

УДК 678.2.13

В. В. ЯЦЕНКО, В. А. СТРУК, Н. А. КРЕЧКО

КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИАМИДА И УГЛЕРОДНОГО ВОЛОКНА

*Белорусский государственный технологический университет,
Белорусский национальный технический университет*

(Поступила в редакцию 17.07.2000)

Современное развитие машиностроения, являющегося одной из важнейших отраслей промышленности, требует разработки композиционных полимерных материалов с широким диапазоном эксплуатационных свойств. Это в свою очередь требует постоянного расширения номенклатуры пластических масс и материалов на их основе с целью повышения их качественных характеристик.

Одним из наиболее крупнотоннажных конструкционных термопластов, выпускаемых в РБ, является полиамид 6 (ПА-6). Его отличают низкая вязкость, высокие физико-механические свойства, хорошая способность к адгезионным взаимодействиям с различными средами. К недостаткам полиамида следует отнести его недостаточную устойчивость к водо- и влагопоглощению [1]. Известно, что можно целенаправленно регулировать свойства полимеров, вводя в них определенные добавки: армирующие наполнители, модификаторы и т. д. [2]. Введение различных модификаторов может вызвать межфазное упрочнение, усиление межмолекулярного взаимодействия или надмолекулярное регулирование. Метод модифицирования полимера определяется типом, структурой и количеством вводимых компонентов [3].

В данной работе разработан композиционный материал — угленаполненный полиамид (УПА) на основе ПА-6, содержащий гибридный наполнитель, в качестве которого использовались углеродное армирующее волокно «Вискум» с размерами частиц 1–3 мм в количестве 20% и дисперсная углеродная шихта, представляющая собой нанодисперсный углерод детонационного синтеза, вводимая в количестве 0,03 мас.%. Подобраны технологические параметры получения и переработки указанного материала, проведены исследования по оценке влияния компонентов, входящих в его состав, на свойства композита.

Известно [4–6], что свойства дисперсно-упрочненных композитов на основе полимерных матриц зависят от свойств матрицы, количества, природы и дискретности наполнителя, а также от свойств границы раздела полимер—наполнитель. Композит УПА изготавливался смешением компонентов в расплаве с использованием червячного экструдера с последующей грануляцией. Из гранулята изготавливались стандартные образцы в литевой форме в соответствии с ГОСТ 12019–80 на литевой машине Д-3328. Режим литья, подобранный экспериментально, следующий (температура по зонам цилиндра, °С): I — 240, II — 250, III — 260; температура формы 60 °С.

Для оценки технологичности исследуемого материала были определены следующие параметры: показатель текучести расплава (ПТР) (ГОСТ 11645–73), плотность расплава с грузом 49,05 Н и капилляром, внутренний диаметр которого равен 2,1 мм; зависимости напряжения сдвига (Q) и эффективной вязкости (Z) от скорости сдвига (Y), которые являются более универсальными характеристиками способности материала к переработке. Температурный режим для данных исследований подбирался экспериментально и составил 235 °С. ПТР при данной температуре и грузе массой 2,16 кг составил 4,48 г/10 мин. Для расчета реологических кривых было проведено измерение плотности расплава, которая при 235 °С составила 1,06 г/см³. Реологические кривые представлены на рис. 1, из которого следует, что расплав композита УПА подчиняется законам течения, характерным для расплавов термопластов [7].

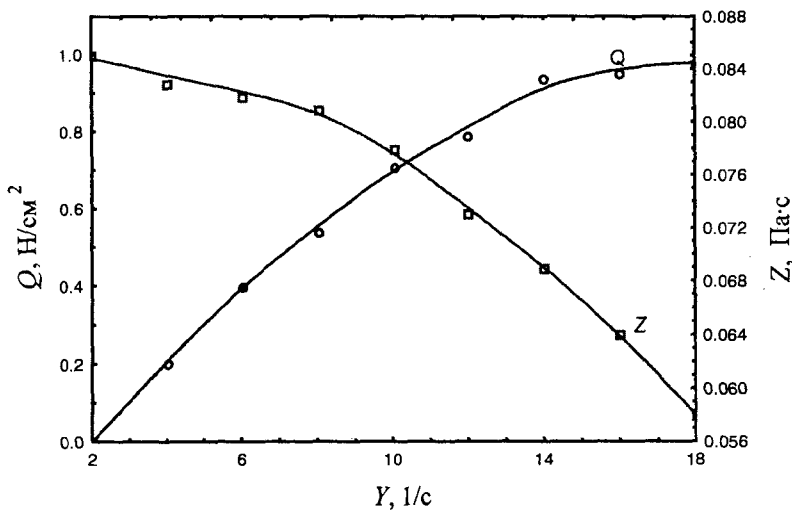


Рис. 1. Зависимость напряжения сдвига (Q) и эффективной вязкости (Z) от скорости сдвига (Y)

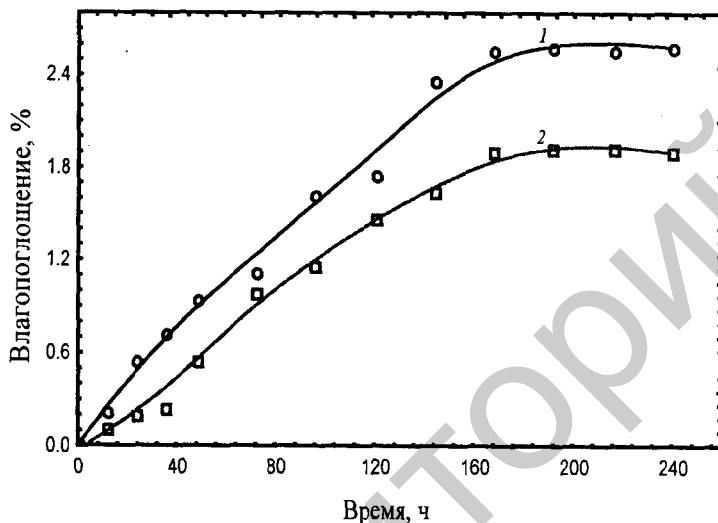


Рис. 2. Зависимость влагопоглощения от времени выдержки во влаге при температуре 25 °С: 1 — УПА, 2 — УПА модифицированный

следующего модифицирования полученного композита на физико-механические характеристики материала нами были изучены следующие показатели УПА и УПА модифицированного: разрушающее напряжение при растяжении (ГОСТ 14262—80), твердость (ГОСТ 4670—77), разрушающее напряжение при сжатии (ГОСТ 4651—82), ударная вязкость по Шарпи (ГОСТ 4647—80), теплостойкость по Мартенсу (ГОСТ 9551—60) и теплостойкость по Вика (ГОСТ 9551—76).

По результатам проведенных исследований дан сравнительный анализ свойств композитов УПА и УПА модифицированного. Эффект поверхностной модификации проявляется на примере изменения всех физико-механических свойств композиционного материала. Преимущество модифицированного с поверхности композита проявляется в снижении скорости влагопоглощения (рис. 2): 1,47% для модифицированного УПА (кривая 2) по сравнению с 1,71% для УПА (кривая 1) при выдержке 120 ч, а также в уменьшении максимального влагопоглощения (1,71% по сравнению с 2,57% соответственно при 192 ч выдержки при температуре испытания).

Кинетические зависимости водопоглощения (рис. 3) для исследуемых композитов при температурах 25 и 100 °С показывают, что величина максимального водопоглощения УПА модифицированного при 25 °С (кривая 3) меньше данного показателя для УПА (кривая 1) и по истечении 420 мин выдержки в водной среде указанный параметр достигает постоянного значения, составляющего соответственно 0,94 и 1,29%. Эти значения меньше, чем величина

Наряду с этим для расширения температурного диапазона и увеличения длительности эксплуатации нами была проведена поверхностная модификация готовых изделий фторсодержащим модификатором и получен таким образом качественно новый материал (УПА модифицированный).

Поверхностную модификацию образцов УПА проводили обработкой их поверхности 1–2%-ным раствором во фреоне фторсодержащего олигомера (Фолеокс) марки Ф-1 формулы R–R–COOH. Последующее кондиционирование полученных образцов проводили на воздухе в течение 10 мин.

Определение стойкости к действию химических сред полученных материалов проводили методом определения изменения массы стандартных образцов в ненапряженном состоянии после выдержки в течение определенного времени в следующих реагентах: влажной среде (98% влажности) при 25 °С, воде при 25 и 100 °С и в минеральном масле при 25 и 150 °С. По полученным данным были построены кинетические кривые влагопоглощения, водопоглощения и маслопоглощения (рис. 2–4).

Для изучения влияния гибридного угленаполнителя и по-

максимального водопоглощения ненаполненного ПА, у которого данный показатель составляет 3,3% (ГОСТ 10589—87). В то же время для аналогичных образцов при температуре 100 °С данная характеристика увеличивается незначительно и составляет 1,48% для УПА модифицированного (кривая 4) и 2,57% для УПА (кривая 2) при 360 мин выдержки.

Ход кинетических зависимостей маслопоглощения (рис. 4) аналогичен ходу кривых водопоглощения. Из зависимостей видно, что маслопоглощение УПА модифицированного при 25 °С (кривая 4) меньше маслопоглощения УПА при той же температуре (кривая 3) и его максимальное значение, составляющее соответственно 0,24 и 0,31%, достигается через 300 мин выдержки. При увеличении температуры среды до 150 °С максимальное маслопоглощение, достигаемое через 270 мин выдержки, составляет для УПА 0,41% (кривая 1), тогда как данный показатель для УПА модифицированного составляет 0,35% (кривая 2).

Таким образом, введение в ПА гибридного углеродного наполнителя повышает его устойчивость к действию агрессивных сред. Можно предположить, что совместное модифицирование полиамидной матрицы наполнителями различной дисперсности позволяет одновременно реализовать механизмы межфазного и надмолекулярного упрочнения. Формирование межфазных слоев с особой укладкой молекул на границе раздела полиамидная матрица — волокнистый наполнитель обеспечивает эффект физического модифицирования и увеличения прочности. Нанодисперсные наполнители являются зародышеобразователями структуры, главным образом ее аморфной части.

Результаты сравнительной характеристики физико-механических испытаний УПА и УПА модифицированного приведены в таблице. Из нее следует, что введение в ПА гибридного углеродного наполнителя и последующая поверхностная модификация полученного композита фторсодержащим олигомером приводят к повышению всех физико-механических характеристик, а также к повышению влаго-, водо- и маслостойкости. Это может быть результатом модифицирования полимерной матрицы наполнителями разной дисперсности, состава и механизма действия. Макромолекулы фторсодержащего олигомера обеспечивают влаго-, водо- и маслостойкость вследствие взаимодействия амидной и карбоксильной групп. Снижение влаго-, водо- и маслопоглощения является следствием изменения надмолекулярной упаковки полимера в композите. Таким образом, комплексное модифицирование полимерной матрицы гибридными угленалполнителями приводит к повышению физико-механических характеристик и устойчивости к влаго-, водо- и маслопоглощению, что является следствием межфазного и надмолекулярного регулирования структуры полимера. Поверхностная модификация фторсодержащим олигомером является причиной хемосорбционного взаимодействия —NH—группы амидной связи с карбоксильной группой фторсодержащего олигомера. Повышение

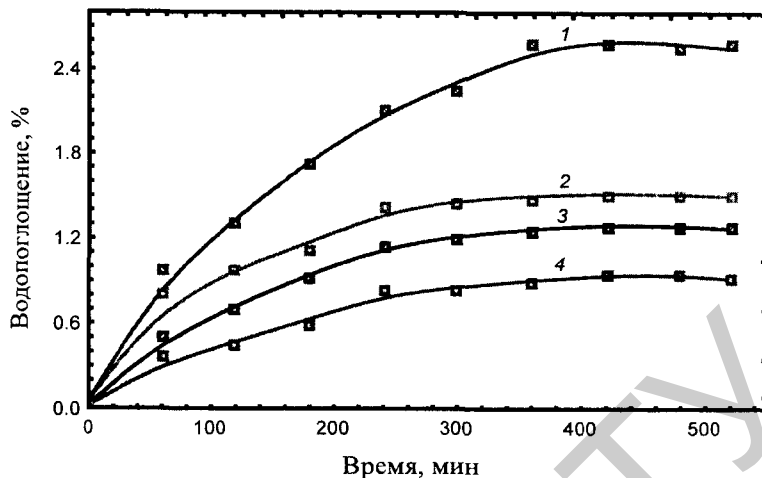


Рис. 3. Зависимость водопоглощения от времени выдержки при различных температурах выдержки: 1, 3 — УПА, 100, 25 °С соответственно; 2, 4 — УПА модифицированный, 100, 25 °С соответственно

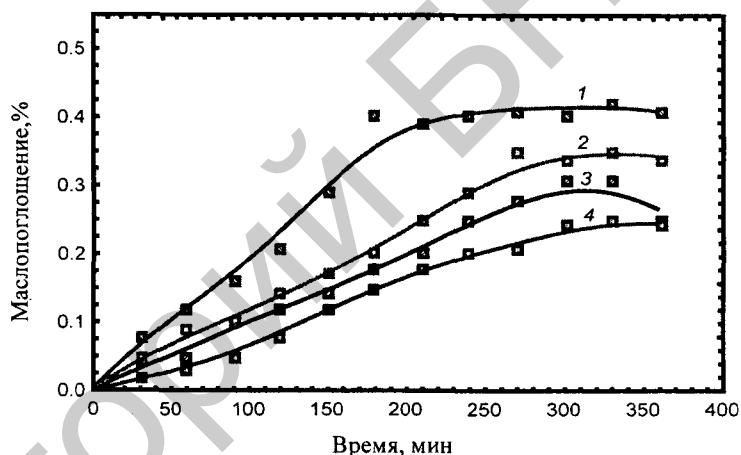


Рис. 4. Зависимость маслопоглощения от времени выдержки при различных температурах: 1, 3 — УПА, 150, 25 °С соответственно; 2, 4 — УПА модифицированный, 150, 25 °С соответственно

Сравнительная характеристика физико-механических свойств композитов

Показатель	ПА-6	УПА	УПА модифицированный
Разрушающее напряжение при растяжении, МПа	50—60	100	140
Твердость по Бринеллю, МПа	100—150	310	340
Разрушающее напряжение при сжатии, МПа	—	140	190
Ударная вязкость по Шарпи на образцах без надреза, кДж/м ²	98	120	170
Теплостойкость по Мартенсу, °С	55—60	80	120
Теплостойкость по Вика, °С	200—220	240	280

физико-механических характеристик наряду с возрастанием стойкости к действию химических сред УПА модифицированного по сравнению с немодифицированным композитом может достигаться за счет достаточно глубокого упрочнения поверхностного слоя полиамида фторсодержащим олигомером при образовании химических связей.

Таким образом, введение гибридных углеродных наполнителей и последующая поверхностная модификация являются эффективными приемами усовершенствования конструкционного материала.

Литература

1. Полиамиды / Каталог. Черкассы, 1982.
2. Струк В. А. Трибохимическая концепция создания антифрикционных материалов на основе многотоннажных выпускаемых полимерных связующих: Дис. ... докт. техн. наук. Мн., 1988.
3. Кравченко В. И., Струк В. А., Яценко В. В. // Трение и износ. 2000. Т. 21, № 6. С 653—656.
4. Варшавский В. Я. // Химия и технология высокомолекулярных соединений. 1977. Вып. 8. С. 67—120.
5. Струк В. А., Скаскевич А. А., Ревяко М. М. // Докл. НАН Беларуси. 1999. Т. 43, № 5. С 119—121.
6. Охлопкова А. А., Виноградов А. В., Пинчук Л. С. Пластики, наполненные ультрадисперсными керамиками. Гомель. 1999
7. Бортников В. Г. Основы технологии переработки пластических масс. Л., 1983.

V. V. YACENKO, V. A. STROKE, N. A. KRECHKO

COMPOSITION MATERIALS IN THE BASE OF THE POLYAMIDE AND CARBON FIBER

Summary

A new composition material is investigated, which is made on the base of the polyamide 6, which contain as the filler the carbon armoring fiber and dispersion filler. The temperature conditions of the investigations and process are found experimentally. The process properties of this material to account for reological behavior are evaluated. For widening temperature region and increasing the service life the material composition was modified with fluorine containing modifier and the new material was made. There are attributed the basics physical-mechanical indicators. On the base of production experimental data the comparing analysis of the efficiency of the applied modifications is made.