

УДК 678:675+677.4:621.763.001.5

РОЗРОБЛЕННЯ САМОАРМОВАНИХ ОРГАНОПЛАСТИКІВ НА ОСНОВІ ФЕНІЛОНУ

О. І. БУРЯ, О. О. НАБЕРЕЖНА

Дніпровський державний технічний університет

Розроблено нові самоармовані органоластики на основі фенілону, які широко застосовують як конструкційні матеріали. Методом математичного планування експерименту визначено оптимальний режим їх пресування з урахуванням впливу температури, вмісту та довжини волокон на ударну в'язкість. Встановлено основні закономірності впливу вмісту кількості волокон на фізичні та хімічні процеси в структурі полімерних композитів. Визначено оптимальний їх вміст у полімерній матриці, який забезпечує найкращий комплекс технічних характеристик органопластиків.

Ключові слова: *полімерні композиційні матеріали, фенілон С-1, самоармовані органоластики, органічні волокна, теплофізичні та фізико-механічні показники, зносотривкість, коефіцієнт тертя, конструкційні матеріали.*

Вступ. Сьогодні в світі існує велика кількість полімерних композиційних матеріалів, які використовують у різних галузях промисловості. Створити нові функціональні матеріали – актуальний напрям, що дасть можливість значно спростити і здешевити технології виробництва [1]. Термін служби машин і їх безвідмовне функціонування здебільшого визначає довговічність вузлів тертя, на відновлення яких витрачають значні кошти. Через інтенсивне підвищення навантажень і швидкостей, температури, ускладнення умов експлуатації рухомих з'єднань необхідно постійно збільшувати їх експлуатаційний ресурс. Зараз все частіше застосовують композити на основі високоміцних органічних волокон (ОВ) – органоластики (ОП). Їх перевага проти скляних обумовлена не тільки великим модулем пружності (60...80 GPa), а й суттєво (в 1,3 рази) меншою густиною, що особливо важливо для створення виробів вузлів тертя і механізмів, які працюють в екстремальних умовах [2]. З введенням волокнистого наповнювача в полімерну матрицю значно збільшуються міцність і жорсткість композиції, змінюються фізичні характеристики. Властивості ОП головню залежать від якості адгезійних зв'язків на межі поділу матриця–армувальний наповнювач, концентрації та розміру наповнювача. Недостатня адгезія пов'язана з відмінністю хімічної природи в'язучого та армувального компонентів [3]. ОП, де матриця та волокнистий наповнювач хімічно близькі або ідентичні, зможуть забезпечити високий ступінь адгезії з оптимальним комплексом технічних показників матеріалу.

Нижче досліджено нові самоармовані ОП на основі термотривкого ароматичного поліаміду, армованого органічними волокнами фенілону та сульфону-Т, які поєднують високі міцнісні, теплофізичні, триботехнічні та інші властивості.

Об'єкти та методи випробувань. Під час створення композитів як в'язуче використовували фенілон С-1 (ТУ 6-05-221-101-71), який армували термотривкими ОВ фенілону (довжиною 3 mm; міцністю 690 МПа, подовженням 15...20%, модулем пружності $(9...12) \cdot 10^{-3}$ МПа, густиною 1,37...1,38 g/cm³) і сульфону-Т

(довжиною 3 mm; міцністю 500...569 МПа, розривним подовженням 16...18%, модулем пружності $5,9 \cdot 10^3$ МПа, густиною $1,45...1,46 \text{ g/cm}^3$, роботоzдатністю в інтервалі температур 573...623 К) [4].

Технологія виготовлення дослідних зразків полягала в підготовці наважок компонентів; сухому змішуванні їх в обертальному електромагнетному полі (0,12 Т) у присутності феромагнетних елементів; таблетуванні та сушінні; формуванні в блочні вироби компресійним пресуванням за тиску 30 МПа і визначеної температури.

Властивості отриманих композитів досліджували за допомогою методів мікроструктурного та ІЧ-спектрального аналізів (ІЧ-спектрометр Vertex 70). Для електронно-мікроскопічних випробувань використовували зразки композитів, які витримували 3 min в рідкому азоті, після чого піддавали крихкому зламу. На свіжо-приготовлений злам у вакуумі методом термічного випаровування на приладі ВУП-2К за напруги 24 V наносили вуглецеву плівку, а на неї – желатиновий розчин. Після висихання плівку розглядали на електронному мікроскопі УЕМВ-100К за збільшення у 10 000 разів. Зразки ОП для дослідження на растровому електронному мікроскопі JEOL JSM-6460 LV (за збільшення у 100 разів) задалегідь напильовали технічним золотом. Температурний коефіцієнт лінійного розширення визначали згідно з ГОСТ 15173-70 на дилатометрі ДКВ-5АМ; міцнісні характеристики – згідно з ГОСТ 4651-78 та ГОСТ 9550-81, використовуючи машини УІТ STM та ІМ-4Р; руйнівне напруження одноразовим ударом на вигин – згідно з ГОСТ 4647-80 на маятниковому копрі КМ-0,4; твердість – згідно з ГОСТ 4670-91 твердоміром БТШПСР; мікротвердість – за ГОСТ 9450-76 приладом ПМТ-3М; триботехнічні характеристики – на дисковій машині тертя за схемою диск (Ст 45 (ГОСТ 1050-74), термооброблений до твердості 45...48 НРС, з шорсткістю поверхні $R_a = 0,16...0,32 \text{ }\mu\text{m}$)–палець (ОП) за шляху тертя 1000 m, швидкості 1 m/s, та на дослідній машині МІ-1М за схемою ролик (Ст 45, НРС 45...48)–колодка (ОП) за змащування мінеральним мастилом І-50 А (ГОСТ 20799-88), де шлях тертя 3000 m, швидкість 1 m/s.

Результати дослідження. Як відомо [5], визначально на властивості ОП на основі фенілону С-1 впливають температура формування, вміст і довжина ОБ у композиті. Тому ОП оптимізували за вмістом і довжиною ОБ, температурою формування методом математичного планування експерименту [6].

Параметром оптимізації обрали ударну в'язкість ОП, яку вимірювали на трьох рівнях варіювання вихідних параметрів (табл. 1) і описували функціональною залежністю $y = f(x_1, x_2, x_3)$, де x_1 – температура пресування, К; x_2 – вміст наповнювача, mass%; x_3 – довжина волокна, mm.

Таблиця 1. Вихідні дані для складання матриці планування експерименту

Параметри	Нульовий рівень	Крок варіювання	Значення змінних	
			+1	-1
Температура пресування (x_1), К	598	5	603	593
Вміст наповнювача (x_2), mass%	10	5	15	5
Довжина волокна (x_3), mm	3	2	5	1

Для математичного опису використовували рівняння регресії у вигляді полінома першого порядку, яке визначає залежність ударної в'язкості від температури пресування, вмісту та довжини волокна:

$$y = 19,5125 - 1,2958 \cdot x_1 + 1,0958 \cdot x_2 + 1,9875 \cdot x_1 \cdot x_2 - 1,1542 \cdot x_1 \cdot x_3 - 1,1625 \cdot x_2 \cdot x_3.$$

З допомогою теорії планування експерименту вдалося звести до мінімуму кількість дослідів, необхідних для розрахунку коефіцієнтів рівняння регресії, і отримати адекватну модель, яка враховує вплив процесу формування на ударну в'язкість ОП і зображена в тривимірному просторі у вигляді поверхонь відгуку: $a = f(C, T)$, $a = f(l, T)$ (рис. 1). Використовуючи її, визначили температуру пресування 593...595 К; вміст волокна в полімерній матриці 5...10 mass%; довжину волокнистого наповнювача 2,5...4 mm, за якими можна отримати максимальні значення ударної в'язкості ОП.

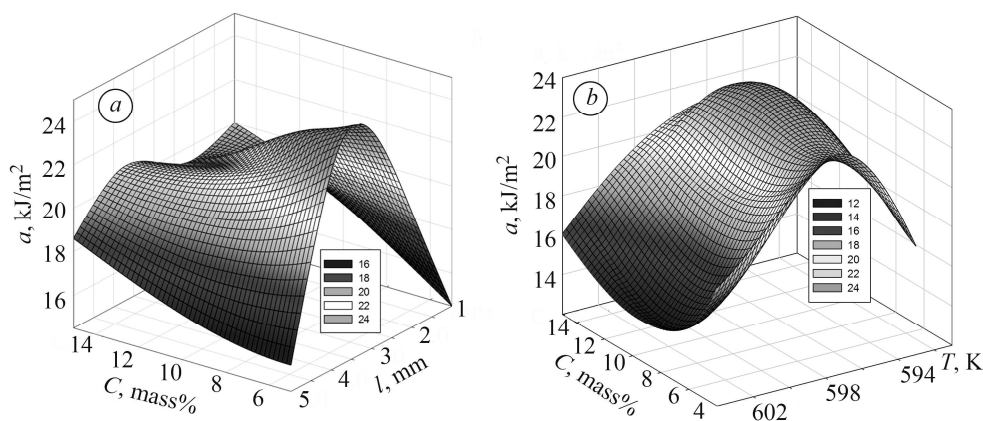


Рис. 1. Вплив вмісту волокна фенілону C , температури пресування T (а) або довжини волокна l (б) на ударну в'язкість a органопластиків.

Fig. 1. Effect of the phenylone fiber mass content C , pressing temperature T (a) or length of the fiber l (b) on the impact strength a of organoplastic materials.

Оцінити характер зв'язку між в'язучим і волокном особливо важливо під час вивчення структурно-деформаційних властивостей. Тому, щоб проаналізувати міжмолекулярну взаємодію ароматичного поліаміду, органічного волокна та їх композицій, застосовували метод ІЧ спектроскопії (рис. 2).

Виявили, що кількість і довжина волокон впливають на механізм їх взаємодії з в'язучим внаслідок руйнування водневих зв'язків і утворення нових Н- і N=N зв'язків [5, 6]. Найінтенсивніше волокно (рис. 2, криві 1 і 5) і матриця (крива 3) взаємодіють в ОП, що містять 10 mass% волокон фенілону (крива 4) та сульфону-Т (крива 2) довжиною 3 mm, незалежно від механізму взаємодій.

Нові сильніші міжполімерні зв'язки свідчать про трансформацію вихідної структури фенілону С-1 через рівномірну локалізацію армувальних волокон у полімерній матриці (рис. 3), що сприяє безпосередньому контакту великих недосконаливих надмолекулярних утворень [7], викликаних перебудовою менш щільної глобулярної структури фенілону С-1 (рис. 4а) у щільнішу впорядковану – фібрилярну (рис. 4б), внаслідок чого змінюються властивості ОП.

Особливу увагу приділяють теплофізичним характеристикам полімерів, наповнених волокном. Температури, що розвиваються в зоні тертя, зокрема у важконавантажених і високошвидкісних вузлах, а також неоднорідність теплопередачі і теплового розширення окремих компонентів сприятимуть не тільки нерівномірності зносу поверхні тертя, а й руйнуванню поверхневих шарів матеріалу [8]. Виявили, що термічний коефіцієнт лінійного розширення (ТКЛР) різко знижується, досягаючи в 2,2 рази менших мінімальних значень, ніж в'язуче за вмісту волокна фенілону від 5 до 10 mass% (рис. 5).

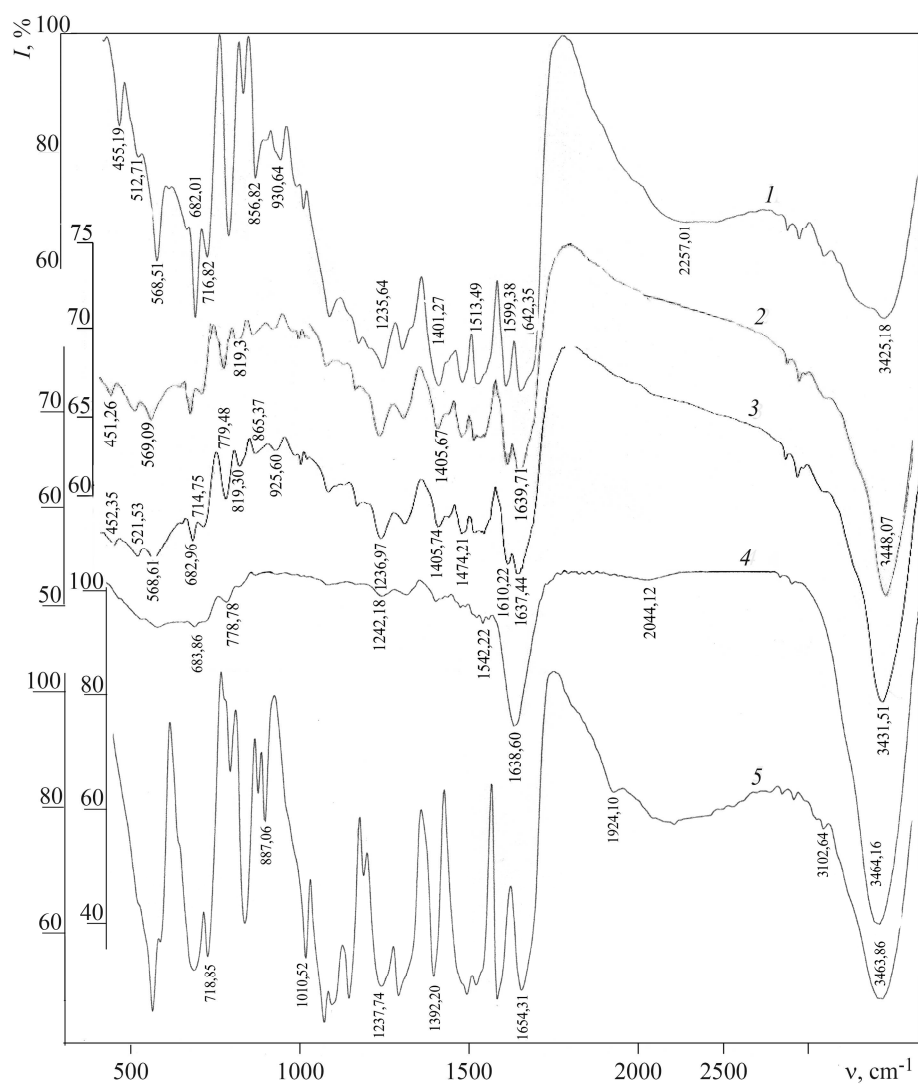


Рис. 2. ІЧ-спектри волокон фенілону (1), сульфону-Т (5), фенілону С-1 (3) та органіо-пластиків на його основі, армованих волокнами фенілону (4) та сульфону-Т (2).

Fig. 2. IR-spectra of the fibers of phenylone (1), sulfone-T (5), phenylone C-1 (3) and organo-plastic materials based on phenylone, reinforced phenylone (4) and sulfone-T (2) fibers.

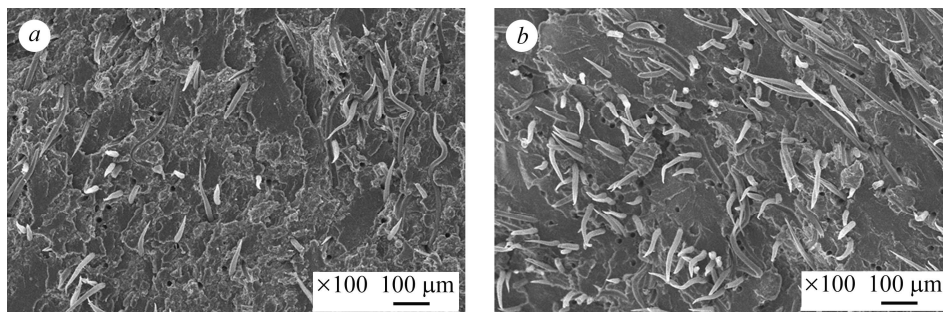


Рис. 3. Мікроструктура розподілу волокон фенілону (a) і сульфону-Т (b) у полімерній матриці з вмістом наповнювача 5 (a) і 10 mass% (b) ($\times 100$).

Fig. 3. Microstructure of phenylone fibers distribution in a polymer matrix with the filler content of 5 (a) and 10 mass% (b) ($\times 100$).

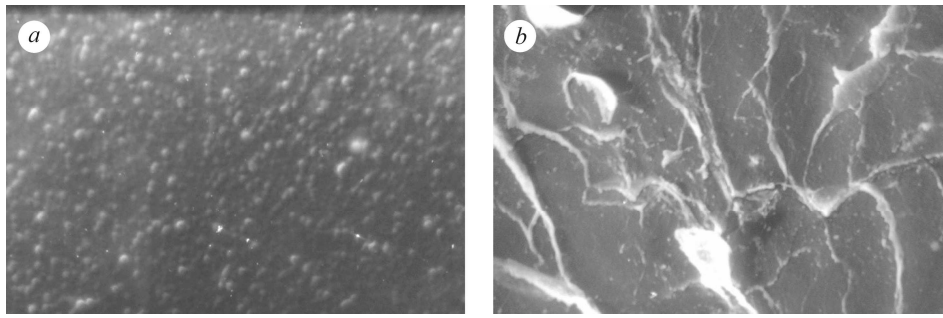


Рис. 4. Надмолекулярна структура фенілону (а) та органопластика (b) на його основі з вмістом волокна фенілону 10 mass% ($\times 10\ 000$).

Fig. 4. Supermolecular structure of phenylene (a) and organoplastic materials (b) based on phenylene with a content of phenylene fiber of 10 mass% ($\times 10\ 000$).

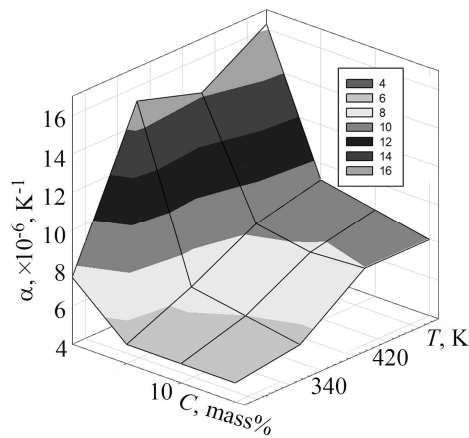


Рис. 5. Вплив температури і вмісту волокна на ТКЛР самоармованих органопластиків.

Fig. 5. Influence of temperature and fiber content on the thermal coefficient of linear expansion of self-reinforced organoplastic materials.

Характер взаємодії в'язучого з наповнювачами складний. З одного боку, це викликано тим, що між ними виникають ковалентні зв'язки, а з іншого – тим, що усадка полімерної матриці та армувального волокна різна, тому наповнювач міцно закріплений у матриці полімера. Властивості ОП визначає фізичний контакт, тобто тиск та внутрішнє тертя складників [9]. За результатами досліджень ОП встановили оптимальний вміст армувального волокна у в'язучому (табл. 2): 10 mass% сульфону-Т, 5 mass% фенілону.

Таблиця 2. Властивості фенілону та органопластиків на його основі

Показники	Фенілон	Фенілон + 5 mass% волокна фенілону	Фенілон + 10 mass% волокна сульфону-Т
Твердість, МПа	180	306	250
Мікротвердість, МПа	289	303	292
Ударна в'язкість, kJ/m^2	28,5	43	33
Границя плинності за стискання, МПа	204	254	218
Коефіцієнт Пуассона	0,21	0,27	0,25
Інтенсивність зносу, 10^{-8}	2,95	1,52	2,01
Коефіцієнт тертя	0,52	0,24	0,32

Виявили, що армування сприяє зміцненню структури. Твердість підвищується в 1,7 і 1,4 рази, ударна в'язкість – в 1,5 і 1,2, границя плинності за стиску – в 1,25 і 1,1, модуль Юнга – в 1,4, коефіцієнт Пуассона – в 1,3 і 1,2, зносотривкість – в 1,9 і 1,3 рази за одночасного зниження коефіцієнта тертя на 55 і 35% для композитів, армованих волокнами сульфону-Т та фенілону відповідно, порівняно з вихідним пластиком. Таке поліпшення фізико-механічних характеристик, з одного боку, можуть обумовлювати зміна поверхневого натягу, спричинена водневими зв'язками, іонізація поверхні та стійкіші міжмолекулярні зв'язки у системі полімер–волокно [10], що корелює з результатами структурних досліджень. А з іншого – фенілон має глобулярну структуру і його здатність формувати складніші структури доволі обмежена, що, найімовірніше, обумовлює крихкість пластика [11]. Армування органічними волокнами впливає на його структуру: результати дослідження фізико-механічних властивостей ОП свідчать про складніший устрій макромолекул, що і обумовлює кращі показники міцності.

Порівняльні випробування серійної бронзи, фенілону і ОП, армованих волокнами фенілону та сульфону-Т за оптимального вмісту (табл. 3), виявили, що в однакових умовах експлуатації (підвищених навантажень) бронза виходить з ладу, а композит продовжує працювати. У натурних умовах внаслідок укомплектування втулками з ОП довговічність роботи поворотного вузла гноєприбиральних транспортерів підвищилась до 4 разів.

Таблиця 3. Інтенсивність лінійного зношування фенілону, органопластиків на його основі і бронзи під час змащування мастилом

Матеріал	Інтенсивність лінійного зношування $I_h \cdot 10^{-8}$		
	Питоме навантаження, МПа		
	0,25	0,5	1,0
Фенілон	1,75	2,8	–
Фенілон + 5 mass% волокна фенілону	0,41	0,56	1,34
Фенілон + 10 mass% волокна сульфону-Т	0,49	0,67	1,5
Бронза Бр О5-Ц5-С5	6,53	Не працює	

ВИСНОВКИ

Подано оригінальну методику створення композитів, армованих органічними волокнами фенілону та сульфону-Т. За допомогою математичного планування експерименту визначено температуру пресування ОП (593...598 К); вміст наповнювача в полімерній матриці (5...10 mass% волокна); довжину волокнистого наповнювача (2,5...4 mm), які забезпечили високі показники ударної в'язкості композитів. За даними всебічного дослідження нових ОП на основі фенілону встановлено підвищення ТКЛР в 2–2,2 рази, твердості – в 1,7 і 1,4, ударної в'язкості – в 1,5 і 1,2, границі плинності за стиску – в 1,25 і 1,1, модуля Юнга – в 1,4, коефіцієнта Пуассона – в 1,3 і 1,2, зносотривкості – в 1,9 і 1,3 рази за одночасного зниження коефіцієнта тертя на 55 і 35% для композитів, армованих волокнами сульфону-Т та фенілону відповідно, порівняно з вихідним пластиком, що зумовлено трансформацією вихідної структури та появою міцних міжмолекулярних зв'язків.

РЕЗЮМЕ. Разработаны новые самоармированные органопластики на основе фенилона, которые применяют на практике в качестве конструкционных материалов. Методом математического планирования эксперимента определен оптимальный режим прессова-

ния органопластиков с учетом влияния температуры прессования, содержания и длины волокна на ударную вязкость. Установлены основные закономерности воздействия содержания волокна на физические и химические процессы в структуре полимерных композитов. Определено оптимальное содержание химических волокон в полимерной матрице, которое обеспечивает лучший комплекс технических характеристик органопластиков.

SUMMARY. New self-reinforced organoplastic materials based on heat-resistant phenylone, which are used in practice as structural materials, are developed. The method of mathematical planning of the experiment is used to determine the optimal mode of organoplastic materials pressing, taking into account the influence of temperature pressing, content and length of fibers and their characteristics. Basic laws of the influence of content and length of the fiber on physical and chemical processes in the structure of polymer composites are investigated. It is established that the optimal content of chemical fibers within the polymer matrix provides the improved set of technical properties of the elaborated organoplastic materials.

1. Михайлин Ю. А. Термостойкие полимеры и полимерные материалы. – СПб: Профессия, 2006. – 490 с.
2. Перепелкин К. Е. Химические волокна: Развитие производства, методы получения, свойства, перспективы. – СПб: РИОСПГУТД, 2008. – 354 с.
3. Севастьянов Д. В. Самоармированные полимерные композиты – классификация, получение, механические свойства и применение (обзор) // Тр. ВИАМ. – 2017. – № 4 (52). – С. 104–118.
4. Дослідження математичних моделей у плануванні експерименту методом порівняльного аналізу / О. О. Тузенко, В. В. Кухар, О. Ю. Балалаєва, А. В. Дубиніна // Вісник НТУ “ХПІ”. Сер. Інформатика та моделювання. – 2013. – № 39 (1012). – С. 182–188.
5. Спиридонов А. А. Планирование эксперимента. – Свердловск: УПИ им. С. М. Кирова, 1975. – 150 с.
6. Термостойкие ароматические полиамиды / Л. Б. Соколов, В. Д. Герасимов, В. М. Савинов, В. К. Беляков. – М.: Химия, 1975. – 256 с.
7. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул / Пер. с англ. В. М. Акимова, Ю. А. Пентина, Э. Г. Тетерина. – М.: Изд-во иностр. лит., 1963. – 590 с.
8. Гордон А., Форд Р. Спутник химика / Пер. с англ. – М.: Мир, 1976. – 456 с.
9. Кириллина Ю. В. Влияние способа смешения компонентов на свойства полимер-силикатного композиционного материала // АРКТИКА. XXI век. Техн. науки. Информ.-науч. изд. – 2013. – С. 13–26.
10. Годовский Ю. К. Теплофизика полимеров. – М.: Химия, 1982. – 280 с.
11. Ларков А. В. Сопротивление материалов. – М.: Высш. шк., 1963. – 762 с.
12. Карпинос Д. М. Полимеры и композиционные материалы на их основе в технике. – К.: Наук. думка, 1981. – 180 с.
13. Гуль В. Е. Структура и механические свойства полимеров. – М.: Лабиринт, 1994. – 368 с.

Одержано 27.10.2017