

УДК 678.675

Профессор А.И. Буря

(Днепропетровский гос. техн. ун-т) кафедра физики конденсированного состояния.

тел. +38(050)452-58-95

E-mail: ol.burya@gmail.com

старший преподаватель Э.В. Ткаченко

(Севаст. нац. ун-т ядерн. энер. и пром-ти) кафедра химии и материаловедения.

тел. (978)8961475

E-mail: tkelly@rambler.ru

профессор Ю.Ф. Шутилин

(Воронеж. гос. ун-т. инж. технол.) кафедра химии, химической технологии органических веществ и переработки полимеров. тел. (473)249-92-37

E-mail: kaftp@mail.ru

Professor A.I. Buria

(Dneprodzerzhinsk, Ukraine, State University of technology) Department of Condensed State Physics. phone +38(050)452-58-95

E-mail: ol.burya@gmail.com

senior lecturer E.V. Tkachenko

(Sevastopol National University of Nuclear Energy and Industry, Russia) Department of Chemistry and Materials Science. phone (978)8961475

E-mail: tkelly@rambler.ru

professor Iu.F. Shutilin

(Voronezh state university of engineering technologies) Department of chemistry, chemical technology of organic substances and polymer processing. phone (473)249-92-37

E-mail: kaftp@mail.ru

Создание и исследование свойств органопластиков на основе полиамидов, армированных полиимидными волокнами

Creation and study of the properties of organic plastics based on polyamide, reinforced polyimide fibers

Реферат. Стремительное развитие промышленности и повышение ее конкурентоспособности требует создания новых материалов, в том числе полимерных композитов на основе полиамидов. С целью улучшения эксплуатационных характеристик и расширения областей применения в состав полиамидных связующих вводят дисперсные и волокнистые наполнители. Органические волокна, по сравнению с другими, отличаются хорошим смачиванием полимерами, высокой прочностью связи с матрицей, меньшей склонностью к измельчению, высокими значениями удельной прочности и жесткости. Целью работы являлось создание и исследование свойств композитов на основе полиамидов - алифатического ПА-6 и ароматического - фенилона C-1, наполненных полиимидными волокнами аридами-Т. Технология приготовления полимерных композиций состояла из следующих стадий: смешивание, таблетирование, сушка и формование. Смешивание композиций проводили во вращающемся электромагнитном поле. Под действием вращающегося электромагнитного поля ферромагнитные частицы приходили в интенсивное хаотическое движение, приводящее к равномерному распределению волокон в полимерной матрице. Формование образцов осуществляли методом компрессионного прессования. В работе изучались теплофизические, физико-механические и трибологические свойства созданных полимерных композитов. Установлено, что армирование полиамидов приводит к увеличению прочностных характеристик композитов. Для органопластиков (ОП) на основе фенилона C-1, армированного 15 мас. % аридами-Т, предел текучести при сжатии, твердость по Роквеллу, модуль упругости, микротвердость выше по сравнению с исходным полимером на 13, 61, 20, 68 %, соответственно. Для ОП на основе ПА-6 предел текучести при сжатии и разрыве, микротвердость, модуль упругости, с повышением степени армирования связующего, возрастают на 47, 54, 25 и 36 %, соответственно. Наибольшей износостойкостью и низким коэффициентом трения обладают композиты на основе ПА-6 (30 мас.% аридами-Т) и на основе фенилона C-1 (15 мас.% волокон). Теплофизические исследования композитов подтвердили наличие взаимодействий на границе раздела фаз волокно-связующее.

Summary. The rapid development of industry and increase its competitiveness requires the development of new materials, including polymer composites based on polyamides. In order to improve the performance and expand the applications of the polyamide binder is introduced particulate and fibrous fillers. Organic fibers, as compared with other polymers are of good wetting, high bonding strength with the matrix less prone to breakage, high specific strength and stiffness. The aim of the work is the creation and study of the properties of composites based on polyamide - PA-6 aliphatic and aromatic - phenylon C-1, filled polyimide fibers arimid-T. The technology of preparation of polymer compositions comprised of the following steps: mixing, pelletizing, drying and molding. Mixing of the compositions was performed in a rotating electromagnetic field. Under the action of the rotating electromagnetic field, ferromagnetic particles came into intensive chaotic motion, which leads to a uniform distribution of fibers in a polymer matrix. Molding samples was performed by compression molding. We study the thermal, physical, mechanical and tribological properties of polymer composites created. It was established that the reinforcement polyamides leads to increased strength characteristics composites. For organic plastics (OP) based on the C-1 phenylon reinforced 15% of the mass Arimida-T, yield strength in compression, Rockwell hardness, modulus of elasticity, microhardness higher than the starting polymer at 13; 61, 20 and 68%, respectively. For OP based on PA-6, the compressive yield stress and break microhardness modulus of elasticity with increasing degree of reinforcement binder increases by 47, 54, 25 and 36%, respectively. The highest wear resistance and low friction have composites based on PA-6 (30 % of the mass arimida-T) and through phenylon C-1 (15 % of the mass of the fiber). Thermophysical composites research confirmed the presence of interactions at the interface fiber-binder.

Ключевые слова: органопластики, полиамид-6, фенилон C-1, получение, свойства.

Keywords: organoplastics, polyamide-6, phenylon C-1, production, properties.

© Буря А.И., Ткаченко Э.В., Шутилин Ю.Ф., 2014

Стремительное развитие промышленности и повышение ее конкурентоспособности требует создания новых материалов, в том числе полимерных композитов. Экономически целесообразно создавать композиционные материалы на основе таких полимеров, которые характеризуются наличием мощностей по их производству, например, полиамидов (ПА).

С целью улучшения эксплуатационных характеристик и расширения областей применения в состав полиамидных связующих вводят дисперсные и волокнистые наполнители (Нп). Органические волокна, по сравнению с другими, отличаются хорошим смачиванием полимерами, высокой прочностью связи с матрицей, меньшей склонностью к измельчению, высокими значениями удельной прочности и жесткости.

Целью работы являлось создание и исследование свойств композитов на основе полиамидов - алифатического - ПА-6 и ароматического - фенилона С-1, наполненных полиимидными волокнами ариимид-Т.

Технология приготовления полимерных композиций состояла из следующих стадий:

1. Смешивание композиций во вращающемся электромагнитном поле. Навески полиамида (ПА-6 или фенилона С-1) и полиимидных волокон ариимид-Т загружали в металлическую емкость, добавляя ферромагнитные частицы. Величина магнитной индукции электрического поля должна быть не ниже 0,02 Тл. Под действием вращающегося электромагнитного поля ферромагнитные частицы приходили в интенсивное хаотическое движение, за счет чего вышеуказанные компоненты равномерно смешивались.

2. Таблетирование проводили с помощью гидравлического пресса ПСУ-50.

3. Сушка композиций. Перед формованием заготовки выдерживали в сушильном шкафу в течение 1-3 ч при температуре 393-400 К. Высушенные таблетки сразу же загружались в нагретую пресс-форму.

4. Формование образцов осуществляли методом компрессионного прессования. После загрузки заготовки в пресс-форму ее начинали смыкать до соприкосновения верхнего пуансона с таблеткой. Далее композиции на основе фенилона С-1 и ПА-6 нагревали до 528 К и 453 К, выдерживали без давления 10 мин при 598 К и 35 с при 501 К, после чего давление увеличивали до 55-45 МПа, и при заданных температуре и давлении материал выдерживали 5 мин и 10 с соответственно. Затем изделие охлаждали под давлением и выталкивали из пресс-формы.

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

Были исследованы различные свойства разработанных композитов.

Изучение теплофизических свойств разработанных полимерных композитов показало, что удельная теплоемкость (C_p), коэффициенты теплопроводности (λ) и температуропроводности (a) в значительной степени зависят от природы связующего.

Так, в области температур 323-473 К для всех исследованных композитов наблюдается близкий к линейному рост C_p , связанный с ростом гибкости макромолекул полиамидных связующих, при этом органопластики (ОП) на основе ПА-6 имеют более высокие значения данного показателя по сравнению с ОП на основе фенилона С-1. Средние значения удельной теплоемкости (рисунок 1) композитов на основе ПА-6 с содержанием волокна ариимид-Т (15-45 мас.%) уменьшаются на 11-18 %, а для ОП на основе фенилона С-1 с содержанием волокна ариимид-Т до 10 мас.% понижаются на 30 % от 1,78 до 1,25 кДж/кг·К, затем при росте содержания волокна до 20 мас.% возрастают от 1,25 до 1,7 кДж/кг·К.

Согласно теории статистической физики, о равномерном распределении кинетической энергии, теплоемкость полимера зависит от числа степеней свободы [1]. Так, 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.

При переходе из стеклообразного в высокоэластичное для фенилона С-1, ПА-6 и композитов на их основе наблюдается скачок удельной теплоемкости ΔC_p (рисунок 1), причем, его величина для ОП ниже по сравнению со связующими. Понижение скачка теплоемкости ΔC_p указывает на переход некоторой доли макромолекул из участия в кооперативном процессе стеклования [2], вследствие взаимодействия их с поверхностью ариимида-Т. Найденное значение ΔC_p позволило рассчитать долю макромолекул, перешедших в граничные слои и толщину последних. Так, доля макромолекул для композитов на основе фенилона С-1 растет при содержании волокна до 10 мас.%, а на основе ПА-6-до 30 мас.%. Толщина граничного слоя для композитов на основе фенилона С-1 растет при содержании волокна до 20 мас.%, а на основе ПА-6-до 30 мас.%.

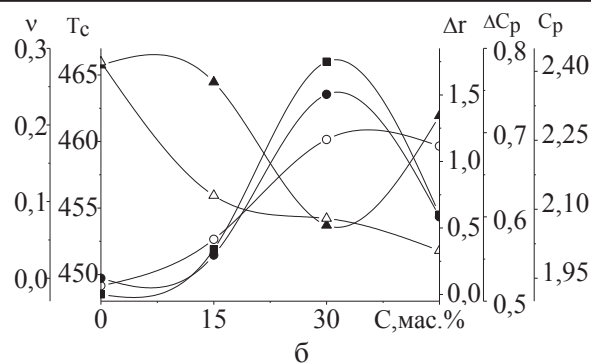
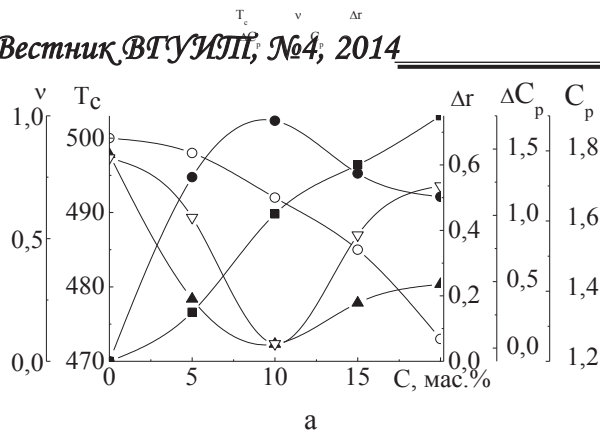


Рисунок 1. Теплофизические характеристики композитов на основе фенилона С-1(а) и ПА-6 (б)
 -■- толщина граничного слоя, мкм; -●- доля макромолекул, перешедших в граничные слои; -▲- скачок удельной теплоемкости, кДж/кг·К -○- температура стеклования, -△- среднее значение удельной теплоемкости в интервале температур 323-498 К, кДж/кг·К

Неоднозначное изменение C_p , ΔC_p , v , $\Delta\alpha$ для разработанных композитов объясняется конкурирующим действием двух факторов: упорядочением и разрыхлением структуры композита.

Теплофизические исследования (таблица 1) показали общую тенденцию к снижению (для ОП на основе фенилона С-1) и повышению (для ОП на основе ПА-6) коэффициентов теплопроводности (λ) и температуропроводности (a) с

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

Т а б л и ц а 1

Теплофизические характеристики композитов в интервале температур 323-498 К

Показатели	Связующие								
	фенилон С-1					полиамид-6			
	содержание волокна арамид-Т, мас.								
	—	5	10	15	20	—	15	30	45
λ , Вт/м · К	0,46	0,35	0,349	0,331	0,325	0,36	0,37	0,38	0,39
$\alpha \cdot 10^7$, м ² /с	2,62	1,55	1,53	1,52	1,41	1,74	1,95	2,16	2,78
$\alpha \cdot 10^{-6}$, К ⁻¹	35.07	34.34	31.24	29.44	24.28	27.19	19.34	12.20	5.16

По результатам dilatометрических исследований (таблица 1) выявлено, что введение армирующего волокна в полиамиды приводит к снижению КТЛР на 15-45 % для ОП на основе фенилона С-1 и ПА-6 соответственно, а температура стеклования (T_g) для ОП на основе фенилона С-1 при этом снижается на 2-17, а для ОП на основе ПА - 6 повышается на 4-11 градуса. Снижение КТЛР можно считать положительным эффектом, который уменьшит вероятность растрескивания композитов как под воздействием температуры, так и в зоне контакта трения полимер-металл.

Далее были изучены физико-механические свойства.

Учитывая, что одной из основных отраслей использования разработанных ОП является машиностроение – особое внимание при изучении физико-механических свойств было уделено прочности при сжатии и твердости. Как показали результаты исследований (рисунок 2), максима-

льное увеличение указанных показателей достигается при введении волокнистого наполнителя в количестве до 15 мас. %.

Для разработанных композитов на основе фенилона С-1 значительно повышаются не только прочность при сжатии (на 6 - 25 МПа), модуль упругости (на 513 – 804 МПа), твердость по Роквеллу (на 36-109 МПа), но они имеют и достаточно высокую ударную вязкость (31 - 21 кДж/м²) (рисунок 2), объясняющуюся образованием армирующего каркаса из волокон. Максимальное увеличение указанных показателей наблюдается при введении волокна в количестве 15 мас. % Так, в частности, для ОП, армированного 15 мас. % арамида-Т, предел текучести при сжатии и растяжении, твердость по Роквеллу, модуль упругости выше по сравнению с исходным полимером на 13; 7; 61 и 20 % соответственно.

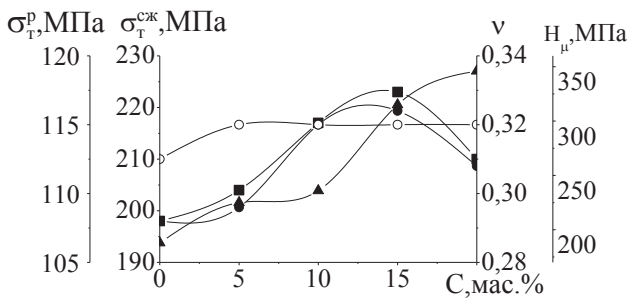


Рисунок 2. Влияние содержания (5-20 мас.%) волокна на физико-механические свойства композитов на основе фенилона С-1:

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

Определено, что микротвердость - показатель, чувствительный к морфологическим и структурным изменениям, для ОП на основе фенилона С-1 и ПА-6 выше, по сравнению со связующими в 1,5 и 1,2 раза соответственно, что еще раз указывает на процесс упорядочения полиамидных связующих под влиянием полиимидного волокна. Изучено влияние длины волокна на физико-механические свойства органопластиков на основе фенилона С-1 (рисунок 3). Определено, что при оптимальной длине волокна 3-5 мм прочность при сжатии, модуль упругости и ударная вязкость находятся в пределах 223-219, 4791-4639, 26,5-29,5 МПа соответственно.

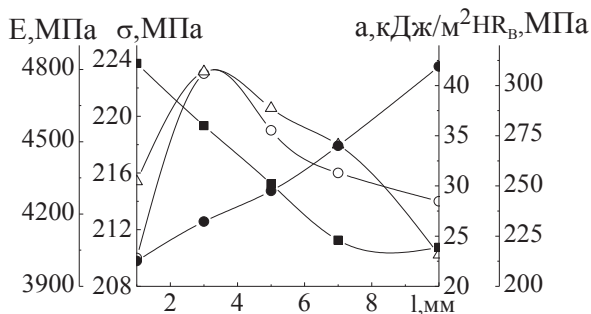
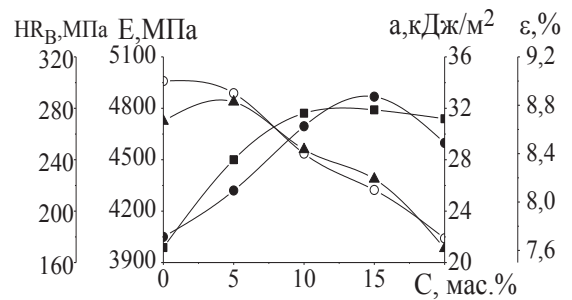


Рисунок 3. Влияние длины волокна на физико-механические свойства композитов на основе фенилона С-1

○ - предел текучести при сжатии, МПа; -△ - модуль упругости, МПа; -■ - твердость по Роквеллу, МПа; -● - ударная вязкость, МПа



Результаты физико - механических исследований ОП на основе ПА-6 (рисунок 4), показали, что предел текучести при сжатии и разрыве ОП с повышением степени армирования связующего возрастают на 38 и 43 % соответственно, а модуль упругости на 217 МПа (от 733- для ПА-6) до 950 МПа (для ОП, содержащего 30 мас.% аримида-Т).

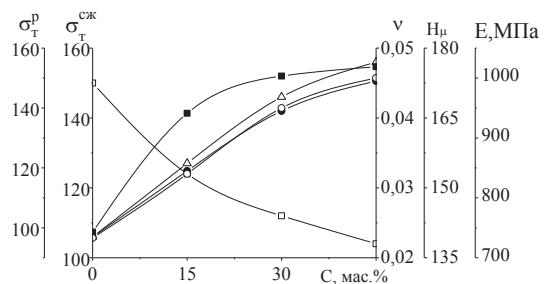


Рисунок 4. Влияние содержания волокна на физико-механические свойства композитов на основе ПА-6

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

Разрушение образцов ОП существенно отличается от характера разрушения исходного полимера. Как видно (рисунок 5) ПА-6 разрушается хрупко, в то время как ОП разрушаются с образованием магистральных трещин.

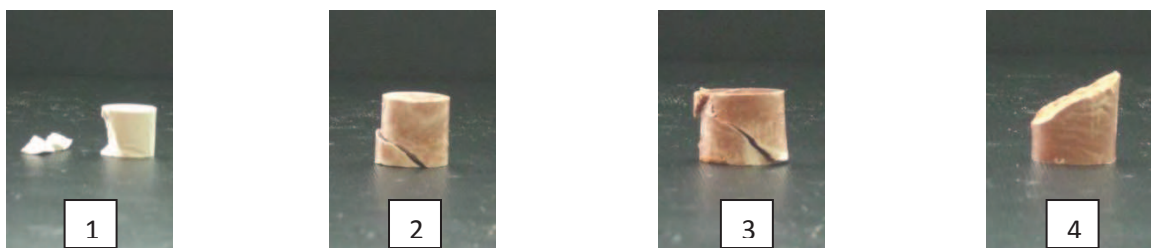
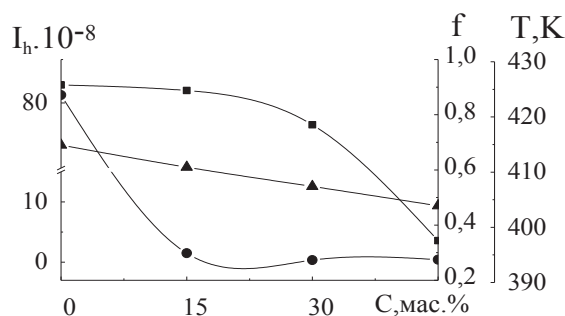


Рисунок 5. Характер разрушения ПА-6 (1) и композитов на его основе, содержащих 15 (2), 30 (3) и 45 (4) мас.% волокна ариמיד-Т

Образование трещин объясняется развитием цилиндрических микротрещин на границе между волокнами и матрицей, источниками которых являются обрывки волокон, а также места слабой адгезии технологического или эксплуатационного происхождения (начальные микротрещины) [3]. Развитие цилиндрических микротрещин приводит к выпучиванию волокон на свободных боковых поверхностях образца.

В зависимости от отношения длины выпученной зоны к длине всего образца, этой трещиноподобной области, наклоненной к оси образца и аналогичной трещинам скольжения [4] на фронте такой трещины волокно подвергается (наименее благоприятным для него) большим деформациям изгиба (содержание арамид-Т составляет 30 – 45 мас.%).

При содержании волокна 30 мас. % наклонные трещины направлены к оси образца под углом примерно 45° т.е. параллельно



касательные напряжения $\sigma_{\max} = \sigma/2$ [5]. Отсюда можно сделать вывод, что такие образцы будут наилучшим образом сопротивляться сдвигу. Дальнейшее увеличение содержания волокна до 45 мас.% увеличивает угол наклона, ухудшая сопротивление сдвигу.

Что касается исследований трибологических свойств ОП на основе ПА-6 и фенилона С-1, то следует отметить следующее, что с увеличением содержания волокна арамид-Т в ПА-6 и в фенилоне С-1, износостойкость ОП резко возрастает (рисунок 6). Так, если для ПА-6 интенсивность линейного износа принимает значение $81,8 \cdot 10^{-8}$, то для ОП данный показатель с ростом количества наполнителя от 15 до 45 мас.% изменяется от 1,5 до $0,42 \cdot 10^{-8}$. Для фенилона С-1 интенсивность линейного износа принимает значение $6,37 \cdot 10^{-8}$, для ОП данный показатель с ростом количества наполнителя от 5 до 20 мас.% изменяется от 3,0 до $0,37 \cdot 10^{-8}$.

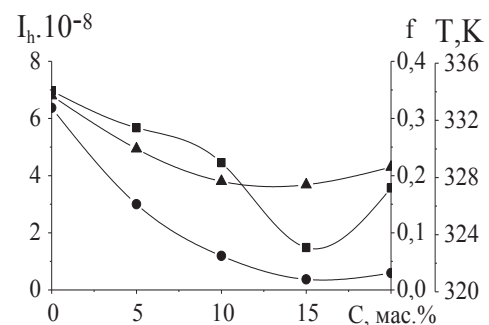


Рисунок 6. Влияние содержания волокна арамид-Т на интенсивность линейного износа (1), коэффициент трения (2) и температуру в зоне контакта (3) ОП на основе ПА-6 (а) и фенилона С-1 (б) при $p_v = 0,4$ (а) и 1 МПа·м/с (б):

—●— линейный износ, $I_h \cdot 10^{-8}$; —▲— коэффициент трения; —■— температура в зоне контакта, К

Таким образом, использование метода сухого смешивания композиций во вращающемся электромагнитном поле позволяет получить изотропные материалы с идеальным распределением волокна в полиамидной матрице. Созданные ОП превосходят исходные

полиамиды фенилон С-1 (ПА-6) по физико-механическим свойствам (прочность, модуль упругости, микротвердость) в среднем в 1,3-1,5 раза; по трибологическим свойствам (износостойкости) в 17 (240) раз; по теплофизическим (КТЛР) в 1,4 (5) раз.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Шутилин Ю.Ф. Физикохимия полимеров. Воронеж: Облит, 2012. 843с.
- 2 Липатов Ю. С. Физическая химия наполненных полимеров. М.: Химия, 1977. 304 с.
- 3 Черепанов Г.П. Механика разрушения композиционных материалов. М.: Наука, 1983. 296 с.
- 4 Черепанов Г.П. О сингулярных решениях в теории упругости. В книге Механика твердого деформируемого тела. Л.: Судпромгиз, 1970. 320 с.
- 5 Feodosyev V.I. Resistance Mother fishing. М.: MSTU. N.E. Bauman, 1999. 592 p.

REFERENCES

- 1 Shutilin Yu. F. Fizikokhimiya polimerov [Physical chemistry of polymers]. Voronezh, Oblit, 2012. 843p. (In Russ.).
- 2 Lipatov Yu.S. Fizicheskaya khimiy napolnennykh polimerov [Physical chemistry of filled polymers]. Moscow, Khimiya, 1977. 304 p. (In Russ.).
- 3 Cherepanov G.P. Mekhanika razrusheniia kompozitsionnykh materialov [Fracture mechanics of composite materialov]. Moscow, Nauka, 1983. 296 p. (In Russ.).
- 4 Cherepanov G.P. O singuliamykh resheniiakh v teorii uprugosti [Singular solutions in the theory of elasticity. In the book: Mechanics of solid deformable body]. Leningrad, Sudpromgiz, 1970. 320 p. (In Russ.).
- 5 Feodosyev V.I. Resistance Mother fishing. Moscow, MSTU. N.E. Bauman, 1999. 592 p.