были полевые испытания, которые проводились в фермерском хозяйстве «Костенко» Павлоградского района Днепропетровской области. Глазки были установлены на комбайне «Дон 1500Б», инв. № 41471, и проходили испытания по сбору ранних зерновых культур с 15 июня 2007 по 30 октября 2009 года (акт испытаний, приложение В). Экспериментальные детали эксплуатировались при температуре окружающей среды в пределах от +15 до +39 °С и относительной влажности воздуха 15–85%.

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

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

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

**Подшипник клавишного солоотряса КЗУ**, рисунок 5.3 – это один из проблемных узлов комбайна уже много лет.

На сегодняшний день, существует, в основном, два конструкторских решения: разборный подшипник скольжения и неразборная конструкция на основе шарикоподшипника. Первому отдают предпочтение большинство зарубежных производителей, так как трудоемкость их замены невысокая. Недостатком этой конструкции является небольшая долговечность.

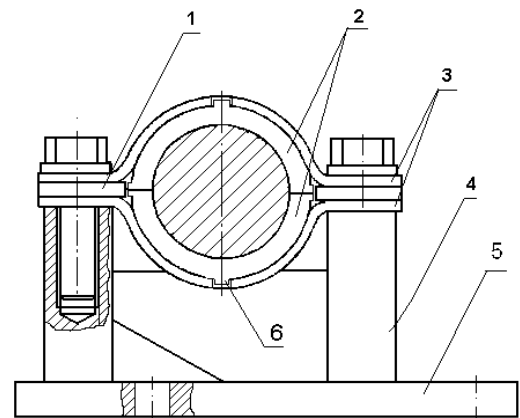


Рисунок 5.3. – Узел трения клавишного солоотряса: 1 – металлическая прокладка; 2 – полуподшипники из композитов; 3 – металлические каркасы; 4 – металлический корпус; 5 – основа (плита); 6 – шпоночный выступ

Эта проблема становится еще более актуальной, если сезонная наработка на комбайне составляет до 1000 га. В таких условиях эксплуатации подшипники скольжения нуждаются в замене каждый сезон. Цена одного такого подшипника для комбайна «Доминатор 108» находится в пределах 22–25 долларов США. На

таком комбайне установлено 10 опор. Опорами на основе подшипников качения оснащены комбайны российского и украинского производства, их срок службы представляет от 3 до 5 сезонов. Однако в случае выхода их из строя, замена шарикоподшипника на вале соломотряса – трудоемкий процесс на протяжении 1,5–2 рабочих смен. Из-за такой поломки комбайн «Дон–1500Б» может недобрать до 60 тонн зерна за световой день.

Решением проблемы является применение разборной опоры, укомплектованной подшипником скольжения из фенилонаС-1, армированного волокном аримид-Т, рисунок 5.3. Применение подшипников из композитов позволило существенно увеличить срок службы опоры и ее надежность. При этом подшипники работают в условиях сухого трения. Конструкция этой опоры позволяет ремонтировать ее в полевых условиях. Специальный металлический каркас конструктивно унифицирован с кронштейнами крепления серийной конструкции, что позволяет внедрить разборные подшипники без изменения крепежных мест в комбайнах, выпускающихся серийно.

Как показали полевые испытания [233] экспериментальных подшипников, установленных на КЗУ «Дон-1500Б», которые проходили в ФХ «Костенко», во время сбора ранних зерновых колосовых культур и подсолнечника с 14 июня 2007 по 30 октября 2009 года их износ составлял 0,4–0,6 (серийных 1,11–1,33) мм, то есть в 2,2–3,6 раза меньше серийных (акт испытаний, приложение Г).

**Соломонабиватель.** Подшипники из фенилона, армированного волокнами аримид-Т были испытаны в узлах трения зерноуборочного комбайна–стенда «Нива», работающего на открытой площадке ПО «Ростсельмаш» [233].

Подшипники скольжения из данного композита были установлены на вал соломонабивателя вместо серийных из прессованного бука. Нагружение граблин соломонабивателя осуществлялось с помощью пружин – по 3 пружины на каждую граблину. Вторым концом пружины закреплялись на неподвижном стержне, параллельной оси соломонабивателя. К пальцам соломонабивателя пружины закреплялись на расстоянии 50 мм от конца пальца. Общее максимальное усилие, создаваемое тремя пружинами, составляло 20 кг. В смазку подшипников (солидол Ж) добавлялось 5%

чернозема, просеянного через сито 0,1 мм. Результаты замеров экспериментальных подшипников перед испытанием, после 100 и 320 мото-часов, проведенных согласно схемы на рисунке 5.4 б, приведены в таблице 5.1.

Таблица 5.1 – Влияние продолжительности работы на толщину подшипника

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

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

0,1 мм, за 320–0,23 мм, в то время как износ серийных подшипников при наработке 58 – 88 мото-часов составляет 1,3 мм, т.е. в 6 раз больше, чем экспериментальных за 320 мото-часов [232].

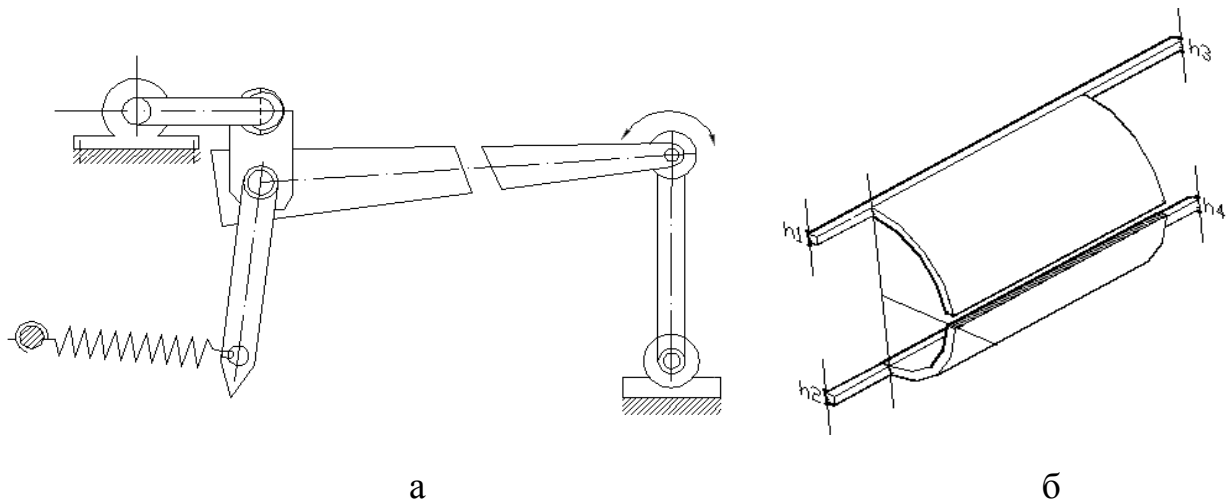


Рисунок 5.4 – Схемы нагружения (а) и замера (б) подшипников скольжения из композита

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

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



Поэтому, для производственных испытаний было предложено изготовить половонабиватель, который отличался тем, что включал подшипник скольжения, рабочие элементы которого были изготовлены из органопластика на основе алифатического полиамида 6, армированного 30 масс. % полиимидного волокна марки ари-мид-Т [233].

Работа половонабивателя заключалась в том, что при вращении вала, в период приработки подшипника, продукты износа его рабочих элементов переносятся на поверхность вала (происходит «намазывание» полимерного материала), приводящее к образованию пленки переноса. В процессе дальнейшей эксплуатации агрегата, трение происходит между пленкой переноса и рабочими элементами. Срок службы подшипника, изготовленного из полимерной композиции, состоящей из полиамида 6 и 30 масс. % волокна аримида-Т в 2–3 раза выше по сравнению с серийными аналогами [233].

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

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

Результаты сравнительных испытаний деталей сельскохозяйственных машин, таблица 5.2 показали, что разработанные материалы превышают по долговечности серийные (шарики- и игольчатые подшипники, полимеры, прессованную древесину).

Таблица 5.2 – Результаты сравнительных испытаний деталей сельскохозяйственных машин

Узел, деталь	Серийные		Экспериментальные	
	Материал	Срок службы	Композиционные материалы на основе	Срок службы
Глазок шнека жатки	ПА 6	1	ПА 6 +30 масс.% аримида-Г	3–4
Подшипник клавишного соломотряса	Сталь	1–2	ФС-1 +15 масс.% аримида-Г	3–5
Подшипник скольжения соломонабивателя	Прессованный бук	1–2	ФС-1 +15% масс. аримида-Г	5–7
Подшипник половонабивателя	Древесина	1	ПА 6 +30 масс.% аримида-Г	2–3
Подшипник луча мотовила	ПА 6	1–2	ПА 6 +30 масс.% аримида-Г	2–3

## 5.2. Троллейбусный транспорт

Бесперебойная и стабильная работа пассажирского транспорта в целом зависит от технического состояния каждой машины отдельно. Надежность машины при ее эксплуатации обуславливается как высоким техническим уровнем изготовления, так и сервисом ее обслуживания. Сегодня в мире культура производства в автомобилестроении достигла такого уровня, когда у вновь создаваемых машин и механизмов (особенно в узлах трения), уже нецелесообразно применять традиционные металлы и сплавы из них, потому что их эксплуатация не удовлетворяет требованиям, предъявляемым к пассажирскому транспорту, который должен отличаться большой надежностью и безопасностью в работе.

В конструкции троллейбусов во многих подшипниковых опорах и подвижных соединениях были заложены бронзовые детали (например, втулки шкворня и вала разжимного кулака тормозных колодок). Эксплуатация этих машин стоит

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

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

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

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

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

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

***Втулки вала разжимного кулака тормозных колодок.*** Тормозное оборудование задних мостов этих марок троллейбусов представляет собой тормоз симплексной системы с внутренними тормозными колодками. На вале разжимного кулака тормозных колодок в подшипниковых узлах установлены втулки из бронзы марки БрАЖ-9-4, рисунок 5.5. Деталь работает в среде пластического смазывания по схеме трения скольжения «вал – втулка». Было принято решение об изготовлении экспериментальной партии деталей на основе фенилона, содержащего 15 масс. % арамида-Т [234–235].

Производственные испытания проводили в троллейбусах городского коммунального предприятия «Днепропетровский электротранспорт» в троллейбусном депо №1. Экспериментальные детали, таблица 5.3 были установлены на троллейбусы ЗИУ-9 (Россия) и ЮМЗ Т-2 (Украина), которые эксплуатировались в условиях умеренного климата на равнинной местности. После 4500 км пробега узлы были разобраны и осмотрены. В результате установлено, что в зоне трения «втулка-вал» только произошла приработка поверхностей трения. Каких-нибудь дефектов или недостатков в конструкции и при эксплуатации отмечено не было.

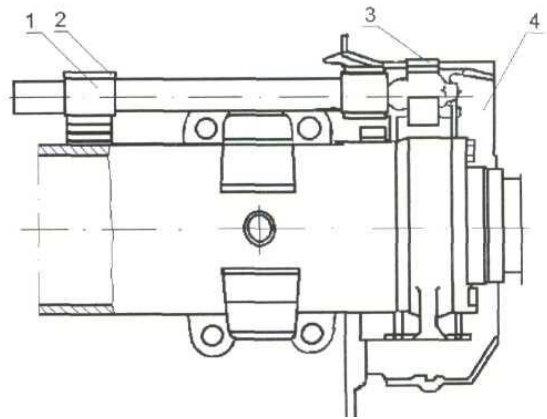


Рисунок 5.5 – Разжимной механизм тормозных колодок: 1 – опора, 2 – подшипник, 3 – разжимной кулак, 4 – тормозная колодка

Таблица 5.3 – Детали троллейбусов из композитов

Наименование деталей	Марка троллейбуса	Размер, мм		
		D	d	h
Втулка шкворневая	ЗИУ	60	46	50
Втулка шкворневая	ЮМЗ	60	46	70
Втулка вала разжимного кулака	ЗИУ, ЮМЗ	50	35	40

Пробег троллейбусов, укомплектованных экспериментальными деталями, составил от 28179 до 31298 км. На день проверки технического состояния экспериментальных деталей люфты в соединениях незначительные и находятся в пределах допустимых значений. В связи с технической пригодностью втулки вала разжимного кулака тормозных колодок из ОП, армированных волокнами арамид-Т оставлены для дальнейших испытаний (акт испытаний, приложение Е).

### ***Втулки шкворней переднего моста.***

Традиционно втулки шкворней троллейбусов изготавливались из бронзы, преимущественно марки БрАЖ-9-4 [234–235].

Передний мост троллейбуса – сложный узел, рисунок 5.6 и замена втулок шкворней довольно трудоемкий процесс, который требует остановки троллейбуса на продолжительное время. Кроме того, ухудшение качества обслуживания (например, несвоевременное смазывание шкворней) приводит к быстрому выходу из

строя бронзовых втулок. По техническим требованиям втулка шкворня должна эксплуатироваться в присутствии пластической смазки (например, солидол жировой Ж-3). Эксплуатация этой детали без смазки не допускается. В противном случае происходит почти мгновенная пластическая деформация бронзовой детали.

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

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

### **5.3. Металлургическая промышленность**

**Цепи шлеппера.** Для перемещения заготовок и крупносортовых профилей поперек цеха от рольганга к рольгангу, к уборочному карману или в соседний пролет цеха применяются цепные шлепперы, рисунок 5.7. Цепи тяговые применяются в

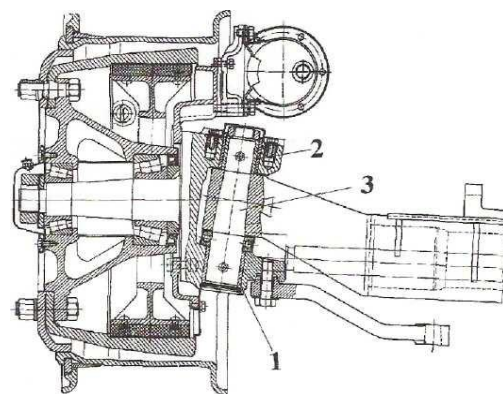


Рисунок 5.6 – Передняя ось троллейбуса Шкода 14Тр:

1 – нижняя шкворневая втулка,  
2 – верхняя шкворневая втулка,  
3 – шкворень

качестве тягово-рабочего органа шлеппера. Шлепперы обычно состоят из ряда цепей или стальных канатов, на которые насажены специальные пальцы, захватывающие подлежащий перемещению материал и передвигающие его при движении каната. В цепных шлепперах цепи надеваются на цепные колёса, один ряд которых холостой, а другой сидит на общем продольном валу, вращаемом двигателем.

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

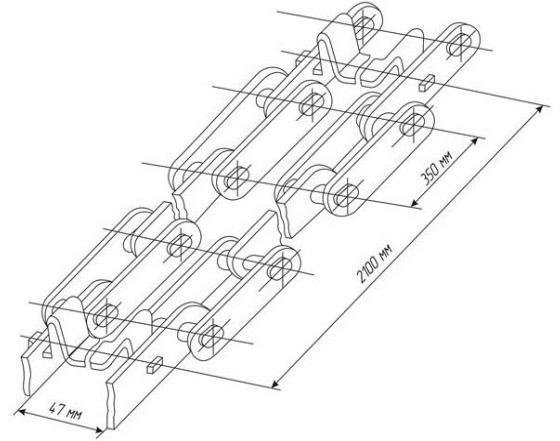


Рисунок 5.7 – Цепи шлеппера

## 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 взаимораспределения 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  $\Delta C_p$  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 СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

ПКМ	полимерные композиционные материалы
ПА	полиамид
ТП	термопласты
Нп	наполнитель
ГП	графитопласт
ТРГ	термически расщепленный графит
Вл	волокно
СВ	стеклянное волокно
СП	стеклопластик
БП	базальтопластик
УВ	углеродное волокно
УП	углепластик
ТТО	температура термической обработки
Me-УВ	металлсодержащее углеродное волокно
Cu-УВ	медьсодержащее углеродное волокно
Ni-УВ	никельсодержащее углеродное волокно
ФУВ	фосфорсодержащее углеродное волокно
ОВ	органическое волокно
ОП	органопластик
$\alpha$	коэффициент температуропроводности
$\lambda$	коэффициент теплопроводности
$C_p$	удельная теплоемкость
$\rho$	плотность
$КТЛР$	коэффициент термического линейного расширения
$\sigma_{сж.}$	предел текучести при сжатии
$a$	ударная вязкость
$HR_B$	твердость по Роквеллу
$H_\mu$	микротвердость

$f$	коэффициент трения
$I_h$	интенсивность линейного износа
$I$	износ
ТГА	термогравиметрический анализ
ДТА	дифференциально-термический анализ
ТГ- кривые	термогравиметрические кривые
$\alpha$	степень превращения
$T_{пл}$	температура плавления
$\Delta H_{плав}$	энтальпия плавления
$T_c$	температура стеклования
$PV$	критерий работоспособности (произведение скорости скольжения на удельную нагрузку)
$\nu$	валентное колебание
$\nu_s$	симметричное валентное колебание
$\nu_a$	антисимметричное валентное колебание
$\delta$	деформационное (ножничное) колебание
$\gamma_w$	веерное колебание
$\gamma_t$	крутильное колебание
$\gamma_r$	маятниковое колебание
о.с.	очень сильная полоса
с.	сильная полоса
ср.	полоса средней силы
сл.	слабая полоса
о.сл.	очень слабая полоса
пл.	плечо
ш.	широкая полоса
о.ш.	очень широкая полоса
с.уз.	сильная узкая полоса
оч.с.ш.	очень сильная широкая полоса

**СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Wehrenberg, R. New composites expand actions for processors /R. Wehrenberg // *Plastics World*. – 1985. –Vol.5. – p. 39–43.
2. Айзенштейн, Э. М. Технические полимерные материалы в автомобилестроении [Электронный ресурс] / Э. М.Айзенштейн // *Технический текстиль*.– 2004. – № 9. – Режим доступа: <http://rustm.net/catalog/article /455. html>.
3. О концепции научно-технической программы союзного государства "Разработка инновационных технологий и техники для производства конкурентоспособных композиционных материалов, матриц и армирующих элементов на 2012 - 2016 годы": постановление совета министров союзного государства 18 июля 2012 г. n 17.–171 с.
4. Хазова, Т.Н. Российский рынок пластмасс [Электронный ресурс] / Т.Н. Хазова – Режим доступа: <http://www.plastics.ru/pdf/replast/2011/aliens.pdf> (дата обращения: 13.09.2014)
5. Песецкий, С.С. Полимерные композиты многофункционального назначения: перспективы разработок и применения в Беларуси / С.С. Песецкий, Н.К. Мышкин // *Полимерные материалы и технологии*. – 2016. – Т.2, №4. – С. 6–29.
6. Кацевман, М. Тенденции развития композиционных термопластов на российском рынке [Электронный ресурс] / М. Кацевман // *Конструкционные полимеры и композиты 2016: презентация доклада конференции (Москва, 18 апреля 2016 г.)* – Режим доступа: [www.rupec.ru/download.php?url...pdf](http://www.rupec.ru/download.php?url...pdf) (дата обращения: 21.07.2017)
7. Виньков, А. Пластики по рецепту / А. Виньков, О. Павлова // *Эксперт*. – 2011. – № 8. – С. 22–23.
8. Кудимова, И. Обзорный доклад [Электронный ресурс] /И. Кудимова // *Капролактамы и полиамиды – 2016: презентация доклада 6-й Международной конференции (Москва, 29 ноября 2016 г.)* – Режим

доступа: <http://www.creonenergy.ru/consulting/detailConf.php?ID=119614>.  
(дата обращения: 22.07.2017)

9. Полиамид (ПА, РА) [Электронный ресурс] / компания «Юсиджи» – Режим доступа: <http://ucgrus.com/catalog/polimery/pa/>. (дата обращения: 22.07.2017)
10. Нелсон, У.Е. Технология пластмасс на основе полиамидов / У.Е. Нелсон; пер. с англ. С.Г.Куличихина, Р.З. Маркович / под ред. А.Я. Малкина. – М.: Химия, 1979. – С. 9.
11. Справочник по пластическим массам: справочник: в 2 т. / под ред. М. И. Гарбара [и др.] – М.: Химия, 1967–69. – 1–2 т. – 462, 517 с.
12. Морган, П. У. Поликонденсационные процессы синтеза полимеров / П. У. Морган; пер. с англ. Я.С. Выгодского, Б.Р. Лившица – Л.: Химия, 1970. – 448 с.
13. Соколов, Л. Б. Основы синтеза полимеров методом поликонденсации / Л. Б. Соколов. – М.: Химия, 1979. – 264 с.
14. Справочник по пластическим массам: справочник: в 2 т. / под ред. В.М. Катаева, В.А. Попова, Б.И. Сажина. – М.: Химия, 1975. – 2 т. – С. 254 – 291.
15. Skwarski, T. Herstellung und Eigenschaften von aromatischen Polyamiden / T. Skwarski // Lenzinger Berichte – 1978. – № 45. P. 28–36.
16. Соколов, Л.Б. Влияние растворяющей способности органической фазы при межфазном получении полиамидов /Л.Б. Соколов, Л.В. Турецкий // Высокомолекулярные соединения. – 1960. – Т. 2. –№ 5. – С. 710–715.
17. Описание и марки полимеров – Полиамиды [Электронный ресурс] // «Полимерные материалы». – Режим доступа: <http://www.polymerbranch.com/catalogp/view/13.html>. (дата обращения: 21.07.2017)
18. 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.

19. Кацнельсон, М.Ю. Полимерные материалы. Свойства и применение: справочник / М.Ю. Кацнельсон, Г.А. Балаев. – М.: Химия, 1982. – 317 с.
20. Бюллер, К.-У. Тепло- и термостойкие полимеры / К.-У. Бюллер; пер. с нем. Н.В. Афанасьева и Г.М. Цейтлина, под ред. Я.С. Выгодского. – М.: Химия, 1984. – 1056 с.
21. Соколов, Л.Б. Термостойкие ароматические полиамиды / Л.Б. Соколов, В.Д. Герасимов, В.Д. Савинов, В.К. Беляков. – М.: Химия, 1975. – 252 с.
22. Фрейзер, А.Г. Высокотермостойкие полимеры / А. Г. Фрейзер; пер. с англ. И. Е. Кардаша, В. М. Чередниченко; под ред. А. Н. Праведникова. – М.: Химия, 1971. – 294 с.
23. Третьяков, А.Г. Материалы для узлов трения // Полимеры – деньги. – 2006. – № 4 (№ 18). – С. 72.
24. Кербер, М.Л. Полимерные композиционные материалы. Свойства. Структура. Технологии / М.Л. Кербер, В.М. Виноградов, Г.С. Головкин [и др.] – С.Пб.: Профессия, 2008. – 560 с.
25. Полиамид / Производственно-коммерческая фирма “Тана” [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://tana.ua/ru/catalog/group/1-poliamid-6-mineralonapolnennuu> (дата обращения: 15.01.2017)
26. Цифровая версия каталога полимерных материалов [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://www.kompamid.ru/docs/kompamid-web.pdf>. (дата обращения: 15.10.2016)
27. Заявка 1553141 ЕПВ, МПК<sup>7</sup> С 08 L 77/00, С 08 К 9/04. Polyamideresincompositionandprocessforproducingthesame / KanekaCorp., Suzuki Noriyuki, Нака Kazuhiro, Ono Yoshitaka, Miyano Atsushi // Mekata Tetsuo. – № 03788013.5; заявл. 23 07.2003; опубл. 13.07. 2005.
28. Буря, А.И. Влияние содержания ультрадисперсных алмазов на свойства композитов на основе ароматического полиамида / А.И. Буря, А.И. Шерстюк, И.В. Гриценко // Тезисы докл. IV Всеросс. студ. олимпиады

- «Технология химических волокон и композиционных материалов на их основе». – Санкт-Петербург. – 2008. – С. 20–21.
29. Тартаковский, З.Л. Композиты триботехнического назначения на основе отходов полимеров и дисперсных силикатных наполнителей / З.Л. Тартаковский, В.М. Шаповалов, И.И. Злотников // Трение и износ. – 2001. – № 4. – С. 392–396.
30. Механические свойства наносимого плазменным напылением покрытия из композита на основе полиамида 1010 и диоксида кремния / U. Dong, Bai Bao-feng, Ma Yi-zhu, Cao Shao-kui // Wu Zhi-sha Cailiao baohu-Mater. Prot. –2006. – 39. – № 6. – P. 15–17.
31. Esteves, Ana Catarina C. Crystallization behaviour of new poly(tetramethyleneterephthalamide) nanocomposites containing SiO<sub>2</sub> fillers with distinct morphologies / Esteves Ana Catarina C., Barros-Timmons Ana M., Martins J. A., Zhang W., Cruz-Pinto Jose, Trindade Tito. // Composites. – 2005. – В. –36. – № 1. – P. 51–59.
32. Sengupta, R. Thermogravimetric studies on Polyamide-6,6 modified by electron beam irradiation and by nanofillers / R. Sengupta, S. Sabharwal, K. Bhowmick Anil., K. Chaki Tapan // Polymer Degradation and Stability. –2006. – Vol. 91. – № 6. – P.1311–1318.
33. Сытар, В.И. Теплостойкие полимерные композиты для узлов трения / В.И. Сытар, О.С. Кабат, А.А. Митрохин // Материалы 28-ой междунар. конф. и выставки «Композиционные материалы в промышленности» (Славполикком). – Ялта. – 2008. – С. 128–129.
34. Бурмистр, М.В. Структура, теплофизические и физико-химические свойства нанокомпозитов на основе полиамида, полистирола и бентонита, модифицированного полимерными четвертичными аммониевыми солями / М.В. Бурмистр, К.М. Сухой, В.П. Томило [и др.] // Вопросы химии и химической технологии. – 2005. – № 5. – С. 119–125.

35. Кузьяев И.М. Оптимизация механических и трибологических свойств композитных материалов на основе полиамидов / И.М. Кузьяев, В.И. Сытар // Вопросы химии и химической технологии . – 2012 .– № 2. – С. 90–101.
36. Kelnar, I. Polyamide nanocomposites with improved toughness / I. Kelnar, J. Kotek, L. Kapralkova, B. S. Munteanu // Applied Polymer Science. – 2005. – Vol. 96. – № 2. – P. 288–293.
37. Томило, В.И. Синтез, структура и физико-механические свойства полимерных нанокомпозитов с использованием органо-модифицированных слоистых силикатов / В.И. Томило, К.М. Сухой, Ю.П. Гомза, В.Г. Овчаренко, М.В. Бурмистр // Тезидопов. 11 Української конференції з високомолекулярних сполук. – Дніпропетровськ. – 2007.– С. 235.
38. Ying, Li. Study on nylon 6 / nano-TiO<sub>2</sub> and nylon 6 / nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites via in situ polymerization / LiYing, Yu Jian, Guo Zhao-xia // Polymer Materials Science & Engineering – 2005. – № 21(5). – P. 274–277.
39. Гартман, Е.В. Свойства покрытий из порошковых композиций на основе полиамидов / Е.В. Гартман, Л.Л. Миронович // Материалы, технологии, инструменты. – 2001. –Т. 6. – № 3. – С. 45–47.
40. Машуков, Н.И. Модификация аморфных областей кристаллизующихся полимеров наноразмерными микродобавками / Н.И. Машуков, В.В. Попова, А.Х. Маламатов, М.А. Плескачев // Материалы 2-ой Всерос. научн. практ. конфер. «Новые полимерные композиционные материалы». – Нальчик. – 2005. – С. 290.
41. Буря, А.И. Исследование влияния содержания металла на электрические свойства металлополимеров на основе фенилона / А.И.Буря // Вопросы химии и химической технологии. – 1998. – № 2. – С. 39–41.
42. Буря, А.И. Исследование износостойкости металлополимеров на основе фенилона / А.И. Буря, И.А. Фомичев //Тези докл. VI Республ. научн. -техн.



- конфер. «Повышение износостойкости и срока службы машин». – К.: Наукова думка, 1977. – С. 22.
43. Буря, А.И. Об улучшении свойств фенилона путем введения карбонильного никеля / А.И. Буря, А.Н. Трофимович, О.Г. Приходько [и др.] // Вопросы химии и химической технологии. – 1975. – Вып. 42. – С. 101–103.
44. Буря, А.И. Модифицирование фенилона / А.И. Буря, О.Г. Приходько // Композиционные материалы. – 1981. – № 9. – С. 25–28.
45. Буря, А.И. Влияние металлических дисперсных наполнителей на термические свойства композита на основе ароматического полиамида / А.И. Буря, В.И. Дубкова, И.Н. Ермоленко // Доклады Академии наук БССР. – 1989. – Т. 33. – № 5. – С. 443–446.
46. Srinath, G. Sliding wear performance of polyamide 6 – clay nanocomposites in water / G. Srinath, R. Gnanamoorthy // Composites Science and Technology – 2007. – Vol. 67, № 3. – P. 399 – 405.
47. Полиамид-6 блочный ударопрочный, наполненный силиконом // [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://www.poltavhim.poltava.ua>.
48. Буря, А.И. Трение и износ фенилона, наполненного силиконом / А.И. Буря, В.М. Мезенцев, А.В. Виноградов [и др.] // Проблемы контактного взаимодействия, трения и износа: тез. докладов. – Ростов-на-Дону. – 1990. – С. 24.
49. Буря, А.И. Триботехнические свойства ароматического полиамида фенилона, содержащего ультрадисперсный наполнитель / А.И. Буря, А.В. Виноградов, О.А. Адрианова [и др.] // Тезисы докл. семинара-смотр (Триболог-8м). – Ростов. – 1991. – С. 44–48.
50. Соломко, В.П. Наполненные кристаллизующиеся полимеры / В.П. Соломко. – К.: Наукова Думка, 1980. – С. 264.

51. Буря, А.И. Применение композитов на основе алифатических полиамидов / А.И. Буря, О.П. Чигвинцева // Деп. Рукопис. – НИИТЭХИМ. – Черкассы. – № 159-хп92. – Анот. В РЖХ 16Т169ДЕП, 1992.
52. Виноградов, А.В. Методы изучения свойств полимерных материалов и изделий в условиях холодного климата / А.В. Виноградов, Ю.В. Демидова, О.А. Андрианова // Сб. науч. тр. АН СССР, Сиб. отд-ние, Ин-т физ.-техн. Пробл. Севера [Редкол.: И. Н. Черский (отв. ред.) и др.]. – Якутск: Якут. Науч. Центр СО АН СССР. – Якутск. – 1989. – С. 126.
53. Буря, А.И. Исследование эксплуатационных характеристик малонаполненного фенилона / А.И. Буря, Н.Т. Арламова, А.А. Буря, В.В. Ильюшенко, И.Н. Черский // Трение и износ. – 1997. – Т. 18. – № 5. – С. 655–662.
54. Burya, A.I. Friction and wear of phenilon filled by ultra-dispersed oxynitride of silicon-yttrium / A.I. Burya, N.T. Arlamova // Applied Mechanics and Engineering, Special issue: NCBS '99. – 1999. – Vol.4. – P. 115–120.
55. Буря, А.И. Композиционные материалы на основе фенилона, содержащие гибридный наполнитель / А.И. Буря, М.В. Бурмистр, Н.Т. Арламова [и др.] // Вопросы химии и химической технологии. – 2002. – № 3. – С. 158–161.
56. Кравец, Н.И. Влияние некоторых наполнителей на свойства термостойкого фенилона / Н.И. Кравец, А.Н. Трофимович, О.Г. Приходько [и др.] // Тезисы докладов Республиканской научно-технической конференции «Применение полимеров в качестве антифрикционных материалов». – Днепропетровск. – 1971. – С. 58–63.
57. Майорова, Л.А. Твердые неорганические вещества в качестве высокотемпературных смазок / Л.А. Майорова – М.: Наука, 1971. – 95 с.
58. Базюк, Л.В. Залежність зносостійкості композиційних матеріалів на основі ароматичного поліаміду від параметрів графітів / Л.В.Базюк,

- Л.Я.Мідак // Тези допов. II Укр. конфер. з високомолекулярних сполук. – Дніпропетровськ. – 2007. – С. 74.
59. Сытар, В.И. Самосмазывающиеся материалы на основе фенилона и коллоидных графитов / В.И. Сытар, И.А.Фомичев, А.И.Буря // Вопросы химии и химической технологии. – 1976. – Вып. 44. – С. 69–71.
60. Буря, А.И. Свойства графитопластов на основе полиамида фенилон, наполненного термически расщепленным графитом / А.И. Буря, В.Ю. Дудин, А.А. Буря // Тези допов. II Українсько-Польської наукової конфер. «Полімери спеціального призначення». – Дніпропетровськ. – 2002. – С. 74–75.
61. Буря, А.И. Свойства графитопластов на основе полиамида фенилон, наполненного термически расщепленным графитом / А.И. Буря, В.Ю. Дудин, А.А. Буря [и др.] // Вопросы химии и химической технологии. – 2002. – № 3. – С. 166–169.
62. Сытар, В.И. Конструкционные материалы на основе графитонаполненного фенилона / В.И. Сытар, А.И. Буря // Придніпровський науковий вісник. – 1998. – № 78. – С. 1–31.
63. Буря, А.И. Графитопласты антифрикционного назначения на основе фенилона / А.И. Буря, О.П. Чигвинцева // Сборник трудов XI международной научно-технической конференции «Машиностроение и техносфера XXI века». – Донецк. – 2004. – Том 1. – С. 115–119.
64. Буря, А.И. Исследование теплофизических свойств графитопластов на основе фенилона / А.И. Буря, О.П. Чигвинцева, Л.Н. Ткач // Тези докл. IV Междунар. науч. конфер. «Полимерные композиты, покрытия, пленки». – Гомель. – 2003. – С. 40–41.
65. Буря, А.И. Влияние агрессивных сред на триботехнические свойства фенилона и композиций на его основе / А.И. Буря, О.Г. Приходько, О.П. Чигвинцева [и др.] // Трение и износ. – 1994. – Т. 15. – № 6. – С. 1084–1087.
66. Кацевман, М. Не просто легче – надежнее и прочнее / М. Кацевман // Наука и жизнь. – 2003. – № 9. – С. 46–48.

67. Патент 4076347 США. Antifriction nylon member / Meek Lennis E. заявитель и патентообладатель Dayco Corporation.– № US 4076347A; заявл. 21.07.1976; опубл. 28.02.1978.
68. Патент 4217324 США. Process for molding antifriction nylon member / Meek Lennis E. заявитель и патентообладатель Dayco Corporation. – № US 4217324A; заявл. 11.10.1980; опубл. 12.08.1980.
69. Адаменко, Н.А.  
Полимерные композиты на основе термостойких полимеров,  
получаемые взрывным прессованием / Н.А. Адаменко, Г.В. Агафонова,  
Н.Х. Нгуен // Сборник докл. Междунар. симпозиума «Композиты XXI  
века». – Саратов. – 2005. – С. 63–66.
70. Буря, А.И. Термостойкие композиты на основе полиамидов [Текст] / А.И. Буря, В.И. Дубкова, О.Б. Богатин [и др.] – Деп. В НИИТЭХИМ 08.01.1991. – Черкассы, реф. № 16-хп91.–19 с.
71. Полиамид / Производственно-коммерческая фирма “Тана” [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://tana.ua/ru/catalog/group/1-poliamid-6-steklonarolnennuu>. (дата обращения 23.12.2014)
72. Полиамиды ДС. ОАО Объединение “Стеклопластик” [Электронный ресурс] – Режим доступа: [www.stekloplast.com.ua](http://www.stekloplast.com.ua). (дата обращения: 13.10.2012)
73. Полиамид: свойства, получение, показатели, характеристики, аналоги [Электронный ресурс] – Режим доступа: [www.poliamid.ru](http://www.poliamid.ru). (дата обращения: 13.10.2012)
74. Lenze, G. Verschleiß an Schnecken, Schnecken spitzen, Sperringen und Schnecken zylindern von Spritzgießmaschinen bei der Verarbeitung von Polyamiden mit 50 % Glasfasern / G. Lenze // Plastverarbeiter. – 1974. – В. 25. – № 6. – P. 347–355.
75. Braun, D. Untersuchungen zum Verschleiß beim Spritzgießen von glasfasergefüllten Polyamiden. 1. Pyrolyseprodukte / D. Braun, G. Mälhammar

- // *Makromolecular Materials and Engineering*—1978. —Vol. 69. —№ 1. —P. 157–167.
76. Зеленский, Э.С. Армированные пластики— современные конструкционные материалы / Э.С. Зеленский, А.М. Куперман, Ю.А. Горбаткина [и др.] // *Российский химический журнал*. — 2001. — Т. XLV. — №2. — С. 56–74.
77. Кербер, М.Л. Термопластичные полимерные композиционные материалы для автомобилестроения / М.Л. Кербер, Т.П. Кравченко // *Пластические массы*. — № 9. — 2000. — С. 46–48.
78. Никитин, Н.И. Эффективность базальтового волокна / Н.И. Никитин // *Деловая слава России*. — Вып. 2. — 2008. — С. 112–113.
79. Перепелкин, К.Е. Полимерные композиты на основе химических волокон, их основные виды, свойства и применение / К.Е. Перепелкин // *Технический текстиль*. — 2006. — № 13. — [www.rustm.net/catalog/article/185.html](http://www.rustm.net/catalog/article/185.html). (дата обращения: 15.02.2012)
80. Баштанник, П.И. Исследование процесса переработки конструкционных термопластичных базальтопластиков / П.И. Баштанник, В.Г. Овчаренко, А.И. Кабак // *Вопросы химии и химической технологии*. — 2002. — № 3. — С. 150–152.
81. Лисина, Е.В. Исследование технологических свойств полимеризационно наполненного полиамида 6 / Е.В. Лисина, Н.В. Сущенко, Е.А. Свириденко, Т.П. Устинова // *Тезисы докл. Междунар. конфер. «Композиты – 2007»* – Саратов. – 2007. – С. 147–149.
82. Буря, А.И. Свойства базальтопластиков на основе фенилона / А.И. Буря, М.В. Бурмистр, Н.Т. Арламова [и др.] // *Тезисы докл. Междунар. семинара – выставки «Современные материалы, технологии, оборудование и инструменты в машиностроении»*. – Киев. – 1999. – С. 21–22.

83. Буря, А.И. Разработка и исследование свойств базальтопластиков на основе фенилона / А.И. Буря, М.В. Бурмистр, Н.Т. Арламова [и др.] // Вопросы химии и химической технологии. – 1999. – № 2. – С. 37–42.
84. Сіренко, Г.О. Вплив складу полімерної композиції на основі ароматичного поліаміду на інтенсивність зношування та коефіцієнт теплопровідності / Г.О. Сіренко, Л.В. Базюк, Л.Я. Мідак // Вопросы химии и химической технологии. – 2006. – № 3. – С. 107–117.
85. Буря, А.И. Свойства и применение термопластичных углепластиков / А.И. Буря, А.Г. Леви // Поликонденсационные процессы и полимеры. - Нальчик. –1988. – С.52–62.
86. Маркин, Р.В. Полиамиды конструкционного назначения / Р.В. Маркин, Н.В. Леонтьева, Б.Е. Восторгов [и др.] // Химическая промышленность за рубежом. – 1980. – № 10. –С. 13–35.
87. Чукаловский, П.А. Химическая стойкость углепластиков / П.А. Чукаловский, Р.Л. Мокиенко, А.И. Буря [и др.] // Тезисы докл. I Всесоюз. конфер. по композиционным полимерным материалам и их применению в народном хозяйстве. –Ташкент. –1980.–Т. II.–С. 113.
88. Конкин, А.А. Углеродные и другие жаростойкие волокнистые материалы / А.А. Конкин. – М.: Химия, 1974. – 376 с.
89. Буря, А.И. Исследование свойств углепластиков на основе алифатического полиамида-6 / А.И. Буря, А.Д. Деркач, М.В. Бурмистр // Труды 4-й междунар. конфер.«Теория и практика технологий производства изделий из композиционных материалов и новых металлических сплавов (ТПКММ)».– Москва. – 2005. – М.: Знание, 2006. – С. 55–60.
90. Буря, А.И. Трение и износ ПА 6 и углепластиков на его основе / А.И. Буря, Б.И. Молчанов // Трение и износ. – 1992. – Т. 13. – № 5. – С. 809–904.

91. Буря, А.И. Опыт применения термопластичных углепластиков в роликовой однорядной цепи корнеуборочной машины / А.И. Буря, О.П. Чигвинцева, Д.Л. Рева // Материалы Междунар.конфер.«Технологии ремонта машин и механизмов. Ремонт–98».– Киев. – 1998. – Ч. 2. – С. 81–83.
92. Thrower, Peter A. Carbon fibers threads of the future // *Earth and Miner. Sci.* – 1979. – 48. – P. 65–69.
93. Буря, А.И. Свойства и опыт применения углепластиков в сельхозмашиностроении: метод. рекомендации. – К.:Знание, 1992. – 27 с.
94. Буря, А.И. Зависимость свойств углепластиков от конечной температуры термической обработки углеродного волокна / А.И. Буря, В.И. Дубкова // Тезисы докладов научн. -техн. конфер. «Прогрессивные полимерные материалы, технологии их переработки и применение». – Ростов-на-Дону. –1988. – С. 139–141.
95. Буря, А.И. Разработка, исследование и применение термопластов, армированных химическими волокнами, в узлах трения сельскохозяйственных машин / А.И. Буря, А.Т. Лысенко, М.Т. Азарова // Вопросы химии и химической технологии. – 1981. – Вып. 64. – С. 60–63.
96. Буря, А.И. Армирование пластиков для подшипников скольжения сельхозмашин / А.И. Буря, А.Т. Лысенко, А.А. Конкин [и др.] // Тезисы докл. Респуб. научн-техн. конфер. «Управление надежностью машин». – Киев. – 1976. – С. 137.
97. Буря, А.И. Влияние модуля упругости углеродных волокон на трение и износ углепластиков на основе ароматического полиамида / А.И. Буря, А.Г. Леви, А.С. Бедин [и др.] // Трение и износ. – 1984. –Т. 5. – С. 932–935.
98. Левит, Р.М. Химическая структура углеродных волокон / Р.М. Левит // Химические волокна. – 1979. – № 3. – С. 23–26.

99. Ермоленко, И.Н. Элементоуглеродные угольные волокнистые материалы / И.Н. Ермоленко, И.П. Люблинер, Н.В. Гулько / Минск: Наука и техника, 1982. – 272 с.
100. Полховский, М.В. Применение термостойких волокон РУП “СПО Химволокно” в композиционных материалах / М.В. Полховский, А.М. Сафонова // Материалы 26-ой Междунар. конфер. «Композиционные материалы в промышленности». – Ялта. – 2006.– С. 404–405.
101. Ермоленко, И.Н. Элементоуглеродные волокна – перспективный наполнитель композиционных материалов / И.Н. Ермоленко, А.М. Сафонов, О.А. Лукомская // Тезисы докл. школы-семинара «Создание и применение полимерных композиционных материалов в сельхозмашиностроении». – К.: Знание, 1989. – С. 2–3.
102. Буря, О.І. Розробка, дослідження і використання полімерів, армованих хімічними волокнами в конструкціях сільськогосподарських машин: автореф. дис. канд. техн. наук: 05.20.04 / Буря Олександр Іванович; Тернопільський приладобудівний інститут. – Тернопіль, 1993. – 32 с.
103. Буря, А.И. Исследование свойств углепластиков на основе фенилона, армированных металлсодержащими углеродными волокнами / А.И. Буря, М.Е. Казаков, И.В. Рула [и др.] // Материалы двадцать восьмой междунар. конфер. «Композиционные материалы в промышленности». – Ялта. – 2008. – С. 106–109.
104. Буря, А.И. Исследование свойств углепластиков на основе фенилона С-2, армированного никельсодержащими углеродными волокнами / А.И. Буря, И.В. Рула, А.М. Сафонова // Тезисы докл. Междунар. конфер. «HighMatTech 2007». – Киев. – 2007. – С. 401.
105. Буря, О.І. Дослідження тертя та зносу вуглепластиків на основі фенілону, армованих нікельвмісними вуглецевими волокнами / О.І. Буря, І.В. Рула, А.М. Сафонова // Материалы 8-ой ежегод. Междунар. промышл. конфер.



- «Эффективность реализации научного, ресурсного и промышленного потенциала в современных условиях». – Карпаты. – 2008. – С. 63–65.
106. Burya, A.I. Antifriction materials based on thermoplastics reinforced with metal-carbon fibres / A.I. Burya, V.I. Dubkova, A.S. Kobets // Труды Междунар. симпозиума по трибологии фрикционных материалов. ЯРОФРИ-91– Ярославль. – 1991. – Т. 1. – С. 45–49.
107. Ермоленко, И.Н. Исследование влияния фосфорсодержащего углеродного волокна на термические превращения фенилона / И.Н. Ермоленко, В.И. Дубкова, А.И. Буря [и др.] // Доклады Академии наук БССР. – 1983. – Т. 27. – № 8. – С. 727–730.
108. Буря, А.И. Углепластики на основе полиамида, армированные пековыми волокнами / А.И. Буря, О.П. Чигвинцева, Н.И. Аносов // Материалы Междунар. научн.-техн. конфер. «Надежность машин и технических систем». – Минск. – 2001. – С. 84–85.
109. Композиционные материалы [Электронный ресурс] - Режим доступа. - <http://www.e-plastic.ru/specialistam/composite/kompozicionnye-materialy>.
110. Буря, А.И. Исследование термостойкости органопластиков на основе полиамида ПА 6 / А.И. Буря, Н.Т. Арламова, О.М. Проценко // Situation and perspective of research and development in chemical and mechanical industry. Book 2: Chemistry Technology Education Kruševac. – Serbia. – 2001. – P. 25–31.
111. Буря, А.И. Исследование теплофизических свойств армированных пластиков на основе полиамида 6 / А.И.Буря, О.П.Чигвинцева, Л.Н. Ткач // Материалы, технологии, инструменты. –1998. – Т. 3. – № 3. – С. 37–40.
112. Буря, А.И. Трение и изнашивание органопластиков на основе полиамида 6 // Трение и износ. – 1998. – Т. 19. – № 5. – С. 671–676.
113. А.с. 780607, МКИ F 16 C 11/06. Шаровый шарнир / А.И. Буря, А.А. Благута, А.В. Токарев // Днепропетровский сельскохозяйственный институт. – № 2622745/25-27; заявл. 06.03.78; опубл. 18.07.1980.

114. Буря, А.И. Разработка органопластиков на основе ароматического полиамида фенилон / А.И. Буря, Н.Т. Арламова, Р.А. Макарова [и др.] // *Материалы, технологии, инструменты.* –2006. – Т. 11. – № 2. – С. 79–84.
115. Разработка рекомендаций по рациональному применению химических волокон для изготовления текстильных изделий бытового и технического назначения определенных направлений использования термостойких синтетических нитей // *Отчет ВНИИПХВ, № гос. рег. 78031106, Москва.* – 1978.
116. Буря, А.И. Органопластики на основе волокон из ароматических полиамидов / А.И. Буря, А.В. Токарев // *Тезисы докл. IV Всесоюз. конфер. по композиционным материалам.* –Москва. – 1978. – С. 233-234.
117. Schutzschild aus Hochleistungs polyamid // *Osterr. Ktmst.it. Z.* – 2005. – 36. – № 11 – 12. – P. 266.
118. Langylasfast JP vestarktes PA von FACT fur crashaktive Pkw // *Kopfstütze Kunstsl. Z.* – 2005. – 36. – № 9 – 10. – P. 214.
119. Coupling protects bearings with aid of DuPont™ Zytel HTN and Nylon Polym. [Электронный ресурс] – Режим доступа. – // [http: www.est-aegis.com/dupont.htm](http://www.est-aegis.com/dupont.htm).
120. Мышкин, Н.К. Новые композиционные материалы и методы трибодиагностики для сельхозмашин / Н.К. Мышкин, В.Н. Савицкий, С.С. Песецкий [и др.] // *Сборник докл. Междунар. научн.- практ. конфер.«Сельскохозяйственные машины для уборки зерновых культур, кормов. Состояние, тенденции и направления развития».* – Гомель. – 2007. – С. 31–40.
121. Буря, А.И. Применение полимерных материалов в автомобилестроении / А.И. Буря [и др.] – Днепропетровск: Навчальна книга, 2001. – 128 с.
122. Пат. 4243574 США, МКИ С 08 К 3/04, С 08 К 3/30. Poly(meta)-phenylene isophthalamide molding compositions / Manwiller Carl H. // E.I. Du Pont de Nemours and Company. – № 25565; заявл. 30.03.79; опубл. 06.01.81.

123. Буря, А.И. Применение полимерных материалов и композитов на их основе в конструкциях автомобилей / А.И. Буря, О.П. Чигвинцева – Днепропетровск: Пороги, 2005. – 144 с.
124. Заявка 63-35652 Япония, МКИ С 08 L 71/04, С 08 К 7/02. Материал для вспомогательных деталей автомобильного двигателя / Якабэ Касэй Коге, Мараками Ацуси к.к. –№ 61-1776696; заявл. 30.07.86; опубл. 16.02.88.
125. Maxwelle, J. L'atomobile nouvelles perspectives pour bes plastique reinforced // Plast. Reinform. Fibres verre text. – 1982. – 22. – № 6. – P. 51–55.
126. Plastics in cars // Eur.Plast. News. – 1979. – 6. –№ 4. – P. 12 –17, 20, 24 – 25, 28–29.
127. Crate James H. 50 years later, nylon remains at forefront of engineering design // Plast. Des. Forum. – 1988. – Vol. 13. – № 3. – P. 113–114, 116.
128. Заявка 3900378 ФРГ, МКИ<sup>5</sup> С08L 77/00, С08К 7/00. Fullstoffhaltige thermoplastische Formmassen auf der Basis von Polyamidmischungen / Goetz Walter, Mekee Grah –№ 39003788; заявл. 9.01.89; опубл. 12.07.90.
129. Заявка 2-67360 Япония, МКИ<sup>5</sup> С08I 77/00. Упрочненная полимерная композиция для деталей автомобилей. / Хонда гикэн коге к.к. Сева дэнко к.к. – № 63-216255 // Кокай токке кохо. Сер. 3(3). – 1990. –31. – С. 479 – 487.
130. Nylon 6 blends and their applications // Girard Jaques. // End. Plast. – 1990. – 3. –№ 1. – С. 51–58.
131. Чеченя, В.Н.ОАО “ГАЗ” и НПП “Полипластик” – 10 лет плодотворного сотрудничества в расширении применения пластмасс в деталях автомобилей / В.Н. Чеченя, С.В. Мокеева, В.А. Точин [и др.] // Пластические массы. – 2001. – № 6. – С. 45.
132. Буря, А.И. Свойства и применение углепластиков на основе ПА 6 в машиностроении / А.И. Буря, В.И. Шемавнев, А.Д. Деркач, В.Ю. Дудин // Вопросы химии и химической технологии. – 2005. – № 3. – С. 161–165.

133. Заявка 1-279963 Япония, МКИ<sup>4</sup> C08L 77/00, C08K 7/02. Полимерная композиция на основе полиамида / Танабэ Такаеси, Исигахэ Такутоси, Цутикава Хидэдзи, Кимура Синьити, Ниппон госэй гому к.к., Бандо кагаку к.к. – № 64–74376 // Кокай токкё кохо. Сер. 3(3). –1989. –115. – С. 559–565.
134. Буря, А.И. Свойства и применение углепластиков на основе ПА 6 в машиностроении / А.И. Буря, А.Д. Деркач, В.Ю. Дудин // Вопросы химии и химической технологии. – 2002. – № 3. – С. 161–165.
135. Сытар, В.И. Композиционные материалы на основе фенилона для узлов трения и герметизации компрессорного и насосного оборудования / В.И. Сытар, А.И. Буря, М.В. Бурмистр [и др.] // Збірник тез доповідей III науково-технічної конф. «Поступ в нафто-газопереробній та нафтохімічній промисловості». – Львів. – 2004. – С. 343–344.
136. Буря, А.И. Применение полимерных материалов в сельскохозяйственном машиностроении / А.И. Буря, Н.В. Кобец // Сборник науч. тр. «Использование полимерных материалов в сельскохозяйственном машиностроении». – Днепропетровск: ДГАУ, 1994. – С. 3–13.
137. Буря, О.І. Застосування вуглепластиків у рухомих з'єднаннях вала соломотряса зернозбиральних комбайнів / О.І. Буря, О.Д. Деркач, Ю.М. Ярмашев [и др.] // Сільсько-господарські машини. – 2000. – Випуск 7. – С. 15–21.
138. Буря, О.І. Використання фенолу С-2, наповненого термічно-розщепленим графітом у конструкціях бурякозбиральних машин / О.І. Буря, В.Ю. Дудін [и др.] // Матеріали Міжнар. науково-практичної конференції «Проблеми та перспективи розвитку аграрної механіки». – Дніпропетровськ. – 2004. – С. 71.
139. Буря, О.І. Використання вуглепластика на основі поліаміду-6 для виготовлення роликів та втулок ланцюгів полотен транспортерів бурякозбиральної техніки / О.І. Буря, В.Ю. Дудін, Т.І. Рибак // Вісник

- Тернопільського державного технічного університету. – 2003. – Том 8. – № 1. – С. 51–55.
140. Буря, А.И. Перспективы применения композитов на основе фенилона в посевных машинах / А.И. Буря, А.С. Кобец, Н.Т. Арламова [и др.] // Геотехническая механика. – 2001. – Выпуск 24. – С. 149–154.
  141. Заявка 61-58093 Япония МКИ<sup>4</sup>С08L 71/00. Полимерная композиция / Сумитомо кагачу когё К.К.
  142. Stanyl-Dasneueho chwarme bestandige Polyamid von DSM / HarshnitzRob // Kunststoffe. – 1990. – 80. – № 8. – Р. А8 – А9.
  143. Композиция для пластикового магнита: Заявка 1-278560 Япония, МКИ<sup>4</sup> С08L 77/00, С08К 5/54 / Мацуно Сигэхиро, Имакурусу Такаси, Китагава Такоси, Убэ нитто касэй к.к. – № 63-108428.
  144. Zheng L.Y. Preparation and properties of in situ poM fiber-reinforced nylon composites /L.Y. Zheng, Y.L. Wang, Y. Z. Wan, F. G. Zhou, X. Dong // H.I. Mater. Sci. Lett. – 2002. –21. – № 13. – Р. 987–989.
  145. Engineering plastics // Jap. Chem. Annu, 1988: Jap. Chem. Ind. / Jap. Chem. Week. – Токуа (1989). – Р. 46– 52, 54, 55.
  146. Полиамид: характеристика, марочный ассортимент и области применения // Информационный портал “Индустрия полимеров”. [Электронный ресурс] – Режим доступа. –<http://www.polymerindustry.ru>.
  147. Конструкционные материалы на основе полиамида 6. [Электронный ресурс] –Режим доступа: <http://mpri.org.by/departments/dep5/developments/dep5-polyamide.html> (дата обращения: 12.02.2017)
  148. Буря, А.И. Создание, свойства и опыт применения армированных термопластов в сельхозмашиностроении / А.И. Буря. – Киев: Общ-во “Знание”, 1989. – 20 с.
  149. Коринько, И.В. Перспективы использования полимерных композиционных материалов / И.В. Коринько, Н.П. Горох, А.Н.

- Коваленко [и др.] // Коммунальное хозяйство городов. – 2005. – № 67. – С. 56–64.
150. Термопласты конструкционного назначения / Под ред. Е.Б. Тростянской. – М.: Химия, 1975. – С. 14.
151. Кацнельсон, И.Ю. Пластмассы: Свойства и применение: справочник / И.Ю. Кацнельсон, Г.А. Балаев. – Л.: Химия, 1978. – С. 290–291.
152. Высокотермо – огнестойкие полиимидные волокна «Аримид», «Пион», «Твим» // Общество с ограниченной ответственностью «Лирсот» [Электронный ресурс] – Режим доступа: [http://lirsot.ru/produkt\\_arimid.htm](http://lirsot.ru/produkt_arimid.htm) (дата обращения 05.06.2012)
153. Мусина, Т.К. Полиимидные и арамидные волокна и нити со специальными свойствами и изделия на их основе / Т.К. Мусина, А.В. Волохина, А.М. Щетинин [и др.] // В мире оборудования. – 2010. – № 2 (91). – С. 4–8.
154. Лукьянович, В.И. Электронная микроскопия в физико-химических исследованиях / В.И. Лукьянович. – М.: Изд. АН СССР, 1960. – 237 с.
155. Хрущов, М.М. Приборы ПМТ-2 и ПМТ-3 для испытания на микротвердость / М.М. Хрущов, Е.С. Беркович. – М.: Изд. АН СССР, 1950. – С. 61.
156. Трофимович, А.Н. Машина для изучения свойств полимерных материалов / А.Н. Трофимович, О.Г. Приходько, И.А. Фомичев // Машиностроитель. – 1970. – № 3. – С. 43–45.
157. Добровольский, А.Г. Абразивная износостойкость материалов: справочное пособие / А.Г. Добровольский, П.И. Кошеленко. – К.: Техника, 1989. – 120 с.
158. Фомичев, И.А. Получение термостойких полимерных материалов в магнитном поле / И.А. Фомичев, А.И. Буря, М.Г. Губенков // Электронная обработка материалов. – 1978. – №4. – С. 26–27.

159. Буря, А.И. Разработка, способы получения и исследование свойств армированных пластиков / А.И. Буря, О.И. Пилипенко, Т.И. Рыбак // *Nove rierunri modyfikacji i zastosowan tworzyw sztucznych: труды VI научно-технической конференции.* – Rydzyna. – 1995. – С. 44–50.
160. Буря, А.И. Оценка равномерности распределения волокна в углепластике методом математической статистики / А.И. Буря, Н.А. Здоровец // *Респуб. Межвед. науч.-техн. сб.: «Вопросы химии и химической технологии».* – Харьков: Вища школа, 1986. – Вып. 81. – С. 90–94.
161. Соколов, Л.Б. Термостойкие и высокопрочные полимерные материалы / Л.Б. Соколов. – М.: Знание, 1984. – 64 с.
162. Фомичев, И.А. Применение армированного фенилона в узлах трения машин / И.А. Фомичев, А.И. Буря, В.И. Сытар, М.Г. [и др.] // *Технология и организация производства.* – 1975. – № 8. – С. 53–54.
163. Евдокимов, Ю.А. Планирование и анализ экспериментов при решении задач трения и износа / Ю.А. Евдокимов, В.И. Колесников, А.И. Тетерин. – М.: Наука, 1980. – 228 с.
164. Буря, А.И. Исследование влияния содержания волокна арамид и температуры переработки на ударную вязкость органопластиков / А.И. Буря, О.Ю. Кузнецова, Э.В. Ткаченко // *Сборник трудов XIII Междунар. научно-технической конф. «Машиностроение и техносфера XXI века».* – Севастополь. – 2012 – Т. 1. – С.118–121.
165. Буря, О.І. Дослідження впливу довжини волокна арамід і температури переробки на ударну в'язкість органопластиків / О.І. Буря, Є.В. Ткаченко, О.Ю. Кузнецова // *Зб. наук. праць Севастопольського національного університету ядерної енергії та промисловості.* – 2013. – № 1 (45). – С. 151–156.
166. Применение армированного фенилона в узлах трения машин [Текст]/ И.А. Фомичев, А.И. Буря, В.И. Сытар [и др.] // *Технология и организация производства.* – 1975. – № 8. – С. 53–54.

167. Буря, А.И. Исследование износостойкости армированных пластиков с помощью планирования эксперимента / А.И. Буря, И.А.Фомичев, В.И. Сытар // Вопросы химии и химической технологии. – 1976. – Вып. 42. – С. 97–101.
168. Буря, А.И. Влияние волокна Аримид 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.
169. Беллами, Л. Инфракрасные спектры молекул / Л. Беллами. – М.: Издательство, 1957. – 444 с.
170. Дехант, И. Инфракрасная спектроскопия полимеров / И. Дехант, Р. Дану, В. Киммер [и др.] – М.: Химия, 1976. – 470 с.
171. Романова, Т.А. ИК-спектроскопические характеристики термостойких волокнообразующих полимеров / Т.А. Романова, Л.М. Левитес, М.В. Шаблыгин [и др.] // Химические волокна. – 1980. – № 2.– С. 27.
172. Справочник по физической химии полимеров: в 3 т. / Ю.С. Липатов (гл. ред.) [и др.]–Т.3: ИК и ЯМР спектроскопия полимеров: справочное издание / Г.М. Семенович, Т.С. Храмова. – Киев, Наукова думка. – 1985. – 589 с.
173. Буря, А.И. ИК – спектры и структура композитов на основе полиамида-6, наполненного Аримидом / А.И.Буря, А.С. Редчук, Э.В.Ткаченко [и др.] // Вопросы химии и химической технологии. – 2010. – № 1. – С. 67–70.
174. Безрук, Л.И. Электронно-микроскопическое исследование поверхности сколов и аморфных полимеров / Л.И. Безрук, Ю.С. Липатов, В.К. Иващенко [и др.] // Высокомолекулярные соединения, 1970. – Т. 12. – С. 35–37.
175. Безрук, Л.И. Синтез и физикохимия полимеров / Л.И. Безрук, Ю.С. Липатов. – К.: Наукова думка, 1974. – № 13. – С. 95–101.



176. Пат. 2193186 Российская Федерация, МПК G01N25/02 Способ определения температуры стеклования полимерных, в том числе фоторезистных, пленок / Чуриков А.А.; патентообладатель Воронежский государственный университет № 2000115401/28; заяв. 14.06.2000; опубл. 20.11.2002 – Электрон.версия печ. публ.- Режим доступа: <http://www.findpatent.ru/patent/219/2193186.html>.
177. 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.
178. Моисеев, Ю.В. Химическая стойкость полимеров в агрессивных средах. // Ю.В. Моисеев, Г.Е. Заиков – М.: Химия, 1979. – 280 с.
179. Ткаченко, Э.В. Исследование химической стойкости фенилона С-1, армированного полиимидными волокнами / Э.В. Ткаченко, А.И. Буря, В.З. Калинин // Тези доповідей V Міжнар. науково-технічної конф. студентів, аспірантів та молодих вчених “Хімія та сучасні технології”. Дніпропетровськ. – 2011. – Том 1. – С. 438.
180. 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. – С. 52–53.
181. Термоустойчивость пластиков конструкционного назначения / Под ред. Е.Б.Тростянской. М.: Химия, 1980. – 240 с.
182. Шестак, Я. Теория термического анализа: Физико-химические свойства твердых неорганических веществ / Я.Шестак; пер. с англ. И. В. Архангельского [и др.].– М.: Мир, 1987. – 456 с.

183. Zuru, A.A. A new technique for determination of the possible reaction mechanism from non-isothermal thermogravimetric data / A.A. Zuru, R. Whitehead, D. L. Criffiths // *Thermochim. Acta.* – 1990. – 164. – 285–305.
184. Эмануэль, Н.М. Курс химической кинетики / Н.М. Эмануэль, Д.Г. Кнорре – М.: Высшая школа, 1969. – 432 с.
185. Popescu, C. More on the temperature integral / C. Popescu, Z. Tucsnaк, M. Tucsnaк, E. Segal // *Thermochim. Acta.* – 1990. – 164. – P.411–414.
186. Zsako, J. Kinetic analysis of thermogravimetric data XIV. Three integral method and their computer programs / J. Zsako // *Journal Thermal Analysis*– 1980. – Vol. 19. – No.2. – P. 333–345. – ISSN 1388–6150.
187. Ranby, B. // *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia*// B.Ranby, H.Joshida 1966. –12. –P.263.
188. Буря, А.И. Исследование термостойкости органопластиков состава: фенилон – полиимидное волокно / А.И. Буря, Н.Т. Арламова, Э.В. Ткаченко [и др.] // *Матеріали II міжнарод. науково-практ. конф. «Сучасні наукові дослідження- 2006».* – Т. 41. - Дніпропетровськ: «Наука і освіта». – 2006. –С. 8–11.
189. 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.
190. Буря, О. І. Дослідження теплофізичних властивостей органопластиків на основі фенілону, армованого поліімідними волокнами / О. І. Буря, Е. В. Ткаченко, М. В. Бурмістр [и др.] // *Вопросы химии и химической технологии.* – 2008. – № 6. – С. 43–46.
191. Тагер, А. А. Физико – химия полимеров. – М.: Химия, 1968. – 536 с.
192. Липатов, Ю. С. Физическая химия наполненных полимеров // Ю. С. Липатов. – М.: Химия, 1977. – 304 с.

193. Симонов-Емельянов, И.Д. Принципы создания композиционных материалов: учебное пособие / И.Д. Симонов-Емельянов, В.Н. Кулезнев. – М.: МИХМ, 1986. – 76 с.
194. Симонов-Емельянов, И.Д. Сборник аналитических и проблемных задач по курсу «Принципы создания композиционных материалов» / И.Д. Симонов-Емельянов, Л.Б. Кандырин. – М.: МИХМ, 1999. – 85 с.
195. Симонов-Емельянов, И.Д. Оценка межфазного слоя в наполненных полимерных композитах / И.Д. Симонов-Емельянов, Г.Д. Сагалаев // Пластические массы. – 1973. – № 2. – С. 44–46.
196. Pakhomov, K.S. The compaction of fibrous fillers under pressure and the structure formation in reinforced organoplastics during processing / K.S. Pakhomov, Yu.V. Antipov, I.D. Simonov-Emel'yanov [and etc.] // Plasticheskie Massy. – 2014. – №. 9–10, P. 3–7.
197. Липатов, Ю.С. Физико-химические основы наполнения полимеров / Ю.С. Липатов. – М.: Химия, 1991. – 260 с.
198. Пыхтин А.А. Высокотехнологичные эпоксидные нанодисперсии и нанокompозиты с регулируемой структурой и комплексом свойств: дисс. канд. техн. наук: 05.17.06: защищена 20.12.2017/ Пыхтин Александр Алексеевич. – М., 2017. – 125 с.
199. Андреева Т.И. Многофункциональные полимерные композиционные материалы на основе поликарбоната и технологии получения инновационной продукции: дисс. док. техн. наук: 05.17.06: защищена 11.10.2017 / Андреева Татьяна Ивановна. – М., 2017. – 352 с.
200. Буря, А.И. Теплофизические свойства органопластиков на основе ПА 6 / А.И. Буря, Э.В. Ткаченко, О.П.Чигвинцева // Материалы VI Междунар. научно-практической конф. «Новые полимерные композиционные материалы». Нальчик. – 2010. – С. 131–138.

201. Липатов, Ю.С. Колориметрическое исследование наполненных линейных полиуретанов / Ю.С.Липатов, В.П. Привалко // Высокомолекулярные соединения. – 1971. – А. – Т.13. – С.103 – 110.
202. Соломко, В.П. Исследование удельной теплоемкости наполненного полистирола и полиметилметакрилата / В.П. Соломко, С.П. Пасько // Высокомолекулярные соединения. – 1970. – Т.(А)XII.– № 3. – С. 681–686.
203. Годовский, Ю. К. Теплофизические методы исследования полимеров / Ю. К. Годовский. – М.: Химия, 1976.– С. 216.
204. Dart S. L. Rise of Temperature on Fast Stretching of Synthetics and Natural Rubbers / S. L. Dart, R. L. Anthony, E. Guth // Ind. and Eng. Chem. 34. – 1943. –Р. 1340–1342.
205. Mark J. E. Thermoelastic properties of rubberlike networks and their thermodynamic and molecular interpretation / J. E. Mark // Rubb.Chem. Technol. – 1973. – V. 46. – № 3.– Р. 593–618.
206. Aklonis, J. J. Introduction to Polymer viscoelasticity / Aklonis J. J., MacKight W. J., Shen M. // Wiley-Interscience. –New York. – 1972.– Р.249
207. Пивень, А.Н. Теплофизические свойства полимерных материалов / А.Н. Пивень, Н.А. Гречаная, И.И. Чернобыльский. – К.: Вища школа, 1976.– 180 с.
208. Пахаренко, В.А. Теплофизические и реологические характеристики и коэффициенты трения наполненных наполненных термопластов: справочник / В.А. Пахаренко, В.Г. Зверлин, В.П. Привалко [и др.].– Киев: Наукова думка, 1983. – 279 с.
209. Френкель, С. Я. Полимеры // Физический энциклопедический словарь / С. Я. Френкель. – М.– I. Ч. –1965. – С. 93–101.
210. Кан, К. Н. Вопросы теории теплового расширения полимеров / К. Н. Кан. – Л.: Изд-во Ленинградского ун-та, 1975. – 80 с.
211. Буря, А.И. Тепловое расширение органопластиков на основе полиамида – 6 / А.И. Буря, Э.В. Ткаченко // Полимерные композиты и трибология:

- тезисы докл. Междунар. науч-техн. конфер. (Поликомтриб – 2013). – Гомель. – 2013. – С. 119.
212. Рыжова, С.М. Формирование структуры и свойств, создаваемых взрывной обработкой термостойких полимерных композитов на основе полиарилата и полиимида: дисс. канд. техн. наук: 05.16.09: защищена 26.11.2015; утв. 20.04.2016 / Рыжова Светлана Михайловна. – В., 2015. – 210 с.
213. Буря, А.И. Влияние полиимидного волокна на триботехнические свойства фенилона / А.И. Буря, Н.Т. Арламова, Э.В. Ткаченко // Материалы Междунар. научно-практ. школы - конференции «Славянтрибо -7а. Теоретические и прикладные новшества и инновации обеспечения качества и конкурентоспособности инфраструктуры сквозной логисти-ческой поддержки трибообъектов и их производства» / Под общ.ред. В.Ф. Безъязычного, В.Ю. Замятина. – Рыбинск: РГАТА.– 2006. – Т. 2. – С. 182–189.
214. 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.
215. Пат. 19275 Україна, МПК<sup>51</sup> С 08L77/00 Полімерна композиція / Буря О.І., Арламова Н.Т., Ткаченко Е.В., Опріц З.Г; заявник – та патентовласник Дніпр. Ордена Труд. Черв. Прап. Держ. агр. ун-т. - № u200605846; заявл. 29.05.2006; опубл. 15.12.06, Бюл. № 12. – 4с.
216. Буря, О.І., Бурмістр М.В., Ткаченко Е.В., Гаюн Н.С. Пат. UA № 47546 Полімерна композиція // Заявл. 25.08.2009 № u200908816; Опубл. 10.02.2010, Бюл. № 3, 2010.
217. Херцберг, Р.В. Деформация и механика разрушения конструкционных материалов / Р.В. Херцберг; пер. с англ. А. М. Бернштейна. – М.: Металлургия, 1989. – 576с.

218. Буря, А.И. Влияние содержания волокна Аримид-Т на свойства органо-пластиков 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.
219. Буря, А.И. Исследование влияния содержания волокна аримид-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.
220. Аскадский, А.А. Введение в физико – химию полимеров / А.А. Аскадский, А.Р. Хохлов. – М.: Научный мир, 2009. – 384 с.
221. Ларков, А.В. Сопротивление материалов / А.В. Ларков. – М.: Высшая школа, 1963. – 762 с.
222. Буря, А.И. Изучение триботехнических характеристик органопластиков на основе фенилона, армированных аримидом / А.И. Буря, Н.Т. Арламова, Э.В. Ткаченко, З.Г. Оприц // Сборник трудов XIII Международной научно-технической конференции «Машиностроение и техносфера XXI века» –Том 1. – Донецк: ДОНГТУ. – 2006. – С. 183–187.
223. Буря, А.И. Разработка, свойства и применение органопластиков на основе фенилона, армированного полиимидными волокнами /А.И. Буря, Э.В. Ткаченко // Материалы 28 ежегодной международной конференции и блиц выставки «Композиционные материалы в промышленности (Славполикком)». – Ялта. – 2008. – С. 579–580.
224. 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.

225. Бартенев, Т.М. Трение и износ полимеров / Т.М. Бартенев, В.В. Лаврентьев. –Л.: Химия, 1972. –240 с.
226. Буря, А.И. Трибологические характеристики органопластиков на основе фенилона /А.И.Буря, О.А. Набережная, В.И. Теренин [и др.] // Problems of friction and wear. – 2015. – № 3(68) – С. 51–55.
227. Буря, А. И. Трение и износ органопластиков на основе ароматического полиамида фенилон / А. И. Буря, О. А. Набережная// Трение и износ. – 2016.– Т. 37, № 3. – С. 335 – 339.
228. Буря, А. И. Влияние содержания органического волокна на трибологические свойства композитовна основе фенилона / А. И. Буря, О.А. Набережная, В.В. Перемитько // Вісник Чернігівського Державного технологічного університету. – № 2 (78). – 2015. – С. 33 – 37.
229. Экономические аспекты применения РВС – ИПИ-технологии. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [http://www.mageritec.com/index.php?option=com\\_content&view=article&id=2&Itemid=4](http://www.mageritec.com/index.php?option=com_content&view=article&id=2&Itemid=4) (дата обращения 23.09.2016)
230. Леонов, О.А. Взаимозаменяемость унифицированных соединений при ремонте сельскохозяйственной техники / О.А. Леонов. – М.: ФГОУ ВПО МГАУ, 2003. – 167 с.
231. Буря О.І. Застосування полімерних матеріалів у конструкціях зернозбиральних комбайнів // Вісник Тернопільського державного технічного університету. Тернопіль. 1998. – 1. 3. Ч. 3. 1998. С. 12–24.
232. Burya, A.I. Organoplastics based on polyamides. Properties and application in industry / A.I. Burya, E.V. Tkachenko, V.I. Kolesnikov, A.P. Sychev// 10<sup>th</sup> International Conf. «Research and development in mechanical industry» (RaDMI 2010). – Donji Milanovac (Serbia). – 2010. – P. 1055–1062.
233. Пат. UA № 62093 Половинабивач / О.І. Буря, О.Д. Деркач, Е.В. Ткаченко, О.О. Колбасін; заявители и патентообладатели О.І. Буря, О.Д. Деркач, Е.В.

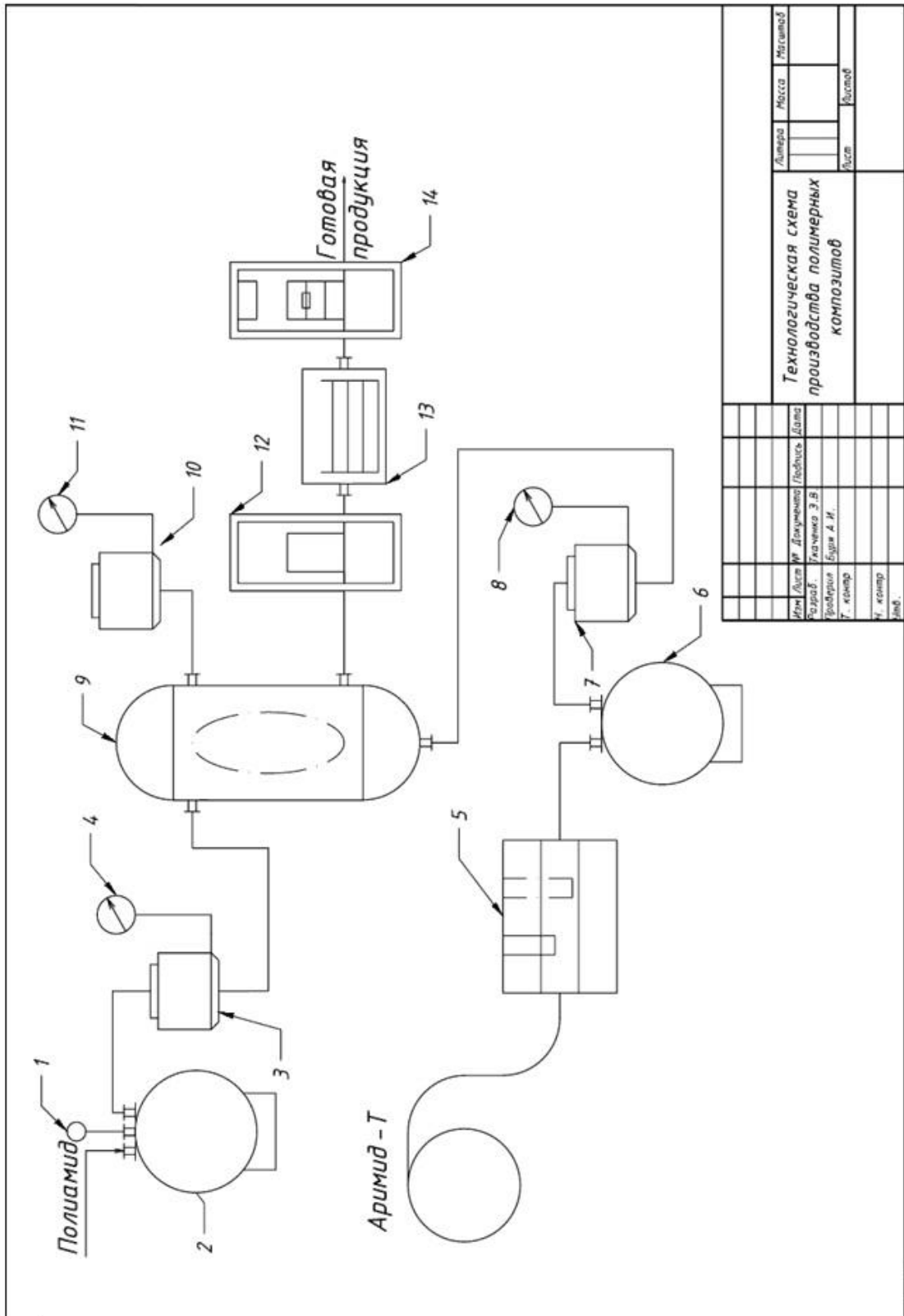
Ткаченко, О.О. Колбасін. – № и 201101087; заявл. 31.01.2011; опубл. 10.08.2011, Бюл. №15, 2011.

234. 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.
235. 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.



**ПРИЛОЖЕНИЯ**

ПРИЛОЖЕНИЕ А



Изм. Лист №		Докладчик	Год	Дата
Выдан:		Качество	Э.В.	
Утвердил:		Будим	А.И.	
Т. номер				
У. номер				
Лист		Листов		
Масса		Мг		
Литера		Мг		

Технологическая схема производства полимерных композитов



## ПРИЛОЖЕНИЕ В



“ЗАТВЕРДЖУЮ»

Директор ФГ «Костенко»


 В.О. Костенко

«02» 11 2009 р.

## АКТ ВИРОБНИЧИХ ВИПРОБУВАНЬ

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

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

Станом на 30 жовтня 2009 року комбайном зібрано:

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

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

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

Представники:

Від ЛПК ДДАУ

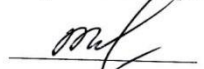
Зав. каф. хімії, професор


 Буря О.І.

Зав каф. ЕМТП, доцент


 Деркач О.Д.

Науковий співробітник ЛПК ДДАУ


 Ткаченко Е.В.

Від ФГ «Костенко»

Головний інженер


 В.Я. Куцак  
Механік


 В.О. Матірний

## ПРИЛОЖЕНИЕ В

«УТВЕРЖДАЮ»  
 Директор ФХ «Костенко»  
ПОДПИСЬ В.О. Костенко  
 «02» 11 2009г.

Печать: УКРАИНА\*ДНЕПРОПЕТРОВСКАЯ ОБЛ.\*ПАВЛОГРАДСКИЙ Р-Н\*  
 С. ТРОИЦКОЕ\*ФЕРМЕРСКОЕ ХОЗЯЙСТВО\*ФХ «КОСТЕНКО»\*32859531

## АКТ ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ ИСПЫТАНИЙ

Настоящий акт составлен в том, что сотрудниками лаборатории полимерных композитов Днепропетровского государственного аграрного университета (ЛПК ДГАУ) переданы на испытания 10 (десять) экспериментальных подшипников вала соломотряса зерноуборочного комбайна Дон-1500Б, изготовленные из полимерного композиционного материала - фенилон, армированный волокном Аримид Т.

Детали были установлены на комбайн 14 июня 2007 года, после чего комбайн эксплуатировался в обычном режиме.

По состоянию на 30 октября 2009 года комбайном собрано:

- ранних зерновых колосовых культур - 721 га;
- подсолнечника - 315 га.

Результаты технической экспертизы, которая проводилась совместно специалистами ЛПК ДГАУ и ФХ «Костенко» выявили, что износ рабочих поверхностей подшипников составил от 0,4 до 0,6 мм. За период эксплуатации подшипники не смазывались, не выходили из строя, поломок, заеданий и т.д. выявлено не было.

В связи с недостижением предельно допустимого износа (1,0 мм) экспериментальные детали оставлены для продолжения производственных испытаний в хозяйстве.

Представители:

От ЛПК ДГАУ  
 Зав. каф. химии, профессор  
ПОДПИСЬ Бура А.И.

Зав. каф. ЭМТП, доцент  
ПОДПИСЬ Деркач А.Д.

Научный сотрудник ЛПК ДГАУ  
ПОДПИСЬ Ткаченко Э.В.

От ФХ «Костенко»  
 Главный инженер  
ПОДПИСЬ В.Я. Куцак

Механик  
ПОДПИСЬ В.О. Матирный

Перевод с украинского языка  
 на русский язык выполнял переводчик  
 ООО «Экспресс-Агентство»  
 ХРИСТАНЦОВА Татьяна Константиновна



## ПРИЛОЖЕНИЕ Г



“ЗАТВЕРДЖУЮ»

Директор ФГ «Костенко»


 В.О. Костенко

«02» 11 2009 р.

## АКТ ВИРОБНИЧИХ ВИПРОБУВАНЬ

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

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

Станом на 30 жовтня 2009 року комбайном зібрано:

- ранніх зернових колосових культур – 721 га;

- соняшника – 315 га.

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

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

Представники:

Від ЛПК ДДАУ

Зав. каф. хімії, професор


 Буря О.І.

Зав. каф. ЕМТП, доцент



 Деркач О.Д.

Науковий співробітник ЛПК ДДАУ


 Ткаченко Е.В.

Від ФГ «Костенко»

Головний інженер


 В.Я. Куцак  
Механік


 В.О. Матірний



## ПРИЛОЖЕНИЕ Г

«УТВЕРЖДАЮ»  
 Директор ФХ «Костенко»  
ПОДПИСЬ В.О. Костенко  
 «02» 11 2009г.

Печать: УКРАИНА\*ДНЕПРОПЕТРОВСКАЯ ОБЛ.\*ПАВЛОГРАДСКИЙ Р-Н\*  
 С. ТРОИЦКОЕ\*ФЕРМЕРСКОЕ ХОЗЯЙСТВО\*ФХ «КОСТЕНКО»\*32859531

## АКТ ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ ИСПЫТАНИЙ

Настоящий акт составлен в том, что сотрудниками лаборатории полимерных композитов Днепропетровского государственного аграрного университета (ЛПК ДГАУ) переданы на испытания 16 (шестнадцать) экспериментальных деталей - глазков шнека жатки зерноуборочного комбайна Дон-1500Б, изготовленных из полимерного композиционного материала - полиамид-6, армированный волокном Ариamid Т (30 массовых %).

Детали были установлены на комбайн 15 июня 2007 года, после чего он эксплуатировался в обычном режиме.

По состоянию на 30 октября 2009 года комбайном собрано:

- ранних зерновых колосовых культур - 721 га;
- подсолнечника — 315 га.

Результаты технической экспертизы, которая проводилась совместно специалистами ЛПК ДГАУ и ФХ «Костенко» выявили, что износ рабочих поверхностей глазков шнека жатки находился в пределах от 0,6 до 0,7 мм. За период эксплуатации глазки не выходили из строя, поломок, заеданий и т.д. выявлено не было.

В связи с недостижением предельно допустимого износа (2,0 мм) экспериментальные детали оставлены для продолжения производственных испытаний в хозяйстве.

## Представители:

От ЛПК ДГАУ  
 Зав. каф. химии, профессор  
ПОДПИСЬ Бури А.И.

Зав. каф. ЭМТП, доцент  
ПОДПИСЬ Деркач А.Д.

Научный сотрудник ЛПК ДГАУ  
ПОДПИСЬ Ткаченко Э.В.

От ФХ «Костенко»  
 Главный инженер  
ПОДПИСЬ В.Я. Куцак

Механик  
ПОДПИСЬ В.О. Матирный

Перевод с украинского языка  
 на русский язык выполнял переводчик  
 ООО «Экспресс-Агентство»  
 ХРИСАНДОВА Татьяна Константиновна

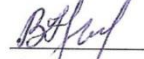


## ПРИЛОЖЕНИЕ Д



“ЗАТВЕРДЖУЮ»

Директор ФГ «Костенко»


 В.О. Костенко

« 02 » 11 2009 р.

## АКТ ВИРОБНИЧИХ ВИПРОБУВАНЬ

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

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

Станом на 30 жовтня 2009 року комбайном зібрано:

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

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

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

Представники:

Від ЛПК ДДАУ

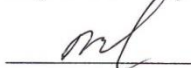
Зав. каф. хімії, професор


 Буря О.І.

Зав. каф. ЕМТП, доцент


 Деркач О.Д.

Науковий співробітник ЛПК ДДАУ


 Ткаченко Е.В.

Від ФГ «Костенко»

Головний інженер


 В.Я. Куцак

Механік


 В.О. Матірний



## ПРИЛОЖЕНИЕ Д

«УТВЕРЖДАЮ»  
 Директор ФХ «Костенко»  
ПОДПИСЬ В.О. Костенко  
 «02» 11 2009г.

Печать: УКРАИНА\*ДНЕПРОПЕТРОВСКАЯ ОБЛ.\*ПАВЛОГРАДСКИЙ Р-Н\*  
 С. ТРОИЦКОЕ\*ФЕРМЕРСКОЕ ХОЗЯЙСТВО\*ФХ «КОСТЕНКО»\*32859531

## АКТ ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ ИСПЫТАНИЙ

Настоящий акт составлен в том, что сотрудниками лаборатории полимерных композитов Днепропетровского государственного аграрного университета (ЛПК ДГАУ) переданы на испытания 20 (двадцать) экспериментальных подшипников луча мотобила зерноуборочного комбайна Дон-1500Б, изготовленные из полимерного композиционного материала - полиамид-6, армированный волокном Ариamid Т (15 массовых %).

Детали были установлены на комбайн 15 июня 2007 года, после чего комбайн эксплуатировался в обычном режиме.

По состоянию на 30 октября 2009 года комбайном собрано:

- ранних зерновых колосовых культур –721 га;
- подсолнечника-315 га.

Результаты технической экспертизы, которая проводилась совместно специалистами ЛПК ДГАУ и ФХ «Костенко» выявили, что износ рабочих поверхностей подшипников составил от 0,5 до 0,7 мм. За период эксплуатации подшипники не смазывались, не выходили из строя, поломок, заеданий и т.д. выявлено не было.

В связи с недостижением предельно допустимого износа (1,0 мм) экспериментальные детали оставлены для продолжения производственных испытаний в хозяйстве.

Представители:

От ЛПК ДГАУ  
 Зав. каф. химии, профессор  
ПОДПИСЬ Бурия А.И.

Зав. каф. ЭМТП, доцент  
ПОДПИСЬ Деркач А.Д.

Научный сотрудник ЛПК ДГАУ  
ПОДПИСЬ Ткаченко Э.В.

От ФХ «Костенко»  
 Главный инженер  
ПОДПИСЬ В.Я. Куцак

Механик  
ПОДПИСЬ В.О. Матирный

Перевод с украинского языка  
 на русский язык выполнен переводом  
 ООО «Экспресс-Агросервис»  
 АРИСАНДОВА Татьяна Константиновна



## ПРИЛОЖЕНИЕ Е

**АКТ ВИПРОБУВАНЬ**

«26» січня 2006 р.

Цей акт складений про те, що співробітниками лабораторії полімерних композитів Дніпропетровського державного аграрного університету (ЛПК ДДАУ) передані на виробничі випробування в тролейбусне депо № 1 експериментальні втулки шворнів переднього мосту тролейбусів ЗиУ та ЮМЗ Т-2, виготовлені з полімерного композиційного матеріалу на основі аліфатичного поліаміду ПА-6, наповненого аримідом-Т (30 мас.%) та втулки вала розтискного кулака гальмівних колодок тролейбусів, виготовлені з полімерного композиційного матеріалу на основі ароматичного поліаміду фенілон С-1, наповненого аримідом-Т (15 мас.%) в кількості 8 одиниць.

Мета випробувань – визначення порівняльної зносостійкості серійних та експериментальних втулок.


За період з 02.06.2005 по 26.01.2006 р. пробіг тролейбусів, укомплектованих експериментальними деталями склав у межах 28179 до 31298 км.

На день перевірки технічного стану встановлено, що експериментальні втулки мають незначний знос, який знаходиться у допустимих межах. У зв'язку з технічною придатністю до експлуатації, експериментальні втулки залишені для впровадження випробувань.

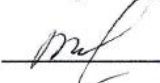
Представники:

Від ДДАУ

Зав. каф. хімії, професор

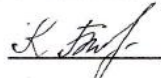
 О.І. Буря

Пров. наук. співробітник

 С.В.Ткаченко

Від тролейбусного депо № 1:

Начальник виробництва

 К.Ф. Басан

## ПРИЛОЖЕНИЕ Е

«УТВЕРЖДАЮ»  
 Главный инженер  
 троллейбусного депо №1  
 г. Днепропетровск  
ПОДПИСЬ С.М. Алябьев

Печать: УКРАИНА\*Г. ДНЕПРОПЕТРОВСК\*ДЕПО №1 ГОРОДСКОГО  
 КОММУНАЛЬНОГО ПРЕДПРИЯТИЯ «ДНЕПРОПЕТРОВСКИЙ  
 ЭЛЕКТРОТРАНСПОРТ»И.К. 28372408

## АКТ ИСПЫТАНИЙ

«26» января 2006 г.

Настоящий акт составлен в том, что сотрудниками лаборатории полимерных композитов Днепропетровского государственного аграрного университета (ЛПК ДГАУ) переданы на производственные испытания в троллейбусное депо №1 экспериментальные втулки шкворней переднего моста троллейбусов Зиу и ЮМЗ Т-2, изготовленные из полимерного композиционного материала на основе алифатического полнамида ПА-6, наполненного ариимдом-Т (30 мас.%) и втулки вала разжимного кулака тормозных колодок троллейбусов, изготовленные из полимерного композиционного материала на основе ароматического полнамида фенлон С-1, наполненного ариимдом-Т (15 мас.%) в количестве 8 единиц.

Цель испытаний - определение сравнительной износостойчивости серийных и экспериментальных втулок.

За период с 02.06.2005 по 26.01.2006 г. пробег троллейбусов, укомплектованных экспериментальными деталями составил в пределах 28179 до 31298 км.

На день проверки технического состояния установлено, что экспериментальные втулки имеют незначительный износ, который находится в допустимых границах. В связи с технической пригодностью к эксплуатации, экспериментальные втулки оставлены для внедрения испытаний.

Представители:

От ЛПК ДГАУ  
 Зав. каф. химии, профессор  
ПОДПИСЬ А.И. Буря

От троллейбусного депо №1:  
 Начальник производства  
ПОДПИСЬ К.Ф. Басан

Вед. науч. сотрудник  
ПОДПИСЬ Ткаченко Э.В.

Перевод с украинского языка  
 на русский язык выполнен переводчиком  
 ООО «Экспресс-Агенция»  
 ХРИСАНДОВА Татьяна Константиновна







## ПРИЛОЖЕНИЕ Ж

УТВЕРЖДАЮ»  
 Главный инженер ОАО  
 «Мариупольский опытно-  
 экспериментальный завод»  
ПОДПИСЬ Н.В. Шаталов

Печать: УКРАИНА\*ДОНЕЦКАЯ ОБЛАСТЬ Г. МАРИУПОЛЬ\*ОТКРЫТОЕ  
 АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО МАРИУПОЛЬСКИЙ ОПЫТНО-ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЙ  
 ЗАВОД\*КОД ЄГРПОУ 08645211

«24» ноября 2008г.

АКТ  
 ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ ИСПЫТАНИЙ

Настоящий акт составлен в том, что 21 июля 2008 года сотрудниками лаборатории полимерных композитов кафедры химии Днепропетровского государственного аграрного университета (ЛПК ДГАУ) переданы на производственные испытания на ОАО «Мариупольский опытно-экспериментальный завод» экспериментальные детали - подшипники скольжения изготовленные из ароматического полиамида фенилон армированного полиимидными волокнами аримид Т, в количестве 20 единиц.

Экспериментальные детали были установлены на цепи шлепера и отработали на протяжении июля - ноября 700 часов. За время испытаний замечаний по эксплуатации не было.

Рекомендовано продолжить испытания.

Представители:

от ДГАУ

Зав. каф. химии, профессор  
ПОДПИСЬ А.И. Бура

Научный сотрудник  
ПОДПИСЬ Э.В. Ткаченко

от ОАО «Мариупольский опытно-  
 экспериментальный завод»  
 Заместитель главного инженера,  
 к.т.н. ПОДПИСЬ К.Ф. Басан

Перевод с украинского языка  
 на русский язык выполнил переводчик  
 ООО «Экспресс-Агенция»  
 ХРИСАНДОВА Татьяна Константиновна

