

ОПТИМИЗАЦИЯ МЕХАНИЧЕСКИХ И ТРИБОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИАМИДОВ

ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет», г. Днепрпетровск

Представлены основные механические характеристики для полимерных композитов на основе полиамидов. Оценено влияние различных наполнителей, в том числе и с использованием наноматериалов, на механические свойства полиамидных композитов. Предложены методики оптимизации механических и трибологических характеристик термостойких композиционных материалов.

Введение

В последние годы в машиностроении, в том числе и химическом, все более весомое значение играют полимерные композитные материалы. При этом в качестве полимерной матрицы могут использоваться различные материалы. Среди наиболее применяемых полимерных материалов являются полиамиды (ПА) разных марок, имеющие достаточно высокие характеристики, в том числе механические и трибологические.

За рубежом полиамид 6 наиболее широко известен под названием нейлон. Данный тип полимеров относится к группе конструкционных термопластов. Эти материалы имеют свойства, которые значительно превышают характеристики других полимерных материалов, а именно: высокую прочность на разрыв и ударную вязкость, повышенную стойкость к истиранию. Кроме того, данный тип полимерного материала имеет низкий коэффициент трения, что является очень ценным.

Одним из основных потребителей изделий из полимерных материалов на основе полиамида является машиностроение. Так, например, автомобилестроительная отрасль потребляет до 45% материалов из полиамидных композитов на основе ПА-6 и ПА-66. При этом следует отметить, что полиамид был одним из первых материалов, для оптимизации свойств которого была использована нанотехнология.

Следует выделить одно из новых направлений изучения и производства полиамидных композитов, а именно: разработка новых термопластичных эластомерных (ТРЕ) материалов на основе полиамида, которые могут стать заменой каучуку при производстве многих изделий, сочетающие в себе высокую прочность, стойкость к износу и гибкость.

Полиамидные эластомеры сочетают устойчивость к трению и к воздействию химических веществ нейлона с эластичностью каучука. У этих

материалов хорошая устойчивость к усталости при изгибе. Ожидается их внедрение для целого ряда применений, включая спортивные товары, где необходимы упругость и долговечность, или же промышленные трубопроводы для обеспечения как гибкости, так и устойчивости к воздействию химических веществ. Общее потребление полиамида в 2006 г составило около 7 млн. тонн, при этом на производство искусственного волокна приходится не менее половины всего потребления полиамида, доля полиамидной пленки доходит до 7% мирового потребления. Наиболее распространенной маркой полиамида является ПА-6, на долю которого приходится до 65% мирового потребления полимерных материалов и их композитов на основе полиамидов.

В табл. 1 приведены основные механические свойства полиамида ПА 6 210/310 по ОСТ 6-06-С9-93.

Для улучшения механических показателей вводят различные добавки, наиболее распространенной из которых является стекловолокно.

На Гродненском ПО «Химволокно» выпускается два типа стеклонаполненного полиамида, а именно: длинноволокнистый с маркировкой ДС и коротковолокнистый с маркировкой СВ. Для изготовления длинноволокнистого литьевого стеклонаполненного полиамида ПА-6-ДС используются полиамид-6 вторичный марки ПА-6-21Г, производимый Гродненским ПО «Химволокно», и стеклороллинг ЕС13-2400-30А производства Полоцкого ПО «Стекловолокно».

В зависимости от массовой доли стеклонаполнителя длинноволокнистый литьевого стеклонаполненный полиамид выпускается марок ПА-6-ДС-20 (20 мас. % стеклонаполнителя), ПА-6-ДС-30 (30 мас. %) и ПА-6-ДС-40 (40 мас. %). Длина гранул от 8 до 10 мм, поперечное сечение — от 2 до 5 мм. Массовая доля влаги не более 0,5%.

Некоторые механические характеристики для

Механические свойства полиамида ПА 6 210/310 по ОСТ 6-06-С9-93

Наименование показателя	Значение
Разрушающее напряжение при растяжении, МПа	65–75
Относительное удлинение при разрыве, %, не менее	70
Изгибающее напряжение при величине прогиба, равной 1,5 толщины образца, МПа	25–30
Модуль упругости при растяжении, МПа	1500–1600
Модуль упругости при изгибе, МПа	1400–1600
Предел текучести при растяжении, МПа, не менее	65
Ударная вязкость, кДж/м ² : без надреза;	100–120
с надрезом	5–10
Напряжение при деформации сжатия 25%, МПа	90–100
Прочность при разрыве, МПа	50
Деформационная теплостойкость при 1,8 МПа, °С	50
Усталостная прочность при 10 ⁶ циклов (при 50 Гц), МПа	15–25
Динамический модуль Юнга, МПа	2200
Коэффициент трения по стали	0,15–0,25
Износ по сетке, мм ³ ·(м·см ²)	1,5–2,0
Теплостойкость по Вика, °С при нагрузке 9,8 Н	205–215
Деформационная теплостойкость при 1,8 МПа, °С	50

Таблица 2

Механические характеристики стеклонаполненного полиамида

Наименование показателя	Марка композита			
	ПА-6-ДС-20	ПА-6-ДС-30	ПА-6-ДС-40	ПА-6-СВ-30-1
Изгибающее напряжение при разрушении, МПа, не менее	210	250	270	200
Прочность при разрыве, МПа, не менее	140	160	180	135
Относительное удлинение при разрыве, %, не менее	2,5	2,3	2,1	5,0
Ударная вязкость, кДж/м ² , не менее	55	65	75	65
Массовая доля стеклонаполнителя, %	20±3	30±3	40±4	30±3

стеклонаполненных полиамидных композитов, выпускаемых на Гродненском ПО “Химволокно”, приведены в табл. 2.

По удельной прочности длинноволокнистые литьевые полиамиды превосходят алюминиевые сплавы, но их цена в 2–3 раза ниже. Длинноволокнистый стеклонаполненный полиамид ПА-6-ДС обладает более высоким (до 50%) значением модуля упругости, чем коротковолокнистый материал аналогичного состава, при этом он более теплостойкий.

Характер изменения механических свойств полиамидных композитов

В работе [1] исследован характер изменения механических свойств композитов на основе ПА-6 с добавлением органоглины, а именно, наночастиц Na⁺-монтмориллонита (ММТ). При этом исследовались четыре типа композитов. Первый из них (К1) получен добавлением к ПА-6 только ММТ. Три остальные получены обработкой ММТ тремя химическими реагентами, а именно: композит К2 – с обработкой *n*-додециламина; композит К3 – с обработкой 12-аминолауриновой кислоты; композит К4 – с обработкой 1,12-диаминододеканом.

На рис. 1 представлено влияние на предел

прочности содержания (в массовых процентах) наночастиц в композите, а на рис. 2 изображены графики изменения модуля упругости от того же параметра, что и для рис. 1.

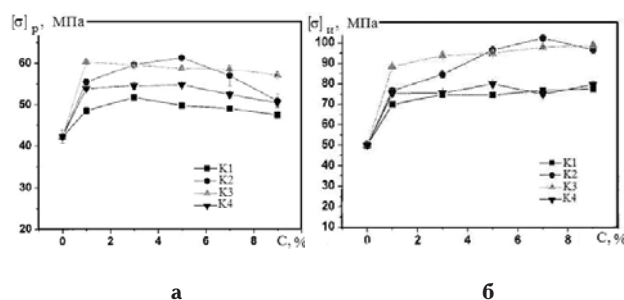


Рис. 1. Графики зависимости предела прочности от содержания наночастиц в композите: а – предела прочности при растяжении; б – предела прочности при изгибе

Как видно из представленных графиков, незначительное добавление ММТ (до 1%) приводит к значительному возрастанию прочностных свойств всех исследуемых композитов. Дальнейшее увеличение процентного содержания ММТ оказывает не столь существенное влияние на прочностные свойства. При этом для разных компози-

тов наблюдается как рост, так и падение значений пределов прочности при растяжении и изгибе при достижении соответствующего содержания ММТ.

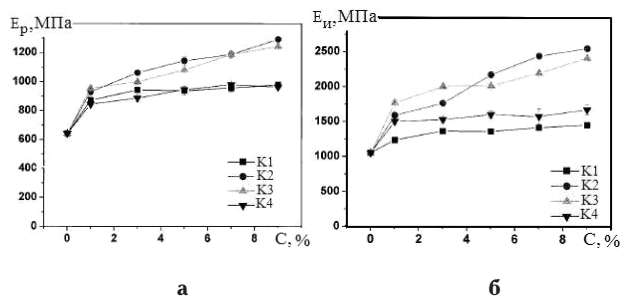


Рис. 2. Графики зависимости модуля упругости от содержания наночастиц в композите: а — модуля упругости при растяжении; б — модуля упругости при изгибе

Поведение графиков на рис. 2 опять же характеризуется значительным ростом модулей упругости для малой концентрации, однако при дальнейшем увеличении содержания наноконплексов (во всяком случае, до 10%) имеет место только возрастание значений модулей упругости, хотя и незначительно.

Исследования, проведенные в работе [2] на основе ПА-6, в какой-то степени подтверждают результаты предыдущей работы. В данном случае в качестве нанонаполнителя использовались слоистые силикаты. Результаты приведены на рис. 3.

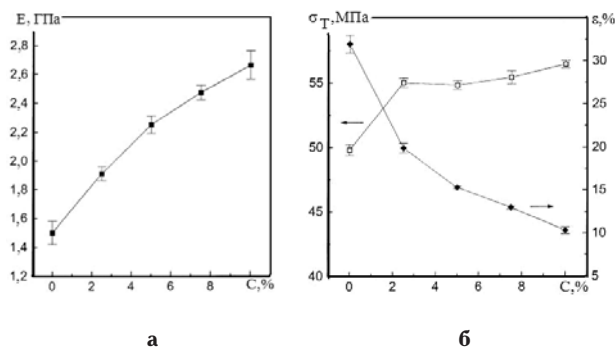


Рис. 3. Кривые для механических характеристик в зависимости от содержания наночастиц в виде слоистых силикатов: а — модуля упругости при растяжении; б — предела текучести $[\sigma_T]$ и относительной деформация $[\epsilon]$

Исходя из приведенных результатов на рис. 3, следует отметить естественную закономерность падения относительной деформации при увеличении содержания наночастиц.

В работе [3] проведены исследования нанокомпозитов на основе высокомолекулярного полиамида ПА-6 с использованием органоглины одного состава, но полученной в разных компаниях. Первая получена фирмой Yamagata, Japan (YM); вторая получена фирмой Wyoming, USA (WY). В состав органоглины входят такие компоненты:

натуральный продукт, полученный из ненасыщенных алкилированных цепей C_{22} (45%); 2-окси-этил; метил. При этом наибольший размер наночастиц для фирмы YM составлял 3,3 нм, а для фирмы WY — 1,8 нм.

На рис. 4 приведены зависимости модуля упругости и предела текучести, а на рис. 5 — ударной вязкости в зависимости от концентрации наночастиц $(HE)_2M_1R_1$ в полиамиде.

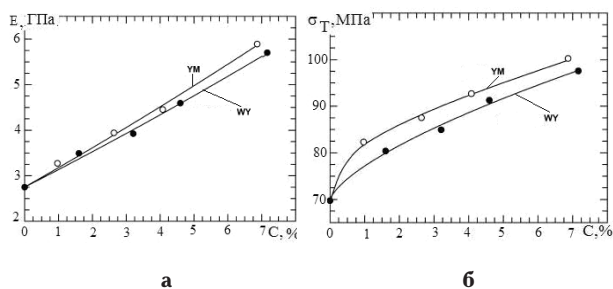


Рис. 4. Кривые для механических характеристик в зависимости от содержания наночастиц в виде органоглины типа $(HE)_2M_1R_1$: а — модуля упругости; б — предела текучести σ_T

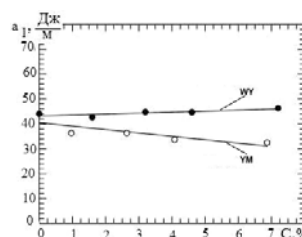


Рис. 5. Графики изменения ударной вязкости по Изоду в зависимости от содержания (в массовых процентах) наночастиц в композите

Характер поведения кривых на рис. 4 и 5 значительно отличается от графиков, приведенных на предыдущих рисунках. Во-первых, и модуль упругости, и предел текучести в данном случае постоянно увеличиваются с повышением концентрации наноматериала. Во-вторых, с ростом концентрации наночастиц ударная вязкость изменяется незначительно, причем для одного материала она падает, а для другого возрастает.

В работе [4] выполнены исследования композиции на основе полиамидоимидного (ПАИ) связующего совместно с эпоксисиланом (ЭС) и добавлением тетраэтилортосиликата (ТЭОС).

На рис. 6 представлены кривые зависимости напряжение—деформация при различных содержаниях ТЭОС для двух вариантов содержания ЭС.

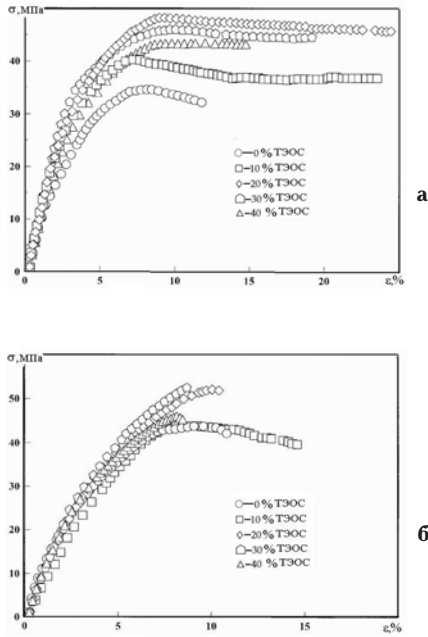


Рис. 6. Кривые напряжение—деформация для композитов в зависимости от содержания ТЭОС: а — 30% ЭС; б — 10% ЭС

На рис. 7 изображены кривые, характеризующие изменение максимального напряжения и максимальной деформации при различных сочетаниях ЭС и ТЭОС.

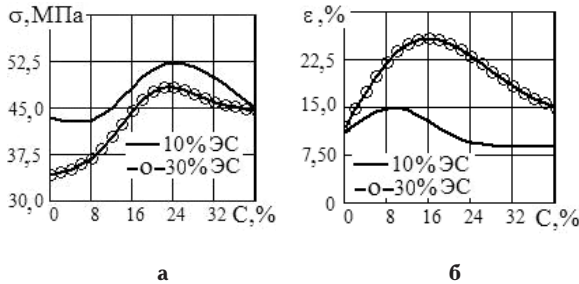


Рис. 7. Механические кривые для композитов на основе полиамидоимида в зависимости от содержания ТЭОС (С%): а — максимального напряжения; б — максимальной деформации

Значительный интерес представляет собой выбор температурного режима при первоначальном охлаждении изделия из полимерного композита и дальнейшей термообработки уже охлажденных пластмассовых элементов. В работе [5] выполнены исследования по оценке влияния скорости охлаждения на некоторые механические свойства phenylethynyl-terminated imide (РЕТI-5), которые приведены на рис. 8.

В работе [6] исследовались механические свойства полимерных композиций, состоящих из полиамида ПА-6, этиленпропиленового каучука (ЭПК) и стеклянных волокон (СВ), при воздействии на них четырех реакционно-активных силанов, а именно, ангидрида (1), эпоксигруппы (2), функциональной группы аминов (3) и октила (4).

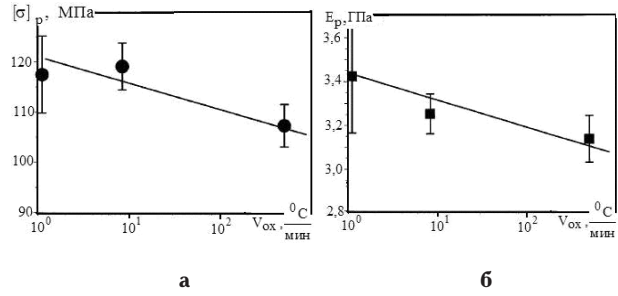


Рис. 8. Графики для механических характеристик при растяжении в зависимости от скорости охлаждения V_{ox} : а — предела прочности; б — модуля упругости

На рис. 9 представлены кривые зависимости напряжений — деформаций при различных сочетаниях компонентов, а на рис. 10 — некоторые механические характеристики в зависимости от содержания стекловолосна.

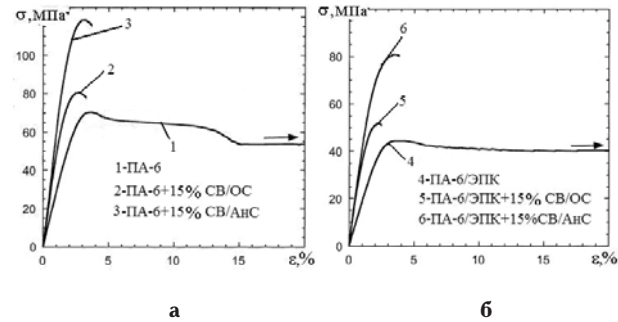


Рис. 9. Кривые для зависимостей напряжений — деформаций от сочетания полиамида, этиленпропиленового каучука и силанов: а — без ЭПК; б — с добавлением ЭПК (ПА-6/ЭПК=80/20)

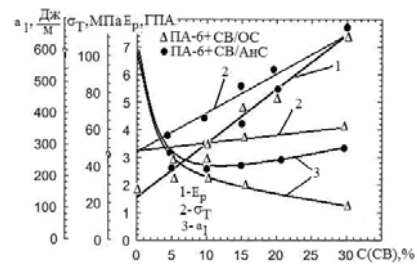


Рис. 10. Кривые для механических характеристик в зависимости от содержания (С) стекловолосна (СВ): модуля упругости при растяжении E_p , предела текучести σ_T и ударной вязкости по Изоду (с надрезом) a_1

Исследование влияния натриевого ММТ и органоглины на свойства ПА-6 с учетом также и стекловолосна проведено в работе [7]. Основные механические характеристики в зависимости от содержания органоглины (ОГЛ) приведены на рис. 11.

На рис. 12 приведены кривые для ударной вязкости по Изоду в зависимости от температуры для трех материалов.

В работе [8] исследовались механические свойства полиамида ПА-11 в комбинации с нано-

линой. Основные результаты данной работы приведены на рис. 13 и 14.

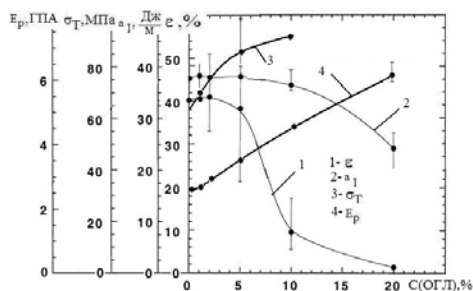


Рис. 11. Экспериментальные кривые для механических характеристик композита ПА-6/ОГЛ: относительной деформации при растяжении ϵ , ударной вязкости по Изоду a_1 , предела текучести σ_T и модуля упругости при растяжении E_p , в зависимости от содержания органоглины (ОГЛ)

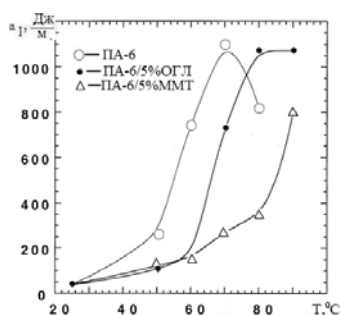


Рис. 12. Кривые для ударной вязкости по Изоду в зависимости от температуры для полиамида и двух его композитов

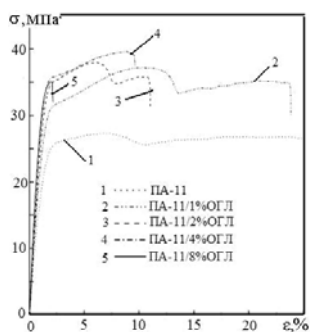


Рис. 13. Кривые напряжений — деформаций для композитов на основе ПА-11 и органоглины

На рис. 15 представлены графики зависимости модуля упругости для полиамида ПА-6 и двух его композитов [9]: в композит К1 добавлено 40% стекловолна, а в композит К2 — 4% нанопластинок силиката. Как видно из графиков на рис. 15, наполнитель значительно повышает модуль упругости, а наноматериал приводит к стабилизации функциональной зависимости модуля упругости от температуры.

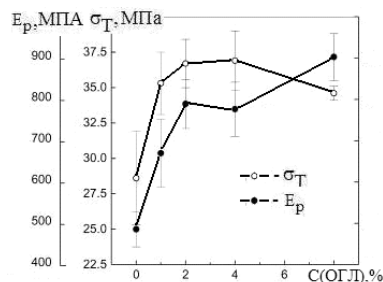


Рис. 14. Кривые для механических характеристик композита ПА-11/ОГЛ: предела текучести σ_T и модуля упругости при растяжении E_p , в зависимости от содержания органоглины (ОГЛ)

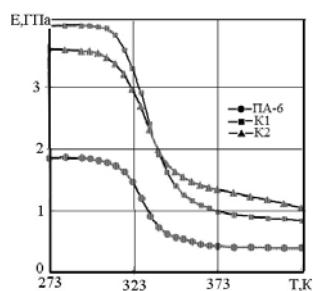


Рис. 15. Зависимости модуля упругости от температуры для ПА-6 и его композитов

Можно также выделить и другие работы, в которых выполнены аналогичные исследования [10–27].

Как видно из приведенных материалов, полиамид и его композиты обладают достаточно высокими механическими свойствами с возможностью использования их в широком интервале температур. Однако анализ приведенных материалов показывает некоторое несоответствие в полученных результатах практически для одного типа материала и его композитов. Данное несоответствие можно объяснить несколькими причинами: во-первых, полиамид применяли различной молекулярной массы и разных производителей; во-вторых, различен также температурный режим; в-третьих, композиты готовили на разном оборудовании (на одно- и двухчервячных экструдерах) при различных скоростных и силовых режимах, что особенно большое значение имеет при разработке полимерных нанокомпозитов.

При введении в полиамид натуральной глины [26] для спектров “а” и “б” (рис. 16) характерны пики, присущие для полиамида на 1640, 1550 и 3300 см^{-1} . При этом на спектре “б” появились два новых пика на 1085 и 1020 см^{-1} , которые соответствуют SiO и Si—O—Si колебаниям. Однако, для органоглины характерен только один явный, интенсивный пик на 1040 см^{-1} , объединенный с пиком на 1085 см^{-1} . При этом на спектре “в” значительно уменьшились пики, характерные для полиамида. Эти изменения, связанные с вза-

имодействием органоглины с полимерной матрицей, привели к повышению физико-механических и теплофизических свойств.

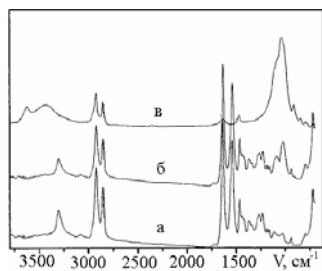


Рис. 16. ИК-спектры для полиамида и его композитов: а — 100% полиамида; б — полиамид/натуральная глина; в — полиамид/органомодифицированная глина

Улучшение физико-механических и теплофизических свойств может проходить не только за счет образования химических и физических связей, но и за счет уменьшения размеров частичек наполнителя и улучшения их распределения в объеме полимера. Последнее замечание напрямую связано с типом перерабатывающего оборудования и создаваемыми в нем режимами переработки, а также дополнительном воздействии различными физическими полями, например, ультразвуком [28–31].

С целью оценки режимов переработки на степень разделения наноагрегатов, а значит и на механические характеристики нанокompозитов проведены исследования на основе полиамида П-12 и нанодисперсного монтмориллонита [32]. Подготовка полимерных композитов, производилась на двухчервячном экструдере с такими параметрами: диаметр червяков — 32 мм; соотношение длины червяков к диаметру $L/D=20$; число оборотов — 150 об./мин.

На рис. 17 показан объемный график зависимости напряжения при растяжении от деформации при различных массовых частях ММТ.

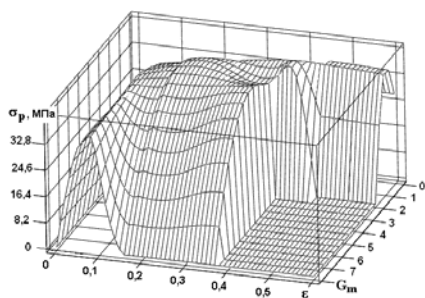


Рис. 17. Объемный график для зависимости напряжения при растяжении σ_p и деформации ϵ с учетом массовой доли монтмориллонита G_m

Как следует из последнего рисунка, с увеличением ММТ возрастают и прочностные характеристики, а именно: временное сопротивление разрыву и предел текучести, что, впрочем, наблюдается до определенного соотношения массы поли-

мера и ММТ, а именно: при соотношении ПА-6/ММТ=96/4. При этом нельзя однозначно сказать, какой механизм работает: или идет насыщение ММТ как отдельных частиц, или не получено равномерного распределения наполнителя по объему полимера.

Для оценки интенсивности воздействия сдвиговых деформаций на степень разделения нанокompлексов и их характер распределения по объему полимерной массы, подготовку композитов проводили также на червячно-дисковом экструдере. При этом сравнительные графики приведены на рис. 18 В данном случае число оборотов оставалось таким же, но варьировались геометрические параметры дисковой зоны.

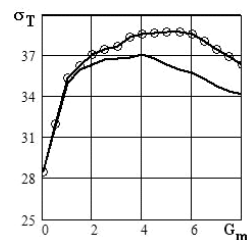


Рис. 18. Зависимости предела текучести σ_T от содержания G_m монтмориллонита в полиамиде: — — при обработке на двухчервячном экструдере; -o- — при обработке на червячно-дисковом экструдере

Графики, представленные на рис. 18, свидетельствуют о том, что соответствующая обработка в дисковом зазоре приводит к значительному повышению механических свойств изделий, изготовленных из полимерных нанокompозитов. В дисковом зазоре можно создать скорости сдвига вплоть до значения 10^6 с^{-1} . Однако, чтобы такой уровень скоростей сдвига, с одной стороны не приводил бы к деструкции перерабатываемого материала, а с другой стороны позволял бы эффективно разделять наноагрегаты на более мелкие комплексы, процессы переработки проводили на различных промежутках времени при разных уровнях скоростей сдвига. При этом элементарные наночастицы равномерно распределяются по всему объему полимерного композита, создавая более разветвленную площадь контакта между наночастицами и расплавом полимера.

Следует отметить, что полиамиды и особенно их композиты обладают достаточно высокими механическими свойствами и значительными температурными интервалами их функционирования. Однако для работы с повышенными температурами наиболее широкое распространение нашли ароматические полиамиды, среди которых особое место занимает фенилон [33–37].

В работе [38] исследованы физико-механические свойства материалов, полученных на основе термопласта фенилон С-2 (ФС-2), модифицированного терморасширенным графитом (ТРГ) и синтезированным эпоксисиликатом кобальта. При

этом выявлены оптимальные показатели, а именно: состав композита и режимы эксплуатации. Кроме того, показано, что совместное использование наполнителей приводит к их взаимному активированию и синергическому эффекту, что дает возможность широко варьировать эксплуатационные свойства материала. На рис. 19 приведены некоторые механические характеристики.

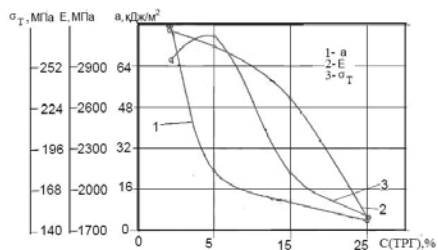


Рис. 19. Кривые для механических характеристик композита ФС-2/ТРГ: ударной вязкости a , модуля упругости E и предела текучести σ_T в зависимости от содержания ТРГ

В работе [39] исследованы характеристики нанокомпозитов на основе фенилона С-2, наполненного наноструктурированным углеродом. Рассмотрено влияние концентрации наполнителя на свойства разработанных композитных материалов. В отличие от предыдущей работы, в качестве наполнителя была выбрана фуллереновая чернь (ФЧ), полученная из фуллереновой сажи после извлечения смеси фуллеренов неполярными органическими растворителями и обработанная паром для удаления органического растворителя. При получении композитов производилось смешивание компонентов пресскомпозиции во вращающемся электромагнитном поле с последующей переработкой в изделия методом компрессионного прессования при температуре 598 К и давлении 40 МПа. Основные механические характеристики для композитов, полученных в данной работе, приведены на рис. 20.

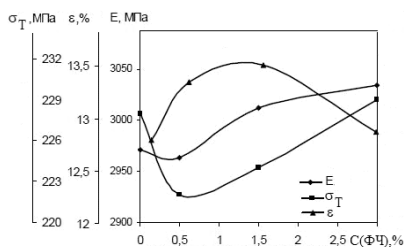


Рис. 20. Влияние процентного содержания фуллереновой черни на значения модуля упругости E , предела текучести при сжатии σ_T и относительной деформации ϵ образцов нанокомпозитов

На свойства композитного материала оказывает влияние не только тип и процентное содержание наполнителей, но и режимы переработки, а также режимы последующей термообработки. В работе [40] проведены экспериментальные рабо-

ты, направленные на оценку влияния режимов термообработки композитов на ударную вязкость. При этом композиты изготавливались на основе фенилона ФС-2 с добавлением графита (ГК-1) и олигодиметилсилоксана (ПМС). Характер изменения ударной вязкости в зависимости от температуры термообработки при выдержке 60 мин приведен на рис. 21 для четырех типов материалов: К1 – ФС-2; К2 – ФС-2/ПМС (98/2); К3 – ФС-2/ГК-1 (80/20); К4 – ФС-2/ГК-1/ПМС (78/20/2).

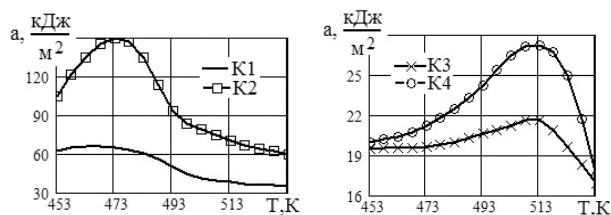


Рис. 21. Зависимость ударной вязкости a от температуры термообработки

Влияние времени термообработки для композитов К3 и К4 показано на рис. 22.

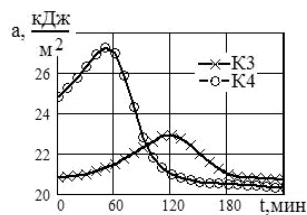


Рис. 22. Зависимость ударной вязкости a от времени термообработки

Температура теплоносителя при термообработке значительно влияет на свойства обрабатываемых материалов. Однако следует заметить, если для исходного ФС-2 и композита К2 максимальное значение ударной вязкости достигается при температуре теплоносителя 473 К, то композиты К3 и К4 имеют наибольшее значение ударной вязкости при 513 К.

Как видно из приведенных материалов при введении в полиамиды, в том числе и в ароматические полиамиды, твердых наполнителей или модификаторов модуль упругости возрастает, ударная вязкость падает (исключением являются графики, приведенные на рис. 19). Добавление эластичных компонентов приводит к обратному эффекту. Вследствие с последним замечанием модификацию полимеров следует проводить с добавлением в определенном соотношении двух или большего количества наполнителей (модификаторов), сочетающих свойства твердых и эластичных тел (за аналогией с последней работой). Кроме того, к улучшению свойств полимерных материалов приводит введение мелкодисперсных частичек, особенно частиц с наноразмерами. Однако в данном случае следует предпринять меры к достаточному разделению наноагрегатов на отдельные частички

или, хотя бы на мелкие наноконплексы, как было рассмотрено в работе [32].

В рамках настоящей работы продолжено изучение свойств модифицированного ФС-2 с введением графита (ГК-1) и олигодиметилсилоксана (ПМС). На рис. 23 изображены графики, представляющие собой экспериментально полученные зависимости ударной вязкости от температуры испытаний.

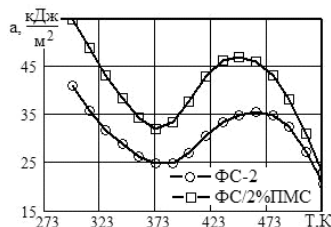


Рис. 23. Зависимость ударной вязкости a от температуры испытания

Приведенная на рис. 23 зависимость значений удельной ударной вязкости характеризуется определенной закономерностью, которую можно объяснить, исходя из проявлений аномалии полимеров при разрушении [41,42], связанной со способностью макромолекул изменять форму и ориентировать элементы структуры по направлению воздействия внешних сил. Скорость ориентации зависит от температуры, определяющей внутреннюю вязкость системы. Поэтому эффект появления области, в которой прочность с повышением температуры увеличивается, связан с протеканием релаксационных процессов, сопровождающихся перестройкой механизма разрушения.

Данное явление более ярко выражено для системы фенилон-ПМС в сравнении с исходным материалом, так как наличие модификатора способствует возрастанию скорости протекания процесса релаксации и ориентации структур по направлению действия разрушающего напряжения.

Таким образом, модификация фенилона олигоорганосилоксанами существенно влияет на температуру переходов полимеров. Благодаря этому значительно расширяется область температуры переработки материала в изделия. При этом получаемые образцы имеют высокие показатели прочностных свойств, как при нормальных условиях, так и при действии повышенных температур.

При исследовании прочностных характеристик графитонаполненных систем на основе фенилона установлено, что наполнитель оказывает значительное влияние на характер взаимосвязи напряжения и деформации, как показано на рис. 24. При этом величина σ_c характеризует напряжение при сжатии, ϵ представляет собой абсолютную деформацию. Диаграмма сжатия, изображенная на рис. 24, имеет типовой вид, характерный для стеклообразных полимеров. По мере увеличения содержания наполнителя исчезает вначале остаточ-

ная составляющая, а затем и высокоэластическая составляющая деформации. При больших концентрациях графита наблюдается только упругая составляющая деформации вплоть до разрушения. С увеличением содержания наполнителя наблюдается изменение угла наклона участков кривой, характеризующих упругую деформацию, что свидетельствует об увеличении модуля упругости материала.

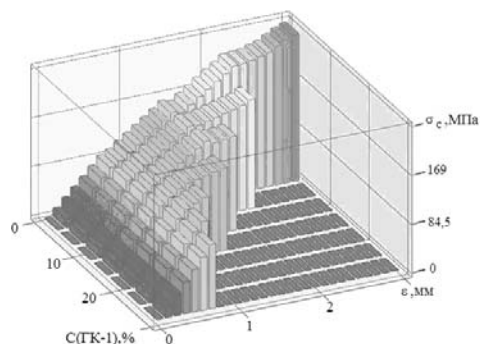


Рис. 24. Влияние концентрации графита на диаграмму $\sigma_c \sim \epsilon$ (напряжение при сжатии ~ абсолютная деформация)

Выполняя анализ полученных данных, можно заключить, что по мере роста концентрации графита в композициях подвижность структурных элементов связующего значительно ограничивается. Это приводит к исчезновению высокоэластической и остаточной составляющих деформаций.

Характер изменения трибологических свойств полиамидных композитов

Полиамид и его композиты нашли широкое применение в различных узлах трения и, особенно, в подшипниках скольжения. При этом необходимо стремиться к тому, чтобы коэффициент трения и износ были минимальными.

На рис. 25 представлены графики зависимости коэффициента трения от температуры и давления для полиамида ПА-12-10, а на рис. 26 — те же параметры, но для фенилона С-2 [43].

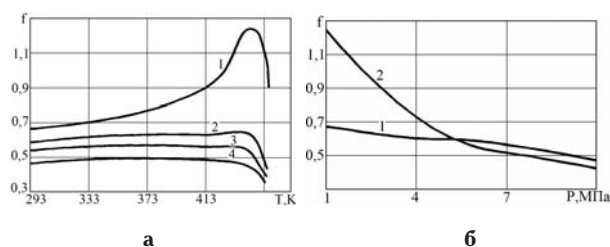


Рис. 25. Зависимость коэффициента трения f для полиамида П-12-10: а — от температуры T при разных уровнях давлений P : (1 — 1 МПа; 2 — 4 МПа; 3 — 7 МПа; 4 — 10 МПа); б — от давления P при разных уровнях температуры T : (1 — 293 К; 2 — 443 К)

При применении SiO_2 в качестве наполнителя полиамида снижается износ композиционного полимерного материала в 2,0–2,5 раза. При этом коэффициент трения f композита, наполненного SiO_2 , в 2 раза меньше, чем у исходного полиами-

да [44] (рис. 27).

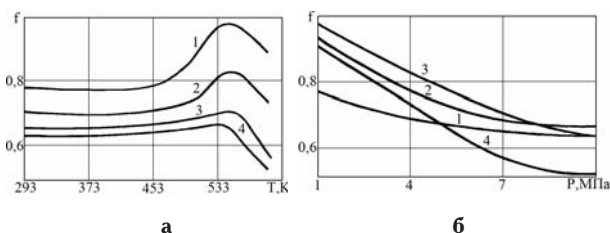


Рис. 26. Зависимость коэффициента трения f для фенилона С-2: а – от температуры T при разных уровнях давлений P : (1 – 1 МПа; 2 – 4 МПа; 3 – 7 МПа; 4 – 10 МПа); б – от давления P при разных уровнях температуры T : (1 – 293 К; 2 – 513 К; 3 – 553 К; 4 – 593 К)

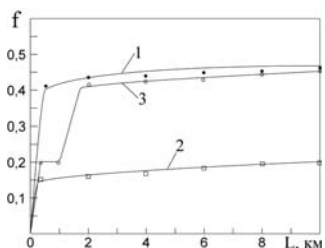


Рис. 27. Зависимость коэффициента трения f от пути скольжения L композиций на основе ПА, наполненного SiO_2 : 1 – 100% ПА; 2 – 98% ПА/2% SiO_2 ; 3 – 86% ПА/14% SiO_2

В работе [45] исследовано влияние органоглины на трибологические характеристики композитов на основе ПА-6. При этом исследование проводилось на четырех образцах: E1 – исходный ПА-6; E2 – композит с добавлением органоглины без воздействия воды; E3 – композит с органоглиной, обработанной органическими веществами с поверхностно-активным аммонием; E4 – композит с органоглиной, подготовленной с присутствием воды. Эксперименты проводились при нагрузке в 5 Н (рис. 28).

Как следует из приведенных результатов при малых скоростях скольжения не наблюдается значительного изменения коэффициента трения от пути скольжения, причем наименьшее значение коэффициента трения имеет композит E4. С возрастанием скорости скольжения данная тенденция изменяется, что, возможно, связано с выделением смазывающей пленки.

Достаточно интересные результаты, связанные с трибологическими исследованиями, приведены в работе [46], где изучалось поведение полиамида ПА-66 с добавлением полифениленсульфида (ПФС). Фотографии срезов для двух композитов, полученных на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ-фотографии), приведены на рис. 29. На рис. 30 представлены результаты исследований коэффициента трения в зависимости от процентного содержания ПА-66/ПФС в соответствии со временем контактного взаимодей-

ствия трущихся пар трения. Практически для всех исследуемых композитов коэффициент трения быстро возрастает на начальной стадии эксперимента (до 10 мин), а в дальнейшем не претерпевает значительных изменений. Максимальное значение для коэффициента трения наблюдается для исходного ПФС, то есть такого типа материалы должны использоваться для фрикционных узлов типа тормозных колодок.

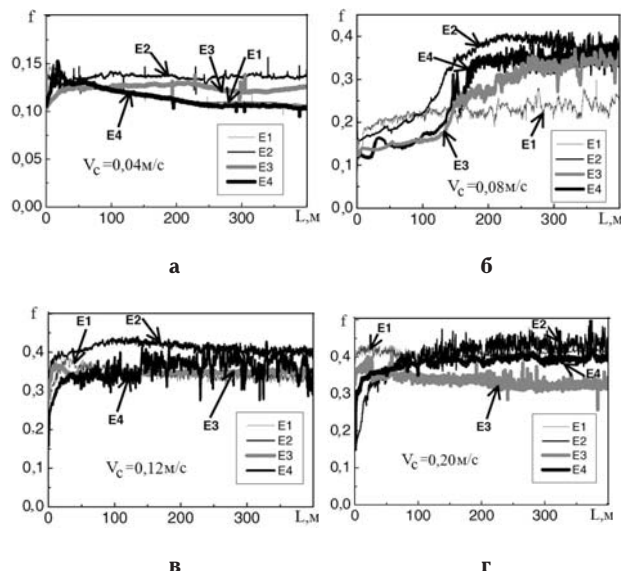


Рис. 28. Зависимость коэффициента трения f от пути скольжения L композиций на основе ПА-6, наполненного органоглиной: а – при скорости скольжения $V_c=0,04$ м/с; б – при скорости скольжения $V_c=0,08$ м/с; в – при скорости скольжения $V_c=0,12$ м/с; г – при скорости скольжения $V_c=0,20$ м/с

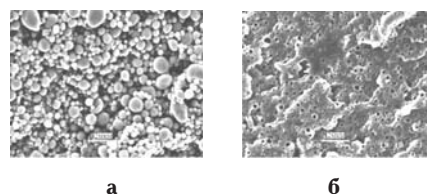


Рис. 29. СЭМ-фотографии для срезов композитов: а – ПА-66/ПФС (80/20); б – ПА-66/ПФС (30/70)

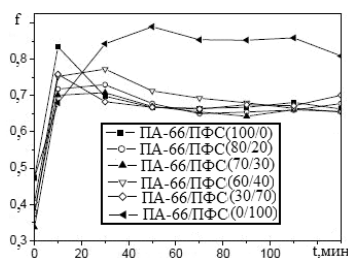


Рис. 30. Зависимость коэффициента трения f от времени воздействия контакта композиций на основе ПА-66, наполненного полифениленсульфидом

Материалы по исследованию трибологических свойств композитов на основе полиамидов можно также найти в работах [47–51].

В работе [38] исследованы трибологические

свойства материалов, полученных на основе термoplastа фенилон С-2 (ФС-2), модифицированного терморасширенным графитом (ТРГ) и синтетизированным эпoxисиликатом кобальта.

Трибологические характеристики композиционных материалов определяли на машине трения СМЦ-2 при скорости скольжения $V_c=1$ м/с и нагрузке 1 МПа. Экспериментальные данные приведены на рис. 31.

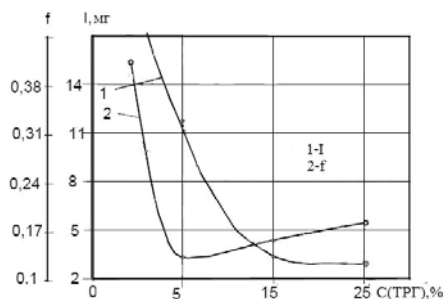


Рис. 31. Кривые для трибологических характеристик композита ФС-2/ТРГ: износа I и коэффициента трения f в зависимости от содержания ТРГ

Наименьший коэффициент трения для данных условий ($P \cdot V=3$ МПа·м/с) по результатам трибологических характеристик наблюдается в материале при содержании наполнителя 5 мас.%, но при этом его износ в 5 раз больше, чем у графитопласта, который содержит 15 мас.% ТРГ. Следует сказать, что данное значение критерия $P \cdot V$ для графитопласта с 5 мас.% ТРГ является предельным, в то время как материалы с наполнителем в количестве 15 и 25 мас.% работают при $P \cdot V < 25$ МПа·м/с.

Большой объем экспериментальных и теоретических работ, проведенный в серии работ [52–55], направлен на оптимизацию трибологических характеристик композитов на базе ароматического полиамида фенилон. При этом в качестве наполнителей (модификаторов) использовался графит и различные олигоорганосилоксаны.

Компоненты подбирались таким образом, чтобы улучшение трибологических свойств, например, уменьшение износа и коэффициента трения, не приводило к значительному снижению механических характеристик, например, к снижению предела прочности и ударной вязкости.

На рис. 32 приведены экспериментальные кривые, характеризующие изменение коэффициента трения и износа в зависимости от содержания графита ГК-1 и ПМС для композитов на основе фенилона С-2.

Анализ приведенных результатов показывает, что свойства композиционных пластиков на основе фенилона в значительной мере определяются соотношением компонентов в полимерной системе. Так, если введение в состав композиции графита в большей мере обуславливает улучшение

антифрикционных свойств, то при этом, вследствие ограничения подвижности надмолекулярных структур, увеличивается жесткость и хрупкость материалов. Введение в систему кремнийорганического модификатора способствует повышению пластичности полимерной системы, что обусловлено снижением энергии межмолекулярного взаимодействия. Вместе с тем, модификатор перераспределяет условия взаимодействия на границе раздела полимер-наполнитель, способствуя ускорению релаксационных процессов ввиду различий в коэффициентах линейного температурного расширения у фенилона и графита. Уменьшение внутреннего напряженного состояния полимерной системы достигается тем, что присутствие кремнийорганического модификатора увеличивает подвижность надмолекулярных структур полимера на границе раздела с твердым материалом.

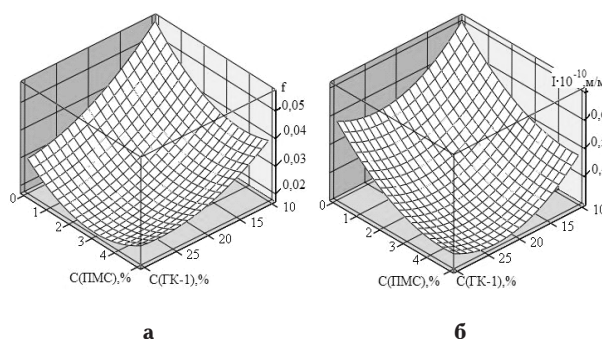


Рис. 32. Зависимости коэффициента трения f (а) и износа I (б) от содержания графита ГК-1 и ПМС для композитов на основе ФС-2

Повышение антифрикционных свойств обусловлено тем, что олигодиметилсилоксан в ряде случаев применяется в качестве высокоэффективной смазки. Попадая в зону трения, не совместившийся с фенилоном кремнийорганический модификатор облегчает процесс трения, что приводит к увеличению износостойкости и снижению коэффициента трения. В то же время с другой стороны, трение и износ полимерных материалов в значительной мере связаны с их деформационными свойствами. Поэтому повышение механических свойств полимерных систем на основе фенилона одновременно способствует улучшению антифрикционных характеристик.

Выводы

1. Рассмотрены основные направления, связанные с модификацией и наполнением композитных материалов на основе термостойких полимеров, в том числе и термостойких ароматических полиамидов.
2. Предложены способы и режимы повышения механических свойств полимерных композитов на основе ароматического полиамида фенилон.
3. Разработаны методики для оптимизации трибологических характеристик полимерных композиционных систем на основе ароматического

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Effects of Swelling Agents on the Crystallization Behavior and Mechanical Properties of Polyamide 6/Clay Nanocomposites* / C.-C. M. Ma, C.-T. Kuo, H.-C. Kuan, C.-L. Chiang // *J. of Applied Polymer Science*. – 2003. – Vol.88. – P.1686-1693.

2. *Liu T.X., Liu Z.H., Ma K.X.* Morphology, thermal and mechanical behavior of polyamide 6/layered-silicate nanocomposites // *Composites Science and Technology*. – 2003. – Vol.63. – P.331-337.

3. *Fornes T.D., Hunter D.L., Paul D.R.* Effect of sodium montmorillonite source on nylon 6/clay nanocomposites // *Polymer*. – 2004. – Vol.45. – P.2321-2331.

4. *Park Y.-W., Lee D.-S.* Mechanical and Thermal Properties of Ceramic-Modified Poly(amide imide) // *J. of Applied Polymer Science*. – 2004. – Vol.94. – P.1780-1788.

5. *Lincoln J.E., Morgan R.J., Shin E.E.* Effect of Thermal History on the Deformation and Failure of Polyimides // *J. of Polymer Science: Part B: Polymer physics*. – 2001. – Vol.39. – P.2947-2959.

6. *Effect of glass fiber surface chemistry on the mechanical properties of glass fiber reinforced, rubber-toughened nylon 6* / D.M. Laura, H. Keskkula, J.W. Barlow, D.R. Paul // *Polymer*. – 2002. – Vol.43. – P.4673-4687.

7. *Cho J.W., Paul D.R.* Nylon 6 nanocomposites by melt compounding // *Polymer*. – 2001. – Vol.42. – P.1083-1094.

8. *Preparation and characterization of nylon 11/organoclay nanocomposites* / Liu T., Lim K.P., Tjiu W.C. and others // *Polymer*. – 2003. – Vol.44. – P.3529-3535.

9. *Akkapeddi M.K.* Glass Fiber Reinforced Polyamide-6 Nanocomposites // *Polymer Composites*. – 2000. – Vol.21. – C.576 – 585.

10. *Chavaria F., Paul D.R.* Comparison of nanocomposites based on nylon 6 and nylon 66 // *Polymer*. – 2004. – Vol.45. – P.8501-8515.

11. *Preparation and characterization of nylon 66/montmorillonite nanocomposites with co-treated montmorillonites* / B. Han, G. Ji, S. Wu, J. Shen // *European Polymer J.* – 2003. – Vol.39. – P.1641-1646.

12. *Weon J.-I., Sue H.-J.* Effects of clay orientation and aspect ratio on mechanical behavior of nylon-6 nanocomposite // *Polymer*. – 2005. – Vol.46. – P.6325-6334.

13. *Tjong S.C., Bao S.P.* Impact Fracture Toughness of Polyamide-6/Montmorillonite Nanocomposites Toughened with a Maleated Styrene/Ethylene Butylene/Styrene Elastomer // *J. of Polymer Science: Part B: Polymer physics*. – 2005. – Vol.43 – P.585-595.

14. *Yuan M., Turng L.-S.* Microstructure and mechanical properties of microcellular injection molded polyamide-6 nanocomposites // *Polymer*. – 2005. – Vol.46. – P.7273–7292.

15. *Chow W.S., Abu Bakar A., Mohd Ishak Z.A.* Water Absorption and Hygrothermal Aging Study on

Organomontmorillonite Reinforced Polyamide 6/Polypropylene Nanocomposites // *J. of Applied Polymer Science*. – 2005. – Vol. 98. – P.780-790.

16. *Water-Assisted Melt Compounding of Nylon-6/Pristine Montmorillonite Nanocomposites* / Yu Z.-Z., Hu G.-H., Varlet J. and others // *J. of Polymer Science: Part B: Polymer physics*. – 2005. – Vol.43. – P.1100-1112.

17. *Lez I.G., Bal J.I.E., Bal J.N.* Compatibilization Level Effects on the Structure and Mechanical Properties of Rubber-Modified Polyamide-6/ Clay Nanocomposites // *J. of Polymer Science: Part B: Polymer physics*. – 2005. – Vol.43. – P.3611-3620.

18. *Nonlinear Conduction in Nylon 6/Foliated Graphite Nanocomposites above the Percolation* / T.G. Chen, W. Weng, D. Wu, C. Wu // *J. of Polymer Science: Part B: Polymer physics*. – 2004. – Vol.42. – P.155-167.

19. *Fabrication and Characterization of Nylon 6/Foliated Graphite Electrically Conducting Nanocomposite* / Weng W., Chen G., Wu D. and others // *J. of Polymer Science: Part B: Polymer physics*. – 2004. – Vol.42. – P.2844-2856.

20. *Structure and Mechanical Behavior of Nylon 6 Fibers Filled with Organic and Mineral Nanoparticles. II. In Situ Study of Deformation Mechanisms* / Ibanes C., David L., Seguela R. and others // *J. of Polymer Science: Part B: Polymer physics*. – 2004. – Vol.42. – P.2633-2648.

21. *Tjong S.C., Meng Y.Z., Xu Y.* Structure and Properties of Polyamide-6/Vermiculite Nanocomposites Prepared by Direct Melt Compounding // *J. of Polymer Science: Part B: Polymer physics*. – 2002. – Vol.40. – P.2860-2870.

22. *Tjong S.C., Bao S.P.* Preparation and Nonisothermal Crystallization Behavior of Polyamide 6/Montmorillonite Nanocomposites // *J. of Polymer Science: Part B: Polymer physics*. – 2004. – Vol.42. – P.2878-2891.

23. *Qiao Y., Avlar S., Chakravarthula S.S.* Essential Fracture Work of Nylon 6-Silicate Nanocomposites // *J. of Applied Polymer Science*. – 2005. – Vol.95. – P.815-819.

24. *Polyamide Nanocomposites with Improved Toughness* / I. Kelnar, J. Kotek, L. Kaprarlkovar, B.S. Munteanu // *J. of Applied Polymer Science*. – 2005. – Vol.96. – P.288-293.

25. *Pramoda K.P., Liu T.* Effect of Moisture on the Dynamic Mechanical Relaxation of Polyamide-6/Clay Nanocomposites // *J. of Polymer Science: Part B: Polymer physics*. – 2004. – Vol.42. – №10. – P.1823-1830.

26. *Synthesis and Characterization of Nylon 1012/Clay Nanocomposite* / Z. Wu, C. Zhou, R. Qi, H. Zhang // *J. of Applied Polymer Science*. – 2002. – Vol.83. – P.2403-2410.

27. *Park Y.-W., Lee D.-S.* Surface and Thermal Characteristics of Rubber-Modified Aromatic Polyamide // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2004. – Vol. 94. – P.1947-1955.

28. *Кузьяев И.М.* Использование вибрационного воздействия в диапазоне от низких до ультразвуковых частот при переработке полимерных материалов и их композитов // *Вопр. химии и хим. технологии*. – 2006. – № 3. – С.182-197.

29. *Кузьяев И.М.* Анализ энергии взаимодействия между

мелко-дисперсными частицами наполнителей, используемых при получении полимерных композитов // *Вопр. химии и хим. технологии.* — 2005. — № 4. — С.96-109.

30. Кузьяев И.М. Моделирование поведения агрегатов из нанодисперсных частиц в полимерной среде под действием периодически изменяющегося силового поля // *Вопр. химии и хим. технологии.* — 2005. — № 5. — С.139-145.

31. Кузьяев И.М. Влияние динамического поведения газовых пузырей на степень разделения наноагрегатов при получении пористых полимерных нанокомпозитов // *Вопр. химии и хим. технологии.* — 2006. — № 3. — С.83-89.

32. Кузьяев И.М. Обоснование и построение базовой теории для разделения наноагрегатов при получении полимерных нанокомпозитов // *Вопр. химии и хим. технологии.* — 2008. — № 5. — С.157-167.

33. Термостойкие ароматические полиамиды / Соколов Л.Б., Герасимов В.Д., Савинов В.М. и др. — М.: Химия, 1975. — 256 с.

34. Липатов Ю.С. Физико-химические основы наполнения полимеров. — М.: Химия, 1991. — 259 с.

35. Сытар В.И., Буря А.И. Конструкционные материалы на основе графито-наполненного фенилона // *Придніпровський науковий вісник.* — 1998. — № 78. — С.5-31.

36. Структура и свойства дисперсно-наполненных нанокомпозитов фенилон/аэросил / Г.В. Козлов, Ю.Г. Яновский, А.И. Буря, Э.Х. Афашагова // *Механика композиционных материалов и конструкций.* — 2007. — Т.13. — № 4. — С.479-492.

37. Адаменко Н.А., Нгуен Н.Х., Лямин А.И. Исследование термомеханических свойств фенилона и его композитов с фторопластом-4, полученных взрывным прессованием // *Известия ВолгГТУ. Сер. Проблемы материаловедения, сварки и прочности в машиностроении.* — 2008. — Вып.2. — № 10(48). — С.44-47.

38. Буря А.И., Кудина Е.Ф., Гаюн Н.С. Влияние природы и содержания наполнителей на свойства композитов на основе фенилона // *Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні.* — 2010. — № 1. — С.55-60.

39. Буря А.И., Кузнецова О.Ю. Исследование свойств нанокомпозитов на основе ароматического полиамида и фуллереновой черни // *Вестник ХНАДУ.* — 2010. — № 51. — С.96-99.

40. Вплив термічного оброблення на фізико-механічні властивості композиційного фенілону / В.І. Ситар, А.В. Лободенко, А.М. Дудка, О.С. Кабат // *Вопр. химии и хим. технологии.* — 2011. — № 2. — С.60-62.

41. Гуль В.Е. Структура и прочность полимеров. — М.: Химия, 1978. — 328 с.

42. Ван Кревелен Д.В. Свойства и химическое строение полимеров. — М.: Химия, 1976. — 414 с.

43. *Теплофизические и реологические характеристики и коэффициенты трения наполненных термопластов.* Справочник / Пахоренко А.А., Эверлин В.Г., Привалко В.П. и др. — К.: Наука, 1983. — 280 с.

44. *Friction and Wear Studies on Nylon-6/SiO₂ Nanocomposites* / Garcera M., Rooij M., Winnubst L. and others // *J. of Applied Polymer Science.* — 2004. — Vol.92. — P.1855-1862.

45. Clay exfoliation and organic modification on wear of nylon 6 nanocomposites processed by different routes / Dasari A., Yu Z.-Z., Mai Y.-W. and others // *Composites Science and Technology.* — 2005. — Vol. 65. — P. 2314-2328.

46. *Mechanical and tribological properties of PA/PPS blends* / Chen Z., Li T., Yang Y. and others // *Wear.* — 2004. — Vol.257. — P.696-707.

47. Rajesh J.J., Bijwe J. Influence of fillers on the low amplitude oscillating wear behavior of polyamide 11 // *Wear.* — 2004. — Vol.256. — P.1-8.

48. Bijwe J., Indumathi J., Ghosh A.K. Role of fabric reinforcement on the low amplitude oscillating wear of polyetherimide composites // *Wear.* — 2004. — Vol. 256. — P.27-37.

49. *On the mechanisms of abrasive wear of polyamide fibers* / Cayer-Barrioz J., Mazuyer D., Kapsa P.A. and others // *Wear.* — 2003. — Vol.255. — P.751-757.

50. *Effect of impinging velocity on the erosive wear behavior of polyamides* / J.J. Rajesh, J. Bijwe, B. Venkataraman, U.S. Tewari // *Tribology International.* — 2004. — Vol.37. — P.219-226.

51. Xian G., Zhang Z. Sliding wear of polyetherimide matrix composites II. Influence of graphite flakes // *Wear.* — 2005. — Vol.258. — P.783-788.

52. Термостойкие триботехнические материалы на основе модифицированных ароматических полиамидов и углеродных наполнителей / В.И. Сытар, А.И. Буря, А.Н. Дудка, Д.С. Данилин // *Problems of Tribology.* — 2003. — № 3 (4). — С.145-148.

53. *Разработка методики получения композиционного материала на основе фенилона и нанодисперсного наполнителя* / В.И. Сытар, М.О. Савченко, О.С. Кабат, Б.И. Мельников // *Вопр. химии и хим. технологии.* — 2007. — № 3. — С.108-113.

54. Сытар В.И. Конструкционные триботехнические материалы на основе термостойких ароматических полиамидов // *Вопр. химии и хим. технологии.* — 2000. — № 1. — С.325-327.

55. Сытар В.И. Опыт применения композиционного материала в химическом машиностроении // *Вопр. химии и хим. технологии.* — 2005. — № 2. — С.209-212.

Поступила в редакцию 30.01.2012