

УДК 53.096

Е. В. Овчинников, д-р техн. наук, доцент

Гродненский государственный университет им. Янки Купалы, Беларусь

Физико-технический институт НАН Беларуси, Беларусь

Тел. / факс: +375 (152) 684108; e-mail: ovchin@grsu.by

ВЛИЯНИЕ КРИОГЕННОЙ ОБРАБОТКИ НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

В работе рассмотрены вопросы влияния криогенных температур на физико-механические характеристики композиционных материалов на основе полиамидов, модифицированных нанодисперсно-мифункционализированными углеродными частицами. Концентрация модификатора варьировалась как в области «допинговых» концентраций, так и в области концентраций, применяемых при промышленном производстве нанокomпозиционных материалов на основе полимерных матриц. Установлено, что применение криогенной обработки исходного полиамида приводит к увеличению физико-механических характеристик. Введение нанодисперсных частиц в области «допинговых» концентраций увеличивает значения прочности и твердости разработанных композиций на основе полиамидной матрицы. Воздействие низких температур приводит к неоднозначным результатам. Увеличение концентрации модификатора в полимерной матрице с последующей обработкой в жидком азоте приводит к возрастанию значений твердости. Криогенная обработка полиамида 6 и его композиций в общем случае приводит к снижению значений коэффициента трения в 1,2 - 1,7 раза.

Ключевые слова: композиционный материал, структура, прочность, твердость, трение

Y. V. Auchynnikaŭ

INFLUENCE OF CRYOGENIC TREATMENT ON THE PHYSICAL AND MECHANICAL CHARACTERISTICS OF COMPOSITE POLYMER MATERIALS.

The paper deals with the influence of cryogenic temperatures on the physicomachanical characteristics of composite materials based on polyamides modified with nanodispersed functionalized carbon particles. The concentration of the modifier varied both in the area of "doping" concentrations and in the field of concentrations used in the industrial production of nanocomposite materials based on polymer matrices. It has been established that the use of cryogenic treatment of the starting polyamide leads to an increase in the physicomachanical characteristics. The introduction of nano-dispersed particles in the area of "doping" concentrations increases the strength and hardness values of the developed compositions based on a polyamide matrix. Exposure to low temperatures leads to ambiguous results. Increasing the concentration of the modifier in the polymer matrix, followed by treatment in liquid nitrogen leads to an increase in hardness values. Cryogenic treatment of polyamide 6 and its compositions in general leads to a decrease in the values of the coefficient of friction by 1.2–1.7 times.

Keywords: composite material, structure, strength, hardness, friction.

1. Введение.

Композиционные материалы на полимерной матрице, модифицированной различными видами микроразмерных и наноразмерных частиц, относят числу технологических материалов нового функционального поколения. Данные композиты входят в число наиболее успешно внедряемых в производственные процессы различных видов изготовления изделий и конструкций различного функционального назначения. В связи с этим объем производства данных материалов ежегодно увеличивается, заменяя традиционные виды полимерных материалов и наполненных композиций. Одновременно с развитием вышеуказанной тенденции особую актуальность в современном производстве приобретают энерго-ресурсосберегающие технологии и материалы. В связи с этим интенсифицированы исследования в области разработки и применения различного вида энергетического воздействия для обработки материалов, в том числе получаемых на

полимерной матрице. Согласно имеющимся данным [1-2], применение криогенной обработки позволяет достичь значимых эффектов при модифицировании сплавов на основе железа. Предложен способ криогенной обработки сталей пониженной прокаливаемости, позволяющей создавать повышенную концентрацию в поверхностных слоях мартенсита. Воздействие криогенных температур приводит к распаду остаточного аустенита с образованием наноструктурированного мартенсита. Структурно-морфологические трансформации, наблюдающиеся в сталях пониженной прокаливаемости при обработке жидким азотом ($T=77\text{K}$) оказывают синергическое влияние на физико-механические характеристики. Обработка жидким азотом свыше 60 минут приводит к уменьшению значений коэффициента трения в 1.3-1.5 раза, увеличению значений микротвердости в 1.6 раза [3].

Проведены исследования по изучению влияния криогенных температур на керамические материалы, получаемые в результате плазмохимического осаждения на стальные субстраты в вакууме [4-5]. Криогенная обработка покрытий сложного химического состава, полученных по вакуумным технологиям в среде реакционного газа при осаждении на стальных субстратах, приводит к неоднозначным результатам при изучении адгезионного взаимодействия. Согласно данным акустической эмиссии, обработка соединений ZrCN, сформированных на быстрорежущей стали, в жидком азоте приводит к снижению адгезионного взаимодействия с подложкой. Данный эффект проявляется в большей степени при больших временах выдержки покрытия в криогенной жидкости. Термообработка покрытий ZrN, сформированных на стали P6M5, при небольших временных интервалах воздействия криогенных жидкостей может увеличивать адгезионное взаимодействие в системе «подложка-субстрат». Установлено, что триботехнические характеристики композиционных покрытий на основе карбонитрида циркония существенно изменяются при проведении криогенной обработки. Обработка покрытия карбонитрида циркония в жидком азоте прималых временах выдержки приводит к увеличению коэффициента трения до значений $\sim 0,52$ и снижению значений линейного износа до 0,08 мкм по отношению к исходному образцу. Увеличение времени выдержки исследуемых покрытий в криогенной жидкости до 24 ч приводит к уменьшению значений коэффициента трения и линейного износа по отношению к контрольному образцу [4]. Таким образом, влияние низких температур на материалы различной природы и технологии их получения, а также их композиции очевидна. Представляет интерес исследовать воздействие низких температур на композиты, полученные модифицированием полимерных матриц наноразмерными частицами.

Целью данной работы является исследование структуры и физико-механических характеристик композиционных материалов на основе полиамидов, модифицированных наноразмерными функционализированными частицами и подвергнутых воздействию криогенных температур.

2. Методика эксперимента.

В качестве образцов получали композиционные материалы на основе полимерной полиамидной матрицы ПА 6 210/310 (производство ПТК «Химволокно» ОАО «Гродно Азот», Беларусь), который наполнялся нанодисперсными функционализированными углеродными частицами (НФУЧ). Применялся ультрадисперсный алмаз с размером единичных кластеров 4-6 нм. Процентное содержание наномодификатора в полимерной матрице составляло от 0,17 до 1 масс.%. Предварительно нанодисперсные частицы обрабатывались в растворе фторсодержащего олигомера. Криогенную обработку композиционных материалов проводили при температуре кипения жидкого азо-

та $T=77,4\text{K}$ путем выдержки исследуемых образцов в криогенной жидкости в течение 120 минут. Композиционные образцы формовались методом литья под давлением на вертикальной литьевой машине производства РУП СКТБ «Металлополимер» (Беларусь). Образцы имели стандартизированные размеры: длина – 10 см, ширина – 1 см, толщина – 0,5 см. Трибоиспытания образцов проводили на машине трения FT-2 по схеме сфера–плоскость. В качестве контртела применяли сталь ШХ15, нагрузка составляла 30 Н, скорость скольжения $v = 0,06\text{м/с}$.

Испытания по определению прочностных характеристик проводили на разрывной машине ИР 5047-50 универсального назначения с электронным силоизмерителем для испытания образцов на растяжение, сжатие и изгиб с пределом нагрузки в 50 кН. Образцы материалов устанавливаются между захватами разрывной машины при фиксации концов образца. Перед проведением испытаний, измеряются основные геометрические параметры образцов. Зафиксированные образцы подвергаются растяжению путем перемещения траверсы, на которой закреплен один из захватов и установлен силоизмерительный датчик, фиксирующий значение сопротивления образца при растягивающей нагрузке. Получаемые данные поступают на компьютер и представляются в виде графика зависимости усилия сопротивления образца (Н), а также напряжения (МПа) от перемещения траверсы (растяжения). Также определяются значения величины предельного усилия и напряжения на разрыв образца и относительное удлинение. Для оценки физико-механических характеристик применяли прибор ИПМ-1К. Твердость исследуемых образцов определяли на твердомере типа ТПЦ-4М по шкале «О».

3. Результат исследований.

Согласно проведенных исследований [6], введение нанодисперсных частиц в полиамидную матрицу приводит к увеличению физико-механических характеристик. Для повышения износостойкости покрытия на основе ПА-6 его модифицировали «допинговыми» добавками наномодификаторов, выбранных из группы: УДАГ, шунгит, кремь, наночастицы металлов и оксидов металлов (ОМ), гранитная мука, при их содержании от 0,01 до 1,0 мас.%. Благодаря комплексному модифицирующему действию наночастиц повышается адгезия композиционного покрытия к углеродистым и легированным сталям (ст 45, ст 40Х) и показателя износостойкости.

Вместе с тем, несмотря на адсорбционное взаимодействие частиц модификаторов с полярными группами полимерной матрицы (амидной группой $-\text{NHCO}-$), обуславливающих высокие адгезионные характеристики полиамидных покрытий на металлах, сохраняются достаточно высокие значения коэффициента трения покрытий при контактом взаимодействии с металлическим контртелом без подвода внешней смазки ($f=0,19-0,22$), обусловленные увеличением его деформационной составляющей при повышенном адгезионном взаимодействии [6]. Проведенные исследования по изучению значений прочности, твердости полиамида 6, модифицированного нанодисперсными частицами показали увеличение значений данных параметров по сравнению к исходному полимеру (рис. 1-3).

Данный эффект увеличения прочностных характеристик полиамидных композиций наблюдается при «допинговых» значениях концентраций наномодификатора в полимерной матрице. Увеличение концентрации (0,5-1 масс.%) нанодисперсных частиц в полиамиде приводит к снижению значений предела прочности при растяжении композиционных материалов (рис. 2).

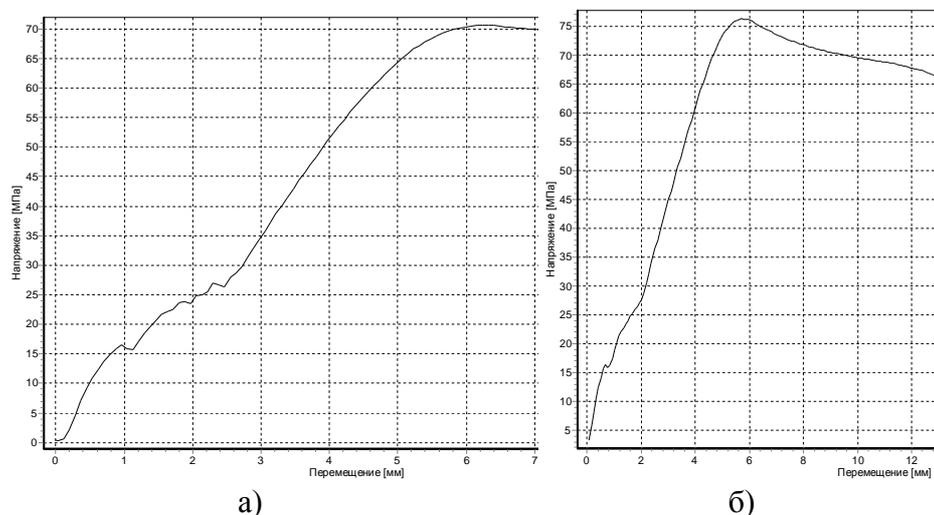


Рисунок 1. Зависимость напряжения от деформации для композиций на основе полиамида 6:

- а) – концентрация нанокремнезёмного модификатора в полимерной матрице 0,17 масс.%,
- б) – концентрация нанокремнезёмного модификатора в полимерной матрице 0,25 масс.%

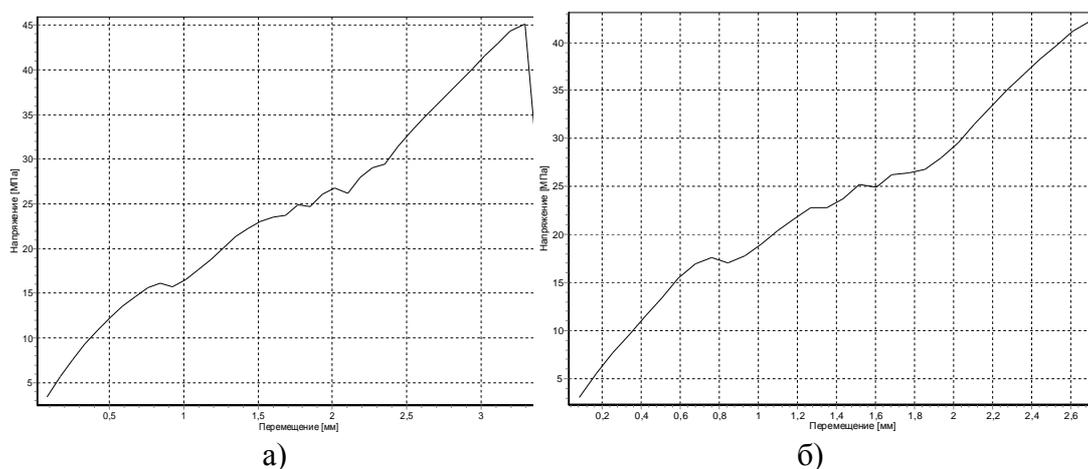


Рисунок 2. Зависимость напряжения от деформации для композиций на основе полиамида 6:

- а) –концентрация нанокремнезёмного модификатора в полимерной матрице 0,5 масс.%,
- б) – концентрация нанокремнезёмного модификатора в полимерной матрице 1 масс.%

Обработка в криогенной жидкости исходных полимерных образцов приводит к увеличению значений прочностных характеристик ~ 10-11%. Низкотемпературная обработка нанокмпозиционных материалов на основе полиамидной матрицы приводит к неоднозначным результатам (рис.4-5). Полимерные композиции, содержащие в своем составе «допинговые» концентрации модификатора после термообработке при криогенных температурах снижают значения прочностных характеристик по отношению исходным композициям на 22 - 24% (рис.4).

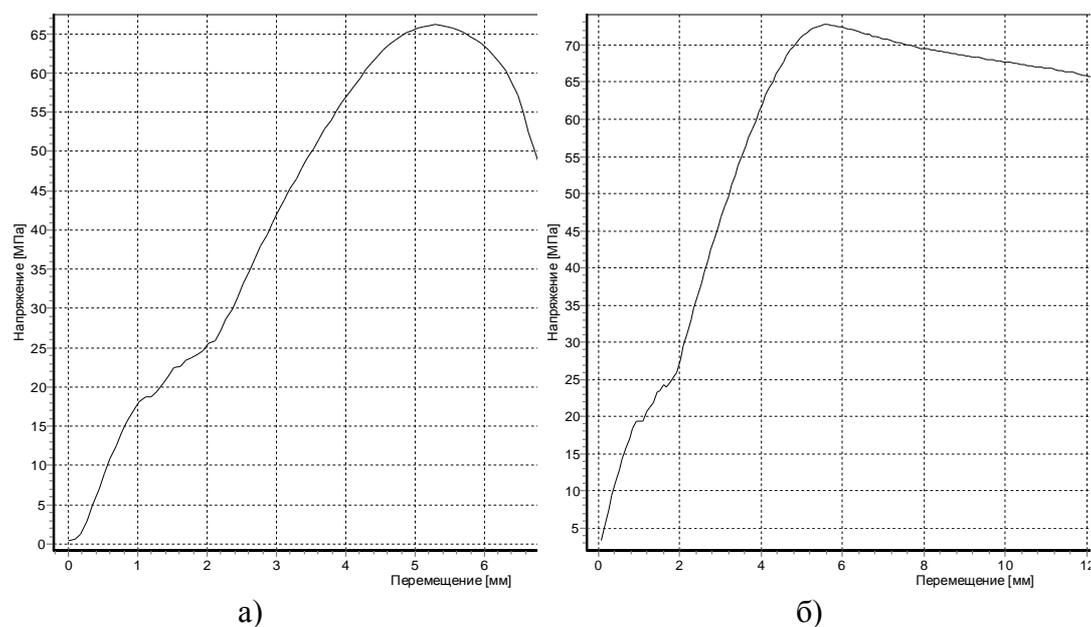


Рисунок 3. Зависимость напряжения от деформации для полиамида 6:
 а) – исходный, б) – после выдержки в криогенной жидкости в течение 60 минут.

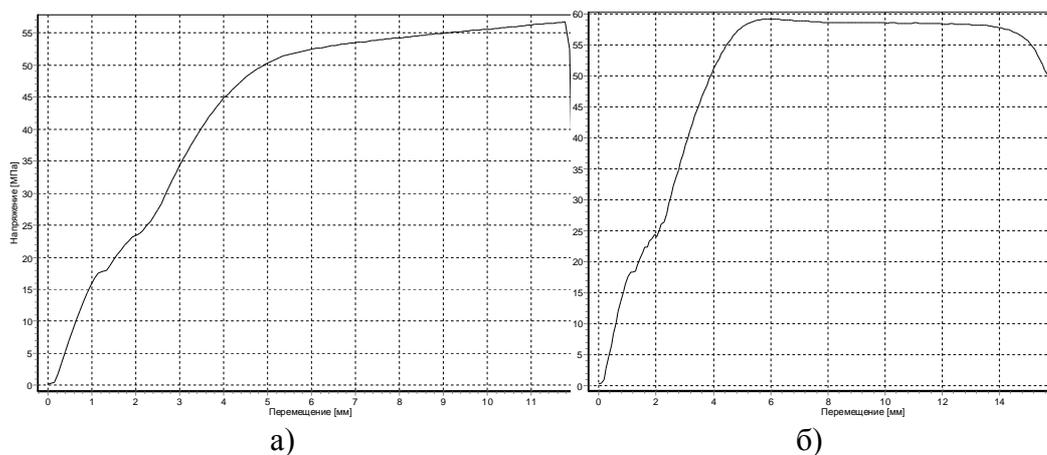


Рисунок 4. Зависимость напряжения от деформации для композиций на основе полиамида 6, после обработке в криогенной жидкости:

а) – концентрация нанокремнезёмного модификатора в полимерной матрице 0,17 мас.%,

б) – концентрация нанокремнезёмного модификатора в полимерной матрице 0,25 мас.%

Криогенная обработка композиций полиамида, содержащего нанодисперсные модификаторы концентрацией 0,5-1 масс.% приводит к увеличению прочностных характеристик исследуемых материалов на 22-24%.

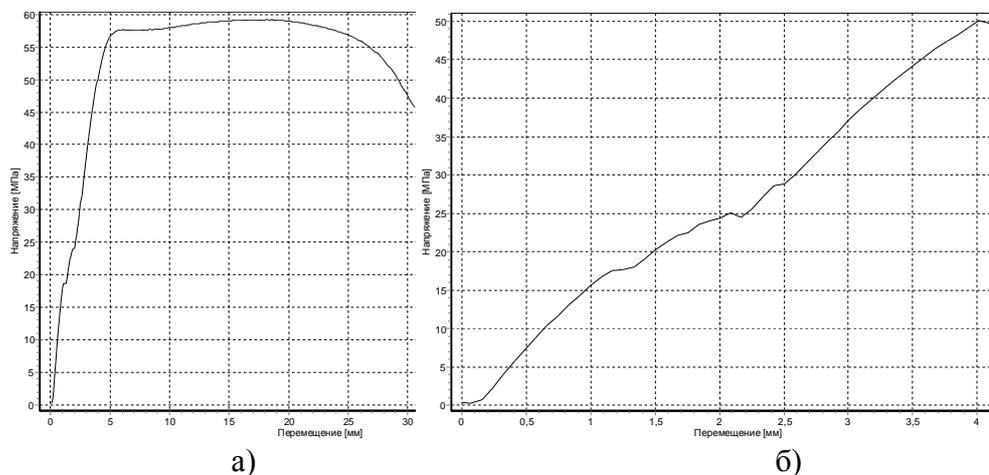


Рисунок 5. Зависимость напряжения от деформации для композиций на основе полиамида 6 после обработки в криогенной жидкости: а) – концентрация наномодификатора в полимерной матрице 0,5 мас.%, б) – концентрация наномодификатора в полимерной матрице 1 мас.%

Неоднозначность влияния криогенной обработки на полимерные композиты показана в работе [7]. Авторы исследовали влияние низких температур на следующие композиции: на основе эпоксидной смолы ЭД-20 и стеклоткани ЭЗ-200, модифицированной волластонитом; высоконаполненных эластомерных композиций на основе каучука СКД; пластмасс на основе акриловых полимеров. Исследуемые образцы были подвергнуты циклическому криогенному воздействию. Их выдерживали в среде жидкого азота в течение 7 мин, затем извлекали и оставляли при комнатной температуре до полного прогревания. Когда температура образца становилась комнатной, его вновь помещали в жидкий азот. Количество циклов составило соответственно - 0, 4, 8, 16. В работе [7] установлено, что влияние криогенного термоциклирования на структуру и свойства полимерных материалов, может носить как деструктивный характер, так и практически не влиять на последние, а также может приводить к стабильности свойств с увеличением количества циклов.

На рис. 5-6 приведены значения динамического модуля упругости полиамида и его композиций до и после криогенной обработки. Исходя из полученных данных видно, что значение динамического модуля упругости для полиамида 6 возрастает при криогенной обработке. Введение нанодисперсных модификаторов приводит к снижению значений динамического модуля упругости. Обработка в жидком азоте композиций на основе полиамида 6 приводит к возрастанию значений динамического модуля упругости с последующим их уменьшением при увеличении концентрации модификатора в композиционном материале (рис. 6).

Проведенные исследования по изучению твердости разработанных композиций на основе полиамидов 6 показали хорошее согласование с результатами испытаний по определению значений прочности при растяжении для полимерных композиций. Для композиций полиамида, модифицированных нанодисперсными частицами в области малых концентраций модификатора, значения твердости увеличиваются на 22-27%. Дальнейшее увеличение содержания модификатора в композиции приводит к снижению значений прочности. Обработка исходного полиамида в жидком азоте в течение двух часов приводит к увеличению значений твердости на 18-26%. Воздействие низких

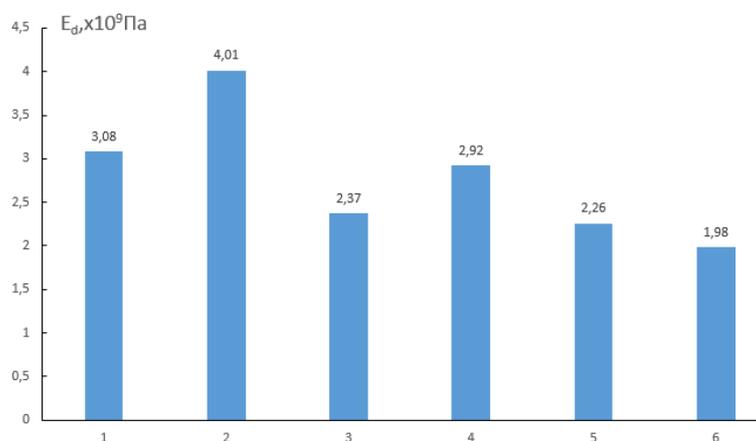


Рисунок 6. Значения динамического модуля упругости для полиамидных композиций: 1 – полиамид 6 (исходный), 2 – полиамид 6, подвергнутый криогенной обработке; 3 – полиамид 6, модифицированный нанодисперсными частицами углерода концентрацией 0,17 масс. %; 4 – полиамид 6, модифицированный нанодисперсными частицами углерода концентрацией 0,25 мас.%; 5 – полиамид 6, модифицированный нанодисперсными частицами углерода концентрацией 0,5 мас.%; 6 – полиамид 6, модифицированный нанодисперсными частицами углерода концентрацией 1 мас.%.

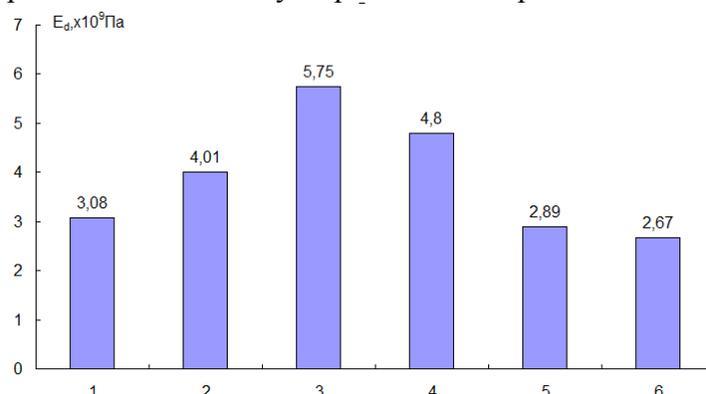


Рисунок 7. Значения динамического модуля упругости для полиамидных композиций, подвергнутых криогенной обработке: 1 – полиамид 6 (исходный), 2 – полиамид 6, подвергнутый криогенной обработке; 3 – полиамид 6, модифицированный нанодисперсными частицами углерода концентрацией 0,17 масс. % и подвергнутый криогенной обработке; 4 – полиамид 6, модифицированный нанодисперсными частицами углерода концентрацией 0,25 мас. % и подвергнутый криогенной обработке; 5 – полиамид 6, модифицированный нанодисперсными частицами углерода концентрацией 0,5 мас. % и подвергнутый криогенной обработке; 6 – полиамид 6, модифицированный нанодисперсными частицами углерода концентрацией 1 мас. % и подвергнутый криогенной обработке.

температур на полиамидные композиции, содержащие нанодисперсные углеродные частицы, приводят к неоднозначным результатам. При «допинговых» концентрациях модификатора наблюдается уменьшение значений твердости композитов при проведении криогенной обработки. Увеличение концентрации модификатора в полимерной матрице с последующей обработкой в жидком азоте приводит к возрастанию значений твер-

дости. Криогенная обработка полиамида 6 и его композиций в общем случае приводит к снижению значений коэффициент трения в 1,2 -1,7 раза.

Заключение.

Таким образом, введение нанодисперсных функционализированных частиц углерода приводит к увеличению физико-механических характеристик полиамидных композиций при «допинговых» концентрациях модификатора. Обработка полиамида 6 в жидком азоте в течение 120 минут увеличивает прочностные характеристики материала. Влияние криогенных жидкостей на физико-механические характеристики нанокomпозиционных материалов на основе полиамида 6 приводят к неоднозначным результатам, так полимерные композиции, содержащие в своем составе «допинговые» концентрации модификатора после термообработке при криогенных температурах снижают значения прочностных характеристик по отношению исходным композициям на 22 - 24%. Криогенная обработка композиций полиамида, содержащего нанодисперсные модификаторы концентрацией 0,5-1 масс.% приводит к увеличению прочностных характеристик исследуемых материалов на 22-24%. Установлено, что при «допинговых» концентрациях модификатора наблюдается уменьшение значений твердости композитов при проведении криогенной обработки. Увеличение концентрации модификатора в полимерной матрице с последующей обработкой в жидком азоте приводит к возрастанию значений твердости. Криогенная обработка полиамида 6 и его композиций в общем случае приводит к снижению значений коэффициент трения в 1,2 -1,7 раза.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Овчинников, Е. В. Технология криогенной обработки сталей пониженной прокаливаемости / Е. В. Овчинников, Г. А. Костюкович, И. И. Романчук, К. В. Кравченко // Инновационные технологии в машиностроении: материалы междунар. науч.-техн. конф., Новополоцк, 29-30 окт. 2013 г. / Полоц. гос. ун-т; общ. ред. А. И. Гордиенко, В. К. Шелега. – Новополоцк, 2013. – С. 90-93.
2. Приходько, И. Ю. Актуальные области использования криогенных технологий в прокатном производстве / И.Ю. Приходько, П.В. Крот // *Металлургические процессы и оборудование*. –2009. – №1. – С. 10-16.
3. Овчинников, Е.В. Криогенная технология повышения прочностных характеристик сталей пониженной прокаливаемости / Е.В. Овчинников, В.А. Струк, Е.И. Эйсымонт, К.В. Кравченко, А.Г. Шагойка // *Веснік ГрДУ*. – Сер. 6. – 2012. – № 3 (137). – С. 49-58.
4. Чекан, Н.М. Гибридные методы формирования тонкослойных вакуумных покрытий / Н.М. Чекан, Е.В. Овчинников, И.П. Акула, Е.И. Эйсымонт // *Горная механика и машиностроение*. -2019. -№1.-С. 80-88.
5. Овчинников, Е.В. Физико-механические характеристики вакуумных покрытий, обработанных при криогенной температуре / Е. В. Овчинников [и др.] // *Веснік ГрДУ імя Янкі Купалы*. – Сер 6. – Тэхніка. – 2018. – Т. 8. – № 2. – С.6-164.
6. Рыскулов, А.А. Металлополимерные нанокomпозиты: особенности структуры, технология, применение / А.А. Рыскулов, С.В. Авдейчик, М.В. Ищенко, Е.В. Овчинников; под научн. ред. В.А. Струка, В.А. Лиопо. – Гродно: ГГАУ, 2010. – 335 с.
7. Бетеньков, Ф.М. Исследование влияния циклического воздействия криогенных температур на вязкоупругие свойства полимерных материалов / Бетеньков Ф. М., Насонов А. Д., Голубь П. Д. // *Вестник Бурятского Государственного Университета*. Химия. Физика. – 2016. - №1. – С. 39-46.

Поступила в редколлегию 02.02.2019 г.