

usileniya polimernykh kompozitov, napolnennykh uglerodnymi nanotrubkami [The mechanism of amplification of polymer nanocomposites filled with carbon nanotubes]. *Dopovidi Natsional'noi Akademii Nauk Ukrainy*, 2008, no. 1, pp. 132-136. (in Russian).

13. Yakovleva R.A., Semkiv O.M., Popov Yu.V., Syrovoy V.V., Spirin Yu.A. Vliyaniye kislотно-osnovnykh svoystv dispersnykh mineralnykh napolnitelei na protsessy termookislitel'noi destrukttsii i goruchesti epoksipolimerov [Influence of acid-base properties of dispersed mineral fillers on the process of thermal

oxidative degradation and flammability epoxy]. *Sbornik Nauchnykh Trudov «Problemy Pozharnoi Bezopasnosti»*, 2001, no. 9, pp. 249-257. (in Russian).

14. Minakova T.S., *Floridy i oksidy shchelochnozemel'nykh metallov i magniya. Poverkhnostnyye svoystva* [The fluorides and oxides of alkaline earth metals and magnesium. Surface properties]. Tomsk State University Publishers, Tomsk, 2014. 148 p. (in Russian).

УДК 678.6-1;678.027.7

О.С. Кабат, В.И. Сытар

ТЕРМОСТОЙКИЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ФЕНИЛОНА С2 С ВЫСОКИМ УРОВНЕМ ТЕХНОЛОГИЧНОСТИ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ В ИЗДЕЛИЯ

ГВУЗ “Украинский государственный химико-технологический университет”, г. Днепро

В данной работе проведен анализ полимеров конструкционного назначения с высоким уровнем термостойкости. Выбран наиболее перспективный для применения в узлах машин и механизмов полимер – ароматический полиамид марки фенилон С2, который обладает высоким уровнем прочностных и теплофизических свойств. Однако узкий интервал температур переработки в изделие ограничивает широкое применение полимера в узлах машин и механизмов. Поэтому актуальной задачей является расширение интервала температур переработки фенилона С2 при сохранении высокого уровня его физико-механических и теплофизических свойств. Эта задача выполнена за счет создания композиционных материалов на основе фенилона С2, диоксидов титана и кремния. Введение данных наполнителей приводит к расширению интервала температур переработки на 10–15°C и увеличению оптимальной температуры переработки композитов на основе фенилона С2 на 5–10°C. При этом физико-механические и теплофизические свойства разработанных композитов находятся на высоком уровне.

Ключевые слова: композиционные полимерные материалы; фенилон С2; диоксид титана; диоксид кремния; температура переработки; физико-механические и теплофизические свойства.

Вступление

Современное развитие химического машиностроения затруднено без прогресса в области разработки качественно новых материалов конструкционного назначения. Одними из таких материалов являются полимеры, которые благодаря небольшому удельному весу, высокой химической стойкости и невысокой себестоимости изготовления деталей перспективно применять в промышленности.

Одним из основных недостатков полимеров конструкционного назначения является относительно невысокий уровень их теплофизических свойств. Этот недостаток частично устраняется при введении наполнителей и модификаторов в полимер, благодаря которым можно целенаправленно изменять его свойства.

Известны ряд полимеров и композитов на

их основе термостойкость, которых составляет 300–400°C [1–3].

Однако технология изготовления деталей из этих материалов достаточно сложная и дорогостоящая, что ограничивает их широкое применение в промышленности. Поэтому создание термостойкого полимерного композита конструкционного назначения с высоким уровнем технологичности при переработке в изделие является актуальной задачей.

К наиболее распространенным термостойким полимерам относятся фторопласты, полиарилаты, полиимиды и ароматические полиамиды.

Фторопласты и композиты на их основе имеют высокий уровень термостойкости до 400–450°C, теплоустойкость таких композитов составляет 120–150°C [4]. К недостаткам фтороплас-

тов следует отнести невысокий уровень их физико-механических свойств и невозможность переработки фторопластов в изделие высокопродуктивными методами.

Полиарилаты и композиты на их основе обладают высоким уровнем физико-механических и теплофизических свойств. Детали, изготовленные из них, могут работать при температурах до 300°C [5]. Из недостатков полиарилатов следует отметить сложность переработки в изделия вследствие близости температуры плавления и деструкции.

Полиимиды и композиты на их основе могут выдерживать температуры до 300°C и обладают достаточно высоким уровнем физико-механических свойств [6]. К основным недостаткам полиимидов следует отметить их высокую стоимость.

Ароматические полиамиды и композиты на их основе обладают высоким уровнем физико-механических и теплофизических свойств. Детали из них могут работать при температурах до 300°C [7]. Термостойкость полимерных композиционных материалов на основе ароматических полиамидов доходит до 370°C. Однако невысокая технологичность при переработке в изделия ограничивает их широкое применение в промышленности.

Наиболее перспективным для применения в качестве материала конструкционного назначения в промышленности являются ароматические полиамиды. Они обладают высоким уровнем термостойкости до 350°C и прочности до 240 МПа. Одним из самых распространённых ароматических полиамидов является фенилон С2. На его основе разработано большое количество полимерных композиционных материалов, уровень свойств которых варьируется в зависимости от состава композита [8–11]. Материалы на основе фенилона применяются в узлах машин и механизмов химической, металлургической, горнодобывающей промышленности, а также в сельскохозяйственной технике. Однако фенилон и композиты на его основе обладают невысоким уровнем технологичности при переработке в изделия, что обусловлено узким интервалом температур переработки. Это является одним из основных факторов, который ограничивает широкое применение фенилона и композитов на его основе в промышленности и сельском хозяйстве. Поэтому актуальной задачей является повышение уровня технологичности при переработке в изделия фенилона С2 и композитов на его основе. Одним из путей решения этой задачи является расширение интервала температур переработки полимера путем введения в его состав высокодисперсных термостойких материалов.

Объекты исследований

В качестве полимерной матрицы выбран ароматический полиамид, являющийся сополимером полиметафениленизофталамида и полипарафениленизофталамида марки фенилон С2. Структурная формула ароматического полиамида фенилон С2 изображена на рис. 1.

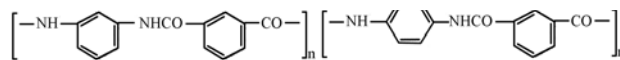


Рис. 1. Структурная формула ароматического полиамида фенилон С2

По внешнему виду исходный фенилон С2 является высокодисперсным порошком коричневого цвета с основным размером частиц 20–40 мкм. Расплав фенилона С2 характеризуется высокой вязкостью, что усложняет его переработку в изделия высокопродуктивными методами (экструзия, литье под давлением). В большинстве случаев фенилон С2 перерабатывается в изделие методом компрессионного прессования.

В качестве высокодисперсных термостойких материалов были выбраны диоксиды кремния и титана различных модификаций.

Диоксиды кремния применяли следующих марок: белая сажа (БС-120) и аэросил (А380). По внешнему виду – это высокодисперсные порошки бело-голубого цвета с удельной поверхностью 120 и 380 м²/г соответственно. Белая сажа и аэросил отличаются друг от друга морфологией и химическим составом.

Диоксиды титана применяли следующих марок: TiO₂ – 220 (рутильная форма) и KRONOS 1001 (анатазная форма). По внешнему виду – это белые высокодисперсные порошки. Исследуемые марки диоксидов титана отличаются друг от друга структурой кристаллической решетки и химическим составом.

Методы исследований

Стойкость к воздействию температуры объектов исследований измеряли при помощи метода термогравиметрического анализа в соответствии с ISO-11358 на дериватографе Q-1500D системы F.Paulik; J. Paulik, L. Erdey. Напряжение при сжатии при пределе текучести определяли в соответствии с ISO 604 на универсальной разрывной машине 2167 Р-50.

Обсуждение результатов исследования

Ранее было установлено [7], что интервал температур переработки фенилона С2 составляет 15°C и находится между 335 и 350°C. Эти значения обусловлены тем, что при переработке исходного фенилона С2 в изделия при температурах ниже 335°C не удается получить монолит-

ные детали с необходимым уровнем свойств, а при температурах выше 350^oC начинается активная деструкция полимера. Одним из способов расширения интервала температур при переработке фенилона С2 в изделия является повышение уровня термостойкости полимера за счет введения в его состав термостойких высокодисперсных диоксидов кремния и титана.

Известно [12], что количественной характеристикой термостойкости полимеров является температура, при которой начинается интенсивная его потеря массы (температура начала активной деструкции). Для определения температуры начала активной деструкции фенилона С2 и композитов на его основе были проведены термогравиметрические исследования. Результаты исследований приведены в таблице.

Из данных таблицы видно, что температура начала активной деструкции разработанных композитов смещается в сторону больших температур, по сравнению с исходным фенилоном С2. Повышение концентрации диоксидов кремния и титана приводит к увеличению температуры начала активной деструкции, и для композитов с содержанием наполнителя 20 мас.% она достигает 365–369^oC. Следует отметить, что у композитов с диоксидом титана термостойкость больше, чем с диоксидом кремния. При этом существенного отличия в температурах начала активной деструкции между композитами с диоксидом кремния и титана различных модификаций нет.

Температуры начала активной деструкции фенилона С2 и композитов на его основе

Вид оксида	Концентрация SiO ₂ и TiO ₂ в композите, мас.%					
	0	1	3	5	10	20
SiO ₂ (БС-120)	350	352	355	357	360	365
SiO ₂ (А380)		352	354	354	356	363
TiO ₂ (рутильная форма)		354	360	361	366	369
TiO ₂ (анатазная форма)		355	359	361	365	369

Увеличение температуры начала активной деструкции разработанных композитов связано с тем, что у используемых наполнителей хорошо развита поверхность с большим количеством пор, микропор и субмикропор, что способствует физической и химической адсорбции поверхностью наполнителей матричного полимера при переработке композита в изделие. Также на поверхности используемых диоксидов кремния и титана находятся активные группы, образующие при переработке композита в изделие водородные связи с более электроотрицательными ато-

мами молекул исходного полимера.

Исходя из результатов термогравиметрических исследований, можно сделать вывод, что введение диоксидов кремния и титана в полимер приводит к увеличению температуры начала активной деструкции композитов. При этом ее значения у исследуемых композитов на 15–20^oC больше, чем у исходного фенилона С2. Стоит отметить, что введение диоксида титана в фенилон С2 способствует большему увеличению температуры начала активной деструкции, чем диоксида кремния.

Повышение термостойкости разработанных полимерных композитов, по сравнению с исходным полимером, должно приводить к расширению интервала температур их переработки.

Для нахождения этого интервала провели исследования (рис. 2), показывающие влияние температуры переработки фенилона С2 и композитов на его основе на напряжение при сжатии при пределе текучести исследуемых материалов. Известно [13], что данная физико-механическая характеристика является одной из самых основных для материалов конструкционного назначения.

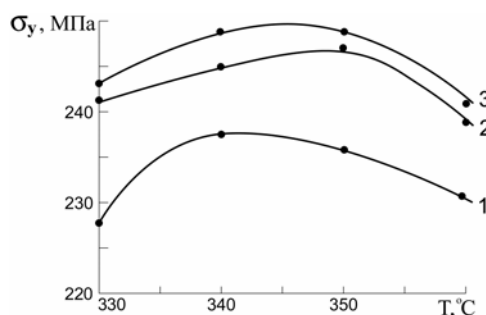


Рис. 2. Зависимость напряжения при сжатии при пределе текучести (σ_y) от температуры переработки (Т) фенилона С2 (1) и композитов на его основе: 2 – 97% фенилона С2+3% TiO₂; 3 – 97% фенилона С2+3% SiO₂

Для исследований были выбраны композиты: 97% фенилона С2+3% SiO₂(БС-120) и 97% фенилона С2+3% TiO₂(рутильная форма). Выбор был обусловлен тем, что уровень физико-механических свойств у полимеров с 3% концентрацией диоксидов титана и кремния – наивысший [8,14,15].

Как видно из приведенных зависимостей (рис. 2), наивысший уровень свойств у исходного фенилона С2 наблюдается при температурах от 335 до 350^oC, что соответствует интервалу температур переработки полимера. Оптимальной температурой переработки фенилона С2 является 340^oC. При этой температуре значение напряжения при сжатии при пределе текучести наибольшее и достигает 237 МПа. У полимерных композитов на основе фенилона С2 и 3%

диоксида кремния и титана наивысший уровень свойств наблюдается при температурах от 335 до 355^oC. Это свидетельствует о расширении интервала температур переработки композита по сравнению с исходным полимером. Оптимальными температурами переработки, при которых значение напряжения при сжатии при пределе текучести максимальное, являются 345–350^oC.

Выводы

Исходя из результатов исследований можно сделать вывод, что введение в состав фенилона C2 диоксида титана и кремния позволяет расширить интервал температур переработки разработанных композитов в сравнении с исходным полимером на 5–15^oC. При этом оптимальная температура переработки разработанных полимерных композитов смещается в сторону больших температур по сравнению с фенилоном C2 и для композиций с 3% диоксида кремния и титана составляет 345–350^oC.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коршак В.В. Термостойкие полимеры. – М.: Наука, 1969. – 381 с.
2. Бюллер К.У. Тепло – и термостойкие полимеры. – М.: Химия, 1984. – 1056 с.
3. Антифрикционные термостойкие полимеры / Г.А. Сиренко, В.П. Сви́дерский, В.Д., Герасимов, В.З. Никонов / Под ред. Г.А. Сиренко. – К.: Техника, 1978. – 246 с.
4. Панишин Ю.А., Малкевич С.Г., Дунаевская Ц.С. Фторопласты. – Л.: Химия, 1978. – 333 с.
5. Буря А.И., Чигвинцева О.П., Сучилина-Соколенко С.П. Полиарилаты. Синтез, свойства, композиционные материалы. – Днепропетровск: Наука і освіта, 2001. – 152 с.
6. Полиимиды – класс термостойких полимеров / М.И. Бессонов, М.М. Котон, В.В. Кедревцев, Л.А. Лайус. – Л.: Наука, 1983. – 307 с.
7. Термостойкие ароматические полиамиды / Л.Б. Соколов, В.Д. Герасимов, В.М. Савинов и др. – М.: Химия, 1967. – 462 с.
8. Кабат О.С., Сытар В.И., Евдокименко Н.М. Полимерные композиционные материалы на основе ароматического полиамида и высокодисперсных кремнеземов // Полимерный журнал. – 2011. – № 4. – С.37-42.
9. Кабат О.С., Сытар В.И., Дудка А.Н. Исследование свойств триботехнических композитов на основе фенилона и фторопласта // Вопр. химии и хим. технологии. – 2010. – № 2. – С.57-60.
10. Исследование свойств многокомпонентных систем на основе ароматических полиамидов / В.И. Ситар, А.И. Буря, М.В. Бурми́стр, Д.С. Данилин, О.С. Кабат // Новини науки Придніпров'я. – 2003. – № 5. – С.91-96.
11. Термостойкие триботехнические материалы на основе модифицированных ароматических полиамидов и углеродных наполнителей В.И. Сытар, А.И. Буря, А.Н. Дудка, Д.С. Данилин // Проблемы трибологии. – 2003. –

№ 3,4. – С.145-148.

12. Энциклопедия полимеров // Из-во “Советская энциклопедия”. – М., 1977. – Т.3. – С.636-637.

13. Справочник по конструкционным материалам: Справочник / Б.Н. Арзамасов, Т.В. Соловьева; С.А. Герасимов и др.; под ред. Б.Н. Арзамасова, Т.В. Соловьевой. – М.: Из-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2005. – 640 с.

14. Kandary Sh. Al., Ali A. A. M., Ahmad Z. Morphology and thermo-mechanical properties of compatibilized polyimide-silica nanocomposites // Journal of Applied Polymer Science. – 2005. – Vol.98. – P.2521-2531.

15. Chen B.-K., Chiu T.-M., Tsay S.-Y. Synthesis and Characterization of Polyimide/Silica Hybrid Nanocomposites // Journal of Applied Polymer Science. – 2004. – Vol.94. – P.382-393.

Поступил в редакцию 16.02.2016

THERMOSTABLE COMPOSITES BASED ON AROMATIC POLYAMIDES PHENYLONE C2 WITH ENHANCED TECHNOLOGICAL PROPERTIES

O.S. Kabat, V.I. Sytar

Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnipro, Ukraine

We examined an aromatic polyamide – phenylone C2 which is a perspective polymer for various units of machines and mechanisms. This polymer is distinguished by enhanced physical-mechanical and thermophysical properties. However, a narrow temperature range of its processing into products limits the widespread use of the polymer. Therefore, an urgent task is to extend the temperature range of phenylone C2 processing and simultaneously maintain the enhanced complex of its properties. This task has been accomplished via the creation of composite materials based on phenylone C2, fine-dispersed titanium and silicon dioxides. The introduction of these fillers leads to an expansion of the processing temperature range up to 10–15^oC and to an increase in the optimal temperature of processing of the composites based on phenylone C2 (up to 5–10^oC). The mechanical and thermophysical properties of the composites obtained are close to those typical of basic polymer.

Keywords: composite polymeric materials; aromatic polyamide; silicon oxides, titanium oxides, physical-mechanical and thermophysical properties.

REFERENCES

1. Korshak V.V., *Termostoikie polimery* [Thermostable polymers]. Nauka, Moscow, 1969. 381 p. (in Russian).
2. Bjuller K.U., *Teplo – i termostoikie polimery* [Heat-resistant and thermostable polymers]. Khimiya, Moscow, 1984. 1056 p. (in Russian).
3. Sirenko G.A., Sviderskii V.P., Gerasimov V.D., Nikonov V.Z., *Antifriktsionnye termostoikie polimery* [Antifriction thermostable polymers]. Tekhnika, Kiev, 1978. 246 p. (in Russian).
4. Panshin Yu.A., Malkevich S.G., Dunaevskaya C.S., *Fioroplasty* [Teflon]. Khimiya, Leningrad, 1978. 333 p. (in Russian).
5. Bur'ya A.I., Chigvintseva O.P., Suchilina-Sokolenko S.P., *Poliarilaty. Sintez, svoistva, kompozitsionnye materialy* [Polyarylates: synthesis, properties, and compositional materials]. Nauka i Osvita Publishers, Dnipropetrovs'k, 2001. 152 p. (in Russian).
6. Bessonov M.I., Koton M.M., Kedrevtsev V.V., Lajus L.A., *Polimidy – klass termostoikikh polimerov* [Polyimides as a class of thermostable polymers]. Nauka, Leningrad, 1983. 307 p.

(in Russian).

7. Sokolov L.B., Gerasimov V.D., Savinov V.M., *Termostoikiye aromaticheskie poliamidy* [Thermostable aromatic polyamides]. Khimiya, Moscow, 1967. 462 p. (in Russian).

8. Kabat O.S., Sytar V.I., Evdokimenko N.M. Polimernye kompozitsionnye materialy na osnove aromaticheskogo poliamida i vysokodispersnykh kremnezemov [Polymeric composite materials based on aromatic polyamides and high-dispersed silica]. *Polimernyi Zhurnal*, 2011, vol. 4, pp. 37-42. (in Russian).

9. Kabat O.S., Sytar V.I., Dudka A.N. Issledovanie svoystv tribotekhnicheskikh kompozitov na osnove fenilona i fluoroplasta [Investigations of tribotechnical properties of composites based on phenyl and teflon]. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 2010, vol. 2, pp. 57-60. (in Russian).

10. Sitar V.I., Burja A.I., Burmistr M.V., Danilin D.S., Kabat O.S. Issledovanie svoystv mnogokomponentnykh sistem na osnove aromaticheskikh poliamidov [Investigations of properties of composites based on aromatic polyamides]. *Novyny Nauky Pridniprov'ya*, 2003, vol. 5, pp. 91-96. (in Russian).

11. Sytar V.I., Burja A.I., Dudka A.N., Danilin D.S. Termostoikiye tribotekhnicheskie materialy na osnove modifitsirovannykh aromaticheskikh poliamidov i uglerodnykh napolnitelei [Thermostable tribotechnical materials based on aromatic polyamides and carbon]. *Problemy Tribologii*, 2003, vol. 3-4, pp. 145-148. (in Russian).

12. *Entsiklopediya polimerov* [Encyclopedia of polymers]. Sovetskaya Entsiklopediya Publishers, Moscow, 1977, vol. 3, pp. 636-637. (in Russian).

13. Arzamasov B.N., Solov'eva T.V., *Spravochnik po konstruksionnym materialam: spravochnik* [Reference-book on constructional materials]. MGTU im. Baumana Publishers, Moscow, 2005. 640 p. (in Russian).

14. Kandary S.A., Ali A.A.M., Ahmad Z. Morphology and thermo-mechanical properties of compatibilized polyimide-silica nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, 2005, vol. 98, pp. 2521-2531.

15. Chen B.-K., Chiu T.-M., Tsay S.-Y. Synthesis and characterization of polyimide/silica hybrid nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, 2004, vol. 94, pp. 382-393.