

УДК 620.178

Полимерные композиционные материалы на основе ароматического полиамида и высокодисперсных кремнеземов

О.С. Кабат, В.И. Сытар, Н.М. Евдокименко

ГВУЗ “Украинский государственный химико-технологический университет”
8, просп. Гагарина, Днепропетровск 49005, Украина

Разработаны полимерные композиционные материалы на основе ароматического полиамида и высокодисперсных кремнеземов. Найдена оптимальная концентрация кремнеземов в фенилоне С2. Установлена связь структуры полученных композитов с их свойствами.

Ключевые слова: полимерный композит, фенилон С2, кремнезем, физико-механические свойства, структура композита.

Введение.

Современное развитие техники тесно связано с прогрессом в области разработки качественно новых машин и механизмов. Для решения этой задачи необходимы новые конструкционные материалы с высоким уровнем эксплуатационных свойств [1–3].

В последние годы в качестве таких материалов широкое применение получили пластмассы и композиционные материалы на их основе. Их использование дает ряд существенных преимуществ по сравнению с традиционными конструкционными материалами. При применении пластмасс и композитов на их основе уменьшаются масса и стоимость оборудования, повышаются его надежность и долговечность [4, 5].

Большинство известных полимерных композитов, работающих в узлах машин и механизмов, обладают относительно невысокой прочностью, тепло- и термостойкостью. В связи с этим актуальной задачей является создание полимерных композитов с высоким уровнем эксплуатационных свойств.

Для создания таких композитов необходим полимер, обладающий высоким уровнем физико-механических и теплофизических свойств, и наполнитель, который способен усилить этот полимер.

В промышленности применяют композиты на основе алифатических и ароматических полиамидов, полиимидов, полиарилатов, полиацеталей, полифениленов, полифениленоксидов, полисульфонов и полифениленсульфидов [6, 7]. Однако большинство из них обладают рядом существенных недостатков: невысоким уровнем теплофизических и физико-механических свойств, высокой стоимостью, сложностью переработки в изделия.

На наш взгляд, наиболее подходящей полимерной основой для создания конструкционного материала с высоким уровнем эксплуатационных свойств является ароматический полиамид фенилон.

Промышленность выпускает следующие марки ароматического полиамида: фенилон П; фенилон С1; фенилон С2. В табл. 1 приведены основные физико-

Таблица 1. Физико-механические и теплофизические свойства фенилона различных марок [8, 9]

Показатель	Фенилон П	Фенилон С1	Фенилон С2
Плотность (ρ), кг/м ³	1330	1330	1330
Прочность, МПа: – при растяжении – при изгибе	100 – 120 130 – 150	110 – 120 150 – 170	120 – 140 220 – 240
Напряжения при сжатии при пределе текучести ($\sigma_{ст}$), МПа	210 – 230	220 – 230	210 – 230
Ударная вязкость (a_n), кДж/м ²	20 – 30	30 – 40	40 – 50
Твердость (H), МПа	300	280	290
Теплостойкость по Вика ($T_{вк}$), °С	270	275	290

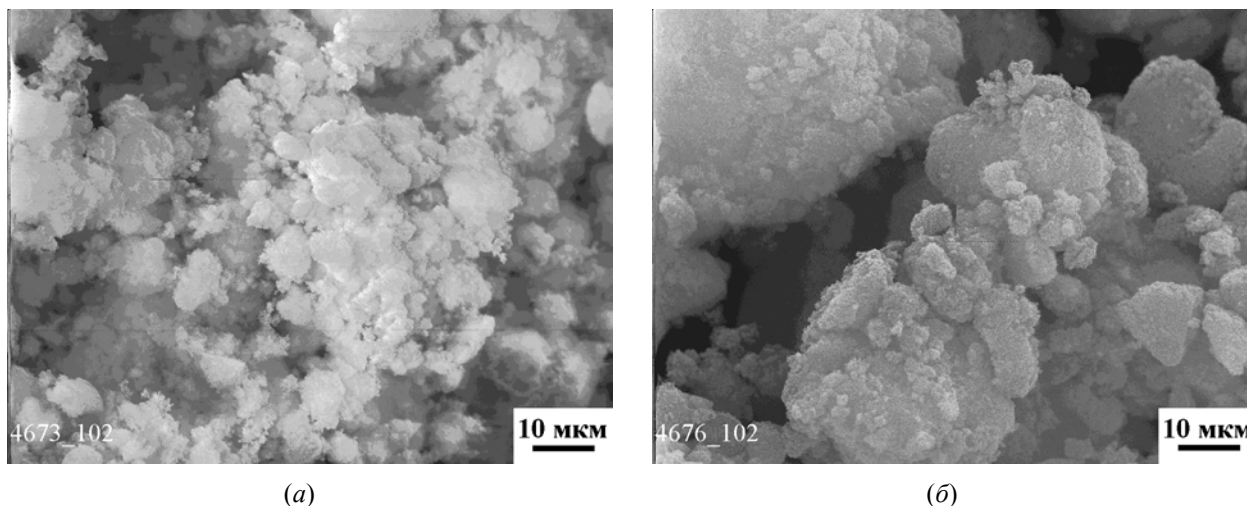


Рис. 1. Электронные микрофотографии БС-120 (а) и аэросила-380 (б)

механические и теплофизические свойства фенилона различных марок.

Как видно из данных, приведенных в табл. 1, по физико-механическим и теплофизическим свойствам ароматический полиамид фенилон превосходит большинство пластмасс, производимых промышленностью.

С целью дальнейшего улучшения свойств ароматического полиамида были созданы композиционные материалы на его основе, которые наполняли или модифицировали графитом, дисульфидом молибдена, нитридом бора, тальком, органосилоксанами, органическими и неорганическими волокнами, полимерами, металлами и их оксидами [9–12]. При этом у большинства разработанных композитов улучшение одного из свойств сопровождалось ухудшением других.

Объекты исследований.

В качестве матричного полимера выбран ароматический полиамид (сополимер полиметафениленизофталамида и полипарафениленизофталамида) марки фенилон С2. Это высокодисперсный порошок с размером частичек 20–40 мкм, который перерабатывают в изделия методом компрессионного прессования.

В качестве наполнителей применили высокодисперсные кремнеземы: белую сажу (БС-120) и аэросил-380 [13, 14].

По внешнему виду – это высокодисперсные порошки бело-голубого цвета с удельной поверхностью 120 и 380 м²/г, отличающиеся друг от друга как морфологией (рис. 1), так и химическим составом.

В табл. 2 приведена характеристика исследуемых

кремнезёмов.

Методика получения композитов.

Для проведения исследований образцы получали по схеме: смешение порошка фенилона С2 с кремнеземом; таблетирование; высушивание; компрессионное прессование; охлаждение.

Полимер смешивали с кремнеземом на лабораторной мешалке лопастного типа, которая за счет высокой скорости и сложной формы лопастей обеспечивает интенсивное перемешивание композиции. Полученную композицию таблетировали до получения таблетки с плотностью 0,75–0,85 г/см³ и высушивали в сушильном шкафу при температуре 180 °С в течение 1 ч. Образцы для испытаний получали методом компрессионного прессования в пресс-формах с подогревом при температуре 340 °С и удельном давлении 40 МПа по схеме: загрузка таблетки в пресс-форму при температуре пресс-формы 270 °С, нагревание до 340 °С и выдержка в течение 5 мин.; выдержка под давлением 40 МПа в течение 5 мин.; охлаждение под давлением до температуры 220 °С [9].

Равномерность распределения кремнезёмов в полимере оценивали по микрофотографиям поверхностей композитов после прессования путем нахождения коэффициента неоднородности. Его значение 11,6 для композитов с аэросилом и 9,4 для композитов с белой сажой.

Методы исследований.

Рентгеноструктурный анализ полимерных композитов проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-2 в монохроматическом Cu_{kα} излучении. В

Таблица 2. Характеристика исследуемых кремнезёмов

Название	Марка	Средний размер частиц, нм	Содержание компонентов, % мас.				
			SiO ₂ (не менее)	Оксиды (не более)	Хлориды (не более)	Связан. вода (не более)	Остаток (не более)
Белая сажа	БС-120	19-27	87,00	2,00	0,80	6,50	3,70
Аэросил	А-380	5-15	99,90	0,07	-	0,01	0,02

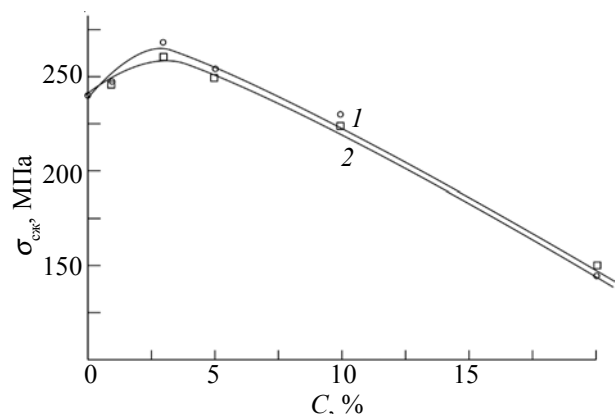


Рис. 2. Концентрационные зависимости напряжения при сжатии при пределе текучести композиции фенилон С2 + кремнезем: 1 – БС-120 и 2 – аэросил 380

качестве объекта исследования применяли цилиндрические образцы диаметром $15 \pm 0,2$ мм и высотой $10 \pm 0,2$ мм.

Инфракрасные спектры композитов получали на установке Spесord 75-IR. В качестве объекта исследования использовали высокодисперсные измельченные полимерные композиционные материалы.

Микрофотографии получали на электронном сканирующем микроскопе Superprobe-733 (Jeol). Изображение получали во вторичных электронах (SEI) при напряжении $10 \div 25$ кВ. Исследуемые образцы покрывали тонким слоем золота толщиной 100 нм.

Плотность (ρ) композитов измеряли, согласно ГОСТ 15139-69 (методом гидростатического взвешивания), на аналитических весах ВЛР-200.

Ударную вязкость (a_n) композитов измеряли, согласно ГОСТ 4647-80, по методу Шарпи на образцах без надреза. Измерения проводили на маятниковом копре.

Оценку прочности композитов при статическом изгибе (σ_j) проводили, согласно ГОСТ 4648-71, на машине AS-102.

Измерение напряжения при сжатии при пределе текучести ($\sigma_{сж}$) проводили, согласно ГОСТ 4651-82, на разрывной машине 2167 Р-50.

Измерение модуля упругости (E) композитов при сжатии проводили, согласно ГОСТ 9550-81.

Измерение твердости (H_K) композитов проводили, согласно ГОСТ 4670-67, на машине 2013 ТШСП.

Измерение теплостойкости по методу Вика (T_{BK}) проводили, согласно ГОСТ 15088-83, на приборе FWV-633/10.

Обсуждение результатов.

В представленной работе авторами разработаны композиционные материалы, содержащие от 99 до 80 % ароматического полиамида фенилон С2 и от 1 до 20 % кремнезема (белой сажи и аэросила).

Для установления оптимального состава композиций изучены концентрационные зависимости $\sigma_{сж}$

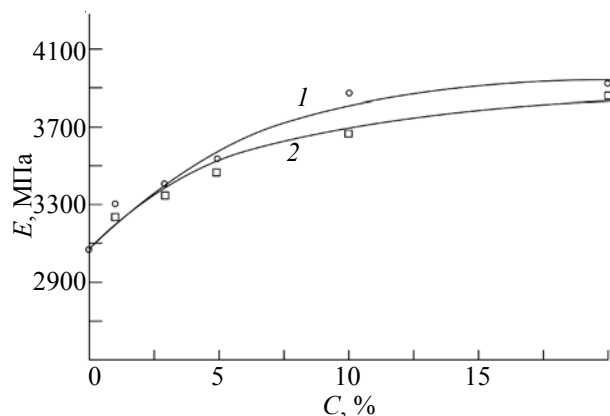


Рис. 3. Концентрационные зависимости модуля упругости композиции фенилон С2 + кремнезем: 1 – БС-120 и 2 – аэросил 380

разработанных композитов (рис. 2). Как видно из рисунка, исследуемая зависимость имеет экстремальный характер. При этом максимальный уровень свойств достигается при содержании 2–5 % кремнезема в композиции, $\sigma_{сж}$ для композиции фенилон С2 + кремнезем достигает 265 МПа, что на 10–12 % больше, чем у исходного полимера. При повышении концентрации кремнезема более 5 % значения $\sigma_{сж}$ снижаются. Следует отметить, что полученные концентрационные кривые для исследуемых композитов с белой сажой и аэросилом имеют схожий характер.

Исследовано влияние кремнезема на модуль упругости разработанных композитов (рис. 3).

Установлено, что при повышении концентрации высокодисперсных кремнезема E композитов увеличивается до 3900 МПа, что на 18–20 % больше, чем у исходной пластмассы.

Следует отметить, что характер концентрационных зависимостей E композитов нелинейный. При невысоких концентрациях (1–3 %) кремнезема интенсивность роста E выше, чем при 10–20 %.

Исследованы концентрационные зависимости плотностей разработанных композитов (рис. 4).

Установлено, что увеличение концентрации кремнезема в ароматическом полиамиде приводит к изменению значений ρ разработанных материалов. Так, ρ композита 80 % фенилона С2 + 20 % кремнезема составляет 1370 кг/м^3 , а плотность исходного полимера – 1330 кг/м^3 .

Следует обратить внимание на тот факт, что при концентрациях кремнезема до 5 % наблюдается более интенсивный рост ρ композитов, чем при концентрациях от 5 до 20 %. При этом ρ композитов с белой сажой выше, чем композитов с аэросилом.

Нелинейный характер концентрационных кривых E и ρ (рис. 3, 4) свидетельствует о разных механизмах усиления полимера при различных концентрациях кремнезема. Так при концентрациях до 5 %

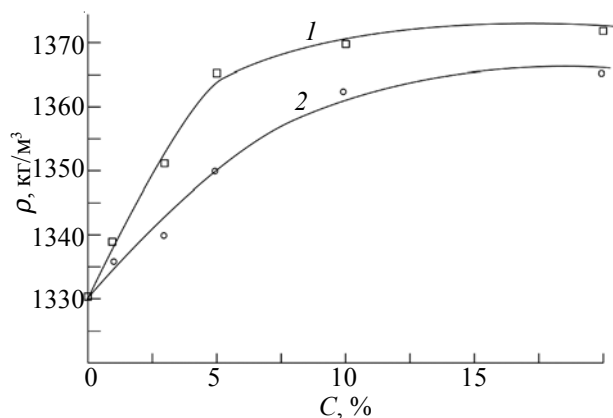


Рис. 4. Концентрационные зависимости плотности композиции фенилон С2 + кремнезем: 1 – БС-120 и 2 – аэросил 380

кремнеземы работают как структурный модификатор и увеличение уровня свойств композитов, по-видимому, связано с изменением надмолекулярной структуры полимера при взаимодействии с кремнеземами. А при концентрациях от 5 до 20 % кремнеземы работают как наполнители.

Анализируя полученные экспериментальные данные можно сделать вывод, что оптимальной концентрацией исследуемых кремнезёмов в полимере является 2–5 % мас. (критерием оптимизации является значение физико-механических свойств). Поскольку при данной концентрации композиты имеют наибольшее значение напряжения при сжатии при пределе текучести.

Для дальнейших исследований выбрали композиции с оптимальным содержанием кремнезема в полимере (97 % фенилон С2 + 3 % БС-120 и 97 % фенилон С2 + 3 % А380).

Результаты исследований физико-механических и теплофизических свойств выбранных композитов представлены в табл. 3.

Из приведенных результатов видно, что композиты с белой сажой имеют более высокий уровень физико-механических и теплофизических свойств, чем композиты с аэросилом.

Разницу в свойствах между композитами с белой сажой и аэросилом можно объяснить различием структуры полученных композитов (рис. 5).

Анализ дифракционных кривых фенилона и композитов на его основе показывает, что исследуемые

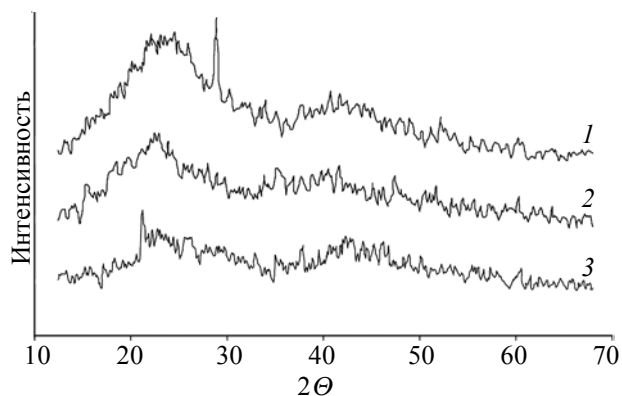


Рис. 5. Дифракционные кривые фенилона С2 (3) композиции 97 % фенилон С2 + 3 % кремнезем: 1 – БС-120 и 2 – аэросил 380

материалы обладают аморфной структурой с невысокой степенью кристалличности. Наличие выраженного диффузионного гало в области углов Вульфа-Брэгга при $2\theta = 24$ и второго пологого максимума при $2\theta = 43$ характерно для материалов аморфной структуры. При этом степень кристалличности композитов с белой сажой выше, чем композитов с аэросилом. Известно, что повышение упорядоченности структуры композита в большинстве случаев способствует увеличению его физико-механических и теплофизических свойств [19, 20].

С другой стороны разницу в свойствах композитов с белой сажой и аэросилом можно объяснить различием химической структуры поверхности исследуемых кремнезёмов.

Известно, что свойства кремнезёмов зависят от химической активности их поверхности. Атом кремния на поверхности кремнезема только частично насыщен по своим связям и имеет “остаточные валентности” с внешней стороны [21], которые частично отвечают за адсорбцию атомов и молекул на поверхности твердого тела. Силоксановая поверхность кремнезема адсорбирует на себя воду вследствие чего на ней образуются силанольные (SiOH) группы (рис. 6).

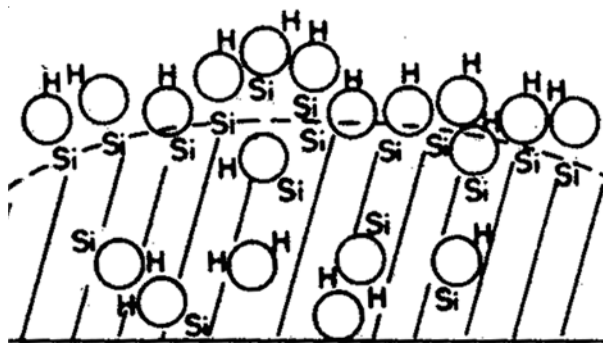


Рис. 6. Силанольные группы на поверхности кремнезема, некоторые из них связаны водородными связями

Таблица 3. Физико-механические и теплофизические свойства композиций 97 % фенилон С2 + 3 % кремнезем

Кремнезем	σ_f , МПа	a_n , кДж/м ²	H_K , МПа	T_{BK} , °С	$\alpha \cdot 10^5$, 1/°С
БС-120	183	37	245	292	345
А-380	138	32	247	292	367

Силанольные группы поверхности кремнезёмов могут образовывать водородную связь между водородом и электроотрицательными атомами полимера (N, O, F, Cl, S и т. д.), имеющими направленную вдоль линии этой связи неподеленную электронную пару [22]. Образование водородных связей характерно для полярных полимеров, представителем которых является ароматический полиамид фенилон С2.

Следует отметить, что количество силанольных групп на поверхности белой сажи во много раз превосходит их содержание на поверхности аэросила [21].

Наличие водородных связей между поверхностью кремнезёмов и фенилона подтверждают результаты ИК-спектроскопического анализа. Установлено, что у композитов на основе фенилона С2 и кремнезёмов наблюдается полоса, характерная для колебаний свободных групп ОН при ν 3610 см^{-1} и широкая полоса при ν 3400 см^{-1} , обусловленная межмолекулярной связью ОН. Интенсивность этой полосы в композитах с белой сажой выше, чем в композитах с аэросилом. Это свидетельствует об образовании большего количества водородных связей при переработке композитов с белой сажой, чем композитов с аэросилом.

Наличие большего числа водородных связей в композите с белой сажой объясняет более высокий уровень его физико-механических и теплофизических свойств по сравнению с композитом с аэросилом.

Выводы.

1. Разработаны композиты на основе ароматического полиамида фенилон С2 и высокодисперсных кремнезёмов. Исследовано влияние концентрации

кремнезёмов на физико-механические характеристики композиций на основе фенилона С2. Установлено, что оптимальная концентрация исследуемых кремнезёмов в полимере составляет 2–5 % (критерием оптимизации является значение физико-механических свойств). При этой концентрации композиты имеют наибольшие значения напряжения при сжатии при пределе текучести ($\sigma_{CT} = 265$ МПа).

2. Исследованы физико-механические и теплофизические свойства композитов с оптимальной концентрацией кремнезёмов (97 % фенилон С2 + 3 % кремнезём). Установлено, что композиты с белой сажой имеют более высокий уровень физико-механических и теплофизических свойств по сравнению с композитами с аэросилом. Что, по нашему мнению, связано с различной степенью кристалличности разработанных композитов. Так, композиты с белой сажой имеют более упорядоченную структуру, чем композиты с аэросилом, что подтверждается данными рентгеноструктурного анализа. Различен и характер связи между молекулами фенилона С2 и поверхностью кремнезёмов. Поверхность белой сажи насыщена активными силанольными группами, которые при переработке композиции в изделие образуют большее количество водородных связей с молекулами полимера, чем аэросил, что подтверждается данными ИК-спектроскопии.

3. Разработанные композиты могут найти применение в качестве конструкционных материалов, работающих при высоких нагрузках в условиях воздействия повышенных температур.

Литература

1. Тушинский Л.И. // Матер. 25 юбилейной междунар. конф. "Композиционные материалы в промышленности". – Ялта. – 2005. – С. 471.
2. Батаев А.А., Батаев В.А. Композиционные материалы: строение, получение, применение. – Москва: Логос-М, 2006. – 400 с.
3. Конструкционные материалы: Справочник / Б.Н. Арзамасов, В.А. Брострем, Н.А. Буше и др.; Под общ. ред. Б.Н. Арзамасова. – М.: Машиностроение, 1990. – 688 с.
4. Євдокименко Н.М., Бурмістр М.В., Ващенко Ю.М., Котов Ю.Л. Полімерні суміші та композити. – Дніпропетровськ: УДХТУ, 2003. – 223 с.
5. Синтез, властивості і застосування полімерів та композитів на їх основі / за ред. Бурі О.І. Вибрані праці. – Дніпропетровськ: Пороги, 2005. – 308 с.
6. Берлин А.А. // Соросовский образовательный журн. – 1995. – № 1. – С. 57-65.
7. Баштанник П.И., Мокиенко Р.Л., Сытар В.И., Анисимов В.Н. // Мир техники и технологий. – 2003. – №2. – С. 44-46.
8. Сытар В.И. // Вопр. химии и хим. технологии. – 2004. – № 3. – С. 130-132.
9. Соколов Л.Б., Герасимов В.Д., Савинов В.М. и др. // Термостойкие ароматические полиамиды. – М.: Химия, 1967. – 462 с.
10. Сытар В.И., Буря А.И., Бурмістр М.В. и др. // Матер. 5-й юбилейной промышленной конф. «Эффективность реализации научного, ресурсного и промышленного потенциала в современных условиях» – 2005. – С. 317-320.
11. Сытар В.И., Кузьев И.М., Буря А.И. и др. // Трение и износ. – 2004. – 25, № 2. – С. 219-222.
12. Sytar V., Kabat O. // Abstracts of 5th Polish-Ukrainian conference "Polymers of special applications". – Radom-Swieten Katarzyna. 2008. – P. 107.
13. ГОСТ 18307-78. Сажа белая. – М.: Изд-во стандартов, 1988. – 21 с.
14. ГОСТ 14922-77. Аэросил. – М.: Изд-во стандартов, 1977. – 21 с.

15. Zhang J., Wang X., Lude L., and oth. // J. of Applied Polymer Sci. – 2003. – **87**, № 2. – P. 381-385.
16. Liang Z.-M., Yin J. // J. of Applied Polymer Sci. – 2003. – **90**, № 7. – P. 1857-1863.
17. Lai M., Kim J.-K. // Polymer. – 2005. – Vol. 46. – P. 4722-4734.
18. Kandary Sh. Al-, Ali A. A. M., Ahmad Z. // J. of Applied Polymer Sci. – 2005. – Vol. 98. – P. 2521-2531.
19. Тагер А.А. Физико-химия полимеров. – М.: Химия, 1968. – 536 с.
20. Гуль В.Е. Структура и прочность полимеров. – М.: Химия, 1971. – 344 с.
21. Айлер Р. Химия кремнезема / Пер. с англ. – М.: Мир, 1982. – 1127 с.
22. Москва В.В. // Соросовский образовательный журн. – 1999. – № 2. – С. 58-64.

Поступила в редакцию 21 июля 2011 г.

Полімерні композиційні матеріали на основі ароматичного поліаміду та високодисперсних кремнеземів

О.С. Кабат, В.І. Ситар, Н.М. Євдокименко

ДВУЗ “Український державний хіміко-технологічний університет”
8, просп. Гагаріна, Дніпропетровськ, 49005, Україна

Розроблені полімерні композиційні матеріали на основі ароматичного поліаміду та високодисперсних кремнеземів. Найдена оптимальна концентрація кремнезів у фенілоні С2. Встановлений зв'язок структури отриманих композитів з їхніми властивостями.

Ключові слова: полімерний композит, фенілон С2, кремнезем, фізико-механічні властивості, структура композиту.

Polymeric compositional material based on aromatic polyamide fenilon C2 and fine-dispersed silica

O.S. Kabat, V.I. Sytar, N.M. Evdokimenko

State Chemical Engineering University
8, Gagarin ave., Dnepropetrovsk, 49005, Ukraine

Under considerations questions about influence of the fine silica on physicomachanical and thermophysical properties of the aromatic polyamide fenilon C2. It had been found optimal concentration of the silica in polymer.

Key words: polymer composites, fenilon C2, physicomachanical properties, composites structure.