

DOI: 10.32864/polymmattech-2018-4-4-72-77

УДК 678.5:677.4

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ОРГАНОПЛАСТИКОВ НА ОСНОВЕ ФЕНИЛОНА, АРМИРОВАННОГО ВОЛОКНОМ ЛОЛА

А. И. БУРЯ¹⁺, А.-М. В. ТОМИНА¹, Е. Н. ВОЛНЯНКО², В. И. ТЕРЕНИН³

¹Днепропетровский государственный технический университет, ул. Днепробудовская, 2, 51918, г. Каменское, Украина

²Институт механики металлополимерных систем имени В. А. Белого НАН Беларуси, ул. Кирова, 32а, 246050, г. Гомель, Беларусь

³Всероссийский научно-исследовательский институт полимерных волокон, ул. Колонцова, 141009, Мытищи, Россия

В статье рассмотрено влияние содержания органического волокна лоло на теплофизические свойства термостойкого ароматического полиамида фенилон марки С-1 при монотонном нагреве в интервале температур 50–275 °С. Так как теплоемкость, тепло- и температуропроводность относятся к важнейшим теплофизическим характеристикам полимерных композиционных материалов, значения этих величин необходимо знать для определения режимов эксплуатации изделий из композитов. Поскольку среди конструкционных материалов ароматические полиамиды характеризуются наихудшими тепло- и температуропроводностями, что способствует накоплению теплоты в рабочих органах и подвижных соединениях под воздействием механических нагрузок, то в их объеме могут развиваться деструкционные процессы, приводящие к катастрофическому износу. Цель работы — исследование влияния волокна лоло на теплофизические характеристики органопластиков на основе термостойкого ароматического полиамида фенилон марки С-1. Установлено, что введение 5–15 мас.% волокна лоло приводит к положительному эффекту: способствует увеличению коэффициентов тепло- и температуропроводности до 28–35% и 60–67% соответственно. Показано, что при увеличении содержания наполнителя уменьшается скачок удельной теплоемкости до 61–73%, по сравнению с исходным полимером. Полученные результаты обусловлены характером взаимодействия наполнителя с полимерной матрицей: структурированием связующего на границе «полимер–наполнитель» за счет перехода части макромолекул фенилона в граничные слои. Полученные данные подтверждаются результатами рентгеноструктурного анализа, свидетельствующими об уменьшении межплоскостного и кратчайшего межатоминого расстояний на 6% и 7,5%, при одновременном увеличении среднего размера кристаллитов на 15–24%, по сравнению с исходной полимерной матрицей.

Ключевые слова: органопластики, полиамид, фенилон, органические волокна, теплоёмкость, теплопроводность, температуропроводность, рентгеноструктурный анализ.

INVESTIGATION OF THE THERMOPHYSICAL PROPERTIES OF ORGANOPLASTICS BASED ON PHENYLON REINFORCED BY LOLA FIBER

A. I. BURYA¹⁺, A.-M. V. TOMINA¹, E. N. VOLNYANKO², V. I. TERENIN³

¹Dniprovsk State Technical University, Dneprobudovskaya St., 2, 51918, Kamyanske, Ukraine

²V. A. Belyi Metal-Polymer Research Institute of National Academy of Sciences of Belarus, Kirov St., 32a, 246050, Gomel, Belarus

³All-Russian Research Institute of Polymer Fibers, Kolontsov St., 141009, Mytishchi, Russia

⁺ Автор, с которым следует вести переписку. E-mail: ol.burya@gmail.com

The article discusses the effect of the content of organic fiber lola on the thermophysical properties of heat-resistant aromatic polyamide phenylone brand C-1, with monotonic heating in the temperature range 50–275 °C. It is shown that the heat capacity, heat and thermal diffusivity are among the most important thermophysical characteristics of polymer composite materials, the magnitudes of which are necessary to know to determine the modes of operation of products from them. Since among the construction materials used in the technique, polymers, including aromatic polyamides, are characterized by the worst thermal and thermal diffusivity, which in turn leads to the accumulation of heat in the working bodies and mobile joints under the influence of mechanical loads, destructive processes can develop in their volume leading to catastrophic wear. In connection with the above, the aim of the work was to improve the thermophysical properties phenylone C-1. It is established that the introduction of 5–15 wt.% fiber lola leads to a positive effect: contributes to an increase in the coefficients of heat and thermal diffusivity to 28–35% and 60–67%, respectively. It is shown that with an increase in the content of the filler, the jump in the specific heat capacity decreases to 61–73%, in comparison with the initial polymer. The results of the tests are determined by the nature of the interaction of the filler with the polymer matrix: the structuring of the binder at the “polymer–filler” boundary due to the transfer of part of the phenylone’s macromolecules to the boundary fiber layers. The obtained experimental data are confirmed by X-ray diffraction analysis: decoding the diffraction patterns of the obtained organoplastics showed a decrease in the interplanar and shortest interatomic distances by 6% and 7.5%, while the average crystallite size increased by 15–24%, compared to the polymer matrix.

Keywords: polymeric materials, organoplastics, polyamide, phenylone, organic fibers, heat capacity, thermal conductivity, thermal diffusivity, x-ray diffraction analysis.

Введение

Работу современных узлов трения невозможно представить без применения антифрикционных полимерных материалов, использование которых позволяет отказаться от дефицитных цветных металлов и сплавов, снизить стоимость изготовления деталей (из полимерных материалов можно получать детали требуемой формы за один цикл формования, что исключает необходимость их механической обработки), повысить надежность машин и механизмов, улучшить их эксплуатационные, технико-экономические характеристики и технологичность [1, 2]. В настоящее время широкое применение получил термостойкий полиамид фенилон, имеющий существенные преимущества, в сравнении как с металлическими, так и неметаллическими антифрикционными материалами. Благодаря высоким физико-механическим и термическим свойствам фенилон используется как основа для создания высокопрочных термостойких полимерных композиционных материалов (ПКМ) [3].

Известно, что полимерные конструкционные материалы, в том числе ароматические полиамиды, обладают преимущественно низкой тепло- и температуропроводностью, что вызывает опасность чрезмерного нагрева изделий из них, способного вызвать ухудшение механических и триботехнических характеристик материалов и выход из строя механизмов и конструкций [4].

Для улучшения теплофизических характеристик фенилона в него вводят различные наполнители, в том числе, химические волокна, обладающие устойчивостью к многократным нагрузкам и стойкостью к агрессивным средам. Волокна хорошо смачиваются полимером и имеют высокую прочность связи с матрицей [5]. Известно, что

ПКМ, упрочненные химическими волокнами, содержат меньше пор и трещин как в объеме, так и в межфазном слое. Пористость составляет 1–2% [6].

Цель работы — исследование влияния волокна лоло на теплофизические характеристики органопластиков на основе термостойкого ароматического полиамида фенилон марки C-1.

Объекты и методы исследования

В качестве связующего использовали ароматический полиамид фенилон марки C-1 (табл. 1), превосходящий по теплостойкости и комплексу физико-механических характеристик большинство пластмасс. Фенилон C-1 (ТУ 6-05-221-101-71) — тонкодисперсный порошок розового цвета с насыпной плотностью 0,2–0,3 г/см³, который предназначается для изготовления изделий методом прямого прессования.

Таблица 1 — Показатели и свойства ароматического полиамида фенилон C-1 [3]

Table 1 — Parameters and properties of aromatic polyamide phenylone C-1 [3]

Показатель	Значение
Плотность, г/см ³ , не более	1,35
Ударная вязкость по Шарпи, кДж/м ² , не менее	20
Предел текучести при сжатии, МПа, не менее	220
Твердость, МПа, не менее	180
Теплостойкость по Вика, °С, не ниже	270
Температура стеклования, °С	184
Усадка после прессования, %, не более	0,6

В качестве наполнителя использовали термостойкое органическое волокно лоло, полученное из гетероциклического полиарилена лестничного строения (табл. 2.).

Приготовление композиций на основе фенилона С-1, содержащих 5–15 мас.% волокна лолы, осуществляли методом сухого смешивания в аппарате с вращающимся электромагнитным полем (0,12 Тл) с помощью ферромагнитных частиц, которые впоследствии извлекали методом магнитной сепарации.

Таблица 2 — Показатели и свойства термостойкого волокна лолы [4]

Table 2 — Parameters and properties of heat-resistant fiber lola [4]

Показатель	Значение
Плотность, г/см ³ , не более	1,45
Прочность при разрыве, Н/текс	0,15–0,20
Удлинение при разрыве, %	15–25
Температура разложения, °С, более	700
Усадка в воде, %	нет
Длина волокна, мм	3–4

Удельную теплоемкость (C_p) ПКМ определяли на приборе «ИТ-С-400» (Приборостроительный завод, Казахстан) согласно ГОСТ 23630.1. Для определения C_p использовали три образца диаметром $15 \pm 0,1$ мм, высотой $10 \pm 0,5$ мм.

Коэффициент теплопроводности (λ) ПКМ определяли согласно ГОСТ 25630.2 на приборе «ИТ- λ -400» (Приборостроительный завод, Казахстан). Сущность метода состояла в измерении теплового сопротивления образца при его монотонном нагреве и заданных значениях температур испытания. Исследуемый образец имел форму диска со строго параллельными сторонами: диаметром $15 \pm 0,3$ мм и высотой, которая удовлетворяла условию $h \approx 3 \lambda$ (h , мм — высота образца; λ , Вт/м·К — коэффициент теплопроводности).

Коэффициент температуропроводности (a) рассчитывали по формуле:

$$a = \frac{\lambda}{C_p \cdot \rho}, \quad (1)$$

где ρ , г/см³ — плотность образца, которую определяли в соответствии с ГОСТ 15139.

Долю полимера (ν), находящегося в граничном с волокном слое, рассчитывали по формуле [7]:

$$\nu = 1 - \frac{\Delta C_{p,n}}{\Delta C_p}, \quad (2)$$

где $\Delta C_{p,n}$, ΔC_p — скачок теплоемкости для наполненного и ненаполненного полимера соответственно.

Оценку процессов взаимодействия наполнителя с полимерной матрицей осуществляли с помощью рентгеноструктурного анализа фенилона и органоластиков на его основе [8]. Использовали дифрактометр «УРС-50 ИМ» («Буревестник», Россия) при монохроматическом излучении MoK_α в интервале углов 2θ от 2° до 26° .

Межплоскостное расстояние (d_{HKL} , нм) исходного полимера и органоластиков на его основе определяли по уравнению Вульфа-Брэгга:

$$d_{\text{HKL}} = \frac{\Lambda}{2 \sin \theta}, \quad (3)$$

где $\Lambda = 0,07107$ нм — длина волны излучения MoK_α ; θ , ° — брэгговский угол отражения рентгеновских лучей.

Кратчайшее межатомное расстояние R_0 , нм определяли по формуле Регеля:

$$R_0 = \frac{0,615\Lambda}{\sin \theta}, \quad (4)$$

а средний размер кристаллитов L , нм, определяли по формуле Селякова-Шеррера:

$$L = \frac{\Lambda}{\beta \cdot \cos \theta}, \quad (5)$$

где β — интегральная полуширина аморфного гало.

Результаты исследований

Как известно [9], теплофизические свойства полимеров: удельная теплоемкость, теплопроводность и температуропроводность главным образом зависят от химического строения полимеров, определяющего полярность и гибкость макромолекул.

Изучение температурной зависимости удельной теплоемкости фенилона С-1 и органоластиков на его основе (рис. 1) показало ее линейное увеличение в интервале температур 50–150 °С, осуществляемое за счет поглощения энергии, вызываемой увеличением подвижности кинетических элементов макромолекул при нагреве. Известно, что при температурах ниже температуры стеклования время релаксации напряжений, связанных с перегруппировкой больших участков макромолекул, настолько велико, что их перегруппировка практически не происходит, а поглощенное извне тепло тратится только на увеличение энергии колебаний отдельных

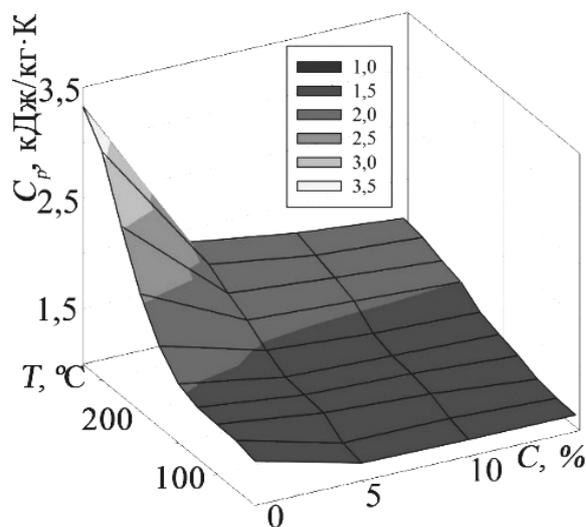


Рисунок 1 — Влияние содержания волокна на удельную теплоемкость фенилона С-1

Fig. 1 — The effect of fiber content on the specific heat of phenylene C-1

атомов макромолекул. При температуре выше 150 °С, в области перехода связующего и органо-пластиков из стеклообразного в высокоэластичное состояние, наблюдается интенсивный рост удельной теплоемкости. Такой характер кривых объясняется размораживанием сегментальной подвижности макромолекул [10].

Что касается скачка теплоемкости ΔC_p , который также обусловлен размораживанием сегментальной подвижности в аморфной фазе полимера, т. е. экспериментальные данные показывают, что его величина уменьшается с ростом содержания наполнителя (рис. 2, кривая 1) на 61–73%. Данный результат свидетельствует об исключении макромолекул связующего из кооперативного процесса стеклования вследствие взаимодействия их с поверхностью наполнителя: часть макромолекул фенилона образует граничный слой вблизи поверхности волокна, в котором их подвижность значительно понижена. Подтверждением сказанного служит увеличение доли макромолекул полимера, перешедших в граничные слои волокна (рис. 2, кривая 2) [11].

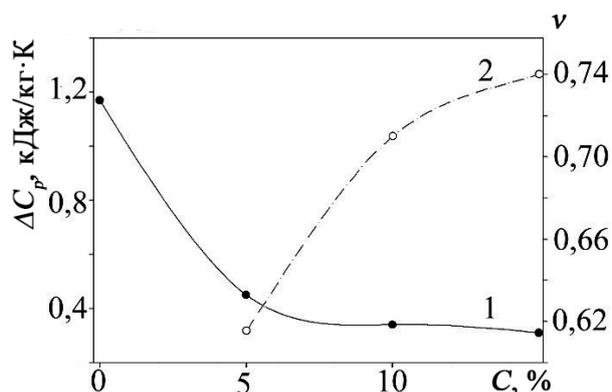


Рисунок 2 — Влияние содержания волокна на скачок теплоемкости ΔC_p (1) и долю связующего ν ПКМ (2), перешедшего в граничный слой
Fig. 2 — The effect of fiber content on the heat capacity jump ΔC_p (1) and the fraction of ν PCM molecules (2) that have passed into the boundary layer

Теплопроводность, как известно [12], зависит от структуры граничного слоя в системе «полимер–наполнитель». При введении волокна лолоа в исходный полимер, наблюдается рост коэффициента теплопроводности на 28–35% (рис. 3), свидетельствующий о формировании структуры с меньшей дефектностью в межфазном слое: упаковка макромолекул в кристалле плотнее, чем в аморфной фазе, что обеспечивает меньшее термическое сопротивление. Данный вывод подтверждается рентгенографическими исследованиями. Дифрактограммы материалов представлены на рис. 4, а результаты их обработки на рис. 5. Видно, что при введении волокна лолоа уменьшается межплоскостное расстояние (рис. 5) и кратчайшее межатомное расстояние на 6% и 7,5% соответственно при увеличении среднего размера кристаллитов на 15–24%, что свидетельствует о взаимодействии между матрицей и наполнителем.

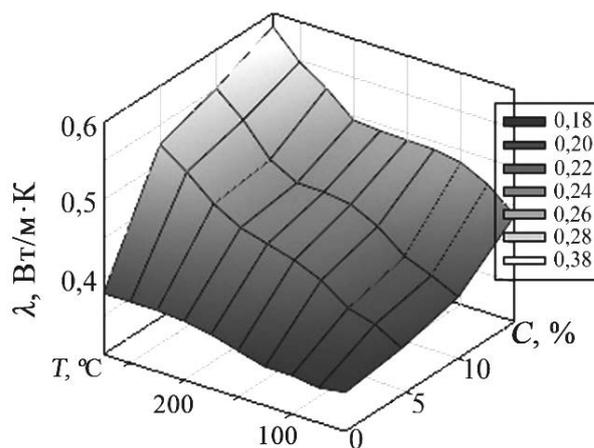


Рисунок 3 — Влияние содержания волокна на удельную теплопроводность фенилона C-1
Fig. 3 — Effect of fiber content on thermal conductivity of phenylene C-1

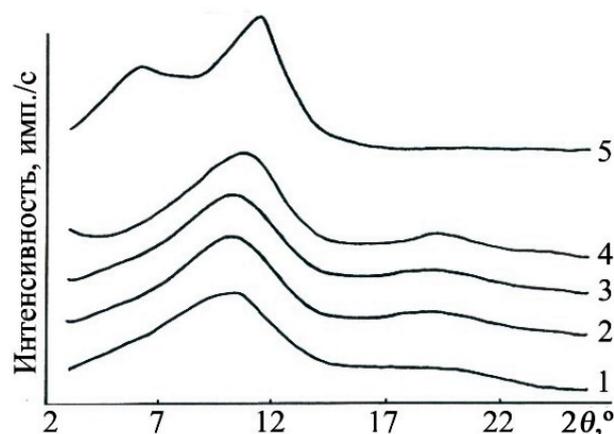


Рисунок 4 — Дифрактограммы фенилона C-1 (1); органопластиков на его основе, содержащих 5 мас.% (2), 10 мас.% (3), 15 мас.% (4) волокна лолоа и волокно лолоа (5)
Fig. 4 — Diffractograms of phenylene C-1 (1), organoplastics on its base, containing lola fibers 5 wt.% (2), 10 wt.% (3), 15 wt.% (4) and lola fibers (5)

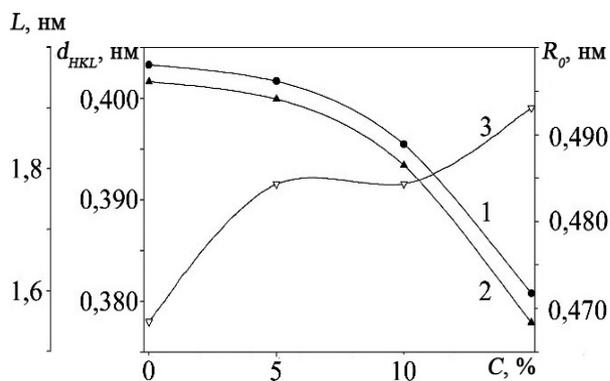


Рисунок 5 — Результаты качественного анализа и количественной обработки дифрактограмм: 1 – межплоскостное расстояние; 2 – кратчайшее межатомное расстояние; 3 – средний размер кристаллитов
Fig. 5 — Results of qualitative analysis and quantitative processing of diffractograms: 1 – interlayer distance; 2 – the shortest interatomic distance; 3 – the average crystallite size

Данный факт можно объяснить тем, что большинство органических волокон, в том числе лоло ($d_{HKL} = 0,3590$, $R_0 = 0,4416$, $L = 3,5554$), имеют фибриллярную аморфно-кристаллическую структуру.

Температуропроводность — это структурно-чувствительный параметр, который может существенно изменяться в зависимости от пористости, механических и температурных характеристик армирующих волокон. Из рис. 6 видно, что коэффициент температуропроводности ПКМ увеличивается на 60–67% в интервале температур 50–150 °С, симбатно содержанию волокна, что вызвано снижением удельной теплоемкости органопластиков.

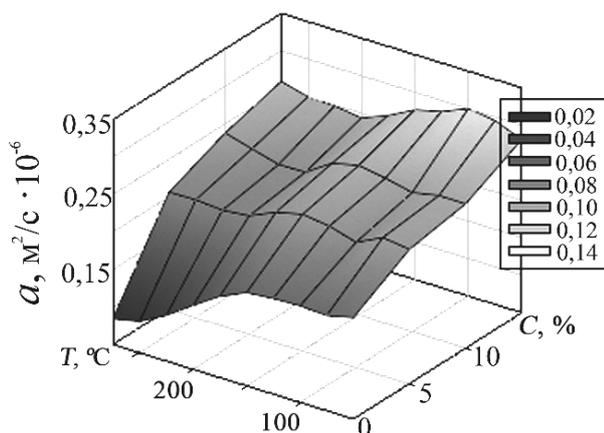


Рисунок 6 – Влияние содержания волокна на температуропроводность фенилона С-1
Fig. 6 — The effect of fiber content on the thermal diffusivity of phenylene C-1

Выводы

Результаты проведенных исследований органопластиков свидетельствуют о том, что армирование ароматического полиамида органическим волокном лоло приводит к положительному эффекту: уменьшению межплоскостного расстояния и кратчайшего межплоскостного расстояния на 6 и 7,5% соответственно при увеличении среднего размера кристаллитов на 15–24%, что в совокупности способствует увеличению коэффициентов теплопроводности и температуропроводности на 28–35% и 20–35% соответственно. Эти данные позволяют рекомендовать фенилон С-1, наполненный волокном лоло, для использования при создании высокопрочных термостойких изделий.

Обозначения

ПКМ — полимерный композиционный материал; a — коэффициент температуропроводности; C_p , кДж/кг·К — удельная теплоемкость; d_{HKL} , нм — межплоскостное расстояние; L , нм — средний размер кристаллитов; R_0 , нм — кратчайшее межатомное расстояние; T , °С — температура; β — интегральная полуширина аморфного гало; ΔC_p , кДж/кг·К — скачок теплоемкости для напол-

ненного полимера; $\Delta C_{p,n}$, кДж/кг·К — скачок теплоемкости для наполненного полимера; θ , ° — брэгговский угол отражения рентгеновских лучей; Λ , нм — длина волны; λ , Вт/м·К — коэффициент теплопроводности; ν — доля макромолекул ПКМ, которые перешли в граничные слои; ρ , г/см³ — плотность образца.

Литература

1. Раскатов В. М. Машиностроительные материалы: краткий справочник. 3-е изд. М.: Машиностроение, 1980. 512 с.
2. Кондрашов Э. К., Кузьмин В. В., Минаков В. Т., Пономарева Е. А. Нетканые материалы на основе термостойких полимерных волокон и межплиточные уплотнения // *Авиационные материалы и технологии*. 2013. Спецвыпуск. С. 51–55.
3. Соколов Л. Б., Герасимов В. Д., Савинов В. Д., Беляков В. К. Термостойкие ароматические полиамиды. М.: Химия, 1975. 256 с.
4. Буря А. И., Набережная О. А., Теренин В. И., Томина А. М. В. Трибологические характеристики органопластиков на основе фенилона // *Problems of friction and wear*, 2015. № 3. С. 51–55.
5. Волохина А. В., Щетинин А. М. Создание высокопрочных, термо- и огнестойких синтетических волокон // *Химические волокна*. 2001. №2. С. 14–21.
6. Бондарь Ю. В., Хан Д. Х. Оптимизация условий радиационно-химического синтеза полипропиленовых волокон с карбоксильными группами // *Доповіді Національної академії наук України*. 2012. №9. С. 111–117.
7. Липатов Ю. С. Физическая химия наполненных полимеров. М.: Химия, 1977. 304 с.
8. Burya A., Yeriomina Ye., Rybak T. X-ray phase analysis of metal polymers based on aromatic polyamide // *Scientific Journal of the Ternopil National Technical University*, 2016, vol. 83, no. 3, pp. 116–121.
9. Сутягин В. М., Кукурина О. С., Бондалегов В. Г. Основные свойства полимеров: учебное пособие. Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2010. 96 с.
10. Пивень И. И., Гречаная Н. А., Чернобыльский И. И. Теплофизические свойства полимерных материалов: справочник. Киев: Вища школа, 1976. 180 с.
11. Майникова Н. Ф., Никулин С. С., Мочалин С. Н., Кравченко Т. П., Шитов Д. Ю. Температурные зависимости теплопроводности композитов на основе полипропилена с углеродными нановолокнами // *Вестник ПГТУ*. 2015. № 4 (21). С. 548–552.
12. Воденников С. А., Скачков В. А., Воденникова О. С., Иванов В. И. Теплофизические характеристики многокомпонентных композиционных материалов // *Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні*. 2012. № 1. С. 27–30.

References

1. Raskatov V. M. *Mashinostroitel'nye materialy: kratkij spravochnik* [Engineering materials: quick reference]. Moscow: Mashinostroenie Publ., 1980. 512 p.
2. Kondrashov Je. K., Kuz'min V. V., Minakov V. T., Ponomareva E. A. *Netkanye materialy na osnove termostojkikh polimernyh volokon i mezhplitochnye uplotnenija* [Non-woven materials based on heat-resistant polymer fibers and inter-tile seals]. *Aviacionnye materialy i tehnologii*. 2013, pp. 51–55.
3. Sokolov L. B., Gerasimov V. D., Savinov V. D., Beljakov V. K. *Termostojkie aromatische poliamidy* [Heat-resistant aromatic polyamides]. Moscow: Himija Publ., 1975. 256 p.
4. Burya A. I., Naberezhnaya O. A., Terenin V. I., Tomina A. M. V. *Tribologicheskie kharakteristiki organoplastikov na osnove fenilona* [Tribological characteristics of organoplasty based on Phenilon]. *Problems of friction and wear*, 2015, no. 3, pp. 51–55.
5. Volohina A. V., Shhetinin A. M. *Sozdanie vysokoprochnyh, termo- i ognestojkikh sinteticheskikh volokon* [Creation of high-strength, thermo- and flame-resistant synthetic fibers].

- Himicheskie volokna, 2001, no. 2, pp. 14–21.
6. Bondar' Yu. V., Han D. H. Optimizatsiya usloviy radiatsionno-khimicheskogo sinteza polipropilenovykh volokon s karboksil'nymi gruppami [Optimization of the conditions of radiation-chemical synthesis of polypropylene fibers with carboxyl groups]. *Dopovidi Natsional'noi akademii nauk Ukraïni*, 2012, no. 9, pp. 111–117.
 7. Lipatov Ju. S. Fizicheskaja himija napolnennykh polimerov [Physical chemistry of filled polymers]. Moscow: Himija Publ., 1977. 304 p.
 8. Burya A., Yeriomina Ye., Rybak T. X-ray phase analysis of metal polymers based on aromatic polyamide. *Scientific Journal of the Ternopil National Technical University*, 2016, vol.83, no. 3, pp. 116–121.
 9. Sutjagin V. M., Kukurina O. S., Bondaletov V. G. Osnovnye svojstva polimerov [The main properties of polymers]. Tomsk, 2010. 96 p.
 10. Piven' I. I., Grechanaja N. A., Chernobyl'skij I. I. *Teplofizicheskie svojstva polimernyh materialov* [Thermophysical properties of polymeric materials]. Kiev: Vishha shkola Publ., 1976. 180 p.
 11. Majnikova N. F., Nikulin S. S., Mochalin S. N., Kravchenko T. P., Shitov D. Ju. Temperaturnye zavisimosti teploprovodnosti kompozitov na osnove polipropilena s uglerodnymi nanovoloknami [Temperature dependence of thermal conductivity of composites based on polypropylene with carbon nanofibers]. *Vestnik TGTU*, 2015, no. 4(21), pp. 548–552.
 12. Vodennikov S. A., Skachkov V. A., Vodennikova O. S., Ivanov V. I. *Teplofizicheskie karakteristiki mnogokomponentnykh kompozicionnykh materialov* [Thermophysical characteristics of multicomponent composite materials]. *Novi materiali i tehnologii v metalurgii ta mashinobuduvanni*, 2012, no. 1, pp. 27–30.
-

Поступила в редакцию 27.09.2018

© А. И. Буря, А.-М. В. Томина, Е. Н. Волнянко, В. И. Теренин, 2018