

О.П. Чигвінцева, І.В. Рула, Ю.В. Бойко

Дніпровський державний аграрно-економічний університет

ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕРМІЧНИХ І ТРИБОЛОГІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ВУГЛЕПЛАСТИКА НА ОСНОВІ ФЕНІЛОНУ С-2

Досліджені основні термічні і трибологічні властивості вуглепластика на основі ароматичного поліаміду фенілон С-2, армованого метал-вмісним вуглецевим волокном. Показано, що армування поліамідного в'язучого хром-вмісним вуглецевим волокном у кількості 17 мас. % підвищує його термостійкість, знижує коефіцієнт тертя та збільшує зносостійкість і критерій працездатності матеріалу.

Ключові слова: ароматичний поліамід фенілон С-2, хром-вмісне вуглецеве волокно, вуглепластик, термостійкість, коефіцієнт тертя, інтенсивність лінійного зношування, критерій працездатності

O.P. Chigvintseva, I.V. Rula, Ju.V. Boyko

RESEARCH OF THERMAL AND TRIBOLOGICAL PROPERTIES CARBON PLASTIC BASED ON PHENYLONE C-2

The main thermal and tribological properties of carbon fiber reinforced plastic based on aromatic polyamide phenylone C-2 reinforced with metal-containing carbon fiber have been researched. It is shown that the reinforcement of the polyamide binder with chromium-containing carbon fiber in the amount of 17 wt. % increases the thermal stability of the polymer by an average of 25-35°C. The study of the possible mechanism and the calculation of the kinetic parameters of the process of thermal destruction of the developed carbon fiber indicates that it is best described by the equation of one-dimensional diffusion. At all studied sliding speeds, the coefficient of friction of carbon fiber decreased with an increase in specific loads by 1.7-2.3 times, and the wear resistance of the material increased being in the range of $5.0-3.5 \cdot 10^{-9}$. The performance criterion PV of carbon fiber was 1.2 MPa · m/s, which was 1.5 times higher than the criterion PV of phenylone C-2. The developed carbon fiber is recommended as an antifriction material for friction units of machines and mechanisms.

Key words: aromatic polyamide phenylone C-2, chromium-containing carbon fiber, carbon plastic, thermal stability, coefficient of friction, intensity of linear wear, performance criterion

Інтенсивний розвиток сучасної техніки сприяє розширенню застосування тепло- і термостійких полімерів, що мають високі деформаційно-міцнісні характеристики, тривалу працездатність у широкому інтервалі температур і стійкість до впливу агресивних середовищ. Завдяки високій теплостійкості, втомлювальній міцності, покращеним механічним і електроізоляційним показникам ароматичний поліамід фенілон С-2 останнім часом широко застосовується для заміни інших видів полімерів, металу та гуми [1]. Поєднання цих властивостей з високою зносостійкістю при терті дозволило використовувати фенілон як матеріал для вузлів тертя [2]. Однак в умовах жорстких експлуатаційних режимів і поганого тепловідведення внаслідок недостатньо високих теплофізичних показників може відбуватися саморозігрів вузла тертя і, як наслідок, фенілон починає втрачати свою працездатність.

З метою створення нового полімерного композиту конструкційного призначення з покращеними експлуатаційними характеристиками ароматичний поліамід фенілон С-2 (ФС-2) армували хром-вмісним вуглецевим волокном (Сг-ВВ) у кількості 17 мас. %.

Хром-вмісне вуглецеве волокно, що містить у своєму складі оксид хрому Cr_2O_3 , при температурі термічної обробки 800-900°C каталізує утворення фази нанорозмірного структурно-впорядкованого вуглецю, структурним елементом якого є графенові шари. Наявність в структурі Сг-ВВ мікронного розміру (діаметр волокна – близько 6-8 мкм) нанорозмірних фаз металу і структурно-впорядкованого вуглецю надає волокнистому наповнювачу комплекс нових властивостей, характерних для нанорозмірних об'єктів і відкриває широкі можливості їх практичного використання, зокрема, для виготовлення деталей конструкційного призначення [3].

Попередні наукові дослідження свідчать про те, що введення металу в структуру ВВ покращує його змочуваність полімерним в'язучим і впливає на взаємодію між полімером і наповнювачем на межі розподілу фаз, що сприяє покращенню міцнісних властивостей вуглепластику [4].

Одним із ефективних методів прогнозування поведінки полімерних композитів в умовах високих температур, є термогравіметричний метод аналізу (ТГА). Відомо, що термостійкість визначається тією температурною межею, при якій починається термічна або термоокиснювальна деструкція матеріалу, яка супроводжується виділенням летких продуктів. Внаслідок цього має місце втрата у масі досліджуваного зразка, що і лежить в основі термогравіметричного аналізу.

Диференційний термічний аналіз є чутливим методом, що дозволяє відзначати зміни, що відбуваються при нагріванні матеріалу і супроводжуються виділенням чи поглинанням тепла [5].

На початковому етапі досліджень вивчали дані термогравіметричного аналізу волокнистого наповнювача. Контур кривої ТГА “втрата-маси – температура” Cr-BB, представлений на рис. 1, свідчить про те, що поступове зменшення маси (0,4-4,2%) в інтервалі температур 300-423 К спостерігалось за рахунок видалення вологи і лише за температури 1073 К волокно почало втрачати 8,8 % маси (табл. 1).

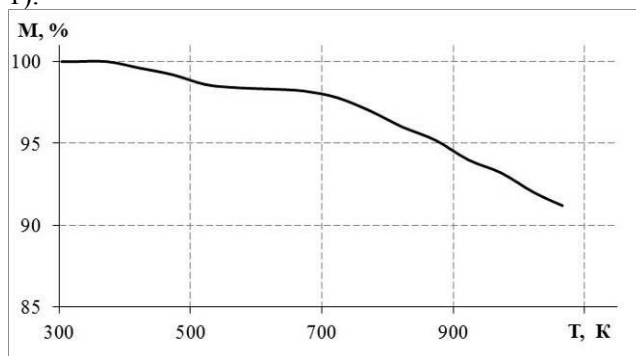


Рис. 1. Термогравіметрична крива Cr-BB

Табл. 1.

Термостійкість хром-вмісного вуглецевого волокна

Матеріал	T ₁	T ₃	T ₅	T ₁₀
Cr-BB	493	773	881	–

Примітка: T₁, T₃, T₅, T₁₀ – температури 1, 3, 5 та 10 % втрати маси, К

Результати проведених термічних досліджень (рис. 2) свідчили про те, що армування ароматичного поліаміду фенілон С-2 Cr-BB, дозволило суттєво підвищити його термостійкість (табл. 2). Зокрема, температура, при якій відбувалась 10, 20 і 30%-ва втрата маси зразків ВП відбувалась відповідно на 13, 22 і 35°C вище, ніж для вихідного полімеру.

Табл. 2.

Термостійкість фенілону С-2 і вуглепластика на його основі

Матеріал	Температура, °С				
	T ₀	T ₅	T ₁₀	T ₂₀	T ₃₀
ФС-2	82	170	407	452	482
ФС-2 + 17% Cr-BB	100	304	426	474	517

T₀, T₅, T₁₀, T₂₀, T₃₀ – температури початку, 5, 10, 20 та 30 % втрати маси, К

На кривій ТГА до температури 500 °С спостерігався плавний хід кривих фенілону С-2 і ВП на його основі без яскраво виражених змін (рис. 2б), а інтенсивна деструкція матеріалів, яка супроводжувалась суттєвою втратою маси, почала проявлятися при температурі 600 °С. На кривій ДТА на цій ділянці спостерігався екзотермічний пік, який характеризує процес розкладу полімерного в'язучого [6], при цьому його величина для ВП була більшою у порівнянні з вихідним полімером, що свідчить про більш інтенсивний процес розкладу ВП.

Визначення можливого механізму і розрахунок кінетичних параметрів процесу термодеструкції досліджуваних матеріалів здійснювали з використанням інтегральних кінетичних рівнянь різних механізмів гетерогенних процесів (табл. 3).

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

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

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

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

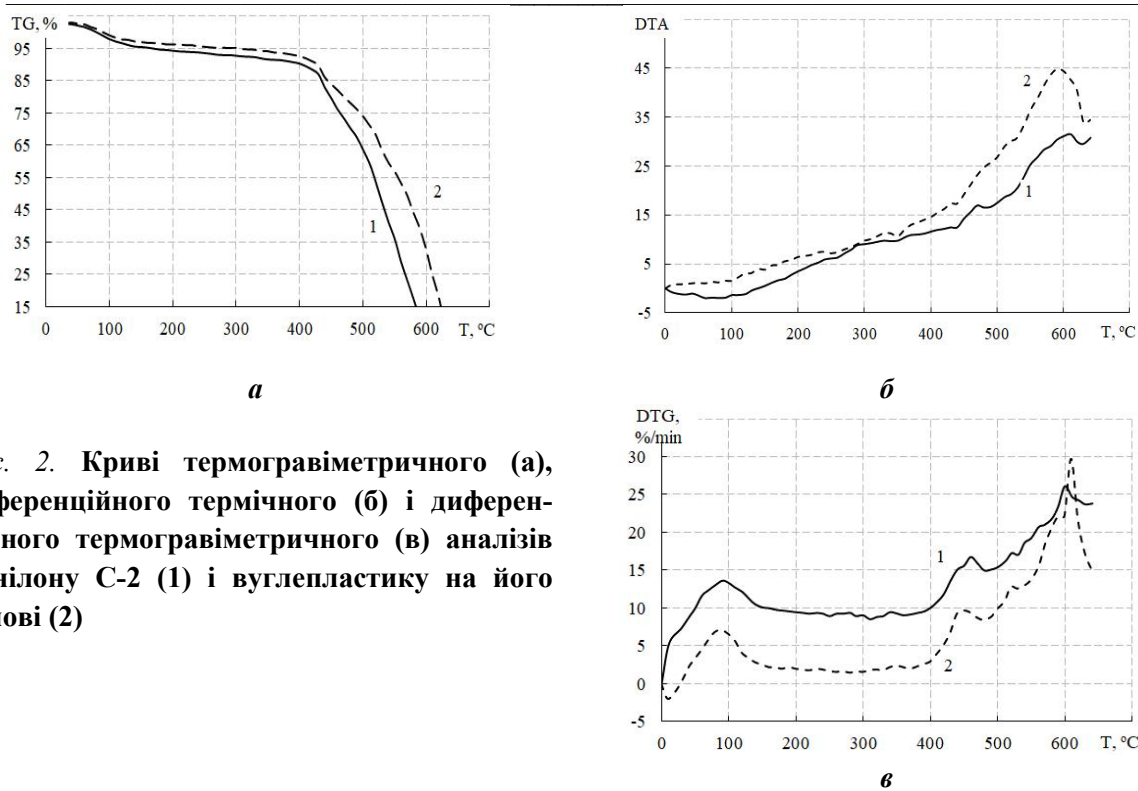


Рис. 2. Криві термогравіметричного (а), диференційного термічного (б) і диференційного термогравіметричного (в) аналізів фенілону С-2 (1) і вуглепластику на його основі (2)

Табл. 3.

Кінетичні рівняння різних механізмів гетерогенних процесів [7]

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

Результати розрахунку вихідних параметрів термодеструкції досліджуваних речовин: коефіцієнта кореляції (r), мінімуму функції (S), енергії активації ($E_{акт.}$), передекспоненціального множника (Z), розраховані за програмою [7], розробленою для ПК, наведені в таблиці 4.

Високі значення коефіцієнта кореляції та мінімальне значення функції S були отримані за кінетичним рівнянням одновимірної дифузії (9):

$$k\tau = 1/2 \alpha^2,$$

тому слід вважати, що саме це рівняння найбільш адекватно описує процес термодеструкції фенілону С-2 та ВП на його основі.

Дослідження трибологічних властивостей ароматичного поліаміду і ВП на його основі в режимі сухого тертя здійснювали на дисковій машині тертя.

Табл. 4.

Кінетичні параметри термодеструкції матеріалів

Математичні рівняння процесу	r	S	$E_{акт.}$, кДж/моль	$\lg Z$
ФС-2				
(1)	0,771	0,141	18,89	-2,73
(3)	0,776	0,133	24,449	-2,32
(4)	0,775	0,133	26,692	-2,15
(5)	0,770	0,144	31,865	-1,75
(9)	0,901	0,124	61,939	-1,05
(10)	0,893	0,203	68,457	-0,55
(11)	0,880	0,258	77,544	-0,31
(12)	0,889	0,258	71,391	-0,79
ФС-2 + 17 % Cr-BB				
(1)	0,494	0,144	8,467	-3,27
(3)	0,560	0,136	12,213	-2,96
(4)	0,576	0,135	13,655	-2,84
(5)	0,599	0,137	16,859	-2,57
(9)	0,887	0,118	47,649	-1,75
(10)	0,878	0,193	52,180	-1,36
(11)	0,864	0,246	58,024	-1,33
(12)	0,874	0,216	54,089	-1,67

Зношування зразка оцінювали за схемою диск (сталь 45, HRCэ 50, Ra = 0,08) – зразок ВП (\varnothing 10 мм, висота 10 мм) при питомих навантаженнях $P = 0,2\text{--}0,8$ МПа, швидкості ковзання $v = 1, 1,5, 2,0$ м/с, шлях тертя складав 1000 м. Зношування зразків визначали на аналітичних терезах ВЛР-200 з точністю 0,0002 г.

Результати досліджень по вивченню впливу режимів експлуатації на трибологічні властивості зразків свідчили про те, що розроблений ВП має низький коефіцієнт тертя і гарну зносостійкість (рис. 3).

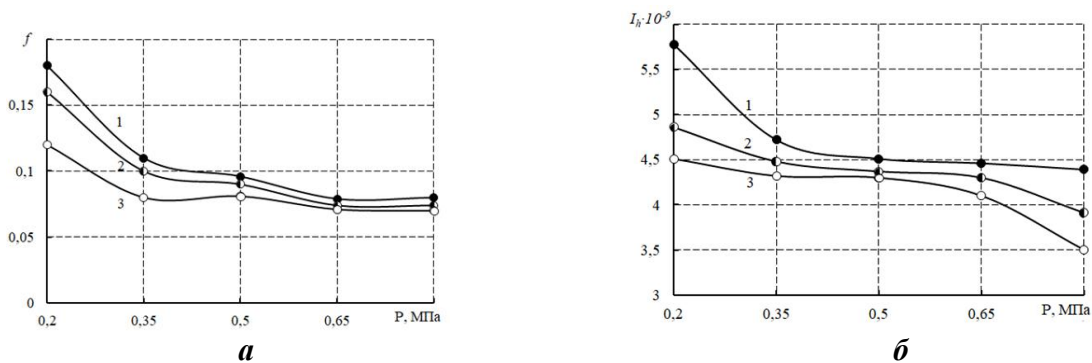


Рис. 3. Вплив питомого навантаження на коефіцієнт тертя (а) і інтенсивність лінійного зношування (б) зразків вуглепластика на основі фенілоу С-2, досліджених при швидкостях ковзання 1 (крива 1), 1,5 (крива 2) і 2 м/с (крива 3)

Найбільш високі значення коефіцієнта тертя і інтенсивності лінійного зношування зберегались для зразків ВП, що експлуатувались при швидкості ковзання $v = 1$ м/с. В даних умовах при збільшенні питомого навантаження від 0,2 до 0,8 МПа відбувалось рівномірне падіння коефіцієнта тертя від 0,18 до 0,08, а інтенсивність лінійного зношування зменшилась майже на 25 %. Коефіцієнт тертя зразків ВП при експлуатації в умовах швидкостей ковзання 1,5 і 2 м/с при збільшенні питомого навантаження зменшувався від 0,16 до 0,074 та від 0,12 до 0,07 відповідно (рис. 3а).

Попередньо проведений рентгеноструктурний аналіз ВП (рис. 4) показав, що у порівнянні з вихідним полімером аморфне гало, яке спостерігалось на рентгенограмах в області кутів Вульфа-Брега $2\theta = 20-30$ рад суттєво зменшилось. Вказаний факт дозволяє зробити висновок про те, що ВП має більш виражену кристалічну структуру у порівнянні з полімерним в'язучим. Це, в свою чергу, призводить до формування більш досконалої структури ВП, що дозволяє гальмувати розвиток деструкційних процесів у полімерній матриці при стиранні.

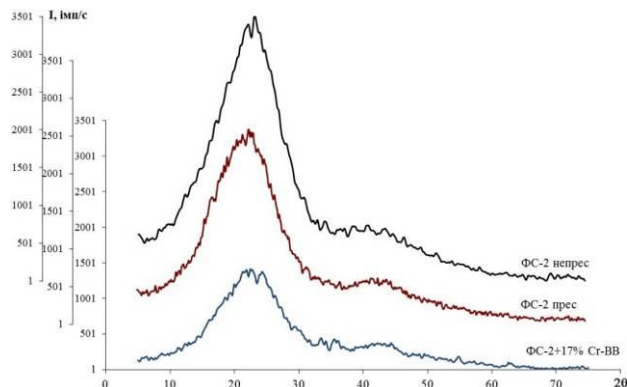


Рис. 4. Рентгенограми фенілону С-2 і вуглепластику на його основі, армованого 17 мас.% Cr-BB

Тому цілком закономірним є той факт, що зносостійкість ВП була значно вища, ніж у неармованого фенілону С-2. При $v = 1,0$ м/с зносостійкість ВП була більш, ніж у 10 разів вища, ніж у чистого полімеру; при $v = 1,5-2,0$ м/с зразки фенілону С-2 катастрофічно зношувались і втрачали свою працездатність, в то час, як ВП стабільно працював і мав інтенсивність лінійного зношування, яка знаходилась в межах $5,0-3,5 \cdot 10^{-9}$ [8]. Критерій працездатності PV (добуток питомого навантаження на швидкість ковзання) для ВП дорівнює $1,2$ МПа \cdot м/с і у $1,5$ разів перевищував PV чистого полімеру, для якого він становив $0,8$ МПа \cdot м/с.

Таким чином, проведений комплекс досліджень ВП на основі фенілону С-2, армованого 17 мас. % Cr-BB, свідчить про його покращені термічні і трибологічні властивості. Вказаний матеріал має підвищену термостійкість, низький коефіцієнт тертя, високу зносостійкість в широкому інтервалі режимів експлуатації, що дозволяє рекомендувати його до використання як матеріал вузлів рухомих з'єднань машин та механізмів.

Список використаних джерел:

- [1] Кацнельсон М.Ю., Балаев Г.А. Пластические массы. Свойства и применение: Справочник. Л.: Химия, 1978. – 384 с.
- [2] Справочник по пластическим массам / Под ред. В.М. Катаева, В.А. Попова, Б.И. Сажина. М.: Химия, 1975. – 568 с.
- [3] Сафонова А.М., Шпилевская Л.Е. Металлоуглеродные волокнистые наполнители и полимерные композиции на их основе // Перспективные материалы. – № 6. –2003. – С. 16-20.
- [4] Чигвинцева О.П., Рула І.В. Вуглепластик конструкційного призначення на основі ароматичного поліаміду і метал-вмісного вуглецевого волокна // Міжвузівський збірник «Наукові нотатки», Луцьк, 2021, №71, С. 157-162.
- [5] Коршак В.В. Термостойкие полимеры. М.: Наука. 1969. С. 25.
- [6] Соколов Л.Б. Термостойкие и высокопрочные полимерные материалы. М.: Знание, 1984, 64 с.
- [7] 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.
- [8] Чигвинцева О.П., Рула І.В., Токар А.В., Кравченко С.В., Петрушина Г.О. Вивчення властивостей вуглепластика на основі фенілона С-2 // Міжвузівський збірник «Наукові нотатки», Луцьк, Випуск 64, 2018, С. 236-242.

Рецензенти: О.Д. Деркач, Завідувач кафедрою експлуатації машино-тракторного парку Дніпровського державного аграрно-економічного університету к.т.н., доцент.

О.С. Кабат, завідувач кафедри інноваційної інженерії, ДВНЗ “Український державний хіміко-технологічний університет”, д.т.н, професор.