

ГОСУДАРСТВЕННОЕ НАУЧНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
«ИНСТИТУТ МЕХАНИКИ МЕТАЛЛОПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ
им. В.А. БЕЛОГО НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК БЕЛАРУСИ»

УДК 678.5:678.766.5:679.7.022.8

ВАЛЕНКОВ
Андрей Михайлович

**КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИАМИДА 6
И МОДИФИЦИРОВАННОГО ПОЛИДИСПЕРСНОГО УГЛЕРОДА ДЛЯ
ПОКРЫТИЙ МАШИНОСТРОИТЕЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ**

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

по специальности
05.16.09 – Материаловедение (машиностроение)

Гомель 2016

Работа выполнена в Государственном научном учреждении «Институт механики металлополимерных систем имени В.А. Белого Национальной академии наук Беларуси».

Научный руководитель **Шаповалов В.М.**, доктор технических наук, профессор, заведующий отделом «Композиционные материалы и рециклинг полимеров» ГНУ «Институт механики металлополимерных систем имени В.А. Белого НАН Беларуси»

Официальные оппоненты **Неверов А.С.**, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Физика и химия» УО Белорусского государственного университета транспорта

Жорник В.И., доктор технических наук, доцент, зам. начальника отделения технологий машиностроения и металлургии, зав. лабораторией наноструктурных и сверхтвердых материалов ГНУ «Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси»

Оппонирующая организация УО Гомельский государственный технический университет имени П.О. Сухого

Защита состоится «19» апреля 2016 года в «16» часов на заседании совета по защите диссертаций Д 01.14.01 в Институте механики металлополимерных систем имени В.А. Белого НАН Беларуси по адресу: 246050, г. Гомель, ул. Кирова, д. 32а; e-mail: mpri@mail.ru, тел. +375(0232)77-52-12, факс: +375(0232)77-52-11.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института механики металлополимерных систем имени В.А. Белого НАН Беларуси по адресу: 246050, г. Гомель, ул. Кирова, д. 32а.

Автореферат разослан «16» марта 2016 г.

Ученый секретарь совета
по защите диссертаций

Винидиктова Н.С.



ВВЕДЕНИЕ

Структуры нанометрового масштаба начинают играть все более заметную роль в приоритетных областях научно-исследовательской и производственной деятельности человека. Обладая комплексом уникальных свойств (механические, триботехнические, электрические, оптические, адсорбционные), наночастицы находят широкое применение в различных областях техники. Одним из перспективных наноматериалов являются различные формы углерода. Накоплен теоретический и практический опыт получения полимерных композиционных материалов с использованием частиц углерода (ЧУ). Однако при наполнении полимеров наночастицами практически всегда приходится решать проблемы, связанные с необходимостью обеспечения высокого уровня взаимодействия полимерной матрицы и частиц наполнителя, а также предотвращения агрегации последних в процессе переработки.

Одним из способов решения этих проблем является целенаправленное изменение химического состава и свойств поверхности частиц наполнителя с формированием на ней реакционноспособных функциональных групп. Для полной реализации возможностей ЧУ необходимо добиться не только их максимально однородного распределения в объеме полимерной матрицы, но и интенсификации взаимодействия компонентов композиции. Исследования эффективности различных способов модифицирования поверхности полидисперсных частиц углерода (ПЧУ) и особенностей их взаимодействия с полиамидной матрицей в процессе получения покрытий носят единичный характер. Это существенно сдерживает возможности создания усовершенствованных композиционных материалов. Выявление закономерностей регулирования композиций «полимер – ПЧУ» посредством улучшения условий для взаимодействия компонентов на границе раздела фаз является актуальной задачей для полимерного материаловедения.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Связь работы с крупными научными программами (проектами), темами. Научно-исследовательские работы по разработке новых полимерных композиционных материалов машиностроительного назначения соответствуют приоритетным направлениям научно-технической деятельности в Республике Беларусь на 2011–2015 годы, утверждённым Указом Президента Республики Беларусь от 22.07.2010 № 378 (раздел «Новые материалы») и Постановлением Совета Министров Республики Беларусь от 19.04.2010 № 585 (п. 8 Перечня приоритетных направлений научных исследований Республики Беларусь на 2011–2015 годы). Работа выполнена на основе теоретических и экспериментальных исследований, проведенных в рамках заданий ГППИ «Полимерные

материалы и технологии» 1.05 «Разработать новые составы многокомпонентных полимерных систем на основе отходов ПЭТФ и других термопластов и технологию их переработки в изделия для машиностроения и строительства» (2006–2010 гг.), ГПНИ «Полимеры и композиты» 2.01 «Разработка функционально активных кремнеземов и наноструктурированных органосиликатов для получения полимерных композиционных материалов с улучшенными физико-механическими и технологическими характеристиками» (2011–2015 гг.), договора с БРФФИ Т11МС-010 «Разработка методов управления наноструктурной организацией граничных слоев высокомолекулярных жидкостей и расплавов в контакте с твердым телом» (2012–2013 гг.) а также ряда хоздоговоров: ОУ 141 – 06/09 (от 05.06.2009), ОУ – 386-09/10, И – 66/2010 (от 07.07.2010), И – 109/2010 (от 15.12.2010 г.), И – 68/2014 (от 09.06.2014 г.), И – 16/2015 (от 04.02.2015), И – 58/2015 (от 15.06.2015), И – 71/2015 (от 31.08. 2015), И – 77/2015 (от 22.09. 2015).

Цели и задачи исследования. Целью работы является разработка композиционных материалов на основе полиамида 6, наполненного модифицированными полидисперсными частицами углеродных наполнителей для формирования покрытий машиностроительного назначения с улучшенными механическими и триботехническими характеристиками

Для достижения цели определены следующие основные задачи:

- изучить закономерности влияния металлизации, химического, электрохимического и плазмохимического воздействия на эффективность модифицирования поверхности ПЧУ по критерию улучшения механических и триботехнических характеристик композиций на основе полиамида 6;
- разработать технологические приемы комплексного модифицирования поверхностных слоев полидисперсных ЧУ для улучшения адсорбционных и адгезионных взаимодействий между компонентами композиций;
- установить основные закономерности физико-химического взаимодействия компонентов при формировании композиционных покрытий на основе полиамида 6 и полидисперсных ЧУ с модифицированной поверхностью и роль модифицирования в процессах структурообразования в полимерной матрице;
- разработать составы смесевых композиций на основе алифатических полиамидов и полидисперсных ЧУ с модифицированной поверхностью для изготовления композиционных материалов конструкционного и триботехнического назначения.

Научная новизна. При исследовании химических превращений на поверхности ПЧУ при плазмохимическом воздействии установлено, что придание поверхности частиц наполнителя гидрофильных свойств обеспечивается путём увеличения концентрации на ней кислородсодержащих групп ($9 \pm 0,45$ мас.% -ОН и $12 \pm 0,6$ мас.% -СООН), причём активация поверхности ПЧУ происходит путём присоединения озона по местам двойных связей между атомами углерода с последующим образованием ацетильных групп. Установлен механизм повышения прочности композиционных покрытий (E_p на $88 \pm 7,9$ % и σ_p на $29 \pm 2,6$ %), заключающийся в интенсификации процессов

структурообразования и молекулярного упорядочения в аморфной фазе полиамидной матрицы вследствие улучшения адсорбционного взаимодействия на границе раздела фаз «полимерная матрица – ПЧУ», что позволило увеличить степень кристалличности полиамида на 37 %, улучшить адгезионную прочность в 2,5 раза и водоотталкивающие свойства в 2 раза. Предложен подход к управлению триботехническими характеристиками композиций при повышенных скоростях и знакопеременных нагрузках путем оптимизации параметров формирования никелевых покрытий на поверхности полидисперсных ЧУ методом химического осаждения. Впервые установлено структурное состояние никелевого покрытия на поверхности частиц наполнителя в виде кристаллитов металла пластинчатого строения и его роль в снижении коэффициента трения покрытий на 25 % и массового износа на 50 %. Оптимизированы рецептурно-технологические параметры получения композиционных покрытий на основе алифатических полиамидов и плазмохимически модифицированных ПЧУ, что позволило разработать и защитить патентом РБ №17745 новые составы композиционных покрытий, обеспечивающие улучшение механических и триботехнических характеристик деталей авиационной техники.

Положения, выносимые на защиту.

1. Механизм плазмохимического модифицирования поверхности полидисперсных ЧУ, заключающийся в поэтапном воздействии на нее озона и углекислого ангидрида, при котором обеспечивается формирование гидрофильной поверхности ПЧУ с высокой концентрацией кислородсодержащих групп ($9 \pm 0,45$ мас.% -ОН и $12 \pm 0,6$ мас.% -СООН).

2. Закономерности повышения (на 30...88 %) механических характеристик композиционных покрытий на основе ПА 6, основанные на протекании процессов образования областей молекулярного упорядочения в аморфной фазе полимерной матрицы вследствие улучшения адсорбционного взаимодействия на границе раздела фаз между плазмохимически модифицированной поверхностью полидисперсных ЧУ и макромолекулами полиамида.

3. Механизм снижения массового износа (на 50 %) композиционных покрытий на основе ПА 6 и металлизированных никелем ПЧУ, заключающийся в комплексном действии углеродного наполнителя и аморфных частиц металла в процессах формирования слоев переноса в зоне фрикционного контакта.

4. Составы смесевых композиций на основе ПА 6 и ПЧУ с плазмохимически модифицированной поверхностью и композиционные покрытия с улучшенными механическими и триботехническими характеристиками.

Личный вклад соискателя. Автор принимал участие в постановке задач исследований, планировании и проведении экспериментов, в частности, в подготовке аналитических обзоров по теме исследования [1, 2, 3, 9], проведении экспериментальных исследований по изучению эффективности различных способов модифицирования поверхности полидисперсных ПЧУ [1, 5, 8, 12], изучении влияния модифицирования поверхности полидисперсных ПЧУ на механические и триботехнические характеристики композиционных покрытий

на основе полиамида [1, 4, 6, 7, 8, 11, 13, 14, 15, 16, 17], разработке новых составов композиций машиностроительного назначения [18, 19]. Работы [5, 8, 11, 15, 18] опубликованы без соавторов.

Апробация результатов диссертации. Основные результаты диссертационной работы доложены и обсуждены на научно-технических конференциях: Гомельской региональной конференции молодых ученых «Новые функциональные материалы, современные технологии и методы исследования» (Гомель, 2008); Республиканских научно-технических конференциях молодых ученых «Новые функциональные материалы, современные технологии и методы исследования» (Гомель, 2010, 2012, 2014); Международной научной конференции «Полимерные композиты: методы получения, свойства, применения» (Днепропетровск, 2010); Международных научно-технических конференциях «Полимерные композиты и трибология» (Гомель, 2011, 2013, 2015); IX Международной научно-технической конференции «Энерго- и материалосберегающие экологически чистые технологии» (Гродно, 2011), V Международной научно-технической конференции «Полимерные композиты в триботехнике. Проблемы создания и применения. Опыт эксплуатации» (Санкт-Петербург, 2012).

Опубликование результатов диссертации. Основные результаты исследований и разработок опубликованы в 19 печатных работах, включающих: главу в коллективной монографии (1,74 авторских листа), 7 статей в научных изданиях, из них 5 статей в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК РФ для публикации результатов диссертационных исследований, 2 статьи в зарубежных рецензируемых научных журналах (всего в изданиях из списка ВАК 7,8 авторских листа), 1 доклад и 9 тезисов докладов в сборниках материалов международных и республиканских научно-технических конференциях. Получен патент Республики Беларусь на изобретение. Общий объем опубликованных материалов по теме диссертации составляет 10,74 авторских листа.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, библиографического списка и приложений. Общий объем диссертации составляет 138 страниц, в том числе, 46 рисунков и 9 таблиц на 48 страницах, список использованных источников, содержащий 177 наименований на 14 страницах, список публикаций соискателя, содержащий 19 наименований на 4 страницах, 3 приложения на 14 страницах.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первой главе представлен критический анализ литературных и патентных источников, связанных с темой диссертационного исследования. Отмечено, что разработка новых композиционных покрытий на основе дисперсных полимеров и различных функциональных наполнителей основывается на работах академика Белого В.А. и его научной школы, профессоров, докторов тех-

нических наук, Довгяло В.А., Юркевича О.Р., А.М. Красовского и других. Рассмотрены вопросы влияния ПЧУ на механические, триботехнические и теплофизические характеристики полимеров. Проведен анализ современных способов введения ПЧУ в полимерные матрицы, а также методов улучшения условий для реализации взаимодействий в композиционной системе. На основании анализа научно-технической литературы сформулированы цель и определены задачи диссертационной работы.

Во второй главе рассмотрены объекты и методы исследований. В качестве полимерной матрицы использовали порошок полиамида 6 (ПА 6) с размером частиц не более 200 мкм, полученный криогенным измельчением гранулированного продукта ОСТ 6-06-09-83. В качестве наполнителя использовали частицы углерода (рисунок 1 (а)) ТУ ВУ 690654933.001-2011.

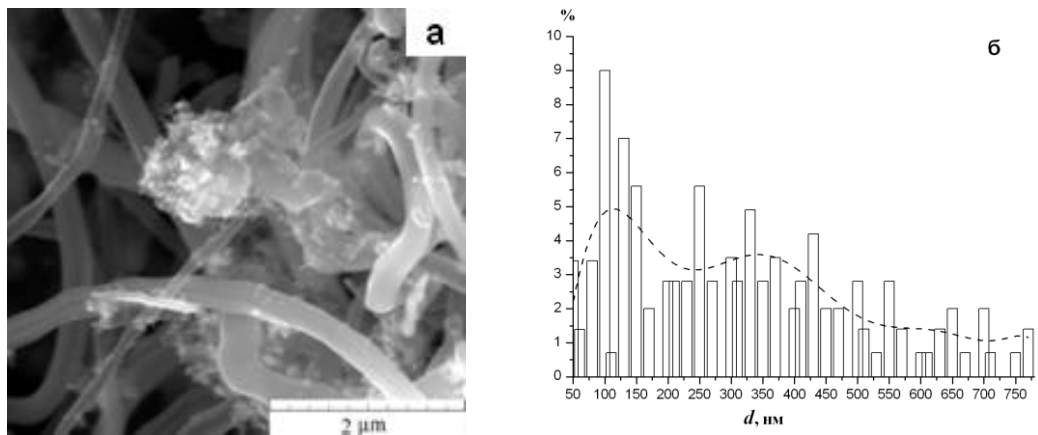


Рисунок 1. – СЭМ изображение частиц наполнителя (а) и гистограмма распределения частиц углерода по диаметру (б)

В результате электронно-микроскопических исследований установлено, что частицы применяемого наполнителя обладают высокой полидисперсностью и имеют вид волокон с широким разбросом значений их диаметров (рисунок 1 (б)). В исследуемом скоплении частиц ярко выражен их нанометровый диапазон, при этом содержание наночастиц находится в пределах 20...25 %, что существенно превалирует над количеством других частиц наполнителя, имеющих диаметр в интервале 100...750 нм.

Для модифицирования поверхности частиц углерода использованы: кислота азотная (ГОСТ 701), кислота серная (ГОСТ 4204), уксусный ангидрид (ГОСТ 5815), бихромат калия (ГОСТ 2652), глицин (ТУ 6-09-09-200-84), никель серноокислый (ГОСТ 4465), медь серноокислая (ГОСТ 4165), формалин (ГОСТ 1625), натрий уксуснокислый (ГОСТ 199), натрий фосфорноватистокислый (ГОСТ 200), натрия гидроксид (ГОСТ 2263).

Для криогенного измельчения гранул ПА 6 использовали жидкий азот (ГОСТ 9293), для обезжиривания стальной поверхности перед нанесением полимерного покрытия применяли ацетон (ГОСТ 2768). Модифицирование поверхности частиц структурированного углерода осуществляли химическим (в смесях 1...8 М растворах азотной и серной кислот), электрохимическим (с по-

мощью электрохимической ячейки с системой суспензионного электрода, в растворах азотной кислоты, бихромата калия и хромовой смеси), а также плазмохимическим способом в среде кислорода, озона, диоксида углерода и углекислого ангидрида с помощью установки низкотемпературной плазмы Plasma system ZEPТО.

Композиции готовили путем сухого смешения в течение 0,5 часа навесок исходных компонентов в шаровой мельнице ВЛМ-2 с применением керамических и стальных шаров диаметром 20...50 мм. Содержание углеродного наполнителя в композиции варьировали в пределах 0,1...1,0 мас.%. Нанесение покрытий осуществляли вибровихревым методом путем погружения в псевдооживленный слой порошковой композиции металлических подложек из стали 45, предварительно нагретых до 270 °С. Спекание композиции до получения сплошного покрытия на металлической поверхности осуществляли в электропечи СНОЛ при 240 °С в течение 10 минут.

Образцами для испытания на разрушающее напряжение (σ_p) и модуль упругости при растяжении (E_p) служили лопатки из композиционной пленки, полученной вибровихревым способом на алюминиевой подложке, предварительно обработанной полиметилсилоксановым маслом (ГОСТ 1332). Механические характеристики определяли по соответствующим ГОСТам. Износостойкость композиционных покрытий (Δl) изучали по схеме «вал – частичный вкладыш» на машине трения СМЦ-2 без смазки в интервале нагрузок 1...10 МПа. Коэффициент трения (f) определяли на возвратно-поступательном микротрибометре MTU-2K7 (ИММС НАН Беларуси) при нагрузке 250, 500, 750 мН без смазки. В качестве контртела использовали шарик из стали ШХ15 ($R_a=0,1$ мкм).

Адгезионную прочность композиционных покрытий (A) определяли методом нормального отрыва по ГОСТ 209 с помощью автоматизированного стенда INSTRON 5567 (Instron Limited Corp.). Использовали предварительно нагретые стальные подложки Т-образной формы с площадью адгезионного контакта 1 см², которые соединялись торцевыми поверхностями при помощи полимерной пленки, полученной вибровихревым методом.

Качественный анализ функциональных групп на поверхности ПЧУ осуществляли на ИК-спектрометре с Фурье преобразованием NEXUS E.S.P. (Thermo Nicolet). Количественно функциональные группы определяли хемосорбционным методом с помощью иономера И-160.1-МП, оснащенного автоматитратором. Теплофизические свойства композиционных покрытий исследовали при помощи микрокалориметра Diamond DSC фирмы «Perkin-Elmer» (скорость сканирования составляла 16 °С/мин.), а также дериватографа Q-1500D STA 6000 в инертной среде, со скоростью повышения температуры 10 °С/мин (навеска ПЧУ 80 мг).

Шероховатость поверхности композиционных покрытий (R_a) определяли по ГОСТ 19300 с помощью профилометра 252 оснащенного компьютеризированной приставкой. Морфологию, размер частиц наполнителя и структуру поверхности покрытий изучали методом сканирующей электронной микроско-

пии на микроскопе «VEGA II» LSH (TESCAN). Электропроводность образцов обеспечивали с помощью нанесенного на исследуемую поверхность слоя золота толщиной 10...15 нм, для чего применяли установку ионной металлизации JFC-1100 (JEOL).

Разработана лабораторная установка электрохимической обработки ПЧУ, конструкционная особенность которой заключается в применении системы «суспензионного электрода», что устраняет необходимость плунжерной или поршневой подпрессовки обрабатываемого материала.

Математическую обработку результатов и их графическую визуализацию осуществляли с помощью функций программного пакета Origin 7.0, Statistica 6.0 и табличного редактора Microsoft Office Excel.

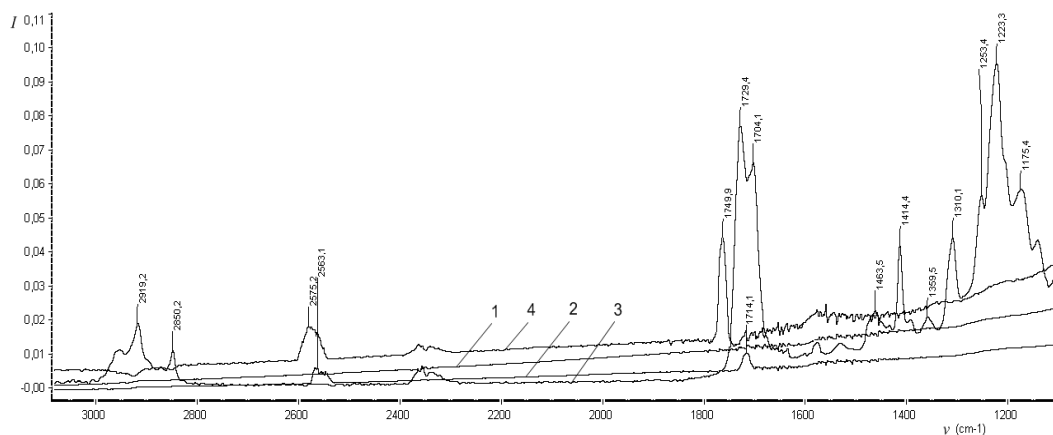
В третьей главе приведены результаты исследования эффективности различных способов (химический, электрохимический, плазмохимический) модифицирования поверхности ПЧУ.

Для установления оптимальных условий окисления поверхности ПЧУ их обработку проводили смесями растворов серной и азотной кислот при температуре 90 °С. Использовали 1...8 М растворы HNO_3 и H_2SO_4 в соотношениях 2:1, 1:1 и 1:2 соответственно. Установлено, что обработка смесью 7 М $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ в объемном соотношении 2:1 является наиболее эффективной: количество гидроксильных групп на углеродной поверхности в среднем составляет $8,3 \pm 0,41$ мас. %, а карбоксильных $2,7 \pm 0,13$ мас.%, что на 61 и 30 % больше, чем при обработке ПЧУ в смеси растворов кислот с обратным их соотношением. Значимое увеличение концентрации кислородсодержащих групп на поверхности полидисперсных ЧУ наблюдается при их кислотной обработке в течение 5 часов. Дальнейшая двухчасовая обработка не приводит к интенсификации окисления, что можно объяснить эффектом максимального насыщения поверхности ПЧУ –ОН и –СООН группами. Длительное воздействие минеральных кислот увеличивает количество дефектных зон в кристаллической решетке ПЧУ, что на 40 °С снижает их термостойкость. При электрохимическом модифицировании ПЧУ использование 3 М раствора азотной кислоты является наиболее эффективным: количество гидроксильных и карбоксильных групп в обрабатываемом материале составляет в среднем $10 \pm 0,5$ и $5 \pm 0,025$ мас. % соответственно, что на 17 и 46 % выше значений, полученных при обработке ПЧУ смесью 7 М растворов $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ в объемных соотношениях 2:1. Таким образом, электрохимическая обработка ПЧУ (по сравнению с химической) позволяет повысить степень функционализации поверхности ПЧУ преимущественно карбоксильными группами при использовании слабо концентрированных (3 М) растворов азотной кислоты при сокращении времени обработки в 6 раз.

После обработки ПЧУ в плазме кислорода, озона и углекислого газа концентрация кислородсодержащих групп на поверхности частиц наполнителя значительно ниже в сравнении с образцами, обработанными электрохимическим (в 3 М растворе HNO_3) и химическим (в смеси 7 М растворов $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ в объемном соотношении 2:1) способами. Количество –ОН групп

находится в пределах 0,9...3,6 мас.%, а $-\text{COOH}$ групп – 1,2...1,8 мас.%. Это обусловлено различием механизмов воздействия окислителей на поверхность ПЧУ: азотная кислота преимущественно окисляет sp^3 -гибридизованные атомы углерода, в то время как озон воздействует на двойные связи, при разрыве которых образуется связь « $\text{C}=\text{O}$ ». Воздействие озона не ограничивается локально (концевыми зонами либо дефектными областями кристаллической решетки), а, возможно, происходит по всей поверхности ПЧУ. Присутствие $\text{C}=\text{O}$ и $-\text{OH}$ групп позволяет осуществить присоединение других функциональных групп в пределах одного технологического этапа.

Предложен подход для синтеза образцов ацелированных ПЧУ, основанный на следующих технологических операциях: в межэлектродное пространство плазмохимической установки помещали навеску ПЧУ, после вакуумирования в камеру подавали озон и возбуждали низкотемпературную плазму (обработку озоном проводили в течение 10 минут), далее в реакционную зону подавали уксусный ангидрид, обработку которым проводили в течение 20 минут. По результатам ИК-спектроскопии (рисунок 2) установлено, что обработанные таким способом ПЧУ содержат на своей поверхности $\text{C}=\text{O}$ группы, на что указывает интенсивный пик валентных колебаний в области $1700...1720 \text{ см}^{-1}$.



- 1 – не обработанные ПЧУ; 2 – ПЧУ обработанные химическим способом (смесь 7М растворов $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ в объемном соотношении 2:1); 3 – ПЧУ обработанные плазмохимическим способом (озон + уксусный ангидрид); 4 – ПЧУ обработанные электрохимическим способом (3М раствор HNO_3)**

Рисунок 2. – ИК-спектры ПЧУ, обработанных различными способами

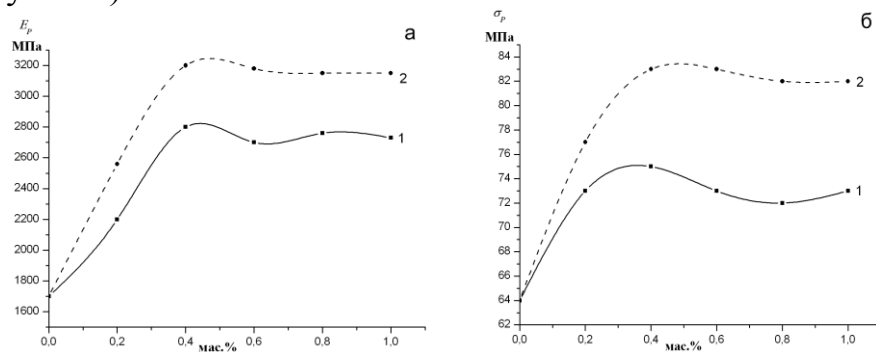
Пики в области $1230...1140$ и $1410...1310 \text{ см}^{-1}$ свидетельствуют о наличии связи $\text{C}-\text{OH}$ в фенольных соединениях. Наличие пиков в области $2850...2919 \text{ см}^{-1}$ свидетельствует о присутствии $-\text{CH}_3$ групп на поверхности плазмохимически модифицированных ПЧУ. ИК-спектр по ключевым пикам валентных колебаний схож с ИК-спектром ацетофенона.

На основе приведенных данных можно предположить, что взаимодействие уксусного ангидрида с поверхностью ПЧУ, обработанных озоном, протекает по механизму реакции Фриделя–Крафтса, что подтверждается наличием уксусной кислоты в отводных газах при плазмохимической обработке ПЧУ.

Образцы ПЧУ обладают высокой гидрофильностью поверхности, что позволяет получать устойчивые водные дисперсии. В результате появляется возможность модифицирования поверхности ПЧУ осаждением различных металлов из водных растворов соответствующих солей, в частности, никеля и меди из сульфатных электролитов.

Результаты электронно-микроскопического исследования показали значительные различия структурно-морфологических свойств металлических покрытий на поверхности ПЧУ. Так, частицы никеля осаждаются в виде пластин, образуя сплошное покрытие чешуйчатого типа. Частицы меди при осаждении образуют агломераты, состоящие из кристаллитов сферической формы, значительно превосходящих по размерам первичные кристаллиты никеля, и осаждаются локально. На основании результатов энергодисперсионного микроанализа установлен состав формируемых металлических покрытий. Показано, что в процессе никелирования происходит соосаждения частиц фосфора из-за присутствия в электролите фосфорноватистого натрия, играющего роль восстановителя, а покрытие имеет следующий состав, мас. %: Ni – 90, P – 10. При осаждении меди восстановителем является формалин, а формируемое покрытие состоит из 97 мас.% Cu и примесей металлов комплексообразующих добавок (Na, K). Таким образом, наиболее технологичной является плазмохимическая обработка ПЧУ, в результате которой появляется возможность поэтапного воздействия на материал различных модифицирующих агентов и получение ПЧУ с заранее заданными физико-химическими свойствами поверхности. Получены образцы ПЧУ с высокой гидрофильностью поверхности и содержанием на ней функциональных кислородсодержащих ($9 \pm 0,45$ мас.% –ОН и $12 \pm 0,6$ мас.% –СООН) групп, что позволяет целенаправленно регулировать межфазное взаимодействие в системе «ПЧУ – полиамидная матрица».

В четвертой главе обобщены результаты изучения влияния ПЧУ с немодифицированной и плазмохимически модифицированной поверхностью на механические и триботехнические характеристики композитов на основе полиамида 6 (рисунок 3).



1 – ПА 6+ПЧУ с немодифицированной поверхностью; 2 – ПА 6+ПЧУ с плазмохимически модифицированной поверхностью

Рисунок 3. – Зависимость механических характеристик композиционных покрытий (а - модуля упругости при растяжении, б – разрушающего напряжения при растяжении) от концентрации ПЧУ

Установлены концентрационные зависимости наполнения полиамидной матрицы ПЧУ с не модифицированной и модифицированной поверхностью при наполнении. Анализ механических характеристик композитов на основе ПА 6 и ПЧУ, плазмохимически обработанных озоном и уксусным ангидридом (ПЧУ_п), свидетельствует, что в интервале концентраций ПЧУ_п 0,2...0,4 мас. % отмечается повышение (с $73 \pm 6,5$ до $83 \pm 7,4$ МПа) показателя σ_p . Дальнейшее наполнение ПА с 0,6 до 1 мас. % стабилизирует σ_p на уровне 82 МПа. Таким образом, максимальные значения E_p и σ_p (3200 МПа и 83 МПа) наблюдаются у образцов с содержанием ПЧУ_п в количестве 0,4 мас. %, что на 14 и 10 % выше в сравнении с аналогичными композитами, содержащими не модифицированные ПЧУ, и на 88...29% – в сравнении с исходным ПА 6.

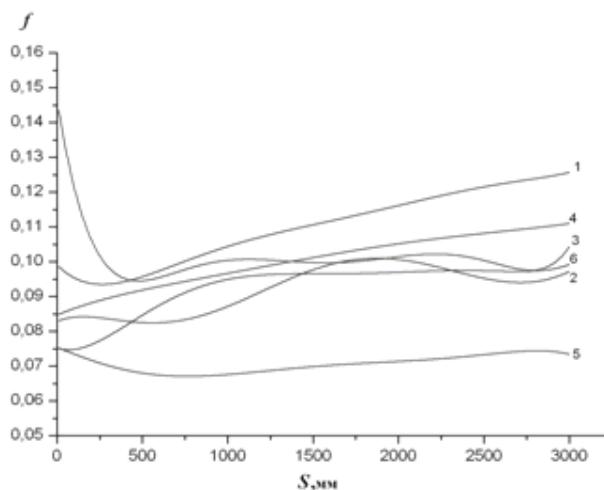
Плазмохимическое модифицирование поверхности ПЧУ позволяет повысить механические характеристики композитов, прежде всего, за счет улучшения адсорбционного взаимодействия модифицированной поверхности частиц наполнителя с макромолекулами полиамида. В аморфной фазе полимерной матрицы формируются области молекулярного упорядочения, играющие роль физических узлов сшивки макромолекул. Сопряжение компонентов не сопровождается образованием общих ковалентных связей, а обусловлено ван-дер-ваальсовым взаимодействием. Протекание вышеперечисленных процессов подтверждается повышением степени кристалличности полимера: исходный ПА 6 имеет степень кристалличности 30%, при введении ПЧУ в количестве 0,2...0,6 мас.% степень кристалличности возрастает до 37...45% соответственно. Дальнейшее повышение концентрации наполнителя до 0,8...1 мас. % не приводит к росту кристалличности ПА 6. Таким образом, при введении плазмохимически модифицированных ПЧУ в интервале концентрации 0,4...0,6 мас.% они наиболее выражено проявляют нуклеирующую способность.

При исследовании ударной вязкости (a_n) полученных композитов (a_n) установлено, что при содержании модифицированного наполнителя в количестве 0,2 мас. % значения a повышаются с 60 до 65 кДж/м². Максимум значений a_n (73 кДж/м²) наблюдается у образцов с 0,4 мас. % ПЧУ_п. В области концентраций наполнителя (ПЧУ_п) 0,6...1,0 мас. % наблюдается снижение ударной вязкости (на 9 %), что обусловлено снижением подвижности макромолекул вследствие ориентационного влияния частиц наполнителя.

В результате исследований по влиянию плазмохимического модифицирования поверхности ПЧУ на адгезионную прочность ПА 6 к стали 45 установлено, что адгезионная прочность ненаполненного ПА 6 имеет значения 80 Н/см², а у композитов с 0,4 мас. % не модифицированных ПЧУ – 120 Н/см², что на 50% выше, чем у исходного образца. При введении 0,4 мас. % модифицированного ПЧУ_п адгезионная прочность соединения «сталь – композит – сталь» составляет 240 Н/см², что в 2 раза выше, чем у образцов, наполненных немодифицированными частицами, и в 3 раза выше в сравнении с образцами исходного ПА 6. Материал по пластичности незначительно уступает исходному ПА 6, что может быть следствием не только улучшения сопряжения компо-

нентов в композиционной системе, но и отсутствием значительных внутренних напряжений, характерных при агломерировании частиц.

Анализ результатов триботехнических испытаний (рисунок 4) показал, что значения коэффициента трения большинства исследуемых покрытий находятся в пределах 0,09...0,12. Образцы композиционных покрытий, содержащих ПЧУ_п в пределах 0,4 мас. %, обладают наименьшим f (0,07), что на 33 % ниже, чем у образца с таким же содержанием не модифицированного наполнителя.



1 – ПА-6+0,2 мас. % ПЧУ; 2 – ПА-6+0,4 мас. % ПЧУ; 3 – ПА-6+1 мас. % ПЧУ; 4 – ПА-6+0,2 мас. % ПЧУ_п; 5 – ПА-6+0,4 мас. % ПЧУ_п; 6 – ПА-6+1 мас. % ПЧУ_п

Рисунок 4. – Зависимость коэффициента трения композиционных покрытий на основе ПА 6 от пути (нагрузка 750 мН)

Такое значительное снижение f и более стабильное поведение покрытий при трении может быть обусловлено, прежде всего, ростом степени кристалличности и улучшением механических свойств материала, что обеспечивает снижение деформационной составляющей при трении. Варьирование концентрации наполнителя показало, что покрытия с содержанием ПЧУ 0,2 и 0,4 мас.%, обладают более низким коэффициентом трения ($f = 0,09...0,10$), что в среднем на 25 % меньше в сравнении с образцами без наполнения. В пределах этих концентраций обеспечивается повышение как механических, так и триботехнических характеристик композиционных покрытий. Оптимальное наполнение полиамида 6 частицами углерода составляет 0,4 мас. %.

Исследование микротвердости (H_{μ}) композиционных покрытий показало, что образец с содержанием модифицированного наполнителя в количестве 0,4 мас. % обладает наибольшим значением H_{μ} (10 МПа), что, в свою очередь, также может обеспечивать снижение коэффициента трения.

Установлено, что использование в качестве наполнителя ПЧУ, металлизированных никелем (ПЧУ_{Ni}) и медью (ПЧУ_{Cu}), обеспечивает повышение (на 40 %) механических свойств композитов по сравнению с образцами ПА 6, наполненного не модифицированными ПЧУ. Однако, получаемый при этом матери-

ал имеет более низкие показатели E_p и σ_p по сравнению с ПА 6, наполненным ПЧУ с плазмохимически модифицированной поверхностью.

Анализ триботехнических характеристик композиционных покрытий на основе ПА 6 и частиц наполнителя с металлизированной поверхностью свидетельствует, что при нагрузке 250 мН образец покрытия с составом ПА 6+1 мас. % ПЧУ_{Ni} имеет значения $f = 0,11$, что на 36% ниже в сравнении с образцом на основе ПА 6, наполненного ПЧУ металлизированных медью в количестве 1 мас. %. При увеличении нагрузки до 500 мН при трении образцов покрытий состава ПА 6 + 1 мас. % ПЧУ_{Ni} значения f повышаются до 0,12, а наименьшим коэффициентом трения ($0,10 \pm 0,009$) обладает ПА 6 с 0,4 мас. % ПЧУ_{Ni}, что в свою очередь на 70 % ниже, чем у покрытия с 0,4 мас. % ПЧУ_{Cu}. При дальнейшем росте нагрузки до 750 мН значения f у покрытий с 0,4 мас. % ПЧУ_{Cu} снижается до $0,09 \pm 0,008$. Наименьшими значениями массового износа обладают образцы покрытий на основе ПА 6 и 0,4 мас.% ПЧУ_{Ni}. Зависимость изменения массового износа от приложенной нагрузки при трении аналогична для всех составов. Модифицирование ПЧУ никелем позволяет повысить износостойкость покрытий на 50...60 % по сравнению с исходным ПА 6 и на 20...25 % относительно ПА 6, наполненного плазмохимически модифицированными ПЧУ, в пределах всего интервала приложенных нагрузок (1...10 МПа).

Электронно-микроскопические исследования поверхности покрытий с ПЧУ, модифицированными никелем до и после трения, показали значительные изменения их морфологии. Исходное покрытие характеризуется равномерной и гладкой поверхностью, тогда как после трения в зоне фрикционного контакта отчетливо видны частицы износа модифицированного наполнителя. Поскольку никелирование поверхности ПЧУ осуществляли химическим способом, частицы осаждаемого металла находились в аморфном состоянии в виде сплава с фосфором и не только имели пластинчатое строение отдельных кристаллитов, но и обладали более высокой однородностью металлической пленки на поверхности ПЧУ. Под действием сдвиговых нагрузок при трении возможно наслоение пластинчатых частиц никеля и образование слоистых структур, имеющих свойства твердых смазок, что создает условия для снижения показателя f и повышение износостойкости материала при повышенных скоростях и нагрузках трения.

Дополнительно установлена взаимосвязь между концентрацией кислородсодержащих групп на поверхности ПЧУ и их термической стабильностью. Наиболее высокое содержание кислородсодержащих групп на поверхности ($9 \pm 0,45$ мас.% –ОН и $12 \pm 0,6$ мас.% –СООН) способствует эффективному протеканию физико-химических процессов на границах раздела фаз «наполнитель – полимер». При этом температурная граница термической деструкции ПЧУ снижается на 100 °С (до уровня 450 °С), что не является критичным фактором, т.к. формирование композиционных покрытий на основе алифатических полиамидов проводят при 270 °С.

Методом контурных кривых проведена оптимизация состава композиции на основе ПА 6 и ПЧУ. Установлено, что максимальными значениями механи-

ческих свойств (E_p 3200 МПа, σ_p 83 МПа) и более низким коэффициентом трения обладает образец композиционного материала, имеющий состав: 99,6 мас. % ПА 6 и 0,4 мас. % полидисперсных ЧУ с плазмохимически модифицированной поверхностью, а наибольшей износостойкостью обладает образец, имеющий состав: 99,6 мас. % ПА 6 и 0,4 мас. % полидисперсных частиц структурированного углерода, металлизированных никелем.

В пятой главе приведены рекомендации по совершенствованию технологии формирования триботехнических покрытий с улучшенными механическими характеристиками на основе алифатических полиамидов и полидисперсных частиц углерода с модифицированной поверхностью. По результатам исследований разработана программа и методика (ПМИ №007-2011), технологический регламент (ТР № 61-2014), технические условия (ТУ ВУ 400084698.269-2014). Проведены ремонтно-восстановительные работы поверхности деталей авиационной техники: корпусов ползунов предкрылков 81.2010.3054.003 и корпусов ползунов закрылков 81.2030.3250.00 в количестве 3370 шт. путем нанесения износоустойчивого композиционного покрытия на сумму более 246 млн. белорусских рублей (в ценах 2015 г.). Получены положительные результаты натуральных испытаний гильз штока с нанесенным композиционным покрытием на экспериментальной базе РУП Завод «Эвистор» по критерию износостойкости в химически агрессивных средах. Использование разработанных защитных покрытий для гильз штока САРБ.715.361.014(-01) снижает стоимость одной детали на 34% в сравнении с аналогичными гильзами, покрытыми нержавеющей сталью марки 12Х18Н10Т. Экономия на одну деталь составит 8500,0 белорусских рублей. При потребности таких деталей на ПО «Гомсельмаш» 12 тыс. в год ожидаемый экономический эффект составит более 102 млн. белорусских рублей. С целью получения износостойких покрытий для деталей золотников измерителей оборудования нефтехимического назначения получены экспериментальные образцы и проведена их апробация. При изготовлении оптических измерительных приборов получены опытные образцы регулировочного столика с композиционными покрытиями.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные научные результаты диссертации

В ходе выполнения диссертационного исследования развиты представления о закономерностях физико-химического модифицирования поверхности полидисперсных частиц наполнителя и механизмах взаимодействия с полимерной матрицей, в том числе получены нижеследующие научные результаты.

1. Установлено, что наиболее эффективным способом модифицирования поверхности ПЧУ является плазмохимическая обработка, в результате которой реализуется механизм поэтапного воздействия озона и уксусного ангидрида на поверхность ПЧУ в условиях высоко ионизированной среды. Этот механизм

состоит в активации поверхности ПЧУ под воздействием озона, инициирующего разрыв двойных связей между атомами углерода с последующим образованием ацетильных групп, что обеспечивает высокую функциональную активность поверхности. Получены образцы ПЧУ с гидрофильной поверхностью и высокой концентрацией кислородсодержащих ($9 \pm 0,45$ мас.% –ОН и $12 \pm 0,6$ мас.% –СООН) групп, что является одним из факторов улучшения адгезионного контакта поверхности частиц с полимерной матрицей вследствие усиления адсорбционного взаимодействия и повышения значений механических и триботехнических характеристик композиций [1, 5].

2. Показано, что плазмохимическое модифицирование поверхности ПЧУ способствует усилению адгезионного взаимодействия не только на границе раздела фаз «наполнитель – полимерная матрица», но и в межфазном слое «стальная подложка – полимерная матрица». Это обеспечивается повышением степени кристалличности ПА 6 за счет улучшения адсорбционного взаимодействия модифицированной поверхности ПЧУ и, как следствие, повышения нуклеирующей способности последних [1, 16, 17]. Сопряжение компонентов композиции не сопровождается образованием общих ковалентных связей, а обусловлено ван-дер-ваальсовым взаимодействием [15].

3. Установлена оптимальная концентрация плазмохимически модифицированных ПЧУ, введенных в состав покрытий на основе ПА 6, находящаяся в пределах 0,4 мас.%, при которой обеспечивается улучшение показателей механической прочности E_p (на $88 \pm 7,9$ %) и σ_p ($29 \pm 2,6$ %) и снижение f (на 75%) получаемых композиционных материалов в сравнении с образцами покрытий на основе исходного ПА 6 [1, 4, 6].

4. Оптимизирован способ формирования никелевых и медных покрытий на поверхности полидисперсных ПЧУ методом химического осаждения из водных растворов солей данных металлов. Изучены элементный состав и структурно-морфологические свойства формируемых покрытий. Установлено, что для никелевого покрытия характерно формирование более однородной структуры с образованием кристаллитов металла пластинчатого строения, что обуславливает перспективность их применения при получении композиционных покрытий триботехнического назначения, эксплуатируемых при повышенных скоростях и нагрузках [8, 12]. Установлена взаимосвязь между структурно-морфологическими свойствами поверхности композиционных покрытий и их триботехническими характеристиками [7]. Механизм снижения интенсивности износа композиционных покрытий на основе ПА 6 и металлизированных никелем ПЧУ основан на комплексном действии углеродного наполнителя и частиц аморфного металла в процессах образования слоев переноса в зоне фрикционного контакта [13, 14, 16].

5. Отработаны технологические режимы, оптимизирован состав и осуществлена опытно-промышленная апробация композиционного покрытия. Разработана и утверждена нормативно-техническая документация и осуществлен выпуск импортозамещающих деталей авиационной техники с полимерным износостойчивым покрытием в количестве 3370 шт. на сумму более 246 млн.

белорусских рублей (в ценах 2015 г.). При сравнительном анализе механических и триботехнических характеристик разработанных композиционных материалов (патент РБ №17745) с известными аналогами установлено, что разработанные материалы обладают более высокими (на 23%) показателями разрушающего напряжения при растяжении и имеют более низкие (на 47%) значения коэффициента трения, а также более низкую стоимость, вследствие использования имеющейся в РБ компонентной базы [19].

Рекомендации по практическому использованию результатов.

Результаты диссертационной работы использованы при обосновании рецептурно-технологических параметров получения композиционных покрытий с повышенными механическими и триботехническими характеристиками, разработке нормативно-технической документации (программа и методика ПМИ №007 – 2011, технологический регламент ТР № 61 – 2014, технические условия ТУ ВУ 400084698.269–2014), необходимой при проведении ремонтно-восстановительных работ поверхности деталей авиационной техники

Реализация результатов исследований перспективна для внедрения на предприятиях по производству автотракторной (МАЗ, МТЗ, Сморгонский агрегатный завод) и сельскохозяйственной техники (ПО «Гомсельмаш»), деталей авиатехнического назначения (558 АРЗ, г. Барановичи), а также для организации лабораторно-методической работы в учреждениях высшего образования Республики Беларусь по специальности «Материаловедение».



СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ СОИСКАТЕЛЯ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ

Монографии

1. Shapovalov, V.M. Triboengineering nanocomposite coating based on aliphatic polyamide and particles of structured carbon with modified surface / V.M. Shapovalov, A.M. Valenkov // Comprehensive Guide for Nanocoatings Technology: Characterization & Reliability. – New York Nova Science Publishers Inc, 2015. – Vol. 2.– Chapter 8. – P. 187–216.

Статьи в рецензируемых научных журналах

2. Валенков, А.М. Полимерные композиционные системы с добавками наноструктурных соединений (обзор) / А.М. Валенков, В.М. Шаповалов, К.С. Носов // Материалы. Технологии. Инструменты. – 2009. – Т. 14, № 4. – С. 30–38.

3. Полимерные композиционные системы, модифицированные аллотропными соединениями углерода (обзор) / А.М. Валенков, И.В. Гофман, К.С. Носов, В.М. Шаповалов, В.Е. Юдин // Журн. приклад. химии. – 2011. – Т. 84, № 5. – С. 705–720.

4. Шаповалов, В.М. Влияние ультрадисперсных частиц структурированного углерода на деформационно-прочностные и триботехнические свойства полиамидных покрытий / В.М. Шаповалов, А.М. Валенков, И.Ф. Буюков // Трение и износ. – 2011. – Т. 32, № 6. – С. 604–608.

5. Валенков, А.М. Влияние способа модифицирования на химический состав и свойства поверхности частиц наноструктурированного углерода / А.М. Валенков // Материалы. Технологии. Инструменты. – 2012. – Т. 17, № 2. – С. 64–71.

6. Шаповалов, В.М. Триботехнические свойства композиционных покрытий на основе алифатических полиамидов и частиц наноструктурированного углерода / В.М. Шаповалов, А.М. Валенков // Вопросы материаловедения – 2012. – № 5. – С. 300–302.

7. Шаповалов, В.М. Влияние полидисперсных частиц структурированного углерода с плазмохимически модифицированной поверхностью на адгезионную прочность полиамидных покрытий триботехнического назначения / В.М. Шаповалов, А.М. Валенков, В.М. Цырульник // Трение и износ. – 2013. – Т.34, №5. – С. 530–537.

8. Валенков, А.М. Влияние металлизации поверхности полидисперсных частиц структурированного углерода на механические и триботехнические характеристики композиционных покрытий на основе ПА 6 / А. М. Валенков / Вестник Гродзенскага дзяржаўнага ўніверсітэта імя Я. Купалы. Серыя 6. Тэхніка. – 2014. – № 2. – С. 74–81.

Статьи в сборниках материалов научных конференций

9. Шаповалов, В.М. Полимерные композиционные системы, модифицированные аллотропными соединениями углерода / В.М. Шаповалов, А.М. Валенков, К.С. Носов // Полимерные композиты: методы получения, свойства, применения: материалы Междунар. науч. конф., Днепропетровск, 12–15 апр. 2010 г. / Днепропетр. гос. аграр. ун-т.; редкол.: А.И. Буря [и др.]– Днепропетровск, 2010. – С. 3–10.

Тезисы докладов научных конференций

10. Валенков, А.М. Электрохимическая функционализация поверхности микроструктурированных углеродных волокон для получения упрочненных композиционных систем на основе полиамида 12 / А.М. Валенков, В.М. Шаповалов // ПОЛИКОМТРИБ – 2011: тез. докл. Междунар. науч. конф., Гомель, 27-30 июня 2011 г. / Ин-т механики металлополимер систем НАН Беларуси; редкол.: В.Н. Адери́ха [и др.]. – Гомель, 2011. – С. 56.

11. Валенков, А.М. Формирование упрочненных полиамидных покрытий для повышения работоспособности поверхностей деталей механизмов в узлах трибосопряжения / А.М. Валенков // Энерго- и материалосберегающие экологически чистые технологии: тез. докл. IX Междунар. науч.-техн. конф., Гродно, 2011 г. / Гродн. гос. ун-т; редкол.: А.И. Сви́риденко [и др.]. – Гродно, 20-21 окт. 2011. – С. 50–51.

12. Валенков, А.М. Металлизация поверхности частиц наноструктурированного углерода / А.М. Валенков, М.О. Башурова // Тезисы докладов II Республиканской научно-технической конференции молодых ученых «Новые функциональные материалы, современные технологии и методы исследования», Гомель, 2012 / Ин-т механики металлополимерных систем НАН Беларуси; редкол.: В.В. Шевченко [и др.] – Гомель, 2-4 окт. 2012 – С.17–19.

13. Валенков, А.М. Триботехнические характеристики композиционных покрытий на основе ПА 6 и частиц наноструктурированного углерода с металлизированной поверхностью / А.М. Валенков, М.О. Башурова // Тезисы докладов II Республиканской научно-технической конференции молодых ученых «Новые функциональные материалы, современные технологии и методы исследования», Гомель, 2012 / Ин-т механики металлополимерных систем НАН Беларуси; редкол.: В.В. Шевченко [и др.] – Гомель, 2-4 окт. 2012. – С. 17–19.

14. Пантелеев, К.В. Исследование полимерных покрытий с модифицированным наноразмерными частицами металла поверхностным слоем / К.В. Пантелеев, А.М. Валенков, А.В. Купреев // Тезисы докладов Республиканской научно-технической конференции молодых ученых «Новые функциональные материалы, современные технологии и методы исследования», Гомель, 2012 / Ин-т механики металлополимерных систем НАН Беларуси; редкол.: В.В. Шевченко [и др.] – Гомель, 2-4 окт. 2012. – С. 111–113.

15. Валенков, А.М. Влияние плазмохимического модифицирования поверхности полидисперсных частиц структурированного углерода на механические и триботехнические характеристики полиамидных покрытий / А.М. Ва-

ленков // ПОЛИКОМТРИБ –2013: тез. докл. Междунар. науч. конф., Гомель, 2013 г. / Ин-т механики металлополимерных систем НАН Беларуси; редкол.: В.Н. Адери́ха [и др.]. – Гомель, 24-27 июня 2013. – С. 81.

16. Шаповалов, В.М. Влияние добавок полидисперсных частиц структурированного углерода на водопоглощение полиамидных покрытий машиностроительного назначения / В.М. Шаповалов, А.М. Валенков, В.М. Цырульник // ПОЛИКОМТРИБ –2013: тез. докл. Междунар. науч. конф., Гомель, 2013 г. / Ин-т механики металлополимер систем НАН Беларуси; редкол.: В.Н. Адери́ха [и др.]. – Гомель, 24-27 июня 2013. – С. 203.

17. Валенков, А.М. Механизм упрочнения полиамидных покрытий полидисперсными частицами структурированного углерода с плазмохимически модифицированной поверхностью / А.М. Валенков, В.В. Тимошенко // Тезисы докладов Республиканской научно-технической конференции молодых ученых «Новые функциональные материалы, современные технологии и методы исследования», Гомель, 2014 / Ин-т механики металлополимерных систем НАН Беларуси; редкол.: В.В. Шевченко [и др.] – Гомель, 4-6 ноября 2014 – С.116–118.

18. Валенков, А.М. Оптимизация состава композиционного покрытия на основе ПА 6 и полидисперсных частиц структурированного углерода методом совмещенных контурных кривых / А.М. Валенков // ПОЛИКОМТРИБ –2015: тез. докл. Междунар. науч. конф., Гомель, 2015 г. / Ин-т механики металлополимер систем НАН Беларуси; редкол.: В.Н. Адери́ха [и др.]. – Гомель, 23-26 июня 2015. – С. 129.

Патенты

19. Полимерная композиция для получения упрочненных покрытий триботехнического назначения: пат. 17745 Респ. Беларусь, МПК 2006 С 09D 177/00 / В.М. Шаповалов, А.М. Валенков, И.Л. Копаев; дата публ: 28.02.2013

РЭЗЮМЭ**Валянкоў Андрэй Міхайлавіч****Кампазіцыйныя матэрыялы на аснове поліаміду 6 і мадыфікаванага полідысперснага вугляроду для пакрыццяў машынабудаўнічага прызначэння**

Ключавыя словы: полідысперсныя часціцы структураванага вугляроду (ПЧВ), мадыфікаванне, поліамід 6, кампазіцыйныя пакрыцці, механічныя характарыстыкі, трыбатэхнічныя характарыстыкі.

Мэта працы: распрацоўка кампазіцыйных матэрыялаў на аснове поліаміду, напоўненага мадыфікаванымі полідысперснымі часціцамі вугляродных напаўняльнікаў для фарміравання пакрыццяў машынабудаўнічага прызначэння з палепшанымі механічнымі і трыбатэхнічнымі характарыстыкамі.

Метады даследавання і апаратура: метады даследавання механічных і трыбатэхнічных характарыстык кампазіцыйных матэрыялаў, метады фізіка-хімічнага аналізу (ДТА, ТГ, ДСК, ІЧ-спектраскапія, хемасарбцыйны метад, СЭМ, АСМ).

Атрыманыя вынікі і іх навізна: Вывучана эфектыўнасць спосабаў мадыфікавання паверхні ПЧВ. Устаноўлена, што найбольш эфектыўнай з'яўляецца плазмахімічная апрацоўка паверхні ПЧВ. Атрыманы ўзоры ПЧВ з гідрафільнай паверхняй і высокай канцэнтрацыяй кіслародзмяшчальных ($9 \pm 0,45$ мас.% –ОН і $12 \pm 0,6$ мас.% –СООН) груп. Апытываны спосаб фарміравання нікелевых і медных пакрыццяў на паверхні полідысперсных ПЧВ метадам хімічнага асаджэння з водных раствораў соляў дадзеных металаў. Усталяваны механізм павышэння механічных характарыстык кампазіцыйных пакрыццяў (E_p на $88 \pm 7,9\%$ і σ_p на $29 \pm 2,6\%$), заснаваны на праходжанні працэсаў структураабразавання і ў прыватнасці малекулярнага ўпарадкавання ў аморфнай фазе поліаміднай матрыцы з прычыны паляпшэння адсарбцыйнага ўзаемадзеяння на мяжы падзелу фаз «палімерная матрыца – часціцы напаўняльніка», што дазволіла павысіць на 37% ступень крышталічнасці ПА 6 і забяспечыла паляпшэнне адгезійнай трываласці (у 2,5 разы) і воданепрымальных уласцівасцяў матэрыялу (у 2 разы). Распрацаваны новыя саставы кампазіцыйных матэрыялаў і тэхналогія фарміравання кампазіцыйных пакрыццяў з падвышанымі механічнымі і трыбатэхнічнымі характарыстыкамі.

Ступень выкарыстання: вынікі даследаванняў выкарыстаны пры атрыманні зносастойкіх кампазіцыйных пакрыццяў для абароны паверхні дэталей вузлоў трыбаспалучэння авіяцыйнай і аўтамабільнай тэхнікі.

Вобласць ужывання: машынабудаўніцтва, станкабудаўніцтва, хімічная і нафтахімічная прамысловасць.

РЕЗЮМЕ**Валенков Андрей Михайлович****Композиционные материалы на основе полиамида 6
и модифицированного полидисперсного углерода для покрытий
машиностроительного назначения**

Ключевые слова: полидисперсные частицы углерода (ПЧУ), модифицирование, полиамид 6, композиционные покрытия, механические характеристики, триботехнические характеристики.

Цель работы: разработка композиционных материалов на основе полиамида, наполненного модифицированными полидисперсными частицами углеродных наполнителей для формирования покрытий машиностроительного назначения с улучшенными механическими и триботехническими характеристиками

Методы исследования и аппаратура: методы исследования механических и триботехнических характеристик композиционных материалов, методы физико-химического анализа (ДТА, ТГ, ДСК, ИК-спектроскопия, хемосорбционный метод, СЭМ, АСМ).

Полученные результаты и их новизна: Изучена эффективность способов модифицирования поверхности ПЧУ. Установлено, что наиболее эффективной является плазмохимическая обработка поверхности ПЧУ. Получены образцы ПЧУ с гидрофильной поверхностью и высокой концентрацией кислородсодержащих ($9 \pm 0,45$ мас.% –ОН и $12 \pm 0,6$ мас.% –СООН) групп. Оптимизирован способ формирования никелевых и медных покрытий на поверхности ПЧУ методом химического осаждения из водных растворов солей данных металлов. Установлен механизм повышения механических характеристик композиционных покрытий (E_p на $88 \pm 7,9$ % и σ_p на $29 \pm 2,6$ %), основанный на протекании процессов структурообразования и, в частности, молекулярного упорядочения в аморфной фазе полиамидной матрицы вследствие улучшения адсорбционного взаимодействия на границе раздела фаз «полимерная матрица – частицы наполнителя», что позволило повысить на 37 % степень кристалличности ПА 6 и обеспечило улучшение адгезионной прочности (в 2,5 раза) и водоотталкивающих свойств материала (в 2 раза). Разработаны новые составы композиционных материалов и технология формирования композиционных покрытий с повышенными механическими и триботехническими характеристиками.

Степень использования: результаты исследований использованы при получении износостойких композиционных покрытий для защиты поверхности деталей узлов трибосопряжения авиационной и автотракторной техники.

Область применения: машиностроение, станкостроение, химическая и нефтехимическая промышленность.

SUMMARY

Andrei Valiankou

Composite material based on polyamide 6 and modified polydisperse carbon coating machine-building purpose

Keywords: polydispersed carbon particle (PCP), modifying, polyamide 6, coating composition, mechanical characteristics, tribological characteristics.

Objective: the development of composite materials based on polyamide, filled with modified polydisperse particle carbon fillers for the formation of machine-coatings with improved mechanical and tribological characteristics

Research methods and apparatus: investigation methods and mechanical tribological characteristics of composite materials, methods of physical and chemical analysis (DTA, TG, DSC, IR spectroscopy, chemisorptions method, SEM, AFM).

The results and their peculiarities: The efficiency of modifying methods the surface of the PCP. It was found that the most effective is the plasma-chemical treatment of the surface of the PCP. PCP samples prepared with a hydrophilic surface and the high concentration of oxygenate ($9 \pm 0,45$ wt.% $-\text{OH} \pm 0,6$ and 12 wt.% $-\text{COOH}$) groups. Optimized method of forming a nickel and copper coating on the surface of polydispersed SCP by chemical deposition from aqueous solutions of the salts of these metals. The mechanism of enhancing the mechanical characteristics of the composite coatings (E_p $88 \pm 7,9\%$ and σ_p at $29 \pm 2,6\%$), based on the processes of structure formation and in particular molecular ordering in the amorphous phase polyamide matrix as a result of the improvement of the adsorption interaction at the interface matrix polymer - filler particles, which improved to 37% degree of crystallinity of the PA 6 and provided improved adhesion strength (2.5 times) and water repellent material (2 times). Novel formulations of composite materials and technology of composite coatings with improved mechanical and tribological characteristics.

Use level: results of the studies used in the preparation of wear-resistant composite coatings to protect the surface of parts assemblies tribo-pairing aviation and automotive engineering.

Applications: machinery, machine tools, chemical and petrochemical industry

Научное издание

ВАЛЕНКОВ Андрей Михайлович

**Композиционные материалы на основе полиамида 6
и модифицированного полидисперсного углерода для покрытий
машиностроительного назначения**

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук
по специальности 05.16.09 – Материаловедение (машиностроение)

Подписано в печать 14.03.2016 г. Формат бумаги 60×84 1/16.
Бумага офсетная №1. Гарнитура Таймс. Напечатано на ризографе.
Усл. печ. Л. 1,4. Тираж 70 экз. Зак. № 3-16

ИММС НАНБ, 246050, г. Гомель, ул. Кирова 32А
Свидетельство о государственной регистрации издателя
№ 1/24 от 25.03.2014