

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ УКРАЇНИ
УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

На правах рукопису

ЧЕРКАСОВА
НАТАЛІЯ ГРИГОРІВНА

ОРГАНОПЛАСТИКИ НА ОСНОВІ РЕАКТОПЛАСТІВ
ТА АРОМАТИЧНИХ ПОЛІАМІДНИХ ВОЛОКОН;
ВИВЧЕННЯ ФОРМУВАННЯ ЇХ ВЛАСТИВОСТЕЙ

02.00.06-хімія високомолекулярних сполук

А в т о р е ф е р а т
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Дніпропетровськ-1994р.



AB 31.796

Дисертація є рукопис

Робота виконана в Українському Державному хіміко-технологічному університеті

Науковий керівник:

кандидат технічних наук, ст. н. с. МОКІЄНКО Розалія Леонтівна

Офіційні опоненти:

Доктор технічних наук ДЗЮРА Євген Антонович

Кандидат хімічних наук ТОДОСІЯЧУК Тамара Тимофіївна

Провідна організація: Харківський Державний політехнічний університет, кафедра технології полімерних композиційних матеріалів та покриттів

Захист видбудеться 15 березня 1995р. о 13⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої Вченої ради Д 03.05.02 в Українському Державному хіміко-технологічному університеті за адресою 320005, Дніпропетровськ, пр. Гагаріна, 8.

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Українського Державного хіміко-технологічного університету

Автореферат розісланий "26" січня 1995 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради
кандидат хімічних наук

В. Л. Дубіна

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність проблеми. На цей час полімерні композиційні матеріали (ПКМ) широко використовуються в усіх галузях промисловості як конструкційні матеріали, зокрема триботехнічного призначення. Одним з перспективних видів ПКМ є органопластики (ОП) на основі ароматичних поліамідних (арамідних) волокон та термореактивної матриці, в яких висока зносостійкість поєднується з міцністю, теплостійкістю, хімічною стійкістю.

Органопластики-багатокомпонентні системи, які при зберіганні ряду загальних для аромованих волокнами систем фізико-хімічних закономірностей поведінки, відрізняються істотною специфікою, обумовленою, з одного боку, низькими поверхневими енергіями, а з другого-полімерною природою обох фаз, наявністю функціональних груп на поверхнях розподілу, що потребує детального вивчення взаємодії та взаємного впливу компонентів у системі, фізико-хімічних закономірностей формування її властивостей.

При створенні ОП на основі термореактивної матриці виникає потреба у вирішенні ряду питань, пов'язаних з технологією одержання та переробки органоволокнитів, визначенні оптимальних параметрів кожної стадії одержання матеріалу.

На цей час досить детально розроблені основи направленої армування полімерної матриці. Вивчення армуючого ефекту при не-направленій схемі армування полімерної матриці дискретним волокнистим наповнювачем, яка має ряд переваг, носить епізодичний характер, що призводить до емпіризму при створенні ПКМ з хаотичною схемою армування, не дозволяє передбачити та спрямовано регулювати властивості матеріалу.

Мета роботи. Ставилось завдання розробити органопластики конструкційного, триботехнічного призначення з комплексом високих експлуатаційних характеристик. Вивчити закономірності формування властивостей ОП на основі термореактивної матриці, хаотично аромованої дискретними арамідними волокнами, що дозволить науково обґрунтувати оптимальні технологічні параметри процесу одержання та переробки органоволокнитів, підвищити ступінь реалізації властивостей компонентів в органопластиках.

Наукова новизна. У роботі вперше проведено систематичне дослідження термодинамічних умов одержання міцного адгезійного зв'язку термореактивної матриці з арамідними волокнами у процесі

одержання ОП. Показано вплив режиму отвердження на поверхню енергію півки зв'язуючого. Вивчено вплив природи розчинника на термодинамічний стан системи на основі епоксидного олігомеру та кінетику отвердження останнього.

Встановлено факт вибіркої сорбції отверджувача-метафенілендіаміну (МДА) з епоксіамінного зв'язуючого на поверхні арамідного волокна. На рівні винаходу визначено оптимальний склад зв'язуючого для органопластиків на основі арамідного волокна фенідон.

Встановлено стабілізуючий вплив високотемпературної термообробки на структуру та властивості епоксіамінної матриці, яка отверджувалася за різними температурно-часовими режимами.

Вперше вивчено вплив комплексу мікроструктурних та технологічних характеристик волокнистого наповнювача на ефект армування термореактивної матриці. На рівні винаходу визначені оптимальні геометричні параметри армуючого елемента при хаотичній схемі армування полімерної матриці дискретним волокнистим наповнювачем.

Практична цінність. Одержані органопластики з комплексом високих експлуатаційних характеристик, які можуть використовуватись як конструкційний антифрикційний, підшипниковий матеріал.

Встановлені закономірності формування властивостей багатокомпонентних систем на основі термореактивного зв'язуючого та арамідних волокон дозволили встановити шляхи підвищення експлуатаційних характеристик ОП, спрямованого регулювання властивостей матеріалу.

Встановлені оптимальні технологічні параметри процесу одержання та переробки лягли до основи технологічних регламентів по виробництву органоволокнитів та виробництву деталей з них. Розроблені технічні умови на органоволокнити, які узгоджені з базовим підприємством - Нижньодніпровським трубопрокатним заводом (НДТЗ) ім.К.Лібкнехта.

Вироби з органопластиків пройшли випробування і на цей час використовуються у вузлах тертя обладнання НДТЗ замість дефіцитних текстоліту та бронзи, що дозволило підвищити термін роботи вузлів обладнання у 2-4 рази.

Дана робота виконувалась за планом досліджень, які проводились згідно Постановам Президії АН УРСР N 251 від 20.05.81 та ДКНТ СРСР N 172 від 10.06.81, ДКНТ СРСР та АН СРСР N 573/137 від 10.11.85, та наказу Мінвузу УРСР N 78 від 21.03.91 за пріоритетним напрямком розвитку науки та техніки "Нові речовини та ма-

теріали".

Апробація роботи. Основні результати проведених досліджень докладались та обговорювались на науково-технічних конференціях. II та III Всесоюзних з хімії та фізико-хімії олігомерів (м.Алма-Ата, 1979р. та м.Одеса, 1986р.); V та VI Республіканських з ВМС (м.Донецьк, 1984р. та м.Київ, 1986р.); XXII Всесоюзній з ВМС (м.Алма-Ата, 1985р.); III Всесоюзній "Композиційні матеріали-властивості, виробництво та застосування" (м.Москва, 1987р.); Московській Міжнародній по композитам (1990р.), Всесоюзній "Нові композиційні, клейові та герметизуючі матеріали" (м.Київ, 1991р.); Республіканських "Використання композиційних матеріалів у наф.гос-ві (м.Солігорськ, 1992р.), XXI "Фізика та механіка композиційних матеріалів на основі полімерів" (Гомель, 1993р.); XV Менделєєвському з'їзді з загальної та прикладної хімії (м.Мінськ, 1993р.).

Робота у цілому доповідалась та докладно обговорювалась на раді з наукового напрямку "Розробка теоретичних основ створення сучасних полімерних композиційних матеріалів, технологій їх переробки застосування" УДХТУ.

Публікації. По темі дисертації опубліковано 19 друкованих робіт.

Особистий внесок дисертанта полягає у самостійному виконанні експериментальної частини роботи та обробці даних експерименту, формулюванні висновків роботи.

Структура та об'єм роботи. Дисертація складається із вступу, восьми розділів, висновків, списку цитованої літератури та семи додатків. Робота викладена на 235 сторінках друкованого тексту, містить 46 ілюстрацій та 45 таблиць. Вібліографічний список містить 259 найменувань.

ЗМІСТ ДИСЕРТАЦІЇ

У вступі дано обґрунтування актуальності проблеми, викладені мета та основні напрямки досліджень, дана коротка анотація роботи.

У першому розділі дано огляд та зроблено аналіз експериментальних та теоретичних досліджень у галузі створення та вивчення ПКМ. Показано перспективність використання органопластиків на основі арамідних волокон та термореактивної матриці як конструкційного матеріалу, в якому високі триботехнічні характеристики поєднуються з міцністю та теплостійкістю. Розглянуті основні фактори, які визначають властивості ОП - багатокомпонентних гетерофазних

систем. Особли у увагу приділено особливостям, обумовленим полімерною природою обох фаз: питанням формування адгезійного контакту, взаємного впливу компонентів; умовам проведення реакції отвердження, ефективності процесу армування волокнистим наповнювачем полімерної матриці. В результаті проведеного аналізу визначені основні напрямки досліджень:

- вивчення поверхневих явищ у системі арамідне волокно - термореактивне зв'язуюче;

- дослідження взаємного впливу компонентів;

- вивчення впливу геометрії армуючого елемента та ступеня заповнення на ефект зміцнення полімерної матриці при хаотичній схемі армування дискретним волокнистим наповнювачем;

- оптимізація технологічних параметрів процесу одержання та переробки органоволокнитів;

- вивчення експлуатаційних характеристик, працездатності та галузей використання розроблених ОП як конструкційного підшипникового матеріалу.

Другий розділ містить характеристики об'єктів дослідження, опис методик виготовлення дослідних зразків та методів експериментальних досліджень.

Об'єктами дослідження були обрані органопластики на основі епоксіамінного (епоксидний олігомер ЕД-20-ГОСТ 10587-84, який отверджувався МДА-ГОСТ 5826-(1), фенолоформальдегідного (бакелітовий лак марки А - ЛБС-1 -ГОСТ 901-78) зв'язуючих та ароматичних доліамідних волокон п- та м-структур (поліпарафенілентерефталамідне перлон-ТУ 6-06-31-500-85 та поліметафеніленізофталамідне фенолон-ТУ 6-06-32-117-82, ТУ 6-06-32-406-82). Арамідні волокна як наповнювач використовували у вигляді штапельного волокна та дискретної технічної нитки різної лінійної густини.

У роботі використовувався ряд незалежних та взаємодоповнюючих методів дослідження. Вивчення процесу змочування, вимірювання поверхневого натягу компонентів системи проводилось за допомогою методів: аміненого Вільгельмі, висячої краплі, Ельтона. Для дослідження кінетики отвердження зв'язуючого у блоці, на поверхні волокна використовувались методи: МПІВВ ІЧ-спектроскопії (спектри реєструвались на інфраспектрометрі UR-20 з використанням приставки МПІВВ в елементах в кристалів KRS-5 та Ge) диференційно-скануючої калориметрії (скануючий мікрокалориметр DSK-4 фірми Perkin-Elmer), динамо-механічний (торсійний маятник); релаксационні досл-

лідження (ротаційні віскозиметри ППР-1 та "Реотест-2"): Для термодинамічної оцінки розчинників та впливу арамідних волокон на властивості полімерної матриці використовувався метод конверсійної газової хроматографії (хроматограф "Хром-41"). Мікроструктура ОП та полімерної матриці досліджувалась методами оптичної (мікроскоп Neophot-21) та електронної (мікроскоп УЕМВ-100) мікроскопії. Для дослідження структури волокна використовувався метод рентгеноструктурного аналізу (установка УРС-60). Методи термомеханічного аналізу використовувались для вивчення температурних областей фазових переходів, параметрів топологічної структури сітки полімеру, для оцінки властивостей та структури волокна. Термогравіметричні дослідження проводились з допомогою дериватографу системи Паулік-Паулік-Ердей. Фізико-механічні властивості ОП визначались відповідно ГОСТам для пластмас. Деформаційно-міцнісні характеристики волокон та модельних зразків мікропластиків визначались на розривній машині FP-10. Триботехнічні характеристики пластиків досліджувались в умовах сухого тертя (на дисковій торцевій машині тертя), та в умовах напіврідкого режиму тертя при мастині водою (на машині СМЦ-2-ТУ 25.06.813).

Обробка експериментальних даних проводилась методами математичної статистики.

У третьому розділі аналізуються термодинамічні умови утворення адгезійного зв'язку термореактивне зв'язуюче-арамідне волокно у процесі одержання ОП. Визначено поверхневий натяг (γ') арамідних волокон, який складає 44,9 мН/м для терлону та 43,0 мН/м для фенілону. Встановлено, що поряд з декілька вищим значенням γ' арамідні волокна п-структури мають більш дефектну поверхню, що сприяє утворенню міцнішого адгезійного зв'язку з термореактивною матрицею. Так, адгезійна міцність зв'язку у системі фенілон-епоксіамінне (фенолоформальдегідне) зв'язуюче складає 15,4 (25) МПа, а у системі терлон-відповідне зв'язуюче-23,3 (30) МПа.

Показано, що використання на стадії просочування розплаву епоксіамінного зв'язуючого, γ' якого складає 40,8 мН/м, не забезпечує якісного просочування-плівка зв'язуючого перервна, складається з великих окремих краплин. Використання просочувальних розчинів зв'язуючого дозволяє підвищити ступінь заповнення при хаотичній схемі армування, забезпечує якісне просочування в волокнистого наповнювача з низькою поверхневою енергією, утворення неперервної плівки зв'язуючого на поверхні волокна, що створює умови для

формування міцного адгезійного зв'язку між полімерною матрицею та волокнистим наповнювачем, істотно підвищує експлуатаційні властивості пластику (див. табл. 1).

Таблиця 1
Фізико-механічні властивості епоксіорганопластиків на основі арамідного волокна фенілон

Вид зв'язуючого	Фізико-механічні властивості				
	Ударна в'язкість, кДж/м ²	Руйнуюче напруження при стисненні, МПа	Теплостійкість за Мартенсом, К	Твердість за Бринелем, МПа	Твердість за Вігіні
Розплав	25,5	117,6	107,8	391	294
Розчин (65%)	52,8	160,0	176,4	433	392

Розведення епоксіамідного зв'язуючого до розчинів 65-70% концентрації значно знижує його поверхневий натяг та крайовий кут змочування поверхні волокна (θ). Незначне розбавлення фенолформальдегідного зв'язуючого до 35-40% концентрації також істотно покращує умови просочування зв'язуючим волокнистого наповнювача (θ знижується з 41 до 20 град. - для терлону та з 43 до 22 град. - для фенілону).

Дослідження змінення поверхневого натягу термореактивного зв'язуючого у процесі його структурування показало, що з підвищенням ступеня та швидкості отвердження поверхневий натяг плівки епоксіамідного та фенолформальдегідного (фор)полімеру зменшується. На прикладі епоксидного олігомеру, який отверджувався різними отверджувачами (аліфатичними та ароматичними амінами, ангідридами), показано, що величина поверхневого натягу плівки полімеру та характер його змінення залежить не тільки від хімічної структури полімерної сітки, а визначається також її топологічною структурою, рівнем внутрішніх напружень в ній. Пластифікація полімерної сітки (введення пластифікатора, надлишку одного з компонентів), зниження швидкості (температури) отвердження, що призводить до зниження рівня внутрішніх напружень, викликає збільшення величини поверхневого натягу плівки полімеру.

Порівняння впливу температурно-часового фактору на поверхне-

вий натяг арамідних волокон та епоксіамідного зв'язуючого, яке отверджувалось, показало, що зниження γ' для останнього значно більше, ніж для волокна. Таким чином, при високих температурах отвердження поверхневий натяг плівки полімеру стає нижчий за γ' волокна й визначить термодинамічну роботу адгезії (W_a) полімерної матриці до наповнювача в отвердженому пластику. Отже з метою підвищення W_a , процес отвердження епоксіамідного зв'язуючого на поверхні арамідного волокна належить проводити тривало (для досягнення необхідного ступеня отвердження), але, по-можливості, при більш низьких температурах, з введенням пластифікатору, або надлишку одного з компонентів зв'язуючого.

У четвертому розділі викладені результати досліджень впливу розчинників на формування властивостей органоволокнитів на основі епоксіамідного зв'язуючого.

Методом конверсійної газової хроматографії оцінена термодинамічна спорідненість розчинників до компонентів зв'язуючого та визначені теплоти сорбції їх парів компонентами органоволокниту. Зроблено висновок, що з термодинамічної точки зору як розчинник доцільно використовувати ацетон, який має близькі значення термодинамічної спорідненості до компонентів зв'язуючого (див. рис. 1) та не утримується волокнистим наповнювачем.

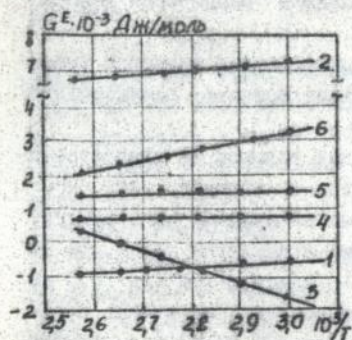


Рис. 1. Температурні залежності надлишкової вільної енергії змішування (G^E) розчинників: толуолу (1,2), ацетону (3,4) та спирту (5,6) з епоксидним олігомером ЕД-20 (1,3,5) та метафенілендіаміном (2,4,6).

Аналіз термомеханічних кризових (ТМК) діаграм розтягу арамідних волокон та модельних зразків мікропластиків на їх основі показав, що розчинники не впливають значно на міцності властивості та структуру арамідних волокон.

Дослідження показали, що присутність розчинника впливає на кінетику отвердження епоксидного олігомеру ароматичним діаміном неоднозначно: у залежності від того, чи йде процес у блоці, чи у

тонкій плівці на поверхні наповнювача. Присутність розчинника значно уповільнює процес отвердження ненаповненої епоксіамінної композиції. Епоксіорганопрепреги за швидкістю отвердження зв'язуючого можна розташувати у ряд: на основі спирто-ацетонового розчину > толуольного розчину > ацетонового розчину > розплаву зв'язуючого. Вплив розчинника на процес отвердження залежить від його природи. Ацетон-розчинник, присутність якого у системі найменше впливає на кінетику отвердження епоксіамінного зв'язуючого.

Вивчення впливу природи розчинника на технологічні та фізико-механічні властивості органоволокнитів показало, що найбільша ж'ттеадатність, найменша кількість летких у препрегах та найвищі показники міцностних властивостей притамані ОП на основі ацетонових просочувальних розчинів зв'язуючого.

Порівняння технологічних характеристик препрегів, які висушені за різними режимами (низькотемпературне, ступінчате, вакуумне, високотемпературне сушіння) показало, що найменша кількість летких при однаковій масовій частці розчинної фракції зв'язуючого міститься у препрегах, висушених за вакуумним або ступінчатим режимами сушіння (кінцева температура сушіння 353К). Пластики на основі цих препрегів мають найвищі показники міцностних властивостей.

П'ятий розділ присвячено аналізу результатів вивчення взаємного впливу компонентів у системі арамідне волокно- епоксіамінне зв'язуюче.

Рентгеноструктурний аналіз арамідних волокон та мікропластиків на їх основі показав, що сумісна дія зв'язуючого (його компонентів), температури та тиску практично не впливає на структуру терлону, у фенілоні ж відбуваються деякі структурні зміни, про що свідчить збільшення кута розорієнтації кристалітів від 6,5 до 8,8 град. та зниження анізотропії властивостей (еквівалент поперечних розмірів кристалітів змінюється від 31 до 33 Å). Аналіз ТМК також вказує на деякі структурні зміни волокна під впливом ароматичного діаміну, які посилюються при підвищенні температури обробки. Обробка МФДА викликає зміни деформаційно-міцностних характеристик фенілону: розривне подовження (розривна міцність) волокна з підвищенням температури знижуються на 18,5 (4); 31,0 (7) та 74,0 (34) % відповідно для 293, 393 та 433 К. Одночасний вплив епоксидного олігомеру та температури також призводить до деякого зниження розривного подовження (розривної міцності) волокна фені-

лон-на 11 (4) та 26 (10) X для температур обробки 393 та 433 К.

Аналіз кінетичних кривих отвердження показав, що введення арамідного волокна в епоксіамінну композицію уповільнює процес II отвердження. Уповільнюючий вплив фенілону на процес отвердження зв'язуючого виявляється ефективніше.

Аналіз хроматограм показав наявність граничного шару в епоксидній матриці, структура та властивості якого відмінні від таких в об'ємі матриці. Порівняння температур переходів залежностей $\ln V_g$ від $1/T$ неналовненого зв'язуючого та отвердженого на порірки арамідних волокон, протяжності граничних шарів дозволило зробити висновок, що на формування граничного шару зв'язуючого на поверхні терлону більше впливає орієнтуюча дія поверхні високомодульного волокна (що обумовлює і більш високу адгезійну міцність зв'язку терлону з полімерною матрицею), а на поверхні фенілону-вибірні сорбція отверджувача МФДА.

Дані, що одержані при обробці спектрів МПІВВ підтвердили факт вибіркої сорбції МФДА на поверхні фенілону. Так, спостерігалось збагачення ароматичним діаміном граничного шару, зформованого на поверхні фенілону, про що свідчило порівняння відносних інтенсивностей смуг D_{970}/D_{1182} та D_{1610}/D_{1182} на межах з фенілоном та з повітрям.

Таким чином, вибірна сорбція МФДА на поверхні фенілону викликає сумарний ефект: змінення властивостей волокна під впливом ароматичного діаміну та порушення стехіометричного співвідношення компонентів у плівці зв'язуючого. Встановлено, що введення надлишку МФДА у зв'язуюче (у межах 1,16-1,25 мас. частин від стехіометрії) призводить до підвищення експлуатаційних характеристик епоксіорганопластику.

Вивчення впливу сорбованої волоконною вологи на формування властивостей системи показало, що видалення вологи з арамідних волокон значно погіршує умови змочування їх поверхні олігомерним зв'язуючим. Крайовий кут змочування поверхні сухого волокна на 20-21 град. перевищує θ волокна з кондиційним вологовмістом (4-4,5% для фенілону; 2-2,5% для терлону), зволоження волокна вище цих значень також погіршує умови змочування.

Наявність сорбційної вологи у волокну прискорює процес отвердження епоксіамінного зв'язуючого. Розраховані константи швидкості реакції отвердження складають $0,808 \cdot 10^{-3}$; $1,584 \cdot 10^{-3}$ та $1,902 \cdot 10^{-3}$ відповідно для вологовмісту волокна 0;4 та 8%. Наявність

сорбційної вологи у волокні також сприяє утворенню полімерної матриці з більш щільною структурою, про що свідчить підвищення її температури склування.

Як показали дослідження, найменші значення водопоглинання та поруватості, найвищі показники міцностних характеристик властиві ОП на основі арамідних волокон з вмістом вологи 2-4% для термо-ну, та 3-6% для фенілону, що відповідає кондиційному вологовмісту арамідних волокон.

У люстому розділі наведені результати досліджень впливу температурно-часового режиму формування на структуру та властивості компонентів органопластику, кінетику отвердження та технологічні характеристики прес-матеріалу, на властивості матеріалу у цілому.

Для досліджень було обрано 8 температурно-часових режимів у діапазоні температур 373-433 К.

Аналіз вплив режиму отвердження на властивості епоксиполімеру показав, що з підвищенням температури та часу отвердження підвищуються ступінь конверсії епоксигруп, температура склування та міцностні властивості полімеру. Найбільш високі значення цих характеристик відповідають полімеру, отвердженому за ступінчастим режимом (з кінцевою температурою 433 К). Однак, після проведення ступінчатої високотемпературної термообробки параметри топологічної структури, релаксаційні переходи, а також фізико-механічні властивості епоксиганопластику стабілізуються і практично не залежать від режиму отвердження. Ступінь конверсії незалежно від режиму формування після термообробки досягає своєї топологічної межі (94-95%) (див. табл. 2).

таблиця 2

Вплив термообробки на структуру та властивості епоксиполімеру

Режим отвердження	Ступінь конверсії [%]	Густина, кг/м ³	E _{вс} , МПа	Мс, кг/моль	ν _с , 1/м ³ × 10 ²⁷	T _с , К	T _{вс} , К	σ _{ст} , МПа
373К, 30 хвил.	94,4	1206	140,4	347	1,40	431	448	158
393К, 30 хвил.	94,6	1206	140,7	338	1,43	436	451	161
413К, 20 хвил.	94,9	1206	140,6	343	1,41	434	450	162
433К, 5 хвил.	94,7	1205	136,4	380	1,27	434	451	160
433К, ступ. реж.	95,0	1206	138,3	359	1,35	435	450	163

Аналіз реокінетичних кривих отвердження епоксіорганопрепрегів та температур склування епоксидної матриці дозволив зробити висновок, що для уникнення неравномірної усадки, короблення, утворення тріщин та розшарувань у виробках, їх випресовування необхідно проводити при температурі нижче 423К.

Встановлено, що оптимальні властивості мають епоксіорганопластики, які одержані при температурі пресування 393-413К, при видержці прес-матеріалу у прес-формі, яка забезпечує перехід матриці у склоподібний стан, з подальшою ступінчатою високотемпературною (443-448К) термообробкою відпресованих виробів.

У цьому розділі проведена оцінка впливу мікроструктурних параметрів армуючого волокнистого наповнювача на ефект зміцнення полімерної матриці при хаотичній схемі армування.

Дослідження показали, що максимальні властивості органопластиків забезпечуються вмістом волокнистого наповнювача у межах 55-70 мас.%. З підвищенням довжини волокна максимум міцностних властивостей зсувається в область більш високих (до 70 мас.%) концентрацій. Анізотропія міцностних властивостей ОП з підвищенням ступеня заповнення зростає тим більше, чим менше довжина та вище модуль пружності волокна.

Встановлено, що при переході від армування скрученою комплексною ниткою до армування елементарним волокном ударна в'язкість, $\sigma_{\text{виг}}$ різко знижуються, опір стискувачим навантаженням стає найбільш високим (215-220 МПа) (див. рис.2): Як показав мікроструктурний аналіз, це пов'язано з особливостями розподілення полімерної матриці у композитах з різними армуючими елементами: дискретна комплексна нитка - елементарне волокно-джгут. При армуванні комплексною ниткою полімер (товщина плівки якого між армуючими нитками складає 14-25 мкм), зміцнює армуючий елемент-блочок скручених елементарних ниток, поміж якими плівка зв'язуючого товкша (2-6 мкм), тобто міцніша, ніж поміж армуючими елементами-елементарними волокнами (14-15 мкм). Дослідження показали, що максимальна теплостійкість, ударна в'язкість, руйнівне напруження при вигині властиві органопластикам, які армовані дискретною комплексною ниткою з філаментністю 300 та ступенем скручення 90-120 скруч./м.

Армування дискретними комплексними нитками знижує анізотропію пластику. ОП на їх основі мають кращі антифрикційні властивості (більш високу зносостійкість при білому низькому коефіцієнті тертя).

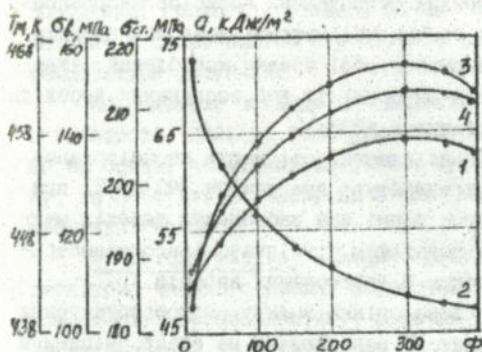


Рис.2. Вплив філаментності (Ф) комплексної нитки фенілону на властивості феноорганопластиків:
 1-ударна в'язкість (а);
 2-руйнує напруження при стисненні (σ ст.);
 3-руйнує напруження при вигині (σ виг.);
 4-теплостійкість за Мартенсом (Тм).

На основі проведених досліджень вибрано оптимальні геометричні параметри армуючого елементу, які забезпечують максимальні експлуатаційні властивості ОП з хаотичною схемою армування дискретним волокнистим наповнювачем.

У восьмому розділі розглянуті результати дослідно-промислових випробувань виробів з розроблених ОП. Як наповнювач використовувались відходи виробництва арамідного волокна фенілон, які відповідали ТУ 6-06-07-13-86, що розроблені сумісно з Кустанайським ВО "Хімволокно". Це дозволило значно здешевити вироби з органоволокнитів, зберігаючи високі експлуатаційні властивості матеріалу. Розроблено технологічні регламенти виробництва органоволокнитів та деталей з них, технічні умови на органоволокнити, узгоджені з базовим підприємством-НДТЗ, до основи яких лягли результати проведених досліджень, встановлені оптимальні технологічні параметри процесу одержання та переробки органоволокнитів.

Для вилічення працездатності ОП виготовлялися дослідні зразки та партії виробів, проводились промислові випробування в умовах підприємства-НДТЗ. Об'єктами для проведення випробувань були обрані середньо- та важконавантажені вузли тертя обладнання, які працюють при мастильні маслом, або у присутності води, а саме: замки трубовідріаного верстата; втулки (натискна та напрямна) гідроджунгери гідронасосу Г-305А; півкуля півмуфти пильярстану. Проведені випробування показали ефективність заміни деталей з дефіцитних текстоліту та бронзи у середньо- та важконавантажених вузлах тертя обладнання на вироби з ОП, високу працездатність останніх, підвищення терміну роботи вузлів у 2-4 рази. Відповідна документація наведена у додатках.

ВИСНОВКИ

1. Розроблено конструкційний антифрнкційний, підшипниковий матеріал на основі полімерної терморективної матриці, хаотично армованої дискретними ароматичними поліамідними волокнами, з високими експлуатаційними характеристиками.

2. Установлено закономірності формування властивостей розроблених органопластиків, що дозволило визначити шляхи підвищення ступеня реалізації властивостей компонентів композиту оптимізувати технологічні параметри процесу одержання та переробки органо-волокнитів, поліпшити експлуатаційні характеристики матеріалу.

3. Установлені оптимальні термодинамічні умови формування міцного адгезійного зв'язку терморективна матриця-арамідне волокно у процесі одержання органопластику.

Показано, що характер змінення поверхневого натягу плівки полімеру у процесі його структування та його величина визначаються як хімічною, так і топологічною структурою сітки, рівнем внутрішніх напружень в ній.

4. Установлено факт вибіркої сорбції отверджувача-метафеніллендіаміну на поверхні арамідного волокна. Оцінено її внесок у властивості органопластику. Визначено оптимальне співвідношення компонентів епоксіамінного зв'язуючого для органопластиків на основі фенолону.

5. Визначені оптимальні геометричні параметри волокнистого наповнювача, які забезпечують максимальне змінення полімерної матриці при хаотичній схемі армування, що пов'язується з особливостями розподілу зв'язуючого у композитах з різними армуючими елементами: елементарне волокно-комплексна нитка-джгут.

6. Дослідно-промислові випробування органопластиків на основі терморективної матриці та відходів виробництва і локна фенолон у середньо- та важконавантажених вузлах тертя обладнання НДТЗ ім. К. Лібкнехта показали їх високу працездатність. Заміна базових деталей з бронзи та текстоліту на вироби з розроблених органопластиків дозволила підвищити термін роботи вузлів тертя обладнання у 2-4 рази.

Основний зміст дисертації опубліковано у таких роботах:

1. Органопластики на основі термостойких полиамидних волокон / Р. Л. Мокієнко, Е. З. Карпова, П. И. Баштанник, Т. С. Соколова, Ю. А. Тол-

качев, Н. Г. Игнатенко (Черкасова) // Хим. волокна. - 1980. - С. 34-36.

2. Исследования влияния растворителей на некоторые свойства связующего на основе эпоксидного олигомера / Р. Л. Мокиенко, Н. Г. Игнатенко, А. Е. Файнерман, Ю. С. Липатов // Композиц. полимерные материалы. - 1982. - Реп. 14. - С. 44-48.

3. Исследование поверхностных свойств арамидных волокон и терморезистивного полимера как компонентов органопластиков / Р. Л. Мокиенко, Н. Г. Черкасова, О. И. Михайлова, А. Е. Файнерман // Композиц. полимерные материалы. - 1992. - Вып. 53. - С. 72-76.

4. А. с. 1669945, СССР. Полимерный прессматериал / Р. Л. Мокиенко, Н. Г. Черкасова, А. А. Земляной, О. И. Фетисов, А. М. Петренко, А. А. Майман, В. К. Гулий. - № 456649, заявл. 7.02.89, опублик. 15.09.91. Бюл. № 30.

5. Патент СССР 1740583. Пол. мерный прессматериал / Р. Л. Мокиенко, Н. Г. Черкасова. - № 73379/05, заявл. 20.08.90, опублик. 23.01.93. Бюл. № 3.

6. Изучение процесса формирования свойств и структуры эпоксидного полимера на низкоэнергетической поверхности / Р. Л. Мокиенко, Е. А. Липко, Л. В. Леонова, Н. Г. Черкасова, Т. В. Гостеминская // III Всес. конф. по химии и физико-химии олигомеров, Одесса, 23-25 сент. 1986: Тез. докл. - Черноголовка, 1986. - С. 58.

7. Исследование реологических свойств многокомпонентных систем на основе терморезистивного связующего / Р. Л. Мокиенко, Н. Г. Черкасова, О. И. Михайлова, Е. А. Липко // 6 Респ. конф. по высокомолекулярным соед., Киев, 28 нояб. - 2 дек. 1988: Тез. докл. Секц. 2. - Киев, 1988. - С. 43-44.

8. Влияние геометрии армирующего элемента на технологические и прочностные свойства органоволокнитов / Н. Г. Черкасова, Р. Л. Мокиенко, О. И. Михайлова, О. А. Федосеева, А. А. Земляной, О. И. Фетисов // Моск. междунар. конф. по композиц., 14-16 ноябр., 1990: Тез. докл. Ч. 2. - Москва, 1990. - С. 49-50.

9. Органопластики конструкционного назначения на основе терморезистивной матрицы и арамидных волокон / Р. Л. Мокиенко, Н. Г. Черкасова, А. А. Земляной // Всес. конф. "Полимерные, клеящие и герметизирующие материалы", Киев, 14-15 ноябр., 1991: Тез. докл. - Киев, 1991. - С. 58-60.

10. Отходы химических волокон как наполнитель в композиционных материалах / Р. Л. Мокиенко, Н. Г. Черкасова, И. Н. Павлова, А. А. Земляной // 15 Менделеев. съезд по общ. и прикл. химии, Минск, 1993: Тез. докл. Т. 2. - Минск: Наука и техника, 1993. - С. 340-341

Черкасова Н.Г. Органопластики на основе реактопластов и ароматических полиамидных волокон; изучение формирования их свойств. Рукопись. Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 02.00.06-Химия высокомолекулярных соединений. Украинский Государственный химико-технологический университет, Днепропетровск, 1995.

Разработан конструкционный антифрикционный, подшипниковый материал с высокими эксплуатационными характеристиками на основе термореактивной матрицы, хаотично армированной дискретными ароматическими полиамидными волокнами. Установлены закономерности формирования свойств разработанных органопластиков, что позволило определить пути повышения степени реализации свойств компонентов композита, оптимизировать технологические параметры получения и переработки органоволокнитов, улучшить эксплуатационные характеристики материала, который может использоваться в средне- и тяжело нагруженных узлах трения взамен бронзы и текстолита.

Cherkasova N.G. Organoplastics on the basis reactoplastics and aromatic polyamide fibres; study of the forming their properties. Manuscript. Dissertation for the taking academic degree of candidate of technical science by speciality 02.00.06-Chemistry of highmolecular substances. Ukrainian State chemical-technological university, Dnepropetrovsk, 1995.

Constructional antifriction, bearing material with high exploitation's properties on the basis thermosetting matrices randomly reinforced by discrete aromatic poliamide fibres have been obtained. Regularities of the forming of the properties organoplastics have been determined, what permitted to define the meanses of the increase of degree of the realization of the properties of composit's components, to optimize technological parameters of organoplastic's manufacture, to improve exploitation's characters of material, which may be used for middle- and highloaded friction's machinery in exchange for bronze and textolite.

Органопластики, термореактивна матриця, епоксіамінне зв'язуюче, арамідні волокна, поверхневий натяг, вибірна сорбція, режим формування, технологічні характеристики, армуючі ефект, ефект зміцнення.

Подписано в печать 29.12.94 формат 60x84
Заказ 5 , тираж 100, ДХТИ ротэпринт.

Літ. ін. В. Стефанів
АН України

156400

AB 31.796