

УДК 678.01:539.53 539.21

Вплив міді на властивості фенілону

О.І. Буря, К.А. Єрьоміна

Дніпродзержинський державний технічний університет
2, вул. Дніпробудівська, Дніпродзержинськ, 51918, Україна; e-mail: eka.yeriomina@gmail.com

Наведені властивості металополімерів на основі ароматичного поліаміду фенілон. Показано, що металополімери характеризуються більшою впорядкованістю структури і щільністю упаковки полімерних молекул за рахунок адгезії між наповнювачем і зв'язуючим, що реалізується через водневі зв'язки. Встановлено, що розроблені матеріали не тільки перевершують за комплексом властивостей вихідний поліамід, а й значно кращі за підшипникову бронзу Бр О5Ц5С5.

Ключові слова: фенілон, мідь, металополімер, дисперсний наповнювач, властивості.

Вступ.

Підвищення надійності і довговічності машин нерозривно пов'язане з розробкою нових зносостійких матеріалів. Актуальність цієї проблеми зумовлена, поперше, безперервним розвитком конструкцій машин у бік підвищення механічної і теплової напруженості їхніх рухливих сполучень; по-друге, важливістю для народного господарства збільшення довговічності машин, оскільки це веде не тільки до зменшення амортизаційних витрат, а й до збільшення парку діючих машин.

Перспективним напрямом вирішення проблеми підвищення довговічності та забезпечення надійності конструкцій, що працюють за умов тертя практично в будь-яких вузлах деталей машин і механізмів різного призначення, є виготовлення їх зі спеціальних композиційних матеріалів (КМ), що поєднують високі зносостійкість і міцність з необхідними конструкційними властивостями. До таких КМ можна віднести металополімери (МП), які оптимально поєднують у собі високу міцність, тепло- та електропровідність, магнітні, каталітичні й інші позитивні властивості металів з перевагами полімерів: легка переробка, невелика питома вага, еластичність, хімічна стійкість, демпфуюча здатність і хороші технологічні властивості. Нерідко МП мають не тільки адитивні властивості, а й ряд нових якостей, які відомим матеріалам не притаманні. Таке поєднання дає змогу розраховувати на широке застосування МП у галузі приладо- та машинобудування, радіоелектроніки, електротехніки, авіаційної, металургійної та хімічної промисловості [1, 2].

Виходячи з вищевикладеного, мета роботи полягала в розробці металополімерів, які поєднували б у собі високі фізико-механічні та антифрикційні властивості, перевершуючи характеристики таких матеріалів як підшипникові бронзи.

Об'єкти та методи дослідження.

При створенні композитів використовували як

зв'язуюче фенілон С-1 (ТУ 6-05-221-101-71), який належить до класу ароматичних термостійких поліамідів і являє собою лінійний гетероланцюговий кополімер, макромолекули якого містять ароматичні фрагменти різної будови та з'єднані амідними зв'язками. Як наповнювач використовували дрібнодисперсний порошок міді (ПМС-1, ГОСТ 4960-75) [3] (табл. 1).

Прескомпозиції складу фенілон С-1 + (5–20) % мас. дрібнодисперсного порошку міді виготовляли шляхом змішування компонентів в обертовому електромагнітному полі за наявності нерівновісних феромагнітних часток, за рахунок обертання яких металевий наповнювач рівномірно розподілявся в полімерній матриці [4]. Після змішування частки вилучали зі складу композиції магнітною сепарацією. Приготовлені таким чином суміші таблетували на гідравлічному пресі за кімнатної температури і тиску 40 МПа, після чого сушили в термощафі за температури 473–523 К (переробка невисушеного фенілону погіршує його міцнісні характеристики і призводить до поверхневих дефектів) [5]. Висушений препрег переробляли у зразки методом компресійного пресування за температури 593 К і тиску 40 МПа, витримуючи за цієї температури 10 хв.

Густину (ρ) композицій обчислювали:

– за адитивним законом, використовуючи літературні дані [6]:

$$\rho = \rho_{\text{пп}} * \rho_{\text{м}} / (C_{\text{м}} * \rho_{\text{пп}} + C_{\text{пп}} * \rho_{\text{м}}),$$

де: $C_{\text{пп}}$, $C_{\text{м}}$ – частка, % мас.; $\rho_{\text{пп}}$, $\rho_{\text{м}}$ – густина, кг/м³ наповнювача та полімерної матриці відповідно;

Таблиця 1. Основні властивості преспорошків

Символ	Густина, кг/м ³	Насипна густина, кг/м ³	Температура плавлення, К	Розмір часток, мкм
С-1	1350	200 – 300	543*	35–50
Сu	8920	1250 – 1900	1356,55	33–57

*Температура розм'якшення за Віка.

– за питомою масою за формулою $\rho=m/V$, де масу визначали зважуванням, а об'єм – вимірюванням діаметра та висоти за допомогою мікрометра МК 100-125 0.01; – гідростатичним методом [7] за відношенням маси зразка на повітрі й у воді.

Ударну в'язкість (a_n) знаходили за методом Шарпі, відповідно до ГОСТ 4647-80, на маятниковому копрі КМ-0,4.

Визначення межі текучості при стисненні проводили, згідно з ГОСТ 4651-82, на машині ИМ-4Р. Для дослідження використовували зразки діаметром 10 і висотою 15 мм.

Твердість вимірювали за ГОСТ 9012-59 за допомогою твердоміра ТШ-2М, вдавлюючи індентор у вигляді сталевий загартованої кульки діаметром 5 мм під навантаженням $P=2,45$ кН, прикладеним протягом 30 ± 4 с. Для випробувань використовували зразки висотою 10 і діаметром 30 мм.

Питому теплоємність (C_p , кДж/(кг·К)) визначали методом зважування конденсату, який осаджується на зразку, у потоці пари. Суть методики полягає у визначенні кількості тепла, що отримує зразок при нагріванні у потоці сухої насиченої пари від кімнатної температури до температури кипіння, шляхом ізолювання кількості пари, що зосередилася на зразку. Знаючи вагу зразків (P_0), вагу конденсату (P_k) і теплоту пароутворення (τ), питому теплоємність можна розрахувати за формулою:

$$C_p = \frac{P_k \cdot \tau}{P_0 \cdot \Delta T}, \text{Дж}/(\text{кг}\cdot\text{К}).$$

Вимірювання коефіцієнта теплопровідності (λ , Вт/(м·К)) проводили на приладі А-29, за кімнатної температури на зразках малих розмірів (діаметр 12, висота 4 мм). Інтервал виміру приладу 0,1–2,5 ккал/(м·год), похибка ± 5 %. Прилад працює за принципом порівняльного вимірювання термічного опору зразків у стаціонарному режимі.

Температуропровідність (a , м²/с) розраховували за формулою:

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

де: ρ – гідростатична густина.

Інтенсивність зношування (I_n) у режимі тертя без змащування визначали на дисковій машині тертя (диск зі сталі 45, термообробленої до твердості 45–48 HRC, що має шорсткість поверхні $R_a = 0,16\text{--}0,32$ мкм) [8]. Шлях тертя в дослідах становив 1000 м, питоме навантаження 0,6 МПа, швидкість ковзання 1 м/с.

Мікроструктуру зразків та поверхні тертя вивчали за допомогою оптичного мікроскопа NEOFOT 32.

Властивості металополімерів на основі ароматичного поліаміду та міді.

Наповнені полімери належать до багатозфазних матеріалів. Їхні міцнісні властивості залежать від міцності

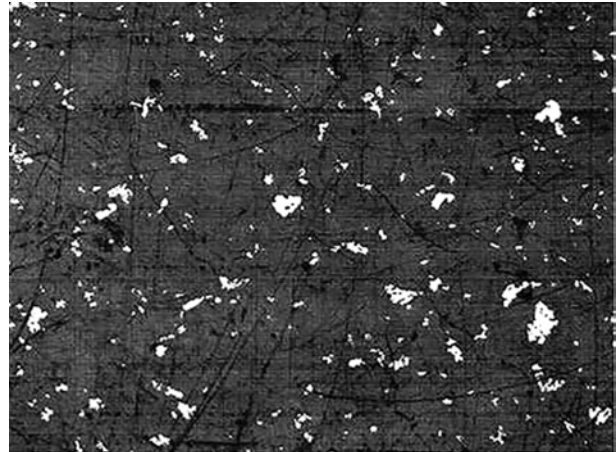


Рис. 1. Розподіл міді (15 % мас.) у полімерній матриці, x100

граничного шару. Велике значення має фактор хімічної сумісності наповнювача і матриці, проте не менш значущим чинником є рівномірність розподілу наповнювача у зв'язуючому. Як відомо [2], введення в поліаміди наповнювачів веде до погіршення фізико-механічних властивостей полімерів через агрегацію часток, яка пов'язана з відмінностями хімічної природи матеріалів. Однак, наповнювачі здатні впливати на процеси структурування поліаміду при формуванні композиції. За наявності наповнювача спостерігали тенденцію до утворення впорядкованих структур, тому що він виступає як ініціатор утворення зародків кристалізації. Формування більш досконалих структур зміцнює композиційний матеріал, що в значній мірі покращує його властивості.

Завдяки оригінальному методу змішування композицій нам вдалося досягти рівномірного розподілу наповнювача в поліамідній матриці, про що свідчить рис. 1. Мікрофотографії шліфів зразків у площинах, паралельній і перпендикулярній пресуванню, показують рівномірний розподіл металевих часток у блоці, рівномірність розподілу зберігається незалежно від відсоткового вмісту наповнювача. Параметри переробки суміші у зразки не впливають на регулярність розподілу металевих часток у матриці.

Аналіз густини композицій (табл. 2) показав, що дійсна щільність металополімерів на 2–22 % вища за адитивну. Згідно з [9], це пояснюється більшою впорядкованістю структури та щільністю пакування

Таблиця 2. Вплив вмісту міді на густину металополімерів

Густина, г/см ³ розрахована за	Вміст міді, % мас.				
	0	5	10	15	20
адитивним законом	1,35	1,14	1,48	1,55	1,63
питомою масою	1,30	1,37	1,48	1,55	1,64
гідростатичним методом	1,33	1,39	1,48	1,57	1,66

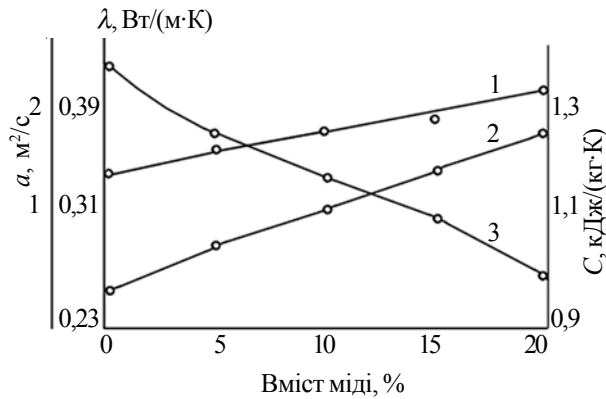


Рис. 2. Залежність: температуропровідності (1); коефіцієнта теплопровідності (2) та питомої теплоємності металополімерів (3) від ступеня наповнення

полімерних молекул у МП за рахунок адгезії між наповнювачем і зв'язуючим.

Дійсно, в [10] показано, що мідь впливає на π -електрони ненасичених систем фенілону, в тому числі на енімідну форму амідогрупи. Місцем прикладення взаємодії являються водневі зв'язки, в утворенні яких беруть участь кінцеві аміно-, карбоксильні та амідогрупи поліаміду.

Для оцінювання умов застосування МП у вузлах тертя враховують їхні теплофізичні характеристики – питому теплоємність, коефіцієнт теплопровідності та температуропровідність, які забезпечують поглинання і відвід теплової енергії, яка утворюється в зоні тертя.

Як впливає з рис. 2, збільшення вмісту міді приводить до монотонного зменшення питомої теплоємності в усьому діапазоні наповнення. За ступеня наповнення 20% мас. питома теплоємність становить 0,99 кДж/(кг·К). Щодо температуропровідності та коефіцієнта теплопровідності, то на рис. 2 видно їх ріст, а за вмісту міді 20% мас. вони сягають свого максимального значення $2,23 \cdot 10^{-4}$ м²/с і 0,343 Вт/(м·К).

Крім теплофізичних характеристик необхідно

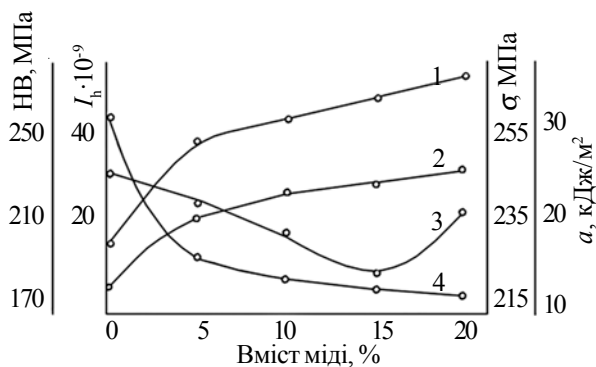


Рис. 3. Залежність: межі текучості (1); твердості (2); інтенсивності зношування (3) та ударної в'язкості (4) від ступеня наповнення

враховувати фізико-механічні властивості матеріалів, такі як твердість, межа текучості та ударна в'язкість, оскільки вони істотно впливають на процес зношування.

Згідно з рис. 3, характеристики МП визначаються ступенем наповнення. Так, межа текучості при стисненні і твердість металополімерів зростають по мірі збільшення вмісту міді, що забезпечується гарною адгезією між наповнювачем і зв'язуючим. Ударна в'язкість зменшується у всьому інтервалі наповнення, що свідчить про схильність до крихкого руйнування МП при динамічному впливі великої кількості енергії, що пов'язано зі зменшенням гнучкості макромолекул фенілону, які взаємодіють з молекулами наповнювача. Найменшим зносом за умов без змащування характеризується МП, що містить 15% мас. міді.

Поверхні тертя МП мають борознисту структуру, що утворюється в результаті зварювання, зрізу та прорювання (рис. 4). На них не спостерігали мікротріщин, що свідчить про пластичне руйнування матеріалу під впливом тертя ковзання. При збільшенні вмісту наповнювача сліди захоплення стають менш помітними, що свідчить про зменшення пластичності матеріалів. У процесі тертя МП відбувається утворення

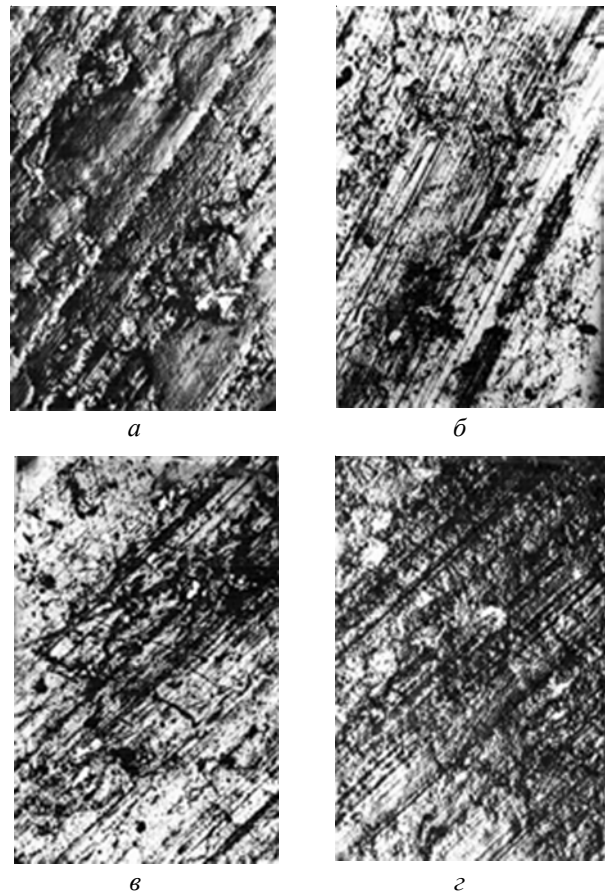


Рис. 4. Поверхні тертя металополімерів, що містять: 5 (а); 10 (б); 15 (в) і 20% мас. наповнювача (г). Збільшення $\times 100$

Таблиця 3. Порівняння властивостей

Матеріал	ρ , кг/м ³	НВ, МПа	α , кДж/м ²	C_p , кДж/(кг·К)	$I_h \cdot 10^{-7}$
Бр О5Ц5С5	8800 [11]	60 [11]	<6 [12]	0,393 [12]	30 [13]
Фенілон	1350	180	30,8	1,38	0,4
МП*	1560	227	13,2	1,11	0,26

*МП містить 15 % мас. міді.

часток зношування, які являють собою дрібнодисперсний порошок, близький за кольором до вихідної композиції. Ці частки утворюються за рахунок проорювання.

Як видно з табл. 3, додавання міді у фенілон дало змогу отримати МП, які не тільки перевершили за комплексом властивостей вихідний поліамід, а й значно кращі за підшипникову бронзу Бр О5Ц5С5. А саме: за твердістю МП у 3,8 раза перевершують бронзу, за ударною в'язкістю – в 2,2 раза, теплоємністю – в 2,8 раза, інтенсивністю зношування – в 115 разів. При цьому, густина МП у 6,5 раза менша, що забезпечує значне зменшення маси виробів з МП, у порівнянні з підшипниковою бронзою.

Отже, отримані металополімери значно перевершують підшипникову бронзу Бр О5Ц5С5 за властивостями при одночасному зниженні маси виробів за

рахунок зменшення густини матеріалу, що може стимулювати застосування їх у промисловості.

Висновки.

Проведені дослідження показали, що одним з раціональних шляхів підвищення міцнісних властивостей і зносостійкості ароматичних поліамідів є використання дрібнодисперсного порошку міді як наповнювача.

Знайдено, що композиційний матеріал на основі фенілону С-1, що містить 15 % мас. міді, має оптимальний комплекс міцнісних і теплофізичних властивостей та перевершує за зносостійкістю відомі виробничі аналоги.

Отримані металополімери мають великий потенціал застосування в конструкціях автомобілів, тракторів, комбайнів та інших машин, оскільки крім покращення технічних характеристик багатьох деталей, вони здатні забезпечити зниження їх маси в 5,6–6,5 раза.

Література

- Буря А.И., Ершоміна Е.А. Влияние содержания карбонильного никеля на износостойкость ароматического полиамида фенілон. // Междунар. науч. институт «EDUCATIO». – 2014. – № 6, Ч. 2. – С. 26–28.
- Ершоміна Е.А., Буря А.И. Металополімери – перспективные конструкционные материалы современности // Междунар. научно-технич. сб. «Композитные материалы». – 2015. – 9, № 1. – С. 3–20.
- Пат. України на корисну модель №96495, МПК⁸ С 08 L 77/00. Полімерна композиція / Буря О.І., Єршоміна К.А., Лисенко О.Б.; заявл. – Опубл. 10.02.2015. – Бюл. № 3.
- Буря А.И., Пилипенко О.И., Рыбак Т.И. Разработка способа получения и исследование свойств армированных пластиков // VI Konferencja Naukowo-Techiczna [“Nowe kierunki modyfikacji i zastosowan tworzyw sztucznych”], (Rydzyzna, 15-17 мая 1995г.). – С. 44–53.
- Буря А.И., Арламова Н.Т., Лебедь С.Б. Влияние режимов сушки на свойства фенілона // Україна наукова 2001: Матер. I Всеукр. науково-практичної конф.; Дніпропетровськ – Дніпродзержинськ – Донецьк – Слов'янськ, 25-27 червня 2001. – Том 3, Технічні та фізико-математичні науки. – С. 25–26.
- Лившиц Б.Г. Физические свойства металлов и сплавов // Учебник. – 2-е изд., доп. и перераб. – М.: Металлургия, 1980. – 320 с.
- Практикум по технологии переработки пластических масс / Под ред. В.М. Виноградова и Г.С. Головкина. – М.: Химия, 1973. – 239 с.
- Трофимович А.Н., Приходько О.Г., Фомичев И.А. Машина для изучения свойств полимерных материалов // Машиностроитель. – 1970. – № 3.
- Липатов Ю.С. Физическая химия наполненных полимеров. – М.: Химия, 1977. – 304 с.
- Буря А.И., Арламова Н.Т., Сучилина-Соколенко С.П. и др. Разработка и исследование свойств металополимеров на основе фенілона С-1. Сообщение 1 // Композит. матер. – Днепропетровск: Федорченко О.О. – 2015. – 9, № 1. – С. 34–44.
- Шишков М.М. Марочник сталей и сплавов // Изд. 3-е доп. – Донецк: Юго-Восток, 2002. – 456 с.
- Справочник по конструкционным материалам / Под ред. Арзамасова Б.А., Соловьевой Т.В., Герасимова С.А. и др. – М: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана. – 2005. – 640 с.: ил.
- Голицын В.А. Износостойкость хрома, электроосажденного анодно-струйным способом // Вестник гос. ун-та морского и речного флота им. адмирала С.О. Макарова. – 2010. – №3 (7). – С. 123–134.

Надійшла до редакції 10 січня 2016 р.

Влияние меди на свойства фенилона

А.И. Буря, Е.А. Ерёмина

Днепродзержинский государственный технический университет
2, корп. 3, ул. Днепростроевская, Днепродзержинск, 51918, Украина

Представлены свойства металлополимеров, на основе ароматического полиамида фенилон. Показано, что металлополимеры характеризуются большей упорядоченностью структуры и плотностью упаковки полимерных молекул за счет адгезии между наполнителем и связующим, реализующейся через водородные связи. Установлено, что разработанные материалы не только превосходят за комплексом свойств исходный полиамид, а и значительно лучше за подшипниковую бронзу Бр О5Ц5С5.

Ключевые слова: фенилон, медь, металлополимер, свойства.

Effect of copper content on the properties metallopolymers based on phenylone

A.I. Burya, Ye.A. Yeriomina

Dneprodzerzhynsk State Technical University
Dneprostroevskaya str., 2, biuld. 3, Dneprodzerzhynsk, 51918, Ukraine

Metallopolymers properties, which are made of an aromatic polyamide phenylone represented here. It is shown that the materials are characterized by a greater ordered structures and packing density of the polymer molecules due to the adhesion between the filler and the binder, which is realized through hydrogen bonds. It was found that the developed materials are not only superior to the complex of properties of the raw polyamide, but also much better than the bronze Br O5TS5S5.

Keywords: phenylone, copper, metallopolymer, properties.