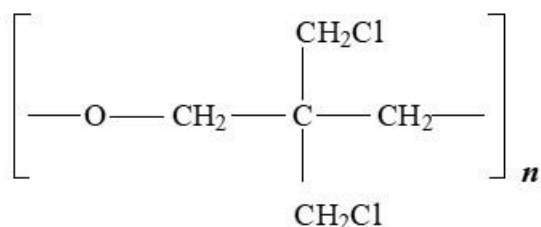


РОЗДІЛ 2
ПОЛІМЕРНІ КОМПОЗИТИ
КОНСТРУКЦІЙНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ
НА ОСНОВІ ТЕРМОПЛАСТИЧНИХ В'ЯЖУЧИХ

(Чигвинцева О.П., Рула І.В., Бойко Ю.В.)

2.1 Композиційні матеріали на основі пентапласту

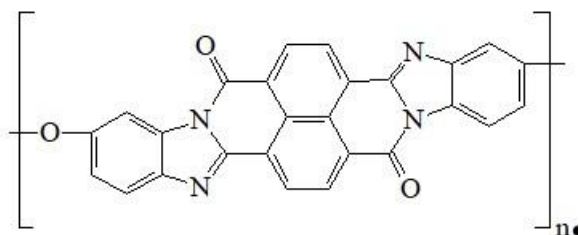
Простий полієфір полі-[3,3-(біс-хлорметил)оксетан] – пентапласт, полімер, отриманий з продуктів хлорування пентаеритриту, що має будову:



Це хімічно стійкий термопластичний полімер, який має високі діелектричні показники, покращені механічні характеристики та теплостійкість. Вказані властивості пентапласту дозволяють застосовувати його у хімічній, електротехнічній і машинобудівній промисловості як корозійно стійкий, теплостійкий і електроізоляційний матеріал. Як конструкційний матеріал пентапласт використовують для виготовлення деталей, стійких до дії агресивних середовищ в інтервалі температур до 458 К [1, 2]. Проте, при роботі в умовах інтенсивних навантажень і швидкостей ковзання вироби з пентапласту мають досить високий коефіцієнт тертя і швидко зношуються, що не дозволяє їх використати у вузлах тертя рухливих з'єднань машин і механізмів. Високоміцні зносостійкі полімерні композиційні матеріали украй потрібні для задоволення потреб різноманітних галузей промисловості. Сучасні машини і механізми працюють в умовах інтенсивних режимів експлуатації, причому ця тенденція характерна не лише для нових галузей техніки, але й для таких традиційних галузей, як автомобілебудування, сільськогосподарське машинобудування, виробництво побутової і медичної техніки.

Враховуючи вищевикладене, з метою створення нових полімерних композитів конструкційного призначення простий поліефір пентапласт був армований дискретними органічними волокнами лола і терлон і вуглецевим волокном Урал-24Н у кількості 5–35 мас. % [3–7].

Органічне волокно лола, що поєднує жорстколанцюгові полібісбензімід-азофенантролінового і політетрафторетиленового волокон [4–5], належить до найбільш теплостійких волокон, має високі термо- і хімічну стійкість, виняткову вогнестійкість [6]:

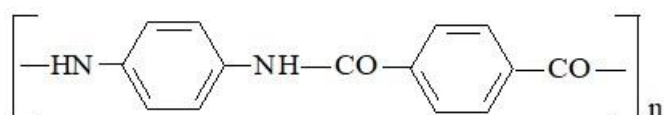


Основні фізико-механічні властивості волокна лола наведені у таблиці 2.1.

Таблиця 2.1 – Фізико-механічні властивості волокна лола [4, 5]

Густина, кг/м ³	Розривна міцність, гс/текс	Розривне подовження, %	Початковий модуль, кгс/мм ²
1360	35–40	2–6	3000

Арамідне волокно терлон (табл. 2.2) здатне експлуатуватися в широкому температурному інтервалі (від 23 до 548 К), має високу питому міцність на розрив при малій вазі, підвищену стійкість до багаторазової деформації, низьку термічну усадку та електропровідність, а також відмінну хімічну стійкість [3]. Мономерами для одержання терлона слугує *p*-фенілендіамін, який випускається в промислових масштабах та дихлорангідрид терефталевої кислоти, який в теперішній час використовується для одержання багатьох інших термостійких волокон:



Таблиця 2.2 – Властивості волокна терлон

Густина, кг/м ³	Розривна міцність, гс/текс	Розривне подовження, %	Кисневий індекс
1460	80–100	1–1,5	29–30

Властивості гідратцелюлозного вуглецевого волокна Урал-24Н наведені в таблиці 2.3 [7].

Таблиця 2.3 – Властивості вуглецевого волокна Урал-24Н

Густина, кг/м ³	Міцність, ГПа	Подовження при разриві, %	Модуль пружності, ГПа	Руйнуюча напруга при растягуванні, МПа
1500	1,5–2,0	1,0	60–80	2–4

Зразки пентапласту, армованого волокнистими наповнювачами, отримували сухим змішуванням порошкоподібного в'язучого з хімічними волокнами у обертальному електромагнітному полі з подальшою переробкою методом компресійного пресування. Основні теплофізичні, фізико-механічні і трибологічні властивості вуглепластиків і органопластиків вивчалися згідно з існуючими ДЕСТам для пластмас.

Переважає більшість деталей вузлів машин і механізмів з полімерних композитів працюють в нестаціонарних теплових полях. При експлуатації в умовах високих навантажень і швидкостей ковзання у вузлах тертя має місце значне тепловиділення, що призводить до різкого зростання коефіцієнта тертя і зношування матеріалів. Особливо це стосується деталей з полімерних композитів. Через малу теплопровідність їх поверхня швидко нагрівається, що призводить до виведення з ладу деталей. Тому питома теплоємність, коефіцієнти тепло- і температуропровідності полімерних матеріалів багато в чому визначають режими їх експлуатації, особливо при застосуванні їх як деталей вузлів тертя машин і механізмів. Отже, практична цінність полімерних композиційних матеріалів істотно залежить від їх теплофізичних характеристик, а вивчення закономірностей зміни і регулювання теплофізичних властивостей є досить актуальною задачею.

Питома теплоємність є інтегральною характеристикою теплової рухливості молекул речовини і залежить від впливу не лише міжмолекулярних ступенів свободи полімерів, умовами локальної упаковки коливальних елементів ланцюга, що визначаються, але і внутрішньомолекулярних ступенів коливальної свободи макромолекули, які можуть змінюватися в результаті адсорбційного зв'язування сегментів з поверхнею наповнювача. Введення волокнистих наповнювачів у полімер, зазвичай, супроводжується зниженням теплоємності. Останнє викликане тим, що сегментальна рухливість макромолекул полімерного в'язучого знижується внаслідок переходу деякої частини макромолекул у граничні шари [8]. Підтвердженням останнього являються результати теплофізичних досліджень розроблених композитів.

Аналіз температурних залежностей теплоємності показав, що криві пентапласту і вуглепластиків на його основі мають ідентичний характер (рис. 2.1,а). Зі зростанням температури спостерігається підвищення теплоємності, пов'язане зі збільшенням рухливості макромолекул полімеру при нагріванні. Встановлено (табл. 2.4, рис. 2.1,а), що при введенні вуглецевого волокна у кількості 30 мас.% проявляється тенденція до зниження теплоємності, а при подальшому збільшенні вмісту наповнювача – теплоємність, навпаки, різко зростає.

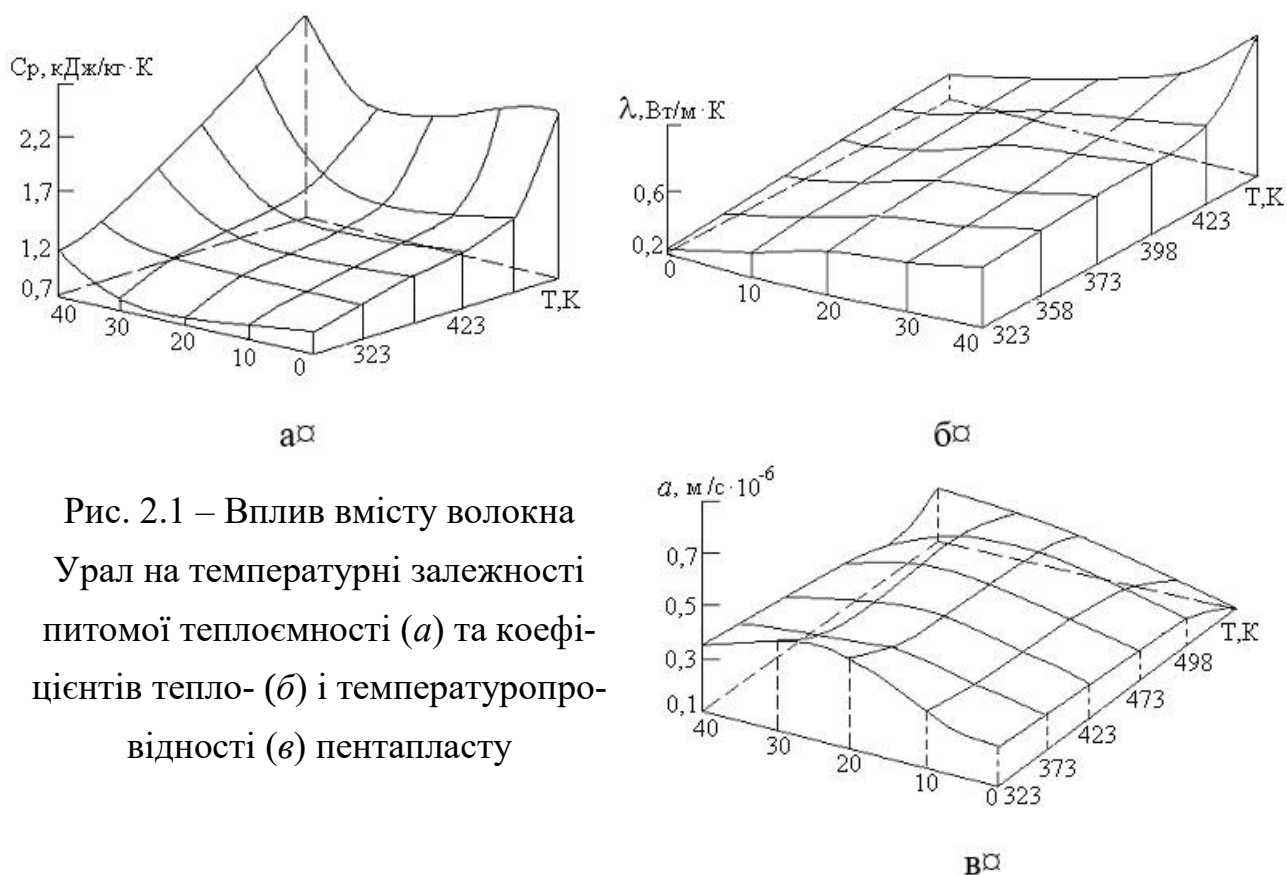


Рис. 2.1 – Вплив вмісту волокна Урал на температурні залежності питомої теплоємності (а) та коефіцієнтів тепло- (б) і температуропровідності (в) пентапласту

Останній факт пояснюється протіканням у структурі полімерів двох конкуруючих процесів: розпушування структури полімеру і впорядкування макромолекул полімеру на межі розділу фаз волокно – в'язуче, що підтверджується відповідними розрахунками (табл. 2.4).

Таблиця 2.4 – Розрахункові теплофізичні показники вуглепластиків

Показник	Вміст волокна Урал, мас. %				
	–	10	20	30	40
Стрибок питомої теплоємності	0,92	0,96	0,64	0,46	0,28
Частка макромолекул полімеру, що перейшли у граничні шари	–	0,042	0,437	1,000	2,280
Товщина граничного шару, мкм	–	0,003	0,070	0,252	0,720

Наближений розрахунок частки молекул полімеру, що знаходиться в граничних межах, і товщини граничних шарів здійснювали згідно співвідношення [9]:

$$\left(\frac{\Delta r + r}{r} \right)^3 - 1 = v \cdot \frac{\Phi}{1 - \Phi} \quad (2.1)$$

де: $v = 1 - \Delta C_{p,n} / \Delta C_p$ – частка макромолекул полімеру, що перейшли у граничні шари; $\Delta C_{p,n}$ – стрибок теплоємності наповненого полімеру; ΔC_p – стрибок питомої теплоємності ненаповненого полімеру; Φ – об'ємний вміст наповнювача; r – радіус волокна; Δr – товщина граничного шару, мкм.

Згідно з отриманими результатами (табл. 2.4), найбільший стрибок питомої теплоємності в області фазового переходу і найменша товщина граничного шару на межі розділу фаз спостерігається для вуглепластика, армованого 10 мас. % Уралу.

Температурні залежності коефіцієнта теплопровідності пентапласту і вуглепластиків на його основі були типовими для аморфних полімерів і мали ідентичний характер: у дослідженому інтервалі температур (323–448 К) теплопровідність монотонно зростала (рис. 2.1,б); при цьому теплопровідність вуглепластиків була вища, ніж у пентапласту на 20–53%, що, очевидно,

пов'язано з високою теплопровідністю волокна Урал. Характер зміни температурної залежності температуропровідності (рис. 2.1,в), яка є характеристикою швидкості зміни температури, залежав від теплових процесів в структурі полімерів. Поява перегинів на температурних кривих можна пояснити виникненням додаткових рухомих сегментів в області нижче за температуру склування і значних рухомих ділянок ланцюга вище за цю температуру, що приводить до додаткового розсіювання теплових хвиль [10]. В цілому, армування пентапласту 10–20 мас.% вуглецевим волокном Урал супроводжується зростанням температуропровідності в усьому дослідженому інтервалі температур до вмісту наповнювача 30 мас.%, після чого – незначно знижується.

Для оцінки можливості застосування вуглепластиків на основі пентапласту при підвищених температурах проводили термомеханічні дослідження, в результаті яких встановлено, що перехід чистого пентапласту у вискоеластичний стан починається при температурі 363 К і закінчується при 373 К (табл. 2.5).

Таблиця 2.5 – Теплостійкість пентапласту та вуглепластиків на його основі

Показники	Вміст Уралу, мас. %				
	0	10	20	30	40
Теплостійкість при вигині, К	422	434	437	440	442
Теплостійкість при стисненні, К	442	444	443	445	447
Теплостійкість за Віка, К:					
– у рідкому середовищі	425	428	432	434	438
– у повітряному середовищі	427	438	440	441	445

У вуглепластиків при збільшенні температури індентор приладу не вдавливався у зразок, а дещо підводився, на що вказує відносний знак деформації (рис. 2.2). Це можна пояснити тим, що у вуглепластиків, які складаються із матеріалів з різною температуро- і теплопровідністю, при переробці на межі розподілу полімер – вуглецеве волокно виникали залишкові напруги, релаксація яких і спостерігається в процесі термомеханічних випробувань. Слід звернути увагу і на те, що перехід із склоподібного у в'язкотекучий стан у вуглепластиків був різко виражений, що пов'язане з утворенням армуючого каркаса із вуглецевих волокон, який перешкоджав розвитку деформації при збільшенні навантаження на зразок. Характер термомеханічних кривих вуг-

лепластиків і значення теплостійкості (табл. 2.5) дозволяють зробити висновок про можливість його експлуатації при температурах на 20 градусів вище, ніж неармованого пентапласту.

Важливим показником працездатності полімерів є здатність до теплового розширення, яке обумовлене ангармонічністю коливань складових тіла частинок та відображає сили, діючі між частинками, і особливості теплових коливань пов'язаних між собою елементів. Кількісною характеристикою лінійного розширення слугує температурний коефіцієнт лінійного розширення ($TKLP$).

Розрахунок цього коефіцієнта важливий з декількох причин. По-перше, його зниження приводить до мінімальної усадки полімерів при зміні температури в процесі виготовлення чи застосування. По-друге, неоднакове розширення компонентів композиції може привести до виникнення залишкових напруг, які істотно впливають на механічні властивості. Значення $TKLP$ пентапласту і вуглепластиків на його основі розраховували по кривих залежності «відносне подовження – температура» (рис. 2.3).

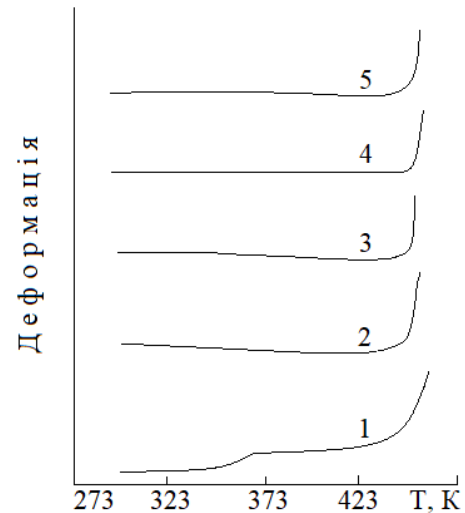


Рис. 2.2 – Термомеханічні криві пентапласту (1) і вуглепластиків його на основі, армованих 10 (2), 20 (3), 30 (4) і 40 (5) мас. % вуглецевого волокна Урал

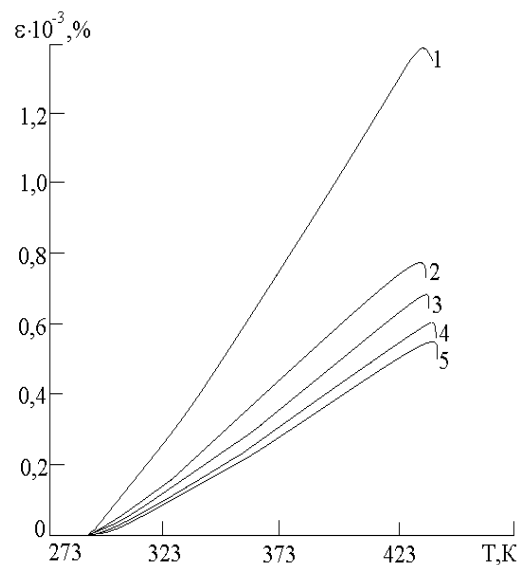


Рис. 2.3 – Криві залежності відносного подовження від температури пентапласту (1) та вуглепластиків на його основі, що містять 10 (2); 20 (3); 30 (4); 40 (5) мас. % волокна Урал

Згідно з отриманими даними (табл. 2.6), для розроблених вуглепластиків цей показник знижується у 2–8 разів у всьому дослідженому температурному інтервалі, прийому найбільш істотно у випадку 40%-вого наповнення, а температура склування (T_c) при цьому підвищується на 10 градусів порівняно з полімерною матрицею.

Таблиця 2.6 – Температурний коефіцієнт лінійного розширення пентапласту і вуглепластиків на його основі, $\alpha \cdot 10^{-5}, K^{-1}$

Температурний інтервал, К	Вміст волокна Урал, мас. %				
	0	10	20	30	40
298–323	9,5	5,1	3,5	3,6	1,1
348–373	11,4	6,3	5,1	4,5	1,5
398–423	11,7	7,0	6,0	5,1	1,7
T_c, K	430	431	433	437	440

Дослідження теплофізичних властивостей органопластиків, армованих волокном лола показало, що в інтервалі температур 173–448 К питома теплоємність полімерного в'язучого збільшується майже у 7 разів, у той час як для органопластиків спостерігається 4,5-кратне зростання (рис. 2.4) [11]. При збільшенні ступеня армування пентапласту спостерігалось підвищення питомої теплоємності (табл. 2.7).

Таблиця 2.7 – Середні теплофізичні характеристики органопластиків на основі пентапласту

Показник	Вміст волокна лола, мас. %			
	0	5	15	25
Питома теплоємність, $C_p, \text{кДж/кг}\cdot\text{К}$	1,20	1,26	1,31	1,42
Коефіцієнт теплопровідності $\lambda, \text{Вт/м}\cdot\text{К}$	0,42	0,68	0,57	0,63
Коефіцієнт температуропровідності, $a, \text{м}^2/(\text{с}\cdot 10^{-7})$	0,35	0,60	0,55	0,64

Відомо, що теплоємність полімерних тіл, яка є інтегральною характеристикою теплової рухливості кінетичних сегментів, істотним чином залежить від міжмолекулярних взаємодій і внутрішньомолекулярного конформа-

ційного набору [12]. З урахуванням цієї обставини, значне зростання теплоємності можна пояснити достатньою сегментальною рухливістю аморфної фази полімерної матриці не лише в її основному обсязі, але і в комірковому міжфазному шарі, що сформувався під впливом обраного комбінованого армуючого наповнювача.

Температурна залежність теплопровідності (рис. 2.4,б) органопластиків, що містять волокно лола, мала тенденцію до зростання в усьому дослідженому інтервалі температур. Відповідно до фононної теорії теплопровідності, така залежність $\lambda/(T)$ більшою мірою властива для аморфних, ніж частково кристалічних полімерів, для яких характерний максимум на цій залежності, і вище 100 К вона повинна зменшуватись [11]. Разом з тим, знайдені величини теплопровідності більш характерні для кристалічних полімерів, які, як правило, вище, ніж у аморфних [10]. Таке поєднання теплофізичних властивостей, притаманних аморфним і кристалічним полімерам, може бути пов'язано з передбачуваною особливістю структури міжфазного шару, що було вище зазначено.

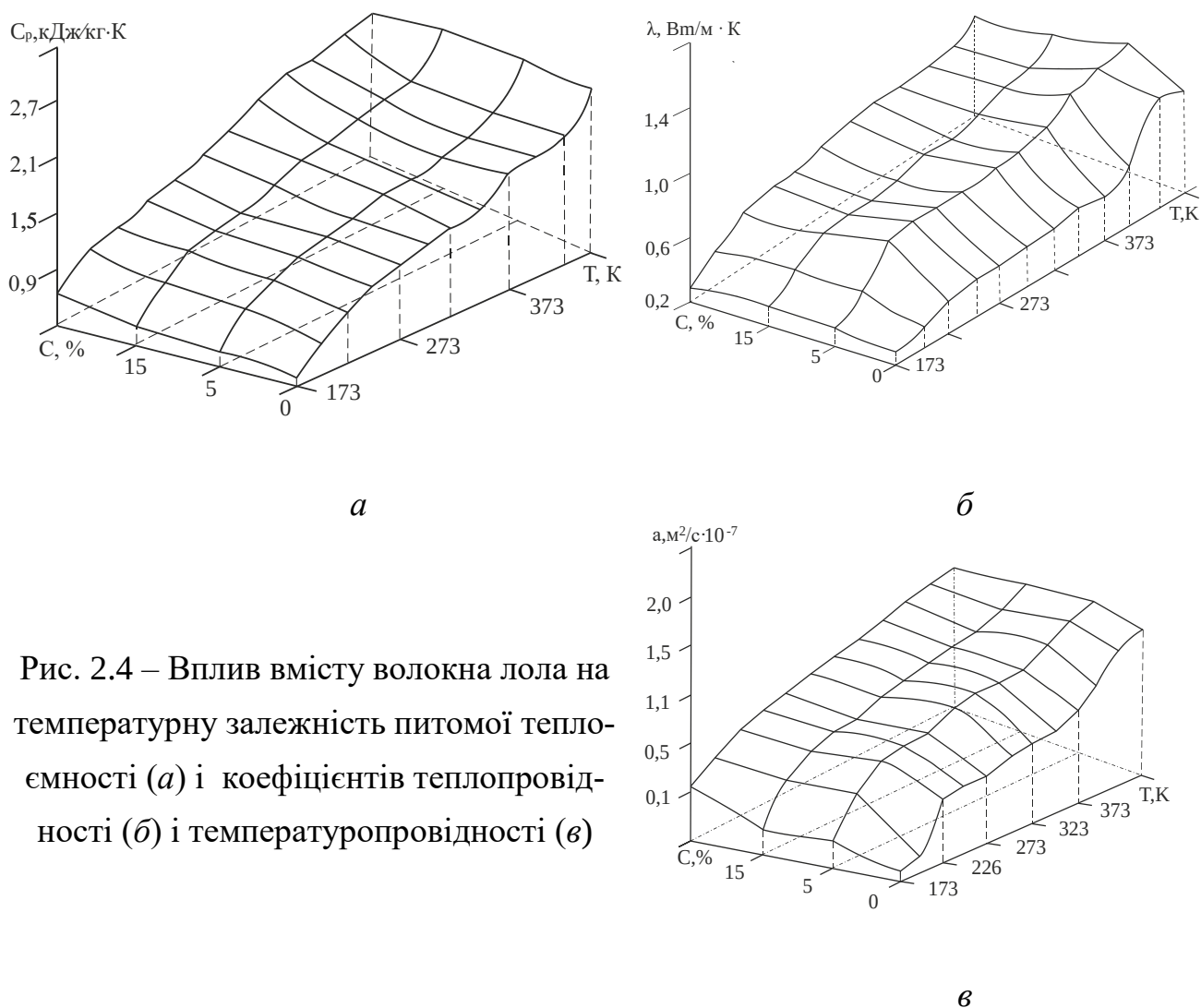


Рис. 2.4 – Вплив вмісту волокна лола на температурну залежність питомої теплоємності (*a*) і коефіцієнтів теплопровідності (*б*) і температуропровідності (*в*)

Пентапласт належить до класу частково-кристалічних полімерів. Він кристалізується у вигляді двох кристалічних форм (α і β), різниця між якими обумовлена відмінностями в упаковці суміжних ланцюгів макромолекул [1].

Дослідження теплофізичних властивостей органопластиків на основі пентапласту, армованих арамідним волокном терлон, показало, що в інтервалі температур 173–373 К питома теплоємність інтенсивно зростала: для пентапласту та органопластиків, що містять 5–15 мас. % терлону – у середньому 35–36%, для композитів, армованих 20–25 мас. % органоволокна – на 18–19% (рис. 2.5,а).

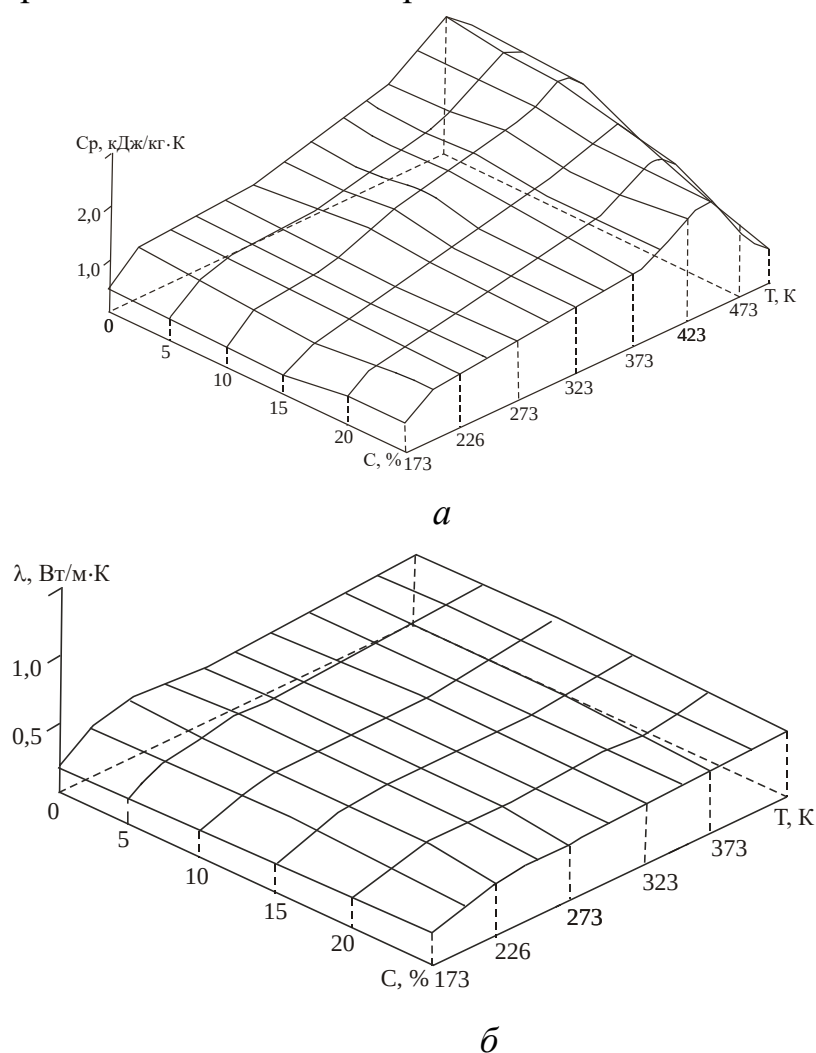


Рис. 2.5 – Вплив вмісту органічного волокна терлон на питому теплоємність (а) і коефіцієнт теплопровідності (б) пентапласту

Вище 373 К на температурних кривих досліджених матеріалів проявлявся стрибок питомої теплоємності (ΔC_p), зумовлений початком плавлення кристалічних утворень, що призвело до збільшення рухливості макромолекул полімерів на межі аморфних та кристалічних областей. Визначення стрибка

питомої теплоємності (рис. 2.5) свідчило про те, що для органопластиків з вмістом терлону 5–15 мас. % порівняно з в'язучим він знижується (від 0,83 – для пентапласту до 0,74–0,23 – для органопластиків), а для композитів, армованих 20–25 мас. % терлону – починає знову підвищуватись до 0,36–0,37 кДж/кг · К). Разом з цим проявлявся аналогічний характер зміни залежності температури плавлення кристалітів від вмісту наповнювача. Зокрема, для органопластиків, що містять 5–15 мас. % терлону, температура кристалізації така сама, як вихідного полімеру (473 К), а для композитів, армованих 20 і 25 мас. % терлону – вона знижувалась до 458 і 448 К (рис. 2.6). Такий характер зміни теплофізичних величин від вмісту волокна терлон можна пояснити тим, що в структурі органопластиків, що містять 20–25 мас. % терлону, відбувались процеси розпушення, що підтверджується даними рентгеноструктурного аналізу.

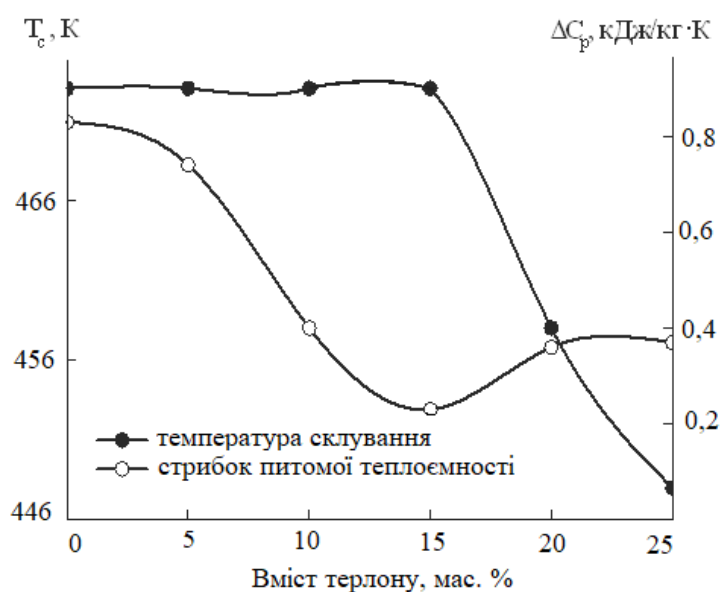


Рис. 2.6 – Вплив вмісту волокна терлон на стрибок питомої теплоємності і температуру кристалізації органопластиків на основі пентапласту

Розрахунок ступеня кристалічності органопластиків, здійснений за формулою Селякова-Шеррера [13], свідчив про те, що армування пентапласту терлоном у кількості 5 мас. % збільшило розміри кристалітів від 225 до 248 Å, а при подальшому збільшенні вмісту терлону ступінь кристалічності органопластиків знижувалась до 142 Å (табл. 2.8).

Таблиця 2.8 – Вплив вмісту волокна терлон на ступінь кристалічності
органопластиків на основі пентапласту

Показник	Вміст терлону, мас. %			
	–	5	20	25
β	0,798	0,725	1,267	1,266
$L, \text{\AA}$	225	248	142	142

β – напівширина лінії; L – розміри кристалітів

Порівняльний аналіз дифракційних кривих органопластиків, що містять 10 і 20 мас. % терлону (рис. 2.7), показав, що в області кутів розсіювання 21 і 14°, при яких виявляються рефлекси, що відносяться до α - і β -модифікацій кристалічної ґратки полімерів, площа відповідних піків для органопластиків з вмістом терлону 20 мас. % суттєво знижувалась.

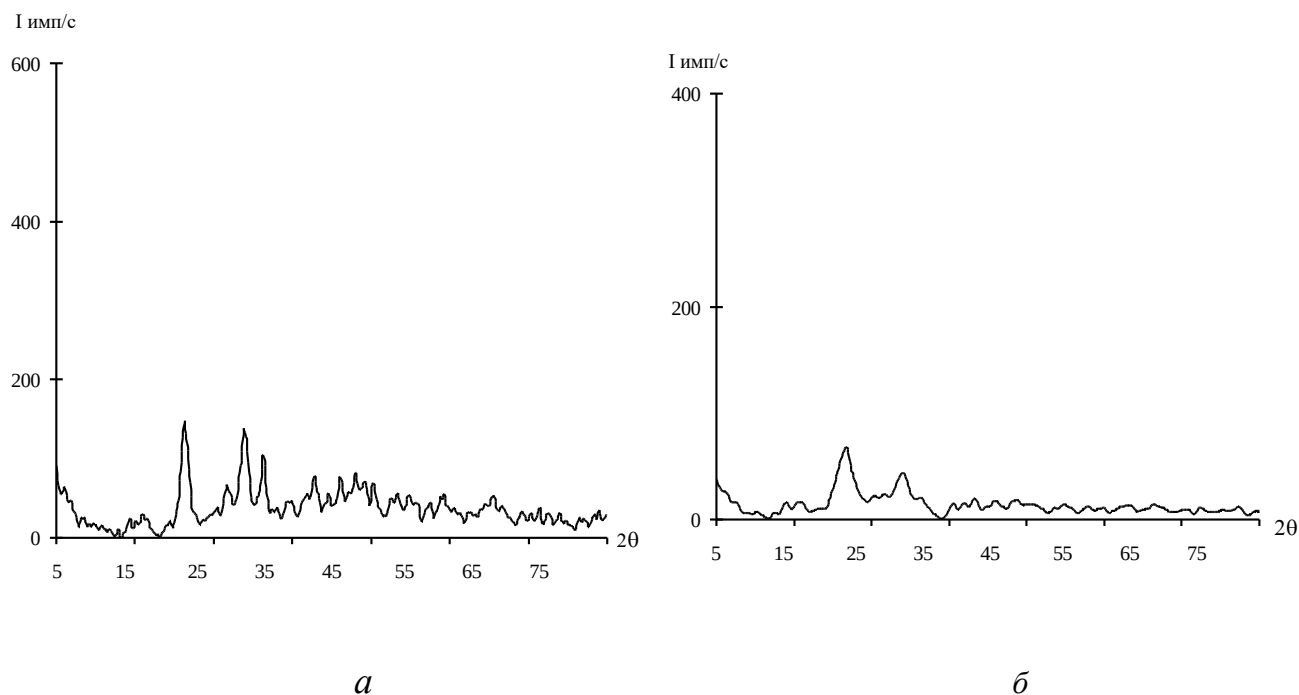


Рис. 2.7 – Дифракційні криві органопластиків на основі пентапласту,
армованого 10 (а) та 20 (б) мас. % терлону

Процеси розпушування у структурі органопластиків, армованих 20 та 25 мас. % терлону, впливають і на характер зміни питомої теплоємності в дослідженому діапазоні температур. Зокрема, порівняння значень теплоємності досліджених матеріалів за температури 298 К показало, що для органопласти-

ків, армованих 5–15 мас. терлону вона знизилась від 1,16 до 1,13–1,0 кДж/кг · К, а при збільшенні вмісту волокнистого наповнювача до 20–25 мас. % – зросла до 1,21–1,22 кДж/кг · К. Отже, збільшення вмісту терлону до 20–25 мас. % обумовлює розвиток у структурі органопластиків процесів розпушення. У результаті цього число контактів між ланками макромолекул полімерів зменшується, що призводить до зростання їх рухливості (і, як наслідок, до збільшення теплоємності) і зниження температури кристалізації.

Про зменшення ступеня кристалічності пентапласту під впливом волокнистого наповнювача свідчать також дані ІЧ-спектрального аналізу та розрахунку щільності органопластиків. Зокрема, встановлено, що у спектрі органопластика, що містить 25 мас. % волокна терлон, зростала інтенсивність смуги 625 см^{-1} , яка відповідає аморфній фазі у порівнянні зі смугою 600 см^{-1} , що відповідає кристалічній фазі полімеру. Крім того, звертає на себе увагу той факт, що на тлі смуги 745 см^{-1} виявляється смуга 753 см^{-1} . Збільшення інтенсивності цієї смуги пояснюється розпушенням у структурі органопластиків, що містять 25 мас. % терлону (рис. 2.8) [14].

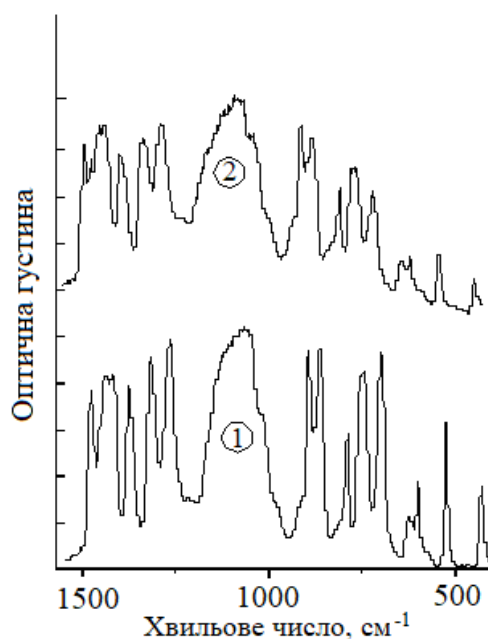


Рис. 2.8 – ІЧ-спектри пентапласту (1)
і органопластику, армованого 25 мас. % терлону (2)

Порівняльний аналіз експериментальної (визначеної методом гідростатичного зважування) та розрахункової (адитивної) густини композитів показав наступне. Для органопластиків, армованих 5–15 мас. % терлону, спосте-

рігалась тенденція до збільшення ступеня впорядкованості структури, про що свідчать більш високі значення експериментальної густини у порівнянні з адитивною (табл. 2.9), а для композитів, що містять 20 і 25 мас. % терлону, спостерігалась зворотна картина, яка підтверджує зроблений раніше висновок про протікання в структурі зазначених органопластиків процесів розупорядкування.

Таблиця 2.9 – Густина органопластиків на основі пентапласту

Вміст терлону, мас. %	Густина, г/см ³	
	експериментальна	адитивна
0	1,447	—
5	1,431	1,402
10	1,426	1,405
15	1,430	1,408
20	1,407	1,410
25	1,363	1,413

Коефіцієнт теплопровідності органопластиків (рис. 2.4,б) з підвищенням ступеня армування в'язучого до 20 мас. % незначно зростав. Максимальну теплопровідність мали зразки композиту, що містить 15 мас. % терлону: для вихідного полімеру в інтервалі температур 173–423 К коефіцієнт теплопровідності знаходився в межах 0,22–0,48, а для вказаного композиту він змінювався від 0,25 до 0,49 Вт/м · К. У полімерів, що частково кристалізуються, підвищення температури супроводжується, як правило, ослабленням міжмолекулярної взаємодії внаслідок зростання відстаней між сусідніми макромолекулами. Крім того, значна частина теплової енергії витрачається на структурні перебудови, що є причиною такого незначного зростання теплопровідності. При подальшому зростанні ступеня армування пентапласту більше 20 мас. % його теплопровідність знижувалась. Останнє пояснюється тим, що органічне волокно ініціювало процеси розпушування в'язучого; у структурі органопластика виникали порожнечі, що істотно впливало на процес теплоперенесення.

На температурних кривих температуропровідності пентапласту і композитів на його основі (рис. 2.9) за температури 198 К проявлявся помітний мінімум, характерний для кристалічних полімерів [12].

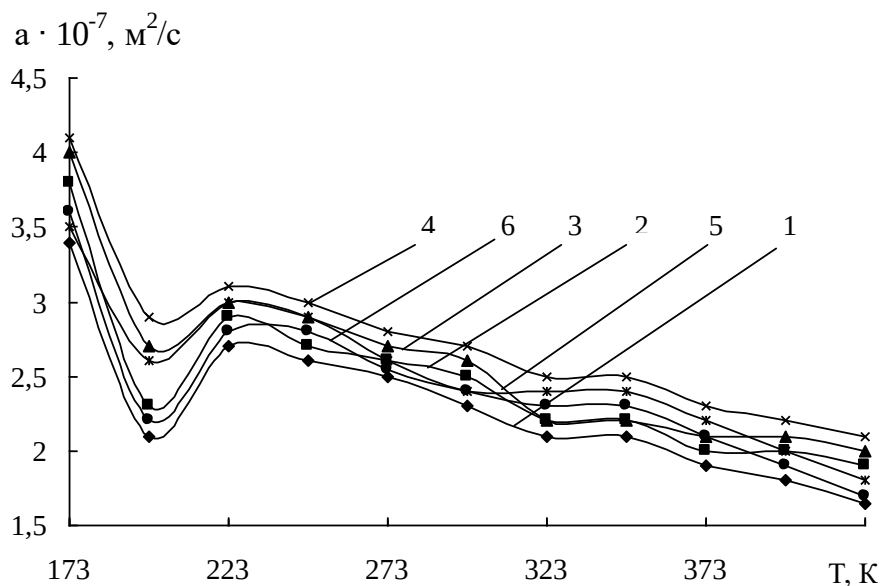
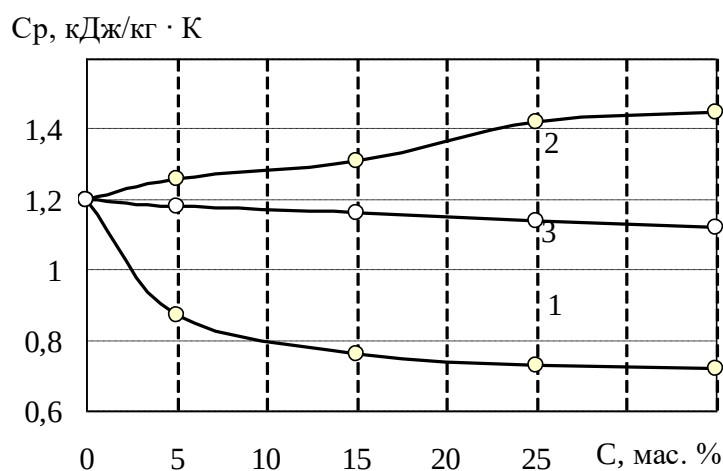


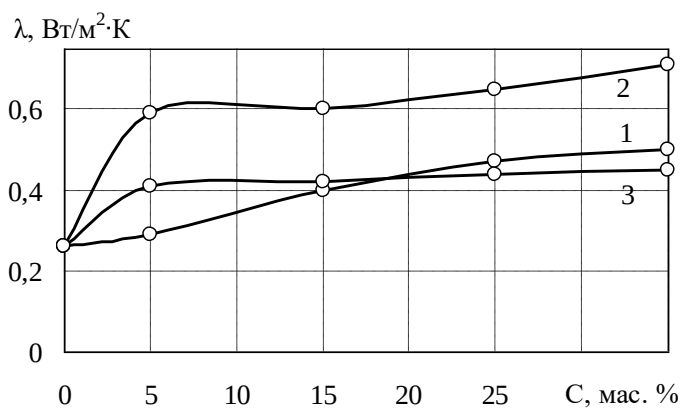
Рис. 2.9 – Температурні залежності температуропровідності пентапласту (1) і органопластиків на його основі, армованих 5 (2), 10 (3), 15 (4), 20 (5) мас. % терлону

В цілому, зі зростанням температури температуропровідність досліджених матеріалів монотонно знижувалась. Характер зміни концентраційної залежності температуропровідності органопластиків був аналогічним зміні теплоємності та теплопровідності. Для композитів, армованих до 15 мас. % терлону, температуропровідність зростала порівняно з пентапластом в середньому в 1,1–1,4 рази, що характеризувало їх високі теплоінерційні властивості. При подальшому підвищенні ступеня армування полімеру до 20 та 25 мас. % (коли домінуючим стає процес розпушення в структурі композитів) питома теплоємність і її стрибок зростали, а температуропровідність, що є величиною, зворотною теплоємності, навпаки – знижувалась (рис. 2.9). Однак, в цілому, середні значення температуропровідності композитів з максимальною кількістю терлону вищі, ніж у вихідного полімеру. Отже, армування поліефіру органічним волокном терлон збільшує температуропровідність композитів сприяючи більш інтенсивному вирівнюванню температури у виробках з розроблених пластиків у всіх точках тіла.

Отже, проведений комплекс теплофізичних досліджень свідчить про те, що для вуглепластиків і органопластиків, армованих терлоном, питома теплоємність знижувалась у порівнянні з в'язучим (рис. 2.10,*а*), при цьому максимальне падіння (на 28–40%) досягалось у разі використання як армуючого наповнювача вуглецевого волокна. Органопластики, армовані волокном лола, мали високий коефіцієнт теплопровідності (0,59–0,71 Вт/м² · К), який в середньому на 26–38% вищий, ніж у в'язучого (рис. 2.10,*б*), а для композитів, армованих волокнами Урал і терлон, цей теплофізичний показник підвищився незначно і знаходився в межах 0,29–0,54 і 0,41–0,45 Вт/м² · К відповідно (рис. 2.10,*б*) [15, 16].



а



б

Рис. 2.10 – Вплив вмісту вуглецевого волокна (1) і органічних волокон лола (2) і терлон (3) на питому теплоємність (*а*) і коефіцієнт теплопровідності (*б*) композитів на основі пентапласту

Органопластики, армовані 5–35 мас. % терлону, за температури 323 К мали питому теплоємність 1,18–1,12, тоді як для композитів, армованих лола, вона змінювалась від 1,26 до 1,45 кДж/кг · К і набувала більш високих значень у порівнянні з вихідним полімером (рис. 2.10,*a*). Ймовірно, останнє пов'язане з тим, що комбінація у наповнювачі полімерних волокон зі значеннями критичних поверхневих натягів, що істотно відрізняються, здійснювала вплив на формування міжфазного шару. Волокно лола має складну мозаїчну структуру, що є суцільною сіткою з ускладнених надмолекулярних структур з обмеженою сегментальною рухливістю, в осередках якої полімерна матриця має більше рихлу морфологію. При цьому, зі збільшенням ступеня армування частка розпушених зон у міжфазному шарі зростає, що призвело до підвищення теплоємності органопластиків [15].

Максимальне зростання теплопровідності було характерне для органопластика, що містить 5 мас. % волокна лола. Збільшення теплопровідності при введенні у полімер дисперсних і волокнистих армуючих наповнювачів узгоджується з теоретичними уявленнями про природу теплопровідності, обумовленої розповсюдженням пружних теплових хвиль. Така ж залежність характерна, наприклад, для пентапласту, наповненого більш теплопровідним у порівнянні з органічними волокнами скловолокном. Аналогічним чином змінювався коефіцієнт температуропровідності – міра ефективності вирівнювання температурних полів у тілі. Армування пентапласту органічним волокном лола призвело до підвищення температуропровідності на 36–42% [16].

Наступним етапом досліджень було вивчення впливу вмісту і природи волокнистих наповнювачів на фізико-механічні і трибологічні властивості композитів на основі пентапласту.

В результаті досліджень встановлено, що армування пентапласту волокном Урал до 30 мас.% призвело до підвищення мікротвердості композитів. Враховуючи те, що підвищення твердості матеріалів, як правило супроводжується і зростанням їх крихкості, цілком закономірним є той факт, що ударна в'язкість вуглепластиків була суттєво нижчою у порівнянні з полімерним в'язким (табл. 2.10). Внаслідок недостатнього адгезійного зв'язку вуглеце-

вих волокон з полімерною матрицею, вуглепластики мали низьку ударну в'язкість (табл. 2.10). Відомо [17] що крихкість і ламкість вуглецевих волокон, а також значне їх ушкодження в процесі поєднання із полімерним в'язучим обумовлюють певні труднощі для розробки вуглепластиків з високою ударною міцністю.

Таблиця 2.10 – Фізико-механічні характеристики пентапласту і вуглепластиків на його основі

Показники	Вміст вуглецевого волокна Урал, мас.%				
	0	10	20	30	40
Мікротвердість	17,0	19,3	19,0	18,0	15,7
Міцність при стисненні, МПа	85	93	124,5	128,2	132
Відносна деформація при стисненні, %	7,5	8,2	9,4	10	10,6
Модуль пружності при стисненні, МПа	900	925	950	987	1000
Ударна в'язкість, кДж/м ²	6,0	4,7	4,3	3,6	2,7

Характер зміни кривих «напруга – деформація» (рис. 2.11) істотно розрізнялись для вуглепластиків з різним вмістом волокна Урал. Це пояснюється тим, що збільшення кількості вуглеволоконистого наповнювача призводило до збільшення міцності і жорсткості матеріалу і, як наслідок – крихкості [7]. При вмісті вуглецевого волокна у кількості 20 мас.% (рис. 2.11, крива 3) пластична деформація практично зникла і при стисненні спостерігалось крихке руйнування зразка (рис. 2.12). Такий характер залежності напруги від деформації, з одного боку, пояснюється збільшенням жорсткості матеріалу, яке забезпечується каркасом із високоміцного високомодульного вуглецевого волокна, а з іншого – утворенням у дрібносферолітної структурі пентапласту при армуванні його волокнами, крупних надмолекулярних утворень – агрегатів, що складаються з дрібних сферолітів, тобто збільшенням неоднорідності структури. Останнє, як відомо, супроводжується зменшенням деформації, що ми насправді і спостерігали (табл. 2.10).

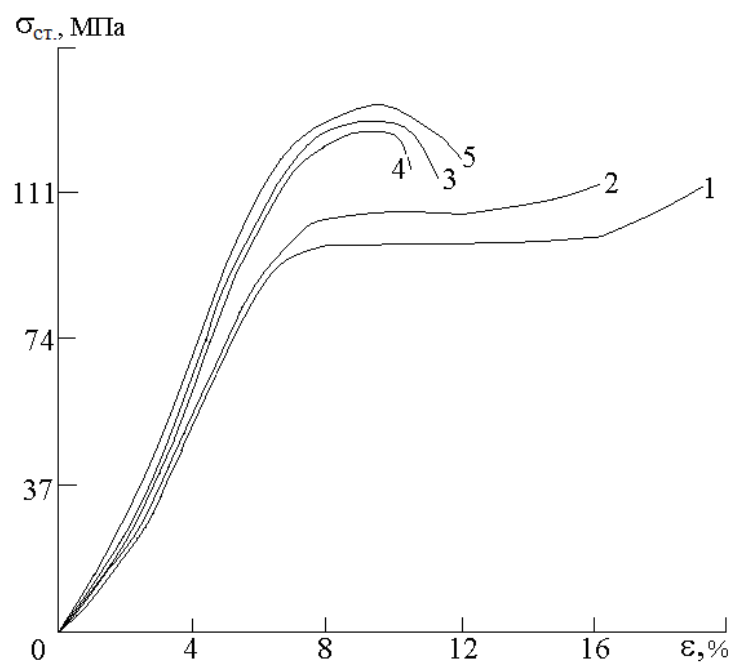


Рис. 2.11 – Криві стиснення пентапласту (1) і вуглепластиків на його основі, армованих 10 (2), 20 (3), 30 (4) і 40 (5) мас.% вуглецевого волокна Урал



а



б

Рис. 2.12 – Зовнішній вид зразків після стиснення пентапласту (*а*) та вуглепластика на його основі, що містить 20 мас.% волокна Урал (*б*)

Встановлено (рис. 2.13, крива 2), що мінімальний знос матеріалу спостерігався при вмісті в ньому 5–10 мас.% і більше 30% вуглецевого волокна. Таку поведінку вуглепластиків можна пояснити виходячи з теорії зношування полімерних матеріалів, запропонованої С.Б. Ратнером [18]. Внаслідок процесу стирання пентапласту спостерігався фрикційний характер зносу, про що свідчила наявність поперечних смуг на поверхні зразка, що треться. Проте низька втомлювальна міцність матеріалу і великі температури, що розвиваються у зоні тертя, призвели до того, що вже на другому кілометрі шляху,

пройденного зразком, виявлялось значне зростання температури у зоні контакту метал – полімер, підплавлення зразка і, як наслідок, його схоплювання із поверхнею контртіла. Наприклад, коефіцієнт тертя зразків із пентапласту по сталі при умовах експлуатації $P = 0,4$ МПа, $v = 1$ м/с складали 0,4 і 0,75 після 500 і 1300 м шляху відповідно.

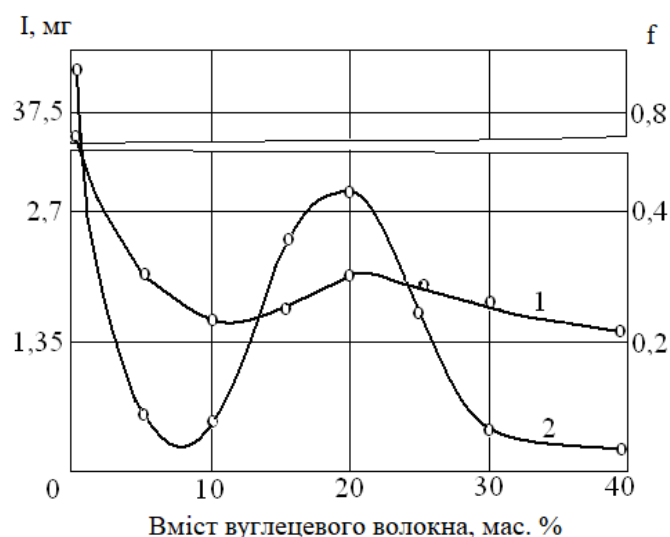
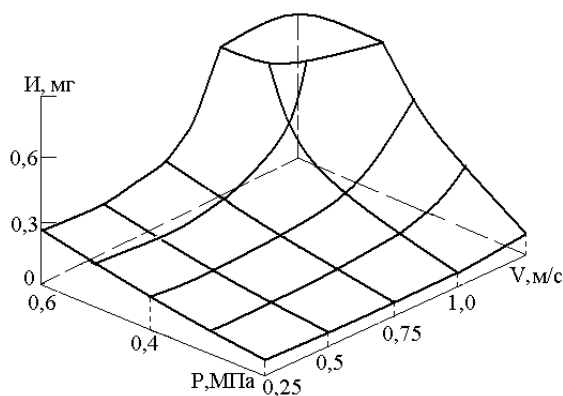


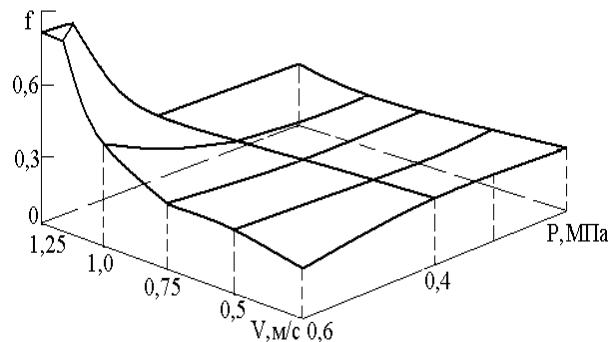
Рис. 2.13 – Залежність коефіцієнта тертя f (1) і масового зносу I (2) пентапласту від вмісту волокна Урал

Введення у пентапласт невеликих кількостей волокна Урал (до 10 мас. %) супроводжувалось значним підвищенням зносостійкості (більш ніж у 90 разів) при незмінному характері зношування. Збільшення ступеня армування вуглецевим волокном призвело до зростання зносу вуглепластиків, що, очевидно, обумовлено зниженням еластичності, і відповідно, зміною характеру зношування за рахунок зменшення частки фрикційного компоненту зносу. Максимальне падіння зносостійкості вуглепластиків спостерігалось при 10–20% наповненні полімерної матриці, після чого знос зменшився і досяг мінімуму для вуглепластиків, армованих 30–40 мас. % волокна Урал. Симбатно зносу змінювався і коефіцієнт тертя вуглепластиків (рис. 2.13, крива 1). Не зважаючи на те, що мінімальний знос і коефіцієнт тертя були характерні для вуглепластика, що містить 40 мас. % волокна Урал, подальше збільшення його вмісту було недоцільним зважаючи на різке зниження ударної міцності матеріалу до 5–7 кДж/м², що вкрай небажане для матеріалу підшипника ковзання.

З метою визначення області застосування вуглепластиків на основі пентапласту був вивчений вплив режимів експлуатації на знос, коефіцієнт тертя і температури в зоні контакту вуглепластик – сталь 45. Як видно з рис. 2.14, збільшення питомого навантаження і швидкості ковзання у дослідженому діапазоні привело до зростання зносу, а катастрофічний знос зразків спостерігався в умовах швидкості ковзання $v = 0,6$ м/с. Він супроводжувався схоплюванням полімерних зразків зі стальним контртілом, що обумовлене високим коефіцієнтом тертя (0,6–0,8) (рис. 2.14,б) за рахунок того, що температура в зоні контакту (рис. 2.14,в) досягала температури розм'якшення полімерного в'язучого (423–433 К). Деяке зниження коефіцієнта тертя при збільшенні питомого навантаження від 0,2 до 0,6 МПа при швидкості ковзання до $v_{\text{можна}} = 0,5$ м/с пояснити збільшенням площини фактичного контакту полімерний зразок – контртіло. За умов великих швидкостей ковзання це компенсується більш швидким зростанням адгезійної складової сили тертя.

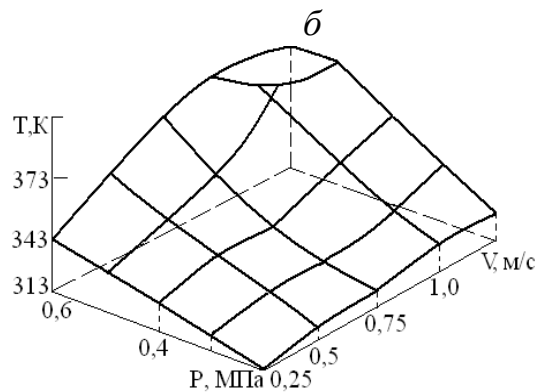


a



б

Рис. 2.14 – Вплив питомого навантаження (P) та швидкості ковзання (v) на масовий знос (*a*), коефіцієнт тертя (*б*) і температуру в зоні контакту (*в*) пентапласту, армованого 40 мас. % волокна Урал



в

Аналіз одержаних у процесі трибологічних досліджень даних дозволив рекомендувати розроблені вуглепластики на основі пентапласту для використання у вузлах тертя машин та механізмів як конструкційні матеріали з високою зносостійкістю і низьким коефіцієнтом тертя.

Результати фізико-механічних досліджень показали, що армування пентапласту волокном терлон дозволило суттєво підвищити його фізико-механічні властивості (табл. 2.11, рис. 2.15).

Таблиця 2.11 – Фізико-механічні характеристики органопластиків на основі пентапласту

Матеріал	H_{μ} , МПа	H_B , МПа	a , кДж/м ²	$\sigma_{п.сж.}$, МПа
ПП	119	120	6	84
ПП + 5 мас. % терлону	155	126	12	110
ПП + 15 мас. % терлону	181	165	20	125
ПП + 25 мас. % терлону	187	182	30	168
ПП + 35 мас. % терлону	236	140	48	208

* ПП – пентапласт; H_{μ} – мікротвердість; H_B – твердість за Брінеллем; a – ударна в'язкість; $\sigma_{п.сж.}$ – межа плинності при стисканні

Зокрема встановлено збільшення у 1,3–2 рази мікротвердості, що, очевидно, це пов'язано з підвищенням ступеня кристалічності полімерного в'язучого при введенні високомодульного арамідного волокна терлон. Крім того, армування пентапласту волокном терлон у кількості до 25 мас. % призвело до зростання твердості за Брінеллем – в 1,5 разів, межі плинності при стисканні – в 1,4 рази, ударної в'язкості – у 5 разів. При подальшому збільшенні вмісту терлону в композитах до 35 мас. % ударна в'язкість і межа плинності при стисканні зростали, а твердість за Брінеллем знижувалась. Ударна в'язкість композитів, армованих волокном терлон, зі зростанням ступеня наповнення збільшувалась і знаходилася в межах 12–48 кДж/м².

Порівняльний аналіз міцнісних характеристик досліджених матеріалів показав, що органопластики мають більш високу межу міцності при стисненні у порівнянні із вуглепластиками незалежно від ступеня армування (рис. 2.15):

міцність при стисненні органопластиків була на 23–59% вища, ніж у пентапласту, тоді як для вуглепластиків збільшення міцнісних характеристик знаходилось в межах 4–35% (рис. 2.16).

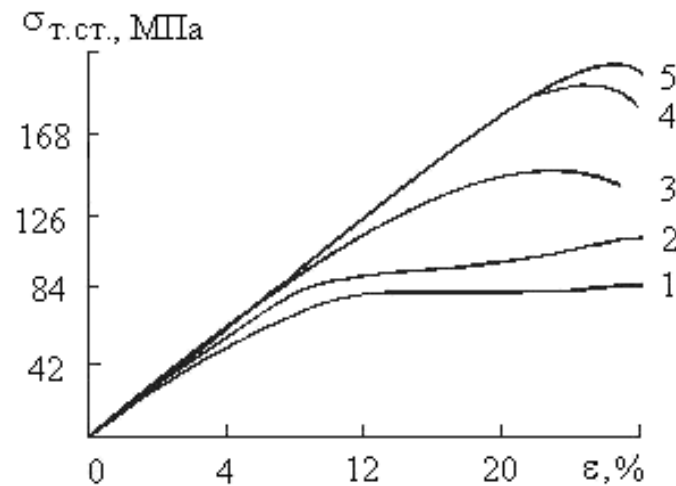


Рис. 2.15 – Криві межа текучості при стисненні ($\sigma_{т.ст.}$) – деформація (ϵ) пентапласту (1) і органопластиків на його основі, армованих 5 (2), 15 (3), 25 (4), 35 (5) мас.% терлону

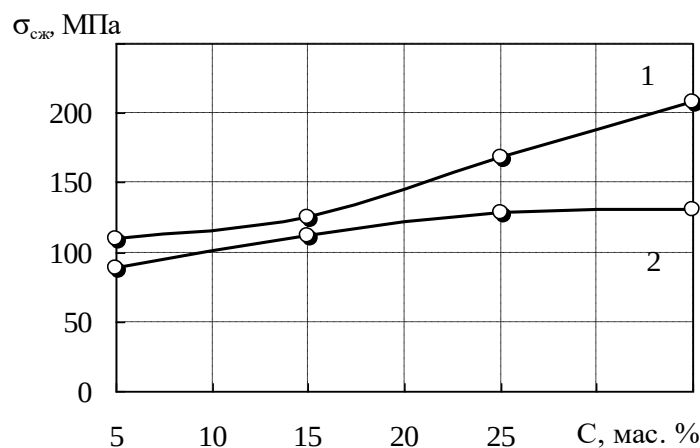


Рис. 2.16 – Вплив вмісту волокна терлон (1) і вуглецевого волокна (2) на межу міцності при стисненні композитів на основі пентапласту

Органопластики на основі волокна лола, також мали високу міцність при стисненні. Зокрема, цей показник для композиту, що містять 25 мас. % волокна лола був на 30 МПа вищим, ніж у пентапласту [15]. Таке покращення міцнісних показників органопластику, що містить волокно лола, пов'язане зі змінами, що відбуваються в структурі композиту при армуванні поліефірної матриці.

Результати попередньо проведеного рентгеноструктурного аналізу пентапласту і органопластику на його основі, армованого 25 мас. % лола (рис. 2.17), показали, що на дифрактограмах досліджених матеріалів проявляються характерні рефлекси в області кутів розсіювання 2θ 21 і 14° , що відповідають α - і β -формам кристалітів полімерної матриці, які відносяться до числа частково кристалічних полімерів [1]. Порівняльний аналіз дифракційних кривих пентапласту і органопластика вказував на помітне зниження інтенсивності і площі піків при армуванні полімеру (рис. 2.17).

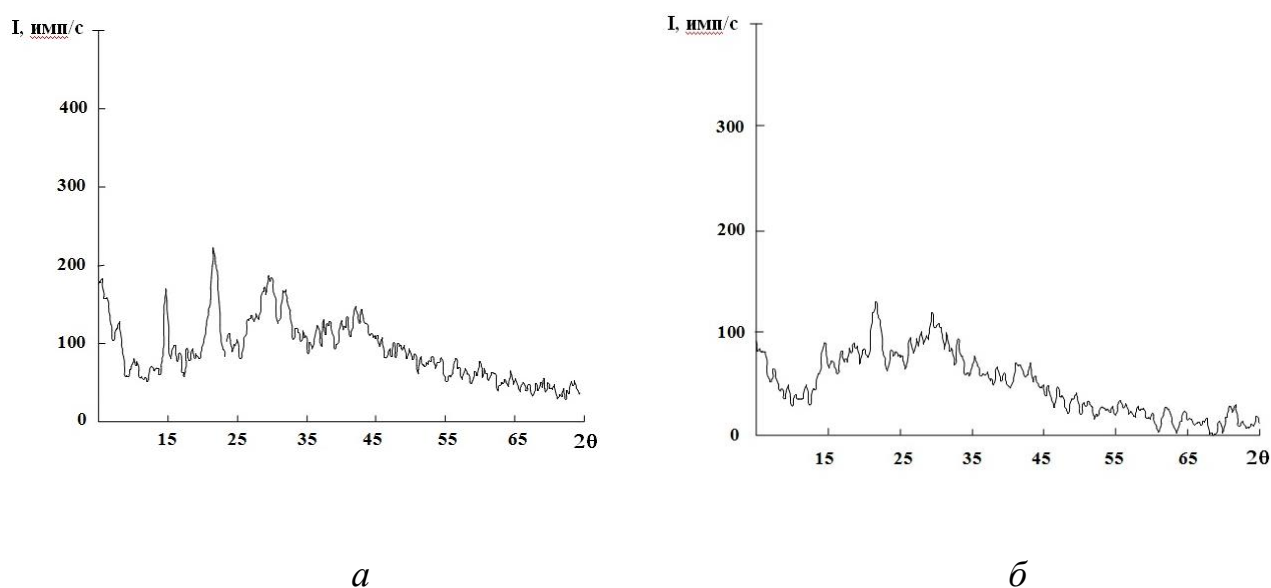


Рис. 2.17 – Дифракційні криві пентапласту (а) і органопластика на його основі, армованого 25 мас.% лола (б)

Розрахунок за формулою Селякова-Шеррера [19] показав, що розміри кристалітів кристалічної фази полімерної матриці зменшувались зі збільшенням ступеня наповнення волокном лола (табл. 2.12).

Таблиця 2.12 – Значення напівширини лінії β і розмірів кристалітів L органо-пластиків на основі пентапласту

Показник	Вміст волокна лола, мас.%		
	—	15	25
β	0,88	0,98	1,01
L , Å	204	187	178

Дана обставина вказує на те, що в досліджуваному матеріалі має місце ефект зміцнення, який, як відомо [19], визначається змочуванням і наступною адгезією в'язучого до наповнювача. При цьому формується протяжний міжфазний шар з підвищеною впорядкованістю і обмеженим конформаційним набором макромолекул. Це, у свою чергу, призводить до прискорення зародкоутворення і росту кристалічної фази, а отже, до зниження розмірів кристалітів.

Фізико-механічні випробовування пентапласту і органопластиків на його основі показали, що більш високі міцнісні характеристики були характерні для зразків органопластику, армованого волокном терлон (табл. 2.13, рис. 2.18, 2.19.). Зокрема, межа міцності при стисненні органопластику, армованого терлоном, була майже у 2 рази вища, ніж у вихідного полімеру.

Таблиця 2.13 – Фізико-механічні властивості пентапласту і органопластиків на його основі

Матеріал	Межа міцності, МПа	Відносна деформація руйнування	Відносна деформація текучості	Межа текучості, МПа	Модуль пружності, МПа
ПП	100,1	20%	14,5%	152,8	590
ПП + лола	115	25%	15%	174,6	596
ПП + терлон	186,8	69%	26%	496	1098

* ПП – пентапласт

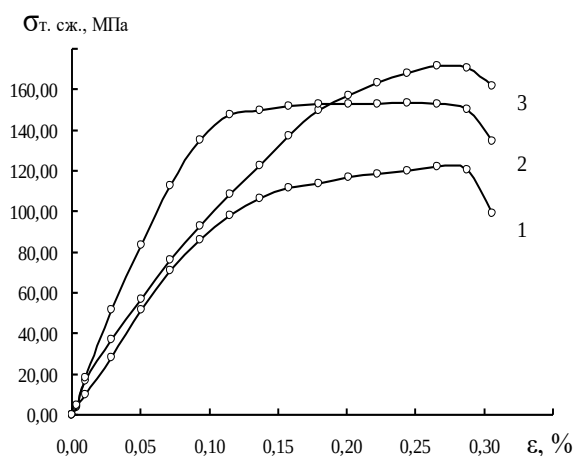


Рис. 2.18 – Криві межа текучості при стисненні ($\sigma_{т.ст.}$) – деформація (ϵ) пентапласту (1) і органопластиків на його основі, армованих 15 мас. % волокон лола (2) і терлон (3)

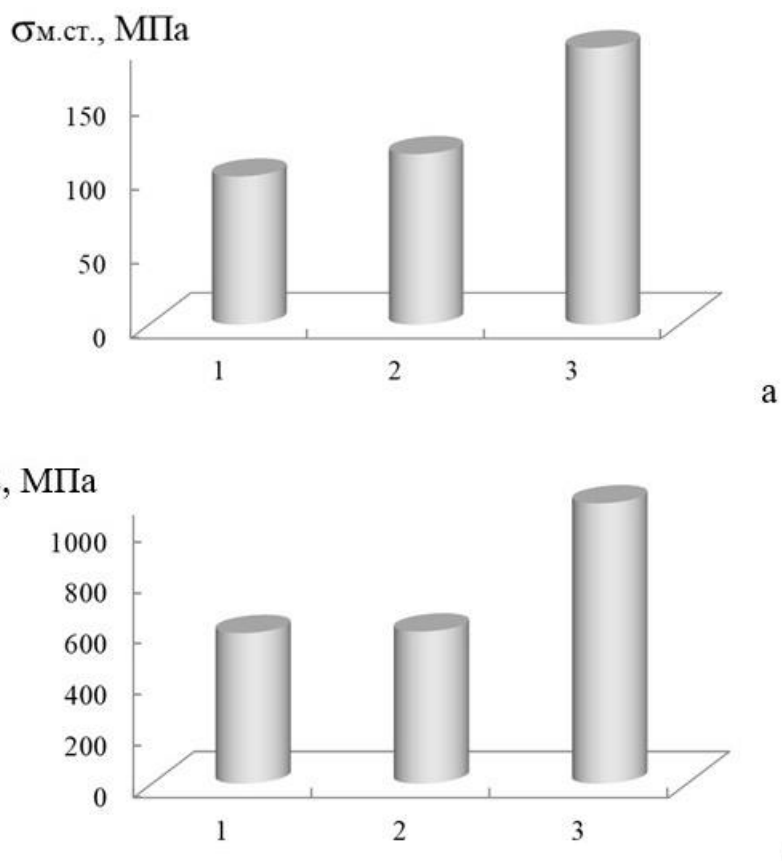


Рис. 2.19 – Межа міцності (а) і модуль пружності (б) при стисненні пентапласту (1) і органопластиків на його основі, армованих 25 мас. % волокна лола (2) і терлон (3)

Визначення густини органопластиків, армованих волокном лола, дало більш низькі значення у порівнянні з розрахунковою адитивною густиною (табл. 2.14).

Таблиця 2.14 – Густина органопластиків на основі пентапласту

Вміст волокна лола, мас. %	Густина, г/см ³	
	експериментальна	адитивна
5	1,43	1,45
15	1,42	1,44
25	1,40	1,43

Очевидно, що дана обставина пов'язана з тим, що комбінація в наповнювачі полімерних волокон з істотно відмінними значеннями критичних поверхневих натягів впливає на формування міжфазного шару. У нашому випа-

дку він має мозаїчну структуру, що представляє собою суцільну сітку з утруднених надмолекулярних структур з обмеженою сегментальною рухливістю, в комірках якої полімерна матриця має більш рихлу морфологію. При цьому, зі збільшенням ступеня армування частка розпушених зон в міжфазному шарі збільшувалась.

Вивчення процесів тертя та зношування розроблених пластиків свідчили про те, що армування пентапласту органічними волокнами дозволило покращити трибологічні характеристики полімеру. Коефіцієнт тертя композитів зі зростанням вмісту терлону зменшився майже на 35%, а найбільш інтенсивне зниження зносу (I) органопластиків спостерігається при введенні перших 5 мас. % волокна (рис. 2.20).

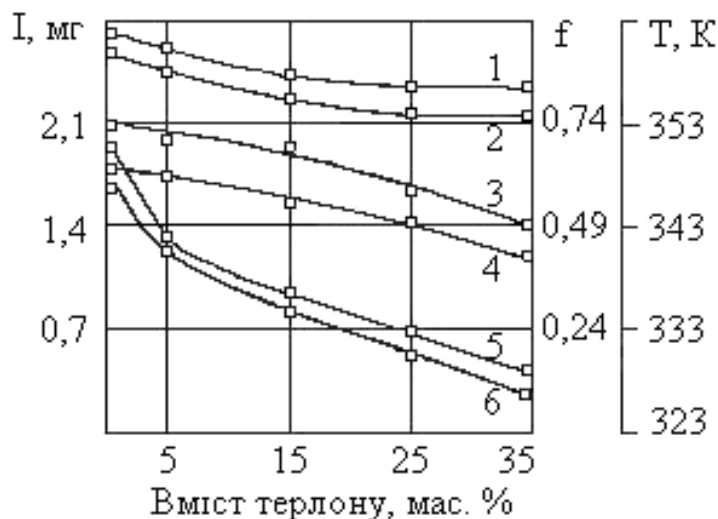


Рис. 2.20 – Залежність температури в зоні контакту (1, 2), коефіцієнта тертя (3, 4) і лінійного зносу (5, 6) від вмісту волокна терлон (1, 3, 5 – тертя здійснювалось по плівці переносу; 2, 4, 5 – тертя без плівки)

Мінімальні значення лінійного зносу зразків були характерні для композитів, що містять 25–35 мас. % терлону (криві 5, 6). Такий характер тертя і зношування вказаних матеріалів можна пояснити наступним чином. В процесі тертя полімерного в'язучого спостерігається перенесення і намазування плівки переносу на стальне контртіло, при цьому на поверхні тертя в'язучого з'являються зони виривів. В той же час введення в полімерну матрицю органічного волокна у більшій кількості сприяло поступовому припиненню перенесення плівки. Тертя органопластиків при вмісті терлону у кіль-

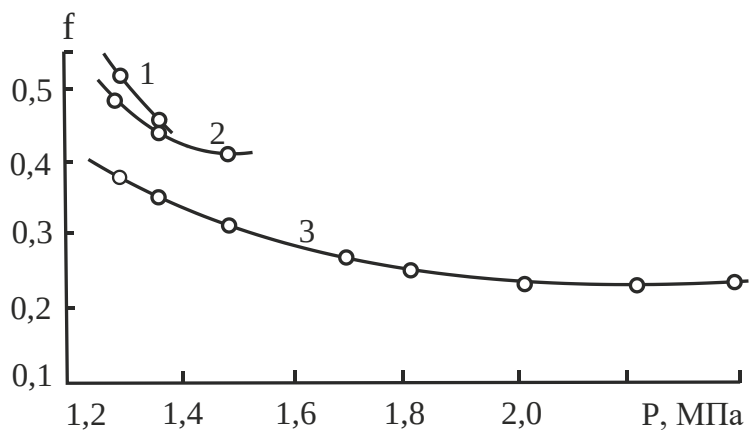
кості 5–10 мас. % супроводжувалось орієнтацією волокон за напрямком руху контртіла. При збільшенні змісту волокна до 25–35 мас. % виявлялась тенденція до збереження волокном його первинного хаотичного розміщення, зафіксованого при переробці.

Вивчення впливу питомого тиску на коефіцієнт тертя зразків пентапласту і органопластиків на його основі проводилось в умовах тертя без змащування на машині тертя СМЦ-2 за схемою диск – колодка. Як контртіло використовувався диск із сталі 45, термообленої до твердості 45–50 HRC діаметром 50 мм.

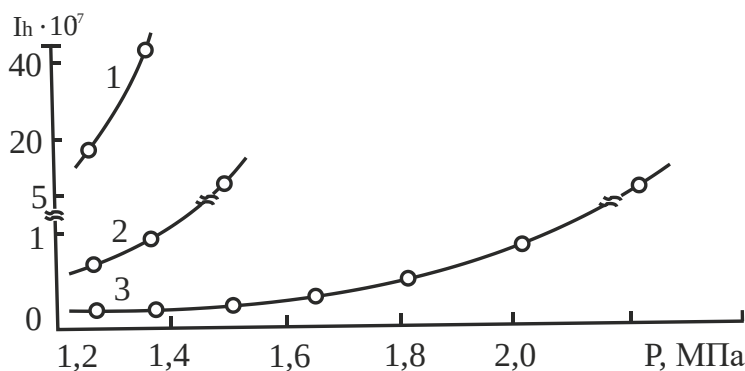
Згідно з отриманими даними встановлено, що армування в'язучого арамідним волокном терлон дозволило істотно збільшити інтервал працездатності матеріалу. Зокрема встановлено, що для вихідного полімеру в інтервалі навантажень 1,26–1,36 МПа коефіцієнт тертя знижувався від 0,52 до 0,47, тоді як органопластик, що містить 15 мас. % волокна терлон, стабільно працював при навантаженнях 1,26–2,5 МПа, а коефіцієнт тертя монотонно знижувався на 27–54% порівняно з пентапластом, перебуваючи в межах 0,38–0,24 (рис. 2.21). Органопластик, що містив 15 мас. % волокна лола, мав більш високі значення коефіцієнта тертя (0,48–0,41) і мав гарну працездатність в умовах навантажень 1,26–1,49 МПа.

Що стосується визначення інтенсивності лінійного зношування матеріалів, то звертає увагу на той факт, що збільшення жорсткості режимів експлуатації пластиків призводило до зростання їх зносу (рис. 2.21,б). Підвищення питомого тиску від 1,26 до 1,36 МПа збільшило знос в'язучого більш, ніж у 2,5 рази, а при навантаженні понад 1,4 МПа спостерігався катастрофічний знос зразків. Органопластик, армований волокном лола, почав інтенсивно зношуватися в умовах навантаження понад 1,5 МПа, а знос зразків в інтервалі навантажень 1,26–1,36 МПа збільшився більш, ніж у 14 разів. Найбільш зносостійкими були зразки органопластика, армованого волокном терлон. В умовах навантажень 1,26–1,81 МПа знос пластику був несуттєвим, а при $P > 2,5$ МПа розпочався його катастрофічний знос. Інтенсивне зношування досліджених зразків за високих навантажень, ймовірно, можна пояснити тим, що в цих умовах у зоні тертя розвивається температура, близька до температури розм'якшення полімерів [21]. Останнє викликає схоплювання зразків з

поверхнею контртіла, що підвищує коефіцієнт тертя та призводить до інтенсифікації процесу зношування пластиків.



а



б

Рис. 2.21 – Вплив питомого навантаження на коефіцієнт тертя (а) і інтенсивність лінійного зношування (б) пентапласту (1) і органопластиків на його основі, армованих 15 мас. % органічних волокон лоло (2) і терлон (3)

В результаті трибологічних досліджень виявлено, що мінімальний коефіцієнт тертя мали вуглепластики (рис. 2.22, крива 1). Якщо для пентапласту коефіцієнт тертя склав 0,74, тоді як для вуглепластиків він знизився на 57–69% і знаходився в межах 0,32–0,23. Звертає на себе увагу той факт, що найбільш низький коефіцієнт тертя був у зразків вуглепластиків з максимальним ступенем наповнення. Коефіцієнт тертя композитів, армованих терлоном (рис. 2.22), мав більш високі значення (0,72–0,49) і знизився у порівнянні із в'язучим у 1,5 рази. Зразки цього композиту мали високу зносостійкість і лише при питомих навантаженнях понад 2,5 МПа, спостерігався їх катастро-

фічний знос [20]. Коефіцієнт тертя композитів з волокном лола, змінювався від 0,48 до 0,41, а зразки почали інтенсивно зношуватися при питомому навантаженні більше 1,5 МПа.

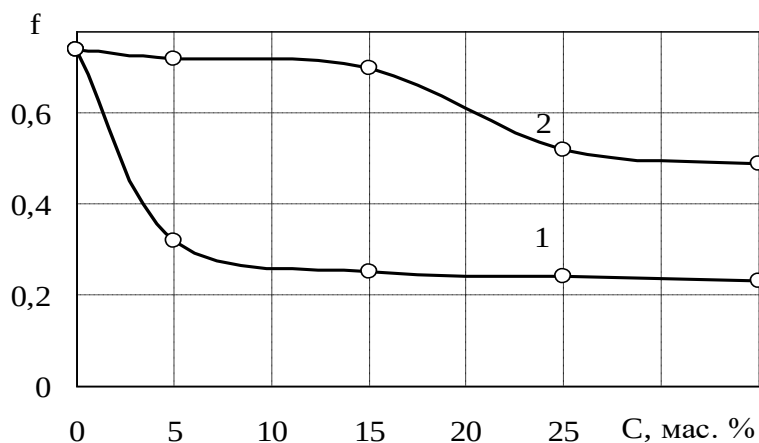


Рис. 2.22 – Вплив вмісту вуглецевого волокна (1) і органічного волокна терлон (2) на коефіцієнт тертя

Таким чином, на підставі проведеного комплексу досліджень можна зробити висновок, що армування простого поліефіру пентапласту вуглецевими і органічними волокнами дозволяє покращити його експлуатаційні характеристики. Вуглепластики на основі пентапласту доцільно використовувати як антифрикційні матеріали вузлів тертя, а композити, що містять органічні волокна терлон і лола, можуть знайти своє застосування як високоміцні зносостійкі матеріали конструкційного призначення.

Таким чином, на підставі проведених досліджень можна укласти, що армування пентапласту органічними волокнами терлон і лола дозволяє покращити його трибологічні характеристики в умовах тертя без змащування. Оптимальний комплекс трибологічних властивостей мали зразки органопластика, що містять арамідне волокно терлон. Вказаний органопластик є зносостійким матеріалом, може успішно експлуатуватися при навантаженнях до 2 МПа, має низькі значення коефіцієнта тертя (0,34–0,24), що дозволяє застосовувати його як антифрикційний матеріал у вузлах тертя машин і механізмів.

ЛІТЕРАТУРА

1. Мулин Ю.А., Ярцев И.К. Пентапласт. – Л.: «Химия», 1975. – 120 с.
2. Кацнельсон М.Ю., Балаев Г.А. Пластические массы: Свойства и применение: Справочник. – Л.: «Химия», 1978. – 384 с.
3. Таблица-вклейка. Термостойкие и жаростойкие волокна // Химические волокна, 1975. – № 3.
4. Волохина А.В., Калмыкова В.Д. Получение высокопрочных и термостойких синтетических волокон // Итоги науки и техники. Серия: Химия и технология высокомолекулярных соединений. – Т. 15, 1981. – С. 3–61.
5. А.с. 493525 СССР, МКИ D 04 B 1/16, D 04 B 21/16. Текстильный материал / Е.С. Антонова, Н.И. Драй, В.П. Ефимов и др. (СССР). – № 1991735/28-12; заявл. 17.01.74; опубл. 30.11.75, Бюл. № 44.
6. Высокотеплостойкое и огнестойкое синтетическое волокно Лола / Информация ВНИИВ // Химические волокна. – № 3, 1975. – С. 36–37.
7. Конкин А.А., Азарова М.Т., Волкова Н.С., Левит Р.М., Сергеев В.П. Углеродные волокнистые материалы. // Химические волокна, 1977, № 3. – С. 65–67.
8. Привалко В.П. Свойства полимеров в блочном состоянии. Справочник по физической химии полимеров, «Наукова думка». – Т. 2, 1984. – 330 с.
9. Липатов Ю.С. Физическая химия наполненных полимеров. – М.: Химия, 1977. – С. 99.
10. Пивень А.Н., Гречаная Н.А., Чернобыльский И.И. Теплофизические свойства полимерных материалов: Справочник. – К: «Вища школа», 1976. – С. 14–16.
11. Чигвинцева О.П., Варлан К.Є., Клименко О.В. Органопластики конструкційного призначення // Міжвузівський збірник «Наукові нотатки». – Луцьк. – Випуск 53, 2016. – С. 179–182.
12. Годовский Ю.К. Теплофизика полимеров. – М.: Химия, 1982. – 280 с.

13. Мартынов М.А., Вылегжанина К.А. Рентгенография полимеров. – Л.: «Химия», 1972. – 96 с.
14. Чигвинцева О.П., Головятинская В.В. Изучение теплофизических свойств органопластиков на основе пентапласта // Научная жизнь, № 2, 2013. – С. 54–62
15. Чигвинцева О.П., Клименко Е.В., Варлан К.Е. Исследование теплофизических характеристик органопластиков на основе пентапласта // Міжвузівський збірник «Наукові нотатки». – Луцьк. – Випуск 50, 2015. – С. 244–248.
16. Chigvintseva O.P., Varlan K.Ye., Sinchuk Ye.V. Organoplastics based on pentaplast // Nauka I Studia, 20 (151) 2016, Przemyśl. – P. 89–93.
17. Углеродные волокнистые материалы / А.А. Конкин, М.Т. Азаров, Н.С. Волкова и др. // Химические волокна. – № 3, 1977. – С. 65–66.
18. Ратнер С.Б. О роли усталостных процессов при истирании (износе) полимерных материалов // Доклады АН СССР, 150:4, 1963. – С. 848–851
19. Тугов И.И., Кострыкина Г.И. Химия и физика полимеров. Учеб. пособие. – М.: Химия, 1989. – 432 с.
20. Чигвинцева О.П., Клименко Е.В., Варлан К.Е., Кабат О.С., Заврина С.В. Изучение процессов трения и изнашивания органопластиков на основе пентапласта // Materials of XI International research and practice conference «Proceedings of academic science – 2015»: Technical sciences, Chemistry and chemical technology, August 30 – September 7, 2015. – P. 73–76.
21. Бартенев Г.М., Лаврентьев В.В. Трение и износ полимеров. – Л.: «Химия», 1972. – 240 с.

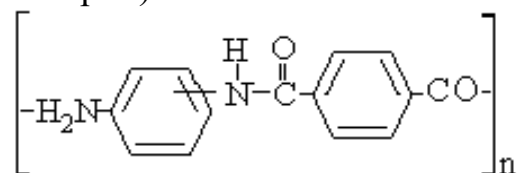
2.2 Композиційні матеріали на основі ароматичних поліамідів

2.2.1 Полімерні композити на основі фенілону С-2

2.2.1.1 Вплив технологічних параметрів на властивості вуглепластика на основі фенілону С-2

Враховуючи те, що ароматичні поліаміди є основою для створення багатьох термостійких та високоміцних матеріалів, об'єктами дослідження були обрані композиційні матеріали на основі фенілону марки С-2, армовані вуглецевими гідратцелюлозними волокнами а також металовмісними та металізованими волокнами.

В якості в'язучого було обрано термостійкий ароматичний поліамід фенілон С-2 (ТУ6-05-226-72) – гетероланцюговий кополімер, який містить в головному ланцюзі макромолекули амідну групу $-\text{HNCO}-$, з'єднану з обох сторін фенільними фрагментами отримують емульсійною поліконденсацією [1, 2] суміші дихлорангідридів ізо-, терефталевої кислот, взятих в співвідношеннях 60 та 40 мас.% відповідно, з *m*-фенилендіаміном. Реакцію проводять в органічних середовищах, які розчиняють або викликають набухання полімеру в присутності акцепторів HCl (третинні аміни, аміди, гідроксид і карбонат натрію).



Основні технологічні характеристики в'язучого наведені в табл. 2.15.

Таблиця 2.15 – Властивості фенілону С-2

Показники	Фенілон С-2
1	2
Властивості прес-матеріалу для прямого пресування або прес-лиття (ТУ6-05-226-72)	
Зовнішній вигляд	дрібнодисперсний білий порошок
Насипна густина, кг/м^3	200–400

Продовження таблиці 2.15

1	2
Вологість, %	0,40
Питома в'язкість 0,5%-вого розчину у ДМФА	1,2
Фізико-механічні властивості пластмасових зразків, отриманих методом прямого пресування	
Густина, кг/м ³ , не більше	1350
Руйнівне напруження, МПа, не менше: при розтягуванні	120–140
при статичному вигині	220–240
Ударна в'язкість, кДж/м ² , не менше	40–50
Межа текучості при стисненні, МПа, не менше	210–230
Твердість, МПа, не менше	290
Температура розм'якшення по Віка, К, не нижче	563

Для армування полімерної матриці використовували відоме за своєю ефективністю [3] гідратцелюлозне вуглецеве волокно. При виборі волокон враховували той факт, що масове застосування високомодульних волокон обмежується достатньо високою їх вартістю, обумовленою технологічною складністю виробництва та відносно низьким виходом продукції, тому були як армуючий наповнювач було обране низькомодульне анізотропне вуглецеве волокно углен-9 (табл. 2.16).

Таблиця 2.16 – Характеристика вуглецевого волокна углен-9

Показники	Углен-9 (ТУ 6-06-87-81)
Діаметр волокна, мкм	7–9
Вологість волокна, %	3
Вміст вуглецю, мас. %	90
Міцність при розриві, МПа	600
Модуль пружності, МПа	15000
Подовження при розриві (на базі 10 мм)	1,3–2,0
Електричний опір, Ом	1,3–3,0
Питомий електричний опір, Ом·см	0,22 ± 0,06
Крихкість, ум. од.	20–40

Це волокно має ряд цінних властивостей: підвищену тепло-, електропровідність та термостійкість, високу міцність, модуль пружності та хімістійкість, низький коефіцієнт теплового розширення, технологічність, завдяки яким воно знаходять широке застосування [4]. Однак вказаний наповнювач має окремі недоліки, до яких слід віднести крихкість, мале значення міжшарової міцності, а також низьку адгезію волокна до в'язучого.

Технологічний процес отримання зразків

Технологічний процес отримання зразків з армованого пластику складався із наступних основних операцій:

Дозування сировини полягало у підготовці фенілону і вуглецевого волокна. Волокно різалось на відрізки довжиною 3 мм. Зважування компонентів здійснювалось на аналітичних терезах ВЛР-200г з точністю до 0,0002 г.

Змішування компонентів. Виготовлення композицій здійснювалось методом сухого змішування в обертальному електромагнітному полі [17]. Наважки фенілону та волокна загрузжали в металічну ємкість (рис. 2.23), у яку додавали феромагнітні частки довжиною 20–70 мм у кількості 0,04–0,06 об'єму електричного поля, величина магнітної індукції якого складала не нижче 0,08 Тл. Час змішування знаходився в межах 5–300 с. Під дією обертального електромагнітного поля феромагнітні частки інтенсивно хаотично рухались, за рахунок чого компоненти композицій рівномірно змішувались. Феромагнітні частки видалялись з виготовлених таким чином композицій двома способами: магнітною та механічною сепарацією.

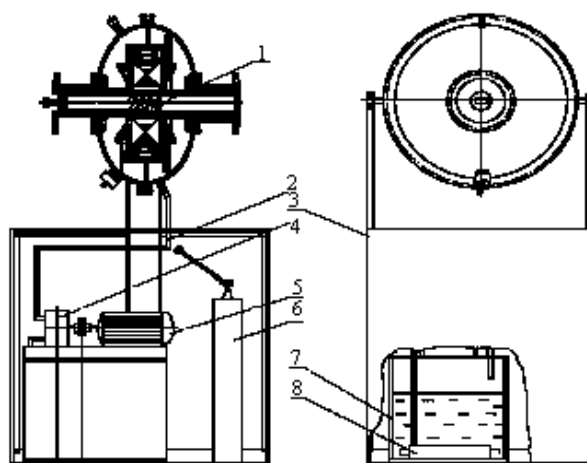


Рис. 2.23 – Електромагнітний апарат для виготовлення композицій:

1 – корпус реактора; 2 – шланг; 3 – корпус; 4 – насос; 5 – електродвигун;
6 – конденсатор; 7 – бак; 8 – холодильник

Таблетування. Процес таблетування здійснювали за допомогою гідравлічного пресу ПСУ-50. При виготовленні виробу, заготовку, яка відповідає йому за формою та розмірами, враховували, що розміри при розпресуванні із форми збільшувались приблизно на 0,5–1% у порівнянні з розмірами форми, в якій проводилось таблетування.

Сушка. Перед формуванням поліамід фенілон С-2 ретельно висушували. Переробка не висушеного фенілону погіршує його міцнісні показники, призводить до утворення поверхневих дефектів (раковин, пузирів і т. ін.). Сушіння відтаблетованих заготівель проводилась у термошафі SPT-200 протягом 2-3 годин за температури 473–523 К. Сушіння здійснювали таким чином, щоб таблетки з термошафи одразу ж завантажувались у прес-форму, нагріту до 523 К.

Формування. Після завантаження заготівель у прес-форму, її починали змикати до дотику пуансону з таблеткою. Потім матеріал нагрівали до 598 К та витримували без тиску 10 хвилин, після чого тиск збільшували до 50 МПа, за такої температури та тиску матеріал витримували 5 хвилин. Далі виріб охолоджували під тиском до температури 523 К та виштовхували з прес-форми. Готові вироби піддавали механічній обробці, що головним чином полягала в зачистці виробів – видаленні облою. При необхідності за допомогою різних методів обробки можна змінювати форму виробів, підвищувати точність розмірів.

Вивчення впливу технологічних параметрів виготовлення композицій в сухому вигляді

Найчастіше серед численних методів введення волокна в полімер виділяють три найбільш прийнятних [5]:

- отримання гранул армованого матеріалу на екструдері зі спеціальною голівкою, пристосованою для протяжки волокна, з наступним виготовленням зразка з грануляту на ливарній машині з предпластикатором;

- введення в бункер ливарної машини суміші різаного волокна і гранул або порошку полімерів з одержанням виробів безпосередньо із цієї суміші. Кожен з цих способів має переваги і недоліки. При переробці за першим способом волокна не потребують попередньої підготовки, але полімер двічі під-

дається впливу високих температур. У другому методі виключений цей недолік, однак великі труднощі виникають при отриманні рубленого волокна через його високу гнучкість. Тому волокно необхідно попередньо просочити розчином полімеру для надання йому жорсткості і поліпшення адгезійної здатності до армованого термопласту [6];

– отримання композитів шляхом змішування компонентів в розчиннику [7]. Однак цей спосіб відрізняється значною трудомісткістю і тривалістю: приготовлену композицію відмивають від розчинника й піддають сушці, спочатку на повітрі, потім під вакуумом при температурі 393 К. Операція відмивання розчинника обумовлена тим, що його присутність в полімерній композиції навіть в невеликих кількостях різко знижує міцнісні властивості готового виробу. У свою чергу, необхідність сушки суміші під вакуумом ускладнює технологічний процес і використовуване устаткування.

З метою усунення зазначених вище недоліків, властивих традиційним методам введення волокна в полімер, нами розроблено спосіб змішування полімерів з волокнами в сухому вигляді [8, 9].

Відомо, що в вихровому шарі феромагнітних часток протягом короткого часу можна досягти якісного змішування армуючих волокон з полімером [10].

Реагуючі речовини, що проходять через вихровий шар феромагнітних часток, піддаються впливу різних фізичних явищ, таких як: магнітна обробка, акустичні коливання, електризація, електроіскровий розряд, удар і механічне переміщення [11–14]. Інтенсивний рух феромагнітних часток у вихровому шарі, акустичні коливання середовища, кавітація, швидкозмінні за величиною і напрямком електромагнітні поля, різниця потенціалів, що виникає на поверхні металу, призводять до прискорення багатьох хімічних і фізичних процесів [9, 15].

До основних переваг електромагнітних апаратів відносяться:

- можливість інтенсивного перемішування і диспергування реагуючих речовин, як під тиском, так і у вакуумі;
- ведення технологічних процесів безперервно і з високим ступенем автоматизації;
- невеликі витрати потужності при великій продуктивності і малих габаритних розмірах;
- простота конструкції, зручність обслуговування і монтажу [16].

Теоретичні основи апаратів з обертальним електромагнітним полем

Відомо, що на феромагнетик, поміщений в електромагнітне поле, діють сили і моменти, обумовлені взаємодією зовнішнього і наведеного магнітних полів [17]. У загальному вигляді електродинаміка має у своєму розпорядженні диференціальні рівняння для визначення необхідних силових факторів. Завдання полягає у вирішенні цих рівнянь для кожного конкретного випадку.

Для визначення сил і моментів, що діють на феромагнітну частку в обертальному електромагнітному полі, Д.Д. Логвиненко представив її як магнітний диполь [18], в результаті чого отримав момент, що обертає частку у вигляді:

$$M_{вр.} = M \cdot H \cdot \sin\varphi, \quad (2.2)$$

де: M – магнітний момент частки; φ – кут між вектором магнітного моменту частки, що збігається з її найбільшою віссю і вектором напруженості магнітного поля.

Отримані авторами [18, 19] залежності показують, що сили, що діють на феромагнітну частку в обертальному електромагнітному полі, залежать від розмірів часток і діаметра розточки генератора, а також його конструкції.

Статистична обробка великої кількості експериментальних даних дозволила виявити, що радіальна і тангенціальна складові швидкості руху феромагнітної частки підпорядковані нормальному закону розподілу. Напрямок вектора радіальної складової швидкості частки рівноімовірний, тангенціальна складова швидкості переважно спрямована в бік обертання поля, тобто має місце обертання всього шару в цілому [18].

Рух феромагнітних часток у вихровому шарі можливий тільки до певного ступеня заповнення робочої зони камери цими частками, при якому всі частки одночасно припиняють рух, утворюючи ряд паралельно розташованих дисків. Критерієм оцінки умов припинення руху феромагнітних часток може служити критичний коефіцієнт заповнення робочого об'єму камери цими частками [20]. Експерименти показують, що в загальному випадку критичний

коефіцієнт $K_{кр.}$ залежить від багатьох факторів:

$$K_{кр.} = f\left(\chi, \frac{l}{d}, V, \omega, \eta, \rho, H, \rho_{\text{ч}}, I_{\text{ч}}\right), \quad (2.3)$$

де: χ – магнітна сприйнятливність матеріалу часток; $\frac{l}{d}$ – параметричний критерій подібності (l – довжина, d – діаметр частки); V – об’єм окремої частки; ω – кутова швидкість магнітного поля; H – напруженість магнітного поля; η – в’язкість середовища; ρ – густина середовища; $\rho_{\text{ч}}$ – густина матеріалу часток; $I_{\text{ч}}$ – момент інерції частки.

Наприклад, крива, що представляє залежність $K_{кр.}$ від C/d у повітрі для нікелевих часток діаметром 2 мм, може бути описана наступним чином:

$$\text{в інтервалі } 0 \leq K_{кр.} \leq K_{кр. \max} \quad K_{кр.} = -0,022 + 0,032l/d \quad (2.4)$$

$$\text{поза цим інтервалом} \quad K_{кр.} = 14,202 - 0,942l/d + 0,020(l/d)^2 \quad (2.5)$$

Користуючись наведеними виразами, можна знайти $K_{кр.}$ для будь-якої довжини частки, що застосовуються для ведення того чи іншого процесу в апараті. Для значення критичного коефіцієнта завантаження $K_{кр.}$, можна розрахувати відповідну цьому коефіцієнту кількість феромагнітних елементів $N_{кр.}$ в шарі, маючи на увазі вираз:

$$K_{кр.} = \frac{n_{кр.} \cdot d^2 l}{d^2 \cdot l}, \quad (2.6)$$

де: d – внутрішній діаметр робочої камери; l – довжина робочої зони.

Малі поверхні контакту при ударі і випадкове розташування точки удару відносно осі симетрії феромагнітних елементів, що зіштовхуються, сприяють тому, що навіть при невеликих швидкостях зіткнення розвиваються великі зусилля. Це може призвести до інтенсивного подрібнення речовин в зоні вихрового шару [17]. Подрібнення речовин, зокрема, армуючих волокон, що вкрай небажано, може відбутися за рахунок вільного удару їх об феромагнітний елемент або за рахунок обмеженого удару між двома феромагнітними елементами. У першому випадку для того, щоб зруйнувалося волокно необхідно, щоб його швидкість відповідно феромагнітних елементів була достат-

ньою для його руйнування, тобто одноразове руйнування волокна відбувається тільки в тому випадку, якщо величина кінетичної енергії ΔT , витраченої на подолання внутрішніх сил зчеплення, перевищує необхідну для одноразового руйнування величину роботи:

$$A_p = \frac{\sigma_p^2 V}{2E} = \frac{\sigma_p^2 m}{2E\gamma}, \quad (2.7)$$

де: σ_p – границя міцності при стисканні; m – маса часток; γ – густина волокна; E – модуль пружності волокна; V – об’єм волокнистої частки.

Визначення оптимальних режимів змішування полімерів і волокнистих наповнювачів

Під час попередніх досліджень [21] по визначенню оптимальних режимів процесу змішування, таких як: вибір форми і розмірів феромагнітних часток, що забезпечують якісне змішування, без деструкції полімерів і волокон, що в них вводяться; визначення величини електромагнітної індукції обертового електромагнітного поля, що забезпечує стійкий режим роботи вихрового шару феромагнітних часток без деструкції полімерів і волокон, що в них вводяться; визначення оптимального вмісту феромагнітних часток в об’ємі, зайнятого електромагнітним полем була змонтована експериментальна установка, схема якої представлена на рис. 2.24.

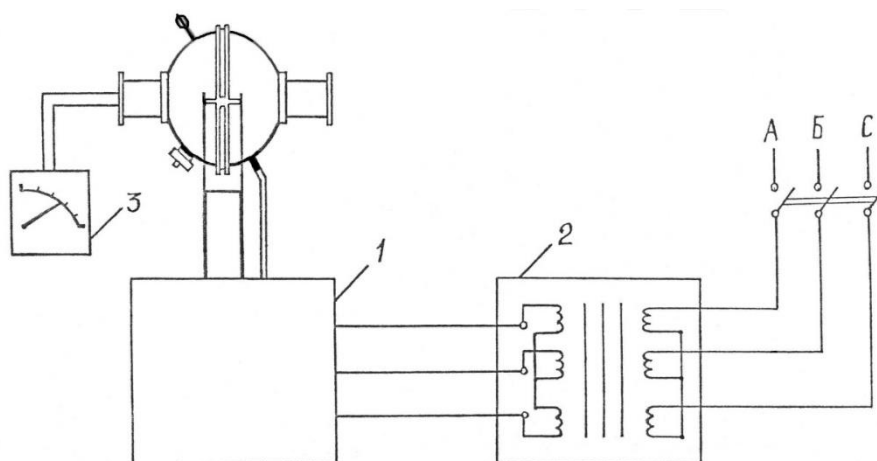


Рис. 2.24 – Схема експериментальної установки для визначення оптимальних режимів змішування полімерних в'язучих і волокнистих наповнювачів

Вона складається з електромагнітного апарату 1, трифазного трансформатора 2 і тесламіру 3, призначеного для контролю величини електромагнітної індукції в реакторі апарату.

В результаті проведеної роботи [21] встановлено наступне:

- як робочий орган в електромагнітному апараті з вихровим шаром феромагнітних часток, призначеного для змішування полімерів з армуючими волокнами, слід застосовувати нерівноосні феромагнітні частки з параметром $l/d = 4-5$;

- величина електромагнітної індукції обертового електромагнітного поля повинна бути в межах 0,08–0,12 Тл.

Надалі всі експериментальні роботи проводилися при обраних вище режимних параметрах апарату. При зазначених параметрах апарату експериментально визначено час змішування композицій, що становить від 5 до 300 секунд, в залежності від складу композиції.

На сьогоднішній час за недостатньої кількості знань механізмів протікання процесів формування виробів із вуглепластиків стає доцільним використання методів математичного планування експерименту, які дозволяють адекватно описувати досліджувані процеси. Для оптимізації процесу формування необхідно визначитися з вибором цільової функції і параметрів оптимізації.

Так при дослідженні впливу режимів обробки сумішей в обертовому електромагнітному полі та температури переробки в готові вироби застосовували математичне планування експерименту, а в якості параметру оптимізації було обрано ударну в'язкість вуглепластиків.

Вплив цих факторів досліджували за загальною схемою при трьох рівнях кожного з них. Для спрощення розрахунків, фактичні значення температури переробки, часу обробки сумішей в обертовому електромагнітному полі та довжини феромагнітних часток перетворювали в умовні одиниці. Значення змінних встановлювали таким чином, щоб при переведенні в умовний масштаб вони відповідали: -1 ; 0 ; $+1$ (табл. 2.17).

Таблиця 2.17 – Основні параметри приготування сумішей
в обертальному електромагнітному полі та переробки композицій

Показник	Факт	Крок	Значення рівнів змінних		
			–1	0	1
Температура переробки, К	x_1	5	593	598	603
Час обробки в обертальному електромагнітному полі, с	x_2	55	5	60	115
Довжина феромагнітних часток, мм	x_3	20	20	40	60

Коефіцієнти рівняння для трьох змінних розраховували за результатами двадцяти семи експериментів на основі плану Бокса-Бенкена (табл. 2.18)

Рівняння має наступний загальний вигляд:

$$a = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + b_{33}x_3^2 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3$$

де: a – властивість, що досліджується (ударна в'язкість); $b_0, b_1, b_2, b_3, b_{11}, b_{22}, b_{33}, b_{12}, b_{13}, b_{23}$ – коефіцієнти рівняння; x_1, x_2, x_3 – відповідно температура переробки сумішей, час обробки сумішей в ОЕП та довжина феромагнітних часток, фактичні значення яких при постановці досліду наведені в таблиці 2.18.

Використовуючи прикладний пакет програм «STATISTICA 10», визначено коефіцієнти рівняння:

$$b_0 = 7,4988; \quad b_1 = -0,0913; \quad b_2 = -1,3712; \quad b_3 = -1,2522; \quad b_{11} = 0,3447; \\ b_{22} = 1,4420; \quad b_{33} = 1,6057; \quad b_{12} = -0,0217; \quad b_{13} = -0,0142; \quad b_{23} = -0,2683.$$

Отримане рівняння для розрахунку має вигляд:

$$y = 7,4988 - 0,0913x_1 - 1,3712x_2 - 1,2522x_3 + 0,3447x_1^2 + 1,4420x_2^2 + 1,6057x_3^2 - \\ - 0,0217x_1x_2 - 0,0142x_1x_3 - 0,2683x_2x_3$$

Перевірку статистичної значущості коефіцієнтів рівняння регресії $b_0, b_1, b_2, b_3, b_{12}, b_{13}, b_{23}$ оцінювали на основі обчислювання довірчих інтервалів, враховуючи дисперсію, що характеризує похибки визначення коефіцієнтів рівняння. Сам же довірчий інтервал розраховували за критерієм Стюдента, заданого згідно прийнятим ступеням свободи (f_1, f_2) і рівнем значимості (0,95).

Таблиця 2.18 – Схема планування експерименту трьох компонентів

№ екс- периме- нту	Значення параметру						а, кДж/м ²
	Умовних одиниць			Реальне значення			
	x ₁	x ₂	x ₃	T, К	t _{обр} , с	l _{фч} , мм	
1	2	3	4	5	6	7	8
1	-1	-1	-1	593	5	20	8,18
2	-1	-1	0	593	5	40	9,03
3	-1	-1	1	593	5	60	6,28
4	-1	0	-1	593	60	20	8,52
5	-1	0	0	593	60	40	13,32
6	-1	0	1	593	60	60	6,02
7	-1	1	-1	593	115	20	6,21
8	-1	1	0	593	115	40	6,48
9	-1	1	1	593	115	60	3,12
10	0	-1	-1	598	5	20	8,46
11	0	-1	0	598	5	40	10,00
12	0	-1	1	598	5	60	6,53
13	0	0	-1	598	60	20	8,57
14	0	0	0	598	60	40	16,50
15	0	0	1	598	60	60	6,24
16	0	1	-1	598	115	20	6,40
17	0	1	0	598	115	40	6,51
18	0	1	1	598	115	60	3,34
19	1	-1	-1	603	5	20	8,31
20	1	-1	0	603	5	40	8,87
21	1	-1	1	603	5	60	6,12
22	1	0	-1	603	60	20	8,49
23	1	0	0	603	60	40	12,28
24	1	0	1	603	60	60	6,11
25	1	1	-1	603	115	20	6,12
26	1	1	0	603	115	40	6,21
27	1	1	1	603	115	60	3,03

Критичне значення $t_{кр}$ вибирали для числа ступенів свободи $N(n - 1) = 54$ і для прийнятого рівня значущості 0,95. Прийнято вважати, що коефіцієнт регресії значимий, якщо виконується умова: $t_{кр} < t$.

Незначимі коефіцієнти виключили з рівняння регресії, після чого воно набуло наступного вигляду:

$$y = 7,4988 - 1,3712x_2 - 1,2522x_3 + 0,3447x_1^2 + 1,4420x_2^2 + 1,6057x_3^2 - 0,2683x_2x_3$$

Визначено значення критерію Фішера для надійності $P = 0,95 - 1,56$. Так як $F = 1,56 < F_{табл} = 3,59$; отримане рівняння регресії другого порядку адекватно відтворює результати експерименту.

Таким чином, за допомогою методу математичного планування експерименту, де параметром оптимізації було обрано ударну в'язкість ВП, було одержано рівняння регресії представлене у вигляді полінома другого порядку. Для встановлення впливу факторів на величину ударної в'язкості проведено дослідження та одержані дані наведені в таблиці 2.19. На основі приведених результатів побудовано поверхні відгуку (рис. 2.25–2.27).

Таблиця 2.19 – Вплив температури, часу обробки в обертальному електромагнітному полі та довжини феромагнітних часток на величину ударної в'язкості

$l_{фч} = 40 \text{ мм}$		$a_n,$ кДж/м ²	$t_{обр} = 60 \text{ с}$		$a_n,$ кДж/м ²	$T = 598 \text{ К}$		$a_n,$ кДж/м ²
$T, \text{ К}$	$t_{обр}, \text{ с}$		$T, \text{ К}$	$l_{фч}, \text{ мм}$		$t_{обр}, \text{ с}$	$l_{фч}, \text{ мм}$	
593	5	9,03	593	20	8,52	5	20	8,46
593	60	13,32	593	40	13,32	5	40	10,00
593	115	6,48	593	60	6,02	5	60	6,53
598	5	10,00	598	20	8,57	60	20	8,57
598	60	16,50	598	40	16,50	60	40	16,50
598	115	6,51	598	60	6,24	60	60	6,24
603	5	8,87	603	20	8,49	120	20	6,40
603	60	12,28	603	40	12,28	120	40	6,51
603	115	6,21	603	60	6,11	120	60	3,34

Примітка: $l_{фч}$ – довжина феромагнітних часток; $t_{обр}$ – час обробки; a_n – ударна в'язкість

Користуючись одержаними рівняннями та даними наведеними в табл. 2.19 будували графіки залежності $a_n = f(T, t_{обр})$ при $l_{фч} = 40$ мм, $a_n = f(T, l_{фч})$ при $t_{обр} = 60$ с, $a_n = f(t_{обр}, l_{фч})$ при $T = 598$ К (рис. 2.25–2.27).

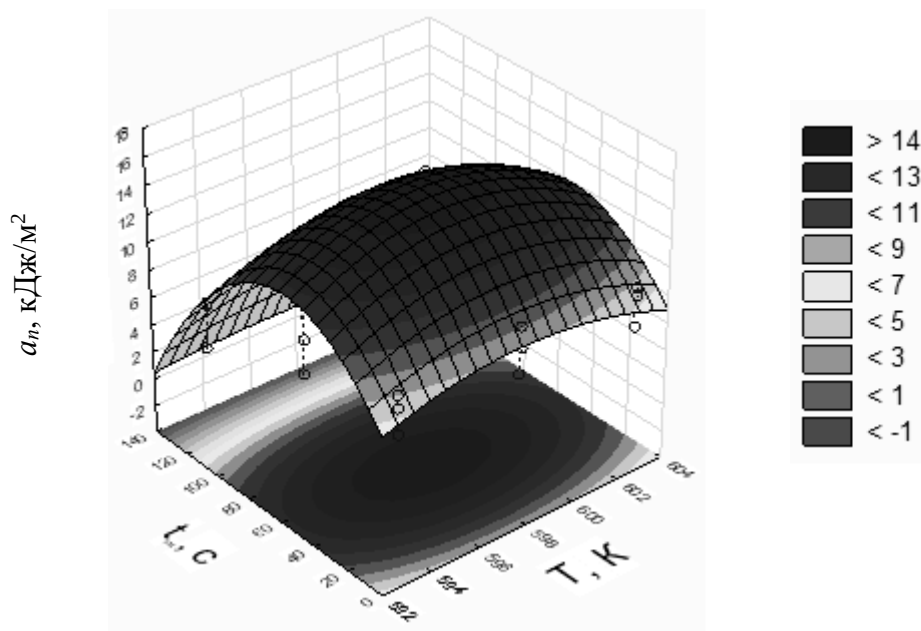


Рис. 2.25 – Залежність ударної в'язкості від температури переробки та часу обробки сумішей в обертальному електромагнітному полі при довжині феромагнітних часток 40 мм

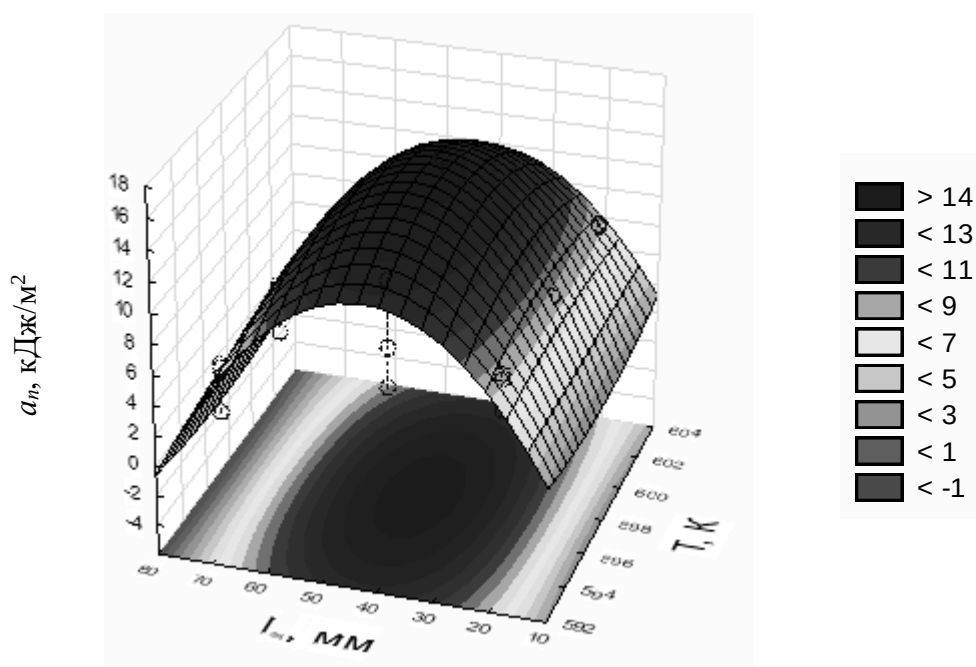


Рис. 2.26 – Залежність ударної в'язкості від температури переробки та довжини феромагнітних часток при температурі обробки 60 с

Дані рисунків 2.25 та 2.26 дозволяють зробити висновок, що суттєвий вплив на величину ударної в'язкості має час обробки сумішей в ОЕП та довжина феромагнітних часток, в той час, як температура впливає не значно

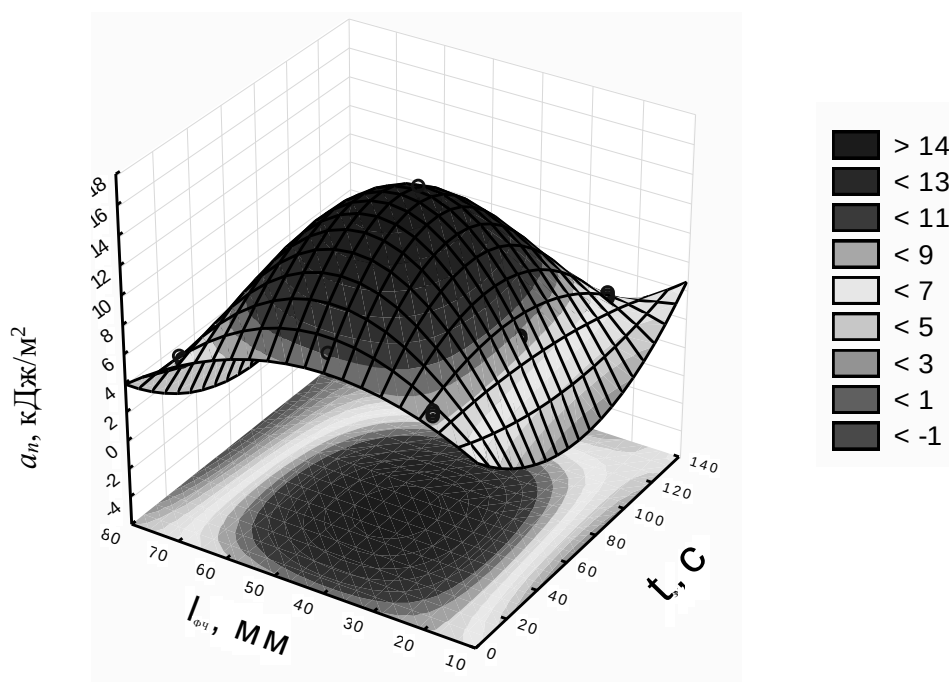


Рис. 2.27 – Залежність ударної в'язкості від часу обробки сумішей в довжині феромагнітних часток і довжини феромагнітних часток при $T = 598 \text{ K}$

Таким чином, отримані залежності (рис. 2.25–2.27) дозволяють оптимізувати параметри виготовлення зразків в обертовому електромагнітному полі та переробки їх в вироби. Для отримання виробів з найкращими значеннями ударної в'язкості оптимальний час обробки сумішей в ОЕП становить 60 с феромагнітними частками довжиною 40 мм при температурі подальшої переробки 598 К.

Оцінка рівності змішування компонентів

Щоб оцінити гомогенність суміші, отриманої в обертовому електромагнітному полі, ми вибрали статистичний метод [22, 23], що дозволяє значно скоротити необхідне для обчислення число проб. В цьому випадку з суміші, приготовленої шляхом змішування 83 мас. % ароматичного поліаміду і 17 мас. % ВВ в обертовому електромагнітному полі, відбирали 49 однакових проб, об'єм яких малий в порівнянні з об'ємом досліджуваної композиції.

При цьому доля волокна P в загальному об'ємі суміші складає 0,17. Вміст ВВ в кожній пробі в долях визначали за формулою:

$$n = \frac{m_2}{m_1}, \quad (2.8)$$

де: m_1 – маса проби, г; m_2 – маса ВВ в пробі, г.

Для визначення m_2 кожену пробу поміщали в суху колбу і заливали концентрованою сульфатною кислотою. Ретельно розмішували витримували її вміст при кімнатній температурі не менше 18 годин до повного розчинення полімерного в'язучого. Далі розчин поліаміду відсмоктували вакуумним насосом через пористу фільтруючу воронку в колбу Бунзена і промивали волокно, що залишилося на фільтрі дистильованою водою не менше 3 раз. Після цього волокно висушували в термошафі і зважували на аналітичних терезах (таблиця 2.20).

Таблиця 2.20 – Результати визначення вмісту вуглецевого волокна в пробах

номер проб	доля ВВ	номер проб	доля ВВ	номер проб	доля ВВ
1	0,157	18	0,167	35	0,174
2	0,158	19	0,168	36	0,174
3	0,158	20	0,168	37	0,175
4	0,160	21	0,168	38	0,175
5	0,161	22	0,169	39	0,177
6	0,162	23	0,169	40	0,177
7	0,162	24	0,169	41	0,178
8	0,163	25	0,170	42	0,178
9	0,163	26	0,170	43	0,179
10	0,164	27	0,171	44	0,179
11	0,164	28	0,171	45	0,181
12	0,164	29	0,171	46	0,182
13	0,165	30	0,172	47	0,182
14	0,165	31	0,172	48	0,183
15	0,166	32	0,173	49	0,185
16	0,166	33	0,173		
17	0,167	34	0,173		

Примітка: ВВ – вуглецеве волокно

Враховуючи те, що об'єм вихідної інформації N має більше 25 значень, для спрощення, подальших розрахунків складали статистичний ряд інформації. Кількість інтервалів статистичного ряду n визначали з рівняння: $n = \sqrt{N} = \sqrt{49} = 7$

Кількість інтервалів при цьому повинна знаходитись в межах 6–20. Величину одного інтервалу A визначали по рівнянню:

$$A = \frac{t_{\max} - t_{\min}}{n} = 0,004, \quad (2.9)$$

де: $t_{\max}, t_{\min}$ – найбільше і найменше значення процентного вмісту ВВ в полімерній матриці.

Статистичний ряд інформації складали з чотирьох рядків в яких вказували кордони кожного інтервалу, кількість випадків (частота m_i) в кожному інтервалі, дослідну вірогідність появи ВВ в полімерній матриці в кожному інтервалі P_i (частота в долях одиниці), накопичену дослідну (інтегральну) вірогідність ΣP_i . Останню визначали як відношення числа випадків m_i розподілу ВВ в полімерній матриці в кожному інтервалі до повторної інформації N .

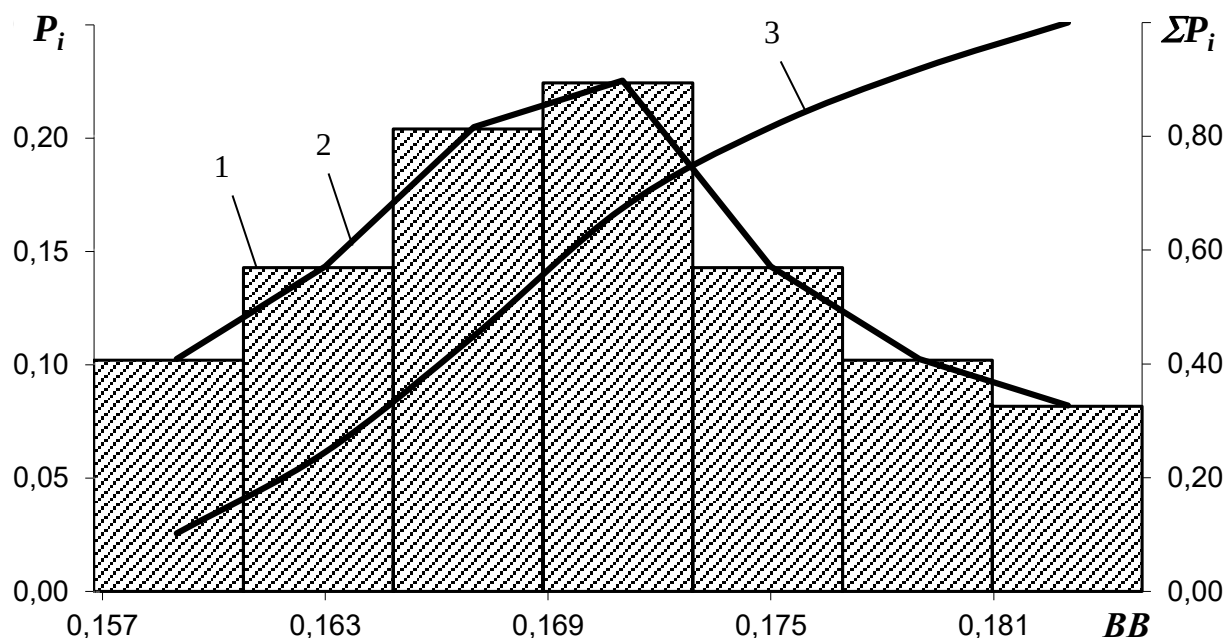


Рис. 2.28 – Схема обробки інформації про розподіл вуглецевого волокна в полімерній матриці: 1 – гістограма; 2 – полігон; 3 – інтегральна крива закону нормального розподілу

Щоб отримати повне уявлення про характер розподілу в полімерній матриці, будували гістограму (1), полігон (2), а також інтегральну (3) криві закону нормального розподілу вуглецевого волокна (рис. 2.28). Використовуючи статистичний ряд (табл. 2.21), методом сум [24] визначали середнє значення і середнє квадратичне відхилення $\bar{t}$ але наступним рівнянням:

$$\bar{t} = t_c - \frac{AM_1}{N}, \quad (2.10)$$

$$\sigma = A \sqrt{\frac{M_2 - M_1 / N}{N}}. \quad (2.11)$$

де: A – значення одного інтервалу; t_c – середина того інтервалу, проти якого коштує прочерк в третій колонці табл. 2.21 (визначення $\bar{t}$ і σ методом сум); M_1 , M_2 – допоміжні коефіцієнти, значення яких розраховували по рівняннях [25]:

$$\begin{aligned} M_1 &= K_1 - J_1 = 10; \\ M_2 &= K_1 + J_1 + 2K_2 + 2J_2 = 146 \end{aligned}$$

Підставляючи значення A , t_c , M_1 , M_2 в рівняння (2.10), (2.11), знаходимо, що $\bar{t} = 0,1702$ і $\sigma = 0,006899$. Грубу перевірку інформації про рівномірність розподілу ВВ проводили за правилом $\bar{t} \pm 3\sigma$ [25], тобто отримане розрахунковим дорогою середні значення $\bar{t}$ послідовно зменшували і збільшували на 3σ . Оскільки крайні точки 0,162 і 0,185 (табл. 2.21) не виходять за нижню (0,1495) і верхню (0,1909) межі, то всі точки інформації дійсні. Точніше перевірку як крайніх, так і інших суміжних точок, наведених в табл. 2.21, здійснювали по критерію Ірвіна λ . Фактичне значення критерію λ_{on} визначають по рівнянню [25]:

$$\lambda_{on} = 1/\sigma(t_i - t_{i-1}), \quad (2.12)$$

де: t_i , t_{i-1} – суміжні точки інформації.

Для найменшої і найбільшої точок інформації значення λ_{on} відповідно рівні 0,145 і 0,289. Порівняння табульованого [24] і експериментального значення критерію λ_{on} при $N=49$ дозволяє стверджувати, що перша ($\lambda_{on} = 0,9 < \lambda_T < 1,1$) і остання ($\lambda_{on} = 0,11 < \lambda_T < 1,2$) точки інформації є достовірними і їх слід враховувати при подальших розрахунках.

Таблиця 2.21 – Розраховані показники сукупності

i	n_i	n_i^*	$n_i - n_i^*$	$(n_i - n_i^*)^2$	$(n_i - n_i^*)^2 / n_i^*$	n_i^2	n_i^2 / n_i^*
1	5	4,4737	0,5263	0,2770	0,0619	25	5,588
2	7	6,5709	0,4291	0,1841	0,0280	49	7,457
3	10	10,0695	-0,0695	0,0048	0,00048	100	9,931
4	11	11,1083	-0,1083	0,0117	0,00106	121	10,893
5	7	8,8347	-1,8347	3,3661	0,38101	49	5,546
6	9	7,9429	1,0571	1,1175	0,14069	81	10,198
Σ	49	—			$\chi^2_{снот} = 0,613$	—	49,613

Щоб об'єктивно порівняти середнє значення $\bar{t}$ і статистичну дисперсію σ , отриманих експериментально, використовували послідовні статистичні випробування, за результатами яких вирішували, чи є відмінності величин, що порівнюється невід'ємною властивістю даної системи або вони виникли випадково. Перевірку гіпотези про нормальний розподіл генеральної сукупності за нашими спостереженнями $\chi^2_{снот}$ проводили за критерієм Пірсона [20].

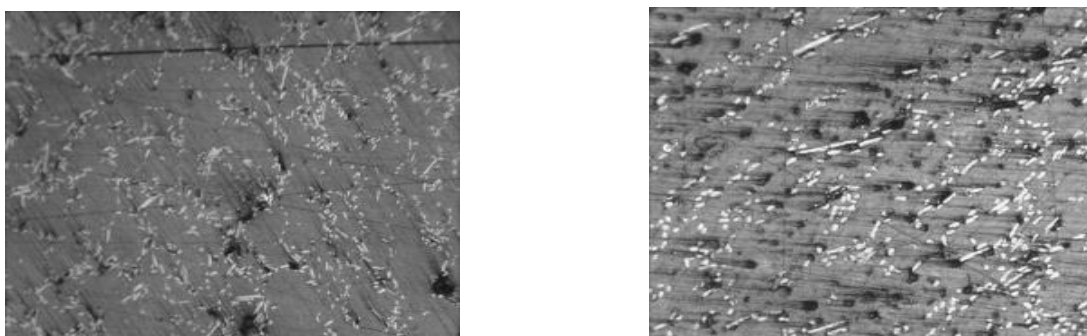
$$\chi^2_{снот} = \sum [(n_i^2 - n_i') / n_i']. \quad (2.13)$$

де: n_i' – теоретична частота: $n_i' = n \cdot P_i$; n – об'єм вибірки (сума всіх частот); $P_i = \Phi_{(z+1)} - \Phi_{(z)}$ – вірогідність попадання X в інтервали (x_i, x_{i+1}) ; $\Phi_{(z)}$ – функція Лапласа [24, додаток 2]. З метою перевірки правильності обчислень проводимо контроль: $\chi^2_{снот} = \sum (n_i^2 / n_i') - n = 49,613 - 49 = 0,613$.

Користуючись допоміжною табл. 2.21, знаходимо, що експериментальне значення критерію $\chi^2_{снот}$ дорівнює 0,613. За таблицею критичних точок розподілення $\chi^2_{кр}$ [24, додаток 5], та рівнем значимості $\alpha = 0,05$ і числом ступенів

свободи $K = S - 3$, де S – число інтервалів, знаходимо критичну точку критичної області $\chi^2_{кр}(0,05;3) = 7,8$. Оскільки $\chi^2_{спост} < \chi^2_{кр}$ немає підстав відкинути гіпотезу про нормальний розподіл генеральної сукупності, іншими словами, емпіричні і теоретичні частоти розрізняються незначимо.

Звідси витікає, що методом змішування волокна і полімеру в обертальному електромагнітному полі, ми отримуємо гомогенну суміш, в якій ВВ знаходяться в повному безладі, тобто розподілені хаотично (рис. 2.29).



a

б

Рис. 2.29 – Характер розподілу волокна в полімерній матриці при збільшенні:

a – $\times 100$; *б* – $\times 250$

Останнє, як відомо, забезпечує отримання армованих пластиків з високими і стабільними властивостями.

Дослідження властивостей вуглепластиків, отриманих в обертальному електромагнітному полі

Для вибору оптимальних розмірів феромагнітних часток (ФЧ) та часу обробки композицій в обертальному електромагнітному полі ($t_{обр}$) використовували феромагнітні частки діаметром 2 мм та довжиною 20, 40 та 70 мм, а час обробки в обертальному електромагнітному полі ($t_{обр}$) – 5, 10, 20, 30, 60, 120, 180, 240 та 300 с [21]. З виготовлених таким чином композицій феромагнітні частки вилучались за допомогою магнітної та механічної сепарації після чого методом компресійного пресування виготовляли зразки для дослідів.

ІЧ-спектроскопія. Враховуючи те, що міжмолекулярна взаємодія на межі розподілу фаз фенілон С-2 – углен-9 відноситься до головних факторів, що визначають експлуатаційні характеристики вуглепластиків, нами прове-

дено дослідження структурних перетворень на молекулярному рівні методом ІЧ-спектроскопії [26]. ІЧ-спектральне дослідження проведено для зразків чистого фенілону С-2, (рис. 2.30, крива 1), углену-9 (рис. 2.31, крива 4), зразків вуглепластиків, виготовлених із композицій, отриманих сухим змішуванням в обертальному електромагнітному полі феромагнітними частинками різної довжини ($l_{\text{ФЧ}} = 20$ мм – крива 2, $l_{\text{ФЧ}} = 40$ мм – крива 3, $l_{\text{ФЧ}} = 70$ мм – крива 4, рис. 2.30) протягом 20 с за умови магнітної сепарації та $l_{\text{ФЧ}} = 40$ мм $t_{\text{обр.}} = 120$ с – крива 3 за умови магнітної сепарації ФЧ, та за умови механічної сепарації – для ФЧ з довжиною 40 мм – крива 2 (рис. 2.31).

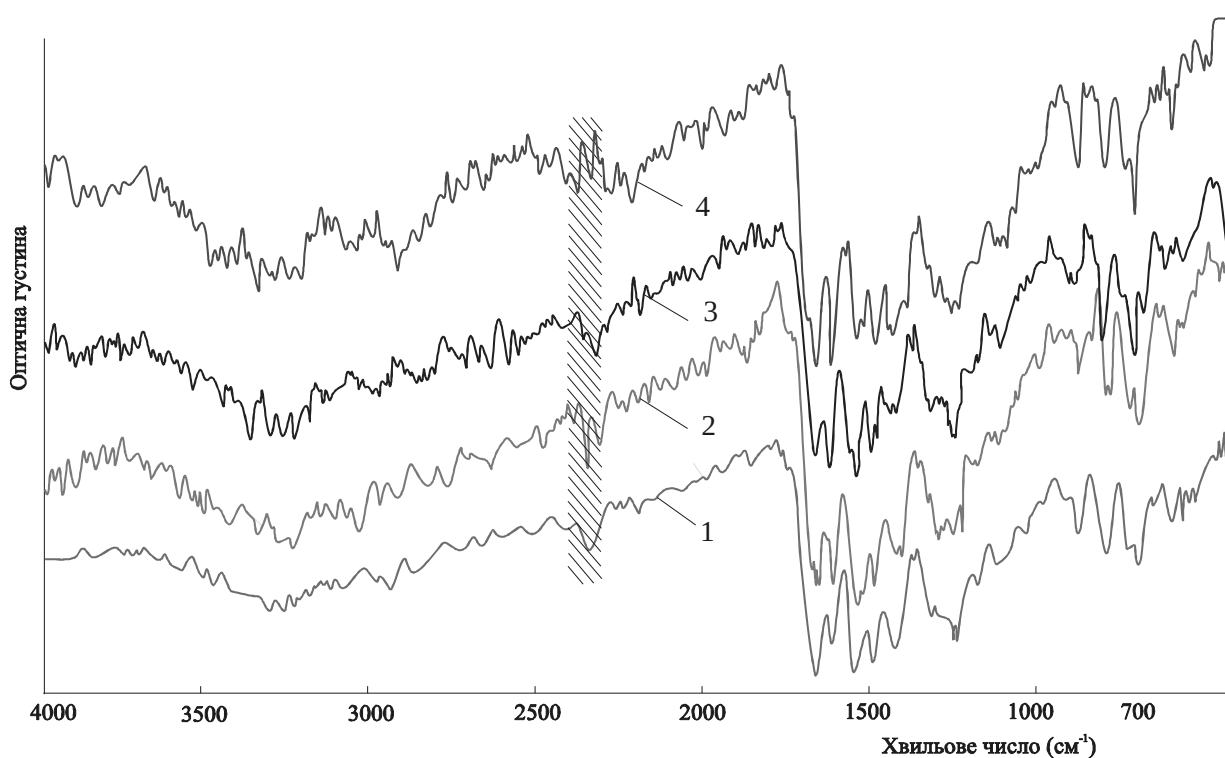


Рис. 2.30 – ІЧ спектри чистого фенілону С-2, (крива 1) та зразків вуглепластиків, виготовлених із композицій, отриманих сухим змішуванням в обертальному електромагнітному полі феромагнітними частками різної довжини ($l_{\text{ФЧ}} = 20$ мм – крива 2, $l_{\text{ФЧ}} = 40$ мм – крива 3, $l_{\text{ФЧ}} = 70$ мм – крива 4) протягом 20 с за умови магнітної сепарації

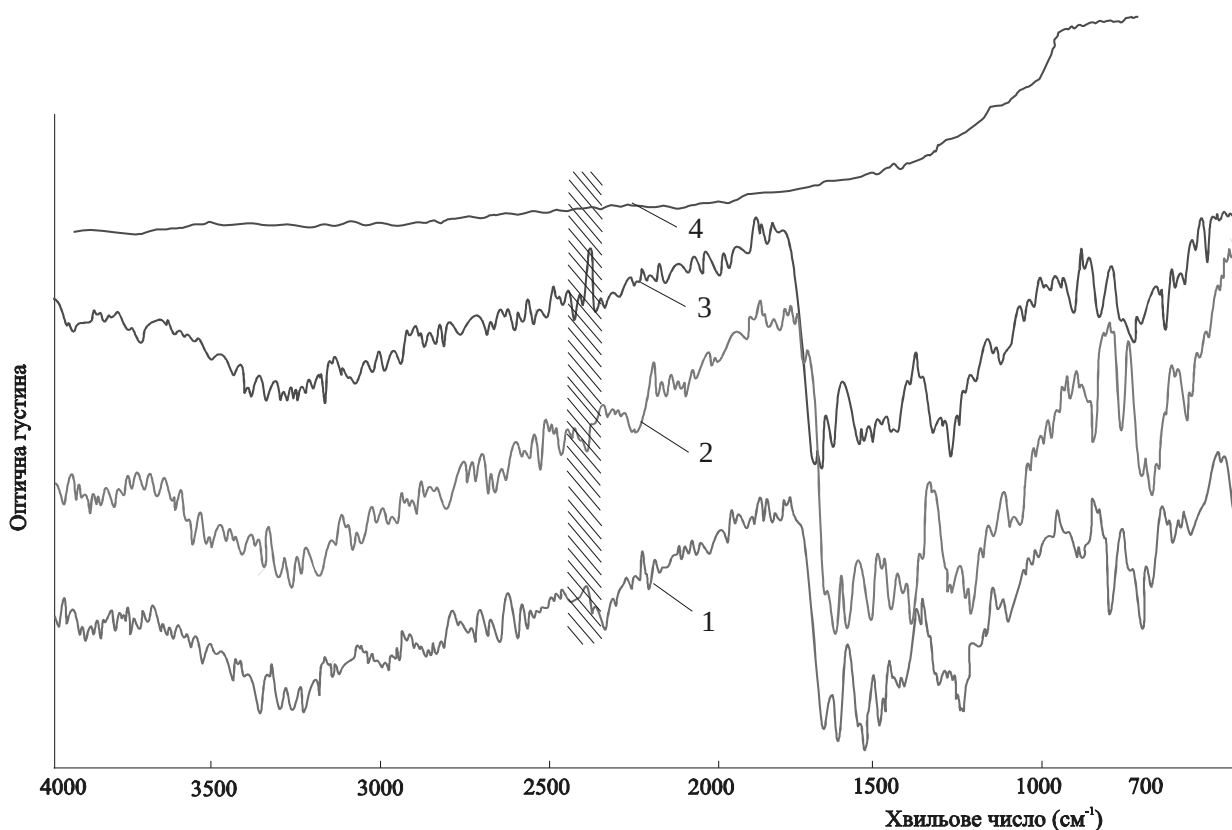


Рис. 2.31 – ІЧ спектри зразків ВП, виготовлених із композицій, отриманих сухим змішуванням в ОЕП феромагнітними частками $l_{\text{ФЧ}} = 40$ мм $t_{\text{обр.}} = 20$ с механічна сепарація ФЧ (крива 1), $t_{\text{обр.}} = 20$ с механічна сепарація (крива 2), $t_{\text{обр.}} = 120$ с магнітна сепарація ФЧ (крива 3), ІЧ-спектр волокна углен-9 (крива 4)

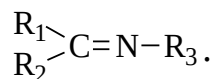
Інтерпретація спектрів вихідного фенілону, углену-9 та вуглепластиків за умови: довжина ФЧ дорівнює 20, 40, 70 мм, $t_{\text{обр.}} = 20$ с дозволяє зробити наступні висновки:

1. У чистому фенілоні С-2 присутні як міжмолекулярні водневі зв'язки (смуги $3300\text{--}3000\text{ см}^{-1}$) з тонкою структурою, так й внутрішньомолекулярні водневі зв'язки (смуги при $3500\text{--}3200\text{ см}^{-1}$). Крім того, фенілон містить амонійний (четвертинний азот), амонієвий йон (смуги 1411 , 2260 , 2227 см^{-1}) $\text{R}_2\text{C}=\text{N}^{\oplus}\text{H}$ або ізоціанатні групи $=\text{C}=\text{O}$, карбоксильні групи в *m*- та *n*- положеннях ($540\text{--}522\text{ см}^{-1}$, 507 см^{-1}), а також є домішки монозаміщених бензолу.

2. В углені-9 містяться великі фрагменти π -електронної делокалізованої хмари, алканові, алкенові та алкінові фрагменти.

3. При виготовленні композицій в обертальному електромагнітному полі з ФЧ різної довжини $l_{\text{ФЧ}} = 20, 40$ й 70 мм при змішуванні протягом 20 с

й механічній сепарації руйнуються: π -електронна хмара углену-9, міжмолекулярні й внутрішньомолекулярні водневі зв'язки за оксогрупою (зникає $\nu_{(C=O)}=1608\text{ см}^{-1}$, характерна для асоційованої групи); руйнується оксогрупа (при $l_{\text{ФЧ}}=20$ і 70 мм), перетворюючись в



4. При використанні ФЧ з $l_{\text{ФЧ}} = 20$ мм руйнується й первинні структури фенілону С-2 й углену: з'являються смуги 880 й 2825 см^{-1} , характерні для $\nu_{(N-H)}$ в алкенах, підсилюється тонка структура в полімерній області $3400\text{--}3200\text{ см}^{-1}$ й $3900\text{--}3500\text{ см}^{-1}$ (комбінаційні смуги) з'являється $\nu_{(N-H)} = 2825\text{ см}^{-1}$ й $\nu_{(C-N)} = 1286, 1270\text{ см}^{-1}$, характерні для амінів $\nu_{(C-H)}$ – зв'язків, збільшується вміст четвертинного нітрогену – з'являється додаткова смуга 1405 см^{-1} .

5. При застосуванні $l_{\text{ФЧ}} = 70$ мм оксогрупа повністю зникає, перебігають процеси окислення фенілону до $R-O-N=O$ (транс-нітрити) $\nu=1680\text{ см}^{-1}$ та відновлення углену-9: з'являються смуги $2850, 2950\text{ см}^{-1}$, характерні для симетричних й асиметричних валентних коливань $\nu_{(CH_2)}$; $\delta_{(C-H)}$ при $C_{sp^3} = 1420\text{ см}^{-1}$; з'являються також $\nu_{(C-N)} = 1280, 1260 - 1250\text{ см}^{-1}$, характерні для вторинних амінів.

6. При застосуванні ФЧ з $l_{\text{ФЧ}}=40$ мм, $t_{\text{обр.}}=20$ с й за умови механічної сепарації також руйнуються водневі зв'язки, але оксогрупа зберігається у вільному стані, при цьому з'являються продукти її окислення до карбоксилат-йону $R-COO^-$: смуги $1600, 1420\text{ см}^{-1}$ й димери карбонових кислот $1450, 1250, 880\text{ см}^{-1}$. Можливе також окислення аміногруп фенілону до $R-N=O$ або $Ar-N=N-Ar$ (транс) та взаємодія з угленом-9 по типу $R-C\equiv N \longleftrightarrow R-N\equiv C^{\oplus}\ominus$ (утворення нітрилів й ізонітрилів), так як з'являються смуги 2277 й 2227 см^{-1} .

В углені-9 також перебігають процеси відновлення до $-CH_2-$: характерні коливання при $2970, 2870$ й 2840 см^{-1} .

7. При подовженні часу змішування до 120 с й механічній сепарації посилюється руйнування оксогруп й перетворенню їх в аміногрупи типу $\begin{matrix} R_1 \\ \diagup \\ R_2 \end{matrix} C=N-R_3$ $\nu = 1680\text{ см}^{-1}$, руйнування первинної структури фенілону за амідними зв'язками, відновлення амідних груп до амінних ($\nu_{(C-N)}$ в амінах $1290, 1270\text{ см}^{-1}$), послідууючої взаємодії до $\begin{matrix} R_1 \\ \diagup \\ R_2 \end{matrix} N=NH-R_3$ ($\nu = 1637\text{ см}^{-1}$).

В углені-9 порушується суцільна π -хмара (чітке розділення смуг в області 3740, 3940 см^{-1}), з'являються локалізовані $-\text{C}=\text{CH}$ алкенові фрагменти: $\delta_{(\text{C}-\text{H})} = 815 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{(\text{C}=\text{CH})} = 1660 \text{ см}^{-1}$; $\nu_{(\text{C}=\text{CH})} = 3020 \text{ см}^{-1}$; відбувається взаємодія між зруйнованими амідними групами й угленом, можливо, з утворенням зв'язків типів $-\overset{\ominus}{\text{C}}\equiv\overset{\oplus}{\text{N}}-$ або $-\text{N}=\text{C}=\text{C}$: $\nu = 2260, 2210 \text{ см}^{-1}$.

8. При застосуванні ФЧ з $l_{\text{ФЧ}}=40 \text{ мм}$, $t_{\text{обр.}}=20 \text{ с}$ й магнітній сепарації також відбувається руйнування первинної й інших структур фенілону С-2 за амідною групою, відновлення їх до амінних груп (відсутні характерні коливання Амиду I, з'являються дуплет в області Амід II $\delta_{(\text{N}-\text{H})}=1475 \text{ см}^{-1}$ й $\nu_{(\text{C}-\text{N})}=1280 \text{ см}^{-1}$, характерний для амінів та зміщуються $\nu_{(\text{C}-\text{N})}$ Амиду II, III до 1526 см^{-1} , й 1213 см^{-1} , характерних для асоційованих амінів. Крім того, знову з'являється (на відміну від механічної сепарації для ФЧ з $l_{\text{ФЧ}}=40 \text{ мм}$ з $t_{\text{обр.}}=20 \text{ с}$) смуга $\nu = 1413 \text{ см}^{-1}$, що характерна для четвертинного нітрогену $>\overset{\oplus}{\text{N}}<$. Наявність додаткових смуг при 3000 й 1625 см^{-1} дають можливість зробити висновок, що утворюються групи по типу $\text{R}-\text{NH}_3^{\oplus}$, що також підтверджує поява триплету в області $3550\text{--}3520 \text{ см}^{-1}$. Углен-9 підлягає частковому відновленню: $\nu_{(\text{C}-\text{H})} = 2910 \text{ см}^{-1}$ при наявності густої тонкої структури в області $4000\text{--}3600 \text{ см}^{-1}$. Дуже слабкі смуги при 2260 й 2210 см^{-1} свідчать про незначну взаємодію між зміненим фенілоном й угленом-9 по типу $-\overset{\ominus}{\text{C}}\equiv\overset{\oplus}{\text{N}}-$ або $-\text{N}=\text{C}=\text{C}$.

Таким чином, встановлено, що при приготуванні композиції з фенілоном С-2 й углену-9 (15 мас. %) в ОЕП з участю ФЧ відбуваються процеси відновлення амідних зв'язків у фенілоні по оксогрупі, окислення її до карбоксилат-йону, часткове відновлення углену-9 й реалізація йонних і ковалентних взаємодій між наповнювачем й в'язучим при наступному пресуванні при температурі 598 К.

Мікроструктура. Армовані полімери відносяться до багатофазних матеріалів, а їх властивості суттєво залежать від міцності граничного шару і значним чинником при цьому є рівномірність розподілу армуючого волокна в полімерній матриці. Як показали дослідження мікроструктури вуглепластиків, при армуванні поліамідної матриці вуглецевими волокнами в сухому вигляді в обертальному електромагнітному полі вдається досягти рівномірного розподілу наповнювача в об'ємі полімерної матриці як при використанні магнітної так і механічної сепарації (рис. 2.32).

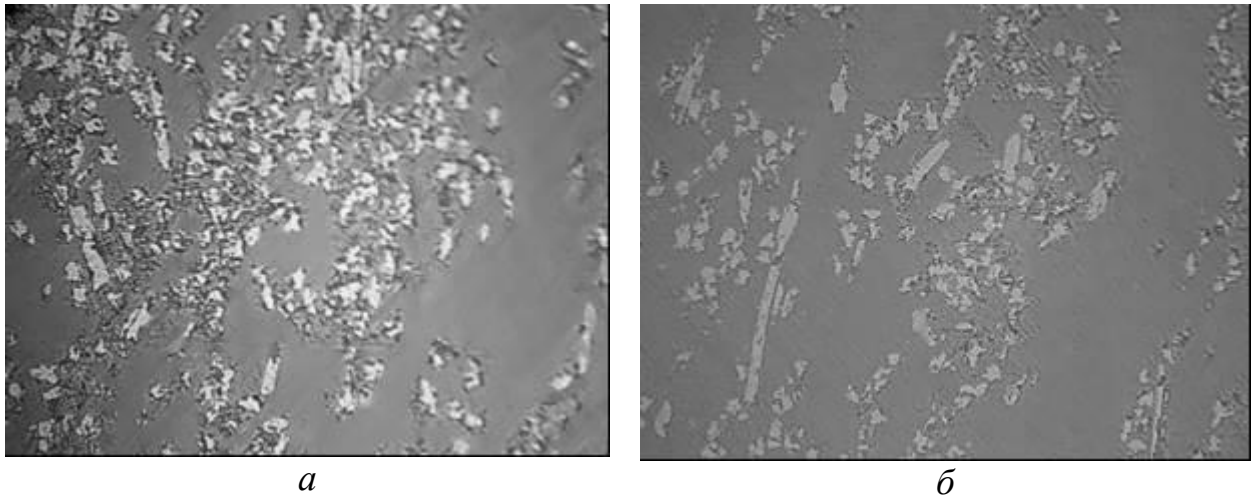


Рис. 2.32 – Мікроструктура вуглепластиків отриманих магнітною (а) та механічною (б) сепарацією: $\times 500$.

В роботі [23] показано, що величину фрактальної розмірності каркаса частинок наповнювача D_k для вуглепластиків на основі фенілону можна оцінити таким чином:

$$\nu_F = \frac{2,8}{2 + D_k}, \quad (2.14)$$

де ν_F – показник Флорі, пов'язаний з фрактальної розмірністю макромолекулярної клубка в розбавленому розчині D простим співвідношенням:

$$\nu_F = D^{-1}. \quad (2.15)$$

У свою чергу, величини D і фрактальної розмірності d_f конденсованого стану полімерів пов'язані між собою рівнянням:

$$d_f = 1,5D. \quad (2.16)$$

Розрахунок величини d_f був виконаний відповідно до рівняння:

$$d_f = (d - 1)(1 + \nu), \quad (2.17)$$

де: d – розмірність евклідового простору, в якому розглядається фрактал (очевидно, в нашому випадку $d = 3$); ν – коефіцієнт Пуассона, величину

якого можна оцінити за результатами механічних випробувань за допомогою співвідношення:

$$\frac{\sigma_T}{E} = \frac{1-2\nu}{6(1+\nu)}, \quad (2.18)$$

де: σ_T – межа плинності, E – модуль пружності.

Поєднання рівнянь (2.14) ÷ (2.18) дозволяє розрахувати величину D_k для вуглепластиків.

Відносну частку міжфазних областей φ_{mf} можна розрахувати:

$$\varphi_{mf} = 1 - \frac{\Delta C_p^k}{\Delta C_p^n}, \quad (2.19)$$

де: ΔC_p^k та ΔC_p^n – величини стрибка теплоємності при постійному тиску у температури склування для композиту і матричного полімеру, відповідно.

Доведено, що величина φ_{mf} в полімерних композитах, наповнених короткими волокнами, визначається двома факторами: характером розподілу волокон наповнювача в полімерній матриці, які описуються розмірністю D_k , і структурою поверхні частинок (агрегатів частинок) наповнювача, яка характеризується розмірністю d_n . Рівняння (2.19) може бути використано для розрахунку величини φ_{mf} , оскільки розмірності D_k і d_n можуть бути визначені експериментально.

Структура вуглепластиків на основі фенілону є синергетичної системою, для якої керуючим параметром служить фактор орієнтації вуглецевих волокон η . Збільшення η призводить до зростання d_f і, відповідно до рівнянь (2.14) ÷ (2.16) – до підвищення D_k . Між параметрами η і D_k отримано наступне співвідношення:

$$\eta = 0,506(D_k - 2), \quad (2.20)$$

яке, після підстановки його в співвідношення (2.19), дозволяє отримати залежність φ_{mf} від η у вигляді:

$$\varphi_{mf} = 1,09\eta. \quad (2.21)$$

Тобто, відносна частка міжфазних областей в полімерних композитах, наповнених дисперсними частками або короткими волокнами, визначається двома структурними чинниками [27]: розподілом наповнювача в полімерній матриці і структурою його поверхні. Обидва зазначені чинники можуть бути охарактеризовані кількісно за допомогою відповідних фрактальних розмірностей. Отримано емпіричні рівняння, що дозволяють проводити розрахунок відносної частки міжфазних областей як функції зазначених розмірностей, а для вуглепластиків – як функції керуючого параметра.

Для термічного кластера [28] відносна частка областей локального порядку (кластерів) $\varphi_{кл}$, тобто, параметр порядку, пов'язана з температурами склування T_c і випробувань T наступним співвідношенням:

$$\varphi_{кл} = \left(\frac{T_c - T}{T_c} \right)^{\beta_T}, \quad (2.22)$$

Де індекс β_T не обов'язково дорівнює відповідному критичному індексу β в геометричних перколяційних моделях.

Також відомо, що критичні індекси β , ν і t перколяційного кластера (дорівнюють 0,4, 0,8 і 1,6, відповідно) є граничними значеннями для β_T , що вказують, яка структурна компонента композиту визначає його поведінку. При $\beta_T = \beta$ такою компонентою є кластери або, точніше, каркас перколяційної системи з кластерної сіткою. При $\beta < \beta_T < \nu$ поведінка композиту обумовлена сукупним впливом кластерів і рихлоупакованої матриці. При $\beta_T = \nu$ визначальною структурної компонентою буде рихлоупакована матриця, при $\beta_T = t$ – каркас частинок наповнювача а при $\nu < \beta_T < t$ спостерігається сукупний вплив двох останніх структурних компонент. Відзначимо, що під впливом каркаса частинок наповнювача мається на увазі вплив сукупності міжфазних шарів полімер – наповнювач.

Величина $\varphi_{кл}$ може бути визначена наступним чином:

$$d_f = 3 - 6 \left(\frac{\varphi_{кл}}{SC_{\infty}} \right)^{1/2}, \quad (2.23)$$

де: S – площа поперечного перерізу макромолекули, C_{∞} – характерис-

тичне відношення, яке є показником статичної гнучкості полімерного ланцюга. Для фенілону $S=17,6\text{\AA}^2$, $C_\infty=3$.

Частку рихлоупакованих областей $\varphi_{p.m.}$ полімерної матриці композиту розраховано:

$$\varphi_{p.m.}=1-\varphi_{кл}-\varphi_{mf}. \quad (2.24)$$

Як відомо, величина β_t прямопропорційна фрактальній розмірності D ділянки ланцюга між кластерами, яка характеризує ступінь молекулярної рухливості в композитах. При невеликих значеннях D молекулярна рухливість сприяє формуванню кластерів, при значеннях D , що наближаються до 2 – формування рихлоупакованих областей, а при проміжних значеннях D в основному формуються міжфазні області. Отже, структура міжфазних областей за своїми характеристиками повинна бути проміжною між кластерами і рихлоупакованою матрицею.

Співвідношення між середньоквадратичної товщиною межфазного шару l_{mf} і числом частинок N_i в ньому дається виразом:

$$l_{mf} \sim N_i^\varepsilon, \quad (2.25)$$

де: ε – показник, що дорівнює $\sim 1,7$ для механізму, контрольованого дифузією, і $\sim 1,0$ – для ситуації де дифузійні процеси не відіграють будь якої значної ролі.

А показник ε можна визначити з рівняння:

$$\varepsilon = \frac{1}{1-d-d_f^{mf}}, \quad (2.26)$$

де: d – розмірність евклідового простору в якому проглядається фрактал (очевидно в нашому випадку $d = 3$); d_f^{mf} – фрактальна розмірність структури міжфазного шару, яку можна оцінити з рівняння (2.23) при заміні $\varphi_{кл}$ на φ_{mf} і вважаючи $C_\infty=9$.

Таким чином [24], сумісне застосування моделі термічного кластера і фрактального аналізу дозволило з'ясувати механізми формування, особливості структури і конформації макромолекул в міжфазних областях вуглеплас-

тиків на основі фенілону, наповнених короткими вуглецевими волокнами. Оскільки основні параметри моделі (показник β_T) є функцією тривалості змішування компонентів в обертальному електромагнітному полі, то це дозволяє цілеспрямовано регулювати структуру та властивості міжфазних областей, і як наслідок, макроскопічні властивості композитів.

Теплофізичні властивості. Для визначення оптимального, з погляду рівномірного розподілу вуглецевого волокна по об'єму в'язучого, часу змішування було досліджено питому теплоємність (C_p) (рис. 2.33) і коефіцієнт теплопровідності (λ) відповідно на приладах ИТ-С-400 і ИТ- λ -400.

Ці показники дуже чутливо реагують на впорядкованість композитів, а отже на щільність упаковки макромолекул полімерного в'язучого і рівномірність розподілу компонентів в суміші [29, 30, 31].

Аналіз одержаних результатів підтверджується літературними даними [32], які свідчать, що чим вище рівномірність системи, тим повинна бути нижче питома теплоємність, оскільки теплоперенос в композитах в значній мірі залежить від ступеня впорядкованості структурних елементів і внутрішньомолекулярної рухливості макромолекул на межі розділу фаз в'язуче – волокно.

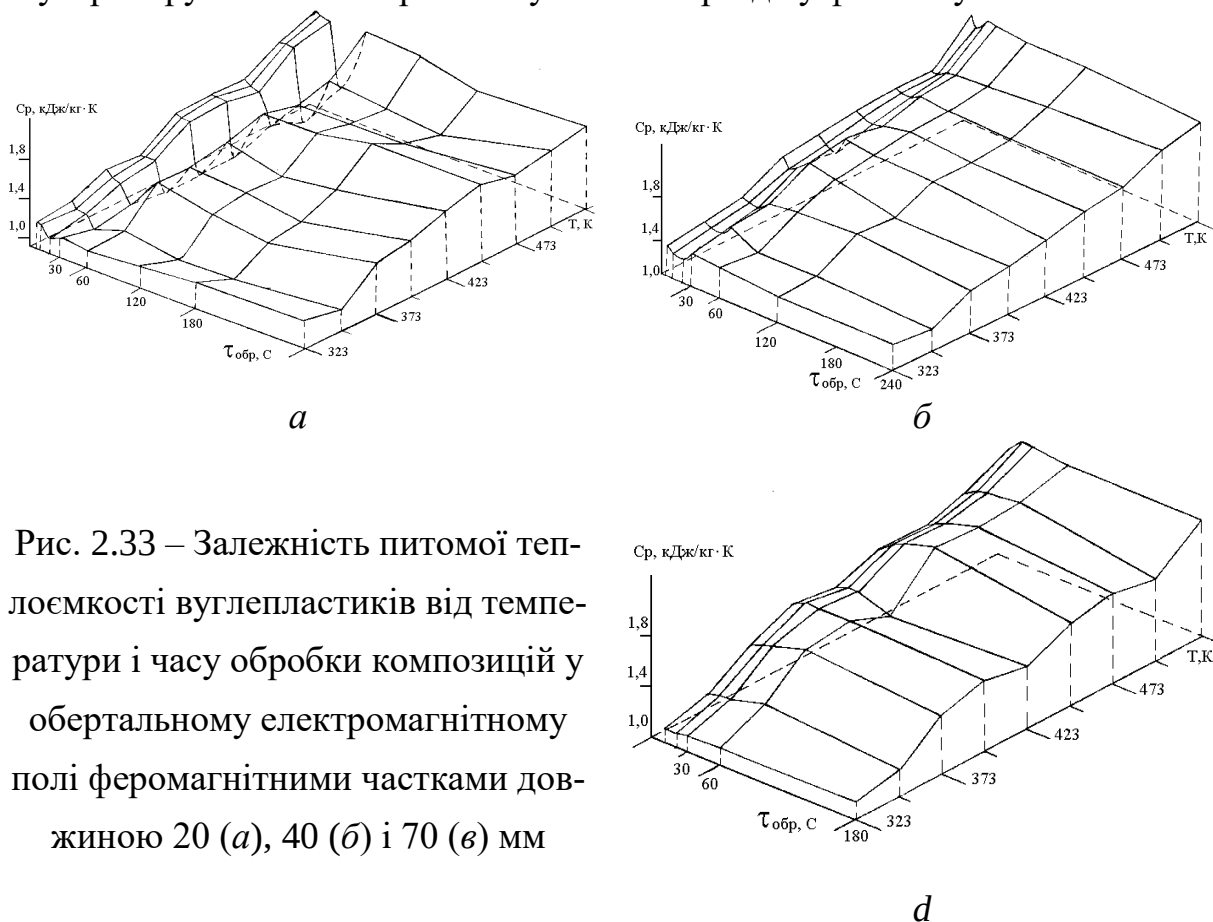


Рис. 2.33 – Залежність питомої теплоємності вуглепластиків від температури і часу обробки композицій у обертальному електромагнітному полі феромагнітними частками довжиною 20 (а), 40 (б) і 70 (в) мм

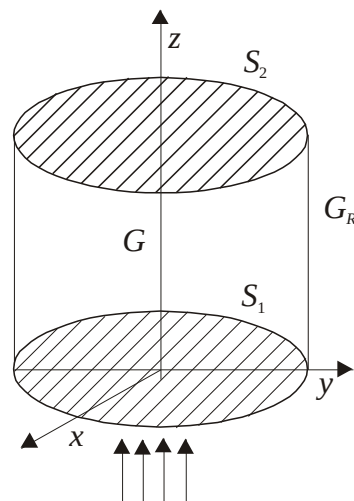
Коли компоненти суміші добре перемішані, різні фізичні параметри матеріалу можуть сильно змінюватися в просторі від однієї складової до іншої, мікроскопічна структура матеріалу стає дуже складною. Чисельні методи, які ґрунтуються на дискретизації, стають непридатні, так як крок дискретизації потрібно вибирати дуже малим відповідно до неоднорідності мікроскопічної структури матеріалу.

Теорія усереднення [33–34], наближено розглядає добре перемішаний композиційний матеріал, що складається з декількох дрібнозернистих компонент, як ідеальний усереднений матеріал з макроскопічної точки зору. Це дозволяє досліджувати проблему визначення фізичних параметрів матеріалу в термінах завдання усереднення, а не в термінах усередненого матеріалу.

Для цього вирішимо задачу усереднення для визначення коефіцієнта теплопровідності композиційного матеріалу, враховуючи коефіцієнти теплопровідності складових його компонент.

Розглянемо композиційний матеріал, складений з двох компонент. Будемо вважати компоненти суміші однорідними з коефіцієнтами теплопровідності $\lambda_1(T)$ і $\lambda_2(T)$, що залежать від температури. Композиційний матеріал розглядаємо як детерміновану періодичну структуру.

При визначенні коефіцієнта теплопровідності λ композитів розглядали майже стаціонарний процес теплопереносу в зразку циліндричної форми G радіуса R і висоти H . Тепловий потік спрямований знизу вгору вздовж осі Oz , а бічна циліндрична поверхня зразка теплоізована. Різниця температур на торцях S_1 , S_2 невелика (схема справа).



Для опису процесу теплопередачі в зразку складемо математичну модель.

Нехай x , y , z – просторові координати, δ – позитивна величина, що характеризує періодичність мікроскопічної структури в просторі. Через $I=[0,1]^3$ позначимо одиничний куб в просторі R^3 , і будемо розглядати δ – періодичну структуру композитного матеріалу в R^3 , задану на δI . Тоді коефіцієнт теплопровідності є функцією, яка залежить від просторових координат $\lambda_\delta = \lambda(\frac{x}{\delta}, \frac{y}{\delta}, \frac{z}{\delta})$ при фіксованій температурі матеріалу T . Функція $\lambda: R^3 \rightarrow R^1$

є задана I – періодична функція по просторовим змінним при фіксованій температурі T . Розглянутий стаціонарний процес теплопередачі описується наступною крайовою задачею:

$$\left\{ \begin{array}{l} \operatorname{div}(\lambda(\frac{x}{\delta}, \frac{y}{\delta}, \frac{z}{\delta}) \operatorname{grad} T(x, y, z)) = 0 \quad \text{на } G, \\ T = T_1, \quad M(x, y, z) \in S_1, \\ T = T_2, \quad M(x, y, z) \in S_2, \\ \frac{\partial T}{\partial n} = 0, \quad M(x, y, z) \in G_R. \end{array} \right.$$

Символ $\frac{\partial T}{\partial n}$ позначає похідну функції T по одиничному вектору зовнішньої нормалі до циліндричної поверхні G_R .

В реальних задачах теплопровідності δ дорівнює деякому конкретному δ_0 малому. Вважаючи $0 < \lambda_1 < \lambda_2 < +\infty$, маємо $\lambda_\delta \geq \lambda_1 > 0$ на G . Далі розглядаємо в досліджуваному рівнянні δ як параметр. Спрямовуючи δ до нуля, знайдемо для кожного його значення рішення T_δ крайової задачі

$$\left\{ \begin{array}{l} \operatorname{div}(\lambda_\delta \operatorname{grad} T_\delta) = 0 \quad \text{на } G, \\ T_\delta(x, y, z) = T_1, \quad M(x, y, z) \in S_1, \\ T_\delta(x, y, z) = T_2, \quad M(x, y, z) \in S_2, \\ \frac{\partial T_\delta}{\partial n} = 0, \quad M(x, y, z) \in G_R. \end{array} \right.$$

З нерівності Пуанкаре [35] і обмеження $\lambda_\delta(x, y, z) \geq \lambda_0$ отримуємо, що послідовність $\{T_\delta\}_{\delta \rightarrow 0}$ обмежена в просторі $W_2^1(G)$, отже, відносно слабо компактна в $W_2^1(G)$. Тому можна вибрати слабо сходящися до функції T підпослідовність $\{T_{\delta_v}\}$.

Далі позначимо $\eta_{\delta_v} = \lambda_{\delta_v} \operatorname{grad} T_{\delta_v}$. Послідовність $\{\eta_{\delta_v}\}$ при $\delta_v \rightarrow 0$ обмежена в $L_2(G)$ так само як і послідовність $\{\operatorname{div} \eta_{\delta_v}\}$, тому $\{\eta_{\delta_v}\}$ ($\delta_v \rightarrow 0$) обмежена в $W_2^1(G)$, і по теоремі Релліха-Кондракова відносно компактна в $L_2(G)$. Тоді в рівності можна перейти до межі при $\delta_v \rightarrow 0$. Позначимо через η межу $\eta_{\delta_v} \rightarrow \eta$ в $L_2(G)$ за нормою, тобто $\|\eta_{\delta_v} - \eta\|_{L_2} \rightarrow 0$ і отримаємо

$$\operatorname{grad} T_\delta = \left(\iiint_I \frac{1}{\lambda(x, y, z)} dx dy dz \right) \cdot \eta.$$

Далі перейшовши до межі, в сенсі розподілів Шварца, в рівності $\operatorname{div} \eta_{\delta_v} = 0$, знаходимо $\operatorname{div} \eta = 0$. Об'єднуючи отримані рівності, приходимо до рівняння

$$\operatorname{div} \left(\frac{1}{\iiint_I \frac{1}{\lambda(x, y, z)} dx dy dz} \operatorname{grad} T \right) = 0.$$

Позначимо через α об'ємну частку в'язучого фенілону С-2 з коефіцієнтом теплопровідності λ_1 . Тоді відповідно об'ємна частка вуглецевого волокна дорівнює $1-\alpha$. Підмножина I_1 одиничного куба I , заповненого першої компонентою, має об'єм α , а друга компонента заповнює підмножину $I_2 = I \setminus I_1$ об'єму $1-\alpha$.

Інтегруючи і враховуючи, що при фіксованій температурі, коефіцієнти теплопровідності компонент постійні, маємо

$$\iiint_I \frac{dx dy dz}{\lambda(x, y, z)} = \iiint_{I_1} \frac{dx dy dz}{\lambda_1(x, y, z)} + \iiint_{I_2} \frac{dx dy dz}{\lambda_2(x, y, z)} = \frac{\alpha}{\lambda_1} + \frac{(1-\alpha)}{\lambda_2}.$$

Тобто, коефіцієнт усередненого рівняння – усереднений коефіцієнт теплопровідності $\lambda_{\text{усер.}}$ задачі дорівнює:

$$\lambda_{\text{усер.}} = \frac{1}{\frac{\alpha}{\lambda_1} + \frac{(1-\alpha)}{\lambda_2}}. \quad (2.27)$$

Якщо розглядати задачу визначення коефіцієнта теплопровідності $\lambda_{\text{усер.}}$ композитного матеріалу, що складається з n однорідних компонент відповідно з об'ємними частками α_i , $i = \overline{1, n}$ і коефіцієнтами теплопровідності λ_i , $i = \overline{1, n}$, то тоді отримаємо наступну формулу для визначення $\lambda_{\text{усер.}}$:

$$\lambda_{\text{усер.}} = \left(\sum_{i=1}^n \frac{\alpha_i}{\lambda_i} \right)^{-1}.$$

У А.Ф. Чудновського [34] формула (2.27) вказана як недостатньо ефективна для визначення коефіцієнта теплопровідності двофазної системи, що складається з плоских шарів, які по черзі змінюють один одного, складених з твердого складу та повітря при русі теплового потоку перпендикулярно шарам. В нашому випадку формула (2.27) отримана при дослідженні задачі усереднення і визначає коефіцієнт теплопровідності $\lambda_{\text{усер.}}$ розглянутого матеріалу.

Були проведені розрахунки усередненого коефіцієнта теплопровідності $\lambda_{\text{усер.}}$ для вуглепластику з об'ємними частками волокна углен-9 – 0,15 і фенілону С-2 – 0,85 обчисленого як середнього гармонійного коефіцієнтів теплопровідності компонент при різних значеннях температури і коефіцієнтів теплопровідності композиційного матеріалу [37, 40].

Порівнюючи результати експериментальних і розрахункових значень можна зробити висновок, що вони є аналогічними за своїм характером (див. рис. 2.34), відрізняючись в середньому на 14–17%.

Таким чином, можна зробити висновок, що складена математична модель є адекватною, і її можна застосовувати для опису процесу теплопередачі в зразках вуглепластику.

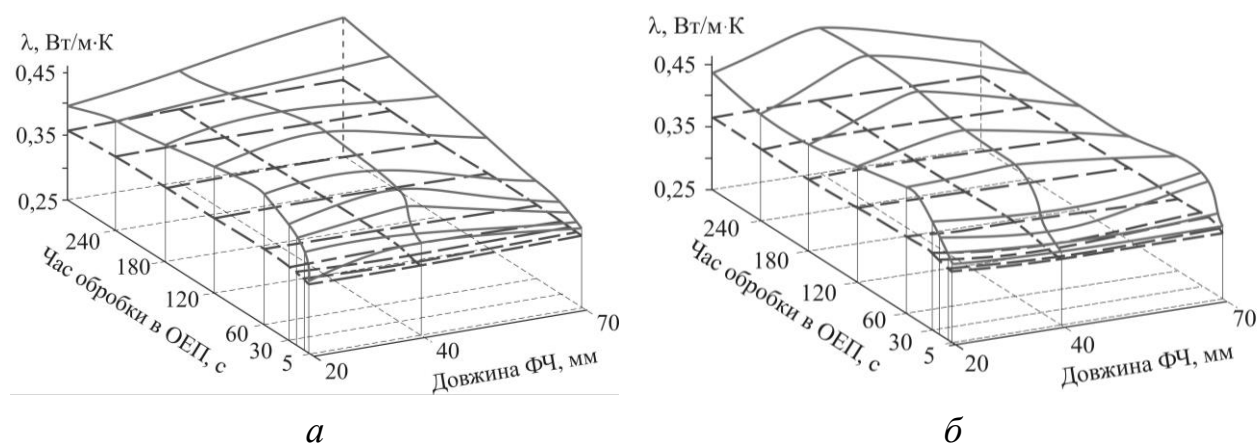


Рис. 2.34 – Залежність теоретичних (— —) і експериментальних (—) значень коефіцієнта теплопровідності вуглепластиків від часу обробки в обертальному електромагнітному полі (ОЕП) і довжини феромагнітних частинок, що видалялись з композиції магнітною (а) та механічною (б) сепарацією

Фізико-механічні та трибологічні властивості. Дослідження властивостей ароматичних поліамідів, армованих вуглецевим волокном углен-9, виготовлених в обертальному електромагнітному полі за допомогою феромагнітних часток (ФЧ) довжиною 20, 40, та 70 мм, показали, що оптимальні значення фізико-механічних характеристик (границі текучості та міцності при стисканні, модуля пружності, ударної в'язкості) зі збільшенням довжини ФЧ зміщується в бік меншого часу обробки (табл. 2.22).

Таблиця 2.22 – Залежність фізико-механічних характеристик від часу обробки компонентів в обертальному електромагнітному полі феромагнітними частками різної довжини (магнітна сепарація)

Характеристики	Час обробки ($\tau_{обр}$), с									Середнє значення	
	5	10	20	30	60	120	180	240	300	(5–60)	(5–300)
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
$l_{ФЧ} = 20 \text{ мм}$											
σ_T	240,5	238,5	222	226	230,32	232,35	226,24	232,35	228,27	231,46	230,73
σ_M	263	267	222	311,8	342,42	375,03	334,26	395,4	362,79	281,24	319,3
E, МПа	1429,7	1200,0	796,99	2299,2	2452,0	1929,5	2595,3	2708,8	3293,1	1635,6	2078,3
a_n , кДж/м ²	8,46	8,48	12,94	17,83	8,57	12,04	8,01	6,4	5,03	11,26	9,75
$l_{ФЧ} = 40 \text{ мм}$											
σ_T	222	234,39	234,95	234,39	228,27	232,35	235,35	230,32	230,32	229,76	230,92
σ_M	350,57	309,8	329	348,53	405,6	346,5	346,5	366,87	322	353,63	349,55
E, МПа	2720,6	2125,3	2250,0	2459,6	3023,8	2612,6	2584,1	2230,2	2450,9	6834,9	2376,9
a_n , кДж/м ²	10	14,06	17,44	14,84	16,5	18,72	3,35	6,51	3,21	46,34	12,49
$l_{ФЧ} = 70 \text{ мм}$											
σ_T	238,5	234,39	234,39	240,5	234,39					236,43	
σ_M	285,35	352,6	370,9	358,7	387,26					350,96	
E, МПа	2369,8	2400,3	2668,3	2446,1	2642,5					2505,4	
a_n , кДж/м ²	6,53	7,59	4,69	9,06	3,34					6,24	

* σ_T – границя текучості при стисканні; σ_p – руйнуюча напруга при стисканні; E – модуль пружності при стисканні, МПа; a_n – ударна в'язкість, кДж/м²

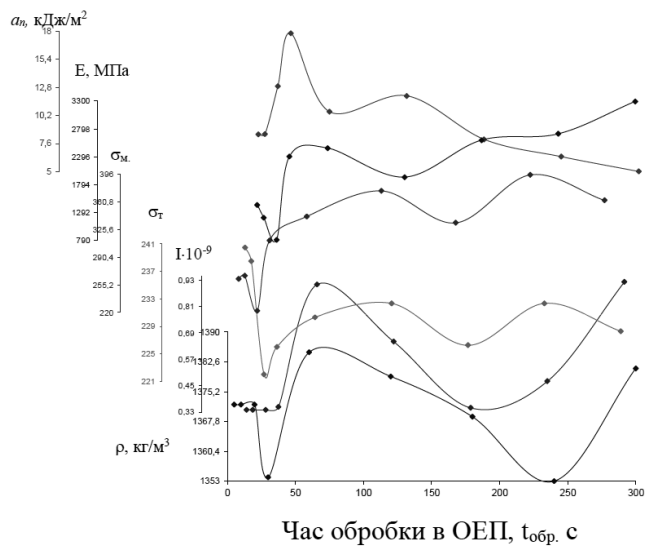
Отже, при використанні ФЧ довжиною 20, 40, 70 мм і часі змішування 20 с мінімальний коефіцієнт тертя та інтенсивність зношування зафіксовані при використанні ФЧ довжиною 20 мм, максимальні – при довжині 70 мм. При збільшенні часу змішування до 120–180 с ці показники погіршуються приблизно в 1,5 рази з одночасним зближенням за своїми абсолютними значеннями (рис. 2.35).

В роботі [39] запропонована методика прогнозування інтенсивності лінійного зношування як функції умов досліджень (навантаження та швидкості ковзання). Методика заснована на використанні структурних характеристик і добре узгоджується з експериментом [39, 40]. За результатами досліджень була вирішена задача відновлення теплового потоку і температури на поверхні зони контакту ролік – фрагмент втулки по замірам температури у внутрішніх точках втулки [41]. При цьому встановлено, що температура зразка вуглепластику в зоні тертя і абсолютні значення градієнтів температури стабілізуються вже до п'ятої хвилини, незалежно від режиму, а зі зростанням навантаження значення градієнта температури з часом збільшується.

Максимальна густина зразків досягається при змішуванні компонентів у ОЕП протягом 60 с ФЧ довжиною 20, 40 і 70 мм (1385; 1381 і 1378 кг/м³ відповідно). Подальше збільшення часу змішування композицій від 120 до 300 с супроводжується, в основному, зменшення густини вуглепластиків.

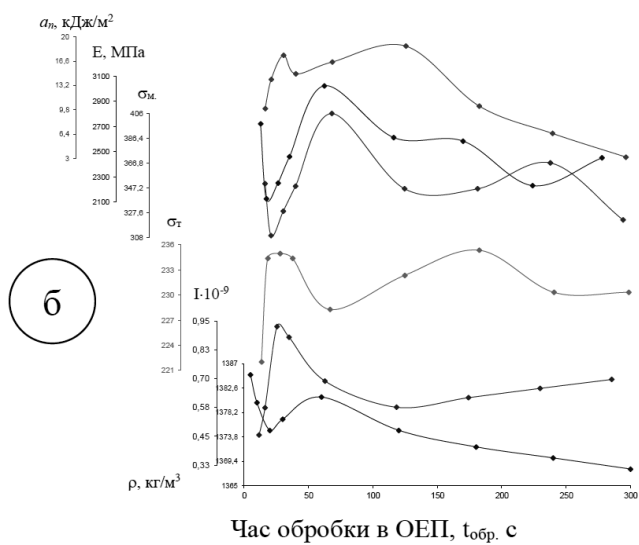
Що стосується σ_m , то максимальне його значення (405,6 МПа) спостерігається в композиціях змішаних протягом 60 с ФЧ довжиною 40 мм. При використанні ФЧ довжиною 20 мм найбільші значення показників (375–395 МПа) спостерігаються при змішуванні протягом 120–240 с, після чого зменшується (до значення 363 МПа). При використанні часток довжиною 20 мм композиції краще гомогенізуються протягом 120–240 с, що підтверджується і їх показниками міцності.

Модуль пружності E вуглепластиків отриманих за допомогою ФЧ довжиною 20 мм, досягає максимуму (3293 МПа) при змішуванні протягом 300 с. При довжині ФЧ 40 мм максимум (3023 МПа) досягається при 60 с змішування, потім поступово зменшується до величини 2600 МПа при змішуванні протягом 120–180 с. Для ФЧ довжиною 70 мм E практично не змінюється і знаходиться в межах 2370–2670 МПа.

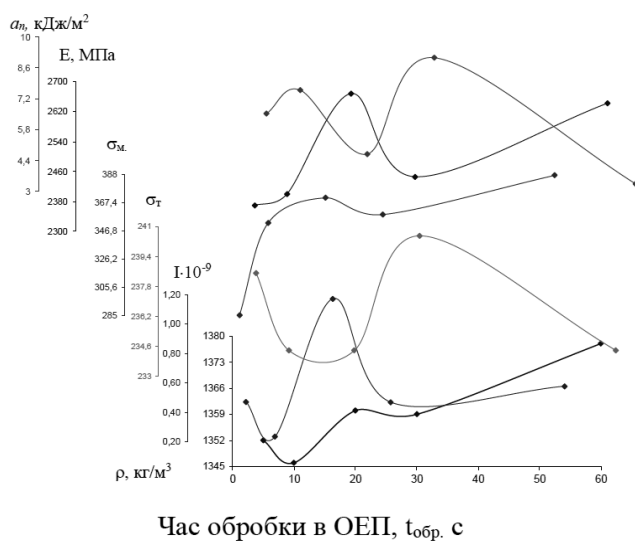


а

Рис. 2.35 – Залежність фізико-механічних характеристик від часу обробки в обертальному електромагнітному полі і ферромагнітних часток довжиною 20 (а), 40 (б), 70 (в) мм



б



в

Ударна в'язкість a_n (кДж/м²) ВП отриманих ФЧ довжиною 20 мм досягає максимальних значень при змішуванні компонентів протягом 30 с (17,8 кДж/м²), при 120 с вона складає 12 кДж/м² і в подальшому зменшується до 5 кДж/м². При використанні ФЧ довжиною 40 мм максимальне значення a (18,7 кДж/м²) досягається при 120 с, після чого йде різке її зниження. Для ФЧ 70 мм при 30 с досягається максимальне значення (9,1 кДж/м²), після чого спостерігається також різке її зниження.

Виходячи з цього, можна зробити висновок, що найкращий комплекс характеристик ВП спостерігається при обробці композиції ФЧ довжиною 40 мм на протязі 5–60 с (див. табл. 2.23), що добре корелює з зміною теплофізичних характеристик.

Таблиця 2.23 – Середнє значення фізико-механічних та триботехнічних характеристик в інтервалі часу змішування 5–60 с

Довжина ФЧ, мм	Густина, кг/м ³	σ_t при стисканні, МПа	σ_m при стисканні, МПа	E , МПа	a_n , кДж/м ²	$I_h, \times 10^{-9}$	f
20	1371	231,4	281,2	1635,6	11,2	0,46	0,171
40	1380	230,8	348,7	2515,8	14,5	0,71	0,148
70	1359	236,4	350,9	2505,4	6,2	0,58	0,146

Подальше збільшення часу обробки в ОЕП в інтервалі від 60 до 300 с недоцільне, так як приводить до зниження армуючого ефекту в результаті зменшення довжин вуглецевих волокон.

Показана [42, 43] принципова можливість цілеспрямованого регулювання властивостей вуглепластиків, як функції часу обробки в електромагнітному полі і розміру феромагнітних частинок. Ці фактори суттєво впливають на зниження параметра зворотного зв'язку, що може привести до зростання макроскопічної міцності вуглепластиків.

Прогнозування залежності фрикційного зносу від тиску та швидкості ковзання для вуглепластиків

Перспективними матеріалами, що застосовуються у вузлах тертя, є полімерні армовані композити, вуглецевими волокнами. Вуглепластики успішно використовуються для заміни традиційних конструкційних антифрикційних матеріалів [44]. Однак відсутність кількісної структурної моделі полімерної матриці донедавна було серйозною перешкодою для аналітичного опису процесів тертя та зносу вуглепластиків. Автори [45] досліджували залежність фрикційного зносу вуглепластиків на основі фенілону від тиску та швидкості ковзання в рамках кластерної моделі аморфної будови полімерів [46 та фрактального аналізу [47], що дозволило з'ясувати визначальну роль структури полімерної матриці у процесах тертя та зносу.

Введення в полімер волокнистих наповнювачів, як правило, призводить до різкого зниження фрикційного зношування [44, 45, 49] і в той же час ускладнює вивчення цього процесу порівняно з ненаповненими полімерами. Тому з методологічної точки зору в цьому випадку зручно виділити досить простий і типовий випадок, що дозволяє визначити основні параметри, які контролюють явище зношування. Важливо також, щоб цими параметрами були не властивості композиту, а його структурні характеристики. Тому може бути використана фрактальна розмірність структури d_f , яка являється універсальним інформатором стану речовини [45] або параметр $R_{кр}$, що є аналогом числа Рейнольдса в процесах деформації матеріалів [51].

$$R''_{кр} = (\sigma_{гр} / (\tau_{гр} \cdot d_f)) \quad (2.28)$$

де: $\sigma_{гр}$ и $\tau_{гр}$ – граничні нормальна напруга та напруга зсуву, відповідно.

Попередні дослідження вуглепластиків на основі надвисокомолекулярного поліетилену [52] показали зниження інтенсивності лінійного зносу I у міру зменшення $R_{кр}$. А нами було розглянуто універсальність цього критерію на прикладі вуглепластиків на основі фенілону з урахуванням великої різниці зазначених матричних полімерів.

Раніше було показано [45], що температуру T_k у зоні тертя можна розрахувати згідно з двома рівняннями:

$$T_k = \sqrt[3]{29} + \sqrt[3]{72} (p\nu)^{1/2}, \text{ К} \quad (2.29)$$

і

$$T_k = \sqrt[3]{29} + \sqrt[3]{11} (p\nu)^{1/2} (d - d_f), \text{ К} \quad (2.30)$$

де: p – тиск у МПа, ν – швидкість ковзання м/с, d – розмірність евклідова простору, у якому розглядається фрактал (нашому випадку $d = 3$).

Поєднання рівнянь (2.29) і (2.30) дозволяє отримати співвідношення визначення фрактальної розмірності d_f як функції $(p\nu)$:

$$d_f = d - \frac{\sqrt[3]{72}}{\sqrt[3]{11} (p\nu)^{1/2}} \quad (2.31)$$

Очевидно, що збільшення d_f у міру зростання p обумовлено підвищенням T_k .

У свою чергу величину коефіцієнта Пуассона ν можна визначити за відомими значеннями d_f за допомогою рівняння 2.17 [51]:

$$d_f = (d-1) (1+\nu) .$$

Далі можна розрахувати параметр R_{kp} відповідно до рівняння [53]:

$$R_{kp} = \frac{\nu B'}{4(1+\nu)^{1/2}}, \quad (2.32)$$

де B' одно [51]:

$$B' = \left(\frac{\partial B}{\partial P} \right)_T = 2(m+n+1) . \quad (2.33)$$

У рівнянні (33) вираз у дужках являє собою ізотермічну похідну об'ємного модуля за тиском P , а m і n – показники в рівнянні Леннарда-Джонса, які були прийняті 4 і 2, відповідно. Така оцінка узгоджується з рівнянням [54]:

$$mn = \frac{6(1+\nu)}{1-2\nu}, \quad (2.34)$$

де: як ν використана мінімальна для вуглепластиків величина коефіцієнта Пуассона ($\nu=0,146$ [55]).

На рис. 2.36 показана залежність інтенсивності лінійного зносу I від параметра $R_{кр}$ для вуглепластиків на основі фенілону при варіації $p = 1 \div 2$ МПа та $v = 1 \div 2,5$ м/с, тобто при варіації $(pv) = 1 \div 5$ МПа · м/с. Як бачимо, спостерігається зростання I у міру збільшення $R_{кр}$. На цьому ж малюнку суцільною кривою показана залежність $I(R_{кр})$ для вуглепластиків на основі НВМПЕ, яка кількісно досить добре узгоджується з аналогічними даними для вуглепластиків на основі фенілону і, по суті, є останніми нижнім кордоном. Ця відповідність може бути покращена варіацією величини $\mathbf{B'}$ у рівнянні (2.32): збільшення (pv) призводить до зростання v і, відповідно до рівняння (2.34), до підвищення твору mn та, відповідно, суми $(m+n+1)$. Крім цього, за допомогою параметра $R_{кр}$ можна ідентифікувати різні типи руйнування матеріалів так: для $R_{кр} < 1/\sqrt{2}$ руйнування буде крихким, для $1/\sqrt{2} < R_{кр} < 1$ – крихко-в'язким та для $R_{кр} > 1$ – в'язким.

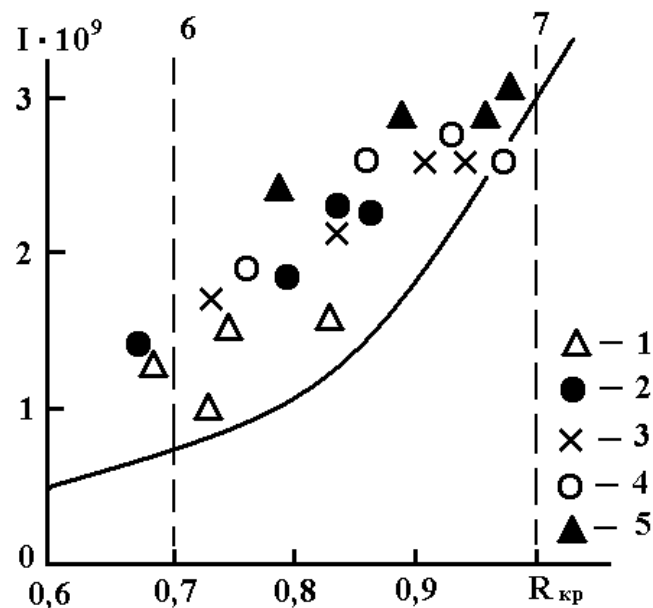


Рис. 2.36 – Залежність інтенсивності лінійного зносу I від параметра $R_{кр}$ для вуглепластиків на основі фенілону при варіації $pv = 1 \div 5$ МПа · м/с

На рис. 2.36 вертикальними штриховими лініями показані ці межі. З чого випливає, що руйнування вуглепластиків на основі фенілону при терті в досліджуваному інтервалі (pv) має крихко-в'язкий характер.

Дані рис. 2.36 дозволяють отримати наближене співвідношення між I та $R_{кр}$ у формі:

$$I \approx 6,3(R_{кр}^2 - 0,36) \cdot 10^{-9} \quad (2.35)$$

Зазначене рівняння разом із співвідношеннями (2.17), (2.31), (2.32) може бути використане для прогнозування величини I як функції $(p\nu)$.

Як можна побачити на рис. 2.37 отримано досить гарну відповідність теорії та експерименту – середня розбіжність становить 22%, що відповідає вимогам прогнозування подібних характеристик. Характерно, що дані для вуглепластиків на основі НВМПЕ (який за своїми характеристиками істотно відрізняється від фенілону) з вмістом вуглецевого волокна, що варіюється, при $(p\nu) = \text{const} = 0,9 \text{ МПа} \cdot \text{м/с}$, дають відповідність з теорією приблизно з такою ж середньою розбіжністю. Це говорить про універсальність вибраного параметра $R_{кр}$.

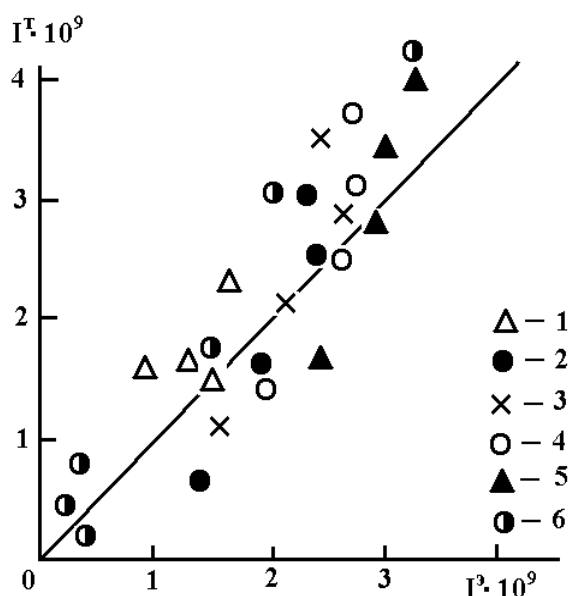


Рис. 2.37 – Порівняння експериментальних I_e та розрахованих зазначених чином I_T значень інтенсивності лінійного фрикційного зносу для вуглепластиків на основі фенілону та НВМПЕ

Таким чином, нами запропоновано методику прогнозування інтенсивності лінійного фрикційного зносу як функції умов випробувань (тиску та швидкості ковзання). Ця методика заснована на використанні структурних характеристик і навіть у найпростішому вигляді дає хорошу відповідність до експерименту. Це означає, що стійкість полімерної матриці до деформації зсуву є універсальною характеристикою опису процесу фрикційного зносу.

Вплив зворотного зв'язку на структуру та механічні властивості вуглепластиків на основі фенілону

Як показано в роботі [56], структура вуглепластиків, отриманих за допомогою технології попереднього змішування компонентів в обертальному електромагнітному полі є синергетичною системою. Це виявляється у поведінці її основних характеристик як функції часу змішування t : при малих t (≤ 120 с) спостерігається періодична (упорядкована) поведінка, близька до синусоїдального з подвоєнням періоду, а потім реалізується перехід до хаотичної поведінки [56]. Як відомо [57], однією з основних особливостей синергетичних систем є наявність у них зворотного зв'язку. Структурний сенс зворотного зв'язку для аналізованих вуглепластиків виражається співвідношенням [56]:

$$\phi_{\text{кл}} = 0,74 - \phi_{\text{мф}} \quad (2.36)$$

де: $\phi_{\text{кл}}$ і $\phi_{\text{мф}}$ – відносні частки областей локального порядку (кластерів) та міжфазних областей, відповідно, тобто, щільно упакованих областей структури.

Зазначимо, що константа 0,74 у співвідношенні (2.36) дорівнює максимально можливій відносній частці щільноупакованих областей композиту згідно з концепцією термічного кластера [58].

Таким чином, фізичний зміст ефекту зворотного зв'язку у вуглепластиках, що розглядаються, гранично простий: збільшення $\phi_{\text{мф}}$ призводить до зниження $\phi_{\text{кл}}$ і навпаки. Тому нашою метою було з'ясування ступеня впливу зворотного зв'язку у структурі вуглепластиків на основі фенілона на їх механічні властивості, зокрема, на напругу руйнації (міцність).

Величина фрактальної (Хаусдорфової) розмірності d_f структури вуглепластиків визначена з рівняння [51]:

$$d_f = 2(1 + \nu) \quad (2.37)$$

де ν – коефіцієнт Пуассона, розмір якого можна розраховувати за результатами механічних випробувань за допомогою співвідношення 2.18 [59]:

$$\frac{\sigma_T}{E} = \frac{1 - 2\nu}{6(1 + \nu)}$$

Далі визначається величина $\varphi_{\text{кл}}$ із використанням рівняння [47]:

$$d_f = 3 - 6 \left(\frac{\Phi_{\text{к\л}}}{SC_{\infty}} \right)^{1/2} \quad (2.38)$$

У рівнянні (2.38) S – площа поперечного перерізу макромолекули, C_{∞} – характеристичне відношення, що є показником статичної гнучкості полімерного ланцюга [60]. Для фенілону $S=17,8\text{\AA}^2$ [61], $C_{\infty} = 3$ [62]. Величину $\varphi_{\text{мф}}$ можна розрахувати з рівняння 2.19 [63]:

$$\Phi_{\text{м\л}} = 1 - \frac{\Delta C_{\text{р}}^{\text{к}}}{\Delta C_{\text{р}}^{\text{н}}}$$

У роботі [65] було показано, що керуючим параметром при формуванні структури вуглепластиків (точніше їх міжфазних областей) є фактор орієнтації волокон η . Тоді параметр зворотного зв'язку λ можна розрахувати з рівняння Пуанкаре [57]:

$$\eta_{n+1} = \lambda(1 - \eta_n)\eta_n \quad (2.39)$$

де індекси $n, n+1, \dots$ позначають послідовні проміжки тривалості t змішування композитів в електромагнітному полі, що обертається ($t_1=5$ с, $t_2=10$ с, і т.д.), а величини η прийняті за даними роботи [55].

На рис. 2.38 наведено залежність $\varphi_{\text{кл}}(\lambda)$, з якої впливає зростання $\varphi_{\text{кл}}$ у міру посилення зворотного зв'язку, що виражається збільшенням λ . Така картина повністю відповідає співвідношенню (2.36): збільшенням λ призводить до «перекачування» полімерного матеріалу з міжфазних областей об'ємну полімерну матрицю і, як наслідок, підвищення частки областей локального порядку в ній. Інакше висловлюючись, у загальних термінах, зміна ступеня зворотний зв'язок призводить до зміни структури полімерної матриці.

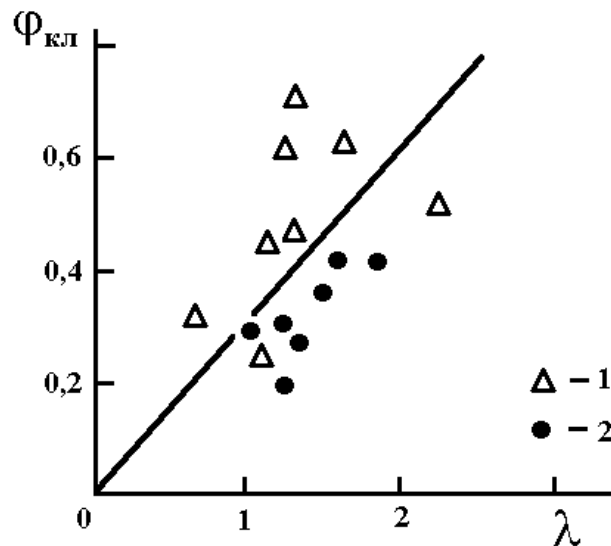


Рис. 2.38 – Залежність відносної долі кластерів $\phi_{кл}$ від параметру зворотного зв'язку λ для вуглепластиків на основі фенілону, отриманих із застосуванням магнітної (1) та механічної (2) сепарації

Природно очікувати, що зазначена зміна структури викличе варіацію властивостей полімерної матриці, зокрема її міцності σ_p^M , яку можна визначити з рівняння [64]:

$$\sigma_p^M = 0,14 \left(\frac{\phi_{\backslash \kappa \backslash \pi}}{2N_A S l_o C_{90}} \right)^{56} \quad (2.40)$$

де: N_A – число Авогадро; l_o – довжина скелетного зв'язку основного ланцюга (для фенілону $l_o = 1,25 \text{ \AA}$ [62]).

Як впливає з даних рис. 2.39, де наведено залежність $\sigma_p^M(\lambda)$, зміна рівня зворотного зв'язку дійсно істотно позначається на міцності полімерної матриці: зростання λ від 0,67 до 2,27, тобто, приблизно втричі, призводить до збільшення σ_p^M приблизно 2,7 разів, від 78 до 218 МПа. Відзначимо характерну особливість лінійної кореляції $\sigma_p^M(\lambda)$: вона проходить через початок координат, а це означає, що у разі відсутності зворотного зв'язку полімерна матриця матиме нульову міцність.

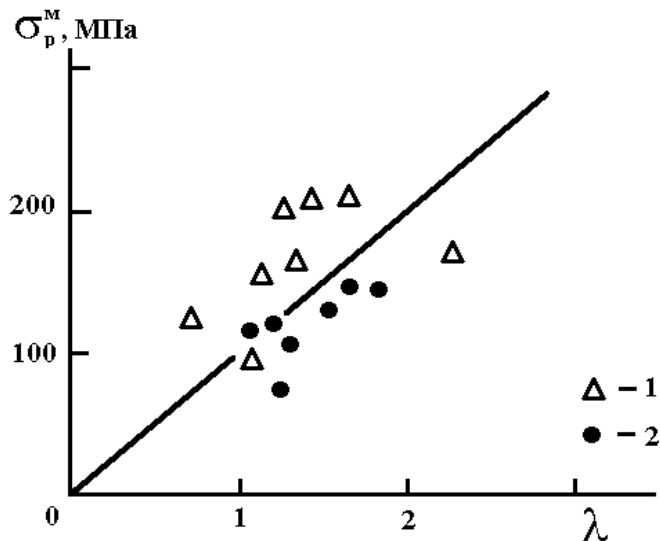


Рис. 2.39 – Залежність міцності об'ємної полімерної матриці σ_p^M від параметра зворотного зв'язку λ . Позначення ті ж, що і на рис. 2.38

Виходячи з викладених вище спостережень слід припустити, що «перекачування» матеріалу з міжфазних областей в об'ємну полімерну матрицю, що відбувається в силу наявності зворотного зв'язку, змінює міцність міжфазних областей σ_a , а також визначає взаємозв'язок напруг σ_p^M і σ_a . Величину σ_a можна розрахувати з рівняння (2.40) із заміною $\varphi_{кл}$ на $\varphi_{мф}$ та вважаючи для міжфазних областей $C_\infty = 9$ [56]. На рис. 2.40 наведено співвідношення між міцністю об'ємної полімерної матриці σ_p^M та міжфазними областями σ_a , з якого випливає зниження σ_p^M у міру зростання σ_a і навпаки. Такий взаємозв'язок очікувався внаслідок ефекту зворотного зв'язку та його структурного вираження: «перекачування» полімерного матеріалу з однієї щільноупакованої структурної компоненти вуглепластиків до іншої.

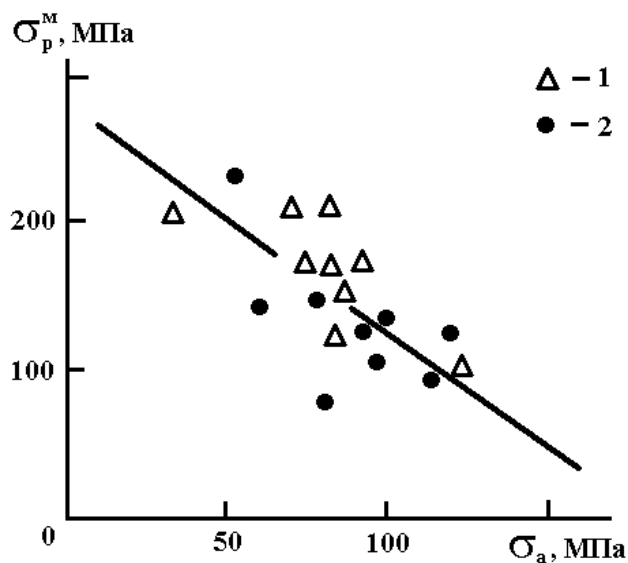


Рис. 2.40 – Співвідношення між міцністю об'ємної полімерної матриці σ_p^M та міжфазними областями σ_a . Позначення ті ж, що і на рис. 2.38

Як добре відомо [65, 66], властивості міжфазних областей значною мірою визначають властивості полімерних композитів як конструкційних матеріалів.

Дані рис. 2.41, на якому наведено залежність експериментально визначеної макроскопічної міцності вуглепластиків σ_p від σ_a , наочно демонструє цю залежність: збільшення σ_a від 35 до 125 МПа призводить до зростання σ_p від ~ 300 до ~ 400 МПа.

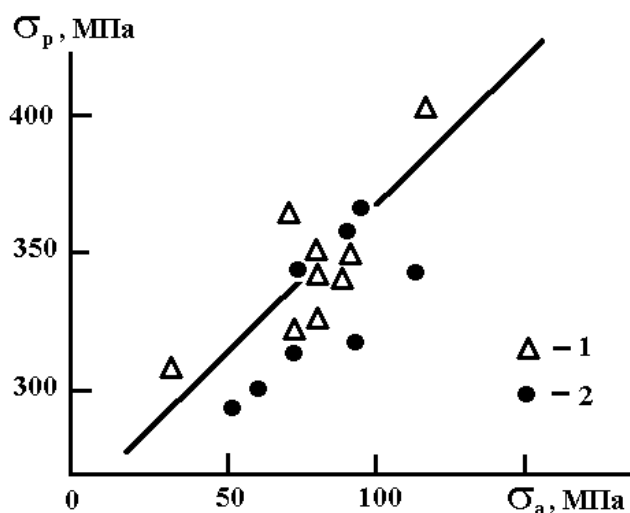


Рис. 2.41 – Залежність макроскопічної міцності вуглепластиків σ_p від міжфазних областей σ_a . Позначення ті ж, що і на рис. 2.38

Отже, поєднання рис. 2.38÷2.41 дозволяє простежити вплив структурних змін вуглепластиків, що відбуваються через наявність зворотного зв'язку, на їх механічні властивості: посилення зворотного зв'язку (підвищення λ) призводить до збільшення відносної частки кластерів $\varphi_{кл}$ в об'ємній полімерній матриці (рис. 2.39), зростання її міцності σ_p^M (рис. 2.39), зменшення міцності міжфазних областей σ_a (рис. 2.40) і в кінцевому підсумку до зниження макроскопічної міцності композиту σ_p (рис. 2.41). Практичний висновок із сказаного вище очевидний: підвищення міцності вуглепластиків слід знижувати параметр зворотний зв'язок. Так, із даних рис. 2.39÷2.41 слідує два граничні випадки: при $\lambda = 0$ $\sigma_p^M = 0$, $\sigma_a = 180$ МПа та $\sigma_p = 440$ МПа, а при $\lambda = 2,4$ $\sigma_p^M = 240$ МПа, $\sigma_a = 28$ МПа та $\sigma_p = 290$ МПа, тобто спостерігається зниження σ_p приблизно в півтора рази при збільшенні від 0 до 2,4.

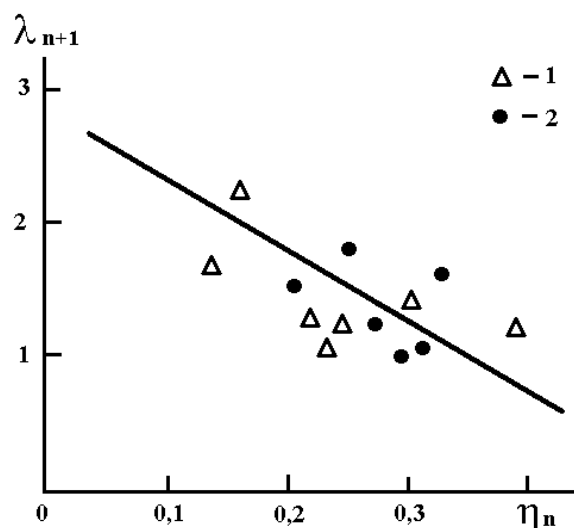


Рис. 2.42 – Залежність параметра зворотного зв'язку λ_{n+1} від фактора орієнтації волокон η_n . Величина λ взята з запізненням на один інтервал в порівнянні з η . Позначення ті ж, що і на рис. 2.38.

З урахуванням сказаного вище виникає питання, як можна цілеспрямовано регулювати параметр зворотний зв'язок. Відповідь це питання дає графік рис. 2.42, де наведена залежність λ від керуючого параметра міжфазних областей η . Оскільки слід очікувати на деяке запізнення (реакції, див. рівняння (2.39)) λ порівняно з η , то на рис. 2.42 ця залежність дана як $\lambda_{n+1}(\eta_n)$. З цих рис. 2.42 слід, що знизити величину λ можна збільшенням фактора орієнтації волокон η . Так, для зазначеного вище σ_p від 290 до 440 МПа або зниження λ від 0 до 2,40 потрібно підвищення η від 0,1 до 0,55, що загалом є досяжним результатом.

Таким чином, отримані результати дозволили з'ясувати структурну суть ефекту зворотного зв'язку для вуглепластиків на основі фенілону та продемонструвати його вплив на міцність цих матеріалів. Зниження параметра зворотний зв'язок може призвести до істотного зростання макроскопічної міцності вуглепластиків. Контролювати величину цього параметра можна зміною фактора орієнтації волокон, який є параметром для міжфазних областей.

ЛІТЕРАТУРА

1. Соколов Л.Б., Герасимов В.Д., Савинов В.М., Беляков В.К. Термостойкие ароматические полиамиды. – Москва: Химия, 1975. – 256 с.
2. Соколов Л.Б. Термостойкие и высокопрочные полимерные материалы. – М.: Знание, 1984. – 64 с.
3. Левит Р.М. Химическая структура углеродных волокон. Химические волокна. 1979. №3. – С. 23–26.
4. Буря А.И. Свойства и опыт применения углепластиков в сельхозмашиностроении. Методические рекомендации. – Киев: Общество «Знание», 1992. – 29 с.
5. Буря О.І., Єрмоменко К.А., Лисенко О.Б., Кончиць А.А., Морозов О.Ф. Полімерні композити на основі термопластичних в'язучих. Дніпро: Середняк Т.К., 2019. – 239 с.
6. Валецкая Н.Я., Кербер М.Л., Кравченко Т.П. Переработка термопластов, наполненных полимерными волокнами. Пластмассы. 1973. – С. 36–39.
7. Крупников К.Н., Киселева В.П., Сперанская К.Л. Высокопрочный композиционный материал на основе волокон и волокнисто-пленочных полимерных связующих из полифениленизофталамида. Химические волокна. 1975. – С. 97.
8. Буря А.И., Шишков Н.И. Способ получения армированных термостойких пластиков в электромагнитном поле. Библиогр. указатель ВИНТИ «Депонированные рукописи». – М., 1976. № 2 (76). – С. 141.
9. Буря А.И., Шишков Н.И. Получения полимерных композитов в вихревых аппаратах. Процессы и аппараты производства полимерных материалов, методы и оборудование для переработки их в изделия: Тезисы докл. Всесоюзн. научно-техн. конф. – М., 1982. Т. 11. – С. 53–54.
10. Мищенко М.В., Боков М. М., Гришаев М. Е. Активация технологических процессов обработки материалов в аппаратах с вращающимся электромагнитным полем. Фундаментальные исследования. 2015. № 2 (16). – С. 3508–3512.
11. Цанткер К.Л., Логвиненко Д.Д. Герметичный аппарат для проведения процессов в псевдосжиженном слое. Химическое и нефтяное машиностроение. 1971. № 4.

12. Интенсификация процессов получения мелкодисперсных суспензий в аппаратах с вихревым слоем / Д.Д. Логвиненко, В.В. Кафаров, Е.Л. Морозко и др. – Л.: ЦИНТИ ХИМНЕФТЕМАШ, 1974. – 15 с.
13. Способ избирательного дробления абразивных материалов А.с. 325988 СССР. / Е.Н. Вакуль, К.Л. Цантакер, Д.Д. Логвиненко и др. Публ. 1972. Бюл. № 4.
14. Стухляк П.Д., Карташов В.В., Соривка И.Т., Скороход А.З. Влияние ферромагнитных наполнителей на ударную вязкость и седиментационную стойкость эпоксикомпозитов, сформированных под воздействием переменного магнитного поля. Перспективные материалы. 2013. №6. – С. 63–68
15. Оберемок В.Н., Лаптев А.С. Электромагнитные аппараты с ферромагнитными рабочими элементами в процессе очистки сточных вод от тяжелых металлов. Вода: химия и экология. 2018. № 4–6. – С. 147–153.
16. Вершинин И.Н., Вершинин Н.П. Аппараты с вращающимся электромагнитным полем. Сальск, 2007. – 368 с.
17. Польщиков Г.А., Дуков П.В. О движении магнитной частицы в аппарате с вихревым слоем. Химическое машиностроение. 1975. Вып. 22. – С. 71–80.
18. Логвиненко Д.Д., Шеляков О.П. Интенсификация технологических процессов в аппаратах с вихревым слоем. – К.: Техніка, 1976. – 144 с.
19. Левитан С.А. Применение вращающегося электрического поля для технологических целей. Электричество. № 12. 1991. – С. 61–64.
20. Кафаров В.В., Логвиненко Д.Д., Шеляков О.П., Подшипкова Е.И. Исследование критического коэффициента заполнения аппарата с вихревым слоем ферромагнитными частицами. Химическое и нефтяное машиностроение. 1973. № 11. – С. 19–20.
21. Фомичев И.А., Буря А.И., Губенков М.Г. Получение термостойких полимерных материалов в магнитном поле. Электронная обработка материалов. 1978. №4. – С. 26–27.
22. Мак-Келви Д.М. Переработка полимеров. М.: Химия. 1965. – 335 с.
23. Буря О.І., Рула І.В. Оцінка рівномірності змішування компонентів в обертовому електромагнітному полі. Эффективность реализации научного, ресурсного и промышленного потенциала в современных условиях: материалы XII ежегодной Междунар. пром. конф. (п. Плавье, 13–17 февраля 2012 г.). Киев, 2012. – С. 33–35.

24. Гмурман В.Е. Руководство к решению задач по теории вероятностей и математической статистики. – М.: Высш. Шк. 1979. – 251 с.
25. Селиванов А.И., Артемьев Ю.Н. Теоретические основы ремонта и надежности сельскохозяйственной техники. – М.: Колос, 1978. – 139 с
26. Буря О.І., Рула І.В., Казаков М.Є., Сучиліна-Соколенко С.П. Дослідження властивостей вуглепластиків на основі фенілону, отриманих в обертовому електромагнітному полі. Композиційні матеріали в промисловості, Славполицом: матеріали XXX юбилейної щорічної міжнарод. конф. і блиц-виставки (г. Ялта, 7–11 червня 2010 г.) Київ, 2010. – С. 102–105.
27. Буря А.И., Козлов Г.В., Рула И.В. Обобщенная методика оценки содержания межфазных областей в полимерных композитах. Новини науки Придніпров'я. Науково-практ. журнал. Дніпропетровськ, 2004. №3. – С. 8–11.
28. Буря А.И., Козлов Г.В., Рула И.В. Формирование межфазных областей в углепластиках на основе фенилона: модель термического кластера. Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні. Науково-практ. журнал. Запоріжжя, 2005. №1. – С. 32–36.
29. Буря А.И., Рула И.В. Влияние технологических параметров приготовления композиций на физико-механические свойства углепластиков. Теория и практика технологий производства изделий из композиционных материалов и новых металлических сплавов, (ТПКММ): труды V-й Международ. конф (г. Москва, 24–27 апреля 2007 г.). М., 2008. – С. 49–53.
30. Буря А.И., Рула И.В. Влияние технологических параметров приготовления композиций во вращающемся электромагнитном поле на коэффициент теплопроводности углепластиков. Композиционные материалы в промышленности, Славполицом: материалы XXII щорічної Международ. науково-практ. конф. (г. Ялта, 1–5 червня 2002 г.). Київ, 2002. – С. 23–24.
31. Буря А.И., Козлов Г.В., Вишняков Л.Р., Рула И.В. Исследование теплофизических характеристик углепластиков, изготовленных во вращающемся электромагнитном поле. Теория и практика технологий производства изделий из композиционных материалов и новых металлических сплавов, (ТПКММ). Корпоративные нано- и CALS-технологии в наукоемких отраслях промышленности: труды IV Международ. конф. (г. Москва, 26–29 апреля 2005 г.). – М., 2006. – С. 67–72.

32. Годовский Ю.К. Теплофизика полимеров. М.: Химия, 1982. – 280 с.
33. Атуш Э. Усреднение. Труды семинара Бурбаки за 1988 г. Сборник статей. Москва: Мир, 1990. – С. 7–31.
34. Козлов С.М. Метод усреднения и блуждания в неоднородных средах. УМН, Т. 40, №2, 1985. – С. 61–120.
35. Ректорис К. Вариационные методы в математической физике и технике. – Москва: Мир, 1985. – 589 с.
36. Чудновский А.Ф. Теплофизические характеристики дисперсных материалов. – Москва: Гос. изд. физ–мат. лит–ры, 1962. 456 с.
37. Буря А.И., Пелешенко Б.И., Рула И.В. Построение математической модели для расчета усредненного коэффициента теплопроводности углепластиков на основе фенилона. Материалы, технологии, инструменты. Междунар. научно-техн. журнал. – Гомель, 2010. Т. 15. №1. – С. 24–27.
38. Буря А. И., Пелешенко Б.И., Рула И.В. Математическая модель расчета усредненных теплоемкости и коэффициента теплопроводности углепластиков. Полимерные композиты и трибология, Поликомтриб – 2009: Междунар. научно-техн. конф. (г. Гомель, 22–25 июня 2009 г.) Гомель, 2009. – С. 43–44.
39. Буря А.И., Козлов Г.В., Рула И.В. Прогнозирование зависимости износа углепластиков от давления и скорости скольжения. Трение и износ. Междунар. научн. журнал. Гомель, 2005. Т. 26. № 2. – С. 187–190.
40. Буря А.И., Козлов Г.В., Рула И.В. Структурная модель механизмов фрикционного износа для углепластиков. Актуальные проблемы трибологии: материалы Междунар. научно-техн. конф. (г. Самара, 6–8 июня 2007 г.). – М., 2007. Том 2. – С. 516–519.
41. Буря А.И., Пелешенко Б.И., Рула И.В. Определение температуры и плотности теплового потока в зоне контакта вал-втулка. Трение и износ. Междунар. научн. журнал. Гомель, 2010. Т. 31. №6. – С. 582–589.
42. Буря А.И., Козлов Г.В., Рула И.В., Вишняков Л.Р. Влияние обратной связи на структуру и механические свойства углепластиков на основе фенилона. Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні. Наук. журнал. Запоріжжя, 2008. №1. – С. 43–46.

43. Burya A.I., Kozlov G.V., Chukalovsky P.A., Rula I.V. Dispersion-wave nature of forming the structure of carbon plastics based on phenilon. RaDMI 2005: Proceedings 5th International Conference Research and Development in Mechanical Industry, Plenary Session B. (Vrjačka Banja, Serbia and Montenegro 04-07 September 2005). CD-ROM ISBN 86-83803-20-1. 2005. – P. 326–330.

44. Буря А.И., Леви А.Г., Бедин А.С., Левит Р.М., Райкин В.Г. Влияние модуля упругости углеродных волокон на трение и износ углепластиков на основе ароматического полиамида. Трение и износ. – 1984. – т. 5. – №5. – С. 932–935.

45. Буря А.И., Козлов Г.В. Структурные аспекты трения и износа углепластиков на основе фенилона. Трение и износ.– 2003.– т. 24.– №3. – С. 279–283.

46. Kozlov G.V., Zaikov V.E. Structure of the Polymer Amorphous State. Leiden, Brill Academic Publishers. – 2004. – 465 p.

47. Козлов Г.В., Новиков В.У. Синергетика и фрактальный анализ сетчатых полимеров. – М.: Классика, 1998. – 112 с.

48. Фенилон – термостойкий ароматический полиамид / Соколов Л.Б., Кузнецов Г.А., Герасимов В.Д., Фоменко Л.Н., Кудим Т.В., Савинов В.М., Саенко А.Д., Гудимов М.М., Хруслова Н.В., Бейдер Э.Л., Трофимович А.Н., Приходько О.Г. // Пластические массы. – 1967. – №9. – С. 21–23.

49. Буря А.И. Трение и изнашивание органопластиков на основе полиамида-6. Трение и износ.– 1998.– т. 19.– №5. – С. 671–67.

50. Методика расчетной оценки износостойкости поверхностей трения деталей машин. – М.: Из-во Стандартов, 1979. –156 с.

51. Баланкин А.С. Синергетика деформируемого тела. – М.: Изд-во Министерства Обороны СССР. – 1991. – 404 с.

52. Burya A.I. Friction and wear of carbon plastics based on polyethylene NORDTRIB'98 : Proceeding of the 8 th International Conference on Tribology, Volume I, Ebeltoft, Denmark, 7–10 June 1998. – P. 217–220.

53. Алоев В.З., Козлов Г.В. Физика ориентационных явлений в полимерных материалах. – Нальчик.: Полиграфсервис и Т, 2002 – 288 с.

54. Сандитов Д.С., Бартенев Г.М. Физические свойства неупорядоченных структур. – Новосибирск.: Наука, 1982. – 259 с.

55. Буря А.И., Козлов Г.В., Казаков М.Е. Описание формирования структуры углепластиков в рамках синергетики твердого тела. Матер. 24 ежегодной междунар. научно-практич. конф. «Композиционные материа-

лы в промышленности», 31 мая–4 июня 2004, Ялта – Киев: УИН «Наука. Техника. технология» – С. 246–248.

56. Буря А.И., Козлов Г.В. Синергетика структуры полимерных композитов, формируемой во вращающемся электромагнитном поле: Материалы научно-практической конференции 21–28 февраля 2004. – Р н/Д: Из-во Рост. Ун-та, 2004.– С. 56–58.

57. Иванова В.С., Кузеев И.Р., Закирничная М.М. Синергетика и фракталы. Универсальность механического поведения материалов.– Уфа: Изд-во УГНТУ, 1998. – 366 с.

58. Козлов Г.В., Липатов Ю.С. Описание структуры полимерной матрицы дисперсно-наполненных полимерных композитов как термического кластера: критические индексы. Механика композитных материалов.– 2003. – Т.39.– №1.– С. 89–96.

59. Козлов Г.В., Сандитов Д.С. Анггармонические эффекты и физико-механические свойства полимеров. – Новосибирск: Наука, 1994.– 261 с.

60. Будтов В.П. Физическая химия растворов полимеров. – СПб.: Химия, 1992. – 384 с.

61. Aharoni S.M., Correlations between chain parameters and failure characteristics of polymers below their glass transition temperature. *Macromolecules*.– 1985.– v.18.– №12.– P. 2624–2630.

62. Aharoni S.M. On entanglements of flexible and rodlike polymers. *Macromolecules*.– 1983.– v.16.– №9. – P. 1722–1728.

63. Липатов Ю.С. Физическая химия наполненных полимеров. – М.: Химия, 1977. – 304 с.

64. Новиков В.У., Козлов Г.В., Липатов Ю.С. Исследование межфазного слоя в наполненных полимерах с использованием концепции фракталов.– Пласт. массы.– 2003.– №10.– С. 4–8.

65. Новиков В.У., Козлов Г.В., Бурьян О.Ю. Фрактальный подход к межфазному слою в наполненных полимерах. Механика композитных материалов.– 2000. – т. 36.– №1.– С. 3–32.

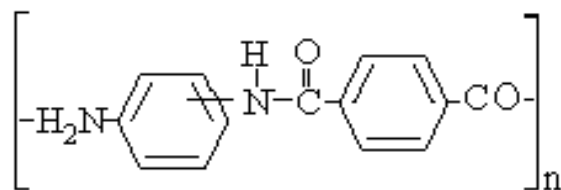
66. Козлов Г.В., Яновский Ю.Г., Липатов Ю.С. Фрактальный анализ структуры и свойств межфазных слоев в дисперсно-наполненных полимерных композитах.– Механика композиционных материалов и конструкций. – 2002. – т. 8. – №1. – С. 111–149.

2.2.1.2 Вивчення основних експлуатаційних характеристик вуглепластика на основі фенілону С-2

Сучасні машини і механізми працюють в умовах високих температур, інтенсивних швидкостей ковзання та навантажень. Враховуючи це, полімерні композиційні матеріали для вузлів тертя повинні мати покращений комплекс експлуатаційних характеристик, у тому числі, і триботехнічних. До перспективних полімерних в'язучих з метою створення нових полімерних композитів триботехнічного призначення слід віднести ароматичні поліаміди – фенілони. Завдяки високим значенням тепло- і термостійкості, міцності, стійкості до ударних навантажень та покращеним трибологічним властивостям, цей полімер широко застосовується у різноманітних галузях промисловості. Однак, при експлуатації в умовах тертя без змащування фенілон С-2 має достатньо високі значення коефіцієнта тертя, що суттєво обмежує його використання. Армування поліамідних в'язучих дрібнодисперсними наповнювачами, що традиційно використовуються для покращення триботехнічних характеристик цих полімерів (дисульфід молібдену, графіт, фторопласт-4 тощо), призводить до погіршення фізико-механічних властивостей композитів.

Одним із перспективних методів покращення властивостей фенілона є армування його вуглецевим волокном. Вуглецеве волокно не лише високоміцне і стійке до дії негативних зовнішніх факторів, але також має високу термічну стійкість, стійкість до руйнування, гарну здатність до розтягування та багато інших покращених показників.

Фенілон С-2 (ТУ6-05-226-72) являє собою лінійний гетероцепний кополімер, що містить у головному ланцюгу макромолекули амідну групу $-\text{HNCO}-$, з'єднану з обох сторін фенільними фрагментами [1]:



Основні технологічні характеристики в'язучого наведені у таблиці 2.24.

Таблиця 2.24 – Властивості фенілону С-2

Зовнішній вигляд	Насипна густина, г/см ³	Вологість, %	Питома в'язкість 0,5%-го розчину у ДМФА	Температура склування, К
Дрібнодисперсний білий порошок	0,33	0,40	1,2	553

Для армування фенілона С-2 було використане гідратцелюлозне вуглецеве волокно марки углен-9 (15 мас. %) діаметром 7÷9 мкм і довжиною 3 мм. Основні властивості вуглецевого волокна наведені у таблиці 2.25.

Таблиця 2.25 – Властивості волокна углен-9 [2]

Крихкість, ум. од.	Вологість волокна, %	Міцність джгута, кгс/мм ²	Модуль пружності, ГПа	Міцність елементарного волокна при розриві, МПа
30	3	6	15–18	350–500

На початковому етапі досліджень нами було здійснено детальний структурний аналіз обраного полімерного матеріалу із використанням методів квантової хімії, який включав теоретичне обґрунтування ефектів внутрішньо- і міжмолекулярного водневого зв'язування із оцінкою його впливу на міцнісні характеристики полімеру. Одержані результати показали, що між окремими мономерними ланками макромолекул фенілона С-2 має місце як утворення типових водневих зв'язків $>C=O \cdots H-N<$, так й цілого ряду електростатичних взаємодій, переважно за участю атомів Гідрогену у *орто*-положеннях бензенових кілець, зі значним сумарним внеском у загальну енергію стабілізації. При цьому основним напрямом взаємодій слід визнати перекривання типу $n_{1,2}(O) \rightarrow \sigma^*(NH)$ з енергіями 15,4 та 9,5 кДж/моль, що відповідають перенесенню електронів із власних неподілених електронних пар атомів Оксигену карбонільних груп на розпушуючі орбіталі NH-зв'язків. Запропоновані теоретичні моделі адекватно відображали енергетичні параметри досліджуваної системи [3].

Як показали результати рентгеноструктурного аналізу, дифрактограми ароматичного поліаміду фенілон С-2 і вуглепластика на його основі, армованого 15 мас.% вуглецевого волокна углен, мали різний характер (рис. 2.43). Звертає на себе увагу той факт, що аморфне гало, яке проявляється на кривих в області кутів Вульфа-Брега $2\theta = 20-30$ рад для вуглепластика суттєво зросло.

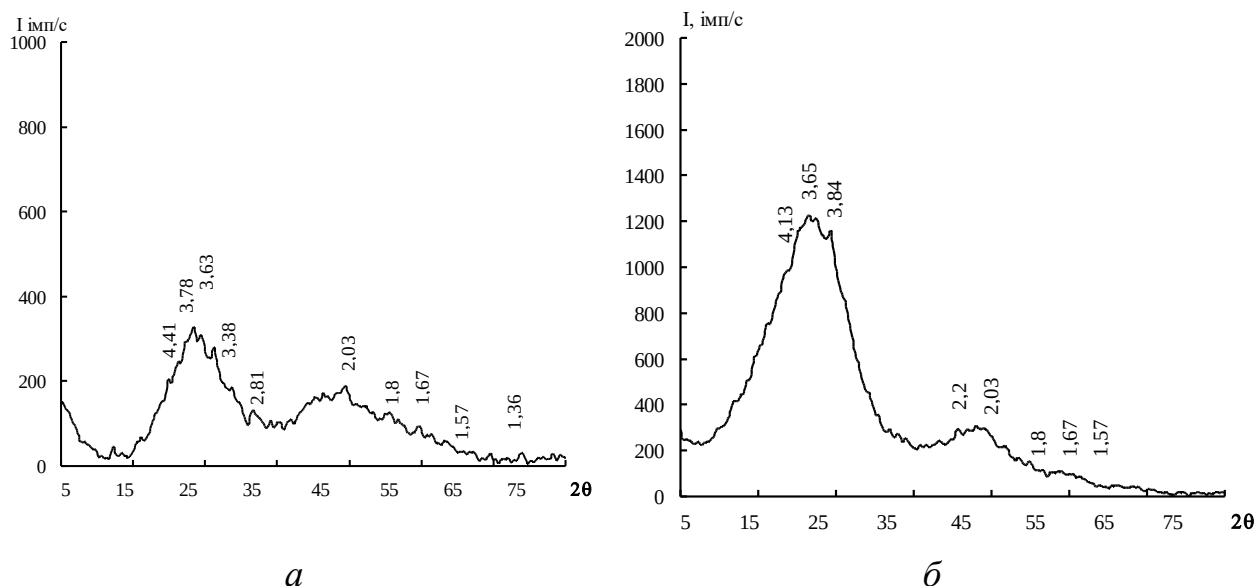


Рис. 2.43 – Дифракційні криві фенілону С-2 (а) і вуглепластика на його основі, армованого 15 мас.% волокна углен (б)

Розрахунок за формулою Селякова-Шеррера [4] показав, що розміри кристалітів полімерної матриці для вуглепластика зменшувались, що також підтверджувало той факт, що вуглепластик мав більш аморфну структуру у порівнянні з полімерною матрицею (табл. 2.26).

Таблиця 2.26 – Значення напівширини піків β і середнього розміру кристалітів L фенілону С-2 і вуглепластика на його основі

Матеріал	Напівширини піків β	Середній розмір кристалітів L , Å
Фенілон С-2	4,6	39
Вуглепластик	6,51	27

Дана обставина вказує на те, що в досліджуваному матеріалі має місце ефект зміцнення, який, визначається змочуванням і наступною адгезією в'язучого до наповнювача. При цьому формується протяжний міжфазний

шар з підвищеною впорядкованістю і обмеженим конформаційним набором макромолекул. Це, у свою чергу, призводить до прискорення зародкоутворення і росту кристалічної фази, а отже, до зниження розмірів кристалітів.

Хімічні процеси, що здійснюються за високих температур, супроводжуються термічною деструкцією чи структуруванням полімеру, а в присутності кисню окисними перетвореннями, які суттєво прискорюють руйнування полімеру. Це, в свою чергу, негативно впливає на фізичні властивості полімерних виробів та їх механічну міцність. Одним із методів дослідження поведінки матеріалів при нагріванні, що характеризує термостійкість, є термогравіметричний аналіз (ТГА) [5]. Термостійкість визначається тією температурною межею, при якій розпочинається термічна або термоокиснювальна деструкція матеріалу, що супроводжується виділенням летких продуктів. Внаслідок цього має місце втрата маси досліджуваного зразка, що і лежить в основі термогравіметричного аналізу. Температура, при якій спостерігається зменшення маси матеріалу, характеризує його термостійкість.

Результати термогравіметричного аналізу (рис. 2.44) свідчили про те, що термостійкість вуглепластика на основі фенілону С-2 була на 9–13 градусів вища за термостійкість вихідного полімеру. Зокрема, 10 і 20% втрата маси вуглепластика здійснювалась відповідно при температурах 425 і 489°C, в той час як для вихідного полімеру цей процес проявлявся відповідно за температур 412 і 480°C.

Згідно з [6], аналіз летких продуктів, що виділяються із фенілону в умовах термічної обробки, показав, що їх головною складовою є вода, яка сорбується зразками чи залишається в них після переробки, оскільки вона є одним із продуктів деструкції полімера. Іншими газоподібними продуктами (їх вміст не перевершує 5% від загальної кількості летких) є карбон (II) та карбон (IV) оксиди.

На кривих диференційного термогравіметричного аналізу (крива 3) в інтервалі температур, коли відбувається максимальна втрата маси зразка полімера і вуглепластика (до 150°C) спостерігався екзотермічний пік (відмічено стрілкою). Згідно з даними термічних досліджень встановлено, що для вуглепластика висота екзотермічного піку суттєво зростала і температура, при якій він проявляється складала 100°C, в той час, як для фенілону С-2 вона становила 120°C.

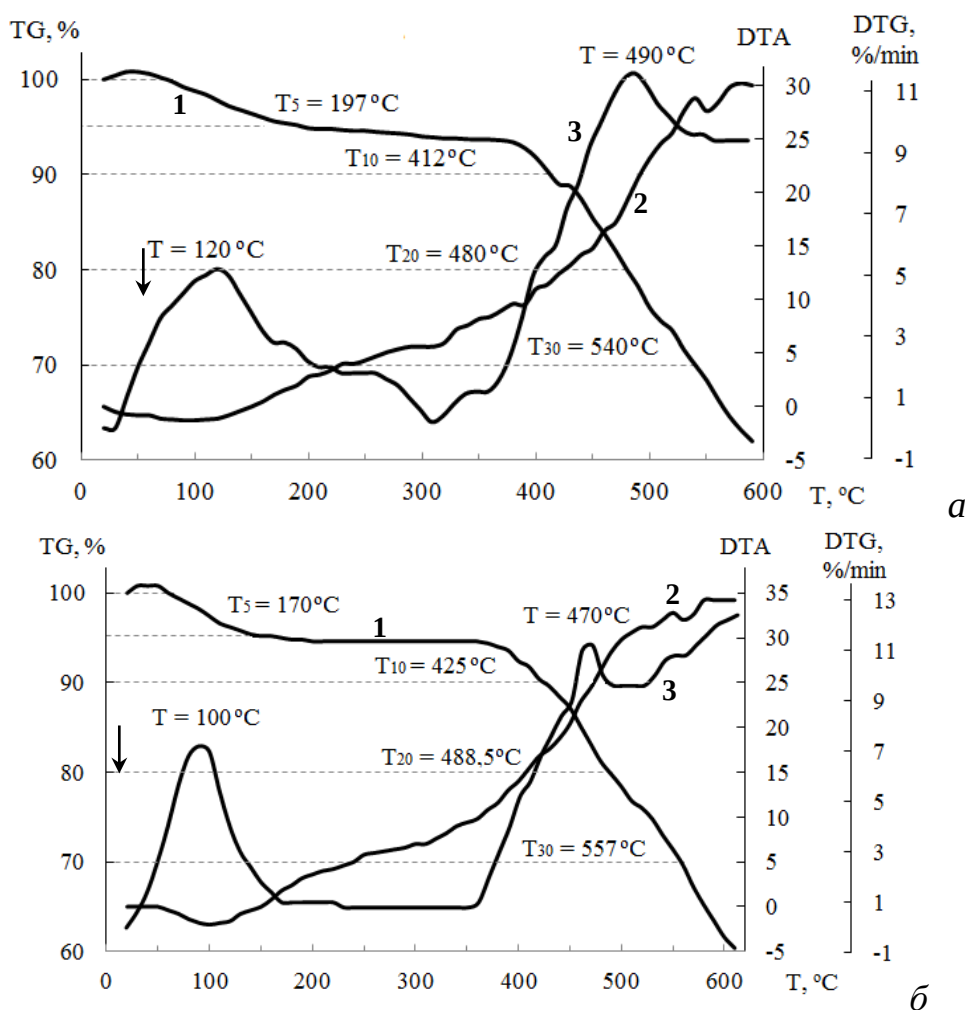


Рис. 2.44 – Криві термогравіметричного (1), диференційного термічного (2) та диференційного термогравіметричного (3) аналізів фенілону С-2 (а) і вуглепластика на його основі (б)

Це свідчить про те, що інтенсивність протікання окисних процесів в структурі вуглепластика вища порівняно з вихідним полімером і ці процеси починали розвиватися для зразків вуглепластика раніше, ніж для ароматичного поліаміду.

З метою вибору оптимальної кінетичної моделі для опису термічної деградації матеріалів за експериментальними даними, отриманими за допомогою ТГ-аналізу була розглянута можливість застосування математичних моделей різних гетерогенних процесів [7]. Як відомо, труднощі, що виникають під час оцінки кінетичних параметрів процесів термічного розкладу твердих речовин у заданому температурному інтервалі, пов'язані з великим числом суперечливих даних, на підставі яких отримані кінетичні рівняння, що характеризують різні твердофазні перетворення. Разом з тим, оцінюючи літературні джерела [7, 8] можна стверджувати про наявність сформованого стереотипу опису твердофаз-

них процесів з вибором в якості критерію оцінки хіміко-технологічного процесу ступеня перетворення α , що визначається за формулою [8]:

$$\alpha = (G_0 - G) / (G_0 - G_1),$$

де G_0 , G , G_1 – початкова, у поточний момент часу і кінцева маси зразка.

Залежність ступеня перетворення від часу можна виразити у формі диференціального рівняння:

$$d\alpha / d\tau = k f(\alpha), \quad (2.41)$$

де τ – час; k – константа швидкості реакції; $f(\alpha)$ – алгебраїчна функція, що описує механізм процесу.

Залежність k від температури описується загальновідомим рівнянням Арреніуса [8]:

$$k = Z e^{-E_{акт.}/RT}, \quad (2.42)$$

де: R – універсальна газова стала, кДж/кг · К; e – основа натурального логарифма; Z – передекспоненціальний множник; $E_{акт.}$ – удавана енергія активації, кДж/моль.

З урахуванням залежності (2.42) рівняння (2.41) представили у вигляді:

$$d\alpha / d\tau = Z e^{-E_{акт.}/RT} f(\alpha). \quad (2.43)$$

Для кінетичного аналізу неізотермічної кривої, одержаної при лінійно-му нагріванні, існують два математичних методи: інтегральний і диференціальний. У даній роботі ми застосовували метод Коатса-Редферна [8] з використанням інтегральних кінетичних рівнянь, що допускає розгляд неізотермічної реакції в нескінченно малому інтервалі часу як ізотермічної. Після інтегрування і логарифмування залежність (2.43) набуває вигляду:

$$\lg \frac{k'(\alpha)}{T^2} = \lg \frac{ZR}{dT/d\tau \times E} \left(1 - \frac{2RT}{E} \right) - \left(\frac{E}{2,3RT} \right),$$

$$\text{де: } k'(\alpha) = \int_0^n \frac{d\varepsilon}{df(\alpha)}; \quad k'(\alpha) = \frac{(1-\alpha)^{1-n} - 1}{n-1} \text{ при } n \neq 1; \quad k'(\alpha) = -\ln(1-\alpha); \text{ при}$$

$n = 1$, де n – порядок реакції.

Якщо припустити, що залежність $[\lg k'(\alpha)] - [1/T]$ лінійна, то в цьому випадку її можна використовувати для визначення механізму гетерогенної реакції. Ця залежність, розрахована безпосередньо за експериментальними величинами α і T буде лінійною тільки для такої функції $k'(\alpha)$, що відповідає найбільш імовірному процесу, що контролює дійсну швидкість реакції.

Визначення можливого механізму і розрахунок кінетичних параметрів процесу термодеструкції досліджуваних речовин здійснювали з використанням інтегральних кінетичних рівнянь різних механізмів гетерогенних процесів (табл. 2.27).

Таблиця 2.27 – Кінетичні рівняння різних механізмів гетерогенних процесів [8]

Кінетичне рівняння	Процес, що визначає швидкість реакції	Математична модель
$k\tau = \alpha$	Зародкоутворення за степеневим законом $n = 1$	(4)
$k\tau = 2\alpha^{1/2}$	Зародкоутворення за степеневим законом $n = 2$	(5)
$k\tau = 2[1 - (1 - \alpha)^{1/2}]$	Реакція на границі розділу фаз: – циліндрична симетрія	(6)
$k\tau = 3[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]$	– сферична симетрія	(7)
$k\tau = -\ln(1 - \alpha)$	Випадкове зародкоутворення, одне ядро на кожен частку	(8)
$k\tau = 2[-\ln(1 - \alpha)]^{1/2}$	Випадкове зародкоутворення, рівняння Авраамі-Єрофєєва, $n = 2$	(9)
$k\tau = 3[-\ln(1 - \alpha)]^{1/3}$	Випадкове зародкоутворення, рівняння Авраамі-Єрофєєва, $n = 3$	(10)
$k\tau = 4[-\ln(1 - \alpha)]^{1/4}$	Випадкове зародкоутворення, рівняння Авраамі-Єрофєєва, $n = 4$	(11)
$k\tau = 1/2 \alpha^2$	Одномірна дифузія	(12)
$k\tau = (1 - \alpha)\ln(1 - \alpha) + \alpha$	Двовимірна дифузія, циліндрична симетрія	(13)
$k\tau = 3/2[1 - (1 - \alpha^{1/3})]^2$	Тривимірна дифузія, сферична симетрія	(14)
$k\tau = \frac{3}{2}[(1 - \frac{2}{3}\alpha) - (1 - \alpha)^{2/3}]$	Двовимірна дифузія, рівняння Гістлінга-Броунштейна	(15)

Критеріями вибору математичної моделі були коефіцієнт кореляції прямої r у координатах рівняння Арреніуса і мінімум функції S :

$$S = f(\alpha(\tau), T(\tau), \Delta T(\tau), E_{акт.}, Z),$$

$$S = \left(\sum_{i=1}^n \sqrt{\frac{(\alpha_e - \alpha_p)^2}{m}} \right)^{1/2},$$

де: α_e, α_p – експериментальні і розрахункові значення ступеня перетворення; m – кількість експериментальних даних; T – температура; $E_{акт.}$ – енергія активації; Z – передекспоненціальний множник.

Результати розрахунку вихідних параметрів термодеструкції досліджуваних речовин: коефіцієнта кореляції r , мінімуму функції (S), енергії активації ($E_{акт.}$), передекспоненціального множника (Z), розраховані за програмою [8], розробленою для IBM, наведені у таблиці 2.28.

Таблиця 2.28 – Результати розрахунків кінетичних параметрів термодеструкції фенілону С-2 та вуглепластиків на його основі

Математична модель процесу	r	S	$E_{акт.}$, кДж/моль	$\lg Z$
1	2	3	4	5
Фенілон С-2				
(4)	0,984	$0,30 \cdot 10^{-1}$	64,83	-0,016
(5)	0,967	$0,18 \cdot 10^{-3}$	22,51	-1,929
(6)	0,988	$0,21 \cdot 10^{+1}$	94,82	1,728
(7)	0,989	$0,11 \cdot 10^{+2}$	106,63	2,411
(8)	0,988	$0,46 \cdot 10^{+3}$	133,04	3,935
(9)	0,984	$0,30 \cdot 10^{-1}$	56,61	0,046
(10)	0,976	$0,12 \cdot 10^{-2}$	31,47	-1,174
(11)	0,962	$0,24 \cdot 10^{-3}$	18,41	-1,748
(12)	0,988	$0,82 \cdot 10^{+3}$	149,44	4,110
(13)	0,990	$0,11 \cdot 10^{+6}$	184,95	6,183
(14)	0,991	$0,26 \cdot 10^{+8}$	233,05	8,488
(15)	0,990	$0,31 \cdot 10^{+6}$	200,72	6,618

Продовження таблиці 2.28

1	2	3	4	5
Фенілон С-2 + 15 мас. % углену				
(4)	0,993	$0,26 \cdot 10^{-1}$	66,73	0,094
(5)	0,986	$0,14 \cdot 10^{-3}$	23,58	-1,871
(6)	0,992	$0,43 \cdot 10^{+1}$	101,26	2,031
(7)	0,990	$0,35 \cdot 10^{+2}$	115,17	2,892
(8)	0,985	$0,36 \cdot 10^{+4}$	146,90	4,713
(9)	0,979	$0,95 \cdot 10^{-1}$	63,68	0,439
(10)	0,972	$0,29 \cdot 10^{-2}$	35,94	-0,909
(11)	0,958	$0,49 \cdot 10^{-3}$	22,07	-1,546
(12)	0,994	$0,87 \cdot 10^{+3}$	152,99	4,321
(13)	0,994	$0,24 \cdot 10^{+6}$	193,13	6,653
(14)	0,991	$0,24 \cdot 10^{+9}$	249,88	9,442
(15)	0,994	$0,11 \cdot 10^{+7}$	211,61	7,240

Як видно з таблиці 2.28 для всіх механізмів гетерогенних процесів отримані високі значення коефіцієнта кореляції, тому як основний критерій вибору оптимальної математичної моделі процесу деструкції використали мінімальне значення S , які отримані за кінетичними рівняннями 5 та 11 як для вихідного полімеру так і вуглепластика на його основі. Причому вуглепластик піддавався деструкції дещо повільніше, так як мав трохи вищі значення енергії активації, ніж чистий фенілон С-2. Таким чином, виходячи з розрахункових даних встановлено, що найкраще процес термодеструкції даних матеріалів описує рівняння Авраамі-Єрофєєва, $n = 4$ (12). Адекватно відображає процес і рівняння зародкоутворення за степеневим законом $n = 2$ (5). В той час як процес тривимірної деструкції (14) є найбільш повільним, тому що він вимагає найбільшої енергії активації.

Армування фенілону С-2 призводить до підвищення його міцнісних характеристик. Зокрема, межа міцності та межа текучості при стисненні для розробленого вуглепластика зростали відповідно на 110 МПа та 51 МПа, а модуль пружності збільшувався на 1515 МПа (табл. 2.29).

Дослідження характеру руйнування матеріалів при стисненні свідчило про те, що зразки фенілону С-2 руйнувались пластично: вони мали бочкоподібну форму і не руйнувались до моменту деформування.

Таблиця 2.29 – Міцнісні характеристики фенілону С-2 і вуглепластику на його основі

Матеріал	Межа міцності при стисненні, МПа	Межа текучості при стисненні, МПа	Модуль пружності при стисненні, МПа
Фенілон С-2	291,1	207,6	3144,6
Вуглепластик	401,1	258,6	4659,4

Вуглепластик руйнувався крихко: на його зразках з'являлись похилі тріщини, спрямовані паралельно площадкам, в яких діють найбільші дотичні напруги. Характер кривих «межа текучості при стисненні – деформація» полімерного в'язучого і вуглепластика відрізнялись. Зокрема, дослідження механічних властивостей розробленого композиційного матеріалу показало наступне. Характер зміни кривих «межа текучості при стисненні – деформація» фенілону С-2 і композиту на його основі (рис. 2.45) був характерним для полімерних матеріалів і належав до кривих V-типу [9]. На них є прямолінійна ділянка до напруги, що відповідала межі пропорційності; ділянка, де спостерігалось деяке відхилення від закону Гука, пов'язане із проявом сегментальної рухливості макромолекул, межа текучості, після якої розвивалась пластична деформація; стадія деформаційного зміцнення і руйнування. Згідно [9], якщо форма кривої належить до кривих V типу, тоді це свідчить про конкретний розвиток двох процесів. Спочатку пластичне течіння відбувається з руйнуванням вихідної структури полімерного матеріалу, результатом чого є спадання напруги. Якщо після цього руйнування не відбувається, то нагромадження деформації супроводжується руйнуванням попередньої структури полімерної структури в'язучого і перебудовою її в нову, яка характеризується більшою міцністю (рис. 2.45). У міру того як все більша кількість ланок полімеру набуває нової структури, збільшується опір матеріалу деформації, настає стадія деформаційного зміцнення, крива напруги знову починає підніматися. Чим крутіше піднімається крива, тим більш інтенсивно йде переорієнтація полімерних макромолекул.

Характеру руйнування досліджених зразків був він різний: для феніло-ну С-2 руйнування здійснювалось рахунок втрати стійкості, а для вуглепла-стика – з утворенням тріщини і наступним відколом фрагментів [10].

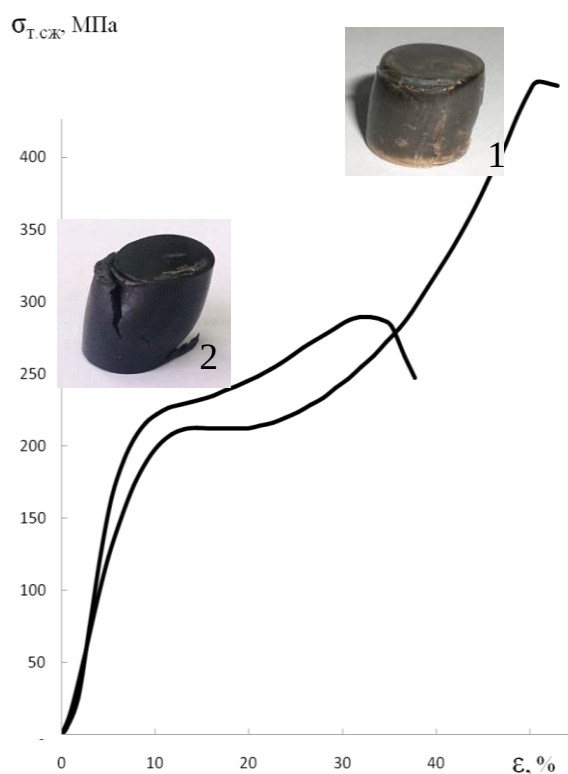


Рис. 2.45 – Криві залежності межі текучості при стисненні від відносного по-довження фенілону С-2 (крива 1) та вуглепластика на його основі (крива 2)

Результати вивчення процесів тертя та зносу свідчили про те, що вугле-пластик мав покращений комплекс трибологічних властивостей порівняно із вихідним полімером. Зокрема, встановлено, що у всьому дослідженому діа-пазоні навантажень розроблений композит мав більш низький коефіцієнт те-ртя порівняно з ароматичним поліамідом. Звертало на себе увагу той факт, що максимальне падіння коефіцієнта тертя (на 62–65%) спостерігалось за мі-німальної швидкості ковзання, а при $v = 1,5$ м/с коефіцієнт тертя вуглепла-стику був на 34–46% нижчий, ніж у фенілону С-2 (рис. 2.46). В усьому дослі-дженому діапазоні навантажень для вуглепластика коефіцієнт тертя при $v = 1$ м/с був нижчим, ніж у фенілону С-2, в середньому 2,2–2,7 разів і мав мінімальне значення при $P = 0,65$ МПа. Зокрема, якщо для ароматичного по-ліаміду в умовах даного навантаження коефіцієнт тертя дорівнював 0,43, то для вуглепластика він становив 0,15.

При більш жорстких умовах експлуатації ($\nu = 1,5$ м/с і $P = 0,8$ МПа) ароматичний поліамід фенілон С-2 втратив свою працездатність і визначити його коефіцієнт тертя не вдалось. Аналогічне явище спостерігалось для зразків вихідного полімеру при дослідженнях в умовах максимальної швидкості у всьому діапазоні навантажень, в той час як зразок вуглепластика стабільно працював у вказаних режимах експлуатації і мав коефіцієнт тертя 0,23–0,08, який зменшувався при підвищенні швидкості ковзання досягаючи низьких значень в діапазоні навантажень $P = 0,65$ –0,8 МПа.

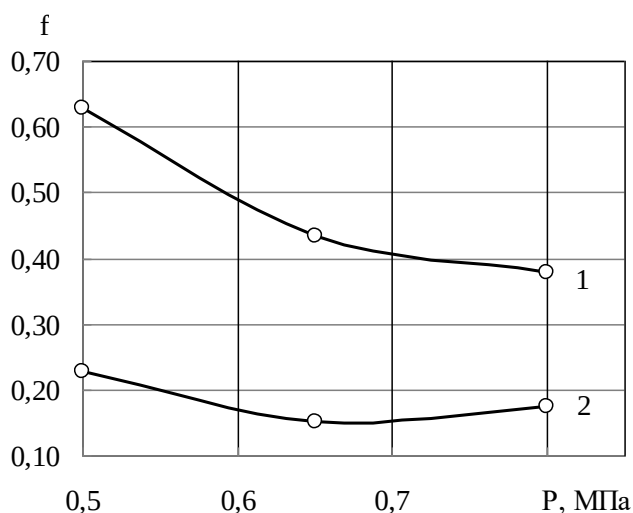


Рис. 2.46 – Вплив питомого навантаження на коефіцієнт тертя фенілону С-2 (1) і вуглепластика на його основі (2)

Інтенсивність лінійного зношування розробленого вуглепластика змінювалась від 0,038 до $0,031 \times 10^{-7}$, в той час як для зразків фенілону С-2 зростала від 2 до $10 \cdot 10^{-7}$ при $\nu = 1,0$ м/с, а при збільшенні швидкості ковзання матеріал взагалі почав катастрофічно зношуватись (табл. 2.30).

Таблиця 2.30 – Вплив питомого навантаження на інтенсивність лінійного зношування ($I_h \times 10^{-7}$) фенілону С-2 і вуглепластика на його основі

Матеріал	Питоме навантаження, МПа		
	0,50	0,65	0,80
Швидкість ковзання – 1 м/с			
Фенілон С-2	1,95	6,5	9,9
Вуглепластик	0,0307	0,0311	0,0381
Швидкість ковзання – 1,5 м/с			
Фенілон С-2	9,3	–	–
Вуглепластик	3,37	3,15	

В умовах швидкості ковзання $v = 1,5$ м/с поліамідний зразок залишався працездатним лише при $P = 0,5$ МПа; при цьому його коефіцієнт тертя склав 0,38, а інтенсивність лінійного зношування (I_h) – $9,3 \cdot 10^{-7}$. При навантаженнях понад 0,5 МПа поверхня полімерного зразка розм'якшувалась і намазувалась на поверхню контртіла, що призводило до катастрофічного зносу виробу. Це можна пояснити тим, що в умовах інтенсивних швидкостей ковзання і навантажень на поверхні сталюого диску розвивалась достатньо висока температура, яка призвела до розм'якшення поверхневих шарів полімеру, в результаті чого адгезія між поверхнями, що труться, зросла і знос поліамідного зразку був максимальним. Зносостійкість вуглепластику при $v = 1,5$ м/с була майже у 3 рази вища і зразок стабільно працював до навантаження $P = 0,65$ МПа.

В цілому слід зазначити, що для усіх досліджуваних матеріалів зносостійкість знижувалась в умовах збільшення питомого навантаження, причому, більш інтенсивно ця тенденція проявлялась для вихідного полімеру. Наприклад, якщо при збільшенні навантаження від 0,5 до 0,8 МПа інтенсивність лінійного зношування вуглепластика збільшилась в 1,2 рази, то для фенілону С-2 вона зросла більш, ніж у 5 разів (табл. 2.30).

В результаті проведених триботехнічних досліджень встановлено, що вироби із вуглепластика мали критерій працездатності PV (добуток швидкості ковзання на питоме навантаження) до $1,6$ МПа $\cdot$ м/с, у той час як для ароматичного поліаміду він не перевищував $1,0$ МПа $\cdot$ м/с

В цілому, результати досліджень показали, що армування ароматичного полдіаміду фенілон С-2 вуглецевим волокном дозволило суттєво покращити експлуатаційні характеристики вихідного полімеру і розширити галузі його застосування. Розроблений вуглепластик має покращені термічні, фізико-механічні та трибологічні властивості (низький коефіцієнт тертя та високу зносостійкість), що дозволяє його рекомендувати як матеріал конструкційного і антифрикційного призначення для вузлів тертя машин і механізмів.

ЛІТЕРАТУРА

1. Соколов Л.Б. Термостойкие и высокопрочные полимерные материалы. – М.: Знание, 1984. – 64 с.
2. Технічні умови ТУ 6-06-548-76. Волокно «Углен-9».
3. Вивчення властивостей вуглепластика на основі фенілона С-2 / О.П. Чигвінцева, І.В. Рула, А.В. Токар, С.В. Кравченко, Г.О. Петрушина// Міжвузівський збірник «Наукові нотатки». – Луцьк. – Випуск 64, 2018 – С. 236–242.
4. Мартынов М.А., Вылегжанина К.А. Рентгенография полимеров.– Ленинград: «Химия», 1972. – 96 с.
5. Шестак Я. Теория термического анализа: Пер. с нгл. – М.: Мир, 1987. – 456 с.
6. Коршак В.В. Термостойкие полимеры, М.: Наука, 1969. – 381 с.
7. Коршак В.В. Химическое строение и температурные характеристики полимеров. Изд-во «Наука», 1970. – С. 390.
8. Zuru A.A., Whitehead R., Criffiths D.L. A new technique for determination of the possible reaction mechanism from non-isothermal thermogravimetric data // Thermochim. Acta, 164, 1990. – P. 285–305.
9. Херцберг Р.В. Деформация и механика разрушения конструкционных материалов. Пер. с англ. / Под ред Бернштейна М.Л., Ефименко С.П. – М.: Металлургия, 1989. – 576 с.
10. Чигвінцева О.П., Рула І.В. Вуглепластик на основі ароматичного поліаміду // Збірник тез доповідей II Всеукраїнської наукової конференції «Теоретичні та експериментальні аспекти сучасної хімії та матеріалів» ТАСХ-2018, 10.04.2018. – С. 14–15.

2.2.2 Органопластики на основі ароматичних фенілонів С-І і С-ІІ

2.2.2.1 Порівняльний аналіз термічних і трибологічних властивостей ароматичних поліамідів фенілон С-І і фенілон С-ІІ

Ароматичні поліаміди фенілони належать до полярних сполук з сильною міжмолекулярною взаємодією, яка реалізується за рахунок виникнення водневих зв'язків. Ці особливості макромолекул і обумовлюють особливості експлуатаційних властивостей полімерів. Фенілони – негорючі та хімічно стійкі полімери, що зберігають свою працездатність в інтервалі температур від 153 до 553К і мають високу жорсткість, твердість і здатність до пластичних деформацій. До основних переваг ароматичних поліамідів слід віднести те, що ці термопласти поєднують у собі високі тепло- і термостійкості з жорсткістю, міцністю і високими антифрикційними властивостями, що суттєво розширює їх застосування в різних галузях промисловості. Використання фенілонів дозволяє вирішити проблему отримання високоміцних, тепло- і термостійких матеріалів.

Відомо [1, 2], що ароматичні поліаміди при терті в умовах невисоких навантажень зношуються приблизно у чотири рази менше у порівнянні з аліфатичними. Характер процесів тертя і зношування фенілону істотно залежить від режимів експлуатації та температури, що розвиваються у вузлі тертя [1], тому вивчення термічних і трибологічних властивостей зазначеного в'язучого має науковий і практичний інтерес.

Диференційний термічний аналіз належить найбільш чутливих методів, що дозволяють визначати різноманітні зміни, що відбуваються при нагріванні досліджуваних матеріалів і супроводжуються виділенням чи поглинанням тепла [2].

Термостійкість ароматичних поліамідів в значній мірі визначається їх будовою. Внаслідок різної доступності полімерного матеріалу до впливу кисню і через відмінності умов видалення з нього реакційної і сорбованої вологи може змінюватися характер протікання процесів термічної і термоокиснювальної деструкції фенілонів [1].

У нашому випадку результати термічного аналізу (рис. 2.47, табл. 2.31) свідчить про те, що фенілон С-1 є більш термостійким полімером у порівнянні з фенілоном С-П.

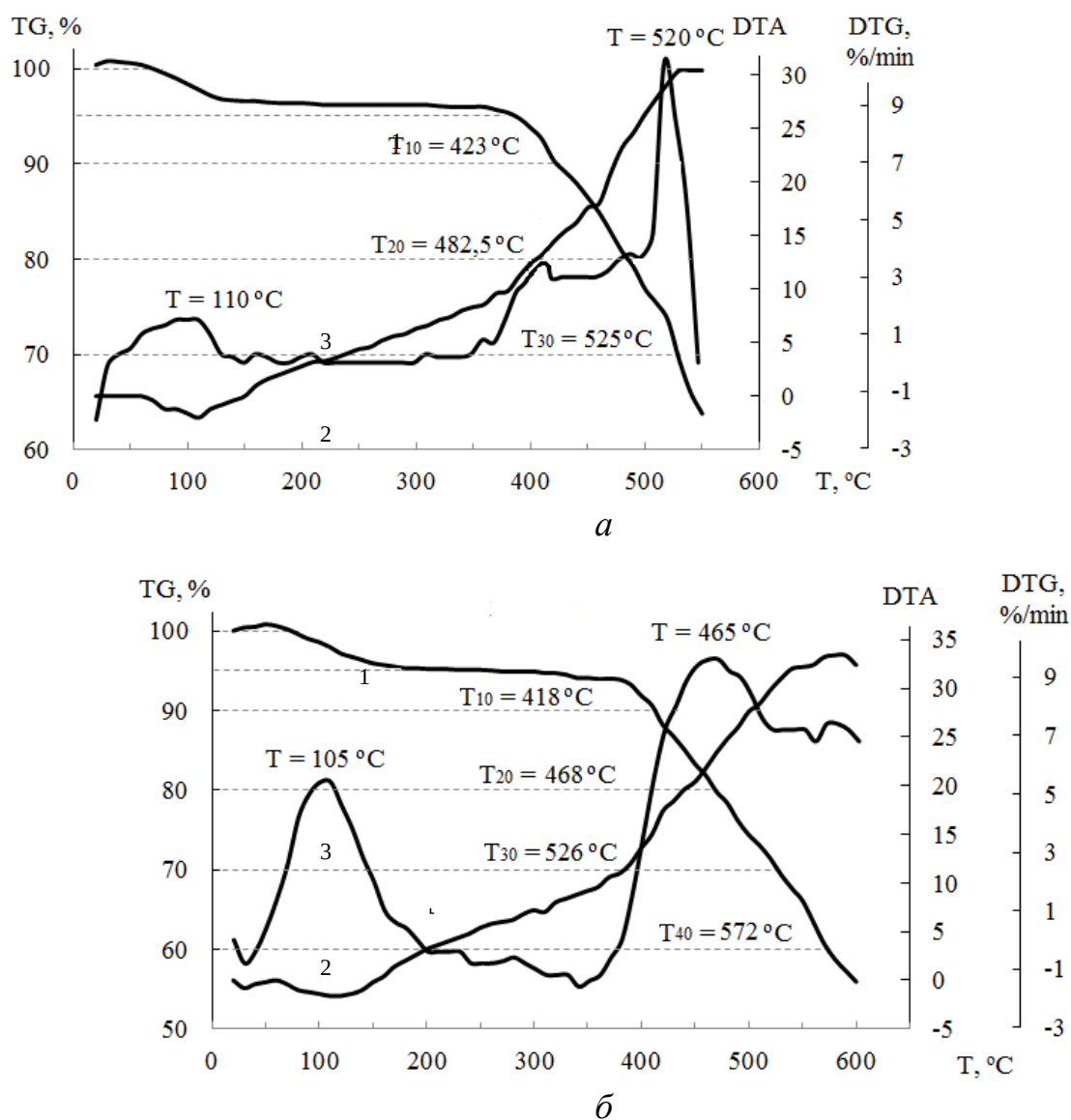


Рис. 2.47 – Криві термогравіметричного (1), диференційного термічного (2) і диференційного термогравіметричного (3) аналізів фенілону С-1 (а) і фенілону С-П (б)

Таблиця 2.31 – Термостійкість ароматичних поліамідів

Матеріали	T ₁₀	T ₂₀
Фенілон С-1	423	483
Фенілон П	418	468

* T₁₀ и T₂₀ – температури 10 и 20% втрати маси зразків, °C

Аналіз кривих залежності втрата маси – температура для досліджуваних матеріалів показав, що на початковому етапі досліджень в температурному діапазоні 373–383 К, спостерігалось поступове зменшення маси зразків фенілонів на 2–5%, пов’язане з втратою вологи. Потім до $T = 653$ К маса зразків залишалася практично незмінною; при цьому спостерігався плавний хід кривих ДТА (рис. 2.47, крива 2) без яскраво виражених змін. Інтенсивна деградація фенілонів, що супроводжується значною втратою маси, почала даватися взнаки після 648 К. На кривих ДТА в області температур 653–793 К спостерігалися піки, що характеризують процес розкладання ароматичних поліамідів (рис. 2.47, крива 3), причому для фенілону С-1 процес розкладання почав проявлятися при 793 К, а для фенілону С-П – при 738 К.

Відомо [3], що на термостійкість фенілонів суттєво впливає ізомерія положення замісників в ароматичному ядрі (табл. 2.32).

Таблиця 2.32 – Вплив ізомерії заміщення на термостійкість ароматичних поліамідів

Матеріал	Формула	Термостійкість, К
полі- (<i>м</i> -феніленізофталамід)	$\left[\text{-HN-} \langle \text{бенз. коло} \rangle \text{-NHOC-} \langle \text{бенз. коло} \rangle \text{-CO-} \right]_n$	603
полі- (<i>п</i> -феніленізофталамід)	$\left[\text{-HN-} \langle \text{бенз. коло} \rangle \text{-NHOC-} \langle \text{бенз. коло} \rangle \text{-CO-} \right]_n$	663

Як видно з даних табл. 2.32, полімер, що містить цикли, заміщені в *п*-положенні більш термостійкий у порівнянні з *м*-ізомерами, тому цілком закономірним є той факт, що фенілон С-1 – кополімер *м*- і *п*-феніленізофталамідів відрізняється більш високою термостійкістю у порівнянні з фенілоном С-П, що підтверджується даними термічного аналізу.

Визначення можливого механізму і розрахунок кінетичних параметрів процесу термодеструкції ароматичних поліамідів проводили з використанням інтегральних кінетичних рівнянь різних механізмів гетерогенних процесів.

Розрахунок проводився згідно з програмою з використанням методу Коатса-Редферна із застосуванням рівняння Арреніуса [4-5]. Вихідними параметрами для кожного механізму слугували середньоквадратичні відхилення мінімуму функції S , коефіцієнта кореляції r , енергії активації E і передекспоненціального множника Z .

Основою алгоритму розрахунку була перевірка лінійності функції $\lg k(\alpha) - 1/T$, а також визначення мінімуму функції S для математичних моделей основних механізмів гетерогенних процесів:

$$S = f\{\alpha(\tau), T(\tau), \Delta T(\tau), E_{акт.}, Z\}, \quad (2.44)$$

$$S = \sqrt{\sum_{i=1}^m \frac{(\alpha_{експ.} - \alpha_{розн.})^2}{m}} \quad (2.45)$$

де: $\alpha_э, \alpha_p$ – експериментальні і розрахункові значення ступеня перетворення; m – кількість експериментальних даних; T – температура; $E_{акт.}$ – енергія активації; Z – передекспоненціальний множник.

Критеріями вибору математичної моделі термодеструкції фенілонів були коефіцієнт кореляції прямої r в координатах рівняння Арреніуса і мінімум функції S .

Результати розрахунку вихідних параметрів термодеструкції досліджуваних речовин, розраховані за програмою [5], наведені в таблиці 2.33.

Таблиця 2.33 – Розрахункові кінетичні параметри процесу термодеструкції ароматичних поліамідів

Математична модель процесу	r	S	$E_{акт.}$, кДж/моль	$\lg Z$
Фенілон С-1				
$k\tau = 2[1 - (1 - \alpha)^{1/2}]$	0,993	0,0169	133,16	3,61
$k\tau = 3[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]$	0,995	0,0152	147,45	4,41
Фенілон II				
$k\tau = 2[1 - (1 - \alpha)^{1/2}]$	0,998	0,0113	141,32	4,15
$k\tau = 3[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]$	0,997	0,0117	158,17	5,11

* r – коефіцієнт кореляції; $E_{акт.}$ – енергія активації; Z – передекспоненціальний множник

В результаті розрахунків було встановлено, що найбільш адекватно процес термодеструкції феніленів відображають математичні моделі реакції на межі поділу фаз: рівняння сферичної симетрії (2.43) – для фенілону С-1 і циліндричної симетрії (2.47) – для фенілону С-П [6]:

$$k\tau = 2[1 - (1 - \alpha)^{1/2}] \quad (2.46)$$

$$k\tau = 3[1 - (1 - \alpha)^{1/3}] \quad (2.47)$$

Триботехнічні дослідження ароматичних поліамідів показало на загальну закономірність: найбільш працездатні зразки із фенілонів були при випробовуваннях в умовах мінімальної швидкості ковзання 0,5 м/с (рис. 2.48). Порівняння значень трибологічних властивостей фенілону С-1 і фенілону С-П, досліджених за даної швидкості ковзання, показало, що більш низькі значення коефіцієнта тертя були характерні для фенілону С-П. При швидкості ковзання $v = 0,5$ м/с зі зростанням питомої тиску для поліамідних в'язучих коефіцієнт тертя знижувався, причому більш істотно (більш ніж на 30%) для фенілону С-1, в той час як для фенілону С-П він змінювався незначно і знаходився в межах 0,15–0,17. Звертає на себе увагу той факт, що з посиленням навантажувального режиму різниця між коефіцієнтами тертя поліамідних в'язучих за мінімальної швидкості ковзання зменшувалась. Зокрема, якщо при тиску $P = 0,2$ МПа коефіцієнт тертя фенілону С-П був на 31% нижчий, ніж у фенілону С-1, то при $P = 0,8$ МПа ця різниця склала всього 5% (рис. 2.48,а, б, крива 1).

Дані проведених триботехнічних випробовувань показали, що зі збільшенням швидкості ковзання коефіцієнт тертя фенілонів в усьому дослідженому діапазоні навантажень зменшувався (рис. 2.48,а, б). Це, ймовірно, обумовлено, з одного боку, скороченням часу фрикційного зв'язку полімерний зразок – сталеве контртіло, а з іншого – збільшенням тангенціальної складової швидкості ковзання, що сприяло ефективному видаленню частинок зносу із зони тертя [7].

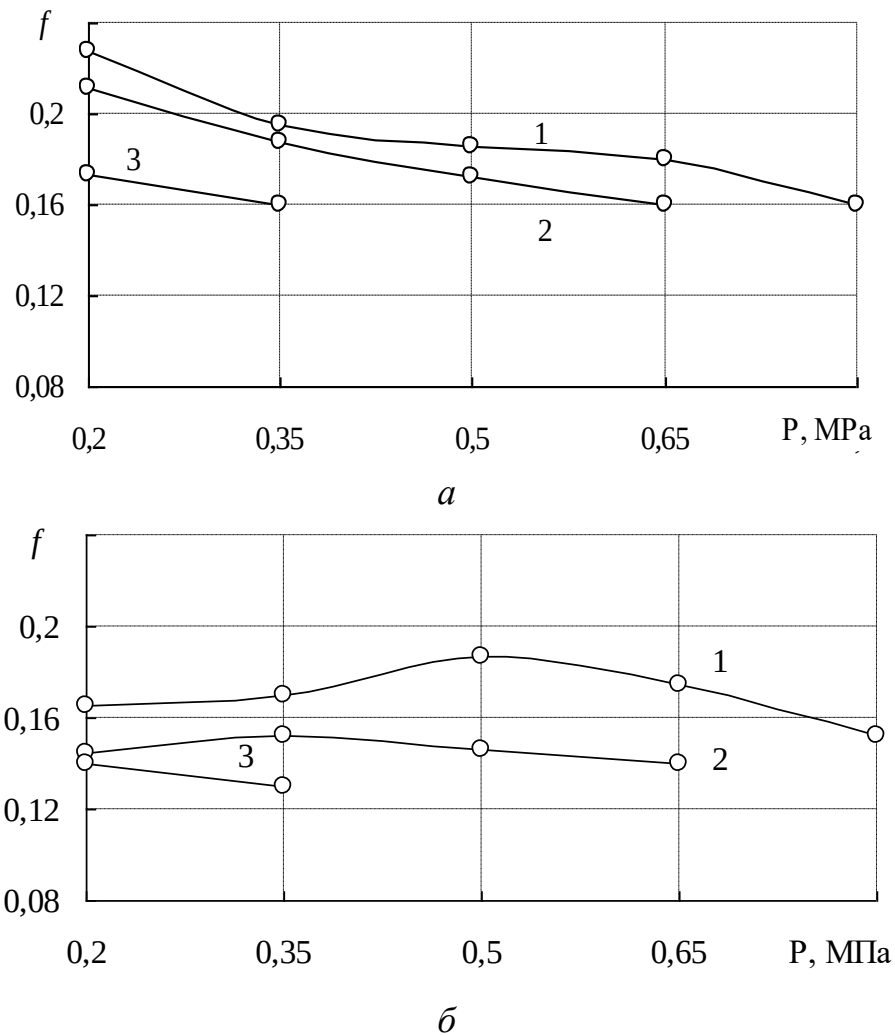


Рис. 2.48 – Вплив питомого навантаження на коефіцієнт тертя фенілону С-1 (а) і фенілону С-П (б), досліджених в умовах сухого тертя за швидкостей ковзання 0,5 (1), 1 (2) и 1,5 м/с (3)

Що стосується зносостійкості досліджених полімерів, слід звернути увагу на прояв загальної тенденції: зі збільшенням швидкості ковзання інтенсивність лінійного зносу зразків зростала, а при більш жорстких режимах випробувань ($v = 1,5$ м/с і $P = 0,8$ МПа, а також при $v = 2$ м/с і $P = 0,5–0,8$ МПа) зразки поліамідних в'язучих катастрофічно зношувалися і втрачали свою працездатність (табл. 2.34). Останнє, очевидно, можна пояснити тим, що в цих умовах в зоні тертя розвивається температура, близька до температурі розм'якшення полімерів, що призводить до захоплення полімерних матеріалів з контртілом і, як наслідок, до збільшення коефіцієнта тертя і інтенсифікації процесів зносу пластиків [7].

Таблиця 2.34 – Вплив режимів експлуатації на інтенсивність лінійного зношування ароматичних поліамідів фенілон С-1 та С-П, $I_h \times 10^{-8}$

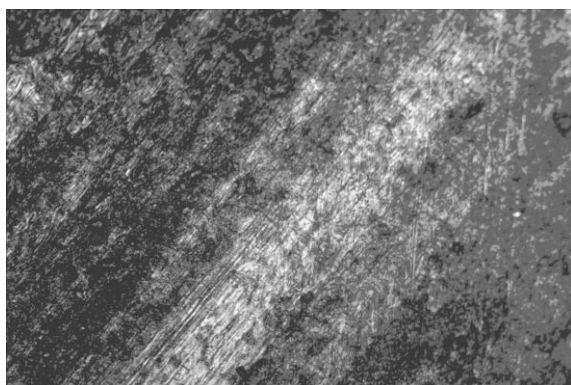
Швидкість ковзання, м/с	Питоме навантаження, МПа				
	0,2	0,35	0,5	0,65	0,8
Фенілон С-1					
1,0	1,3	1,9	4,2	5,9	13
1,5	1,5	2,7	5,6	23	–
2,0	1,8	3,0	–	–	–
Фенілон С-П					
1,0	3,5	5,4	8,8	12	25
1,5	5,7	6,2	9,1	13	–
2,0	6,0	7,4	–	–	–

У цілому, інтенсивність лінійного зносу (I_h) зразків ароматичних поліамідів суттєво залежала від питомого тиску (табл. 2.27). В умовах мінімальної швидкості ковзання при $P = 0,2\text{--}0,5$ МПа інтенсивність лінійного зносу зразків фенілону С-1 і фенілону С-П зросла відповідно в 3,2 і 2,5 разів. При більш високих значеннях питомих тисків знос матеріалів значно зростає, причому для фенілону С-П ця тенденція почала проявлятися раніше ($P = 0,65$ МПа), ніж для зразків фенілону С-1 ($P = 0,8$ МПа).

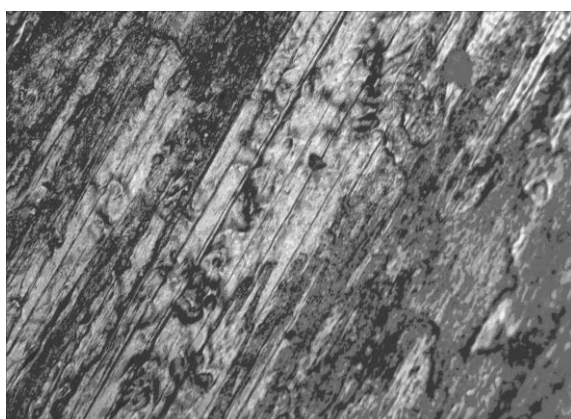
Мікроструктурні дослідження зразків (рис. 2.49) показали, що при терті ароматичних поліамідів по поверхні сталевого контртіла відбувалося безпосереднє руйнування поверхневого шару полімерів шляхом зрізу, причому, для фенілону С-П цей процес почав проявлятися в умовах більш низьких температур і більш інтенсивно (рис. 2.49,б).

Аналіз поверхні контртіла свідчив про наявність на ній щільної плівки, що утворилась із продуктів трибодеструкції поліамідів. Утворення поверхневої плівки було викликано тим, що в результаті підвищення температури в зоні контакту полімерний зразок – контртіло зросли адгезійні сили між полімером і сталевим диском. При терті зразків поліамідних в'язучих в результаті зносу спостерігалось утворення дрібнодисперсних продуктів, які накопичувалися на поверхні сталевого диска, в результаті чого тертя полімерів в процесі досліджень проводилося не по поверхні контртіла, а по продуктам зносу.

Таким чином, результати проведених термічних і трибологічних досліджень дозволили зробити висновок про те, що термостійкість і триботехнічні характеристики ароматичних поліамідів в значній мірі визначались їх хімічною будовою. Змішаний кополіамід фенілон С-1, що складається з мета- і пара-феніленізофталамідів, відрізнявся більш високою термостійкістю і починав розкладатися за температури на 55°C вище, ніж фенілон С-П. Це обумовлено впливом ізомерії положення заступників в ароматичному ядрі полімеру: фенілон С-1 містить в своєму складі ланки більш термостійкого *n*-феніленізофталаміду, тому він більш стійкий до впливу високих температур і процеси термо-окиснювальної деструкції протікали для нього в області більш високих температур, ніж для фенілону С-П. За триботехнічними характеристиками більш перспективним матеріалом виявився фенілон С-П.



a



б

Рис. 2.49 – Мікроструктура поверхні тертя зразків фенілону С-1 (*a*) і фенілону С-П (*б*). Збільшення $\times 180$

Зазначений ароматичний поліамід у всьому дослідженому інтервалі швидкостей ковзання і питомого тиску мав низький коефіцієнт тертя (0,13–0,19), що в середньому на 25–35% нижчим, ніж у фенілону С-1. В цілому, досліджені ароматичні поліаміди можуть стабільно працювати в вузлах тертя маючи критерій працездатності $PV \leq 0,7 \text{ МПа} \cdot \text{м/с}$ [7–10].

Вплив вмісту органічного волокна терлон на термічні і трибологічні властивості ароматичного поліаміду фенілон С-1

При розробці композиційних матеріалів на основі ароматичного поліаміду фенілон особлива увага приділяється поліпшенню таких властивостей, як термостійкість, вогнестійкість, електропровідність, ударна міцність, тертя та знос. Відомо [3, 11–12], що ароматичні поліаміди при експлуатації в умовах тертя за невисоких навантажень мають більш високу зносостійкість у порівнянні з аліфатичними. Характер процесів тертя та зношування фенілону визначається режимами експлуатації, у яких він працює, тому вивчення трибологічних властивостей вказаного полімеру і композиційного матеріалу на його основі має науковий і практичний інтерес.

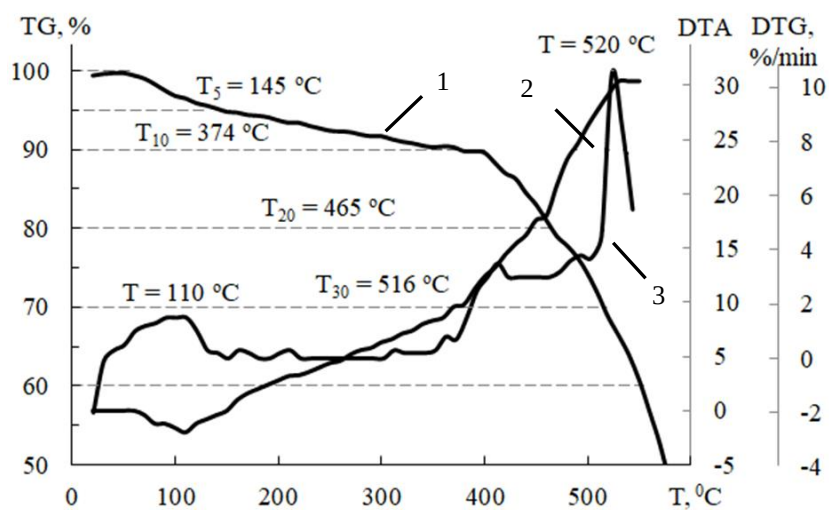
З метою створення нового полімерного композиційного матеріалу антифрикційного призначення ароматичний поліамід фенілон С-1 армували термостійким високоміцним органічним волокном терлон у кількості 15 і 25 мас. %.

Результати термогравіметричного аналізу (рис. 2.50, табл. 2.35) свідчили про те, що термостійкість органопластиків на основі фенілону С-1 була вища за термостійкість вихідного полімеру. Це пов'язано з тим, що волокно терлон має високу термостійкість (рис. 2.51), отже, його введення у поліамідну матрицю, підвищувало відповідно і термостійкість розроблених композитів.

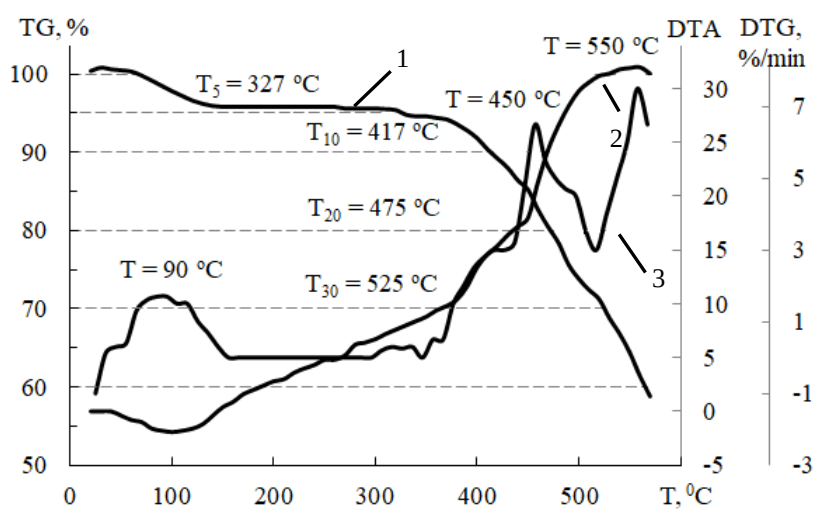
Таблиця 2.35 – Термостійкість фенілону С-1 і органопластиків на його основі

Матеріал	Температура, °С				
	T ₅	T ₁₀	T ₂₀	T ₃₀	T _{max}
С-1	145	374	465	516	520
С-1 + 15% терлону	327	417	475	525	550
С-1 + 25% терлону	392	425	487	532	570

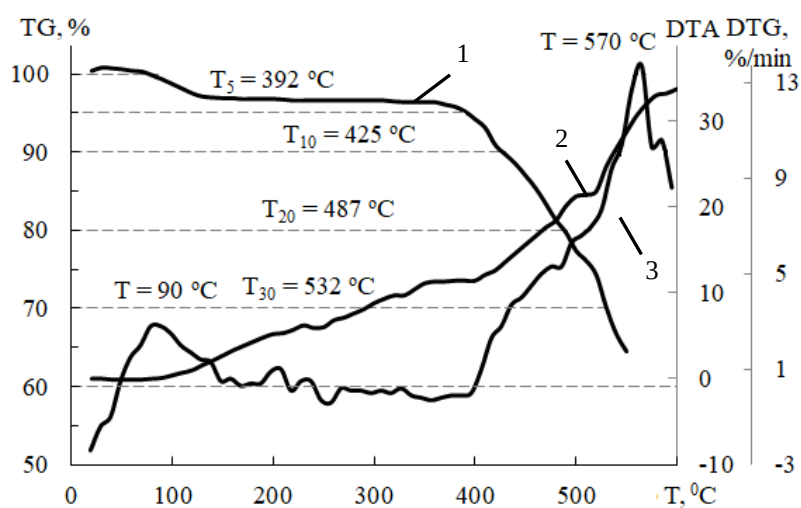
Примітка: T₅, T₁₀, T₂₀, T₃₀, T_{max} – температури 5, 10, 20, 30% та максимальної втрати маси, К



a



б



в

Рис. 2.50 – Криві термогравіметричного (1), диференційного термічного (2) і диференційного термогравіметричного (3) аналізів фенілону С-1 (*a*) і органопластиків на його основі, що містять 15 (*б*) та 25 (*в*) мас. % волокна терлон

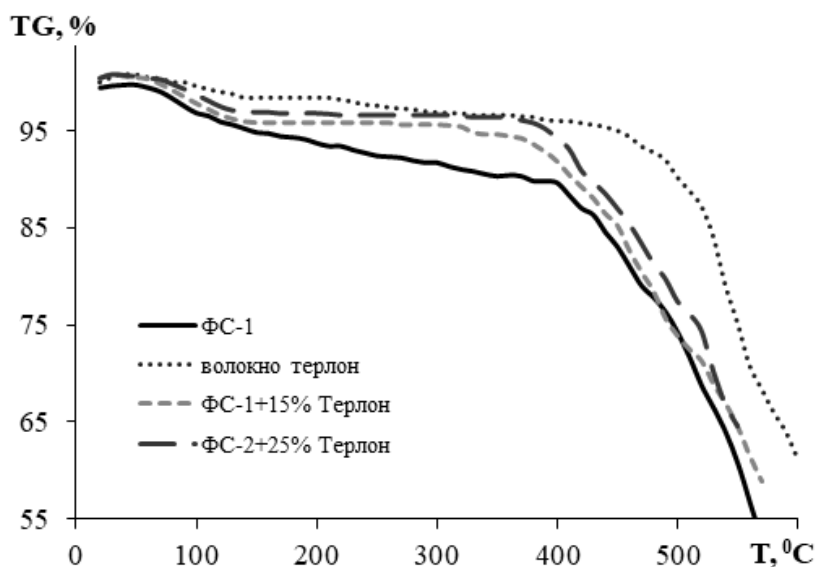


Рис. 2.51 – Криві термогравіметричного аналізу фенілону С-1 (—), волокна терлон (.....) і органопластиків, що містять 15 (---) та 25 (---) мас. % волокна терлон

Зокрема, 10 і 20% втрата маси зразків органопластиків здійснювалась за температур на 43–51 та 10–22°C вище, ніж у фенілону С-1.

На кривих ДТА в області температур 500–600°C спостерігалися піки, що характеризували процес розкладу полімерної матриці і композитів на її основі (рис. 2.50, крива 3). Звертав на себе увагу той факт, що якщо для фенілону С-1 вказаний процес почав проявлятися за температури 520°C, а для композитів, армованих 15 і 25 мас. % терлону – відповідно за температур 550 і 570°C.

Згідно з [12], аналіз летких продуктів, що виділялись із фенілону в умовах термічної обробки, показав, що їх головною складовою була вода, яка сорбується зразками чи залишається в них після переробки, оскільки вона є одним із продуктів деструкції полімеру. Іншими газоподібними продуктами (їх вміст не перевершує 5% від загальної кількості летких) є карбон (II) та карбон (IV) оксиди.

Визначення можливого механізму і розрахунок кінетичних параметрів процесу термодеструкції досліджуваних речовин здійснювали з використанням інтегральних кінетичних рівнянь (табл. 2.33) різних механізмів гетерогенних процесів. Високі значення коефіцієнта кореляції (табл. 2.36) були

отримані за всіма кінетичними рівняннями, тому як основний критерій вибору оптимальної математичної моделі процесу використовувалось мінімальне значення S . Виходячи з даних табл. 2.36, було встановлено, що найбільш адекватно процес термодеструкції волокна терлон, фенілону С-1 і органопластиків на його основі описували рівняння зародкоутворення за степеневим законом $n = 1$ та $n = 2$:

$$k\tau = \alpha;$$

$$k\tau = 2\alpha^{1/2}$$

Таблиця 2.36 – Кінетичні параметри термодеструкції органічного волокна терлон, ароматичного поліаміду фенілон С-1 і органопластиків на його основі

Математичні рівняння процесу	r	S	$E_{акт.},$ кДж/моль	$\lg Z$
1	2	3	4	5
Волокно терлон				
(4)	0,992	0,018	94,765	1,05
(5)	0,988	0,018	37,850	-1,38
(6)	0,986	0,024	119,62	2,39
(7)	0,984	0,026	128,89	2,89
(8)	0,979	0,029	148,97	3,97
(9)	0,973	0,119	64,968	0,08
(10)	0,963	0,452	36,961	-1,14
(11)	0,948	0,504	22,855	-1,71
(12)	0,994	0,018	208,56	6,22
(13)	0,991	0,049	239,08	7,86
(14)	0,986	0,289	276,83	9,42
(15)	0,989	0,183	251,58	8,06
Фенілон С-1				
(4)	0,989	0,016	54,599	-0,66
(5)	0,973	0,016	17,628	-2,24
(6)	0,976	0,026	85,495	1,10
(7)	0,970	0,029	98,211	1,83
(8)	0,957	0,037	127,71	3,49

Продовження таблиці 2.36

1	2	3	4	5
(9)	0,942	0,236	54,191	-0,16
(10)	0,917	0,325	26,676	-1,31
(11)	0,873	0,358	17,419	-1,84
(12)	0,992	0,016	128,55	2,81
(13)	0,987	0,056	163,39	4,83
(14)	0,975	0,335	515,76	7,30
(15)	0,983	0,221	180,69	5,31
С-1 + 15 мас. % терлону				
(4)	0,997	0,014	77,271	0,53
(5)	0,995	0,014	28,922	-1,65
(6)	0,990	0,022	105,402	2,15
(7)	0,986	0,028	116,417	2,78
(8)	0,977	0,030	141,00	4,17
(9)	0,969	0,284	60,795	0,17
(10)	0,956	0,397	37,055	-1,08
(11)	0,935	0,441	20,680	-1,68
(12)	0,998	0,014	173,98	5,20
(13)	0,995	0,053	207,44	7,12
(14)	0,988	0,312	252,23	9,20
(15)	0,993	0,200	222,09	7,48
С-1 + 25 мас. % терлону				
(4)	0,996	0,016	102,28	1,83
(5)	0,997	0,015	41,461	-0,99
(6)	0,989	0,027	113,64	3,56
(7)	0,984	0,027	145,51	4,23
(8)	0,991	0,027	171,72	5,69
(9)	0,994	0,291	76,174	0,94
(10)	0,992	0,415	44,436	-0,57
(11)	0,989	0,464	28,418	-1,29
(12)	0,995	0,017	225,05	7,78
(13)	0,995	0,058	262,09	9,87
(14)	0,997	0,304	310,35	12,10
(15)	0,996	0,191	277,94	10,28

Результати трибологічних досліджень (рис. 2.52) свідчили про те, що коефіцієнт тертя (f) органопластиків суттєво залежав від вмісту волокнисто-го наповнювача: мінімальні значення цього показника в усьому досліджено-му діапазоні навантажень мав композит, що містив 25 мас. % терлону.

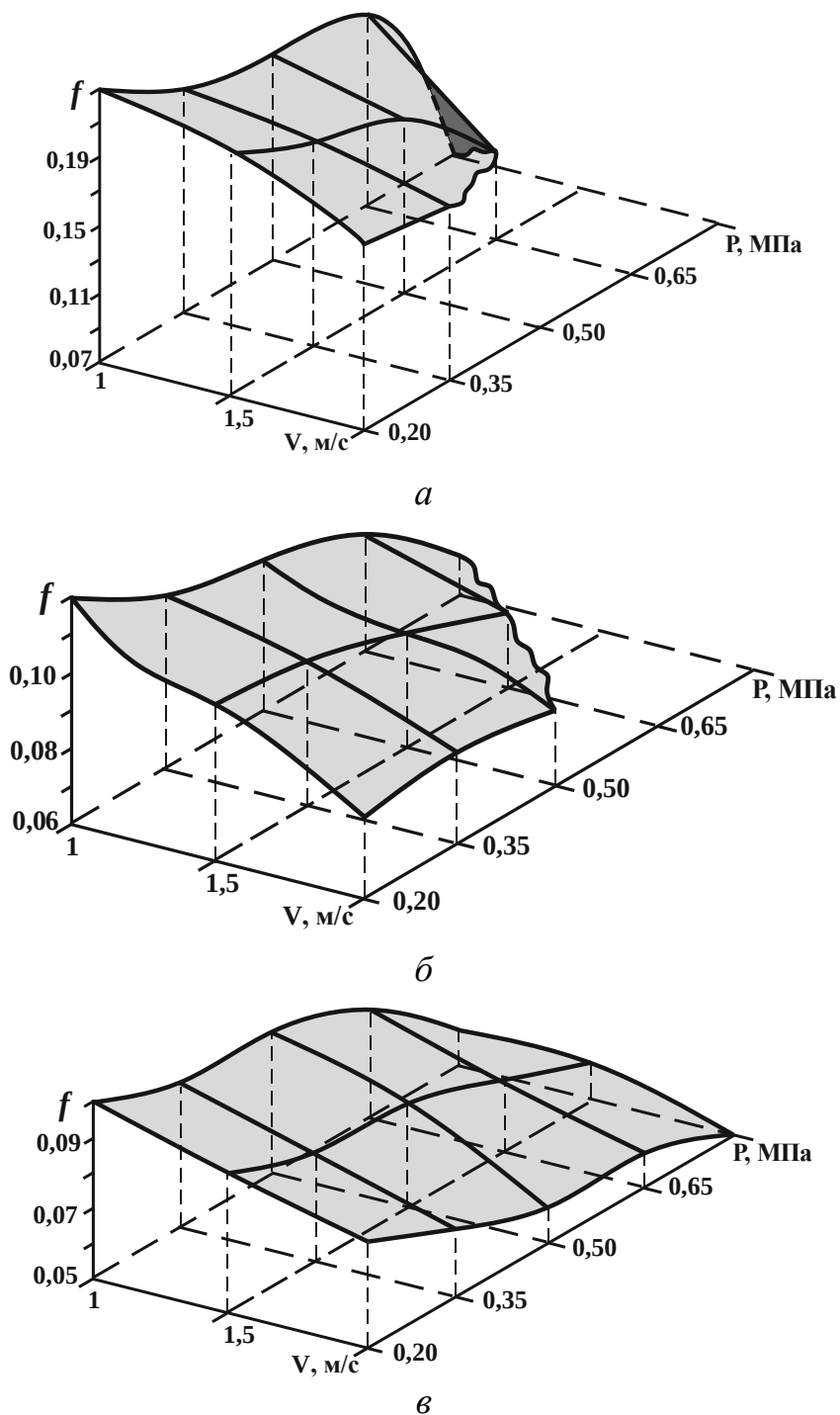


Рис. 2.52– Вплив режимів експлуатації на коефіцієнт тертя фенілону С-1 (а) та органопластиків на його основі, армованих 15 (б) і 25 (в) мас. % терлону

Коефіцієнт тертя органопластика, армованого 25 мас. % терлону, при експлуатації в умовах швидкості ковзання $v = 1$ м/с в діапазоні питомих навантажень $P = 0,2\text{--}0,8$ МПа порівняно з вихідним полімером знизився в середньому відповідно на 27–63%. При швидкостях ковзання 1,5 і 2 м/с вказаний композит залишався працездатним до максимальних навантажень і мав коефіцієнт тертя в середньому у 2,5 рази нижчий, ніж у фенілону С-1. Зразок вихідного полімеру в умовах тертя при $v = 1,5$ і 2 м/с залишався дієздатним до питомих навантажень 0,65 і 0,35 МПа відповідно, в той час як композит, що містив 25 мас. % терлону, при вказаних режимах експлуатації показав гарну працездатність і мав низький коефіцієнт тертя (0,08–0,09). Зразок органопластика, що містив 15 мас. % терлону, стабільно працював при $v = 1,5$ і 2 м/с до питомих навантажень 0,65 і 0,5 МПа відповідно маючи коефіцієнт тертя 0,12–0,08.

Дані проведених досліджень свідчили про те, що зі зростанням швидкості ковзання коефіцієнт тертя вихідного полімеру і композитів на його основі зменшувався в середньому на 30–40%. В умовах максимальної швидкості ковзання стабільно низькі значення коефіцієнта тертя в усьому дослідженому діапазоні питомих навантажень були характерні для органопластика, армованого 25 мас. % терлону (рис. 2.53). З одного боку, це можна пояснити скороченням часу фрикційного зв'язку полімерний зразок – контртіло, а з іншого – зростанням тангенційної складової швидкості ковзання, що сприяло ефективному видаленню частинок зносу із зони тертя [13].

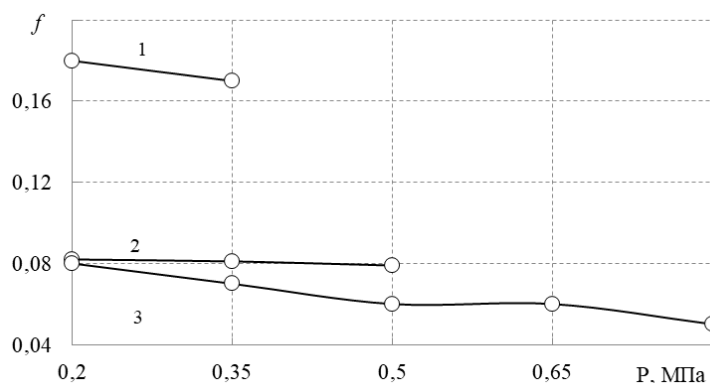


Рис. 2.53 – Вплив питомого навантаження на коефіцієнт тертя зразків фенілону С-1 (1) і органопластиків на його основі, армованих 15 (2) та 25 (3) мас. % волокна терлон, досліджених в умовах швидкості ковзання 2 м/с

Інтенсивність лінійного зношування матеріалів суттєво залежала від режимів трибологічних досліджень. Звертає на себе увагу загальна тенденція збільшення інтенсивності лінійного зношування зі зростанням швидкості ковзання та питомого навантаження (табл. 2.37). Зразки ароматичного поліаміду при терті в умовах швидкостей ковзання $v = 1,5$ і 2 м/с катастрофічно зношувались при $P = 0,8$ МПа і $0,5$ – $0,8$ МПа відповідно і втрачали свою працездатність. Органопластик, що містив 15 мас. % терлона, як і вихідний полімер, також катастрофічно зношувався в умовах високих питомих навантажень і швидкостей ковзання. Визначення температури в зоні контакту «полімерний зразок – контртіло» показало, що на поверхні сталюого диску розвивалась доволі висока температура, яка призводить до схоплювання полімерних матеріалів зі сталюим диском, внаслідок чого процеси зносу зразків суттєво інтенсифікуються.

Таблиця 2.37 – Вплив режимів експлуатації на інтенсивність лінійного зношування фенілону С-1 і органопластиків на його основі, $I_h \cdot 10^{-8}$

Р, МПа	Фенілон С-1	С-1+15% терлону	С-1+25% терлону
$v = 1$ м/с			
0,2	1,29	0,52	0,12
0,35	1,11	0,96	0,20
0,5	4,19	1,65	0,48
0,65	5,85	1,91	0,49
0,8	10,7	2,84	0,92
$v = 1,5$ м/с			
0,2	10,5	0,62	0,19
0,35	2,69	1,39	0,20
0,5	5,53	4,97	1,17
0,65	29,4	22,5	0,82
0,8	—	—	3,23
$v = 2$ м/с			
0,2	1,76	1,30	0,20
0,35	4,35	2,34	0,33
0,5	—	—	0,67
0,65	—	—	0,75
0,8	—	—	2,41

Найбільш зносостійким матеріалом виявився зразок органопластика, армованого 25 мас. % терлону, який стабільно працював і мав найменший знос у порівнянні з іншими досліджуваними матеріалами. Визначення інтенсивності лінійного зношування вказаного органопластика показало, що зі зростанням навантажувального режиму цей показник збільшувався в усьому діапазоні досліджуваних швидкостей ковзання (табл. 2.37). При випробовуванні в умовах швидкості ковзання $v = 1$ м/с інтенсивність лінійного зношування цього композиту зроста майже у 7 раз, при $v = 1,5$ та 2 м/с відповідно – в середньому у 15 разів [14, 15].

Слід зазначити, що поверхня тертя усіх досліджуваних зразків була скловидною. Це свідчить про те, що і вихідний полімер, і органопластики на його основі зношувались за втомлювальним механізмом (рис. 2.54).

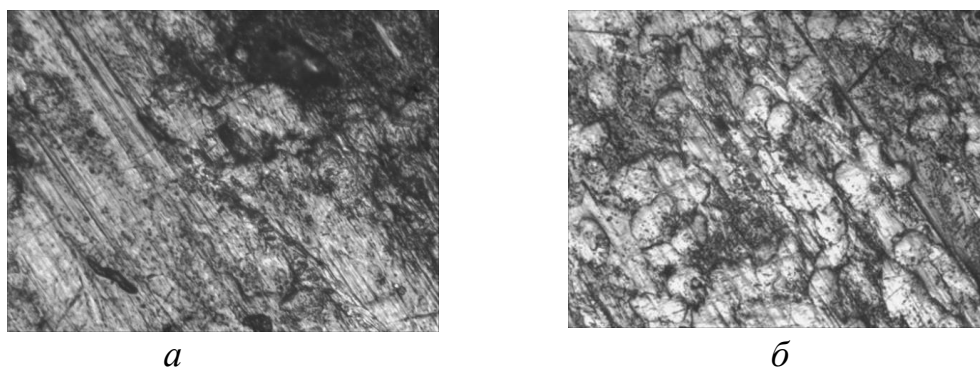


Рис. 2.54 – Зовнішній вигляд зразків фенілону С-1 (а) і органопластика на його основі (б) після тертя при режимах експлуатації: $v = 2$ м/с, $P = 0,2$ МПа

Виходячи з отриманих даних, можна зробити висновок, що критерій працездатності PV (добуток швидкості ковзання і питомого навантаження) органопластика, армованого 25 мас. % терлону, більш, ніж у 2 рази перевищував критерій PV вихідного полімеру і органопластику, армованого 15 мас. % терлону (1,6 та 0,7 МПа · м/с відповідно).

Отже, дослідження особливостей процесів тертя та зношування ароматичного поліаміду фенілон С-1 і органопластиків на його основі свідчили про те, що покращені трибологічні властивості мав композит, армований максимальною кількістю волокна терлон. Органопластик, що містив 25 мас. % волокна терлон, мав низький коефіцієнт тертя та високу зносостійкість, тому може з успіхом використовуватись як антифрикційний матеріал у вузлах тертя рухомих з'єднань машин та механізмів.

Вплив вмісту органічного волокна терлон на структуру, термічні і трибологічні властивості ароматичного поліаміду фенілон С-П

Результати термічних досліджень свідчили про те, що армування ароматичного поліаміду фенілон С-П волокном терлон збільшило термостійкість органопластиків на його основі (рис. 2.55, табл. 2.38).

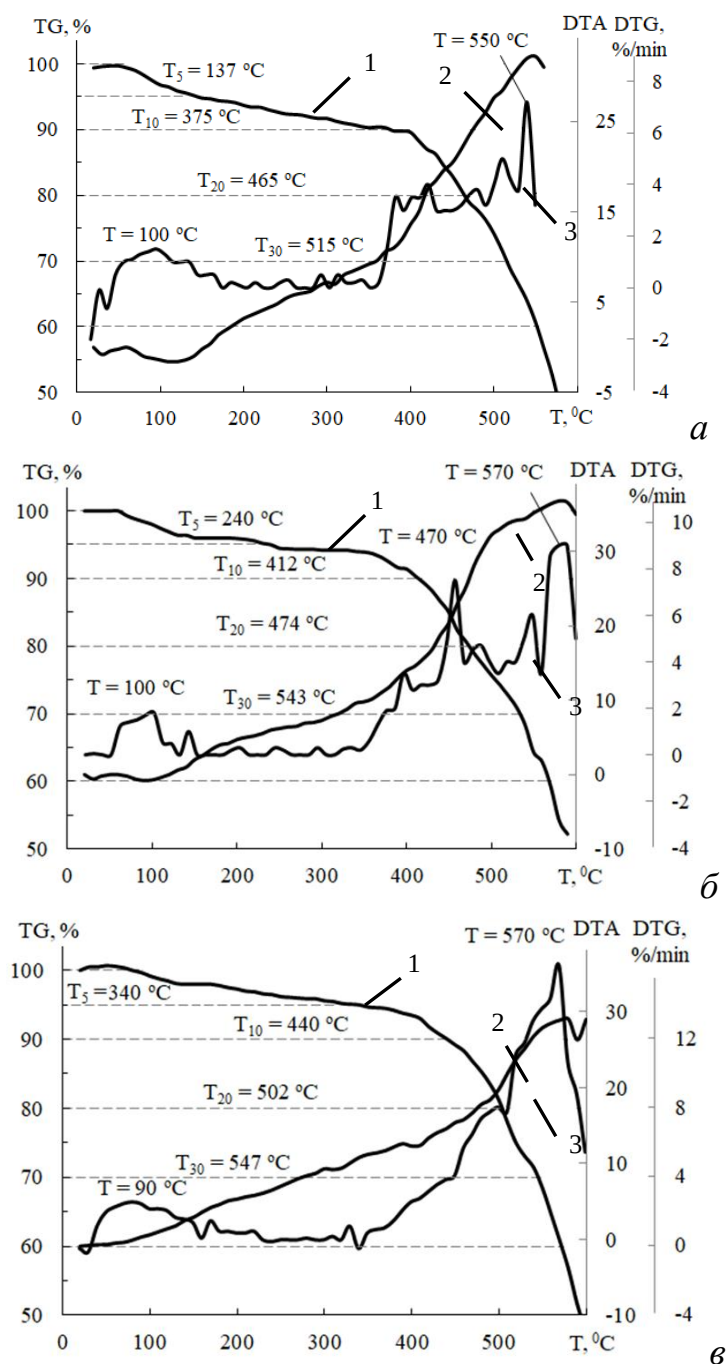


Рис. 2.55 – Криві термогравіметричного (1), диференційного термічного (2) і диференційного термогравіметричного (3) аналізів фенілону С-П (а) і органопластиків на його основі, що містять 15 (б) та 25 (в) мас. % терлону

Таблиця 2.38 – Термостійкість фенілону С-П і органопластиків на його основі

Матеріал	Температура, °С				
	T ₅	T ₁₀	T ₂₀	T ₃₀	T _{max}
С-П	137	375	465	515	550
С-П + 15% терлону	240	412	474	543	570
С-П + 25% терлону	340	440	502	547	570

Примітка: T₅, T₁₀, T₂₀, T₃₀, T_{max} – температури 5, 10, 20, 30% та максимальної втрати маси, К

Зокрема, 10 і 20% втрата маси зразків органопластиків здійснювалась за температур на 28–65 та 9–32°C вище, ніж у фенілону С-1.

Як основний критерій вибору оптимальної математичної моделі процесу термодеструкції фенілону С-П і органопластиків на його основі використовувалось мінімальне значення *S*. Виходячи з даних табл. 2.39, встановлено, що найбільш адекватно процес термодеструкції фенілону С-1 і композитів на їх основі також описують рівняння зародкоутворення за степеневим законом (табл. 2.39, рівняння 4 і 5).

Таблиця 2.39 – Кінетичні параметри термодеструкції ароматичного поліаміду фенілон С-П і органопластків на його основі

Математичні рівняння процесу	<i>r</i>	<i>S</i>	<i>E_{акт.}</i> , кДж/моль	lg <i>Z</i>
1	2	3	4	5
С-П				
(4)	0,989	0,016	54,599	-0,66
(5)	0,973	0,016	17,628	-2,24
(6)	0,976	0,026	85,495	1,10
(7)	0,970	0,029	98,210	1,82
(8)	0,957	0,037	127,71	3,49
(9)	0,942	0,236	54,190	-0,16
(10)	0,917	0,324	29,675	-1,31
(11)	0,873	0,358	17,419	-1,84
(12)	0,992	0,016	128,55	2,81
(13)	0,998	0,056	163,89	4,84

Продовження таблиці 2.39

1	2	3	4	5
(14)	0,975	0,335	215,76	7,30
(15)	0,983	0,221	180,69	5,31
С-П + 15 мас. % терлону				
(4)	0,997	0,013	74,201	0,31
(5)	0,994	0,013	27,459	-1,76
(6)	0,991	0,020	107,48	2,17
(7)	0,987	0,024	120,85	2,92
(8)	0,979	0,031	151,34	4,61
(9)	0,973	0,259	66,041	0,39
(10)	0,963	0,359	37,592	-0,93
(11)	0,947	0,398	23,378	-1,56
(12)	0,997	0,013	167,66	4,75
(13)	0,995	0,042	206,44	6,92
(14)	0,989	0,324	260,93	9,48
(15)	0,993	0,209	224,21	7,43
С-П + 25 мас. % терлону				
(4)	0,996	0,010	62,133	-0,33
(5)	0,992	0,010	21,141	-2,08
(6)	0,992	0,016	88,976	1,18
(7)	0,989	0,018	99,493	1,78
(8)	0,983	0,023	123,11	3,11
(9)	0,976	0,257	51,927	4,11
(10)	0,964	0,357	28,198	-0,36
(11)	0,942	0,395	16,321	-1,44
(12)	0,997	0,010	143,54	3,45
(13)	0,996	0,039	175,31	5,26
(14)	0,991	0,329	218,28	7,20
(15)	0,995	0,201	189,39	5,58

Інтенсивна деструкція фенілону С-П і органопластиків на його основі, яка супроводжувалась значною втратою маси, почала проявлятися після 500°C. На кривих ДТА (рис. 2.55, крива 3) в області температур 550–600°C піки, наявність яких характеризує процес розкладання досліджених матеріалів, для органо-пластиків порівняно з вихідним полімером зміщувались в область більш високих температур (від 550 – для фенілону С-П до 570°C – для органопластиків).

Результати трибологічних досліджень свідчили про те, що за мінімальної швидкості ковзання (рис. 2.56,а) коефіцієнт тертя композитів на основі фенілону С-П в усьому дослідженому діапазоні навантажень знизився на 50–74%, при цьому зі зростанням навантаження різниця у коефіцієнтах тертя в'язучого і органопластиків збільшилась від 2 до 3,8 разів. Мінімальний коефіцієнт тертя мав композит, армований 25 мас. % терлону (0,08–0,05).

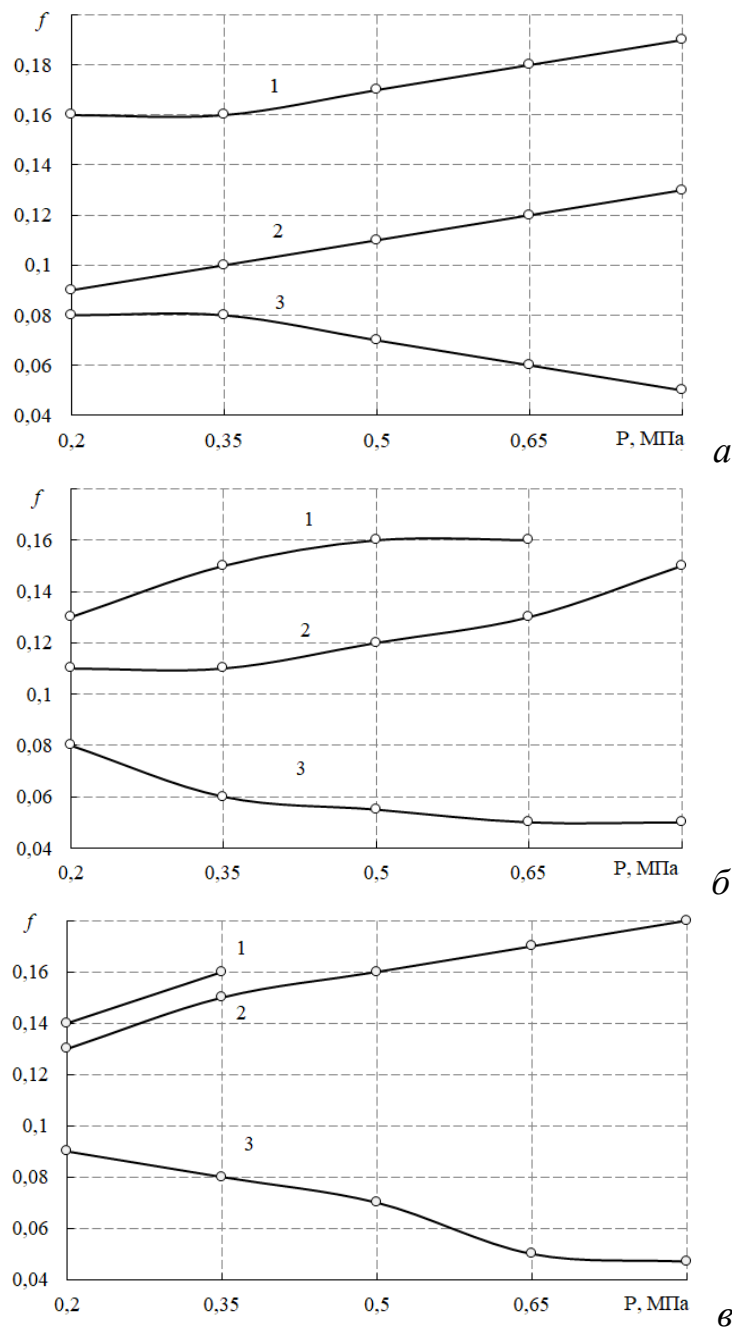


Рис. 2.56 – Вплив питомого навантаження на коефіцієнт тертя фенілону С-П (крива 1) і органопластиків на його основі, що містять 15 (крива 2) та 25 мас. % (крива 3) волокна терлон

При дослідженнях зразків в умовах швидкості ковзання $v = 1,5$ м/с, коефіцієнт тертя органопластика, армованого 25 мас. % терлону, зі збільшенням навантаження знизився від 0,08 до 0,05 і був на 39–69% нижчим, ніж у чистого фенілону С-П. Коефіцієнт тертя вихідного полімера при навантаженнях 0,2–0,5 МПа зріс от 0,13 до 0,16, після чого стабілізувався. За максимального навантаження 0,8 МПа зразки вихідного полімера втратили свою працездатність, внаслідок чого їх коефіцієнт тертя визначити не вдалось (рис. 2.56,б, крива 1). Результати досліджень в умовах максимальної швидкості ковзання ($v = 2$ м/с) показали, що в'язуче може стабільно працювати лише за навантажень 0,2–0,35 МПа, в той час як зразки органопластика експлуатувались в усьому дослідженому діапазоні навантажень ($P = 0,2–0,8$ МПа), однак, їх знос суттєво зростав (рис. 2.56).

Трибологічні дослідження, проведені при за максимальної швидкості ковзання ($v = 2$ м/с) свідчили про те, що вихідний полімер катастрофічно зношувався при навантаженнях $P = 0,5–0,7$ МПа, в той час як органопластиків на його основі продовжували стабільно працювати при заданих умовах експлуатації.

Звертає на себе увагу той факт, що зі збільшенням вмісту органічного волокна терлон у поліамідному в'язучому, зносостійкість органопластиків зростала незалежно від режимів експлуатації (табл. 2.40). Зокрема, за мінімальної швидкості ковзання ($v = 1$ м/с) інтенсивність лінійного зношування фенілону С-П зросла майже у 6 разів, у той час як для органопластиків, армованих 15 та 25 мас. % терлону, вона збільшилась менш, ніж у 3 рази. Отже, органічне волокно терлон позитивно впливало на зносостійкість поліамідного в'язучого, підвищуючи її у 2 рази.

В цілому, інтенсивність лінійного зношування зразків вихідного полімеру і композитів на його основі зі зростанням питомого навантаження та швидкостей ковзання зростала (табл. 2.40) [16].

Таблиця 2.40 – Вплив режимів експлуатації на інтенсивність лінійного зносу ароматичного поліаміду фенілон С-П і органопластиків на його основі, $I_h \times 10^{-8}$

Швидкість ковзання, м/с	Питомий тиск, МПа				
	0,2	0,35	0,5	0,65	0,8
Фенілон С-П					
1,0	4,5	7,5	9,8	12,1	25,0
1,5	5,9	9,4	10,3	12,7	26,1
2,0	6,8	10,4	–	–	–
Фенілон П + 15% терлону					
1,0	4,3	6,9	8,6	9,3	10,5
1,5	5,4	8,7	9,0	10,4	11,2
2,0	5,9	9,6	10,3	11,7	12,8
Фенілон П + 25% терлону					
1,0	3,5	5,7	7,5	8,2	10,1
1,5	4,0	7,2	8,7	9,9	10,9
2,0	6,2	8,4	9,3	10,2	11,5

Дослідження впливу режимів експлуатації на коефіцієнт тертя і інтенсивність лінійного зносу з використанням методу математичного планування експерименту

При дослідженні впливу режимів експлуатації деталей з органопластиків на основі ароматичного поліаміду фенілон С-П та С-1, армованих 15 та 25 мас.% волокна терлон застосовували математичне планування експерименту [17], а в якості параметрів оптимізації було обрано коефіцієнт тертя та інтенсивність лінійного зносу.

Вплив цих факторів досліджували за загальною схемою при трьох рівнях кожного з них. Для спрощення розрахунків, фактичні значення питомого навантаження та швидкості ковзання перетворювали в умовні одиниці. Значення змінних встановлювали таким чином, щоб при переведенні в умовний масштаб вони відповідали: –1; 0; +1 (табл. 2.41).

Таблиця 2.41 – Основні параметри експлуатації деталей
при сухому терті по сталі 45

Показник	Факт	Крок	Значення рівнів змінних		
			-1	0	1
P, МПа	x ₁	0,3	0,2	0,5	0,8
V, м/с	x ₂	0,5	1	1,5	2

Коефіцієнти рівняння для трьох змінних розраховували за результатами двадцяти семи експериментів на основі плану Бокса-Бенкена (табл. 2.42)

Рівняння мають наступний загальний вигляд:

$$f_{TP} = b_0 + b_1x_1 + b_{11}x_1^2 + b_2x_2 + b_{22}x_2^2 + b_{12}x_1x_2 + b_{122}x_1x_2^2 + b_{112}x_1^2x_2 + b_{1122}x_1^2x_2^2,$$

і аналогічно

$$I_{hTP} = b_0 + b_1x_1 + b_{11}x_1^2 + b_2x_2 + b_{22}x_2^2 + b_{12}x_1x_2 + b_{122}x_1x_2^2 + b_{112}x_1^2x_2 + b_{1122}x_1^2x_2^2$$

де: f_{TP} , I_{hTP} – властивості, що досліджуються (коефіцієнт тертя, інтенсивність лінійного зношування); b_0 , b_1 , b_2 , b_{11} , b_{22} , b_{12} , b_{122} , b_{112} , b_{1122} – коефіцієнти рівняння; x_1 , x_2 – відповідно питоме навантаження, швидкість ковзання температура, фактичні значення яких при постановці досліду наведені в табл. 2.42.

Таблиця 2.42 – Схема планування експерименту трьох компонентів
фенілону С-П + 15 мас. % терлону

№ експерименту	Значення параметру				f_{TP}	I_{hTP}
	Умовних одиниць		Реальне значення			
	x ₁	x ₂	P, МПа	V, м/с		
1	-1	-1	0,2	1	0,142	6,37E-09
2	-1	0	0,2	1,5	0,134	5,91E-09
3	-1	+1	0,2	2	0,121	1,60E-08
4	0	-1	0,5	1	0,121	1,60E-08
5	0	0	0,5	1,5	0,182	1,43E-07
6	0	+1	0,5	2	0,131	1,05E-07
7	+1	-1	0,8	1	0,106	1,11E-07
8	+1	0	0,8	1,5	0,095	1,38E-07
9	+1	+1	0,8	2	0,086	3,26E-09

Використовуючи прикладний пакет програм «STATISTICA 10», визначено коефіцієнти рівняння для коефіцієнту тертя:

$$b_0 = 0,124; b_1 = -0,011; b_{11} = 0,025; b_2 = 0,024; b_{22} = -0,002; b_{12} = 0,043; \\ b_{122} = -0,019; b_{112} = 0,028; b_{1122} = -0,022.$$

Отримане рівняння для розрахунку має вигляд:

$$f_{TP} = 0,124 - 0,011 \cdot P + 0,025 \cdot P^2 + 0,024 \cdot V - 0,002 \cdot V^2 - 0,043 \cdot P \cdot V - 0,019 \cdot P \cdot V^2 + \\ + 0,028 \cdot P^2 \cdot V - 0,022 \cdot P^2 \cdot V^2$$

та аналогічно визначено коефіцієнти рівняння для інтенсивності лінійного зношування і рівняння має вигляд:

$$I_{hTP} = 6,05 \cdot 10^{-8} + 1,13 \cdot 10^{-7} \cdot P - 3,10 \cdot 10^{-9} \cdot P^2 + 5,42 \cdot 10^{-8} \cdot V - 2,40 \cdot 10^{-8} \cdot V^2 + \\ + 1,50 \cdot 10^{-8} \cdot P \cdot V - 6,07 \cdot 10^{-9} \cdot P \cdot V^2 + 5,47 \cdot 10^{-8} \cdot P^2 \cdot V - 2,96 \cdot 10^{-8} \cdot P^2 \cdot V^2$$

Перевірку статистичної значущості коефіцієнтів рівняння регресії $b_0, b_1, b_2, b_{11}, b_{22}, b_{12}, b_{122}, b_{112}, b_{1122}$ оцінювали на основі обчислювання довірчих інтервалів, враховуючи дисперсію, що характеризує похибки визначення коефіцієнтів рівняння. Сам же довірчий інтервал розраховували за критерієм Стюдента, заданого згідно прийнятим ступеням свободи (f_1, f_2) і рівнем значимості (0,95).

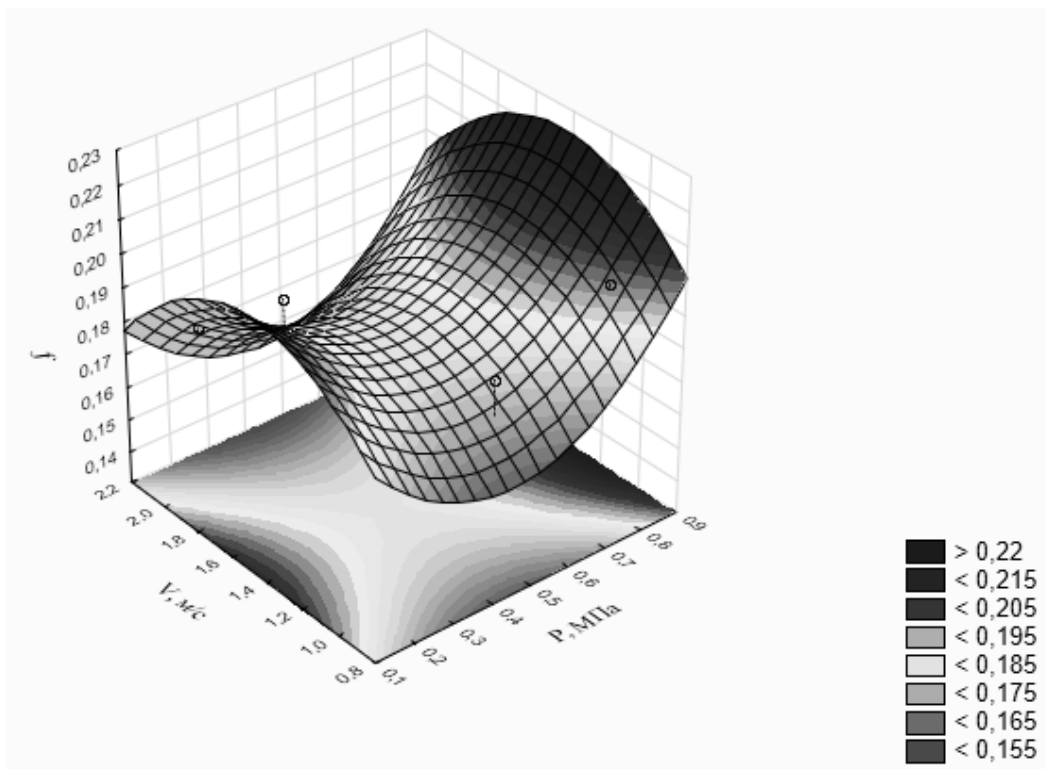
Критичне значення $t_{кр}$ вибирали для прийнятого рівня значущості 0,95. Прийнято вважати, що коефіцієнт регресії значимий, якщо виконується умова:

$$t_{кр} < t.$$

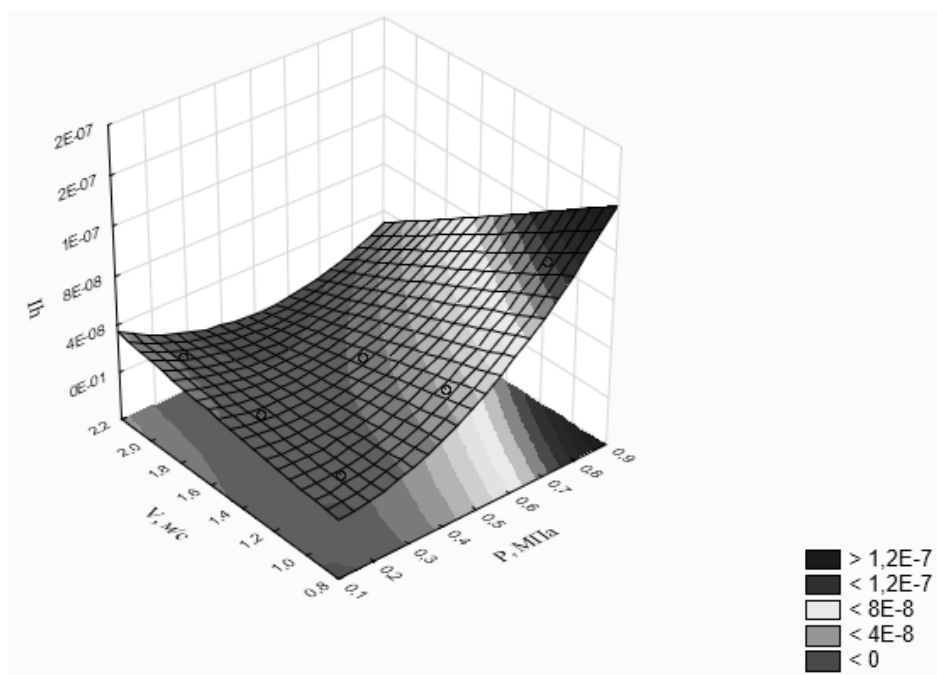
Незначимі коефіцієнти виключали з рівняння регресії.

Таким чином, за допомогою методу математичного планування експерименту, де параметром оптимізації було обрано коефіцієнт тертя, інтенсивність лінійного зношування, були одержані рівняння регресії представлені у вигляді поліномів другого порядку.

Для встановлення впливу факторів на величини коефіцієнту тертя, інтенсивності лінійного зношування проведено дослідження та одержані дані на основі яких побудовано поверхні відгуку $f_{TP} = f(P, V)$ та $I_{hTP} = f(P, V)$ для органопластиків на основі фенілонів С-1 та С-П (рис. 2.57–2.62).

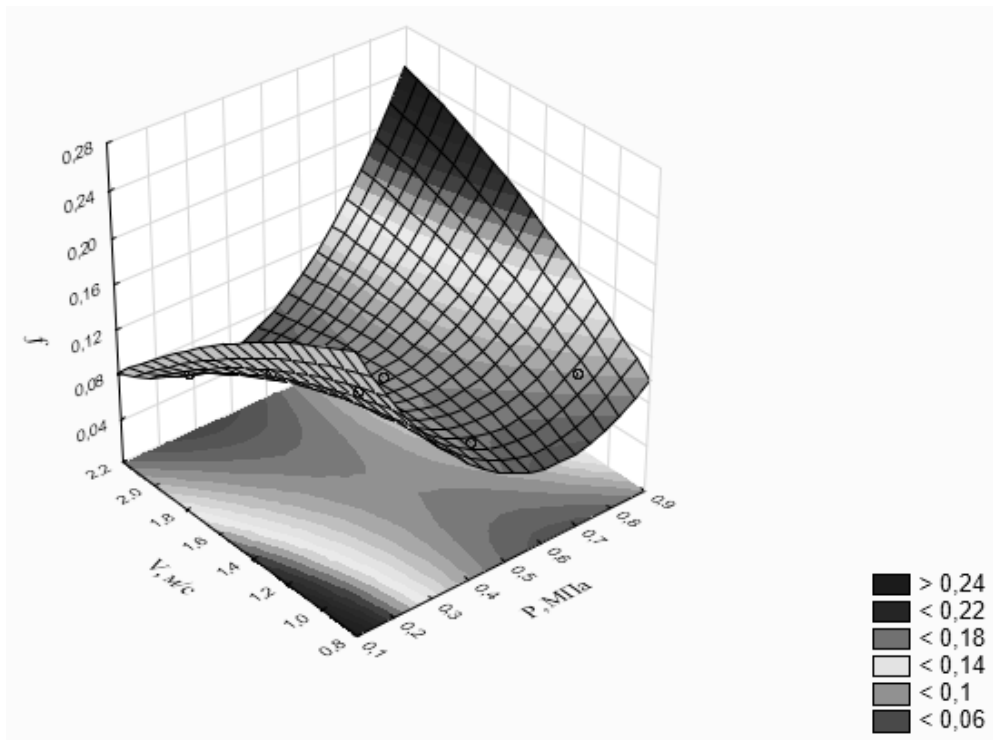


$$f_{TP} = 0,157 - 0,058 \cdot P - 0,002 \cdot P^2 - 0,075 \cdot V + 0,028 \cdot V^2 - 0,079 \cdot P \cdot V$$

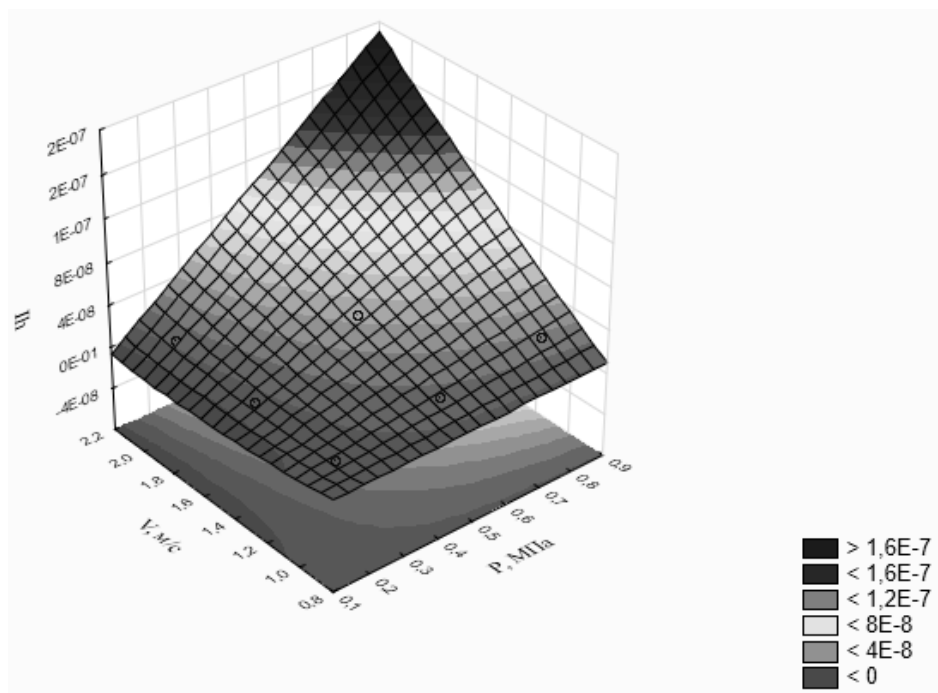


$$I_{hTP} = 3,58 \cdot 10^{-8} + 5,35 \cdot 10^{-8} \cdot P - 1,82 \cdot 10^{-8} \cdot P^2 - 3,62 \cdot 10^{-8} \cdot V - 4,52 \cdot 10^{-10} \cdot V^2 - 4,07 \cdot 10^{-8} \cdot P \cdot V$$

Рис. 2.57 – Математична модель дослідження впливу режимів тертя на експлуатаційні характеристики фенілону С-1

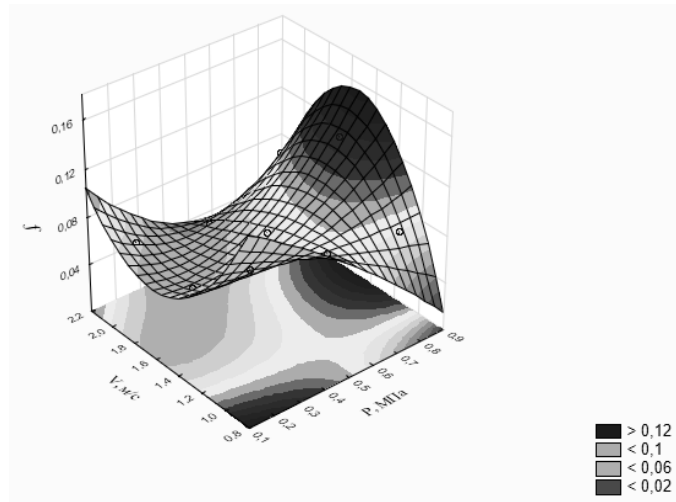


$$f_{TP} = 0,119 - 0,008 \cdot P - 0,052 \cdot P^2 - 0,005 \cdot V + 0,008 \cdot V^2 + 0,081 \cdot P \cdot V$$



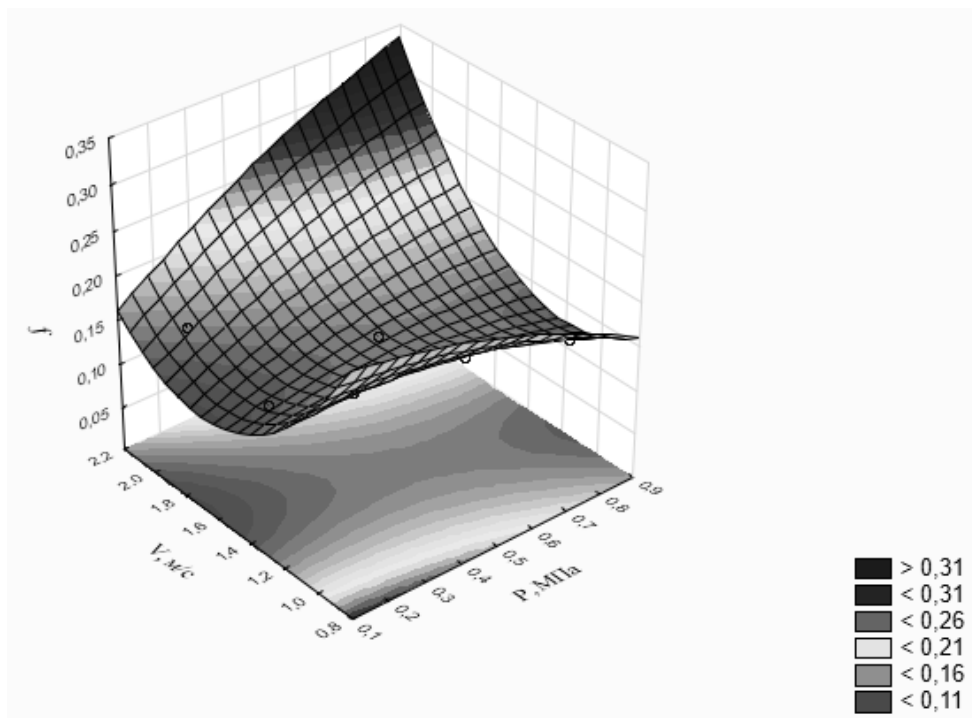
$$I_{hTP} = 5,57 \cdot 10^{-8} + 7,53 \cdot 10^{-8} \cdot P - 2,63 \cdot 10^{-10} \cdot P^2 + 5,99 \cdot 10^{-8} \cdot V - \\ - 2,93 \cdot 10^{-9} \cdot V^2 + 5,21 \cdot 10^{-8} \cdot P \cdot V$$

Рис. 2.58 – Математична модель дослідження впливу режимів тертя на експлуатаційні характеристики органопластику на основі фенілону С-1 + 15 мас. % терлону

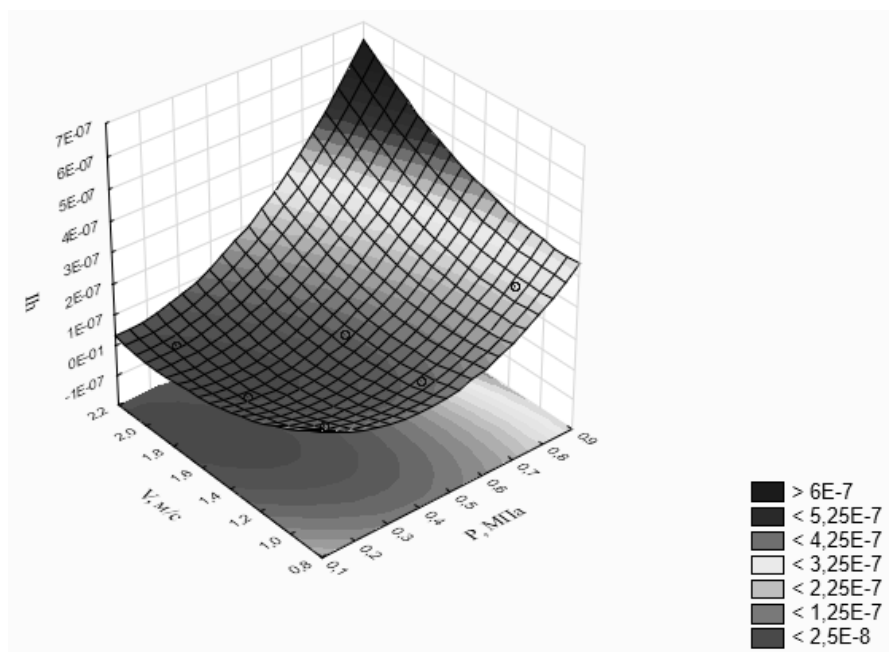


$$f_{TP} = 0,082 - 0,021 \cdot P - 0,015 \cdot P^2 - 0,026 \cdot V + 0,007 \cdot V^2 + \\ + 0,023 \cdot P \cdot V + 0,036 \cdot P \cdot V^2 - 0,009 \cdot P^2 \cdot V$$

Рис. 2.59 – Математична модель дослідження впливу режимів тертя на експлуатаційні характеристики органопластику на основі фенілону С-1 + 25 мас. % терлону

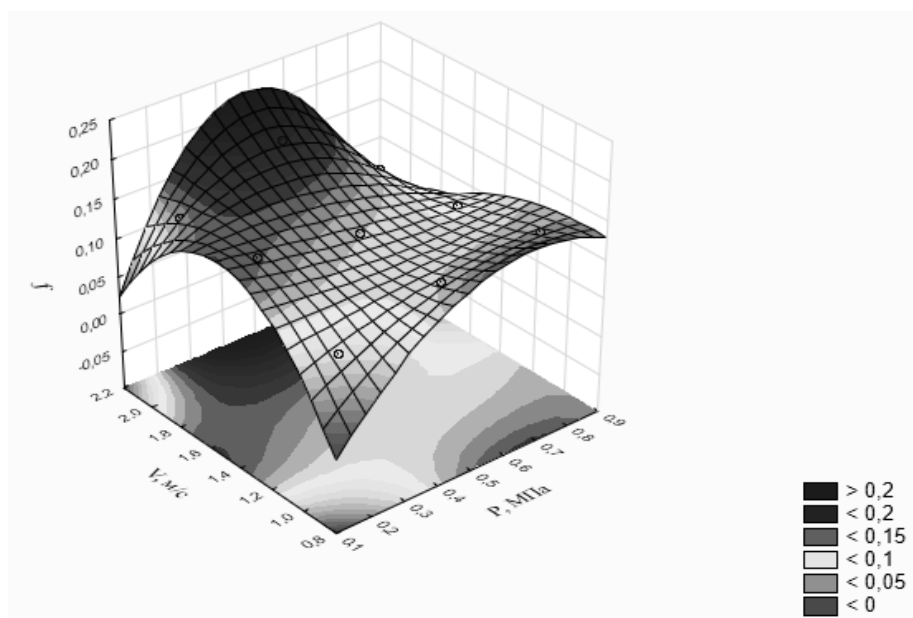


$$f_{TP} = 0,174 + 0,024 \cdot P + 0,009 \cdot P^2 + 0,023 \cdot V - 0,052 \cdot V^2 + 0,076 \cdot P \cdot V$$

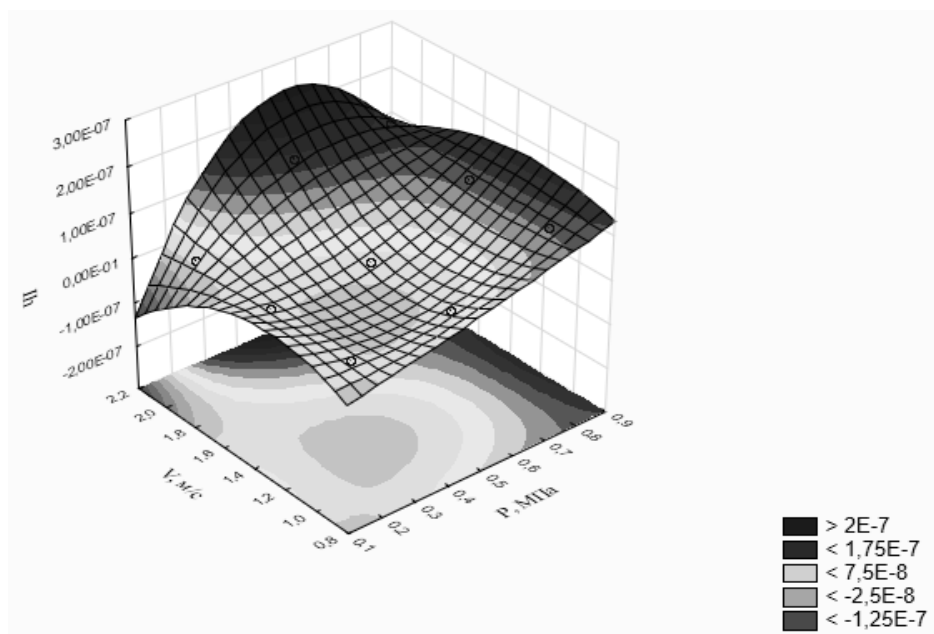


$$I_{hTP} = 1,57 \cdot 10^{-7} + 2,81 \cdot 10^{-7} \cdot P - 8,65 \cdot 10^{-8} \cdot P^2 + 4,76 \cdot 10^{-8} \cdot V - 3,83 \cdot 10^{-8} \cdot V^2 + 1,27 \cdot 10^{-7} \cdot P \cdot V$$

Рис. 2.60 – Математична модель дослідження впливу режимів тертя на експлуатаційні характеристики фенілону С-П

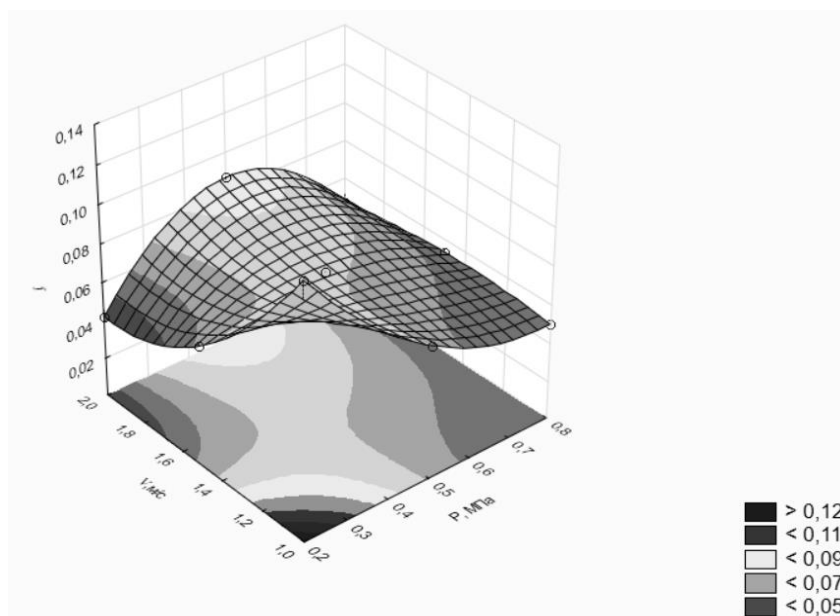


$$f_{TP} = 0,124 - 0,011 \cdot P + 0,025 \cdot P^2 + 0,024 \cdot V - 0,002 \cdot V^2 - 0,043 \cdot P \cdot V - 0,019 \cdot P \cdot V^2 + 0,028 \cdot P^2 \cdot V - 0,022 \cdot P \cdot V^2$$



$$Ih_{TP} = 6,05 \cdot 10^{-8} + 1,13 \cdot 10^{-7} \cdot P - 3,10 \cdot 10^{-9} \cdot P^2 + 5,42 \cdot 10^{-8} \cdot V - 2,40 \cdot 10^{-8} \cdot V^2 + 1,50 \cdot 10^{-8} \cdot P \cdot V - 6,07 \cdot 10^{-9} \cdot P \cdot V^2 + 5,47 \cdot 10^{-8} \cdot P^2 \cdot V - 2,96 \cdot 10^{-8} \cdot P \cdot V^2$$

Рис. 2.61 – Математична модель дослідження впливу режимів тертя на експлуатаційні характеристики органопластику на основі фенілону С-ІІ + 15 мас.% терлону



$$f_{TP} = 0,068 - 0,028 \cdot P + 0,012 \cdot P^2 - 0,025 \cdot V - 0,008 \cdot V^2 + 0,043 \cdot P \cdot V + 0,014 \cdot P \cdot V^2 + 0,032 \cdot P^2 \cdot V$$

Рис. 2.62 – Математична модель дослідження впливу режимів тертя на експлуатаційні характеристики органопластику на основі фенілону С-ІІ + 25 мас.% терлону

ЛІТЕРАТУРА

1. Бюллер К.-У. Тепло- и термостойкие полимеры: Пер. с нем. – М.: Химия, 1984. – 1056 с.
2. Коршак В.В. Термостойкие полимеры – М.: Наука, 1969. – 381 с.
3. Соколов Л.Б. Термостойкие и высокопрочные полимерные материалы. – М.: Знание, 1984. – 64 с.
4. Zuru A.A., Whitehead R., Criffiths D.L. A new technique for determination of the possible reaction mechanism from non-isothermal thermogravimetric data // *Thermochim. Acta*, 164, 1990. – P. 285–305.
5. Coats A.W., Redfern G.P. // *Nature*. – 1964. – 201. – P. 68.
6. Чигвинцева О.П., Рула И.В., Бойко Ю.В. Изучение термических и трибологических свойств ароматических полиамидов // *Міжвузівський збірник «Наукові нотатки»*. – Луцьк. – Випуск 65 – 2019 – С. 274–280.
7. Бартенев Г.М., Лаврентьев В.В. Трение и износ полимеров. – Л.: Химия, 1972. – 240 с.
8. Чигвинцева О.П., Кабат О.С., Бойко Ю.В. Изучение трибологических свойств органопластика на основе ароматического полиамида фенилон С-1 // *Міжвузівський збірник «Наукові нотатки»*. – Луцьк. – Випуск 68 – 2019. – С. 142–146.
9. Чигвинцева О.П., Бойко Ю.В. Трибологічні властивості ароматичних поліамідів // *Збірник наукових праць VII наукової конференції «Львівські хімічні читання – 2019», 2–5 червня 2019 р., Львів*. – С. 345.
10. Чигвинцева О.П., Бойко Ю.В. Трибологические свойства ароматического полиамида фенилон С-1 // *Матеріали III Всеукраїнської наукової конференції «Теоретичні та експериментальні аспекти сучасної хімії та матеріалів» ТАСХ-2019, 10 квітня 2019 р., м. Дніпро*. – Дніпро: «Середняк Т.К.», 2019. – С. 17–19.
11. Кацнельсон М.Ю., Балаев Г.А. Пластические массы: Свойства и применение: Справочник. – Л.: «Химия», 1978. – 384 с.
12. Соколов Л.Б., Герасимов В.Д., Савинов В.Д., Беляков В.К. Термостойкие ароматические полиамиды. – М.: Химия, 1975. – 256 с.
13. Крагельский И.В. Трение и износ. М.: «Машиностроение», 1968. – 480 с.

14. Чигвінцева О.П., Бойко Ю.В. Трибологічні дослідження органопластиків на основі фенілону С-1 // Матеріали V Всеукраїнської наукової конференції «Теоретичні та експериментальні аспекти сучасної хімії та матеріалів» ТАСХ-2021, 10 квітня 2021 р., м. Дніпро: «Середняк Т.К.», 2021. – С. 26.

15. Чигвінцева О.П., Бойко Ю.В. Вивчення впливу вмісту органічного волокна терлон на трибологічні властивості ароматичного поліаміду фенілон С-1 // Міжвузівський збірник «Наукові нотатки». – Луцьк. – Випуск 71 – 2021. – С. 146–150.

16. Chigvintseva O/P/, Rula I. V., Boyko Ju. V. Antifriction organoplastics based on aromatic polyamides Proceedings of VIII International Scientific and Practical Conference Chicago, USA 26–28 January 2022, PP. 260–269/

17. Сатин, С.Н. Планирование эксперимента в химии и химической технологии / С.Н. Сатин. – Л.: Химия, 1975. – 48 с.

2.3 Вуглепластики на основі поліаміду 6: технологія отримання виробів, властивості

(Деркач О.Д.)

2.3.1 Вплив технологічних параметрів на властивості деталей з вуглепластиків, одержаних методом лиття під тиском

Переробка поліаміду, у тому числі й вуглепластиків на його основі у виробі займає ключове положення в системі «матеріал-переробка-експлуатація». Головна мета переробки – одержання продукції високої якості за максимальної продуктивності. Для цього в умовах масового виробництва деталей необхідно вирішувати завдання матеріалознавчого характеру, технологічного, науково-організаційного [1]. Матеріалознавчі завдання полягають у правильному виборі полімера і його марки. Технологічні включають всю сукупність питань з технології переробки, створення обладнання, оснащення і формуючого інструменту. До них відносяться.

1. Розробка умов підготовки полімерів для формування.
2. Розробка технологічних параметрів переробки.
3. Вибір режиму формування.
4. Вибір типорозмірів обладнання таким чином, щоб максимально використати його можливості.

5. Розробка рекомендацій по створенню раціонального формуючого інструменту і оснастки.

Науково-організаційні завдання включають сукупність питань, направлених на організацію раціонального виробництва переробки полімерів з урахуванням об'ємів і призначення виробів [1, С. 7–9].

У наведеному переліку завдань, можна зазначити, що технологічні завдання є особливо важливими і потребують скрупульозного вирішення та точного обґрунтування процесу переробки, так як поліаміди є надто чутливими до технології переробки.

Ще у 80-х роках минулого століття полімери та композити на їх основі почали застосовувати у сільськогосподарському машинобудуванні, бо це було ефективно [2, 3]. Композити на основі полімерів, зокрема вуглепластики, здатні працювати не тільки в легко- або середньо-, але і в важконавантажених вузлах тертя машин і механізмів [4]. Це спонукало до їх активного впровадження у різні сфери машинобудування [5]. Однак, впровадження деталей з вуглепластиків у масове сільськогосподарське виробництво стримувалося таким фактором, як відносно висока вартість матеріалу. Наприклад, сьогодні ціна за 1 кг вуглепластиків на основі ПА 6 складає в межах 18...24 євро, в залежності від вмісту вуглецевого волокна та і якості матеріалу в цілому. Собівартість композиту може бути знижена шляхом наукового обґрунтування кожного етапу переробки, а також впровадженням ресурсоощадних технологій машинобудування.

Вуглепластики на основі ПА 6 є термопластами і, отже, можуть неодноразово перероблятися. Тоді доцільно вибракувані деталі та ті, що відпрацювали свій термін, повертати на повторну переробку. Приймаючи до уваги те, що повторна переробка у якійсь мірі призведе до зміни властивостей матеріалу, необхідно точно знати, настільки вагома буде ця зміна, і які саме властивості зміняться. Якщо властивості зміняться в допустимих межах (не більш як на 15%), то автоматично знижується не тільки собівартість виробництва, але і одночасно вирішується одна з головних проблем виробництва, а саме: створення ресурсоощадної екологічно чистої та майже безвідходної технології. Дійсно, при впровадженні такої технології виробництва втрачається тільки та частина матеріалу, що сама по суті є продуктом зносу тієї чи іншої

деталі. Крім того, необхідно обґрунтувати технологію переробки вуглепластиків, так як остання є надзвичайно важливим фактором, якого потрібно суворо дотримуватися при виготовленні деталей, що працюють у важких експлуатаційних умовах.

Отже, необхідно оптимізувати технологію переробки вуглепластиків, яка включає такі основні параметри: визначення оптимального режиму сушіння; визначення температурного діапазону лиття за допомогою реологічних властивостей; визначення ударної в'язкості і теплостійкості за Віка в залежності від температури лиття; визначення режиму термообробки та трибологічних властивостей в залежності від технології виготовлення зразків.

2.3.2 Визначення режиму сушіння вуглепластиків на основі поліамідів

Відомості про наявність вологи у вуглепластиках є особливо важливими у процесі їх переробки. Надлишкова волога може спричинити утворення раковин і внутрішніх напружень, що призведе до суттєвого скорочення ресурсу деталей або навіть до їх браку ще при виготовленні. Для досліджень брали вуглепластик, що серійно випускається у вигляді гранул партіями у поліетиленових мішках.

Нагадаємо, що сушіння матеріалу проводили у термошкафу за температури 120°C. Товщина шару гранул дорівнювала 15 мм. Масу реєстрували з інтервалом 1 год на аналітичних терезах ВЛА-200г (ГОСТ24104-88).

Найбільш чутливою характеристикою вуглепластиків на основі ПА на вміст вологи в матеріалі є ударна в'язкість. Результати досліджень показують

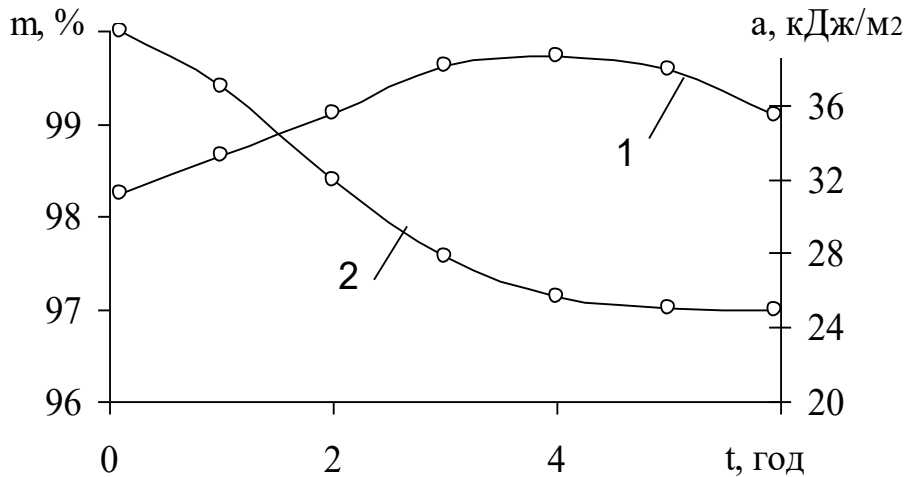


Рис. 2.63 – Залежність втрати маси (m) і зміни ударної в'язкості (a) від часу сушіння (t)

(рис. 2.63), що вуглепластик втрачає масу впродовж 4 год, а далі цей процес суттєво уповільнюється. Це свідчить про те, що в матеріалі досягнутий мінімум вологи, яка може вивільня-

тися під дією даної температури. Середня втрата маси склала 2,8%. Це пояснюється тим, що використовували вуглепластик безпосередньо із заводської поліетиленової упаковки, яка обмежує доступ вологи до матеріалу. Відразу ж після зважування гранул на ливарній машині ПЛ-32 відливалися зразки, за допомогою яких фіксували ударну в'язкість a . Як видно із залежностей із зменшенням кількості вологи в гранулах, показник a зростає і досягає свого максимуму ($38,67 \text{ кДж/м}^2$) також через 4 години сушіння. Із продовженням терміну сушіння до 5 і 6 годин маса гранул практично не змінюється, а показник a починає зменшуватись. Очевидно, що тут має місце вже термічна деградація, яка і призводить до падіння a і подальше сушіння при вибраному режимі сенсу не має.

Таким чином, визначено оптимальний режим сушіння, при якому досягнуто зростання a на 19,3%: температура повітря 120°C , час сушіння – 4 год., висота шару гранул – 15 мм.

2.3.3 Визначення ударної в'язкості і теплофізичних властивостей

Визначення оптимальної температури лиття у визначеному діапазоні можливе при дослідженні її впливу на фізико-механічні властивості деталей з вуглепластиків. Тому, подальші лабораторні дослідження ґрунтувались на визначенні впливу температури лиття на їх ударну в'язкість після первинної, вторинної і третинної переробки у визначеному діапазоні температур. Аналіз одержаних даних (рис. 2.64) свідчить про те, що найбільш висока ударна в'язкість після первинної переробки спостерігається за температурі лиття 533 К (260°C), а після вторинної – 513 К (240°C). У першому випадку ударна в'язкість зразків після вторинної переробки виявилася менше, ніж після первинної на 15%, а в другому – на 7,1%. А після третинної переробки спостерігається зворотна картина: ударна в'язкість зростає, знаходячись у межах від 41,6 до 44,3 кДж/м^2 і копіює графіки залежностей ударної в'язкості вуглепластиків після первинної і вторинної переробок. Очевидно, зростання ударної в'язкості після третинної переробки пов'язано із «зшиванням» в'язучого, тому що неодноразові температурні дії і, як наслідок, механодеструкція в якійсь мірі сприяють цьому.

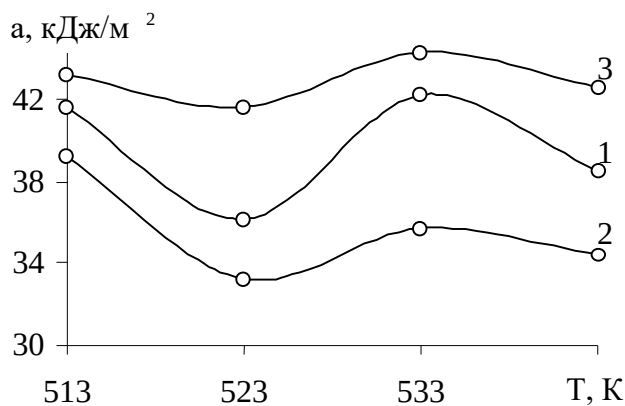


Рис. 2.64 – Вплив температури лиття на ударну в'язкість після первинної (1), вторинної (2), третинної (3) переробок

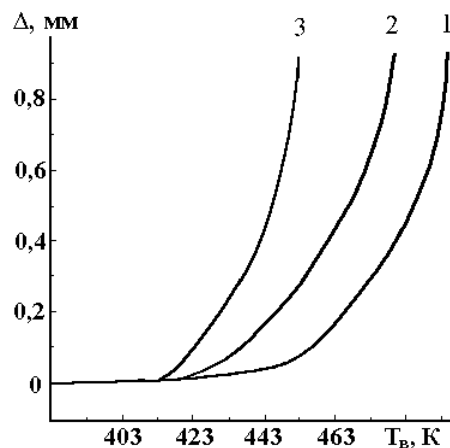


Рис. 2.65 – Теплостійкість за Віка вуглепластиків після первинної (1), вторинної (2) і третинної (3) переробки

При виготовленні зразків було зафіксоване наступне: діапазон температур, при яких можливе лиття також змінюється в залежності від кількості переробок. Так, при первинній переробці максимальна температура за якої лиття матеріалу ще було можливим складала 573 К (300°C), а при кожній наступній знижувалася до 563 (290°C) при вторинній і 543 К (270°C) при третинній. При подальшому підйомі температури у всіх випадках виготовлення виробів ставало неможливим через низьку в'язкість матеріалу. Нижній інтервал температури, за якої можливе виготовлення деталей з вуглепластиків також змінювалося в залежності від кількості переробок. Так, при первинній переробці виготовлення виробів стає можливим за температури 493К (220°C), після вторинної переробки – 483 К (210°C), а після третьої – 473 К (200°C).

Результати досліджень на теплостійкість показують (рис. 2.65), що після первинної переробки вуглепластика вона складає 497, після вторинної переробки – 482, а після третинної – 452 К. Тобто спостерігається тенденція зниження теплостійкості по Віка з кожною наступною переробкою.

Як бачимо, спостерігається загальна тенденція: за кожної наступної переробки, початкові температури, при яких можливе лиття матеріалу зміщуються у бік менших значень. Це необхідно враховувати при налаштуванні ливарного обладнання. Також теплостійкість, як важливий теплофізичний показник також зменшується після кожної переробки матеріалу. Це слід бра-

ти до уваги при використанні в трибосприєднаннях, що працюють за підвищених температур.

2.3.4 Термообробка

Термообробка виробів з полімерних композитів також змінює їх властивості. Цей технологічний процес є одним з важливих у всьому ланцюжку їхньої переробки. Навіть, якщо до виробу з пластичних мас чи композицій на їх основі не пред'являються вимоги високої міцності чи зносостійкості, термообробку необхідно застосовувати для зняття внутрішніх напружень, що утворюються при виготовленні будь-якої деталі. Термообробка полягає в тім, що нагріванням до визначеної температури з наступним охолодженням, викликають необхідну зміну властивостей виробу. Вплив термообробки на ненаповнені полімери описав ще Н.Я. Кестельман [6], де він вказав, що відповідною термообробкою поліамідів можна збільшити густину, підвищити міцність, стабільність геометричних розмірів деталей у процесі їхньої експлуатації.

Чим вища кристалічність пластмасового виробу, тим вищі і фізико-механічні властивості. Тому кристалічність поліамідних деталей, які передбачається використовувати за високих навантажень, необхідно підвищувати. Таке підвищення можна досягти у тому числі й за відповідного режиму термообробки. У термічно оброблених зразків ступінь кристалічності підвищується в міру збільшення терміну прогріву. Максимальний ступінь кристалічності (52%) спостерігали в зразків, відлитих у підігріту прес-форму і потім термічно оброблених протягом 6 год [6]. При збільшенні тривалості термообробки (аж до 30 год) відсоток кристалічності практично не змінювався. Таким чином, граничний час витримки в нашому випадку не перевищував 6 год.

Якість виробу з вуглепластиків, виготовленого методом лиття під тиском залежить від багатьох факторів і може бути описана функціональною залежністю:

$$K = f(Z, T, P),$$

де: K – якість деталі; Z , T , P – фактори, що характеризують сировину, технологію виготовлення, режим термообробки виробу.

У групу факторів, що характеризують режим термообробки P , входять: швидкість нагрівання v_n і охолодження v_{ox} та тривалість витримки деталей в середовищі при визначеній температурі t_c :

$$P = f(v_n, v_{ox}, \tau, t_c).$$

Ефективність термообробки деталей із вуглепластиків залежить від правильного вибору середовища-теплоносія і температурно-годинного режиму обробки. Основними факторами впливу при термообробці є температура і час, а тому будь-який вид термообробки можна представити в координатах температура T – час t . Розглянемо види термообробки.

Загартування – це нагрівання полімеру до відповідної температури з наступним швидким охолодженням. Гартують полімери в тих випадках, коли необхідно різко знизити кристалічність термопластичних в'язучих. Поліаміди дуже важко піддаються загартуванню.

Відпалювання полягає в нагріванні полімеру до температури 75...90% від температури його плавлення з наступним повільним охолодженням. Така термообробка сприяє рекристалізації матеріалу, утворенню дрібнозернистої кристалічної структури, підвищенню зносостійкості матеріалу, твердості деталей. Незважаючи на те, що при цьому виді термообробки ударна в'язкість незначно знижується, зміна надмолекулярної структури забезпечує підвищення міцності і зносостійкості матеріалу [6, С. 113]. Відпалювання рекомендується проводити в середовищі мінеральних мастил за температури 423...433K (150...160°C) і витримці протягом 0,5...2 годин.

Нормалізація передбачає нагрівання полімеру чи композиту до температури на 20...30°C вище температури його склування T_c із наступним повільним охолодженням. Залежність механічної міцності поліамідів від витримки і температури є нелінійна, причому для кожної марки поліамідного в'язучого необхідно індивідуально підбирати оптимальний режим переробки. Нормалізація буде ефективною і для зняття внутрішніх напружень, завдяки чому може підвищитися міцність та ударна в'язкість деталей.

Відпуском називають таку термічну операцію, коли полімерну деталь нагрівають в інертному середовищі до температури нижче критичної точки дано-

го полімеру з наступним повільним охолодженням. Застосовують для зменшення внутрішніх напружень і твердості виробу.

З розглянутих видів термообробки загартування для деталей, що працюють в умовах достатніх і високих навантажень недоцільне, тому що зниження кристалічності – не бажане явище, що веде за собою зниження механічних властивостей. При відпуску зменшується твердість. Для зняття внутрішніх напружень, збільшення кристалічності раціонально застосовувати нормалізацію й відпалювання, незважаючи на те, що в останньому випадку трохи знижується ударна в'язкість.

Тому, в нашому випадку вибирали термообробку з температурами 393 К (120°C) і 433 К (160°C). Тривалість термообробки в обох випадках складали: 0,5; 2; 4; 6 годин.

Для того, щоб уникнути знову утворення внутрішніх напружень, і щоб забезпечити плавність процесу нагрівання й охолодження були обрані інертні середовища, які б забезпечували повільне нагрівання (один градус / хв) і таке ж охолодження середовища. Інертні середовища повинні довго утримувати встановлену температуру і повільно реагувати на її зміну. Тому в якості таких вибирали мінеральні та силіконові оливи. Вибір марки олив обґрунтований ще і тим, що досліджуваний вуглепластик може контактувати з ними в процесі переробки чи експлуатації. Тому вибрали наступні марки олив: мінеральні МС-20 та И-40, силіконове – ПФМС-4С (ТУ-6-020917-74). Термообробку у середовищі олив порівнювали із термообробкою в середовищі повітря. Значення ударної в'язкості $a_{поч}$, границі міцності при стисканні $\sigma_{поч}$ і відносної деформації $\varepsilon_{поч}$ термічно не оброблених зразків склали відповідно: 41 кДж/м²; 127 МПа і 8,7%.

Однією із важливих механічних характеристик деталей з вуглепластиків є ударна в'язкість. Аналізуючи результати впливу термообробки на цей показник (рис. 2.66,а) бачимо, що за $T = 393\text{K}$ (120°C) ударна в'язкість знижується несуттєво. Найбільше зниження її – на 17% – спостерігалось після 2 год термообробки в середовищі оливи МС-20, найменше – на 3,2% – також після 2 год термообробки у середовищі ПФМС. Взагалі ж залежність має «хвильовий характер», а зміну даного показника в процесі обробки можна вважати незначною. Більш

динамічно показники ударної в'язкості коливаються в процесі обробки при $T = 433\text{K}$ (160°C) (рис. 2.66,б). Через 0,5 год витримки в оливі, у всіх зразків спостерігалось різке падіння ударної в'язкості. Очевидно, це пов'язане з тим, що за цієї температури розпочинається інтенсивне заповнення мастилами мікропор вуглепластикових зразків, яке не встигає завершитися через надто короткий термін обробки, що спричиняє утворенню неоднорідної структури з осередками внутрішніх напружень. Однак після 2 год термообробки було досягнуте максимальне значення досліджуваного показника у середовищі ПФМС, що перевищило $a_{\text{поч}}$ на 2,4%, а в подальшому він знову знижується і знаходиться приблизно на одному рівні з показниками у середовищі інших мастил та повітря. Подальше поступове зниження ударної може бути пов'язане з початком слабо вираженої деструкції вуглепластика.

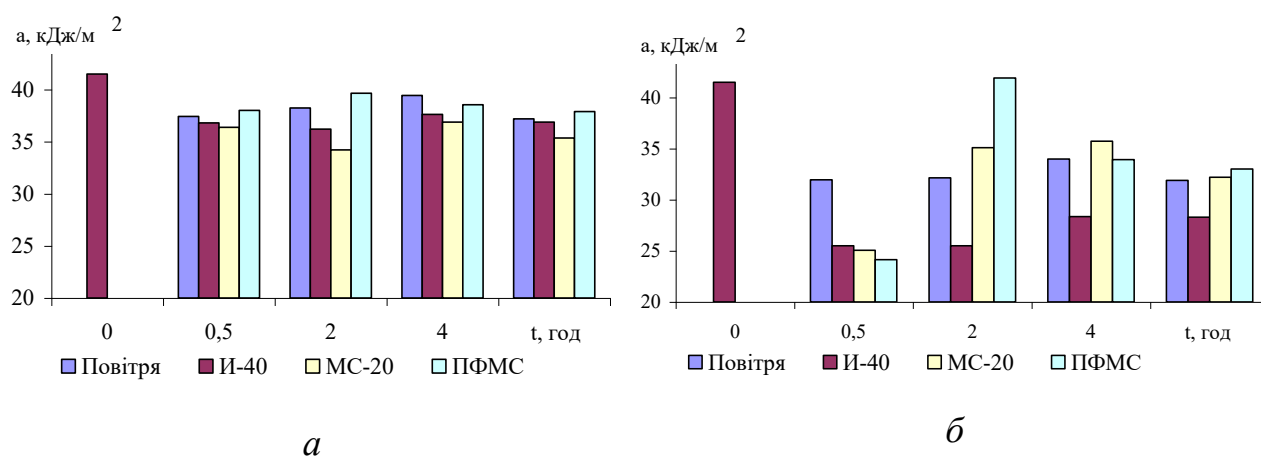


Рис. 2.66 – Вплив термообробки на ударну в'язкість a при температурі 393К (а) і 433К (б)

Вплив термообробки на міцність при стисканні σ_c (рис. 2.67,а, в) вуглепластикових зразків характеризується, як і у випадку з ударною в'язкістю деяким зниженням цього показника у перші 0,5 годин досліду. При цьому значно зросла еластичність зразків. Як видно з залежностей, після 0,5 год обробки при $T = 393\text{K}$ (120°C) у середовищі ПФМС σ_c залишається практично незмінною, на відміну від інших середовищ, а ε зростає від 8,7% (у необробленого зразка) до 20% (рис. 2.67,б). У цьому ж середовищі при вказаній темпе-

ратурі спостерігалось найбільше зростання σ_c на 16,4% або до значення 152 МПа. Далі σ_c поступово знижувалася, а у інших середовищах, наприклад у И-40 та МС-20 хоч і продовжувала зростати, але вище значення 140 МПа не досягла. У процесі термообробки за $T = 433\text{K}$ (рис. 2.67,в) результати були аналогічні, але максимальні значення $\sigma_c = 142\text{ МПа}$ досягнуто у середовищі ПФМС після 4 годин обробки. При цьому зразки були менш еластичними (рис. 2.67,г), а в середовищі повітря взагалі ε практично не змінилася.

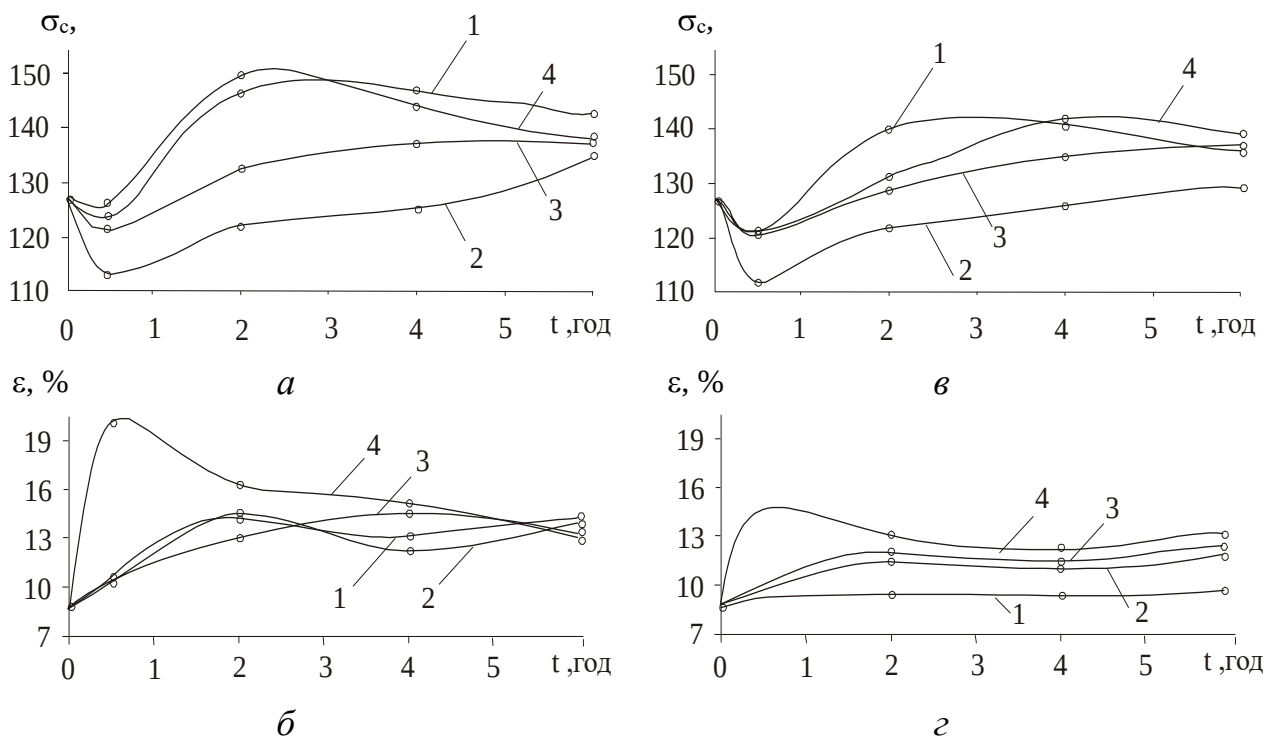


Рис. 2.67 – Вплив режиму термообробки на границю міцності при стисканні σ_c і відносну деформацію ε : а при температурах 393 (а, б) і 433К (в, г).

1 – повітря, 2 – И-40, 3 – МС-20, 4 – ПФМС

В результаті проведених дослідів можна зробити наступні висновки.

1. У процесі термічної обробки за $T = 433\text{ K}$ (160°C) протягом 2 годин у середовищі мастила ПФМС досягається максимальна ударна в'язкість зразків, яка дорівнює $41,9\text{ кДж/м}^2$.

2. Максимум показника σ_c (152 МПа) був досягнутий при термообробці за $T = 393\text{ K}$ (120°C) протягом 2-х годин у середовищі ПФМС.

Значення одержаних властивостей зразків з вуглепластика у процесі їх термічної обробки наведені в таблиці 2.43.

Таблиця 2.43 – Значення параметрів до і після термообробки вуглепластика на основі поліаміду 6

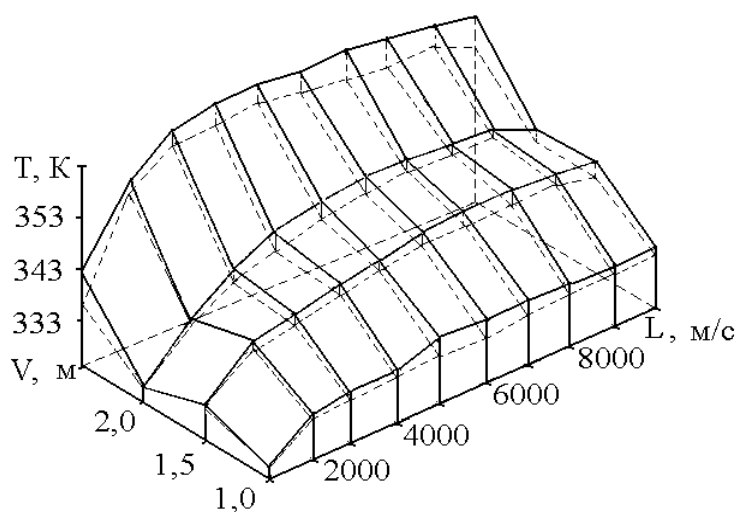
Параметр	Не термооброблені зразки	T = 393K, t = 2год, ПФМС	T = 433K, t = 2год, ПФМС
a, кДж/м ²	41,5	39,8	41,9
σ_c , МПа	127	152	131
ε , %	8,7	16,8	12,8

Таким чином, проведені дослідження вказали, що при відповідному режимі термічної обробки деталей, виготовлених із вуглепластиків, можна досягти підвищення їх фізико-механічних властивостей.

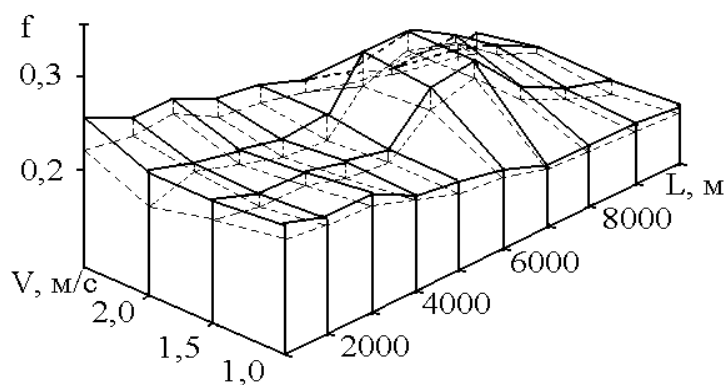
2.3.5 Вплив повторної переробки на трибологічні властивості

Так як деталі з вуглепластиків на основі поліамідів призначені, в основному, для експлуатації у вузлах тертя, то наступним етапом досліджень була оцінка антифрикційних властивостей після трьох переробок за оптимальної температури лиття під тиском – 533K (260°C). Так, з'ясовано, що у зразків після первинної переробки (рис. 2.68,а) у початковий період роботи температура зростає до певного значення і надалі практично не змінюється. Теплообмін між зразком та сталевим контртілом стабілізується при пробігу 2000 м при полегшених режимах роботи і близько 3000 – при важких. У цілому, температура в зоні контакту змінюється симбатно збільшенню швидкості ковзання.

Це пояснюється більш низьким коефіцієнтом тертя по плівці (рис. 2.68,б). Аналізуючи залежність коефіцієнта тертя від швидкості ковзання можна відмітити наступне. Із збільшенням пробігу коефіцієнт тертя монотонно знижується до певних значень. Виключення складає зона в області швидкості ковзання 1,5–2 м/с і шляху тертя 6000...8000 м, де матеріал поводить дещо аномально. Тут коефіцієнт тертя збільшується до значень 0,2 ...0,25.



a



б

Рис. 2.68 – Вплив швидкості ковзання і шляху тертя на температуру в зоні контакту (а) і коефіцієнт тертя (а) по плівці (---) і без плівки (—) УПА-6-40 після первинної переробки

Так як дане явище було короткочасним, температура істотно не змінилася, і на характері тертя це не відбилося. Її значення в зоні контакту при терті зразків по плівці переносу нижче, ніж у випадку її періодичного видалення.

Таким чином, деталі з вуглепластиків після першої переробки мають високі трибологічні властивості, коефіцієнт тертя знаходиться в межах 0,16...0,25.

У процесі досліджень трибологічних властивостей зразків, одержаних після другої переробки бачимо (рис. 2.69), що коефіцієнт тертя і температура в зоні контакту мають значно менші значення, чим після первинної. Очевидно, це пов'язано з нагромадженням продуктів зносу, що погіршує тепловіддачу і при-

водить до незначного збільшення температури в зоні контакту і, як наслідок, росту адгезійної складової коефіцієнта тертя. При терті, як по плівці, так і без неї матеріал при швидкості ковзання 1...1,5 м/с поводить себе стабільно. На графіках ми не спостерігаємо різких коливань чи перепадів вимірюваних показників. Однак, у даному випадку при швидкості ковзання 2 м/с і пробігу близько 1100 м був відзначений різкий підйом коефіцієнта тертя, що привело до стрімкого зростання температури в зоні контакту до 419 К за рахунок захоплення поверхні тертя зразка, що підплавився, зі сталевим контртілом, і наступним катастрофічним руйнуванням всіх трьох зразків.

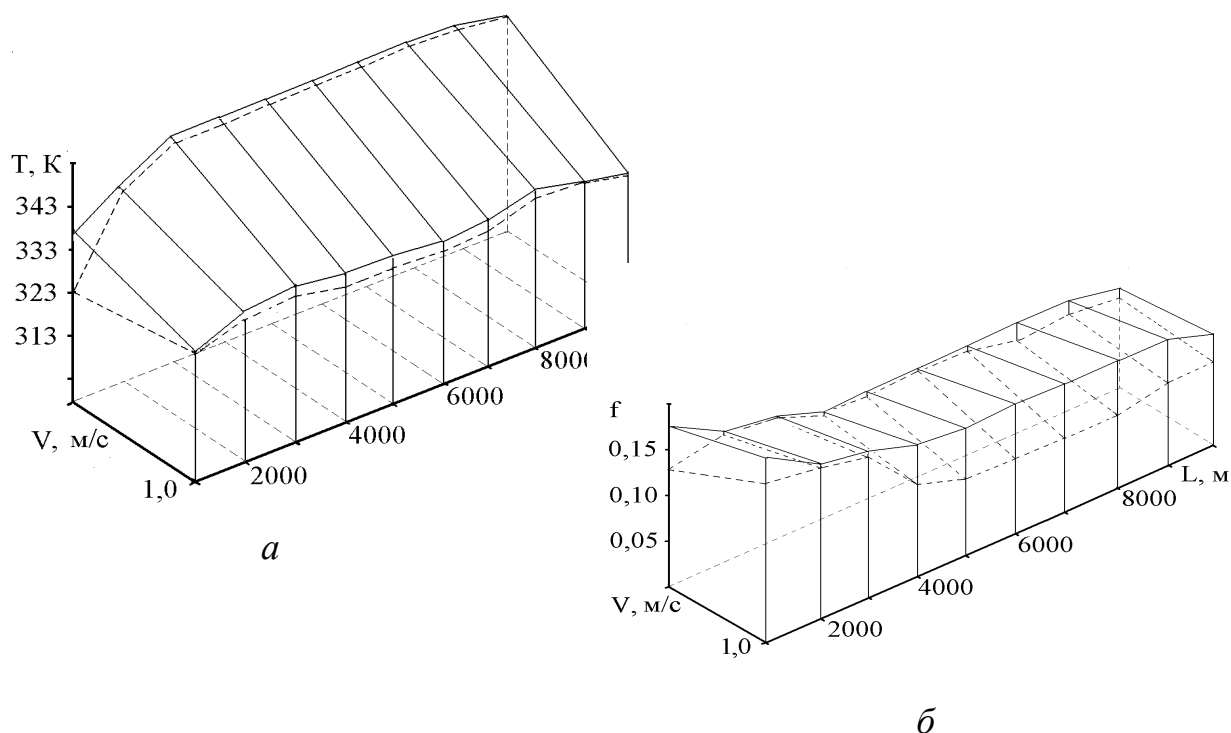


Рис. 2.69 – Вплив швидкості ковзання і шляху тертя на температуру в зоні контакту (а) і коефіцієнт тертя (б) по плівці (---) і без плівки (—) УПА-6-40 після вторинної переробки

Аналізуючи в загальному властивості зразків після вторинної переробки бачимо, що при невеликому зниженні ударної в'язкості і теплостійкості антифрикційні властивості в діапазоні швидкостей ковзання 1–1,5 м/с поліпшуються. При цьому зміна коефіцієнта тертя і температури в зоні контакту, як по плівці, так і у випадку її періодичного видалення добре корелюють між собою. Однак, діапазон використання даного матеріалу обмежений значенням $PV \leq 0,6 \text{ МПа} \cdot \text{м/с}$. Аналізуючи дані досліджень на тертя і знос після

третьої переробки (рис. 2.70), можна побачити ще менш стабільний стан вуглепластикових зразків, чим у перших двох випадках. Так, при швидкості ковзання 1 м/с температура при терті без плівки вище, ніж при терті по плівці і практично не корелює із коефіцієнтом тертя.

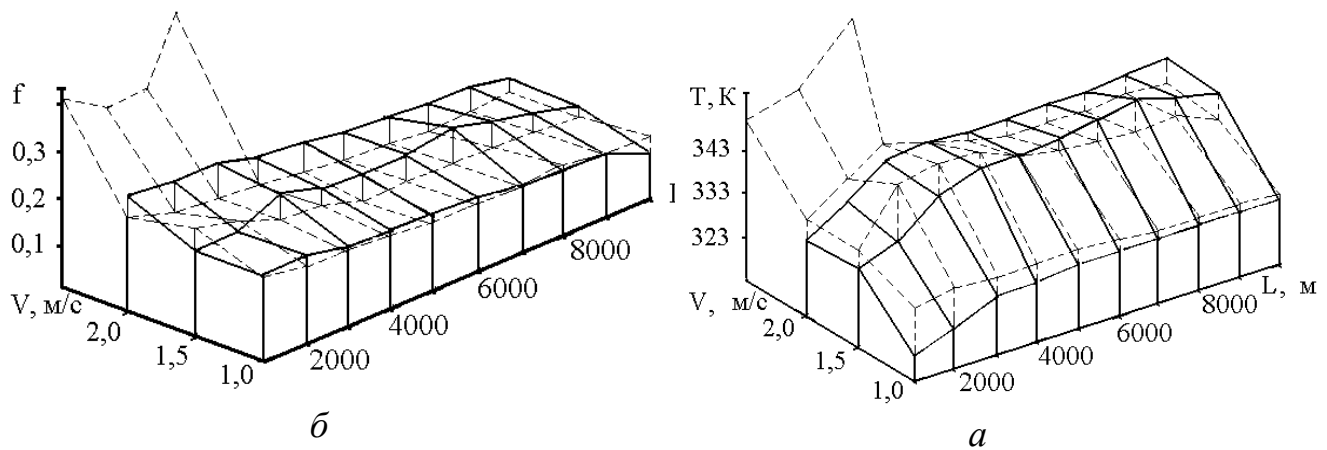


Рис. 2.70 – Вплив швидкості ковзання і шляху тертя на температуру в зоні контакту (а) і коефіцієнт тертя (б) по плівці (---) і без плівки (—) УПА-6-40 після третинної переробки

Характерним є те, що на шляху тертя до 4000...5000 м при швидкості ковзання 1,5 і 2 м/с, у випадку, коли плівка періодично видалялася з контртіла температура в зоні контакту досягає більших значень, чим при терті по плівці, а потім починає знижуватися до менших. Температура в зоні контакту при терті по плівці на початку роботи досягає певного значення і надалі практично не змінюється.

Що стосується коефіцієнта тертя, то він практично не змінюється за швидкостей 1...2 м/с. При подальшому збільшенні швидкості ковзання до 2,5 м/с уже при пробігу близько 3800 м був відзначений різкий підйом температури і коефіцієнта тертя, що спричинило руйнування зразків.

Результати досліджень зразків після третьої переробки показують, що значення, як коефіцієнта тертя, так і температури в зоні контакту знаходяться в допустимих межах, однак ці показники слабо корелюють між собою. Резуль-

тати досліджень зносостійкості (табл. 2.44) показують, що з кожною наступною переробкою знос зразків зростає. Необхідно також відзначити, що після першої та другої переробки зі збільшенням швидкості ковзання збільшується знос. Це характерно як при терті по плівці переносу, так і без неї. З'ясовано, що після першої переробки зі збільшенням швидкості в 2,5 рази (з 1,0 до 2,5 м/с), знос зразків у середньому зріс у 5,5 рази, після вторинної переробки зі збільшенням швидкості в 1,5 рази знос збільшився в 1,3 рази при терті без плівки й у 1,9 разів по плівці. Після третинної переробки зі збільшенням швидкості ковзання знос коливається нерівномірно. Спостерігалось порушення сталості трибологічних властивостей матеріалу при терті по плівці і без неї. Однак, при терті цих зразків зафіксовані певні позитивні аномальні явища, які доцільно використовувати проектуванні трибоспряжень.

Так, максимальний знос при терті по плівці зафіксовано за швидкості ковзання 1,5, а без плівки – за швидкості 1,0 м/с. У цілому ж, при збільшенні швидкості ковзання в 2 рази, спостерігається зниження зносу як по плівці, так і без її – в середньому в 1,2 рази. Як бачимо, знос коливається в досить малих межах, що говорить про підвищену зносостійкість даного матеріалу. Одержані результати свідчать про існування кореляції між показниками швидкості ковзання і зносом зразків після первинної і вторинної переробках. Зменшення ж зносу зразків після третинної переробки зв'язано, очевидно, як і у випадку з ударною в'язкістю із «зшиванням» матеріалу.

Таблиця 2.44 – Динаміка зносу вуглепластикових зразків при переробках, мг

Швидкість ковзання, м/с	1,0	1,5	2,0	2,5
Первинна	0,3 / 0,5	0,7 / 0,7	0,86 / 0,33	1,66/0,63
Вторинна	0,74/0,72	1,4/0,95	руйнування	_____
Третинна	0,8 / 1,23	1,63 / 0,7	0,65 / 1,05	руйнування

Примітка: Ліворуч від риски – знос по плівці, праворуч – без плівки.

Висновки по розділу

Оптимальний режим сушіння композитів на основі поліаміду 6, зокрема й вуглепластиків, буде наступним: температура повітря 393К (120°C), тривалість сушіння – 4 год., висота шару гранул – 15мм.

Теплостійкість за Віка після первинної переробки складає 497 (224°C), після вторинної переробки – 482 (209°C), а після третинної – 452К (179°C).

Виявлено два оптимальних види термообробки, режимами яких будуть такі:

1. Нормалізація при температурі 393К (120°C) протягом 2 годин у середовищі силіконової оливи марки ПФМС.

2. Відпалювання при температурі 433К (160°C) протягом 2 годин у середовищі силіконової оливи марки ПФМС.

Дослідження трибологічних властивостей після повторних переробок дають привід стверджувати, що експлуатація деталей, виготовлених з вуглепластиків на основі ПА 6 після вторинної переробки цілком доцільна в тих вузлах тертя, у яких вони використовуються після первинної переробки.

Необхідно підкреслити, що на підприємствах, які спеціалізуються на виробництві деталей з вуглепластиків, необхідно організувати ділянку повторної переробки вибракуваних через чи знос з інших причин деталей.

2.3.6 Вплив технологічних факторів на усадку вуглепластикових елементів

Усадка і її прогнозування є основним чинником, що визначає точність розмірів виробів з полімерних композитів, у тому числі й вуглепластиків. Незважаючи на фундаментальні роботи з властивостей і переробки виробів з полімерних матеріалів [7], на сьогоднішній день проблема усадки залишається дуже актуальною. Володіючи інформацією про усадочні процеси виробів з вуглепластиків, у деяких випадках, можна взагалі виключати механічну обробку виробів чи скоротити її до мінімуму. Вплив технологічних факторів на усадку розроблених нами полімерних композитів дотепер залишався не вивченим. Вирішення цього завдання дозволить не тільки забезпечити розміри деталей, що задаються, але і правильно скорегувати робочий цикл їхнього виготовлення.

Для досліджень були підготовлені зразки – втулки з внутрішнім, зовнішньої діаметрами і висотою, відповідно: 49,35; 60,5 і 50,8 мм. Деталі виготовлялися на ливарній машині ПЛ-32 методом лиття під тиском (9–9,5 МПа), температура лиття 533...538К (260...265°C). Перші вимірювання проводилися через 30 хвилин після виготовлення деталі, а далі – через кожні 24 години

аж до припинення процесу усадки. У процесі проведення дослідів, здійснювали три витримки виробів під тиском: 10, 15 і 20 секунд.

Практично у всіх площинах у перші 24 години процес усадки протікав рівномірно (криві рівнобіжні), незалежно від часу витримки деталі під тиском (рис. 2.71, а, б, рис. 2.72, а, б). Виміри через 48 і 72 години показали, що розміри залишаються стабільними чи змінюються на 0,01–0,03 мм. Це говорить про припинення процесу усадки. Мікрометраж досліджуваних деталей дозволив одержати графічні залежності протікання процесу усадки від часу t_b (рис. 2.71–2.74) і таблицю значень остаточної усадки в різних площинах (табл. 2.45).

Розглянемо, як здійснюється усадка деталі по її висоті (рис. 2.73). Як видно з графіка найменшу усадку мають деталі, при t_b 10 і 15 с, найбільша при t_b 20 с. Хоча максимальний розкид остаточних розмірів склав всього 0,04 мм. У даному випадку усадка по висоті виробу коливається від 0,64 (при t_b 10 і 15 с) до 0,7% (при t_b 20 с).

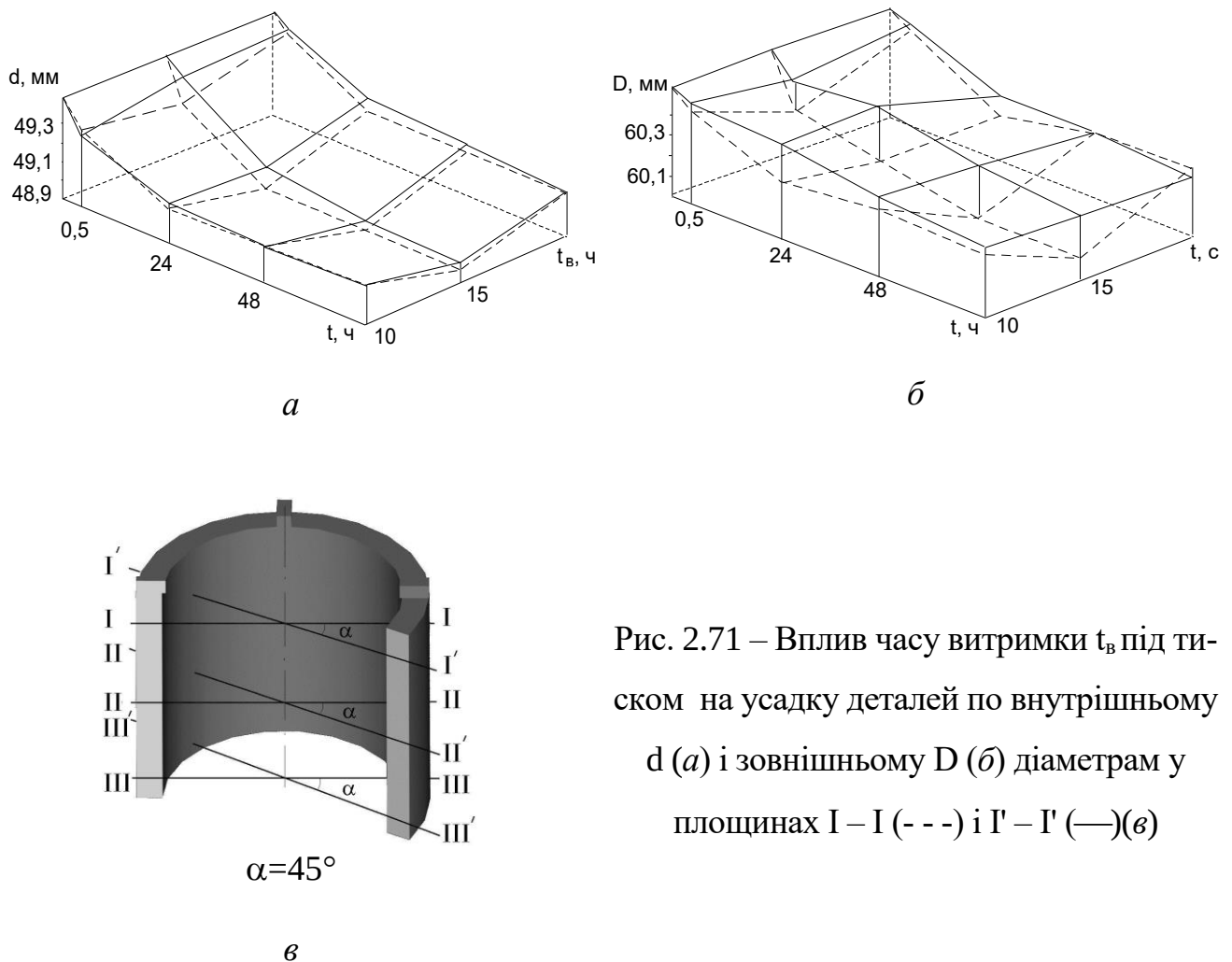


Рис. 2.71 – Вплив часу витримки t_b під тиском на усадку деталей по внутрішньому d (а) і зовнішньому D (б) діаметрам у площинах I – I (---) і I' – I' (—)(в)

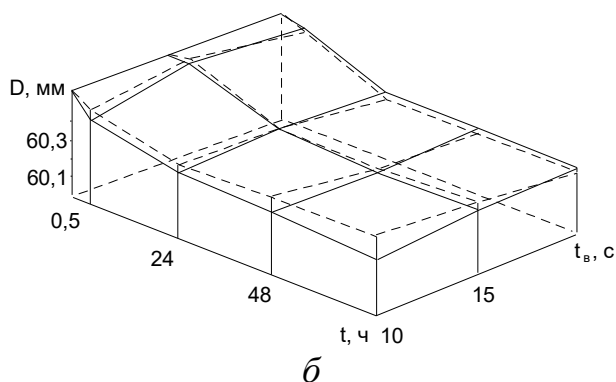
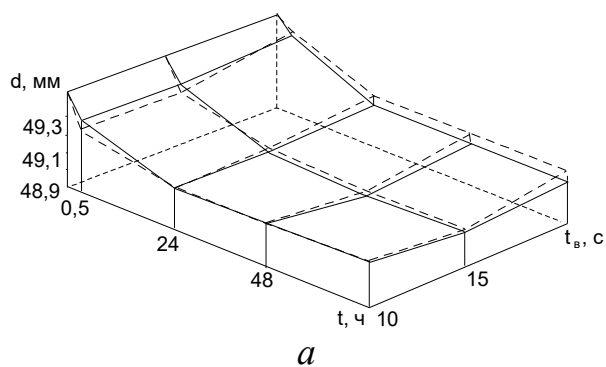


Рис. 2.72 – Вплив часу витримки t_b під тиском на усадку деталей по внутрішньому d (а) і зовнішньому D (б) діаметрах у площинах II – II (---) і II' – II' (—)

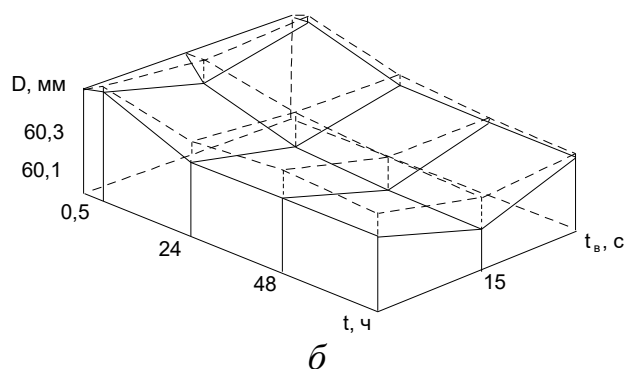
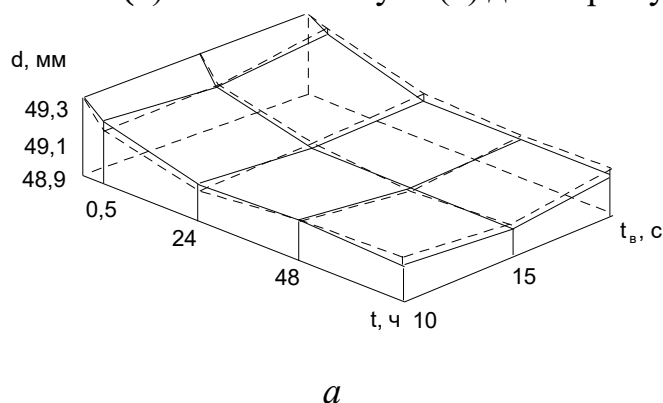


Рис. 2.73 – Вплив часу витримки t_b під тиском на усадку деталей по внутрішньому d (а) і зовнішньому D (б) діаметрам у площинах III – III (---) і III' – III' (—)

Незначне збільшення діаметрів, пов'язане з тим, що вуглепластики на основі поліамідів відносяться до гігроскопічних матеріалів і при великому поглинанні вологи деталі з них в певній мірі деформуються [8]. Тому разом з мікрометражем вимірялася також вага деталей (рис. 2.75). Вага виготовлених деталей коливався від 67,1 до 67,4 г. Протягом трьох діб їхня вага збільшилася в середньому на 0,097 г чи на 0,13%.

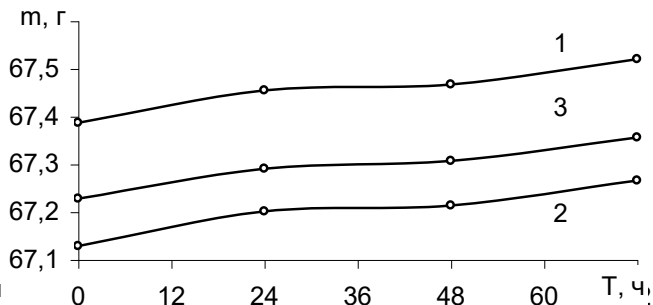
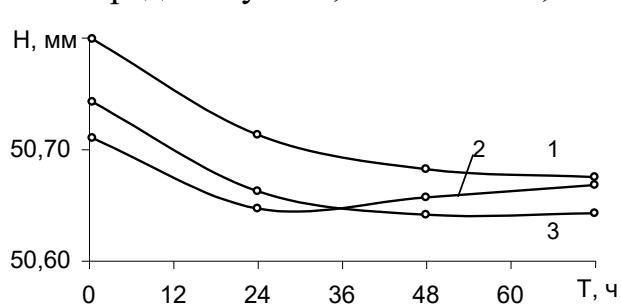


Рис. 2.74 – Усадка по висоті H виробів отриманих при витримці під тиском 10 (1), 15 (2) і 20с (3)

Рис. 2.75 – Зміна маси (m) виробів в процесі усадки. Позначення ті ж, що і на рис 2.74

Таблиця 2.45 – Величина усадки для втулок з вуглепластика з діаметрами:
зовнішнім D=60,5 і внутрішнім d=49,35мм

Площина І – І				
Час витримки під тиском t _в , з	Зовнішній діаметр	Усадка, %	Внутрішній діаметр	Усадка, %
10	По літниках	0,55	По літниках	0,35
15		0,83		0,68
20		0,51		0,35
10	Між літниками	0,55	Між літниками	0,29
15		0,71		0,36
20		0,51		0,41
Площина ІІ – ІІ				
10	По літниках	0,18	По літниках	0,49
15		0,29		0,59
20		0,35		0,55
10	Між літниками	0,31	Між літниками	0,49
15		0,31		0,57
20		0,31		0,44
Площина ІІІ – ІІІ				
10	По літниках	0,07	По літниках	0,36
15		0,23		0,44
20		0,11		0,36
10	Між літниками	0,21	Між літниками	0,26
15		0,46		0,42
20		0,16		0,32

2.3.7 Вплив кліматичних факторів на властивості вуглепластиків

Зберігання сільськогосподарської техніки повинно проводитися згідно ГОСТ 7751-85 [9] або за вимогами, визначеними самим виробником. Велика кількість сільськогосподарської техніки, в тому числі і зернозбиральних комбайнів, у міжсезоння зберігається на відкритих ділянках просто неба, або під

примітивними навісами, піддаючи тим самим зовнішні деталі впливу температури, вологості, сонячної радіації. Знаючи, як впливають кліматичні умови на властивості деталей з пластичних мас, можна завчасно визначити, наскільки довго і чи можуть взагалі ті чи інші пластмаси працювати чи зберігатися в заданих умовах. Особливо це стосується поліамідів, які є чутливими, наприклад, до дії вологи. Відомо, що деталі з поліамідів, адсорбуючи вологу, змінюють лінійні розміри, а також фізико-механічні властивості. Якщо зниження властивостей деталей призводить до скорочення ресурсу, то зміна лінійних розмірів може привести до заклинювання пари тертя з подальшим руйнуванням пластмасової деталі. Праці, присвячені процесам старіння пластичних мас [10–14] не розкривають в повній мірі перш за все вплив кліматичних факторів на процес старіння саме вуглепластиків. Детально дане питання досліджене в роботі [15]. Показано, що кліматичні умови, які створюються в зимовий період на території України можна віднести до несприятливих. Це можна пояснити не тільки різкими і суттєвими перепадами температури, але і різкими коливаннями відносної вологи повітря. Фактично вони призводять до прискорення процесу старіння деталей, виготовлених з пластичних мас. Найбільш розповсюдженими і практично важливими активаторами, які сприяють старінню усіх полімерних матеріалів є температура і волога повітря.

Тому був проведений дослід, в процесі якого зразки протягом періоду зберігання с.-г. техніки і наступного вегетаційного періоду рослин піддавались дії кліматичних умов. Згідно ГОСТ 17170-71 зразки були розміщені на відкритому стенді. Так як при роботі типових деталей сільськогосподарської техніки найбільш впливовим фактором є ударні навантаження, визначали вплив кліматичних факторів на ударну в'язкість. Аналізуючи одержані залежності бачимо (рис. 2.76), що ударна в'язкість змінюється несуттєво. Виявлено, що із збільшенням відносної вологи повітря ударна в'язкість дещо зменшується і навпаки. Волога, яка поглинається поліамідом б знижує температуру склування, за рахунок чого спонукає перехід полімеру із скловидного у високоеластичний стан і викликає протікання кристалізаційних процесів, що і пояснює функцію вологи. [16]. Тобто, волога надає пластифікуючу дію на матрицю вуглепластика – поліамід. Однак, як сказано в [17] і підтверджується нашими дослідженнями, викликані поглинанням вологи зміни фізико-

механічних властивостей в значній мірі є оборотними, хоча повного відновлення властивостей і не відбувається. Так, уважно спостерігаючи за кривими ударної в'язкості 1 і відносної вологості повітря 4 можна побачити, що із підвищенням вологості W повітря, ударна в'язкість a знижується. У випадку,

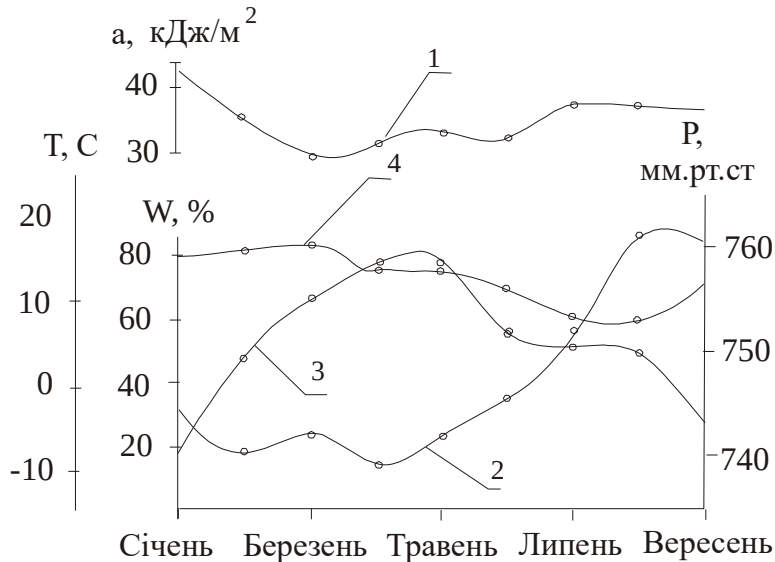


Рис. 2.76 – Вплив кліматичних факторів на ударну в'язкість вуглепластика:

- 1 – ударна в'язкість; 2 – середньодобова температура; 3 – атмосферний тиск;
4 – відносна вологість

коли W спадає, значення a зростає, але у будь-якому випадку вона не перевищувала початкове значення, рівне $41,5 \text{ кДж/м}^2$. У процесі досліджень не виявлено залежності між температурою повітря T та ударною в'язкістю a . Це можна пояснити тим, що температурний інтервал у процесі дослідження коливався незначно (від -17 до $+28^\circ\text{C}$) у порівнянні з температурними режимами експлуатації даного вуглепластика.

Таким чином за результатами випробовувань впливу кліматичних факторів на властивості деталей з вуглепластиків можна зробити наступні висновки:

- температура навколишнього середовища помірного клімату, в якому знаходиться Україна не впливає на роботу деталей з вуглепластиків після міжсезонного зберігання на відкритому повітрі;
- із зростанням відносної вологості повітря ударна в'язкість деталей з вуглепластиків незначно знижується. Цей процес є зворотнім;
- деталі з даного вуглепластика при встановленні зернозбиральних комбайнів на зберігання під відкритим небом не потребують додаткових заходів по зберіганню, чи зняття їх з комбайнів на період зберігання.

2.3.8 Дослідження трибологічних властивостей вуглепластикових елементів

2.3.8.1 Дослідження тертя без змащення

Широкий спектр експлуатаційних умов роботи деталей рухомих з'єднань сільськогосподарської техніки вимагає перевірки працездатності вуглепластикових елементів. У нашому випадку вона полягає в експериментальних дослідженнях їх трибологічних властивостей за різних умов експлуатації. Для визначення доцільності застосування вуглепластиків, порівнювались триботехнічні характеристики чистого поліаміду марки ПА-6, який серійно випускається, та вуглепластиків на його основі – УПА-6-30 і УПА-6-40. В процесі досліджень, режими роботи експериментальних зразків встановлювали, виходячи з реальних умов роботи типових деталей тертя, що досліджувались. Так як характер роботи вуглепластиків обумовлюється фактором PV , то в процесі випробувань змінювали цей показник шляхом варіації тиску P на зразок, при цьому швидкість залишалася сталою. Таким чином тиск на зразки змінювали в межах $P = 0,3 \dots 1,0$ МПа, швидкість $V = 1,0$ м/с (рис. 2.77).

Як видно з рис. 2.77, із збільшенням тиску P значення зносу I та температури T в зоні тертя у зразка із чистого ПА-6 стабільно збільшується у порівнянні із вуглепластиковими зразками. При цьому, із збільшенням тиску від 0,4 до 1,0 МПа, тобто у 1,5 рази знос зразка із чистого ПА-6 зріс у 4 рази, в той час як у вуглепластиків на його основі він залишається практично незмінним, температура у чистого ПА-6 зросла у 1,2 рази, а у вуглепластиків знову залишилася практично незмінною. Враховуючи те, що трибологічні властивості двох марок вуглепластиків при даних режимах експлуатації є близькими, то було прийнято рішення проводити подальші дослідження на вуглепластику УПА-6-30, так як у ньому міститься на 10 відсотків менше домішок вуглецевих волокон.

Важливе значення має уявлення про роботу деталей з вуглепластиків у контакті із металевими контртілами різної шорсткості. Справді, в реальності, у вузлах, в яких передбачається впровадження вуглепластикових деталей, контртіла мають різну шорсткість поверхні.

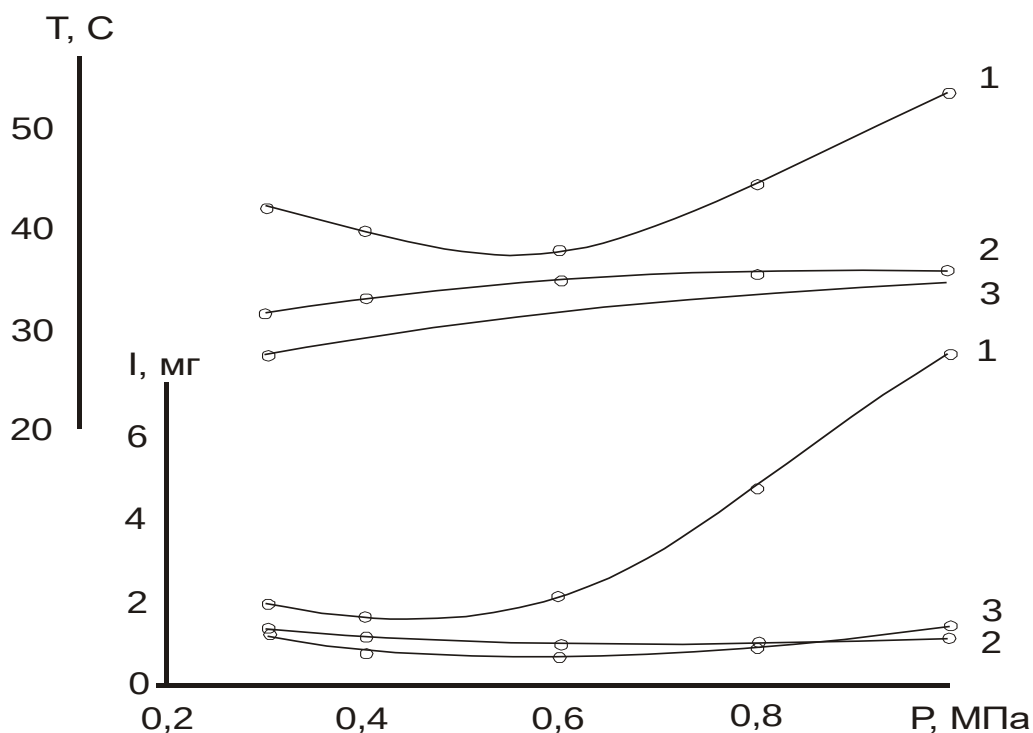


Рис. 2.77 – Вплив тиску P на температуру в зоні контакту T і знос I зразків з: 1 – поліаміду-6; 2 – УПА-6-30; 3 – УПА-6-40

Аналіз даних представлених на рис. 2.78,*а* показує, що із зростанням шорсткості металевого контртіла R_a від 0,07 до 2,5 мкм (тобто з 10 по 5 клас шорсткості) коефіцієнт тертя зріс в 2,1 рази.

Більш динамічно цей показник змінювався при збільшенні тиску на зразок. Так, із збільшенням тиску у 2,5 рази, а саме від 0,4 до 1,0 МПа коефіцієнт тертя зріс в середньому у 3,2 рази. Мінімальні значення цього показника – 0,14 – було зафіксовано при терті по контртілі з $R_a = 0,07$ мкм і тиску 0,4 МПа. Однак, при подальшому збільшенні тиску, на даному контртілі, він перевищив значення коефіцієнта тертя у порівнянні з контртілом з $R_a = 0,25$ мкм. Далі у всіх випадках найменший коефіцієнт тертя спостерігався при терті по контртілі $R_a = 0,25$ мкм. Максимальне значення – 0,7 зафіксовано при терті контртіла $R_a = 1,2$ мкм і тиску $P=1$ МПа.

Дослідження зносостійкості (I) зразків (рис. 2.78,*б*) показало, що із зростанням шорсткості з 10 по 5 клас (при $P = 0,4$ МПа), знос зразків збільшився лише в 1,6 рази. При цьому мінімальні значення зносу (I) спостерігались для контртіла з $R_a = 0,25$, а максимальні з $R_a = 1,2$ мкм. Знос всіх зразків також

зростає (в 1,4–2 рази) при прикладанні тиску $P = 1$ МПа. Як показав огляд поверхні контртіла, така поведінка вуглепластика пояснюється присутністю на поверхні ділянок підплавленого матеріалу, що пояснюється наявністю адгезійних сил, які приводять до зростання як коефіцієнта тертя, так і зносу.

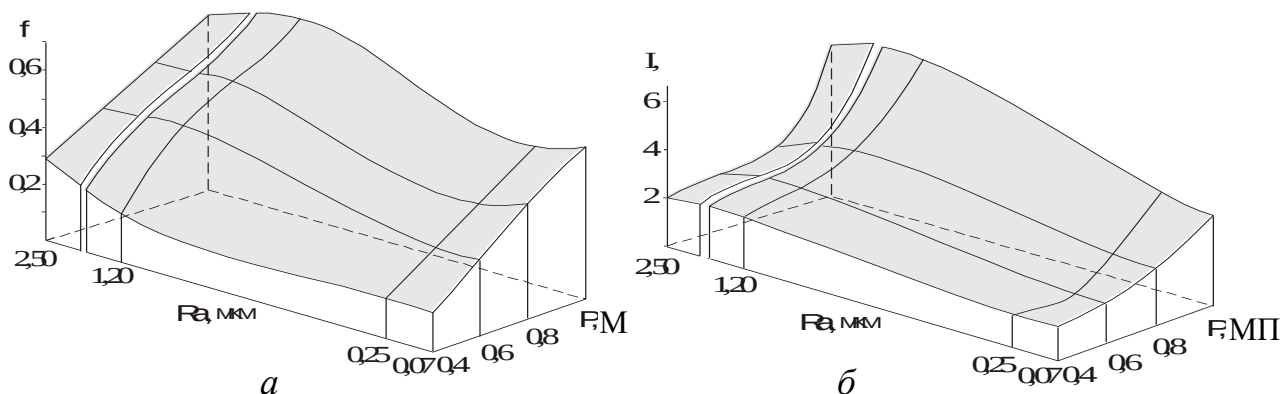


Рис. 2.78– Вплив шорсткості поверхні контртіла R_a і тиску P на коефіцієнт тертя f (a) і знос I (б)

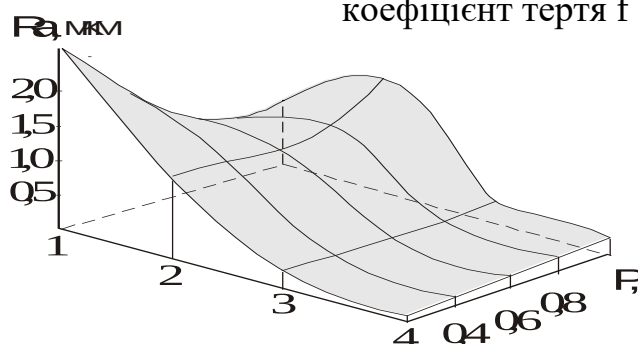


Рис. 2.79 – Залежність зміни шорсткості поверхні контртіла R_a від тиску P :

контртіла з початковою шорсткістю

1 – $R_a = 2,5$ мкм; 2 – 1,2 мкм;

3 – 0,25 мкм; 4 – 0,07 мкм

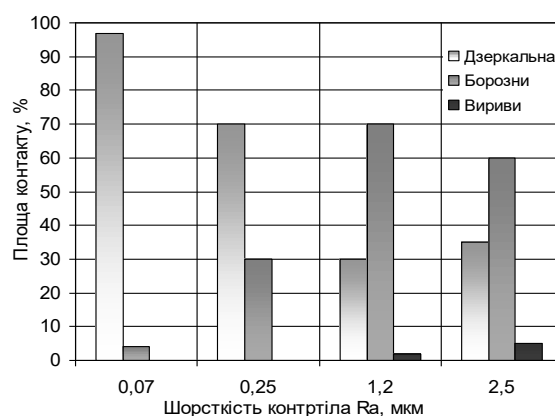


Рис. 2.80 – Розподіл поверхні тертя зразків вуглепластика за характерними зонами

Аналіз рис. 2.79 показує, що у всіх випадках, крім контртіла 4 ($R_a = 0,07$ мкм) шорсткість із зростанням тиску P до 0,6 МПа знижується, тобто спостерігається ефект шліфування сталі вуглепластиком. Але при подальшому зростанні тиску шорсткість контртіла R_a збільшується. Причина збільшення шорсткості контртіл з більшою початковою шорсткістю (контртіла 1 і 2) викликана розвитком задирів і каналів (борозен) при жорстких режимах тертя (0,8 і 1 МПа $\times$ м/с).

Аналізуючи структуру характерних зон поверхні тертя зразків (рис. 2.80) бачимо, що із зростанням шорсткості контртіл, дзеркальна доля поверхні зони контакту зменшується. Так, при зростанні шорсткості в 17 разів (тобто з R_a 0,07 до R_a 1,2 мкм), площа дзеркальної поверхні знизилась більш як втричі (з 97 до 30%). При використанні контртіла з R_a 2,5 мкм площа дзеркальної поверхні склала 35% від загальної площі контакту. В аналогічних умовах, площа контакту з борознами зросла в 14 разів. Однак, при R_a 2,5 мкм цей показник зменшився на 10%. При застосуванні контртіл з R_a 1,2 и 2,5 мкм, спостерігається також поява невеликих площ з задирами та глибокими виривами.

Оптичні дослідження поверхні (рис. 2.80) тертя свідчать про стійку тенденцію щодо поведінки волокон у полімерній матриці. Так, із зменшенням шорсткості контртіла відбувається деяке подрібнення волокон. При дослідженні поверхні тертя ВП з контртілом R_a 2,5 близько 50% складають волокна довжиною 0,11–0,15 мм. При застосуванні контртіла R_a 1,2 мкм – близько 60–70% займають волокна довжиною 0,09 мм; R_a 0,25 – 75–80% волокна довжиною 0,06–0,07 мм; R_a 0,07 – 80–85% – волокна, довжиною 0,03–0,04 мм. Це пояснюється тим, що, як показали оптичні дослідження, із зменшенням шорсткості поверхні контртіла, збільшується фактична площа контакту, що, в свою чергу, призводить до інтенсивного перетирання волокон, особливо при жорстких умовах роботи. Таким чином, дрібна фракція волокон, яка утворюється при терті контртіл з низькими показниками R_a сприяє зниженню коефіцієнта тертя.

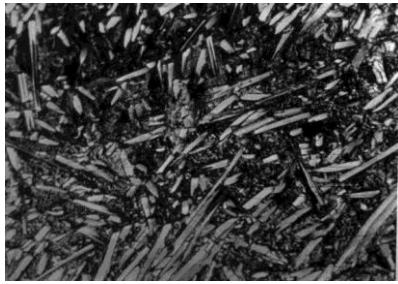
Дослідження поверхні тертя зразків здійснювали на зразках, що працювали у парі зі сталевими контртілами різної шорсткості, так як пари тертя «вуглепластик-сталь» є найбільш поширеними у рухомих з'єднаннях зернозбиральних комбайнів. Аналіз стану поверхні тертя вуглепластиків дозволив розділити її на три основних ділянки: I – гладка дзеркальна поверхня; II – поверхня з борознами проорювання; III – вириви. При терті зразків з контртілом, шорсткістю $R_a=2,5$ мкм, 30–35% поверхні тертя вуглепластика складає поверхня I (а). 55–60% складає поверхня з борознами (б), і близько 5–10% – невеликі вириви з хаотичним розташуванням волокон і, очевидно, деяким підплавленням в'язучого (в).

Поверхні контакту вуглепластика при роботі з контртілом $R_a=1,2$ мкм характеризуються, в основному, двома видами: гладка поверхня – 25–30% (ε) і інша частина – вириви, що розвиваються (∂) і борозни проорювання (e). Причому, дрібні борозни чергуються з досить великими, поверхнями, що характеризуються наявністю висмикнутих волокон. Збільшення смуг проорювання, пояснюється тим, що із зменшенням висоти мікронерівностей, площа фактичного контакту між полімерним зразком і сталевим контртілом збільшується і, як наслідок, зростає адгезійна складова сили тертя і температура в зоні тертя, що приводить до розм'якшення в'язучого. Це полегшує висмикування волокон тангенційною складовою, викликаючи розвиток смуг проорювання. Із зменшенням шорсткості сталевого контртіла мікронерівності стають настільки малі, що нездатні висмикнути волокно, хоча фактична площа контакту збільшується. Дійсно, у процесі тертя вуглепластика по контртілу $R_a=0,25$ мкм, приблизно 70–75% поверхні тертя зразка займає гладка площа без борозен, задирів і т.п. Завдяки низькій шорсткості поверхні контртіла режим тертя стає більш м'яким і спостерігається зниження коефіцієнта тертя і зносу.

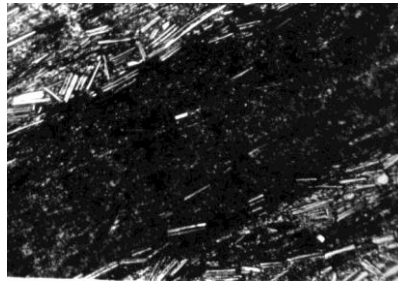
Іншу частину займає, в основному, поверхня з дрібними подряпинами, початковими виривами і, очевидно, з висмикнутими волокнами (ϵ) На рис. 2.81, з зображений фрагмент початку утворення великого вириву.

Практично всю поверхню тертя вуглепластикових зразків із контртілом, шорсткістю $R_a = 0,07$ мкм, займає гладка поверхня з хаотичним розташуванням волокон і дрібними виривами (u). Лише 2–3% площі зразка займають початкові руйнування – вириви (i) і ділянки, з витягнутими (висмикнутими) у процесі тертя волокнами (i).

Очевидно, що дрібні вириви, які утворились по всій поверхні контакту і привели до незначного збільшення зносу і коефіцієнта тертя, у порівнянні, наприклад, з контртілом $R_a=0,25$ мкм.



a



б



в



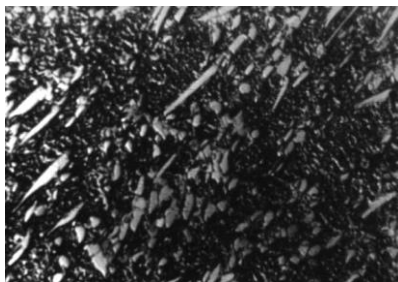
г



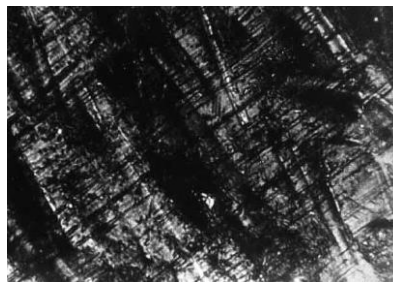
д



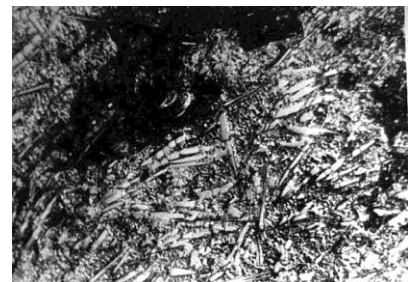
е



є



ж



з



и



і



ї

Рис. 2.81 – Мікроструктура поверхні тертя УПА-6-30 при терті з контртілами, що мають шорсткість 2,5 (*a, б, в*), 1,2 (*г, д, е*), 0,25 (*є, ж, з*), 0,07 мкм (*и, і, ї*):
a, г, є, и – гладка дзеркальна поверхня; *б, д, ж, і* – борозни проорювання;
в, е, з, ї – дрібні вириви ($\times 100$)

Розвиваючи дослідження у напрямку вивчення трибологічних властивостей деталей з вуглепластиків, нам довелося зіткнутися з відсутністю даних про вплив природи контртіла на ці характеристики, що не дозволяло істотно розширити сфери їхнього застосування в машинобудуванні.

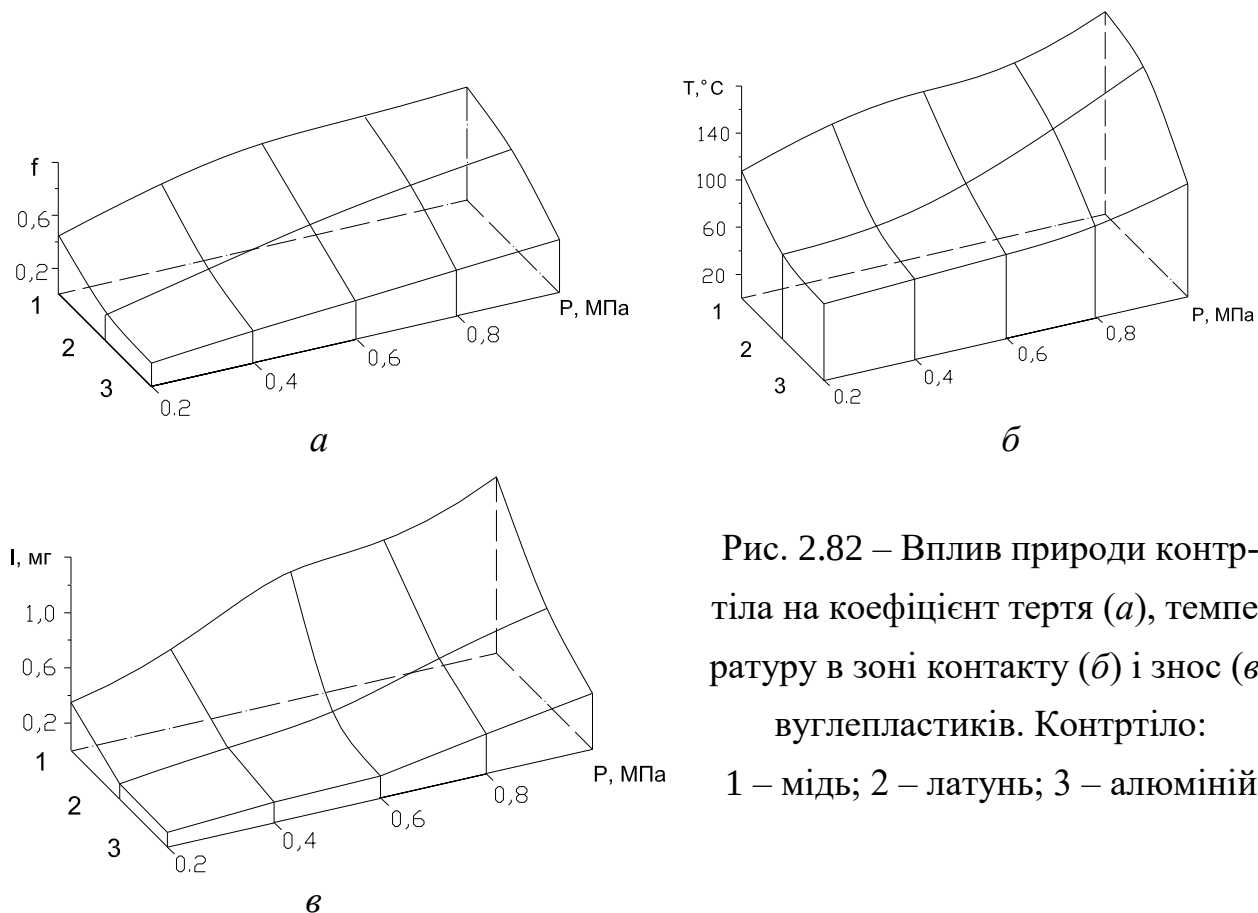


Рис. 2.82 – Вплив природи контртіла на коефіцієнт тертя (*a*), температуру в зоні контакту (*б*) і знос (*в*) вуглепластиків. Контртіло: 1 – мідь; 2 – латунь; 3 – алюміній

З огляду на це, вивчали особливості зміни трибологічних властивостей вуглепластиків при роботі в парі з найбільш розповсюдженими кольоровими металами, а саме: міддю, латунню й алюмінієм. Випробування матеріалу проводилися при швидкості ковзання 1,0 м/с на дисковій машині тертя за методикою [18].

Отримані результати (рис. 2.82) свідчать про те, що в досліджуваному діапазоні навантажень максимальні значення зносу, коефіцієнта тертя і температури в зоні контакту відзначені при роботі вуглепластиків з мідним контртілом. Робота цієї пари, незважаючи на плівку переносу, що утворилася і чітко проявлялася на поверхні контртіла, характеризувалася постійними шумовими ефектами (писк, скрегіт). В діапазоні тиску $0 \leq P \leq 0,6$ МПа спостерігалися навіть поодинокі випадки захоплення матеріалу з контртілом, однак надалі катастрофічного зносу і руйнування полімеру не відбулося, хоча

при $P = 1$ МПа температура в зоні контакту досягала 443 К (170°C). Тертя по латуні (2) здійснювалося більш спокійно, і лише при досягненні тиску 0,8 МПа при стабільному підйомі коефіцієнта тертя f , відзначений більш різкий ріст температури T і зносу I .

У процесі притирання вуглепластикових зразків з алюмінієвим контртілом утворювалася тонка алюмінієва стружка. Це пояснюється тим, що в зоні тертя (рис. 2.83,а) виникають великі контактні напруження. Так, розрахунковий тиск при притиранні вибирається мінімальним і у нашому випадку повинен складати 0,2 МПа. На початку притирання площа контакту складає 0,1...0,16 від номінальної (0,785 см²), що в підсумку дає підвищення тиску до 1,25...2,5 МПа, і, як наслідок, приводить до утворення продуктів зносу у виді стружки. Надалі, зі збільшенням припрацьованої поверхні зразка (рис. 2.83,б), контактні напруження поступово знижуються, рівномірно розподіляючись в зоні тертя вуглепластикового зразка і металевого контртіла, сприяючи тим самим, утворенню дрібнодисперсних продуктів зносу. У цілому, для пари тертя «вуглепластик-алюміній» коефіцієнт тертя мав найнижчі значення, плавно зростаючи від 0,18 до 0,32. Це вказує на високі антифрикційні властивості, як алюмінію, так і вуглепластика. Температура в зоні контакту також була меншою у порівнянні з двома попередніми випадками: «вуглепластик-мідь» і «вуглепластик-латунь», що свідчить про м'який режим тертя.

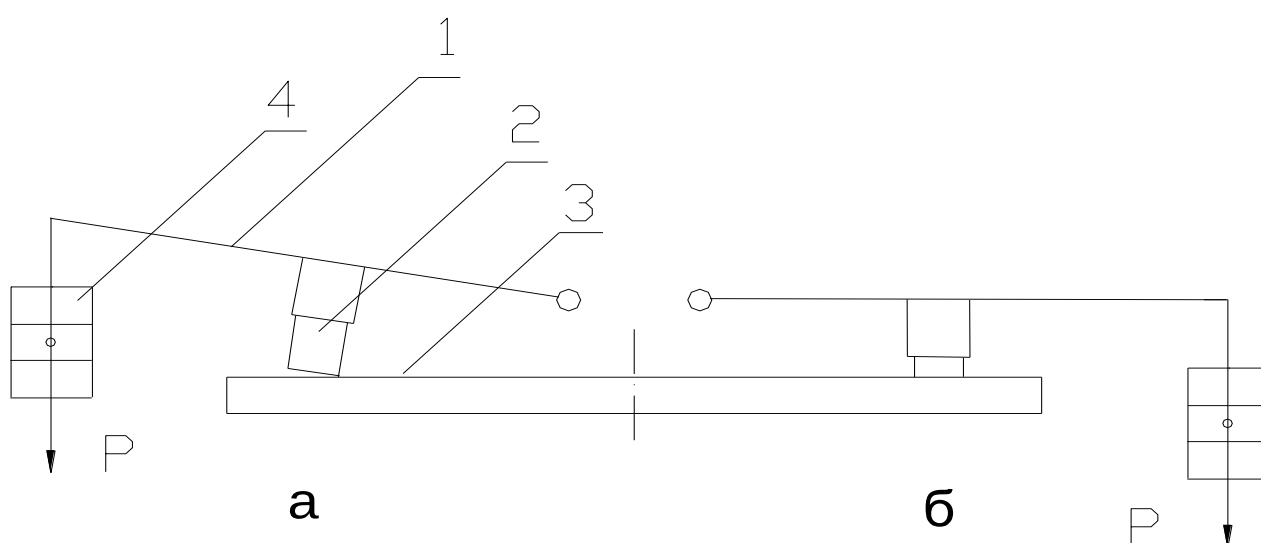


Рис. 2.83 – Схеми: а – притирання зразків, б – тертя. 1 – балочка; 2 – зразок з вуглепластика; 3 – контртіло; 4 – відтаровані гіри

Аналізуючи дані, приведені в табл. 2.46, стає очевидним, що вища температура в зоні контакту при терті вуглепластика по міді пов'язана з тим, що остання має найменші значення теплопровідності λ та питомої теплоємності C_p , латунь – середніми й алюміній – максимальними [19, 20]. Таким чином, теплофізичні властивості металевих контртіл і трибологічні вуглепластика добре корелюють між собою.

Таблиця 2.46 – Теплофізичні властивості контртіл при $T = 300\text{K}$ (27°C)

Показник	Мідь	Алюміній	Латунь
Електроопір ρ , Ом·м	1,725	1,587	-
Теплопровідність λ , $\text{Вт}/(\text{м}\cdot^\circ\text{C})$	101,9	235,9	110
Питома теплоємність C_p , Дж/(кг·°C)	385	903,7	391
Температуропровідність α , 10^{-6} , $\text{м}^2/\text{с}$	130	93,8	-

У цілому, найкращі трибологічні властивості вуглепластика виявилися при терті з алюмінієвим контртілом. При цьому необхідно звертати особливу увагу на припрацювання робочих поверхонь з метою не допустити появи і розвитку задирів. Це забезпечується виключенням перекосів у парі тертя. Матеріал також працездатний з латунним контртілом, хоча тут присутній більш жорсткий режим тертя. При терті з міддю можна сказати, що при $P = 1 \text{ МПа}$ деталі з вуглепластиків працюють на межі своїх трибологічних можливостей, про що свідчать високі значення коефіцієнта тертя, температури і зносу.

2.3.8.2 Дослідження тертя при змащуванні

Полегшити досить напружений режим роботи можна за допомогою змащування робочих поверхонь трибосистеми. Використання змащування сприяло б ефективній експлуатації вуглепластикових деталей, бо воно призвело б до зниження теплового навантаження на рухомих з'єднаннях і, як наслідок, до росту зносостійкості матеріалу. Це також дозволило б суттєво зни-

зити коефіцієнт тертя, знос, а отже, подовжити строк служби вузла тертя. Тому нами були проведені лабораторні випробування цього матеріалу у різних змащувальних середовищах. Змащування проводилося за допомогою часткового занурення контртіла у ванну із змащувальним середовищем, об'ємом 0,5 л. Змащувальні середовища окремо складалися із присадки «Вітал» з додаванням води; оливи И-40 та двох композицій на основі цих складових. Швидкість ковзання складала 1,15 м/с.

Як видно із графічної залежності (рис. 2.84) найменші значення коефіцієнта тертя спостерігаються при змащуванні чистою оливою И-40. Із зменшенням вмісту останнього в змащувальних композиціях коефіцієнт тертя дещо зростає, але навіть у тому випадку, коли тертя відбувається зовсім без мастила, він не перевищує 0,052.

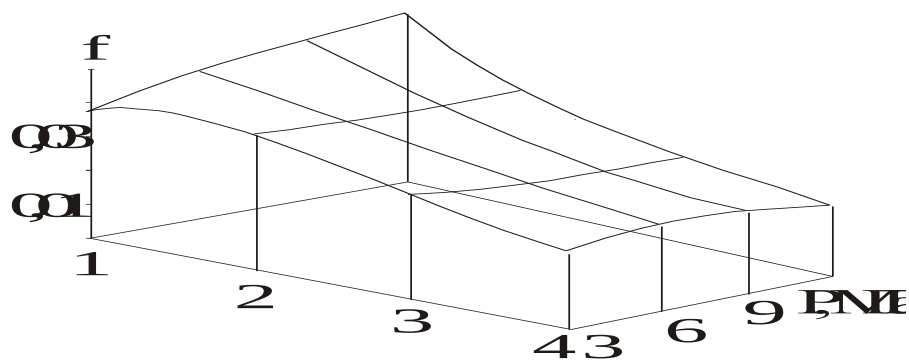


Рис. 2.84– Вплив навантаження P на коефіцієнт тертя у змащувальних середовищах: 1 – Вітал-5% + вода – 95% (I); 2 – (I)-50% + олива И-40 – 50%; 3 – (I) – 25%+олива И-40 – 75%; 4 – олива И-40

З ростом навантаження коефіцієнт тертя залишається стабільним. Лише при застосуванні присадки «Вітал» він незначно зростає. В процесі випробувань фіксувався також знос зразків, та температура змащувального середовища (табл. 2.47). Як видно із таблиці чіткого розподілу значень зносу не спостерігається. Там, де вказано (+), мається на увазі, що зразок не втратив, а збільшив вагу. Це можна пояснити тим, що вуглепластики на основі термопластів мають відкриту пористість до 3% і тому в процесі тертя, при прикладенні навантаження зразок поглинає змащувальну композицію, збільшуючи

свою вагу. Чітка закономірність зміни ваги зразка від навантаження відсутня. Але можна простежити, що найбільше поглинання змащувального середовища спостерігається при змащенні композицією (I) та (I) – 50%+И-40 – 50%, тобто там, де найбільше води (95 та 50% відповідно).

Таблиця 2.47 – Залежність температури Т (°C) і зносу І (мг) від тиску Р та змащувального середовища

Змащувальне середовище	Показники	Навантаження Р, Мпа			
		3	6	9	12
Вітал – 5%+вода-95%(I)	Т, К	296	310	312	325
	І, мг	0,05	+0,05	+0,15	+0,2
(I)-50%+И-40 –50%	Т, К	312	315	323	325
	І, мг	0,35	+0,05	+0,55	+0,2
(I)-25%+И-40 –75%	Т, К	304	310	312	316
	І, мг	0,1	+0,1	+0,1	0,1
И-40	Т, К	299	308	316	321
	І, мг	0,05	+0,05	0	0,1

Із збільшенням питомого тиску на зразок, коефіцієнт тертя, в основному, залишається стабільним. Значення фактора РV досягає максимального значення 14 МПа·м/с.

ЛІТЕРАТУРА

1. Калинчев Э.Л., Саковцева М.Б. Свойства и переработка термопластов: Монографія. – Ленинград: Химия, 1983. – 286 с.
2. Абрамов С.К., Рассохин Г.И., Климчук Ю.Ф. Полимерные материалы в сельскохозяйственном машиностроении: Монографія. – М.: Агропромиздат, 1986. – С. 3–5.
3. Повышение технического уровня самоходных зерноуборочных комбайнов за счет применения новых материалов. Обзорная информация. Выпуск 4. М.: ЦНИИТЭ Итракторсельмаш. – 1982, 48 с.

4. Hiruacu Ogawa. Application Development of CFRP. Today and Tomorrow. // Jap. Plast. Age, 1982. – Vol. 20, №184, – P. 17–22.
5. Фитцер Э., Дифендорф Р., Калинин И. Углеродные волокна и углекомпози́ты: Монография М.: Мир, 1988. – С. 294.
6. Кестельман Н.Я. Термическая обработка полимерных материалов в машиностроении. – М.: Машиностроение, 1968.– С. 266.
7. Лапшин В.В. Основы переработки термопластов литьем под давлением: Монография. – М.: Химия, 1974. – 271с.
8. 132. Буря А.И. Трение и изнашивание углепластиков на основе ароматических полиамидов // Трение и износ. 1989. – Т. 22, №6. – С.677–683.
9. Михайлович Я., Рубець А. Дотримання правил зберігання зернозбиральних комбайнів – гарантія збереження їх техніко-економічних показників // Пропозиція. – 2004. – №1. – С.102–103.
10. Woerobert Z. // Muanyag es gumi. – 1966. – Vol. 3, №10. – P. 296 – 303.
11. Meysenbug C.M. //Werkstoffe u. Korrosion. – 1967. –Vol. 18, №5. – P. 411–419.
12. Galvani G. // Poliplast e plasti rinforz. – 1963. – Vol. 11, №72. – P. 5–10.
13. Cabrillac C. // Offic. Plast. Caoutch. – 1975. –Vol. 22, №237. –P. 551–560.
14. Thinius K. Stabilisierung und Alterung von Plastwerkstoffen. Bd 2. Alterung der Plastwerkstoffe. – Berlin: Acad. Verl., – 1970. – 498 p.
15. Деркач Олексій Дмитрович. Обґрунтування параметрів оберткових елементів робочих органів зернозбиральних комбайнів: Дис... канд. техн. наук: 05.05.11 / Тернопільський держ. технічний ун-т ім. Івана Пулюя. – Т., 2006. – 215 арк.: рис. – Бібліогр.: арк. 167–183.
16. Саморядов А.В., Архипов Г.В., Храменко Н.Е. и др. Влияние влаги на старение стеклонаполненного полиамида 6 // VIII конференция по старению и стабилизации полимеров: Тезисы докладов. (10–13 октября 1989 г.) – Душанбе-Черноголовка, 1989. – С. 132–133.
17. Павлов Н.Н. Старение пластмасс в естественных и искусственных условиях: Монография. – М.: Химия, 1982. – 220 с.
18. Буря А.И. Трение и изнашивание органопластиков на основе полиамида-6 // Трение и износ. – 1998. – Т.19, №5. – С. 671–676.

19. Буря А.И., Пелешенко Б.И. Математическая модель изменения геометрии глазка пальчикового механизма в процессе его эксплуатации // Применение полимерных материалов в деталях сельскохозяйственных машин. – Днепропетровск, 1989. – С. 49–60.

20. Тимошенко С.П. Курс теории упругости: Монография. – К.: Наукова думка, 1972. – 502 с.

2.4 Розробка та дослідження властивостей ПКМ на основі політетрафторетилену (фторопласт-4)

(Дудін В.Ю.)

ПТФЕ відомий своїми високими якостями і ефективністю для застосування як конструкційного матеріалу:

- хороші діелектричні властивості завдяки фтору в його складі;
- у матеріалі не утворюється статична електрика;
- хімічна стійкість;
- низьке водопоглинання;
- низький коефіцієнт тертя і рівень адгезії;
- біологічна інертність – фторопласт не вступає у реакцію з продуктами харчування та органічними речовинами, не впливає на їх смакові, колірні та інші властивості;
- тривалий термін служби – не менше 20 років матеріал зберігає усі свої властивості.

Поряд із великою кількістю переваг, які має політетрафторетилен (ПТФЕ), він має також ряд недоліків, до яких варто віднести такі:

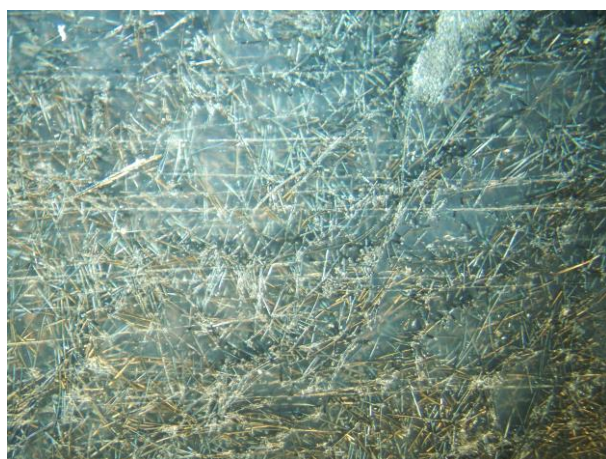
- значне зростання коефіцієнту тертя при збільшенні швидкості ковзання і в міру припрацювання поверхні зразка;
- низьку зносостійкість і недостатню твердість;
- холодотекучість.

Введення наповнювачів, зокрема, вуглецевих волокон, графіту, дозволяє в певній мірі нівелювати або зменшити ці недоліки і отримати нові композити, що характеризуються вищими фізико-механічними та теплофізичними властивостями. Змішування ПТФЕ з наповнювачами проводять або в су-

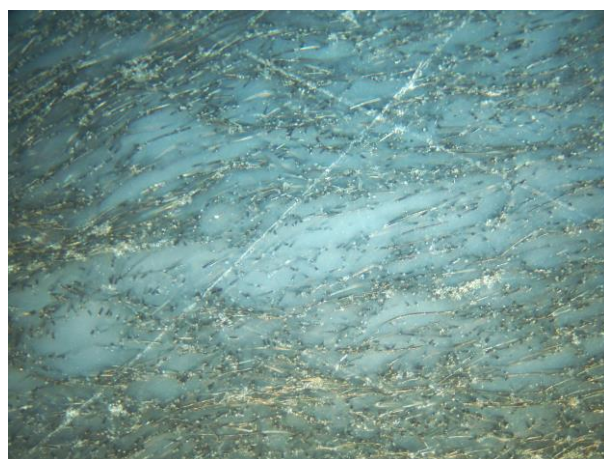
хому стані на швидкісних змішувачах, або у воді, з додаванням поверхнево-активних речовин. Обидва ці способи досить трудомісткі і крім того для одержання якісного змішування розмір часток НП не повинен перевищувати 10 мкм. Інакше армуючий ефект наповнювачів зникатиме. Приготування суміші в обертовому електромагнітному полі дозволяє одержати високу якість розподілу НП в полімерній матриці. Крім того, у процесі змішування відбувається подрібнення волокна до довжини 2...3 мм.

2.4.1 Вивчення мікроструктури композитів

Вивчення мікроструктури ВП на основі ПТФЕ (рис. 2.85) показало, що ВВ переважно орієнтується перпендикулярно до площини прикладання зусилля.



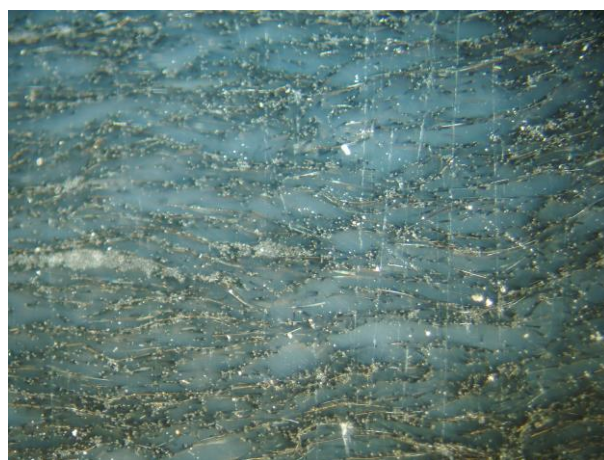
а



б



в



г

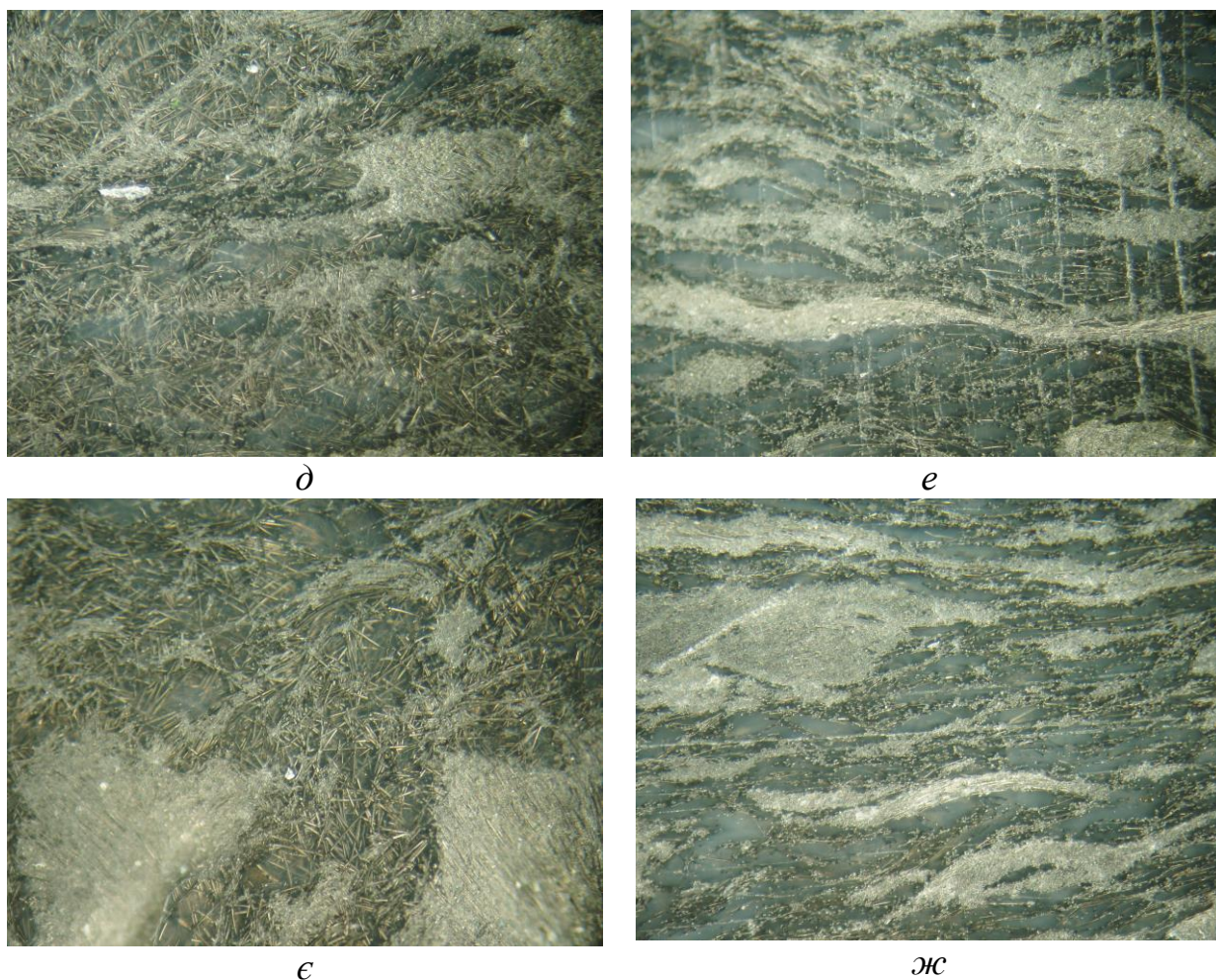


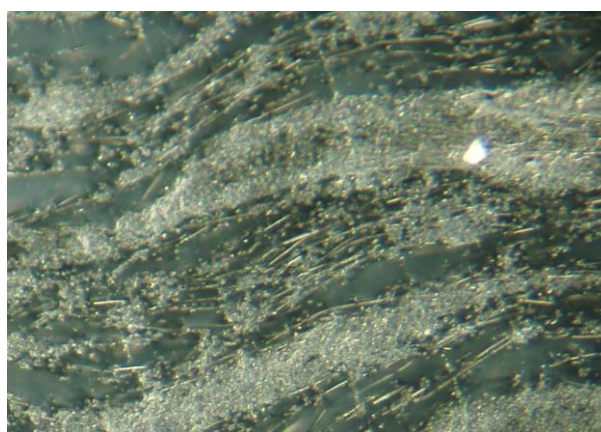
Рис. 2.85 – Мікроструктура ВП на основі ПТФЕ який містить 10, 20, 30 і 40 мас. % ВВ в у перетинах перпендикулярному (а, в, д, є) та паралельному (б, г, е, ж) напрямку пресування. Збільшення: $\times 150$

Крім того, аналіз фотографій показує, що зі збільшенням вмісту ВВ ця тенденція не змінюється. Що стосується якості розподілу наповнювача (отже якості ВП), то зі збільшенням вмісту ВВ до 30, 40 мас. % спостерігається розшарування КМ у площині паралельній напрямку пресування. При збільшенні $\times 300$ можна побачити, що тільки частина ВВ має хаотичний розподіл в матриці, а білі плями розшарування насправді є пучками ВВ (рис. 2.86).

Виникає питання: на якому етапі переробки ПТФЕ відбувається розшарування матеріалу? В зв'язку з цим проводилося вивчення мікроструктури ВП на основі ПТФЕ після холодного таблетування та спікання, як вільного так і під тиском.



a



б

Рис. 2.86 – Мікроструктура ВП на основі ПТФЕ який містить 40 мас. % ВВ перпендикулярно (а) та паралельно (б) напрямку пресування

2.4.2 Теплофізичні характеристики композитів ВП на основі ПТФЕ

Термостійкість. Основним методом визначення термостійкості композитів є диференційно-термічний аналіз.

Дані термогравіметричного аналізу фторопласта-4 та ВП на його основі наведені в табл. 2.48.

Таблиця 2.48 – Термостійкість фторопласта і вуглепластиків на його основі

Матеріал	T ₁₀	T ₂₀	T ₃₀
Фторопласт-4	889	920	924
Фторопласт-4 + 10 % ВВ	864	894	907
Фторопласт-4 + 20 % ВВ	874	899	908
Фторопласт-4 + 30 % ВВ	880	900	908
Фторопласт -4+ 40 % ВВ	878	895	914

Примітка: T₁₀, T₂₀, T₃₀ – температури 10, 20, 30% втрати маси, К

Згідно з отриманими даними встановлено, що термостійкість ВП у порівнянні з в'язучим знижується. Очевидно, у цьому випадку визначальний вплив на термостійкість матеріалу робить природа в'язучого.

Що стосується кривих «втрати маси – температура» (рис. 2.87), то їхні контури аналогічні, тобто розкладання армованого фторопласта протікає подібно чистому. На першому етапі для досліджуваних матеріалів спостерігається-

ся поступове зменшення маси (2–4%) за рахунок видалення вологи в температурному діапазоні 833–853 К, потім відбувається монотонне збільшення втрати маси матеріалів з ростом температури. Інтенсивна деструкція досліджуваних матеріалів, що супроводжується значною втратою маси, починається після 853 К. З метою вибору оптимальної кінетичної моделі для опису процесу термодеструкції фторопласта-4 і ВП на його основі була розглянута можливість застосування математичних моделей різних гетерогенних процесів.

Як відомо, труднощі, що виникають при оцінці кінетичних параметрів процесів термічного розкладання твердих речовин у заданому температурному інтервалі сполучені з більшим числом суперечливих даних, на підставі яких отримані кінетичні рівняння, що характеризують різні твердофазні перетворення.

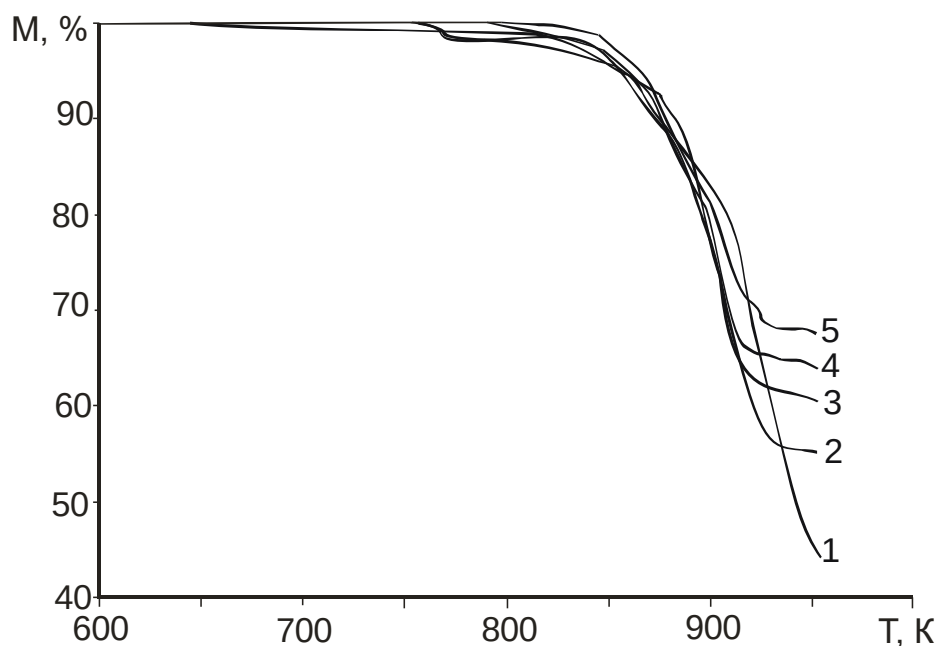


Рис. 2.87 – Криві термогравіметричного аналізу ПТФЕ (1) і вуглепластиків на його основі, армованих 10 (2); 20 (3); 30 (4) і 40 (5) мас. % ВВ

Разом з тим, оцінюючи літературні дані [58, 59] можна стверджувати про наявність сформованого стереотипу опису твердофазних процесів з вибором як критерію оцінки хіміко-технологічного процесу ступеня перетворення α , що визначається по формулі:

$$\alpha = (G_0 - G) / (G_0 - G_1) \quad (2.48)$$

де: G_0 , G , G_1 – початкова, у сучасний момент часу й кінцева маса зразка.

Тимчасову залежність ступеня перетворення можна виразити у формі диференційного рівняння:

$$d\alpha / d\tau = k f(\alpha) \quad (2.49)$$

де: τ – час; k – константа швидкості реакції; $f(\alpha)$ – алгебраїчна функція, що описує механізм процесу.

Залежність k від температури описується загальновідомим рівнянням Арреніуса:

$$K = Z e^{-E/RT} \quad (2.50)$$

де: R – універсальна газова постійна, кДж/кг · К; e – основа натурального логарифма; Z – передекспоненціальний множник; E – гадана енергія активації, кДж/моль.

З урахуванням залежності (3) рівняння (2) може бути представлене у вигляді:

$$D\alpha / d\tau = Ze^{-E/RT} f(\alpha) \quad (2.51)$$

Математично, для кінетичного аналізу неізотермічної кривої, отриманої при лінійному нагріванні, існують два методи: інтегральний і диференціальний. У даній роботі застосовували метод Коатса-Редферна [100] з використанням інтегральних кінетичних рівнянь, що допускає розгляд неізотермічної реакції в нескінченно малому інтервалі часу як ізотермічної. Після інтегрування й логарифмування залежність (2.51) здобуває вид:

$$\lg \frac{k'(\alpha)}{T^2} = \lg \frac{ZR}{dT/d\tau \cdot E} \left(1 - \frac{2RT}{E}\right) - \left(\frac{E}{2,3RT}\right) \quad (2.52)$$

$$k'(\alpha) = \int_0^n \frac{d\varepsilon}{df(\alpha)}; \quad (2.53)$$

$$\text{де: } k'(\alpha) = \frac{(1-\alpha)^{1-n} - 1}{n-1} \quad \text{при } n \neq 1; \quad k'(\alpha) = -\ln(1-\alpha) \quad \text{при } n=1$$

Якщо припустити, що залежність $[\lg k'(\alpha)] - [1/T]$ лінійна, то в цьому випадку її можна використати для визначення механізму гетерогенної реакції. Ця залежність, розрахована безпосередньо по експериментальних вели-

чинах α і T буде лінійної тільки для такої функції $k'(\alpha)$, що відповідає найбільш імовірному процесу, що контролює дійсну швидкість реакції.

Визначення можливого механізму процесу й розрахунок кінетичних параметрів термодеструкції фторопласту-4 і ВП на його основі здійснювали з використанням інтегральних кінетичних рівнянь різних механізмів гетерогенних процесів (табл. 2.49).

Критеріями вибору математичної моделі були коефіцієнт кореляції прямий r у координатах рівняння Арреніуса й мінімум функції S :

$$S = f \{ \alpha / (\tau), T(\tau), \Delta T(\tau), E, Z \}, \quad (2.54)$$

$$S = \sqrt{\sum_{i=1}^m \frac{(\alpha_{\text{експ.}} - \alpha_{\text{рас.}})^2}{m}} \quad (2.55)$$

де: $\alpha_{\text{експ.}}$, $\alpha_{\text{рас.}}$ – експериментальні й розрахункові значення ступеня перетворення; n – кількість експериментальних даних; T – температура; E – енергія активації; Z – передекспоненціальний множник.

Таблиця 2.49 – Кінетичні рівняння різних механізмів гетерогенних процесів

Функція	Рівняння	Процес, що визначає швидкість реакції	Математ. модель
N_1	$k\tau = \alpha$	Зародкоутворення за статичним законом, швидкість зародкоутворення визначає швидкість процесу, $n=1$	(2.56)
N_2	$k\tau = 2\alpha^{\frac{1}{2}}$	Зародкоутворення за статичним законом, швидкість зародкоутворення визначає швидкість процесу, $n=2$	(2.57)
R_2	$k\tau = 2 \left[1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{2}} \right]$	Реакція на межі розділу фаз, циліндрична симетрія	(2.58)
R_3	$k\tau = 3 \left[1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}} \right]$	Реакція на межі розділу фаз, сферична симетрія	(2.59)
F_1	$k\tau = -\ln(1 - \alpha)$	Випадкове зародкоутворення, одне ядро на кожному частку	(2.60)
A_2	$k\tau = 2 \left[-\ln(1 - \alpha) \right]^{\frac{1}{2}}$	Випадкове зародкоутворення, рівняння Авраамі-Єрофєєва, $n=2$	(2.61)
A_3	$k\tau = 3 \left[-\ln(1 - \alpha) \right]^{\frac{1}{3}}$	Випадкове зародкоутворення, рівняння Авраамі-Єрофєєва, $n=3$	(2.62)

Результати розрахунку вихідних параметрів термодеструкції фторопласта: коефіцієнта кореляції, мінімуму функції, енергії активації, передекспоненціального множника, розраховані по програмі, розробленій для ЕОМ, наведені в табл. 2.50.

Таблиця 2.50 – Розрахункові кінетичні параметри неізотермічного процесу термічного розкладання фторопласта

Математична модель процесу	R	$S \cdot 10^{-2}$	$E_{\text{акт.}}$, кДж/моль	lg Z
(2.56)	0,948	9,04	223,79	9,19
(2.57)	0,943	8,58	106,39	2,79
(2.58)	0,959	5,96	243,83	10,42
(2.59)	0,962	5,35	250,97	10,86
(2.60)	0,968	4,43	265,89	11,78
(2.61)	0,950	7,25	81,256	1,49
(2.62)	0,965	33,9	127,45	4,09
(2.63)	0,962	53,8	81,29	1,60
(2.64)	0,959	63,3	58,23	0,40

Встановлено, що найбільш високі значення коефіцієнту кореляції й мінімальне значення S відповідають кінетичному рівнянню (2.60). Таким чином, виходячи з даних табл. 2.50 встановлено, що щонайкраще процес термодеструкції фторопласта-4 описується рівнянням першого порядку. Що стосується ВП, то процес їх термодеструкції щонайкраще характеризується рівнянням, що описує процес зародкоутворення за ступеневим законом (рівняння 2.56) з кінетичними параметрами, представленими в табл. 2.51.

Таблиця 2.51 – Розрахункові кінетичні параметри неізотермічного процесу термічного розкладання вуглепластиків на основі фторопласта

Матеріал	R	$S \cdot 10^{-2}$	$E_{\text{акт.}}$, кДж/моль	lg Z
Фторопласт-4 + 10% ВВ	0,994	2,47	204,61	8,06
Фторопласт-4+ 20% ВВ	0,989	4,73	197,26	7,65
Фторопласт-4 + 30% ВВ	0,998	2,62	224,81	9,31
Фторопласт-4 + 40% ВВ	0,998	2,05	197,24	7,68

Питома теплоємність

Аналіз температурної залежності питомої теплоємності (рис. 2.88) дає підставу укласти, що спадаючі ділянки кривих в області температур до -50°C обумовлені тим, що нижче $19,6^{\circ}\text{C}$ елементарний осередок кристала фторопласта-4 складається з 13 груп CF_2 , вище $19,6^{\circ}\text{C}$ – з 15 груп CF_2 . При $19,6^{\circ}\text{C}$ триклинне упакування переходить у менш упорядковане, гексагональне, що супроводжується збільшенням обсягу кристалітів на $0,0058 \text{ см}^3/\text{г}$ (1,2 об'ємн. %), або збільшенням обсягу зразка при ступені кристалічності 68% на 0,74%. При наявності зовнішнього тиску точка переходу знижується на $0,013^{\circ}\text{C}$ на кожную атмосферу. При 30°C має місце другий перехід кристалічної структури, але зміна обсягу становить ледь $1/10$ частини зміни обсягу при $19,6^{\circ}\text{C}$.

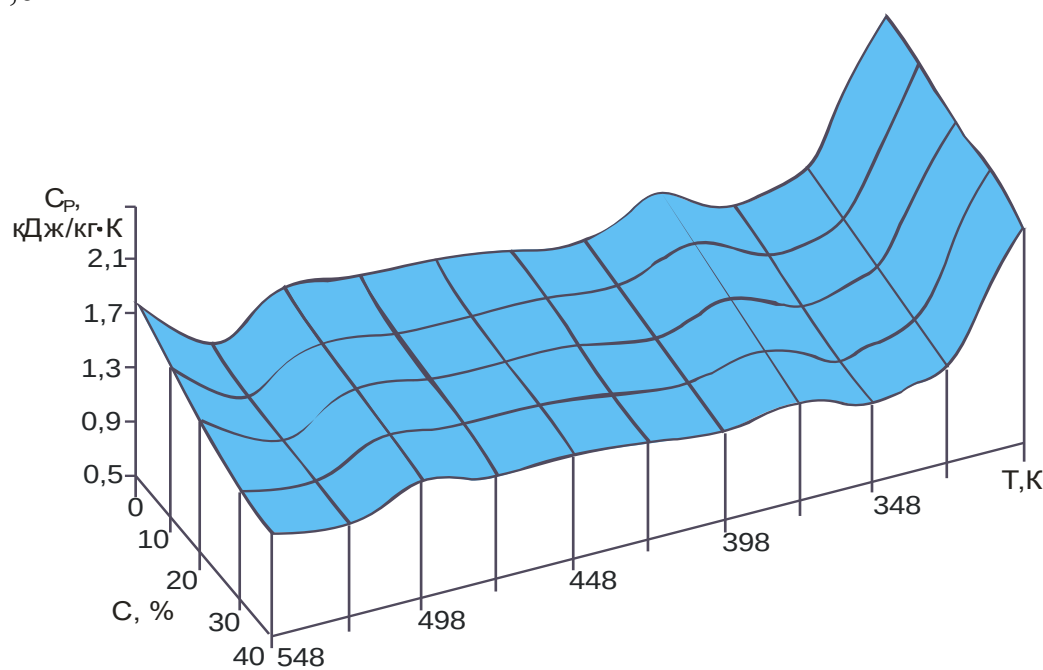


Рис. 2.88 – Вплив вмісту ВВ на питому теплоємність ВП на основі ПТФЕ

Горби на кривих в інтервалах температур від 90 до 130°C і від 225 до 275°C можна ідентифікувати відповідно з переходом аморфного твердого ПТФЕ в переохолоджену рідину, початком плавлення кристалітів і переходу полімеру в аморфний стан.

У цілому встановлено, що з ростом вмісту ВВ від 10 до 40 мас. % у дослідженому температурному інтервалі (298 – 523 K) теплоємність знижується на 16 – 39% у порівнянні з в'язучим.

Збільшення коефіцієнту теплопровідності в порівнянні з вихідним полімером відбувається лише у ВП, армованого 40 мас. % ВВ – в 1,1 рази (табл. 2.52).

Таблиця 2.52 – Вплив вмісту ВП на коефіцієнт теплопровідності вуглепластиків на основі ПТФЕ

Вміст ВВ, мас. %				
–	10	20	30	40
0,164	0,138	0,141	0,152	0,182

2.4.3 Фізико-механічні характеристики

Встановлено, що введення термостійкого ВВ у ПТФЕ дозволяє підвищити теплостійкість по Віка: при збільшенні вмісту волокна Урал у полімерному в'язучому цей теплофізичний показник зростає на 60–140°C. Максимальне підвищення теплостійкості відбувається при армуванні фторопласту до 20 мас. % ВВ, після чого вона змінюється в незначному ступені (рис. 2.89).

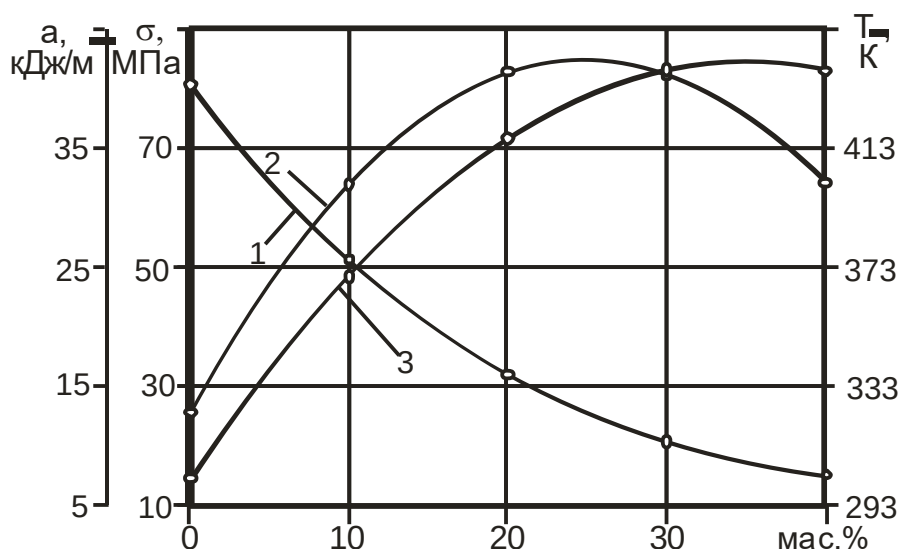


Рис. 2.89 – Вплив вмісту ВВ на ударну в'язкість (1), межу міцності при стиску (2) і теплостійкість по Віка (3) вуглепластиків на основі ПТФЕ

Випробування на стиск – один з найбільше широко використовуваних експериментальних методів для визначення механічних властивостей матеріалів. При досить ретельній реєстрації результатів, отриманих у процесі випробувань, можна витягти важливу інформацію про пружні властивості ма-

теріалу, характері й величині пластичної деформації, границях текучості й міцності при стиску [60].

Вивчення впливу змісту УВ на міцнісні характеристики ВП на основі ПТФЄ (рис. 2.90) свідчать про те, що оптимальний вміст ВВ у в'язучому – 20 мас. %. Зокрема, для ВП із зазначеним вмістом НП межа міцності при стиску майже в 4 рази вище, ніж у вихідного полімеру (87 МПа).

Звертає на себе увага той факт, що характер зміни кривих σ - ϵ для фторопласта й ВП на його основі різний (рис. 2.90).

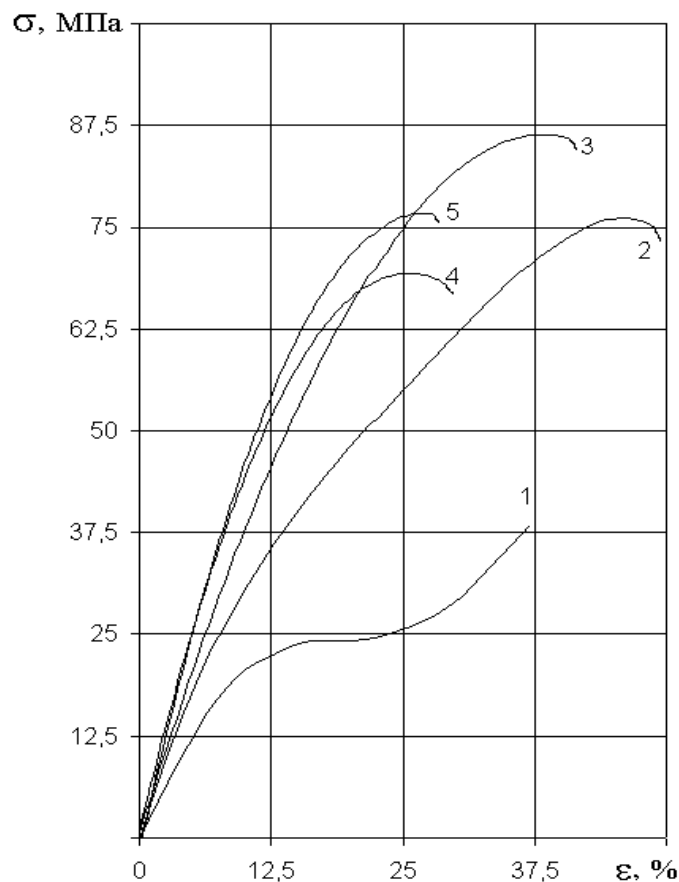


Рис. 2.90 – Вплив вмісту ВВ на межу міцності й відносне подовження при стиску ПТФЄ (1) і ВП на його основі, що містять 10 (2); 20 (3); 30 (4) і 40 (5) мас. % ВВ

Так, на кривій в'язучого (1), що, відповідно до класифікації Херцберга [61], належить до кривих I типу є прямолінійна ділянка до напруження, що відповідає межі пропорційності; ділянка, де спостерігається деяке відхилення від закону Гука, пов'язане із проявом сегментальної рухливості макромоле-

кул, границя текучості, після якої розвивається пластична деформація; стадія деформаційного зміцнення й руйнування. Криві ВП (2–5), відповідно до зазначеної класифікації, належать до II типу: крім прямолінійної ділянки, що описує пружну деформацію при малих її значеннях спостерігається параболічна ділянка кривої, що характеризує гомогенну пластичну деформацію.

2.4.4 Трибологічні властивості

Дані триботехнічних досліджень по впливі вмісту ВВ на тертя та знос ВП на основі фторопласта-4 наведені в табл. 2.53.

Таблиця 2.53 – Вплив вмісту ВВ на триботехнічні характеристики ВП

Показник	<i>Вміст волокна, мас. %</i>				
	0	10	20	30	40
Коефіцієнт тертя	0,09-0,1	0,16	0,19	0,20	0,21
Зношування, мкм	343,01	1,24	1,21	1,08	0,85
Температура в зоні контакту, К	45	53	68	72	78
Відносна зносостійкість при абразивному терті K_n	-	0,045	0,052	0,05	0,047

*Шорсткість R_a – 0,08

Аналізуючи отримані результати можна відзначити, що введення в ПТФЕ 10 мас. % УВ підвищує його зносостійкість більш ніж в 300 разів при незначному збільшенні коефіцієнту тертя. Зі збільшенням процентного вмісту волокна зносостійкість поліпшується, а коефіцієнт тертя незначно збільшується.

За результатами фізико-механічних і триботехнічних випробувань як оптимальний був обраний вміст ВВ в ВП – 20 мас. % ВВ. Згідно [62] низьке значення коефіцієнту тертя ПТФЕ зберігається до швидкості до 0,66 м/с. Виходячи із цього, було ухвалене рішення порівняльні випробування даного матеріалу та фторопласта-4, з метою визначення впливу навантаження на коефіцієнт тертя, зношування й температуру в зоні контакту, провести при швидкості ковзання 0,8 м/с, тобто трохи перевищуючої обговорену вище. Випро-

бування проводилися на машині тертя СМЦ-1 в умовах сухого тертя за схемою сталевий диск (шорсткість $Ra\ 0,16$) – пальчик. Випробування фторопласта-4 обмежилися навантаженням 1 МПа, тому що незважаючи на низький коефіцієнт тертя (0,13) знос даного матеріалу був катастрофічним вже після 1000 м пробігу.

Що стосується випробувань композита ПТФЕ + 20 мас. % ВВ, які проводилися по тій же схемі, з поступовим збільшенням навантаження від 1 до 5 МПа, те, зносостійкість при мінімальному навантаженні збільшилась більш ніж в 250 разів ($I=1,27$ мкм) (рис. 2.91), при незначному підвищенні коефіцієнту тертя. З підвищенням тиску до 3 МПа коефіцієнт тертя УП зменшився на 23%, а зношування збільшилося до 3,17 мкм, тобто в 2,5 рази. При навантаженні 5 МПа коефіцієнт тертя зменшився більш ніж в 2 рази, у порівнянні з початковим і склав 0,11, зношування збільшився до 6,7 мкм, що в 50 разів менше в порівнянні із чистим ПТФЕ. Температура в зоні контакту змінювалася симбатно зносу від 68°C при мінімальному навантаженні, до 138°C при максимальному.

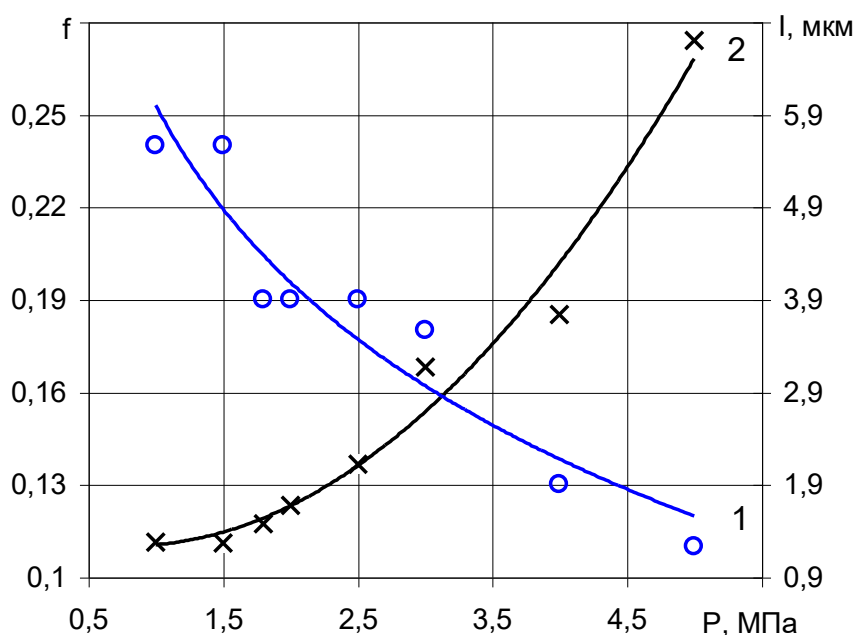


Рис. 2.91 – Вплив питомого навантаження на коефіцієнт тертя (1) та інтенсивність зносу (2) ВП, армованого 20 мас. % ВВ. Шлях тертя – 1000 м

Дослідження впливу швидкості ковзання на трибологічні характеристики матеріалу з оптимальним вмістом ВВ проводилися при постійному тиску 2 МПа.

Як показали результати випробувань (рис. 2.92) зі збільшенням швидкості з 0,8 до 1,3 м/с інтенсивність зношування стрімко падає – з 1,9 до 1,26 мкм, надалі, аж до 2,6 м/с, стабілізуючись у межах 1,23–1,25 мкм.

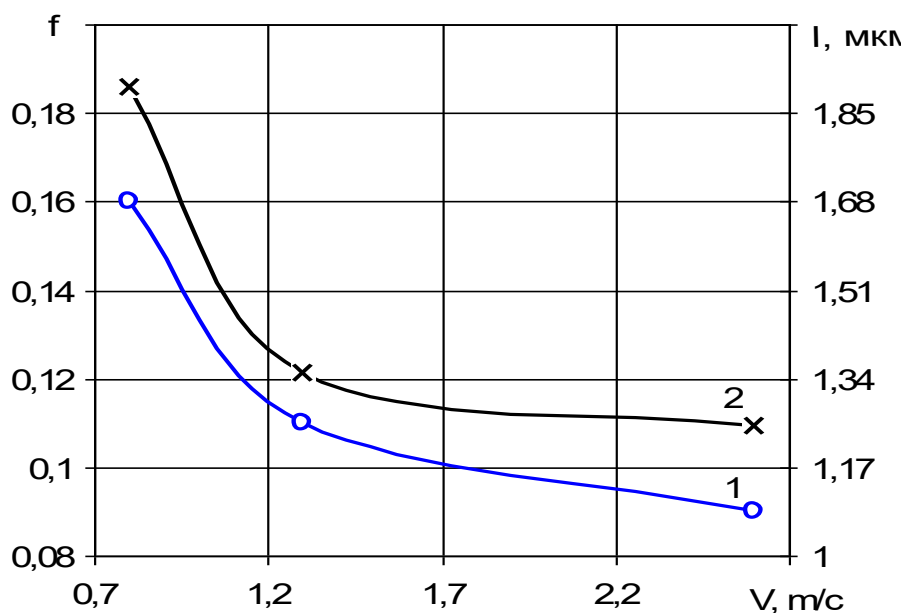


Рис. 2.92 – Вплив швидкості на коефіцієнт тертя (1) і інтенсивність зносу (2) ВП, армованого 20 мас. % УВ. Шлях тертя – 1000 м

Характер зміни коефіцієнта тертя аналогічний зношування, але на ділянці швидкостей з 1,3 до 2,6 м/с він продовжує знижуватися, досягаючи мінімального значення 0,09 при максимальній швидкості.

На наступному етапі досліджень вивчався вплив природи змащення й режимів випробувань на триботехнічні характеристики ВП. Як змащуюче середовище використовувалося масло марки МС-20 (ДЕСТ 21743-76) і вода питна (ДЕСТ 2874-82). У випадку змащення маслом (рис. 2.93,а) в інтервалі тисків 1–8 МПа спостерігається картина протилежна сухому тертю (зі збільшенням швидкості ковзання коефіцієнт тертя збільшується). В інтервалі від 10 і до 14 МПа зміна швидкості ковзання не впливає на коефіцієнт тертя.

Необхідно відзначити, що при швидкостях ковзання 0,8 і 1,3 м/с коефіцієнт тертя росте з підвищенням тиску, у той час як при 2,6 м/с він залишається практично незмінним у всьому діапазоні тисків і становить 0,051–0,053.

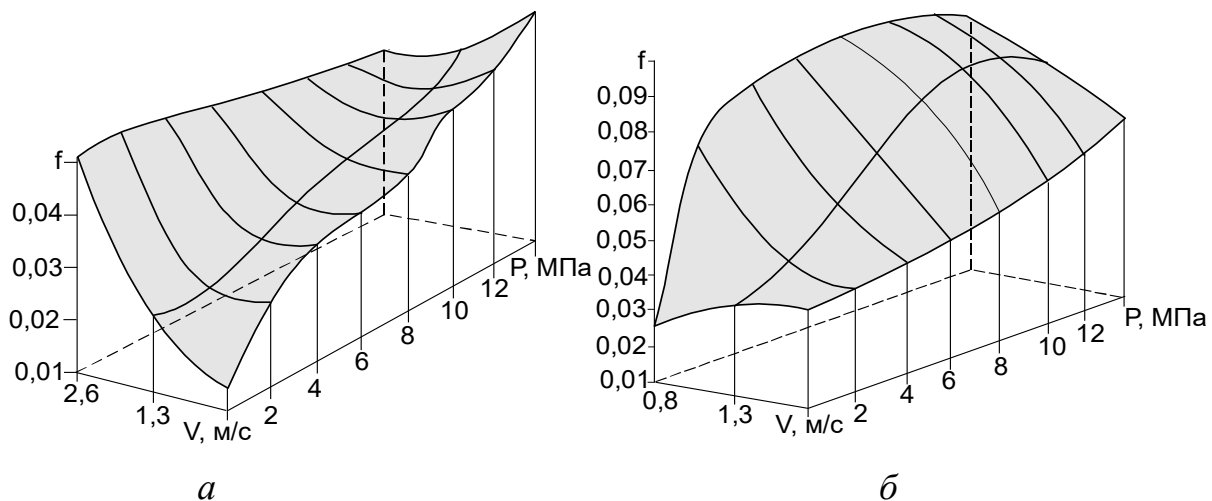


Рис. 2.93 – Вплив режимів експлуатації на коефіцієнт тертя ВП на основі ПТФЕ, що містить 20 мас. % ВВ при змащенні маслом (а) і водою (б)

Необхідно відзначити, що при швидкостях ковзання 0,8 і 1,3 м/с коефіцієнт тертя росте з підвищенням тиску, у той час як при 2,6 м/с він залишається практично незмінним у всьому діапазоні тисків і становить 0,051–0,053.

При змащенні водою (рис. 2.93,б) характер кривих трохи інший, хоча проглядається загальна закономірність (зі збільшенням тиску коефіцієнт тертя збільшується до певного навантаження після якої стабілізується, причому стабілізація коефіцієнта тертя при зниженні швидкості ковзання спостерігається при менших тисках, що по видимому обумовлене кращими умовами утворення на контртілі плівки переносу. У той же час вплив зміни швидкості аналогічно процесу сухого тертя з її збільшенням коефіцієнт тертя падає. Так при максимальній швидкості ковзання він підвищується монотонно з 0,037 при тиску 1 МПа до 0,082 при 14 МПа, тобто зростає більш ніж в 2 рази. При 1,3 м/с коефіцієнт тертя різко підвищується на ділянці з 1 до 8 МПа (до 0,074), стабілізується в інтервалі тисків з 8 до 12 МПа, після чого незначно падає. При швидкості 0,8 м/с коефіцієнт тертя різко росте до 4 МПа, досягаючи значення 0,085. Ділянка стабілізації доводиться на діапазон тисків 4–12 МПа. Тут коефіцієнт тертя росте незначно (з 0,085 до 0,089) при 12 МПа, після чого дещо падає – 0,082.

Що стосується вагового зносу зразків, то тут спостерігається протікання двох конкуруючих процесів: набрякання, що приводить до збільшення ваги зразків (на 0,007–0,067% при змащенні водою й на 0,002–0,05% при змащенні мастилом) і властиво зношування (табл. 2.54).

Таблиця 2.54 – Вплив режимів експлуатації на вагове зношування
ВП при змащенні мастилом і водою

Навантаження, МПа	Швидкість, м/с					
	Мастило			Вода		
	0,8	1,3	2,6	0,8	1,3	2,6
1,0	+0,013	+0,045	+0,048	+0,025	+0,058	+0,067
2,0	+0,005	+0,046	+0,050	+0,02	+0,011	-0,011
4,0	+0,002	+0,039	+0,047	+0,03	+0,019	-0,012
6,0	0	+0,016	+0,06	+0,014	+0,019	-0,012
8,0	+0,012	+0,022	-0,025	+0,09	-0,004	+0,051
10,0	+0,024	+0,022	-	-0,012	-0,012	-0,044
12,0	-0,002	0	-	-0,017	-0,028	+0,018
14,0	-0,002	0	-	-0,02	-0,088	+0,007

Примітка: У таблиці наведені дані зміни маси зразків в %

Періодичні зважування зразків показують, що зменшення маси зразка, а як наслідок, зношування починає проявлятися при 10 МПа для водного середовища при швидкостях 0,8 і 1,3 м/с і при 2 МПа при 2,6 м/с. При змащенні мастилом маса зразків починає зменшуватися після 12 МПа.

Висновки по розділу

1. У результаті комплексного дослідження теплофізичних, фізико-механічних і трибологічних властивостей розроблених ВП на основі ПТФЕ встановлено, що в порівнянні з вихідним полімером питома теплоємність і знос композитів, армованих 10–40 мас. % ВВ знижується на 16–39% і в 277–404 рази відповідно; теплостійкість по Віка та межа міцності при стиску зростають на 60–140°C и в 1,7–3,5 разів відповідно.

2. Оптимальний комплекс властивостей має ВП, армований 20 мас. % ВВ.

3. Розроблений матеріал доцільно експлуатувати при значеннях критерію працездатності PV (добуток питомого навантаження на швидкість ковзання): у режимі сухого тертя – до 4 МПа·м/с; при терті зі змащенням – до 36,4 МПа·м/с.

4. При експлуатації матеріалу при змащенні маслом і водою коефіцієнт тертя знижується в 2–2,5 рази й 4–7 разів відповідно, у порівнянні з сухим тертям.