

МАТЕРИАЛИ
XIII МЕЖДУНАРОДНА НАУЧНА ПРАКТИЧНА
КОНФЕРЕНЦИЯ

ACHIEVEMENT OF HIGH SCHOOL -
2017

15 - 22 November, 2017

Volume 8

София
«Бял ГРАД-БГ ОДД»
2017

ХИМИЯ И ХИМИЧНИ ТЕХНОЛОГИИ

Полимерни и синтетични материали, гуми, гумени-технически продукти, гуми и техните производствени

**К.т.н. Чигвинцева О.П.¹, к.х.н. Токаръ А.В.¹, Синчук Е.В.¹,
К.х.н. Варлан К.Е.², Радионов А.Ю.¹**

¹*Днепровский государственный аграрно-экономический университет*

²*Днепровский национальный университет им. О.Гончара*

НОВЫЕ ОРГАНОПЛАСТИКИ

КОНСТРУКЦИОННОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Одним из наиболее эффективных методов повышения надежности и долговечности машин и механизмов, а также снижения их материалоемкости, является использование в конструкциях узлов трения полимерных композиционных материалов. Композиты на основе полимерных матриц и дискретных волокнистых наполнителей превосходят традиционные материалы по прочности и массе в 2 и 3-5 раз соответственно, имеют высокую химическую и ударную прочность, высокие триботехнические характеристики и незначительные изменения размеров под воздействием температур.

К числу весьма перспективных полимерных связующих относятся термопластичные полиэфирполиарилат и пентапласт. Простой полиэфирпентапласт (ПТ) отличается высокими механической и химической стойкостью, имеет хорошие технологические характеристики: низкую вязкость расплава и значения остаточных напряжений, незначительную усадку при переходе из вязкотекучего в стеклообразное состояние, формоустойчивость и стабильность геометрических размеров изделий. Указанные характеристики ПТ позволяют его использовать как коррозионностойкий, теплостойкий и электроизоляционный материал в химической, электротехнической, машиностроительной промышленности [1, 2]. Однако, недостаточно высокие значения термо-, теплостойкости и термостабильности пентапласта не позволяют его применять в узлах трения, работающих в условиях высоких

нагрузок, скоростей скольжения и температур при трении без смазки или при ограниченной смазке [3].

Макромолекулы сложного ароматического полиэфира полиарилат (ПАР) имеют повышенную жесткость, что обуславливает высокую температуру размягчения полимера и позволяет использовать его различных отраслях техники, где требуется сочетание высокой прочности и способности работать при повышенных нагрузках и температурах [4].

С целью улучшения основных эксплуатационных характеристик полиэфирные связующие армировали дискретным органическим волокном (ОВ) марки терлон. Арамидное волокно терлон способно эксплуатироваться в широком температурном интервале (от 23 до 548 K), имеет высокую удельную прочность на разрыв при малом весе, повышенную устойчивость к многократной деформации, низкую термическую усадку и электропроводность, а также отличную химическую стойкость [5].

Проведенные ранее научные исследования по изучению влияния содержания ОВ терлон на свойства указанных полиэфиров показали, что наиболее оптимальным комплексом свойств обладали органопластики (ОП) с содержанием волокон не более 15 мас. %.

Образцы композитов на основе ПТ и ПАР получали методом сухого смешения порошкообразных связующих с ОВ во вращающемся электромагнитном поле и перерабатывали методом компрессионного прессования.

Исследования структурных и энергетических параметров изучаемых молекулярных комплексов, которые отображают особенности межмолекулярного взаимодействия в системе “ПАР – терлон” и “ПТ – терлон”, производились с использованием метода функционала плотности в приближении B3LYP/6-311++G(d,p) с использованием пакета программ Gaussian 03, Revision E.01 [6, 7]. Структуры модельных соединений были оптимизированы в газовой фазе.

В последнее время приобрели особую актуальность исследования полимерных систем, получаемых на основе термопластичных связующих, армированных химическими волокнами, в том числе и таким как полипарафенилентерефталамид, который является мономером для получения

ОВ марки терлон. Поэтому целью данной работы было детальное теоретическое изучение особенностей межмолекулярного взаимодействия, возникающего на уровне отдельных участков макромолекул в структуре систем “ПАР – терлон” и “ПТ – терлон”, при помощи *ab initio* методов квантовой химии.

В результате структурных исследований были получены геометрические параметры молекул (I-III) (схема 1).

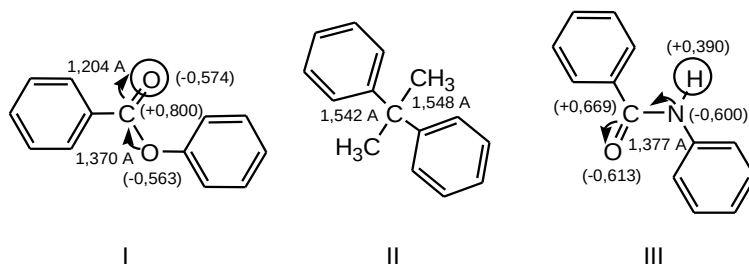


Схема 1

Изучение кинетических характеристик композитов на основе ПТ и ПАР показало, что полученные модели вполне согласуются с общепринятыми представлениями об особенностях распределения электронной плотности в молекулах (I–III) и указывают на возможность использования выбранного расчетного приближения для дальнейшего изучения молекулярных систем на их основе. При этом в основу образования наиболее вероятной структуры комплекса “ПАР – терлон” были положены представления о способности данных систем к формированию водородных связей типа $>N-H \cdots O=C<$, способствующих их дополнительной стабилизации. Результаты расчетов и данные проведенных ранее исследований для родственной системы “ПТ – терлон” [8], приведены на схеме 2.

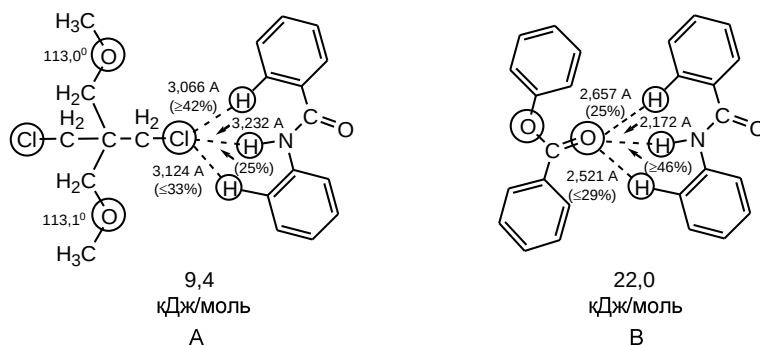


Схема 2

В случае ПТ (модель А), основной вклад в межмолекулярное взаимодействие мономерных звеньев исследуемых полимеров вносят слабые силы электростатической природы, тогда как для ПАР (модель В) повышение

суммарной энергии стабилизации комплекса на $\sim 12,6$ кДж/моль в значительной мере объясняется образованием различных по прочности водородных связей, возникающих при участии атома кислорода карбонильного типа с водородами бензольных колец, а также амидной группы, расположенных в непосредственной близости друг по отношению к другу [9].

Полученные значения колебательных частот имеют хорошую сходимость с имеющимися экспериментальными данными ИК-спектрального анализа изучаемых полимерных композитов, что указывает на устойчивость воспроизведения спектральных характеристик исследуемой системы в рамках выбранного расчетного приближения [10].

Изучение основных термических, теплофизических и физико-механических показателей разработанных ОП производилось согласно существующим ГОСТам для пластмасс. Трибологические свойства композитов изучались в режиме сухого трения на машине трения СМЦ-2 по схеме диск – колодка. В качестве контртела использовался диск стали 45, термообработанной до твердости 45–50 HRC диаметром 50 мм.

Результаты термических исследований показали более высокую термическую стабильность ОП по сравнению с исходными полимерами. Так, например, при температуре 673 К потеря массы образца ОП на основе ПТ снизилась на 20 %. Очевидно, в данном случае волокнистый наполнитель выполнял роль ингибитора термоокислительной деструкции ПТ. Для ОП на основе ПАР окислительные процессы, преобладающие в процессе термического разложения образцов, развивались в области более высоких температур (693 К), в то время как для связующего они интенсивно проявлялись уже при 673 К [11]. Согласно данным термогравиметрического анализа, температура, соответствующая 20%-ной потере массы образцов из ОП на основе ПАР более, чем на 100 градусов выше, чем для ОП на основе ПТ (табл. 1) [12].

Наряду с увеличением термостойкости армирование полиэфиров волокном терлон позволяет улучшить основные теплофизические характеристики ОП. Данные проведенных исследований свидетельствуют о том, что удельная теплоемкость ОП на основе ПТ была ниже, чем у полимера на 20 %, а коэффициент теплопроводности в исследованной области температур (173–423 К) увеличился почти на 40 %. Установлено, что коэффициент теплопроводности ОП на основе ПАР был на 32 % выше, чем для ОП на основе

ПТ. Органопластик на основе ПАР имел повышенную теплостойкость по ВИКа (488 К) и более низкий (почти в два раза) по сравнению с полимерной матрицей коэффициент линейного термического расширения.

Таблица 1. Влияние содержания волокна терлон на термостойкость композитов на основе полиарилата и пентапласта

Полиарилат		Пентапласт	
–	15	–	15
693	718	546	585

Обращает на себя внимание положительное влияние арамидного волокна на изменение основных физико-механических характеристик ОП. В частности, армирование ПАР и ПТ волокном терлон повысило твердость по Бринеллю связующих соответственно на 15 и 45 МПа (рис. 1).

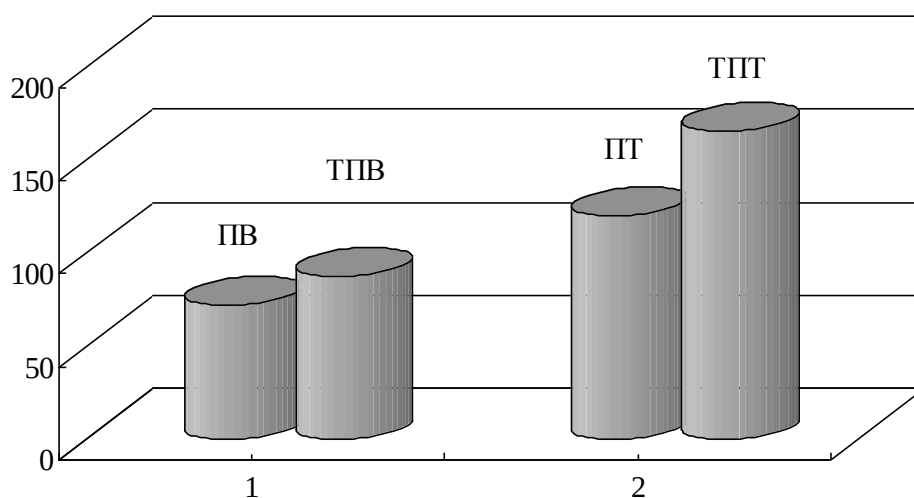


Рис. 1. Твердость по Бринеллю полиарилата (ПВ), пентапласта (ПТ) и органопластиков на их основе (ТПВ) и (ТПТ)

Для ОП на основе ПТ по сравнению со связующим более чем в 3 раза увеличилась ударная вязкость, предел прочности при сжатии увеличился на 41 МПа, а твердость по Бринеллю – на 45 МПа.

Результаты исследований показали, что армирование ПТ волокном терлон позволяет улучшить трибологические свойства полимера. В частности, изучение влияния удельного давления на коэффициент трения образцов ПТ и ОП на его основе, показал, что армирование связующего арамидным волокном

терлон позволяет существенно увеличить интервал работоспособности материала. Так, если для связующего в интервале нагрузок 1,26-1,36 МПа коэффициент трения снижался от 0,52 до 0,47, то ОП, содержащий 15 мас. % волокна терлон, стабильно работал при нагрузках 1,26-2,5 МПа, а коэффициент трения монотонно снижался на 27-54 % по сравнению с ПТ, находясь в пределах 0,38-0,24. Что касается определения интенсивности линейного изнашивания материалов, то обращает внимание на себя тот факт, что ужесточение режимов эксплуатации пластиков приводит к повышению их износа. Возрастание удельного давления от 1,26 до 1,36 МПа увеличило износ связующего более, чем в 2,5 раза, а при нагрузке выше 1,4 МПа наблюдался катастрофический износ образцов. Образцы ОП отличались повышенной износостойкостью: при нагрузках 1,26-1,81 МПа износ ОП был несущественным, а при более 2,5 МПа – начался его катастрофический износ [13, 14]. Интенсивный износ исследованных образцов в области высоких нагрузок, по-видимому, можно объяснить тем, что в этих условиях в зоне трения развивается температура, близкая к температуре размягчения полимеров [15]. Последнее приводит к схватыванию образцов с поверхностью контртела, что приводит к росту коэффициента трения и интенсификации процесса изнашивания пластиков.

Таким образом, на основании проведенных трибологических исследований можно заключить, что ОП на основе пентапласта является износостойким материалом, который может успешно эксплуатироваться при нагрузках до 2 МПа и имеет достаточно низкие значения коэффициента трения (0,34-0,24), что позволяет применять его в качестве антифрикционного материала в узлах трения машин и механизмов.

В целом, на основании проведенного комплекса исследований, можно заключить, что армирование полиэфирных связующих ПАР и ПТ арамидным волокном терлон благоприятно воздействует на изменение основных эксплуатационных характеристик разработанных полимерных композитов. Органопластики на основе ПАР отличались высокой термо-, теплостойкостью и коэффициентом теплопроводности, а ОП на основе ПТ имели высокие физико-механические и трибологические характеристики, что позволяет рекомендовать разработанные композиты для использования в качестве композитов конструкционного назначения.

Литература:

1. Кацнельсон М.Ю., Балаев Г.А. Пластические массы: Свойства и применение: Справочник. – Л.: “Химия”, 1978. – 384 с.
2. Мулин Ю.А., Ярцев И.К. Пентапласт. Л.: Химия, 1975. – 120 с.
3. Антифрикційні властивості термостійких полімерів та їх сумішей в умовах над граничних та граничних навантажень під час тертя з обмеженим мащенням / Г.О. Сіренко, Л.В. Базюк, О.В. Кузишин, В.П. Свідерський // Фізика і хімія твердого тіла. – Т. 11. – №1. – 2010. – С. 224-239.
4. Аскадский А.А. Физико-химия полиарилатов. – М.: Химия. – 1968. – 216 с.
5. Таблица-вклейка. Термостойкие и жаростойкие волокна // Химические волокна. – 1975. – № 3.
6. Бутырская Е.В. Компьютерная химия: основы теории и работа с программами Gaussian и GaussView. – М.: СОЛОН-ПРЕСС, 2011. – С. 126-131.
7. Gaussian 03, Revision E.01. M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel et al. – Gaussian Inc., Wallingford CT, 2004.
8. Токарь А.В., Чигвинцева О.П. Квантово-химическое моделирование структуры и спектральных характеристик молекулярных комплексов в системе “пентон – терлон” // Вісник ДНУ. Хімія. – 2013. – № 20. – С. 44-49.
9. Tokar A.V., Chigvintseva O.P. The quantum-chemical modeling of structure and spectral characteristics for molecular complexes in systems “penton – terlon” and “polyarylate – terlon”: a comparative analysis // 10th Saint-Petersburg Young Scientists Conference “Modern problems of polymer science”. – Saint-Petersburg. – 2014. – P. 43.
10. Becke A. D. A new mixing of Hartree-Fock and local density-functional theories / A. D. Becke // J. Chem. Phys. – 1993. – Vol. 98, № 2. – P. 1372–1377.
11. Буря А.И., Чигвинцева О.П., Сытник С.В. Термостойкие композиты на основе полиарилата // Сборник трудов Международной научно-технической конференции "Полимерные композиты 98", 29-30 сентября, Гомель, 1998, С. 213-218.

12. Буря А.И., Чигвинцева О.П., Головятинская В.В. Органопластики на основе полиэфирных связующих // Материалы Одиннадцатой международной Промышленной конференции «Эффективность реализации научного, ресурсного и промышленного потенциала в современных условиях», 10-14 февраля 2011, п. Плавья, Карпаты, С. 21-24.
13. Чигвинцева О.П., Варлан К.Е., Клименко Е.В. Органопластики конструкционного назначения // Межвузовский сборник «Наукові нотатки». - Выпуск 53 – 2016 - С. 179-182.
14. Изучение процессов трения и изнашивания органопластиков на основе пентапласта / О.П. Чигвинцева, Е.В. Клименко, К.Е. Варлан, О.С. Кабат, С.В. Маврина // Materials of XI International research and practice conference “Proceedings of academic science-2015”: Technical sciences, Chemistry and chemical technology, August 30 - September 7, 2015. – PP. 73-76.
15. Бартенев Г.М., Лаврентьев В.В. Трение и износ полимеров. Л. : Химия. - 1972. - 240 с.