

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

На правах рукописи

Олифиров Леонид Константинович

**Механохимический синтез функциональных
наноструктурных композитов на полимерной основе**

05.16.08 – Нанотехнологии и наноматериалы (металлургия и материаловедение)

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель: доктор физико-математических наук Калошкин С.Д.

Москва – 2016

Содержание

ВВЕДЕНИЕ	5
1 Аналитический обзор литературы	11
1.1 Теплопроводящие композиты на полимерной основе	11
1.1.1 Основные понятия теплопроводности.....	11
1.1.2 Теоретические модели теплопроводности	12
1.1.3 Использование наноразмерных наполнителей в теплопроводящих композитах.....	17
1.1.4 Высоконаполненные полимерматричные композиты.....	18
1.2 Высокотемпературные композиты на полимерной основе	25
1.2.1 Особенности температурного поведения модуля упругости полимерных материалов и методы оценки рабочих температур.....	25
1.2.2 Направления исследований в области разработок высокотемпературных полимерматричных композитов.....	27
1.2.3 Взаимосвязь температурных свойств полимеров с их стоимостью	30
1.2.4 Высокотемпературные материалы на основе полипиромеллитимидов.....	32
1.3 Антифрикционные композиционные материалы	40
1.3.1 Основные факторы, влияющие на характер трения и износа композитов.....	42
1.3.2 Способы усиления взаимодействия частиц наполнителей с полимерной матрицей .	45
1.3.3 Антифрикционные композиты, содержащие наноразмерные наполнители.....	50
1.3.4 Применение гибридных наполнителей как способ повышения трибологических свойств композитов.....	54
2 Материалы и методы исследований.....	59
2.1 Описание исходных материалов	59
2.1.1 Материалы для получения высоконаполненных теплопроводящих композитов	59
2.1.2 Материалы для получения теплостойких блочных полиимидов.....	61
2.1.3 Материалы для получения антифрикционных композиций.....	62
2.1.4 Материалы для получения ориентированных нанокомпозитов СВМПЭ-УНТ.....	64
2.2 Методика механоактивационного синтеза для получения порошковых нанокомпозитов	65
2.2.1 Приготовление порошковых наполнителей алюминий/углеродные нанотрубки для создания теплопроводящих нанокомпозитов	67
2.2.2 Получение полиимидных порошков из отходов производства плёнок для создания теплостойких и антифрикционных нанокомпозитов.....	68
2.2.3 Получение теплостойких порошковых полиимидных композиций.....	69

2.2.4	Получение трибологических порошковых композиций на основе фторопласта и полифениленсульфида	71
2.3	Методика получения объёмных образцов.....	73
2.3.1	Получение блочных образцов высоконаполненных Al/УНТ-смола.....	73
2.3.2	Получение блочных образцов теплостойких полиимидов	73
2.3.3	Методика получения блочных антифрикционных наноматериалов на основе полифениленсульфида и фторопласта.....	75
2.3.4	Метод изготовления ориентированных образцов СВПМЭ	77
2.4	Методы исследования нанокомполтов.....	80
2.4.1	Ситовой анализ порошков Al и Al-УНТ	80
2.4.2	Сканирующая электронная микроскопия.....	80
2.4.3	Исследования физико-механических характеристик нанокомполтов	82
2.4.4	Измерение плотности объёмных образцов	84
2.4.5	Измерение теплопроводности высоконаполненных композитов	85
2.4.6	Метод ИК-Фурье спектроскопии	88
2.4.7	Определение термостабильности полиимидных нанокомполтов.....	88
2.4.8	Динамо-механический анализ полиимидных материалов.....	89
2.4.9	Методика проведения трибологических испытаний.....	89
3	Разработка теплопроводящих нанокомполтов Al-УНТ/смола.....	94
3.1	Влияние механоактивационной обработки на морфологию, средний размер и распределение частиц по размеру порошков Al и Al-УНТ	94
3.2	Механическое поведение высоконаполненных композитов Al/эпоксидная смола и Al-УНТ/эпоксидная смола при сжатии	96
3.2.1	Влияние среднего размера частиц Al и содержания УНТ на прочность при сжатии	97
3.2.2	Влияние плотности образцов композитов на прочность при сжатии.....	99
3.3	Результаты исследований теплопроводности высоконаполненных композитов Al / эпоксидная смола и Al-УНТ / эпоксидная смола	100
3.3.1	Влияние размера Al наполнителя на теплопроводность высоконаполненного композита Al / эпоксидная смола.....	102
3.3.2	Влияние углеродных нанотрубок на теплопроводность композитов Al / эпоксидная смола	103
4	Разработка теплостойких блочных полиимидных нанокомполтов	105
4.2	Исследование физико-механических свойств и микроструктуры блочных полиимидов, полученных методом МА	108
4.3	Исследование температурных характеристик блочных полиимидов.....	114

5	Разработка полимерных нанокомпозитов антифрикционного назначения на основе высокотемпературных термопластов	118
5.1	Подшипниковые нанокомпозиты на основе фторопласта.....	119
5.2	Подшипниковые композиты на основе полифениленсульфида	125
5.2.1	Результаты исследований температурного поведения композита ПФС/ПИ	128
6	Разработка ориентированных подшипниковых нанокомпозитов СВМПЭ-МУНТ.	131
6.1	Объемный ориентированный нанокомпозит СВМПЭ/ф-МУНТ	132
6.2	Механические свойства нанокомпозитов.....	137
6.3	Металл-полимерные подшипники скольжения	139
	ВЫВОДЫ	142
	СПИСОК ИСПОЛЪЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ	144

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы

Широкое распространение инженерных полимеров с особыми физико-механическими и функциональными свойствами приводит к все большему внедрению этих материалов в области, где традиционно используются другие классы материалов, такие как металлические или керамические. К ним относятся, например, детали конструкций, антифрикционные узлы, износостойкие покрытия, теплоотводящие элементы и др. Еще большего эффекта удастся достичь при использовании композитов на основе инженерных полимеров. Свойства подобных композитов в гораздо большей степени зависят от структуры и взаимодействия структурных элементов, чем для традиционных материалов. Например, при ориентационном вытягивании полимерных молекул прочность материала может увеличиваться в сотни раз. И чем меньше размерный масштаб, на котором можно контролировать структуру материала и характер взаимодействия структурных элементов, тем большего уровня функциональных свойств можно достичь при создании композита. Актуальность данной работы заключается в разработке методов создания наноструктурных композитов, обладающих уникальным сочетанием свойств, что позволяет находить для них новые области применения взамен традиционных материалов.

Первым направлением исследований настоящей диссертационной работы являются высоконаполненные металл-полимерные композиты, представляющие собой функциональные материалы, которые, в зависимости от типа наполнителя, могут сочетать высокие тепло- и электропроводность, магнитные характеристики, малую усадку, высокую жёсткость и т.д. Данные композиты могут превосходить металлические материалы с точки зрения технологии производства изделий, простоты механической обработки и финишной отделки, возможностей проектирования и получения изделий сложной конфигурации, малого веса изделий, устойчивости к коррозии и т.д.. Перечисленные качества могут позволить заменить изделия из металлических сплавов в некоторых практических областях (светодиодные приборы, отражатели, печатные платы, теплообменники, радиаторы, электронные корпуса, подшипники и т.д.). Вместе с тем, анализ литературных данных показывает, что на сегодняшний день промышленные марки теплопроводящих композитов имеют недостаточные показатели по теплопроводности, а также по механическим характеристикам для полноценной замены металлических элементов конструкции. Например, в радиаторах современных мощных светодиодных световых приборов для охлаждения кристалла светодиода необходимо, чтобы теплопроводность материала радиатора составляла

не менее 10 Вт/мК. Следовательно, разработка композитов с высокой теплопроводностью является актуальной проблемой, и основная задача состоит в разработке способов формирования эффективных, с точки зрения теплопередачи, наноструктур из сетки наполнителя.

Вторым направлением исследований диссертационной работы является разработка высокотемпературных композитов на полимерной основе, успешно применяемых на практике в качестве теплоизоляционных и электроизоляционных элементов конструкций, а также в качестве антифрикционных и уплотнительных материалов. Вместе с тем, мировой рынок высокотемпературных полимеров составляет на сегодняшний день менее 1 % от общего объёма выпуска полимерной продукции, что обусловлено дороговизной мономеров и трудоёмкостью применяемых технологий. Следовательно, возникает ряд задач, связанных со снижением стоимости высокотемпературных композитов. В частности, полиимиды (ПИ) на основе пиромеллитового диангидрида (ПМДА) и 4,4-диаминодифенилового эфира (ДАДФЭ) или полипиромеллитимиды характеризуются одними из самых высокими среди полимеров рабочими температурами (продолжительная до 300 °С, кратковременная до 482 °С), что делает их перспективным материалом для замены в смежных практических областях изделий из металлов, углеграфитов и менее термостойких полимеров. Вместе с тем, изделия из полипиромеллитимидов отличает высокая стоимость (1500-2000 \$/кг), малые объёмы выпуска (150-300 т/год), и применяются они, как правило, лишь в наиболее ответственных узлах конструкций. На сегодняшний день среди полиимидной продукции наибольшее распространение получили плёнки, выпускаемые под различными торговыми марками (ПМ, Karton, Arical). Стоимость полиимидных плёнок более чем в 10 раз ниже стоимости изделий, и они выпускаются в значительно больших объёмах (около 15 тыс.т/год). При производстве полиимидных плёнок отходы могут составлять значительную долю от общего выхода конечного продукта, возникающих при выводе машины на технологический режим, при технологических срывах, при резке. Вторичное использование данных отходов для получения полиимидных пресс-порошков с последующим изготовлением изделий методом спекания под давлением открывает перспективы получения более дешёвых изделий из полипиромеллитимидов. Основной проблемой является высокая инертность плёнок и отсутствие перехода в вязко-текучее состояние в температурном окне переработки в изделия. Это означает, что изделия, получаемые из порошковых отходов, будут иметь неудовлетворительные прочностные показатели ввиду недостаточного спекания порошков. Следовательно, разработка способа получения изделий из полипиромеллитимидов с хорошими прочностными показателями, высокой теплостойкостью при невысокой себестоимости является актуальной проблемой.

Третьим направлением диссертационной работы является разработка полимерматричных композиций триботехнического назначения, содержащих наноструктурные, полимерные и гибридные добавки для функционирования в экстремальных условиях сухого трения, что обусловлено ужесточением требований по скоростям, нагрузкам, усталостным характеристикам к существующим подшипниковым материалам. Проблема увеличения срока службы и качества узлов трения, работающих при повышенных скоростях и нагрузках может быть решена путем подбора оптимального материала подшипника, так и пары трения подшипник/ответная деталь. Большинство подшипников на полимерной основе, в сравнении с подшипниками на металлической основе, имеют относительно невысокие рабочие характеристики и срок эксплуатации. Поэтому создание новых подшипниковых материалов на полимерматричной основе, которые могли бы заменить в некоторых отраслях металлматричные подшипники, а также существующие промышленные подшипниковые аналоги, является актуальной проблемой. Это позволило бы улучшить плавность работы пар трения, работающих в динамическом режиме (пуск-остановка-пуск), снизить шум, массу рабочих элементов и общие энергозатраты.

Цель работы: разработка новых функциональных наноструктурных композиционных материалов на полимерной основе с высокими характеристиками теплопроводности, теплостойкости и износостойкости.

Для достижения поставленной цели поставлены следующие задачи:

- Исследовать влияние механаактивационной обработки на свойства высоконаполненных функциональных композитов на полимерной основе с металлическими и квазикристаллическими, наноструктурными наполнителями;
- Исследовать роль наноразмерных добавок углеродных нанотрубок (УНТ) при формировании механических и теплофизических свойств высоконаполненных композиционных материалов;
- Исследовать возможность применения механоактивационного синтеза для переработки отходов термореактивных полиимидных плёнок и получения на их основе блочных теплостойких композитов. Исследовать способы повышения интенсивности диффузионных процессов, протекающих при спекании частиц полиимидных порошков с высокой степенью имидизации;
- Установить закономерности формирования полиимидной порошковой наноструктуры путём твердофазного механосинтеза, обеспечивающей высокие физико-механические и температурные показатели блочного материала;

- Провести структурные, температурные и механические испытания полученных композитов и исследовать влияние морфологии, размера частиц и адгезионных граничных эффектов на их физико-механические и теплофизические свойств;
- Провести испытания трибологических свойств полученных подшипниковых композиций в режиме сухого трения, содержащих наноструктурные гибридные наполнители, а также сформулировать теоретико-эмпирические зависимости износа для разрабатываемых композиционных материалов;
- Разработать высоконаполненные композиты на полимерной основе с максимальным уровнем теплопроводности.

Основные положения, выносимые на защиту:

- Механоактивационная обработка компонентов позволяет улучшать объемные характеристики композиционных материалов за счёт наноструктурирования компонентов и изменения характера взаимодействия на границе раздела фаз;
- Введение наноразмерных компонентов в композиционные материалы оказывает существенное влияние на физико-механические и теплофизические свойства;
- Механоактивационный твердофазный синтез позволяет получать высоконаполненные композиционные металл-полимерные материалы с высокой теплопроводностью и улучшенными механическими свойствами;
- Механоактивационный твердофазный синтез позволяет получать полиимидные наноструктурированные пресс-порошки, обеспечивающих улучшение физико-механических, температурных свойств блочных изделий, на 85 масс. доля, % состоящих из отходов ПМДА-ДАДФЭ пленок с высокой степенью имидизации;
- Метод повышения антифрикционных свойств полимерматричных композитов за счет использования гибридных наноструктурных добавок.

Научная новизна:

- Установлен положительный эффект улучшения физико-механических свойств высоконаполненных металл-полимерных композитов от изменения характера взаимодействия фаз в результате механоактивационной обработки компонентов и введения наноразмерных добавок (УНТ);
- Показана возможность увеличения теплопроводности (до 23 Вт/мК) высоконаполненных металл-полимерных композитов за счет изменения гранулометрического состава и состояния поверхности порошкового наполнителя (алюминия) при обработке в высокоэнергетических механоактиваторах;

- Установлено повышение износостойкости композитов на основе фторопласта при введении гибридного наноструктурного наполнителя, сформированного в процессе механохимического синтеза;
- Показана возможность активации инертных отходов ПМДА-ДАДФЭ плёнок путём формирования в высокоэнергетических механоактиваторах полиимидных наноструктурированных порошков «ядро-оболочка», в которых оболочка обеспечивает эффективное прохождение диффузионных процессов при спекании порошинок и определяет механическое поведение материала, а ядро обеспечивает максимальные температурные показатели материала;
- Сформированные из полиимидных наноструктурированных пресс-порошков блочные образцы показали двукратное увеличение прочности и шестикратное увеличение предельной деформации при изгибе.

Практическое значение полученных результатов:

- Предложен способ получения высоконаполненных теплопроводящих металл-полимерных композитов с теплопроводностью до 23 Вт/мК и прочностью на сжатие до 195 МПа. Это открывает перспективы использования материала в качестве конструкционных охлаждающих элементов в светодиодных приборах, электронных схемах и других высокотехнологичных устройствах, которым необходим эффективный теплоотвод. Особенность предложенного подхода заключается в том, что для достижения высоких теплопроводности и механических свойств не требуется дополнительной химической модификации наполнителя (например, силанирование поверхности), не требуются растворители для получения однородной смеси компонентов, процесс получения изделия включает несколько основных стадий, не требуется создания специальной защитной атмосферы, ведущих к усложнению и удорожанию технологии производства. Кроме того, в качестве базовых компонентов используется дешёвое сырьё (алюминиевые порошки, эпоксидная смола). Отсюда невысокая себестоимость изделий в сочетании с высочайшими теплопроводящими показателями материала;
- Предложен способ получения теплостойких блочных полиимидных изделий из пленочных отходов ПМДА-ДАДФЭ, что с практической точки зрения открывает возможность за счёт снижения себестоимости производства расширить сферы применения этих уникальных материалов и даже заменить в некоторых случаях изделия из оригинального ПИ. Например, возможно изготовление крупных деталей, таких как транспортные пластины для стекольной промышленности, стоимость которых при использовании оригинального полиимида очень высока. Также возможно изготовление небольших деталей на замену оригинального ПИ и менее теплостойких полимеров, выпускаемых большими партиями, где за счёт меньшей

себестоимости возможно достижение хороших экономических преимуществ (например, вихревые кольца для плазменных резаков или подвижные детали ткацких станков). Интересным вариантом практического применения разрабатываемого материала может быть изготовление различных пресс-форм, предназначенных для производства изделий из термопластов или резины с высокими требованиями по чистоте (например, медицинского назначения, для полупроводниковой промышленности и т.д.), как альтернатива металлическим формам, требующих использования специальных граничных смазок и тщательного обслуживания;

- Предложенный твердофазный метод механохимического синтеза наноструктурированных полиимидных порошков позволяет избежать проблем удаления больших количеств растворителя и имидизационной воды, возникающих в процессе химического синтеза частично-имидизированных полиимидных порошков. Кроме того, сформированная методом механохимического синтеза порошковая структура ПИ с высокой степенью имидизации позволяет свести к минимуму термодеструкционные процессы и пористость изделий, вызванные выделением воды в процессе прохождения процессов имидизации при спекании под давлением частично имидизированных полиимидных порошков, а также дополнительно улучшить механические свойства за счёт пластинчатой морфологии порошинок (больше удельная поверхность и площадь контакта между частицами);
- Разработанные подшипниковые полимерматричные композиции, содержащие гибридные наноструктурные наполнители, могут найти применение в элементах скольжения и уплотнения в различных механизмах (автомобильные трансмиссии, электромоторы, текстильное оборудование, клапаны и т.д.) как альтернатива металлическим подшипниковым сплавам и замены менее износостойких промышленных подшипниковых композиций.

1 АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 Теплопроводящие композиты на полимерной основе

1.1.1 Основные понятия теплопроводности

Под теплопроводностью твердого тела понимают процесс распространения тепла от более нагретых частей тела к менее нагретым, приводящий к выравниванию температур. Основным закон теплопроводности – закон Фурье:

$$\vec{q} = -\lambda \cdot \nabla T \quad (1)$$

где q – вектор плотности теплового потока (численно равный энергии, проходящей через поперечное сечение образца за единицу времени); λ – коэффициент теплопроводности, Вт/(м•К).

Уравнение (1) свидетельствует о том, что поток тепла пропорционален градиенту температуры ∇T (знак «минус» указывает на то, что поток тепла направлен противоположно градиенту температуры, т.е. тепло распространяется от горячей области к холодной).

В случае нестационарных состояний перенос тепла описывается дифференциальным законом Фурье:

$$\frac{\partial T}{\partial \tau} = a \cdot \nabla^2 \cdot T + \frac{q}{c_p \cdot \rho} \quad (2)$$

где C_p – удельная теплоемкость; ρ – плотность; q – потока тепла, τ – время.

Коэффициент $a = \lambda/C_p$ характеризует скорость распространения тепла в веществе и называется коэффициентом температуропроводности.

Теплопроводность представляет собой процесс переноса энергии. Как и другие процессы переноса в твердом теле, теплопроводность имеет релаксационный характер. Основными механизмами переноса тепловой энергии в твердых телах являются электронный и фононный. Электронный механизм переноса тепла (электронная теплопроводность λ_e), который обусловлен свободными электронами, играет доминирующую роль в металлах. Фононный механизм, т.е. передача теплоты колебаниями кристаллической решетки (фононная или решеточная теплопроводность λ_p), характерен для диэлектриков.

В простых металлах тепловая энергия переносится как фононами, так и электронами. Необходимо отметить, что фононный механизм переноса тепловой энергии играет незначительную роль. Например, в чистых металлах фононный вклад в общую теплопроводность составляет 1 – 2%. Рассмотрение электронной теплопроводности в приближении свободных электронов приводит к следующим результатам.

- При низких температурах ($T \ll \theta_D$) теплопроводность обусловлена рассеянием электронов на дефектах и оказывается пропорциональной температуре, $\lambda_e \sim T$.

- При $T < \theta_D$ доминирующим механизмом рассеяния является электрон-фононное и электронная теплопроводность $\lambda_e \sim T^{-2}$.

- При температуре Дебая θ_D рассеяние электронов на фононах достигает максимума. Таким образом, при $T > \theta_D$ электронная теплопроводность не зависит от температуры, $\lambda_e \sim const$.

В неупорядоченных сплавах вклады электронной и фононной подсистем в теплопроводность иногда оказываются сопоставимыми. Характер зависимости $\lambda(T)$ также оказывается отличным от простых металлов. Последнее обстоятельство часто используется при подборе материалов для низкотемпературных приборов и устройств.

1.1.2 Теоретические модели теплопроводности

Теплопроводность полимеров определяется решеточными колебаниями сетки полимера. Для описания теплопроводности полимеров в твердом агрегатном состоянии (кристаллическом или стеклообразном) используют основные положения фононной теории, разработанной для твердых тел. Полимеры, как правило, относятся к классу материалов [1] с низкой теплопроводностью (0,1-0,45 Вт/мК). Введение наполнителей в полимерную матрицу может значительно изменять процессы теплопереноса. Для их описания необходимо знать зависимость эффективной теплопроводности наполненного полимера от ориентации, геометрии, физико-химических особенностей взаимодействия, теплофизических параметров, концентрации и распределения входящих в композицию компонентов. Принципиально структура композита может быть классифицирована с помощью следующих моделей:

- структура с вкраплениями, состоящая из связующего материала и замкнутых не контактирующих включений, которые могут быть распределены хаотически или упорядоченно;

- структура с взаимопроникающими компонентами с непрерывностью протяженности вещества любого компонента во всех направлениях.

Наиболее распространенным методом теоретического исследования теплопроводности гетерогенных систем является метод обобщенной проводимости, основанный на аналогии между дифференциальными уравнениями стационарного теплового потока, электрического тока, диффузии, диэлектрической проницаемости, магнитной восприимчивости и др.

Теория обобщенной проводимости дает хорошие результаты, если учитываются реальная структура материала, пористость системы, размеры частиц и пор, способы контактирования частиц, влияние кондуктивной и радиационной составляющих на эффективную теплопроводность системы.

Для предсказания тепловых свойств композитов был развит ряд эмпирических моделей, в которых рассматриваются двухфазные системы [2], [3]. К классическим решениям теории обобщенной проводимости относится уравнение Максвелла, рассчитавшего поле системы, состоящей из изотропной среды, к которую вкраплены посторонние частицы сферической формы. Расстояние между частицами предполагалось достаточно большим для того, чтобы можно было пренебречь их взаимодействием. Полученная расчетная формула имеет вид:

$$\lambda = \frac{2 \cdot \lambda_2 + \lambda_1 + 2 \cdot \alpha \cdot (\lambda_1 - \lambda_2)}{2 \cdot \lambda_2 + \lambda_1 - \alpha \cdot (\lambda_1 - \lambda_2)} \quad (3)$$

где λ_1 и λ_2 – коэффициент теплопроводности непрерывной фазы и диспергированной фазы, соответственно; λ – эффективная теплопроводность гетерогенной системы; α – объемная концентрация диспергированной фазы.

Большое влияние на значение λ оказывает форма вкрапленных частиц. Согласно теории Максвелла-Бургера-Эйкена:

$$\lambda = \lambda_1 \cdot \left[\frac{1 - \left(2 - \frac{\lambda_2}{\lambda_1}\right) \cdot L \cdot \alpha_2}{1 + (L - 1) \cdot \alpha} \right] \quad (4)$$

где α_1 и α_2 – объемные концентрации компонентов; L – коэффициент учитывающий форму частиц.

Для частиц сферической формы:

$$L = \frac{3 \cdot \lambda_1}{2 \cdot \lambda_1 + \lambda_2} \quad (5)$$

Для частиц цилиндрической формы:

$$L = \frac{\lambda_2 + 5 \cdot \lambda_1}{3 \cdot (\lambda_1 + \lambda_2)} \quad (6)$$

Для частиц в форме тонких пластин:

$$L = \frac{\lambda_1 + 2 \cdot \lambda_2}{3 \cdot \lambda_1} \quad (7)$$

Представленные модели основываются на «парциальных» вкладах связующего и хаотически внедренных в него частиц наполнителя. Однако эксперимент показывает, что существенную роль в процессе теплопереноса в композитах играют не только свойства и относительное содержание компонентов, но и также:

- агрегация частиц наполнителя, приводящая при достижении концентраций определенного порогового значения к установлению проводящих «мостиков» между частицами и возникновению эффекта прыжковой проводимости;
- модификация физических свойств полимера на границе раздела, вследствие взаимодействия связующего с поверхностью частиц наполнителя;
- разрыхление связующего, определяющее наличие в композиции третьего компонента – пор.

Сравнительно недавно в работах [4], [5] была разработана эмпирическая модель для описания тепловых свойств полимерных композитов с произвольным содержанием наполнителя. В рамках этой модели теплопроводность полимерного композита λ описывается как

$$\log \lambda = v_2 \cdot C_2 \cdot \log \lambda_2 + (1 - v_2) \cdot \log(C_1 \cdot \lambda_1) \quad (8)$$

где C_1 – коэффициент, учитывающий влияние наполнителя на кристалличность полимерной матрицы, C_2 – коэффициент, зависящий от вероятности формирования проводящей цепочки частиц наполнителя.

Недостатком этой модели является то, что коэффициенты C_1 и C_2 очень трудно определить на практике, что является наиболее существенным недостатком этой модели.

Необходимо отметить, что практически все модели, предложенные для описания тепловых и транспортных свойств полимерных композитов, основаны на тех или иных

упрощениях и предположениях. Например, в работах [6], [7], [8] оценка теплопроводности полимерных композитов проводилась в предположении, что распределение частиц наполнителя в полимерной матрице является однородным. Кроме этого, предполагалось, что частицы наполнителя имеют правильную геометрическую форму и расположены в матрице в периодическом порядке. Очевидно, что такой подход дает в большинстве случаев плохое согласие с экспериментальными данными. В работах [9], [10] представлена модель, в которой тепловые свойства полимеров моделируются методом конечных элементов. Предполагается, что частицы наполнителя расположены в матрице хаотично, но имеют сферическую, либо цилиндрическую форму.

Поскольку описанные выше эмпирические модели не позволяют, как правило, адекватно оценить теплопроводность полимерных композитов, в ряде работ [11], [12] предпринимались попытки развить модель, основанную на теории перколяции. Наиболее распространенными задачами теории перколяции являются решеточные задачи: задача узлов и задача связей. Понятия узлов и связей легко объяснить, рассматривая бесконечную квадратную сетку. Точки пересечения линий называются узлами, а сами линии - связями. При рассмотрении протекания на связях, т.е. в задаче связей, ищут при какой доле удалённых связей сетка распадается. В задаче узлов блокируют узлы (удаляют узел, перерезают все входящие в узел связи) и ищут, при какой доле заблокированных узлов сетка распадется. Одним из основных понятий теории перколяции является кластер, представляющий собой цепочку связанных объектов или связей. Кластер, соединяющий две противоположные стороны системы, называется перколяционным, или бесконечным кластером. Изучение свойств соединяющего кластера - еще одна из задач теории перколяции. Очевидно, что ниже порога перколяции могут существовать только кластеры конечного размера. Формирование бесконечного кластера происходит при определенном значении заблокированных узлов (если рассматривать перколяцию на узлах), который называется перколяционным порогом или порогом протекания.

В соответствии с классической теорией перколяции [13] зависимость теплопроводности композита λ от объемной доли наполнителя v_2 может быть представлена как

$$\lambda = \lambda_2 \cdot (v_2 - v_c)^n \quad (9)$$

где λ_2 – теплопроводность наполнителя, v_c – порог перколяции, n – перколяционная экспонента, определяемая размерностью системы.

На основании (9) можно вывести выражение для описания проводимости наполненных полимеров, которое имеет следующий вид:

$$\log \lambda = \log \lambda_p + (\log \lambda_F - \log \lambda_p) \cdot (\Phi/F)^N \quad (10)$$

где λ_p – теплопроводность полимера, λ_F – теплопроводность композита в случае, когда содержание наполнителя достигает критического значения, F – критическое значение содержания наполнителя в полимере, N – показатель степени, который зависит от типа, морфологии и геометрических размеров наполнителя.

В случае, если перколяционный порог описывается выражением

$$\left(\frac{1-v}{1-v_c} \right)^n \quad (11)$$

Теплопроводность наполненного полимера можно вычислить из следующего выражения

$$\frac{\log \lambda - \log \lambda_2}{\log \lambda_c - \log \lambda_2} = \left(\frac{1-v}{1-v_c} \right)^n \quad (12)$$

Уравнение (12) может быть приведено к следующему виду

$$\lambda = \lambda_2 \cdot \left(\frac{\lambda_c}{\lambda_2} \right)^{\left[\frac{1-v}{1-v_c} \right]^n} \quad (13)$$

где λ_c – теплопроводность композита при $v = v_c$, а перколяционная экспонента n зависит от размера, геометрической формы и распределения наполнителя в полимерной матрице.

Таким образом, теплопроводность наполненного полимерного композита можно вычислить из (13), зная значение перколяционной экспоненты n и критический объем наполнителя v_c , при котором система находится на пороге перколяции и имеет при этом среднюю теплопроводность λ_c .

1.1.3 Использование наноразмерных наполнителей в теплопроводящих композитах

Нанотехнологии в целом можно определить, как создание, обработка, характеристика и использование материалов и устройств, размером в диапазоне 0,1-100 нм, с принципиально новыми или существенно усовершенствованными физическими, химическими и биологическими свойствами, из-за их наноразмерности [14].

Нанокompозиты, т.е. композиты, содержащие дисперсные частицы в нанометровом диапазоне, являются значительной частью нанотехнологий и одной из самых быстро развивающихся областей материаловедения и техники. Нанокompозиты на основе полимеров могут быть получены с использованием наноразмерных наполнителей, которые можно разделить на три категории: наночастицы, нанотрубки и нанослои. В частности, проводятся интенсивные исследования по использованию наноразмерных наполнителей для повышения теплопроводности полимеров. Имеются литературные данные по повышению теплопроводности полимеров введением углеродных нановолокон [15], [16] и нанотрубок. Последние, обладая одновременно уникальным соотношением сторон и высокой теплопроводностью, могут формировать перколяционные сетки при очень низких степенях наполнения. Недавние измерения теплопроводности одной многослойной углеродной нанотрубки (МУНТ) подтвердили значения в 3000 Вт/м•К [17] и выше 2000 Вт/м•К для однослойной углеродной нанотрубки (ОУНТ) [18]. Тем не менее, прямое количественное измерение теплопроводности отдельных нанотрубок остается сложной задачей из-за технологических трудностей, связанных с наноизмерениями [19]. По этой причине значение коэффициентов теплопроводности УНТ в литературных источниках, как правило, приводится на основе теоретического моделирования и косвенных экспериментов [20], [21], с чем и связан значительный разброс значений: от 2000 до 6000 Вт/м•К.

Как и в других неметаллических материалах, теплопроводность в УНТ осуществляется по фононному механизму. Теплопроводность УНТ зависит от хиральности, диаметра и длины нанотрубок, количества структурных дефектов и морфологии, а также наличия примесей [22], [23]. Равномерное распределение УНТ в объеме матрицы является одной из ключевых задач. В литературе описаны различные подходы к созданию полимерных композитов с углеродными нанотрубками. Для получения дисперсий УНТ в полимерах представлены такие методы как обработка ультразвуком, модификация поверхности УНТ для получения дисперсий УНТ в полимерах. Однако дисперсия УНТ в полимерной матрице до изолированных частиц, практически без контакта друг с другом, приводит к очень низкой эффективности повышения теплопроводности.

Смешивание в растворе является одним из наиболее часто используемых методов по получению полимеров, наполненных УНТ. Данный метод включает в себя три основные стадии: диспергирование УНТ в подходящем растворителе, смешивание с раствором полимера и получение композита путем осаждения или литья пленок [24]. Для создания суспензий из необработанных УНТ часто требуется использование ультразвука высокой мощности. Термообработка [25], обработка кислотами [26] и функционализация УНТ [27], [28] часто используется для стабилизации дисперсий УНТ. Были приготовлены композиты с УНТ на основе различных полимеров, в том числе полиакрилонитрил/ОУНТ [29], полиметилметакрилат/ОУНТ [30], хитозан/МУНТ [31]. Однако метод смешивания в растворе ограничен полимерами, которые свободно растворяются в растворителях, подходящих для создания стабильной суспензии УНТ. Удобным, экономически выгодным способом создания композитов полимер/УНТ является метод смешивания в расплаве. Данный метод использует высокую температуру и высокоэнергетические силы для распределения УНТ в термопластичных полимерных матрицах, с помощью обычного оборудования для промышленной переработки полимеров. Смешивание в расплаве подходит для всех основных типов полимеров, в том числе полиолефины, полиамиды, полиэфиры и другие, однако по сравнению с методом смешивания в растворе, менее эффективен для равномерного распределения УНТ в полимерной матрице.

1.1.4 Высоконаполненные полимерматричные композиты

Высоконаполненные (степень наполнения более 50 об. доля, %) полимерные композиты являются функциональными материалами, которые, в зависимости от типа используемых наполнителей, могут сочетать в себе высокие тепло- и электропроводность, магнитные свойства, жёсткость, малую усадку, размерную стабильность. В то же время, они могут превосходить металлические материалы с точки зрения передовых технологий производства, простоты обработки и отделки, малого веса, устойчивости к коррозии и т.д. Эти качества могут позволить использовать высоконаполненные композиты в практических приложениях (рисунок 1), где традиционно применяется металлические сплавы (светодиодные приборы, отражатели, печатные платы, теплообменники, радиаторы, электронные корпуса, подшипники и т.д.). Примеры фирм-производителей теплопроводящих материалов на полимерной основе, таких как Cool Polymers (США), Lati Industria Termoplastici (Италия), СПЕЦПЛАСТ-М (Россия) и RTP (США), а также заявленные коэффициенты теплопроводности приводятся в таблице 1.

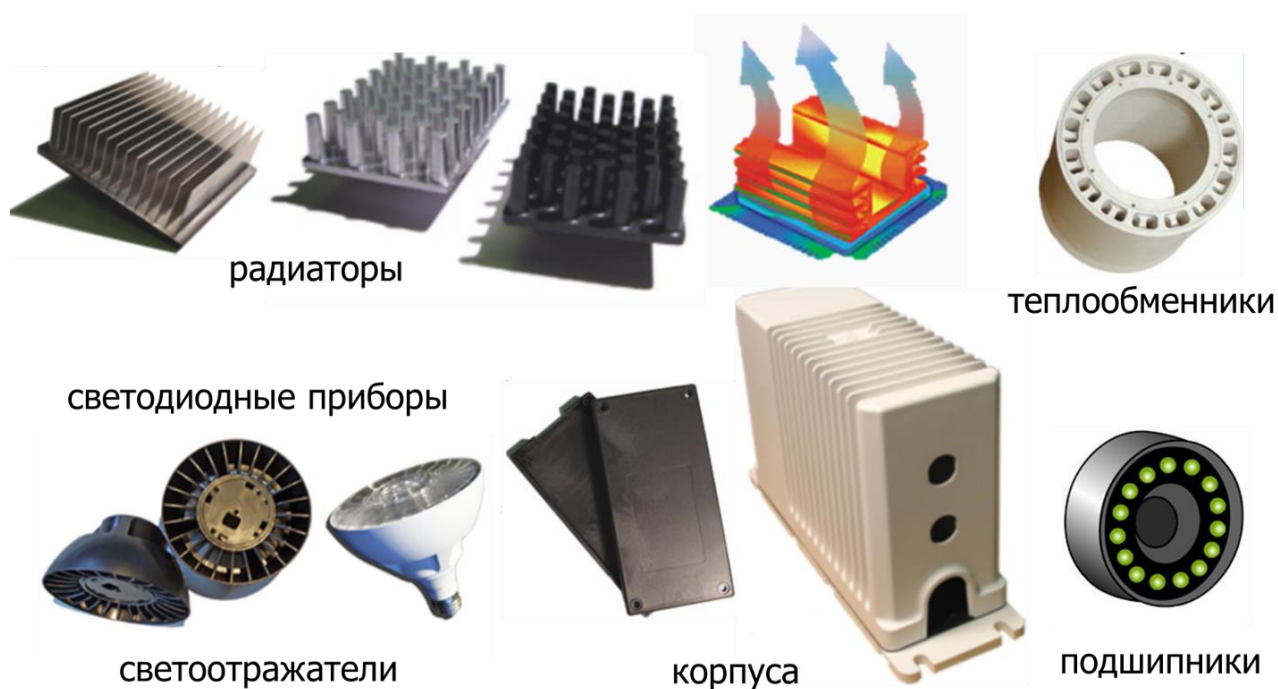


Рисунок 1 – Примеры практического использования теплопроводящих высоконаполненных полимерных композитов [32]

Таблица 1 – Коммерческие марки теплопроводящих композитов на полимерной основе

Торговая марка	Производитель	Теплопроводность, Вт/м•К
COOLPOLY	Cool Polymers, США	1-40
LATICONTER	Lati Industria Termoplastici, Италия	1-15
FORTON	Ticona, Германия	1-3
RTP (99x)	RTP, Imagineering Plastics, США	1-18
ТЕПЛОСТОК	«СПЕЦПЛАСТ-М», Россия	1-13

Схематическое изображение зависимости теплопроводности полимерных композитов от содержания наполнителя приводится на рисунке 2. Ненаполненные полимеры в их естественном состоянии являются теплоизоляторами, теплопроводность которых составляет 0,1-0,4 Вт/м•К. Низко / средне наполненные полимеры имеют теплопроводность 0,3-2 Вт/м•К, что является низким значением для эффективного рассеивания тепла, необходимого для многих технических применений. Высоконаполненные (> 50 об. доля, %) полимерматричные композиты могут обладать теплопроводностью до 32 Вт/м•К, и, следовательно, могут быть эффективными, с практической точки зрения, теплопроводящими материалами.

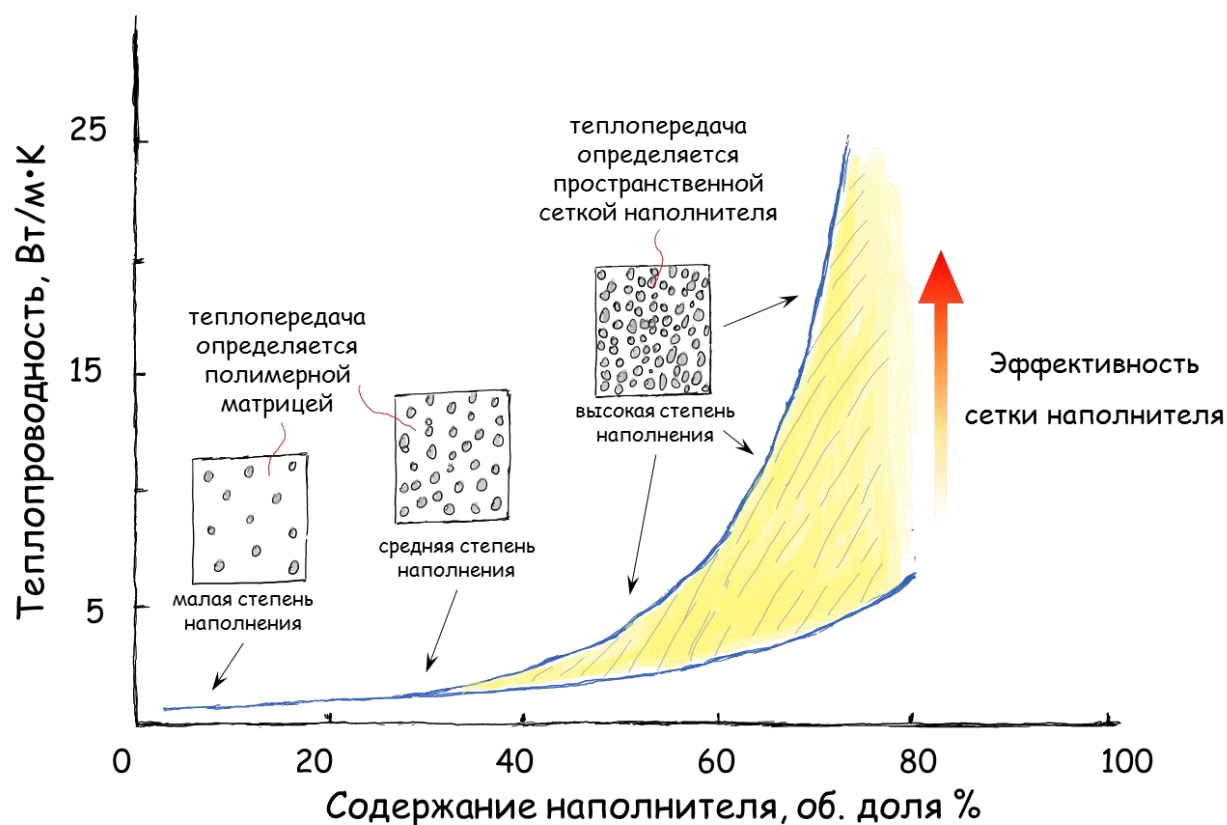


Рисунок 2 – Схематичная зависимость теплопроводности полимерматричных композитов от содержания наполнителя

Основное отличие между низко-, средне- и высоконаполненными системами заключается в механизме переноса тепла. В низко- и средненаполненных системах наполнители микронного размера не создают непрерывных путей для теплового потока, так что передача тепла в таких композитах определяется, главным образом, полимерной матрицей. В высоконаполненных системах частицы связаны друг с другом, создавая непрерывную сетку, через структуру которой осуществляется передача тепла. Основная идея эффективного управления теплофизическими характеристиками материала при высоких степенях наполнения заключается в максимизации проводящих теплопроводящих путей наряду с минимизацией граничного теплосопrotivления «наполнитель-наполнитель» и «наполнитель-матрица» [33]. Примеры теплопроводности полимерматричных композитов, содержащих более 50 об. доля % наполнителя, взятые из различных работ, приведены в таблице 2. Анализ экспериментальных данных по теплопроводностям высоконаполненных композитам показывает большой разброс значений: от 1.6 до 32,5 Вт/м·К.

Таблица 2 - Теплопроводность высоконаполненных композитов на полимерной основе

Полимерная матрица	Наполнитель	Содержание об.доля, %	Теплопроводность Вт/м•К	Источник литературы
Полибензоксазин	BN, 225 мкм, бимодальное распределение	78,5	32,5	[34]
Полиимид	бронза, 14-150 мкм	70	23(4) ^а	[35]
Эпоксидная смола	h-BN (5 мкм)+AlN(1 мкм) пластинчатая форма, конгломераты	64,5	12,3	[36]
Полиамид-6	Cu, пластинчатая форма, 45 мкм	60	11,5	[37]
Эпоксидная смола	BN, сферическая форма, 5–11 мкм	57	10,3(5,5) ^б	[33]
Эпоксидная смола	AlN, сферическая форма, 12 мкм бимодальное распределение	74	8,2	[38]
Эпоксидная смола	Al ₂ O ₃ , сферическая форма 9 мкм мультимодальное распределение	80	4,5	[39]
Эпоксидная смола	алмазный порошок, мультимодальное распределение 1-100 мкм	68	4,1	[40]
Полиэфирэфиркетон	SiC, 20 мкм	50	2,4	[41]
АБС-пластик	Cu, порошок, 45 мкм	40	2,4	[42]
Эпоксидная смола	Al, сферическая форма, 2 мкм	50	1,6	[43]
Поливинилденфторид	Al хлопьевидная форма частиц, 10 мкм	60	1,7	[44]
Примечания: а: 23 – взрывное прессование, 4 – статическое прессование, б: 10,3 – добавка силана, 2,4%, 5,5 – без добавки силана				

В работе [34] было достигнуто значение теплопроводности 32,5 Вт/м•К для композита на основе полибензоксазина, содержащего 78,5 об. доля, % (или 88 масс. доля, %) нитрида бора. Данное экстремально высокое значение для материала на полимерной основе объясняется, главным образом, формированием теплопроводящей сетки наполнителя с низким граничным теплосоппротивлением. Полибензоксазин имеет очень низкую вязкость расплава, что требуется для эффективного смачивания поверхности наполнителя и равномерного распределения связующего по объёму наполнителя. Последнее позволяет сформировать тонкий граничный слой в композите, что необходимо для достижения минимального граничного теплосоппротивления. Полибензоксазин характеризуется высокой

адгезией к поверхности частиц наполнителя, что важно в обеспечении высокой теплопроводности и механических свойств блочных изделий. Наполнитель BN представляет собой крупные агрегаты из плоских кристаллов со средним размером 225 мкм и бимодальным распределением частиц по размеру, что позволяет добиться более высокой плотности укладки частиц наполнителя в композите. Последнее важно для максимизации числа контактов в сформированной наполнителем теплопроводящей сетки. Кроме того, использование крупных частиц BN наполнителя способствует снижению граничного теплосопротивления BN-BN, поскольку с увеличением размера частиц общая протяжённость границ уменьшается.

В работе [35] проводились сравнительные исследования влияния взрывного и статического прессования на теплопроводность высоконаполненных композитов бронза-полиимид. Было установлено, что применение метода взрывного прессования позволяет резко повысить теплопроводность композита на основе полиимида, содержащего 70 об. доля, % бронзы, с 4 до 23 Вт/м•К. Взрывное прессование является перспективным способом получения высоконаполненных бронзополиимидных композитов, обеспечивающим одновременное прессование, формование и консолидацию порошков. При взрывном прессовании происходит два параллельных процесса – сварка металлических частиц наполнителя с образованием каркаса, и термодинамическая активация полимера и наполнителя с реализацией между ними повышенного адгезионного взаимодействия. Объёмные заготовки получали статическим прессованием в пресс-формах давлением 0,3 ГПа и взрывным прессованием в цилиндрических ампулах давлением в ударном фронте 0,4–0,6 ГПа. Спекание заготовок при температуре 390 °С после статического прессования проводили как в свободном, так и в замкнутом объеме, после взрывного прессования спекали только в условиях замкнутого объема. В отличие от малонаполненных полимеров, где теплопроводность определяется непрерывной полимерной матрицей и теплопередача преимущественно осуществляется за счет переброса длинноволновых фононов между атомами главной цепи макромолекулы или обмена энергией между атомами, не входящими в главную цепь, при высоком наполнении (более 50 об.доля, %) теплопроводность преимущественно осуществляется за счет движения электронов меди. Поэтому чем выше коэффициент теплопроводности, тем меньше теплосопротивление на границе контакта металлических частиц, а, следовательно, выше их взаимодействие. Таким образом, результаты измерения теплопроводности свидетельствуют о том, что при взрывном прессовании бронзополиимидных композитов обеспечивается существенно более интенсивное взаимодействие между компонентами, в результате образования теплопроводящей металлической фазы (каркаса). Тогда как после статического прессования между частицами

бронзы нет хорошего контакта, между ними сохраняется повышенное теплосопrotивление, и поэтому теплопроводность композита оказывается значительно ниже.

В работе [36] проводили исследование теплопроводности 25 типов высоконаполненных композитов системы BN-эпоксидная смола, полученных методом горячего прессования. С целью улучшения теплопроводности предварительно проводилось силанирование поверхности частиц BN. Значения теплопроводностей 2,91, 3,95 и 10,1 Вт/м•К были получены для композитов, содержащих одиночную добавку гексагонального h-BN, кубического c-BN и конгломерата гексагонального BN, соответственно. Данные показатели были дополнительно улучшены до 5,26, 5,94 и 12,3 Вт/м•К, соответственно, при введении более мелких порошков AlN, что позволило увеличить плотность укладки частиц наполнителя в композите. Также сообщается о сильном влиянии на теплопроводность ориентации плоских частиц BN в композите.

В работе [37] изучали теплопроводность композитов на основе полиамида, наполненных частицами меди различной формы и морфологии. Образцы получали путём жидкофазного смешения в экструдере при 270 °С и литья под давлением при 270 °С. Были получены значения теплопроводности 3,66, 8,71 и 11,57 Вт/м•К для композитов, содержащих 60 об. доля, % частицы Cu сферической формы, 30 об. доля, % волокнистых частиц Cu и 60 об. доля, % пластинчатых частиц Cu. Соответственно, было показано влияние формы и размера наполнителя, где волокнистые частицы оказались наиболее эффективными, поскольку способны сформировать непрерывную теплопроводящую сетку при меньших степенях наполнения.

Предварительная химическая обработка поверхности наполнителя может эффективно повышать теплопроводящие характеристики полимерматричных композитов. Например, в работе [33] сообщалось о повышении теплопроводности высоконаполненного композита BN-эпоксидная смола с 5,5 до 10,3 Вт/м•К за счет силанирования (2,4 масс. доля, %) частиц BN. Основной причиной улучшения теплопроводности композита после силанирования называют снижение граничного теплосопrotивления BN-смола. Вместе тем сообщается, что при повышенном содержании силана (более 2,4 масс. доля, %) теплопроводность композита начинает снижаться по причине увеличения толщины граничного слоя и, как результат, теплосопrotивления BN-смола.

В работе [38] была получена теплопроводность 8,2 Вт/м•К для композитов на эпоксидной основе, содержащих 74 об. доля, % частиц AlN сферической формы с бимодальным распределением по размеру. Одним из факторов для достижения результата является нахождение оптимального гранулометрического состава порошкового наполнителя с целью обеспечения высокой плотности укладки частиц в композите. В работе [39] получена

теплопроводность 4,5 Вт/мК для композитов на эпоксидной основе, содержащих 80 об.доля,% частиц Al_2O_3 сферической формы с мультимодальным распределением по размеру. Авторы работы высказали предположение, что наполнитель формирует кластеры из плотно контактирующих частиц в полимерной матрице, когда объёмное содержание наполнителя превышает порог перколяции, составляющий около 15 об. доля, %. Теплопередача в материале осуществляется через границы плотно контактирующих друг с другом частиц наполнителя, пребывающих в кластере. Согласно приведённой модели, вероятность частицы находиться в кластере пропорциональна объёмной доли наполнителя. В работе [40] была получена теплопроводность 4,1 Вт/мК для композитов на эпоксидной основе, содержащих 80 об. доля,% частиц алмазного порошка с мультимодальным распределением по размеру (1-100 мкм).

В работе [43] была получена теплопроводность 1,6 Вт/м•К для композитов на эпоксидной основе, содержащих 48 об. доля, % частиц Al порошка. И хотя поверхность частиц Al предварительно подвергалась силанированию, результаты по теплопроводности композитов оказываются невысокими в сравнении с ранее рассмотренными результатами работ. Вероятной причиной могут являться особенности изготовления блочных образцов, где отсутствовала подача давления, как следует из описания методики. Следовательно, контакт между частицами наполнителя оказывается менее плотным, а сам образец мог содержать включения воздуха, в сравнении с изготовленными под давлением объёмными образцами. В работе [44] была получена теплопроводность 1,74 Вт/м•К для композитов на основе поливинилденфторида, содержащих 70 масс. доля, % частиц Al хлопьевидной формы размером 10 мкм. В данном примере невысокое значение теплопроводности, в сравнении с ранее рассмотренными результатами работ, может быть связано с материалом матрицы поливинилденфторида, который, в сравнении с эпоксидной смолой, имеет более высокую вязкость расплава и слабые адгезивные качества.

Итак, в технологии производства высоконаполненных композитов существует множество факторов, которые могут оказывать существенное влияние на тепловые свойства материала. Методика смешения наполнителя с полимерным связующим [45], а также методика получения блочных изделий влияет на степень неоднородности структуры композита (контакт между частицами наполнителя, пористость, градиенты плотности и т.д.). Плотность упаковки частиц наполнителя [46] определяет предельную степень наполнения в полимере [47], которую можно повысить за счет варьирования гранулометрического состава порошка [48]. Вязкость полимерной матрицы определяет степень однородности распределения наполнителя, смачивание поверхности частиц наполнителей, адгезионные граничные эффекты, а также механическое поведение высоконаполненного композита. Оптимальными требованиями для максимизации теплопроводности дисперсно-наполненных

полимеров является применение полимерных матриц с низкой вязкостью, мягких теплопроводящих наполнителей [49] с широким или мультимодальным распределением частиц по размерам, высокой скоростью смешивания для достижения равномерного распределения наполнителя в матрице [50] и высоких давлений в ходе формования изделий для получения плотных структур.

1.2 Высокотемпературные композиты на полимерной основе

В настоящее время интенсивно развивается направление по созданию высокотемпературных полимерных материалов, что объясняется ужесточением требований к существующим конструкциям, появлением новой высокотехнологичной продукции, а также растущей конкуренцией с металлическими сплавами и керамикой. Последнее обусловлено экономической эффективностью использования высокотемпературных полимерных материалов, зачастую позволяющих существенно повысить технические характеристики, продлить срок службы изделий и снизить эксплуатационные расходы.

1.2.1 Особенности температурного поведения модуля упругости полимерных материалов и методы оценки рабочих температур

В отличие от металлов и керамики, полимерные материалы имеют большую чувствительность физико-механических свойств к изменению температуры, что обусловлено их невысокими температурами плавления, размягчения, а также низкой теплопроводностью. На рисунке 3 схематично показано поведение модуля упругости от температуры для полимеров различного типа.

Температурный интервал, в котором наблюдается сильное падение модуля упругости материала, называется областью размягчения. Попадая в эту область, материал в значительной степени изменяет свои рабочие характеристики. У аморфных термопластичных полимеров область размягчения тесно связана с температурой стеклования ($T_{\text{стекл}}$), а степень падения модуля зависит от молекулярной массы полимера. В случае кристаллизуемых термопластичных полимеров поведение модуля более сложное. В области $T_{\text{стекл}}$ происходит первое заметное падение модуля, а степень уменьшения модуля зависит от степени кристалличности полимера. Пройдя область $T_{\text{стекл}}$, модуль продолжает плавно уменьшаться в температурном интервале вплоть до температуры плавления ($T_{\text{пл}}$), где степень снижения зависит от степени кристалличности и ширины температурного интервала плавления

кристаллических структур. И, наконец, в области $T_{\text{плавл}}$ происходит резкое падение модуля. Область размягчения для большинства кристаллизуемых полимеров лежит в интервале $T_{\text{стекл}} - T_{\text{пл}}$, а величина температуры размягчения сильно зависит от метода измерения. Для реактопластов с высокой степенью сшивки структуры характерно сохранение высокого модуля вплоть до начала температуры деградации. По этой причине композиционные материалы на основе реактопластов, таких как, например, сетчатые полиимиды, характеризуются одними из самых высоких рабочих температур (250-300 °С) среди полимерных материалов.

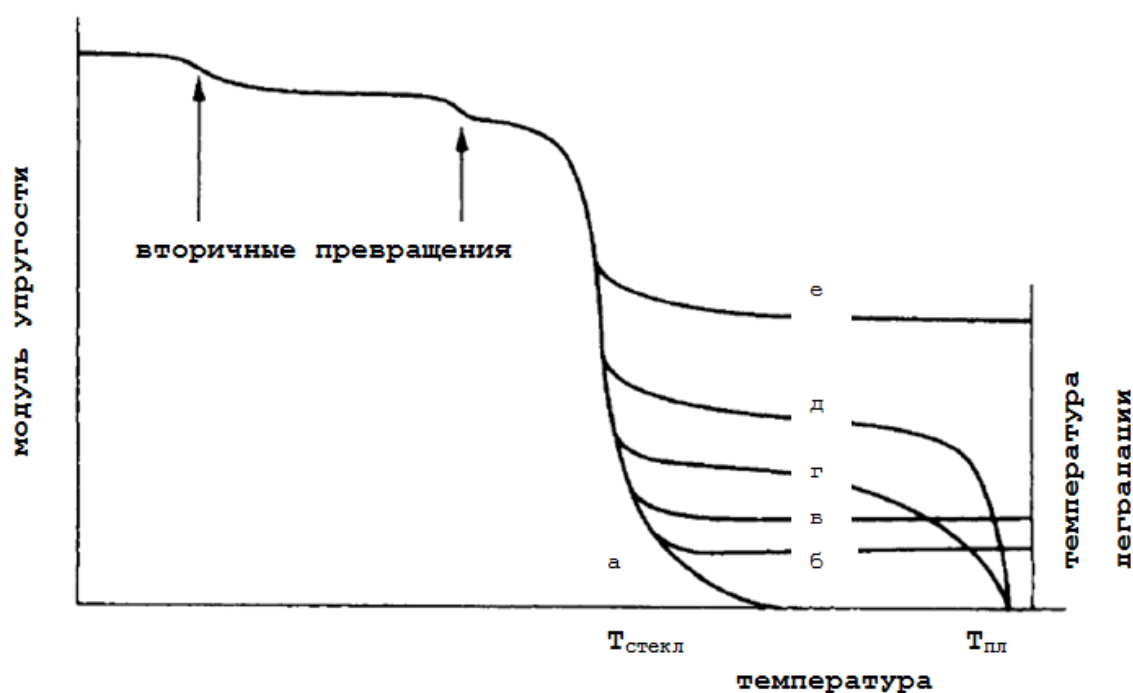


Рисунок 3 – Схематичная зависимость поведения упругого модуля полимеров различного типа от температуры: аморфный термопласт: со средней молекулярной массой (а), – с высокой (б), аморфный реактопласт с низкой степенью сшивки (в), – с высокой (е), кристаллизуемый полимер: с низкой степенью кристалличности (г), – с высокой (д)

Оценку максимальной рабочей температуры полимеров и композитов на их основе обычно проводят по двум критериям: термостойкость и характер размягчения (нагрузочная способность материала). Для определения температуры размягчения полимерных материалов широко используются два метода:

- в первом методе (измерение по Вика) образец нагревают с определённой скоростью и фиксируют температуру, при которой иглока определённых размеров войдёт в материал на

определённую глубину при заданной нагрузке. Обычно нагрузка составляет 10 Н, площадь поперечного сечения иглы 1 мм², глубина проникновения 1 мм, скорость нагрева 50 °С/ч;

- во втором методе (HDT или теплостойкость по Мартенсу) фиксируется температура, при которой образец (в виде бруска) деформируются при изгибе. Нагрузка (F), прикладываемая к образцу, будет изменяться с толщиной (a) и высотой (b) образцов, и определяется максимумом напряжения в центральной точке бруска (P), которое может быть 0,45 или 1,82 МПа.

$$F = \frac{0,66 \cdot P \cdot b \cdot a^2}{L} \quad (14)$$

где L – расстояние между внешними точками закрепления

Метод измерения по Вика обычно применяют для оценки потери формы изделия, тогда как метод HDT применяют для оценки потери нагрузочной способности материала. Значение температуры размягчения, полученное по методу HDT, является более информативной и важной эксплуатационной характеристикой для высокотемпературных композитов на полимерной основе.

1.2.2 Направления исследований в области разработок высокотемпературных полимерматричных композитов

В области химии и технологии высокотемпературных полимерматричных композитов на сегодняшний день существует множество направлений исследований, что связано с широким спектром их применения, включающих получение новых типов высокотемпературных плёнок, волокон, покрытий, пен, изделий. Кратко рассмотрим основные направления исследований в области химии и технологии получения объёмных изделий из полимерматричных композитов с высокими характеристиками по теплостойкости и термостабильности.

Первое направление связано с разработкой полимерных материалов, армированных непрерывными, либо дискретными волокнами [51]. Анализ научно-технической литературы показывает, что армирование полимеров волокнами может в значительной степени повысить их жёсткость, прочность, износостойкость, размерную стабильность, а также снизить ползучесть. Кроме того, волокна часто применяются при создании тепло- или

электропроводящих композитов. Армирование полимеров волокнами позволяет, в ряде случаев, эффективно повысить их теплостойкость (рисунок 4).

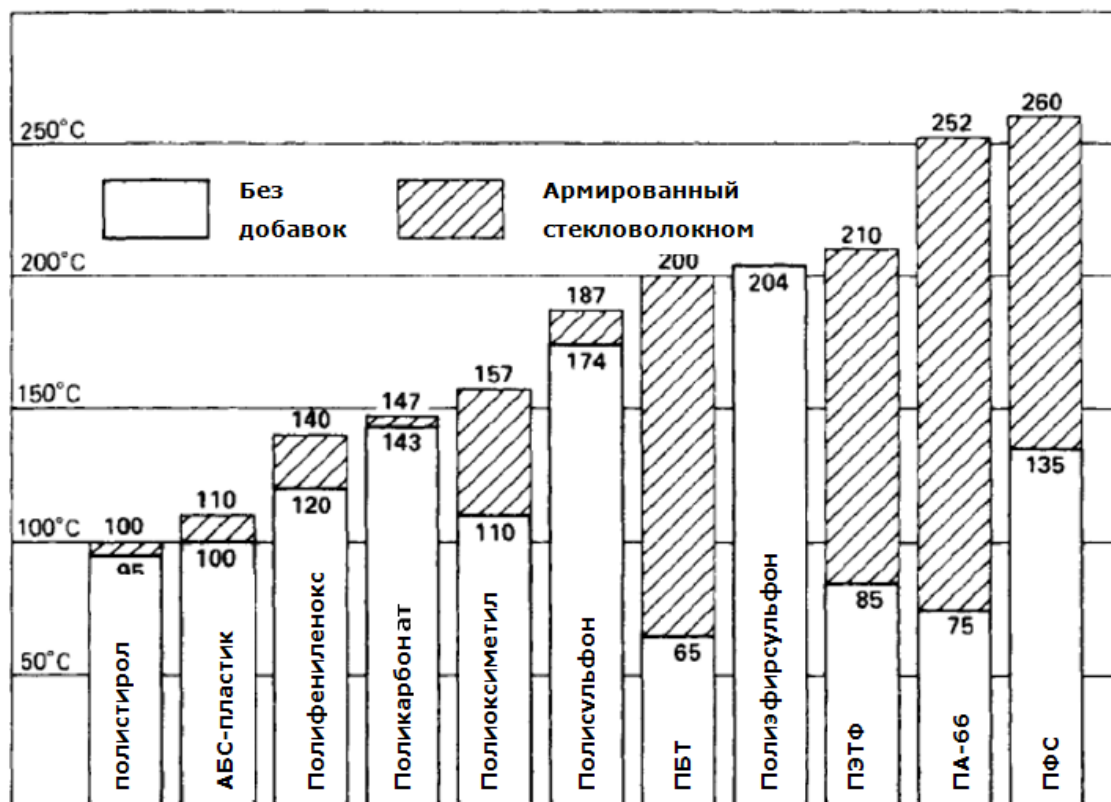


Рисунок 4 – Влияние армирования аморфных и кристаллизуемых термопластов стекловолокнами на температуру тепловой деформации при нагрузке 1,8 МПа

В особенности это относится к полимерам, изначально обладающих очень высокой термостойкостью, но низкой/средней теплостойкостью. В остальных случаях лимитирующим фактором при продолжительной работе материала будет оставаться низкая/средняя термостойкость полимеров, которая связана с их химической структурой, и слабо меняется при армировании волокнами. Яркими примерами является кристаллизуемые термопласты полифениленсульфид (ПФС) и полиэфирэфиркетон (ПЭЭК), температурные индексы долговременной/кратковременной работы составляют 220/260 °C и 240/310 °C соответственно, а теплостойкость 120 и 160 °C, соответственно. Последнее не позволяет использовать их возможности в полной мере при работе в нагруженных узлах конструкций. Армирование 30 % стекловолокном приводит к увеличению теплостойкости полифениленсульфида до 260 °C (торговые марки Albis Plastics Tedur 9404-1, Ensinger Tecatron XR-85, Techtron PSGF) и полиэфирэфиркетона до 315 °C (торговые марки Victrex 150CA306,

Ensinger Tecapeek GF30) соответственно. В итоге можно получить очень сбалансированный и эффективный по температурным характеристикам композит.

Однако несмотря на достигнутые успехи, в направлении по созданию армированных волокнами полимерматричных композитов остаётся еще множество проблем, связанных с получением данных материалов. Например, важны исследования граничных взаимодействий матрица–волокно [52], которые включают изучение смачиваемости волокон расплавами термопластов [53], процессов кристаллизации при охлаждении полимеров [54], оценку адгезионной прочности и способов её улучшения. Кроме того, важны исследования по поведению армированных композитов при ударных и циклических нагрузках [55], их трещиностойкости и усталостной прочности, а также диагностика внутренних напряжений материала, возникающих вследствие сильной анизотропии свойств материала.

Второе направление исследований связано с химическим синтезом новых полимерных материалов, сочетающих в себе высокие температурные характеристики (стеклования, плавление, деградация) и низкую текучесть расплава (реологические характеристики) [56], что позволяет получать изделия сложной формы такими высокопроизводительными методами как литьё под давлением, экструзия и т.д.. Например, известной технологией улучшения реологических характеристик полиимидов является химическая модификация структуры, включающая: (1) введение в цепь «шарнирных» атомов и групп (использованием соответствующих кислотных и аминных мономеров), повышающих гибкость макромолекул; (2) использование принципа разноразветвленности (сополиимиды, полиамидоимиды, полиэфироимиды и др.), что снижает температуру стеклования и повышает растворимость; (3) введение объёмных обрамляющих групп (кардовые полиимиды), что снижает межмолекулярные взаимодействия и повышает растворимость [57]. Данное направление исследований интенсивно развивается, о чём свидетельствует большое количество научных трудов и патентных исследований. Разработанные к настоящему времени материалы находят широкое практическое применение, для многих из них налажен промышленный выпуск. Например, композиты на основе полисульфона, полиэфиримида, полиэфирэфиркетона, полиамидимида уже долгое время выпускаются промышленностью. Вместе с тем, анализ реологических и температурных свойств данных материалов показывает, что при улучшении реологии расплава происходит, как правило, снижение показателей теплостойкости полимера. Таким образом, задача по совмещению в одном материале высоких теплостойкости и текучести расплава представляется весьма трудной [58]. Большим успехом в химии и технологии полимерных материалов является разработка полибензоимидазолов, теплостойкость которых составляет 420 °С, при этом их можно перерабатывать в изделия экструзией или литьём под давлением. Однако здесь могут возникать сложности

технологического характера, поскольку максимальная температура переработки стандартных литьевых машин для пластмасс не превышает 400 °С, что недостаточно для переработки полибензоимидазолов. Кроме того, стоимость данного материала составляет около 2000 \$/кг, а объём выпуска не превышает 100 т/год, что ограничивает сферы практического использования полибензоимидазолов.

Третье направление исследований связано с получением материалов на полимерной основе с максимальными показателями по теплостойкости и термостабильности. В частности, большой интерес для исследователей представляют материалы на основе ароматических сетчатых полиимидов [59], обладающих рекордными температурными показателями, и зарекомендовавшие себя на практике как высокоэффективные теплоизоляционные, электроизоляционные, уплотнительные и антифрикционные материалы. На сегодняшний день в области химии и технологии получения ароматических полиимидов проводятся различные исследования, которые включают:

- вопросы усовершенствования технологии химического синтеза полиимидов (например, переход от двухстадийного к одностадийному синтезу полиимидных пресс-порошков [60], что позволяет упростить технологию, уменьшить время синтеза, исключить трудноудаляемые высококипящие растворители из технологического цикла);

- вопросы усовершенствования технологии переработки полиимидных пресс-порошков в блочные изделия (например, спекание в инертной среде, что позволяет сильно замедлить кинетику процесса структурирования, препятствующего эффективному спеканию частиц);

- вопросы влияния структурных особенностей полиимидных пресс-порошков на кинетику процессов спекания частиц (степени имидизации, кристалличности, морфологии и среднего размера частиц) [61], [62], а также способы модификации [63];

- разработка альтернативных способов получения блочных изделий из ароматических полиимидов (например, использование в качестве исходного сырья отходов производства полиимидных плёнок [64], [65])

1.2.3 Взаимосвязь температурных свойств полимеров с их стоимостью

Мировой рынок высокотемпературных полимеров их составляет пока менее 1 % от общего объёма выпуска полимерной продукции (рисунок 5), что обусловлено дороговизной исходных мономеров и трудоёмкостью применяемых технологий.

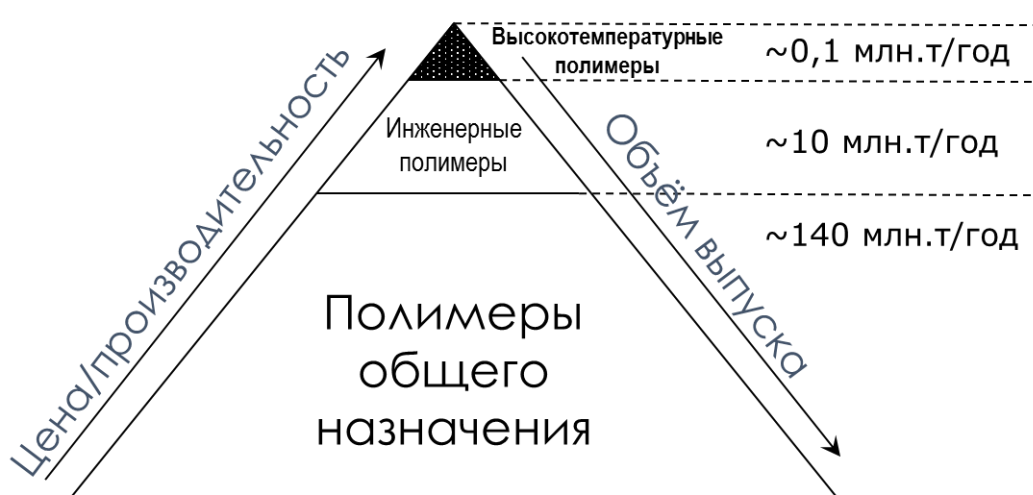


Рисунок 5- Мировой рынок полимерной продукции

Важнейшими показателями высокотемпературных полимеров являются тепло- и термостойкость на воздухе, характеризующиеся температурами тепловой деформации, а также температурными индексами допустимой работы. Ценовой анализ полимерных материалов показывает взаимосвязь с температурными характеристиками: при значительном улучшении тепло- и термостойкости стоимость изделий может вырасти в несколько раз (рисунок 6), в то время как объём выпуска сокращается.

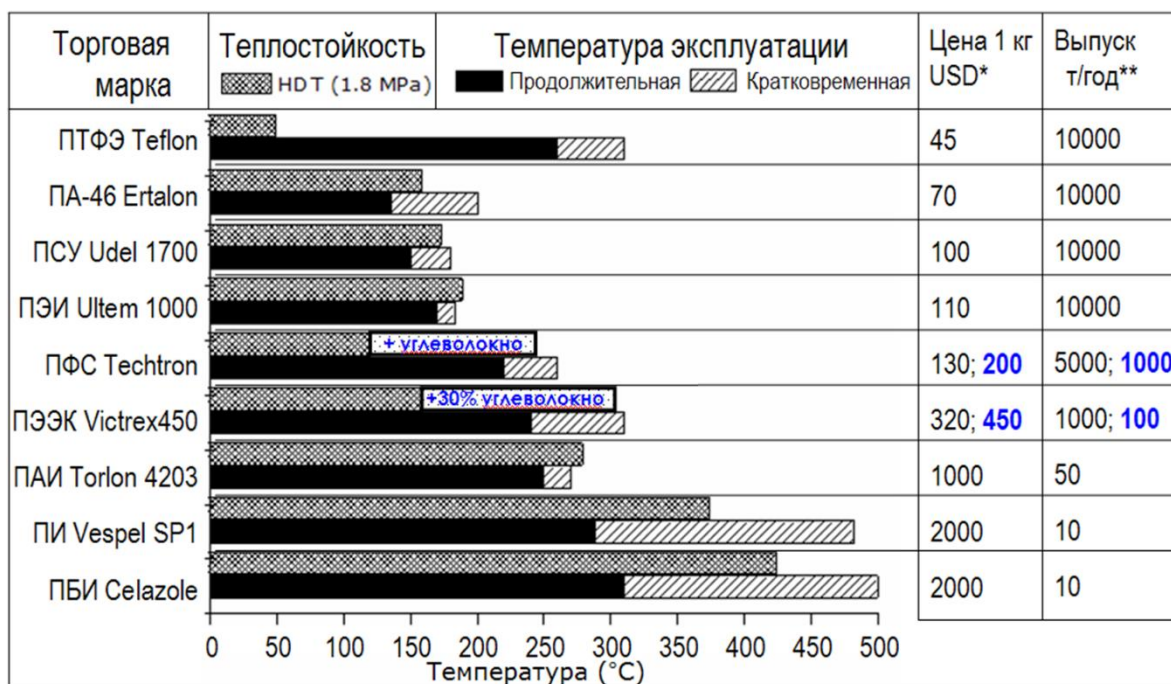


Рисунок 6 - Взаимосвязь температурных характеристик полимерных материалов с их стоимостью и объёмом выпуска (*розничная стоимость стандартных блочных заготовок, **оценка производства одного завода)

Это обстоятельство препятствует расширению сфер практического использования высокотемпературных полимерных композитов. Особенно резкое увеличение стоимости изделий наблюдается для материалов, теплостойкость которых превышает 250 °С. В эту категорию попадают материалы на основе полиэфирэфиркетонов, полиамидимидов, полиимидов и полибензоимидазолов. Следовательно, возникает ряд важных практических задач, связанных со снижением себестоимости производства высокотемпературных полимерных материалов, где основные направления работ включают использование функциональных наполнителей (1); усовершенствование существующих технологий производства, а также разработка альтернативных, более дешёвых технологий (2); эффективное использование отходов высокотемпературных полимеров (3).

1.2.4 Высокотемпературные материалы на основе полипиромеллитимидов

Анализ разработок, осуществляемых в области создания конструкций с высокой температурой эксплуатации показывает, что в качестве полимерной основы термоустойчивых материалов, сочетающих при нагреве высокую деформационную устойчивость, химическую устойчивость, огнестойкость, могут быть эффективно использованы полиимиды (ПИ).

Технологические и эксплуатационные свойства ПИ определяются их составом. Для изготовления различных типов начальных составов обычно используют циклические полифункциональные кислоты, ангидриды и сложные эфиры кислот, амины. Довольно узкий набор исходных мономеров позволяет создать большой ассортимент ПИ материалов. Начальные имидные композиции переходят при 150–350 °С в ПИ линейного или сетчатого строения с протеканием многоступенчатых реакций со сложным, часто недостаточно изученным механизмом. Многостадийность и сложность химических процессов синтеза ПИ из начальных мономеров требует тщательной синхронизации химических реакций с технологическими операциями.

Теплостойкость сетчатых ПИ, характеризуемая температурой стеклования, деформационная теплостойкость изделий на их основе, характеризуемая температурой деформации под нагрузкой, превышает таковые для линейных полиимидов и термопластичных имидопластов, если концентрация имидных циклов в них достаточно высока. Предельно насыщенную имидными циклами структуру имеют полипиромеллитимиды, что сообщает им одни из наиболее высоких среди полимерных материалов температурные характеристики. На основе полипиромеллитимидов был налажен выпуск малотоннажной продукции различного типа, включающие лаки для получения

покрытий, связующие для пропитки углеродных волокон, пены, волокна, плёнки и блочные изделия (рисунок 7).

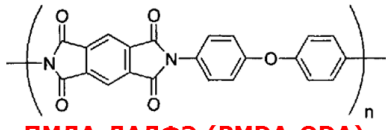
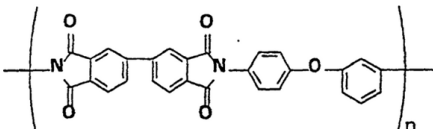
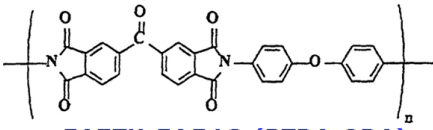
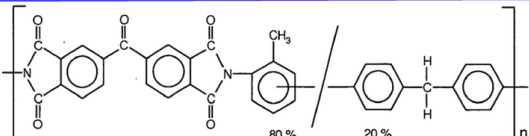


Рисунок 7 – Виды промышленно выпускаемой продукции на основе полипиромеллитимидов

Изделия из полипиромеллитимидов способны к длительной работе при температурах до 260 °С на воздухе и до 315 °С в инертной среде, а также способны к кратковременной работе при температурах до 482 °С [66]. Вместе с тем, эти материалы являются одними из наиболее дорогих и редких среди серийно выпускаемых полимерных материалов. Стоимость материала обуславливается трудоёмкостью применяемых технологий получения ПИ пресс-порошков с их последующей переработкой в блочные изделия.

Промышленно блочные изделия из полипиромеллитимидов производят сравнительно небольшое число компаний, среди которых наиболее известной является Дюпон, выпускающая детали конструкционного и триботехнического назначения под торговой маркой Веспел серии СП. В России блочные изделия изготавливаются на основе ПИ марки ПИ-ПР-20, представляющего собой модифицированный линейный ароматический полиимид с улучшенной текучестью расплава. Примеры торговых марок представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Торговые марки блочных неплавких полиимидов

Торговые марки	Химическая формула	Теплостойкость HDT _{1.8} °C
1) Vespel SP (Dupont, Int.) <i>США, Бельгия, Япония, Сингапур</i> 2) Duratron D7000 (Quadrantplastic, Int.) <i>США, Бельгия, Индия</i> 3) Meldin 7001 (Saint-Gobain, Int.) <i>США, Бельгия, Испания</i> 4) VTEC (RBI, США) 5) Sintimid (Ensinger, Австрия) 6) Plavis (DAELIM H&L, Южная Корея) 7) TI-3000 (Toray, Япония) 8) Abron MP 36 (ABR Organics, Индия)	 ПМДА-ДАДФЭ (PMDA-ODA)	375
9) Upimol (UBE, Япония 2 завода) 10) CEPLA (Suzuko, Япония)	 ДФ-ДАДФЭ (BPDA-ODA)	360
11) ПИ-ПР-20 (ПМ-69) (Россия) Институт пластмасс им. Г.С.Петрова, ООО «Суперпласт»	 ДАБТК-ДАДФЭ (BTDA-ODA)	270
12) P84 (Evonik, Австрия)	 ДАБТК-ЧДА/МДА (BTDA-TDI/MDI)	280

1.2.4.1 Проблема получения блочных изделий из полипиромеллитимидов

Залогом успешного применения ПИ в промышленном масштабе является разработка технологичных, полностью имидизированных полимеров. Вместе с тем, получение блочных изделий из полипиромеллитимидов, в которых полностью реализуются преимущества этих полимеров, связано с большими технологическими трудностями. Превращение концентрированного раствора полиамидокислоты в полиимидный блок, подобно тому, как это делается в случае эпоксидных смол, до сих пор не осуществлено. Поэтому для получения изделий из ПИ обычно приходится выделять полиамидокислоту из раствора в виде тонких плёнок, порошков, покрытий на стеклоленте и т.п., производить полную или частичную имидизацию этих полупродуктов химически или термически, а затем уже перерабатывать их в изделия прессованием, спеканием и другими способами. Первая проблема возникает на стадии синтеза полиимидных пресс-порошков, и связана с необходимостью удаления больших количеств растворителя (растворы полиамидокислот содержат обычно не более 20-30 % сухого вещества) и имидизационной воды. При нагревании толстых слоёв полиамидокислот имидизационная вода медленно удаляется из зоны реакции и вызывает гидролитическую деструкцию макромолекул.

Вторая проблема возникает на стадии получения блочных изделий, и связана с практически отсутствием у полипиромеллитимидов [62] перехода в вязко-текучее состояние в температурном окне переработки, что осложняется прохождением процессов структурирования [59] и, в ряде случаев, кристаллизации. Последнее сильно замедляет кинетику диффузионных процессов при спекании порошинок, и отрицательно сказывается на механических свойствах изделий. Поэтому используют частично-имицизированные полиимидные пресс-порошки, в которых реакция циклитизации ещё не завершилась окончательно, вследствие чего материал не полностью утратил текучесть. Однако циклизационная вода, выделяющаяся в спрессованной массе полимера в ходе последующей высокотемпературной обработки, необходимой для завершения имицизации, активизирует термодеструкционные процессы и оказывает негативное влияние на свойства изделия. Таким образом, успешное преодоление проблем получения блочных изделий из пресс-порошков ПИ с высокой степенью имицизации открывает перспективы получения материалов, в которых могут быть максимально реализованы характеристики ПИ. Перспективной представляется переработка ПИ в инертной среде, так как в этом случае структурирование идёт с меньшей скоростью.

1.2.4.2 Получение блочных полиимидов с использованием отходов производства полиимидных плёнок

Полиимиды на основе пиромеллитового диангидрида (ПМДА) и 4,4-диаминодифениловый эфира (ДАДФЭ) или полипиромеллитимиды характеризуются одними из лучших среди полимеров температурными характеристиками, что делает их перспективными материалами для замены в практических областях изделий из металлических материалов, углеграфитов, менее термостойких конструкционных пластиков. Вместе с тем, изделия из ПМДА-ДАДФЭ полиимидов отличает высокая стоимость (2000 \$/кг) и малые объёмы производства (около 150-300 т/год). На сегодняшний день среди ПИ продукции наибольшее распространение получили плёнки ПМДА-ДАДФЭ (таблица 4), выпускаемые под различными торговыми марками (таблица 5). Стоимость ПИ плёнок значительно ниже стоимости изделий и других видов продукции из ПИ, и они выпускаются в относительно больших объёмах (около 15 тыс.т/год). При производстве ПИ плёнок отходы могут составлять значительную долю от общего выхода конечного продукта, возникающих при выводе машины на технологический режим, при технологических срывах, при резке. Небольшое количество отходов образуется на промежуточной технологической стадии, и представляет собой

полиамидокислотные или частично имидизированные плёнки, содержащие функциональные активные группы $-\text{COOH}$ и $-\text{NH}-$. На последующей стадии термической имидизации при 300-400 °С происходит формирование межмолекулярных химических связей и плёнки утрачивают термопластичность. Основную долю отходов производства составляют плёнки ПМДА-ДАДФЭ с высокой степенью имидизации. Вторичное использование данных отходов для получения пресс-порошков с высокой степенью имидизации, с последующим изготовлением изделий методом спекания под давлением открывает перспективы получения более дешевых материалов на основе полипиромеллитимидов.

Таблица 4 - Основные типы полиимидной продукции и возможный источник отходов

Полиимидные материалы	Стоимость \$/кг	Производство в мире, т/год	Источник отходов
Пены	7500	100	Выведены из эксплуатации
Блочные изделия	2000	300	Стружка при обработке блочных заготовок
Волокна	1500	1000	Выведены из эксплуатации
Пленки	80	12000	Производственные отходы

Таблица 5 – Основные торговые марки неплавких ПИ плёнок [67]

Торговые марки	Выпуск, т/год
Kapton (Dupont-Toray, Int.)	3600
Apical (Kaneka, Int.)	3000
SKC Kolon (Changwoon Yoon , Корея)	2700
Norton (Taimide-Saint-Gobain, Тайвань)	700
Upilex-S (UBE, Япония)	300

Основной проблемой является высокая инертность ПИ плёнок и отсутствие перехода в вязко-текучее состояние в температурном окне переработки в изделия. Это означает, что блочные заготовки, полученные из порошковых отходов ПМДА-ДАДФЭ с высокой степенью имидизации, будут иметь неудовлетворительные прочностные показатели из-за плохой спекаемости заготовок. Следовательно, основной задачей при получении изделий с использованием отходов ПМДА-ДАДФЭ пленок является обеспечение высоких механических свойств при максимальной доли содержания отходов в материале с целью снижения его стоимости.

1.2.4.3 Способы переработки отходов полиимидных пленок

В работе [68] предложен способ получения ПИ порошка из отходов плёнок с помощью экструзионной обработки. Обрезки ПИ плёнок загружаются в экструдер, температура которого находится в диапазоне 300–425 °С, время обработки составляет 3-22 сек. Полученные порошки имеют округлую форму и гладкую поверхность и, в зависимости от выбранных параметров экструзии, средний размер частиц может составлять 5-100 мкм. Авторы предлагают использовать полученный ПИ порошок в качестве средства очистки экструдеров. ПИ порошок имеет достаточную термостойкость для обычно применяемых при очистке экструдера температур, и не вызывают абразива его подвижных частей, в отличие от традиционно применяемых средств для очистки, содержащих оксиды, нитриды, карбиды и т.д.

В работе [69] предложен способ химической регенерации ПИ плёнок, включающий проведение следующих операций: (1) гидролиз (растворение) ПИ плёнки в щелочном растворе КОН; (2) осаждение дисперсных ПИ частиц путём смешения полученного ранее раствора с раствором HCl; (3) извлечение твёрдой фазы путём фильтрования; (4) промывка водой; (5) дегидратация и сушка. В качестве отходов выступали ПИ плёнки торговой марки Kapton. На выходе получается частично-имилизированный ПИ порошок (степень имидизации 45 %) со средним размером 25 мкм и остаточным содержанием щелочного металла менее 1%. Для сравнения был получен порошок путём измельчения ПИ плёнок в вибрационной мельнице, степень имидизации которого составила 90 %. Полученные ПИ порошки авторы предлагают использовать в качестве функциональных полимерных наполнителей.

В работе [70] предложен химический метод регенерации отходов производства ПИ, включающих ПИ плёнки, в том числе покрытые с одной или двух сторон фторопластом, токопроводящие ПИ плёнки, полиамидокислотные плёнки и лаки. Это достигается тем, что указанные отходы подвергают гидролизу в 10-%ом растворе NaOH, КОН или HN₄OH

совместно с полиамидокислотной плёнкой, содержащей 10-30 масс. доля, % растворителя амидного типа. Как заявляется авторами, добавка полиамидокислотной плёнки оказывает катализирующее действие на процесс гидролиза, приводя к значительному сокращению продолжительности гидролиза и возможности его проведения в более мягких условиях.

В работе [71] предложен способ получения блочных ПИ изделий, где в качестве исходных компонентов были выбраны отходы пенополиимидов ППИ-3, представляющие собой полиимид БПДИ, полученный блочной поликонденсацией смеси (1:1) диангидридов пиромеллитовой и 3,3',4,4' бензофенонтетракарбоновой кислот с 4,4'-диизоцианатодифенилметаном. К указанному материалу добавлялось 15 масс. доля, % ПИ на основе полиамидокислоты, включающие один из перечисленных вариантов: промышленный полиимид ПИ-ПР-20 с химической структурой БФДА-ДАДФЭ, отходы ПМДА-ДАДФЭ волокон Аримид, отходы ПМДА-ДАДФЭ плёнки марки ПМ. Порошковые смеси получали путём смешения в шаровой мельнице, после чего методом высокотемпературного прессования получали блочные образцы (температура 350-370 °С при давлении 7 МПа и времени выдержки 15 мин). Блочный материал имеет прочность на сжатие 50 МПа. Полученный материал можно применять для изготовления деталей электро-, радио-, криогенной техники. Недостатком данной работы является то, что в качестве основного компонента использовались отходы пенополиимидов, которые отличает высокая цена и малые объёмы производства, и, соответственно, количество образуемых от них отходов невелико.

В работе [72] предложен способ получения пресс-изделий из отходов полиимидных и полиимидо-фторопластовых плёнок ПМДА-ДАДФЭ путём смешения дроблёных отходов с термопластичным сополиимидом на основе ангидридов тетракарбоновых кислот и смеси алифатических диаминов и ароматических диаминов кардового типа. Способ заключается в следующем. Вначале производят дробление отходов производства полиимидных и полиимидо-фторопластовых плёнок. Затем готовят композицию из дроблёных отходов и термопластичных сополиимидов, например, на основе диангидрида 3,3',4,4'-тетракарбоксидифенилоксида, анилинфлуорена и гексаметилендиамина. После этого производят прессование композиции в изделия. Плёнки измельчают на ножевой дробилке до размеров не более 5 мм в поперечнике. Затем готовят вышеуказанную композицию и прессуют в виде шайбы при температуре 320-350 °С, давлении 450-500 кг/см², времени прессования 100-300 сек. Недостатком материала является высокая грубость исходных компонентов, что затрудняет получение пресс-изделий с высокой плотностью и однородностью структуры, а также препятствует равномерному распределению функциональных наполнителей в случае получения композиционных материалов.

В работе [65] предложен способ получения блочных ПИ изделий из полиимидных плёнок, в состав которых входит диангидрид 3,3',4,4'-дифенилтетракарбоновой кислоты (ДФ). Как утверждают авторы, полученный из этих ПИ плёнок порошок не требует дополнительной модификации при переработке в изделия для обеспечения эффективных процессов спекания и высоких механических свойств заготовок, как в случае использования пленок ПМДА-ДАДФЭ. ПИ пленки предварительно измельчались в шредере, после чего следовало измельчение в струйной мельнице до состояния тонкодисперсного порошка (средний размер частиц 70 мкм). Объёмные образцы получали при 400 °С, давлении 2 т/см² и времени выдержки 30 мин. Механические свойства на изгиб блочных полиимидов ПМДА-ДАДФЭ показали неудовлетворительные результаты. Механические свойства на изгиб блочных полиимидов возрастают в ряду ДФ-ДАДФЭ < ПМДА-ДФ-ДАДФЭ < ПМДА-ДФ-ДАДФЭ-ПФДА < ДФ-ПФДА с 73 до 97 МПа, а деформация при изгибе лежит в интервале 3,2-4,5 %. Недостатком предложенного метода является то, что на сегодняшний день в промышленных масштабах выпускаются полиимидные плёнки на основе ПМДА-ДАДФЭ и, следовательно, от них образуется наибольшее количество отходов.

В работе [73] предложен способ получения изделий из ПИ, структура которых может содержать до 90 % отходов производства полиимидной ПМДА-ДАДФЭ плёнки Karton 200-Н. Измельчение плёнок проходило в криомельнице SPEX 6750 в атмосфере жидкого азота (-195 °С) в течение 6 мин. После 1 цикла средний размер частиц составил 1 мм, 4 (100 мкм), 8 (50 мкм), 13 (20 мкм), 20 (10 мкм). В качестве модификатора использовался промышленный ПИ пресс-порошок Torgu TI-3000 со средним размером 50 мкм. Приготовление порошковых смесей проходило в миксере в жидкой среде (вода, толуол, бензол). Блочные образцы получали методом холодного прессования (давление 300 МПа) с последующим спеканием при 400 °С в атмосфере азота в течение 3 ч. Размер получаемой пластины составлял 50•50•3 мм³, которая далее разрезалась на образцы размером 10•50 мм². Испытания на растяжение показали сильную зависимость прочностных характеристик от среднего размера ПИ порошка и содержания отходов ПИ. Установлено, что наилучшие результаты достигаются при среднем размере ПИ порошка 1-10 мкм. С увеличением размера частиц и содержания ПИ отходов прочностные показатели материала ухудшаются. Особенно резкие изменения отмечаются при размере порошка ≥50 мкм и концентрации отходов ≥40 % (двукратное падение прочности, трехкратное падение пластичности). Таким образом, недостатком материала является невысокое содержание в нем ПИ отходов (40 %), что продиктовано значительным ухудшением механических характеристик блочных образцов при дальнейшем увеличении концентрации. Это означает недостаточную эффективность использования отходов ПИ плёнок с точки зрения

снижения стоимости конечного материала. В итоге можно заключить, что существуют два основных подхода переработки отходов ПИ плёнок:

- химическая технология переработки (гидролиз) ПИ плёнок является хорошим решением с технической точки зрения, поскольку позволяет получать максимальный выход конечных продуктов с высокой степенью чистоты, представляющие собой как исходные мономеры, так и частично-имицизированные порошки. К недостаткам можно отнести высокую трудоёмкость и стоимость, поскольку химический процесс многостадийный, характеризуется высокой продолжительностью, а также не вполне безопасен с точки зрения экологии;

- твердофазная технология переработки ПИ плёнок представляется, по сравнению с химической, более оптимальной с технико-экономической точки зрения и достаточно безопасной с экологической. К достоинствам можно отнести отсутствие многостадийности, невысокую продолжительность процесса, отсутствие необходимости работы с вредными веществами, такие как концентрированные кислоты и едкие щелочи. Твердофазная технология позволяет получать ПИ порошки с высокой степенью имицизации (90 %), тогда как химическая технология регенерации позволяет получить частично имицизированные порошки (50-65 %). С одной стороны, чем ниже степень имицизации, тем выше поверхностная активность порошинок и интенсивнее диффузионные процессы при спекании. С другой стороны, в процессе термопрессования частично имицизированных порошков протекают процессы имицизации и выделяется достаточно много имицизационной воды, что негативно отражается на механических свойствах и может вызывать пористость конечного изделия.

1.3 Антифрикционные композиционные материалы

Проблема увеличения срока службы и качества узлов трения, работающих в условиях сухого и смешанного трения, может быть решена путем подбора как оптимального материала подшипника, так и пары трения подшипник-ответная деталь. Сочетание твердого материала с мягким обеспечивает высокую долговечность узла трения при невысоких нагрузках и температурах. В тяжелонагруженных смазываемых низкоскоростных узлах трения скольжения и в опорах качения целесообразно сочетание твердых материалов. В узлах трения с обедненной смазкой или при ее отсутствии хороший эффект дают сопряжения твердых материалов с пористыми материалами, пропитанными маслами, либо со самосмазываемыми композитами на полимерной основе. Основное достоинство использования последних состоит в том, что они не требуют технического обслуживания [74]. Самосмазываемые полимерматричные композиты обладают способностью к формированию плёнки переноса на

ответной детали с дальнейшим контролем граничных параметров скольжения, и обеспечивают низкие трение и износ без применения граничных смазок. Режим сухого трения является экстремальным при функционировании подшипниковых и уплотнительных конструкций различных механизмов. На сегодняшний день одними из лучших антифрикционных материалов на полимерматричной основе, применяемых для работы в условиях сухого, либо смешанного трения являются композиты на основе полифениленсульфида (ПФС), фторопласта (ПТФЭ, либо Ф4) и сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ). Эти материалы находят применение в следующих областях:

- в узлах трения, где традиционная смазка не может применяться по причине её малой эффективности (при низких, либо высоких температурах, в вакууме, в химически активных средах и т.д.);
- в узлах трения, где традиционная смазка может испортить продукт (в производстве пищевых продуктов, бумаги, текстильном машинном оборудовании и т.д.);
- в ситуациях, где смазочное обслуживание затруднительно или экономически невыгодно (во вспомогательных автомобильных устройствах, бытовой технике и т.д.).

Самосмазываемые композиты работают в малом/среднем диапазоне нагрузок и скоростей скольжения (рисунок 8), что связано с ограничениями по температуре и износу. Следовательно, одной из важных задач при создании новых композитов является увеличение допустимых скоростей скольжения и нагрузок.

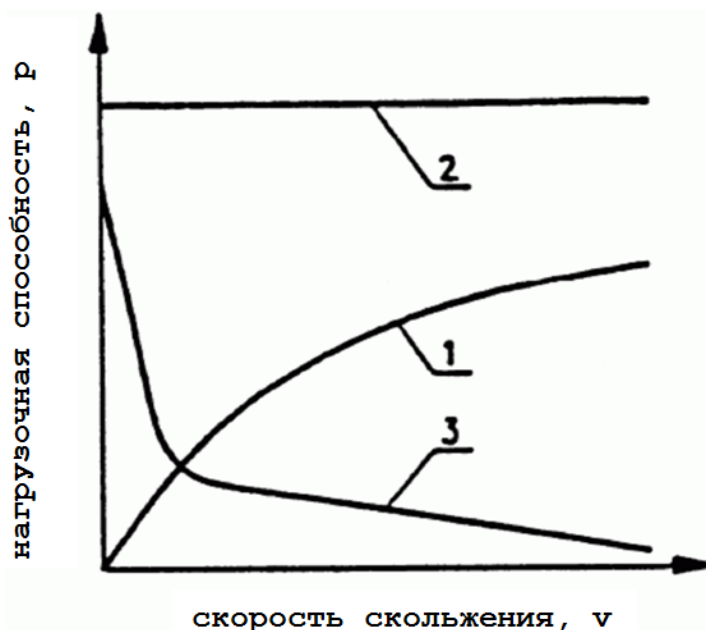


Рисунок 8 - Диапазон работы подшипников различного типа: гидродинамический (1), гидростатический (2), самосмазываемый (3)

1.3.1 Основные факторы, влияющие на характер трения и износа композитов

Рассмотрим основные факторы, влияющие на характер трения и износа композитов на полимерной основе (рисунок 9).

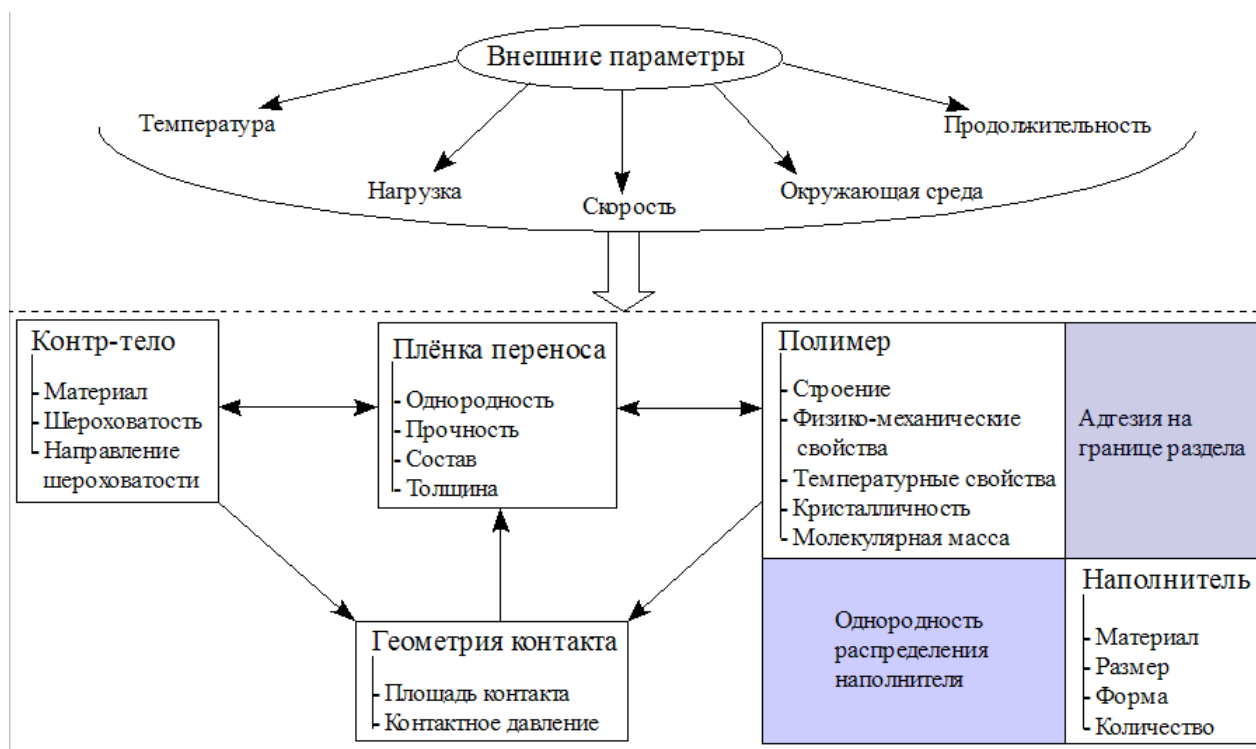


Рисунок 9 - Основные факторы, влияющие на характер трения и износа

Как видно из схемы, при разработке нового композиционного материала необходимо учитывать множество факторов. Особое внимание следует обратить на рабочие температуры, от которых во многом зависит выбор полимерной матрицы. Для эффективного выбора подходящих материалов-кандидатов вначале нужно установить фильтры поиска по следующим критическим свойствам: PV-фактор (при сухом трении, в воде, граничной смазке), температура продолжительной эксплуатации, теплостойкость, коэффициент теплового расширения. Известно, что значительное повышение теплопроводности композита на полимерной основе достигается при наполнении 50 об. доля % и выше. При наполнении менее 40 об. доля, % теплопроводность композита, как правило, остаётся на достаточно низком уровне для того, чтобы существенно улучшить теплоотвод из зоны трибосопряжения. Следовательно, оптимизация состава композита по теплопроводности малоэффективна, если это одновременно ухудшит пластичность и трещиностойкость композита. Более эффективным решением является выбор высокотемпературной полимерной матрицы, выдерживающей

перепады температур без изменения рабочих зазоров и потери нагрузочной способности композита, а также обеспечение низких потерь на трение для минимизации фрикционного разогрева контактируемых поверхностей.

Выбор дисперсных наполнителей определяется размерами частиц и их гранулометрическим составом. Эффективность действия дисперсных наполнителей зависит от удельной поверхности частиц, особенно в тех случаях, когда на поверхности наполнителя адсорбируются или взаимодействуют поверхностно-активные вещества, диспергирующие агенты, модификаторы поверхности и др. Существенное значение, особенно для получения высоконаполненных композиций, имеет характер упаковки частиц наполнителя. Обычно для достижения минимального незанятого объема смешивают различные фракции наполнителя. С точки зрения химии поверхности частиц наполнителей основное значение имеет свободная поверхностная энергия (поверхностное натяжение), определяющее адгезионные характеристики поверхности наполнителя и ее смачиваемость. Большое значение также имеет наличие на поверхности наполнителя тех или иных функциональных групп, и их реакционная способность.

По эффективности воздействия на свойства полимерной матрицы, в частности на её прочность, наполнители условно подразделяют на активные (упрочняющие) и неактивные (инертные). Наполнитель тем активнее, чем больше энергия адгезии полимера к наполнителю превышает энергию когезии полимера. Этот вывод основан на том, что при условии нарушения адгезионного контакта (т.е. при разделении фаз) исчезает поверхность раздела между полимером и наполнителем с образованием равных по площади поверхностей обеих фаз [149]. Математически это можно представить следующим образом:

$$E_a = E_1 + E_2 - E_{12} \quad (15)$$

где E_1 и E_2 - свободные поверхностные энергии полимера и наполнителя, E_{12} - свободная межфазная энергия.

Если (по аналогии с жидкостями) принять, что E_k - свободная энергия когезии полимера равна $2E_1$, то

$$E_a - E_k = E_2 - E_1 - E_{12} \quad (16)$$

Упрочнение будет наблюдаться в том случае, если $(E_{12} + E_1 - E_2) < 0$. Поскольку E_2 большинства наполнителей выше E_1 , то введение наполнителей приводит, как правило, к упрочнению полимера.

Сформулируем ряд критериев выбора наполнителя для разработки композитов триботехнического назначения:

- наполнитель не должен вызывать абразивного износа ответной детали;
- наполнитель не должен значительно ухудшать характеристики пластичности полимера, при этом должен повышать твердость, модуль, прочность на сжатие композита;
- наполнитель должен играть положительную роль в процессах массопереноса, способствовать формированию на ответной детали стабильной и непрерывной пленки переноса при трении;
- наполнитель не должен иметь высокую плотность, поскольку при значительной степени наполнения (40 масс. доля, % и более) утрачивается одно из преимуществ полимеров, а именно, их малый вес. В этом смысле имеют преимущество полимерные наполнители;
- наполнитель, помимо высоких функциональных качеств, должен иметь низкую стоимость.

Следующим шагом при создании композита является разработка способов введения наполнителя в полимерную матрицу. Проблема распределения наполнителя является такой же важной, как и проблема граничной адгезии матрица-наполнитель. Как известно, наночастицы имеют высокую склонность к агломерации, что может приводить к появлению ослабленных областей в композите, зон повышенной концентраций напряжения и дефектов, и снижать эффективность наночастиц. Поэтому важно выработать эффективную методику смешения наполнителей с полимерной матрицей. Из анализа литературы известно, что вязкость композита играет важную роль в механизме адгезионно-усталостного износа подшипников скольжения: в материале с высокой хрупкостью более вероятно зарождение и распространение трещин, приводящих к разрушению материала. Поэтому при разработке композита, нужно стремиться к следующим показателям: высокая твердость, прочность на сжатие, модуль упругости, но вместе с тем хорошая пластичность.

Основные методы переработки композитов включают литьё под давлением, экструзию и прессование. При использовании литья под давлением материал подвергается значительным сдвиговым нагрузкам и температурным градиентам ввиду высоких скоростей впрыска и охлаждения расплава. Изделия, полученные данным методом, могут иметь выраженную анизотропную структуру, а значит иметь значительные остаточные напряжения. Экструзия заключается в получении изделий заданного поперечного сечения путем непрерывного продавливания расплава полимера через фильеру с последующим охлаждением. Данный метод позволяет получать заготовки в виде прутков в широком диапазоне диаметров и длин. Прессование представляет собой изготовления изделий в пресс-формах и считается наиболее выгодным методом при мелкосерийном производстве изделий.

1.3.2 Способы усиления взаимодействия частиц наполнителей с полимерной матрицей

Анализ литературных данных показывает, что при разработке композитов существуют две фундаментальные проблемы, от степени решения которых будут зависеть конечные свойства создаваемых материалов:

- обеспечение равномерности распределения наполнителя по объёму матрицы;
- обеспечение высокой адгезии наполнителей с полимерной матрицей.

Рассмотрим второй пункт подробнее. Характер взаимодействия наполнителей с другими компонентами композита (смачивание, адсорбция, адгезия, трение, химические реакции) определяется, главным образом, составом наполнителей и структурой их поверхности. Свойства поверхности зависят не только от природы и фазовой структуры наполнителей, но и от методики и условий их получения, а также от методики обработки поверхности наполнителя. В последнем случае часто используют следующие физические и химические методы: адсорбционная, в т.ч. хемосорбционная, модификация с помощью поверхностно-активных веществ; нанесение специальных покрытий; обработка окислителями или восстановителями; создание на поверхности функциональных групп, прививка молекул, имплантация нейтральных атомов или ионов; воздействие высокоэнергетических излучений (электромагнитных, электронных, нейтронных) и электрических разрядов.

Из множества известных способов улучшения взаимодействия полимерной матрицы с поверхностью наполнителя часто применяются следующие: модификация поверхности наполнителя за счет использования аппретирующих добавок (например, силаны), механохимическая активизация наполнителей, полимеризация на поверхности твёрдых тел [75], введение активных соединений в состав полимерных матриц, способных формировать химические связи с полимерной матрицей и наполнителем, и тем самым улучшать смачивание связующим поверхности наполнителя [76].

1.3.2.1 Метод механохимического синтеза как способ улучшения взаимодействия наполнителей с полимерной матрицей

Метод механохимического синтеза заключается в совместной твердофазной обработке наполнителей различного типа с полимерами в шаровых активаторах (мельницах). В результате данной обработки происходит активация поверхности наполнителя и полимерной матрицы, увеличивается удельная поверхность частиц, повышается поверхностная энергия,

достигается высокая степень гомогенизации порошковых композиций. В итоге эти изменения приводят к улучшению взаимодействия наполнителя с полимерной матрицей и улучшают физико-механические, температурные и трибологические свойства блочного композита.

В работе [77] изучали эволюцию поверхностных энергий полимерматричных композитов в процессе совместной механохимической обработки в шаровой мельнице порошка поливинилацетата (ПВА, средний размер 83 мкм) с наполнителями CaCO_3 (средний размер 16 мкм) и SiO_2 (средний размер 96 мкм). Содержание наполнителей в обоих случаях составляло 15 об. доля, %. Для определения поверхностных энергий веществ в работе применялась адгезионная модель, основанная на термодинамической адсорбции (характеристика смачиваемости твёрдого тела). Она была разработана в конце 1960-х годов [78] и её основная идея заключалась в корреляции между параметрами смачиваемости (углом контакта и поверхностной или граничной энергией) и характеристиками композита. В работе [79] было высказано предположение, что граничные явления есть результат совместного действия двух сил: Ван-дер-Ваальсовых (дисперсионные) и донорно-акцепторных. При некотором контактном угле θ , определяющим смачиваемость между твёрдым телом и жидкостью, устанавливается равновесие твёрдое тело-жидкость-пар. Этот угол соответствует минимуму энергии между тремя фазами в равновесии. Уравнение равновесия поверхностных энергий выглядит следующим образом:

$$0,5 \cdot (1 + \cos \theta) \cdot v_h = (\gamma_S^{LW} \cdot \gamma_L^{LW})^{0,5} + (\gamma_S^+ \cdot \gamma_L^-)^{0,5} + (\gamma_S^- \cdot \gamma_L^+)^{0,5} \quad (17)$$

где γ_L – поверхностное натяжение жидкости, γ_S – поверхностное натяжение твёрдого тела, LW: Лившиц - Ван-дер-Ваальс, «+»: акцептор электронов, «-»: донор электронов

Зная контактные углы между твёрдым телом и несколькими жидкостями, имеющих различное поверхностное натяжение, можно определить дисперсионные и недисперсионные компоненты поверхностной энергии твёрдого тела. Для определения угла смачивания использовали метод покоящейся капли. Для этого композиционные порошки ПВА/ CaCO_3 и ПВА/ SiO_2 после механоактивационной обработки подвергали таблетированию, и вычисляли контактный угол между каплей жидкости с известными свойствами (таблица 6) и блочным образцом.

Таблица 6 – Свойства жидкостей при 20 °С

	ρ , кг/м ³	γ_L	γ^{LW}	γ^{AB}	γ^+	γ^-	μ (Па•сек)
		(мДж/м ²)					
1-Бромнафталин	1484	44,4	44,4	0	0	0	4,89•10 ⁻³
Формамид	1130	58	39	19	2,28	39,6	4,55•10 ⁻³
Вода	1000	72,8	21,8	51	25,5	25,5	1•10 ⁻³

Эволюция поверхностных энергий и их составляющих для ПВА и композиционных смесей ПВА/CaCO₃, ПВА/SiO₂ в процессе механоактивационной (МА) обработки представлены на рисунках 10, 11. До начала МА $\gamma_{PVA} \approx \gamma_{PVA-CaCO_3}$. γ^{LW} почти не меняется, значения схожи для всех трёх случаев. В случае смеси ПВА/CaCO₃ в интервале МА 0-15 мин γ уменьшается, и далее не меняется. При этом $\gamma_{PVA-CaCO_3}^{AB} > \gamma_{PVA}^{AB}$, $\gamma_{PVA-CaCO_3}^- \approx 2 \cdot \gamma_{PVA}^-$ (0-15 мин). Возможные причины такого поведения смеси ПВА/CaCO₃ следующие:

- уменьшается степень кристалличности полимера, формируются связи между отрицательно заряженными атомами кислорода (CaCO₃) и положительно заряженными атомами углерода и водорода (ПВА), что приводит к более равномерному распределению зарядов электрона, поэтому уменьшение $\gamma_{PVA-CaCO_3}^-$ менее выражено, чем γ_{PVA}^- (0-15 мин).

- частички CaCO₃ налипают на частицы полимера и постепенно покрывают их, поэтому поверхность таблетированных образцов содержит, главным образом, частицы CaCO₃, энергетический уровень которых превышает уровень полимера. Отсюда уменьшение γ_s PVA, γ_{PVA}^{AB} , увеличение γ_s PVA-CaCO₃, $\gamma_{PVA-CaCO_3}^{AB}$ (15-240 мин);

- природа поверхности частицы перестаёт меняться; γ_s PVA-CaCO₃ не меняется (>240 мин).

В случае МА смеси ПВА/SiO₂ наблюдается рост γ , обусловленный увеличением компоненты γ^{AB} в интервале 0-240 мин, с последующим уменьшением поверхностной энергии (>240 мин). Это может быть связано с тем, что SiO₂ обладает малой диссиметрией зарядов электронов по сравнению с CaCO₃. Механообработка SiO₂ приводит к фрагментации частиц, разрыву связей, что повышает диссиметрию зарядов электронов SiO₂. Последнее объясняет сильное увеличение γ_s в интервале 0-60 мин, частицы SiO₂ полностью фрагментированы, диссиметрия заряда достигает максимума.

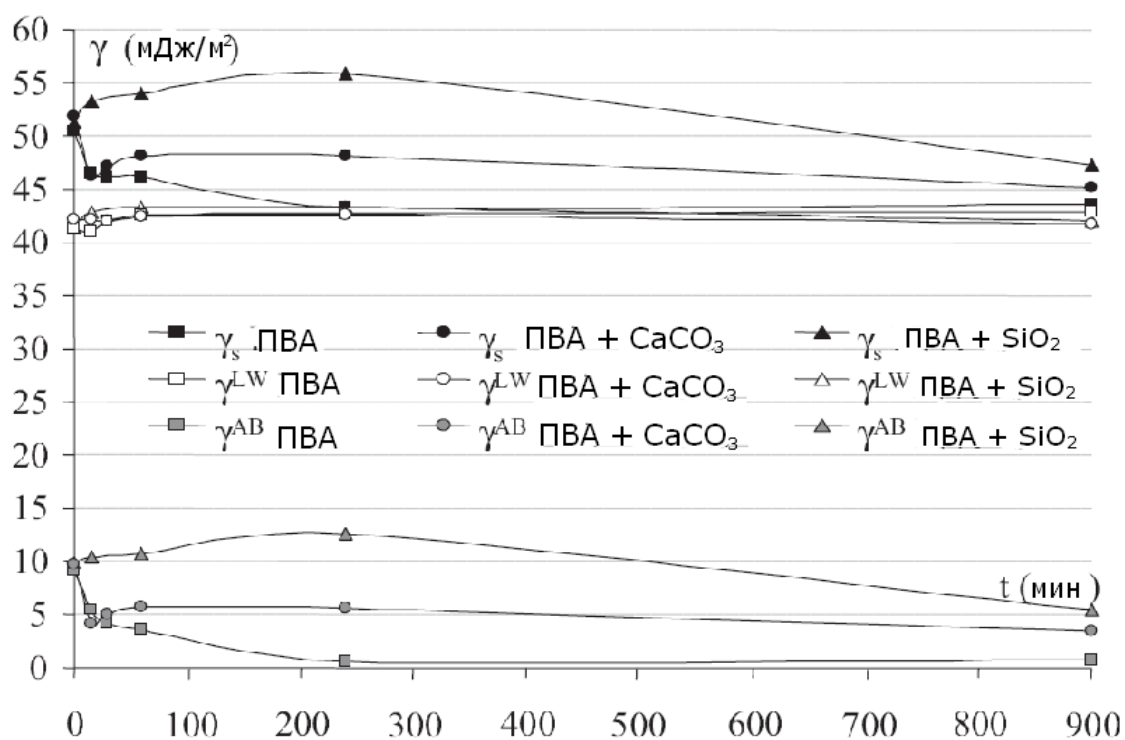


Рисунок 10 — Эволюция поверхностной энергии и её составляющих компонентов ПВА и ПВА+15 об. доля, % наполнитель в процессе МА

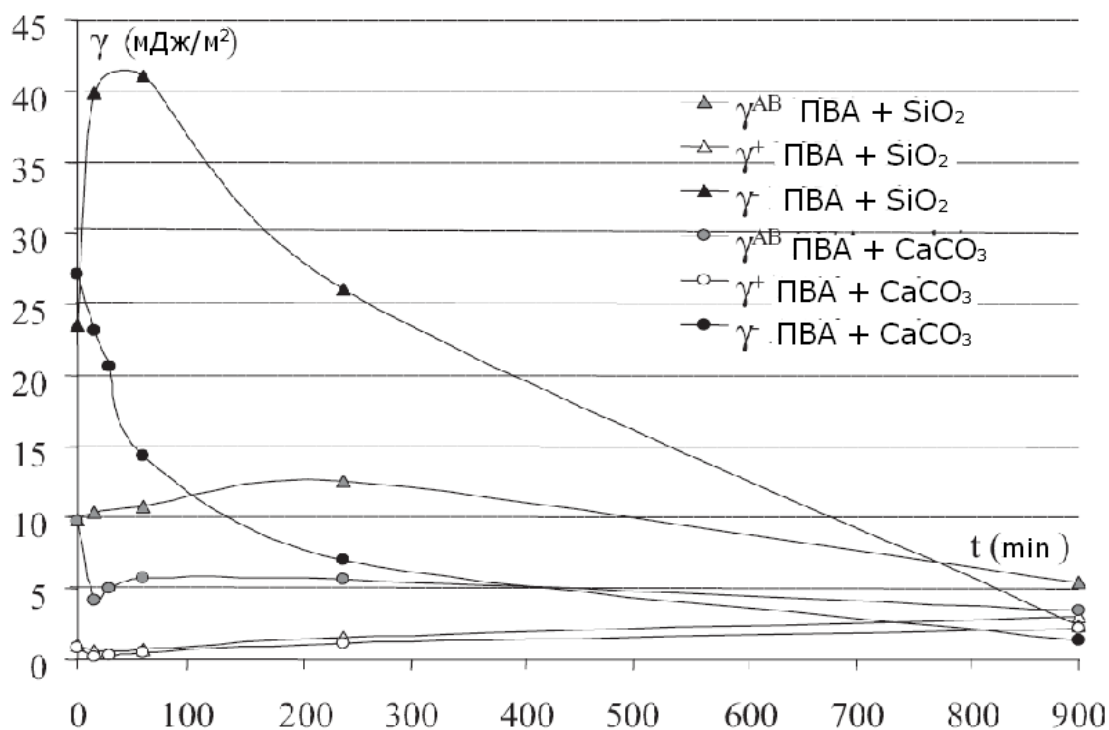


Рисунок 11— Эволюция кислотно-основного компонента (γ^{AB}) поверхностной энергии и его составляющих МА

Эволюция микроструктуры композиционных порошков ПВА/ CaCO_3 и ПВА/ SiO_2 в процессе МА приведены на рисунке 12. На микрофотографиях СЭМ можно видеть, что уже после 10 мин совместной МА частицы CaCO_3 и SiO_2 покрывают частицы полимера ПВА, присутствие свободных частиц минералов не наблюдается. Дальнейшая МА приводит к разрушению композиционных частиц ПВА/ CaCO_3 и ПВА/ SiO_2 , причём в процессе совместной механообработки ПВА с наполнителем предельный размер ПВА оказывается меньшим (~600 нм), чем в случае обработки без наполнителя обработке (~3 мкм). На конечном этапе МА покрытые минералом полимерные частицы слипаются, формируя гомогенные композиционные порошковые смеси.

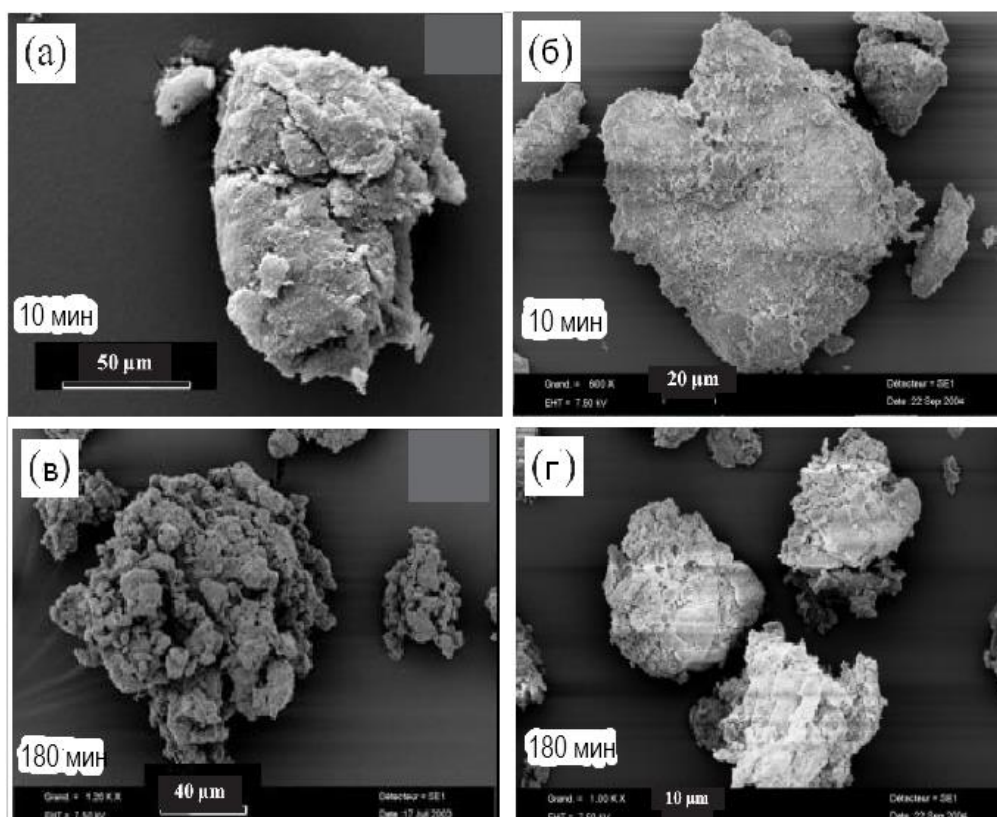


Рисунок 12 — Микрофотографии СЭМ композиционных порошков после различных времён механоактивационной обработки: а, в) ПВА/ CaCO_3 , б, г) ПВА/ SiO_2

Таким образом, формирование композиционных порошков при их совместном механохимическом синтезе включает в себя три основных стадии (рисунок 13):

1) На первой стадии происходит изменение формы полимерных частиц от сферической к хлопьеобразной, происходит распад агломератов наполнителя и их распределение по поверхности частиц полимера. В результате происходит формирование первичных композиционных частиц полимер/наполнитель.

2) На второй стадии происходит уменьшение размера композиционных частиц, дальнейшее распределение (дисперсия) частиц наполнителя, агломерация измельчённых первичных композитных частиц, формирующих вторичных композитных частиц/

3) На третьей стадии происходит уменьшение размера вторичных композитных частиц и дальнейшая гомогенизация порошковой смеси.

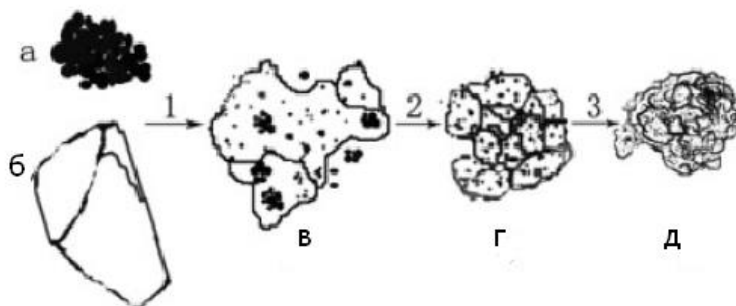


Рисунок 13 – Механизм формирования композиционных порошков в процессе механохимического синтеза: (а), (б) исходные частицы наполнителя и полимера соответственно; стадии формирования: (в) первая, (г) вторая, (д) третья

1.3.3 Антифрикционные композиты, содержащие наноразмерные наполнители

При использовании в композитах наполнителей микронных размеров различного типа (дисперсные, волокнистые) для достижения оптимального эффекта по трению и изнашиванию во многих случаях требуется достаточно высокая степень наполнения (до 40 об. доля, %), что ухудшает однородность структуры композита, и может отрицательно сказаться на других свойствах (трещиностойкость) конечного изделия. Кроме того, наполнители микронных размеров могут являться причиной нежелательного повышения температуры в зоне трибоконтакта и вызывать сильный абразивный износ ответной детали [80].

С уменьшением диаметра частиц до наноразмерного состояния (<100 нм) наблюдаются следующие изменения в структуре композита (рисунок 14):

- уменьшается расстояние между частицами наполнителя, что означает увеличение их удельной плотности при одинаковых концентрациях [81]. Последнее может значительно снизить мобильность участков полимерных цепочек, и тем самым повысить механические и температурные свойства композитов;

- возрастает удельная поверхность наполнителя, что, во-первых, увеличивает площадь контактного взаимодействия матрица-наполнитель. Последнее, в свою очередь, может улучшить граничную адгезию матрица-наполнитель [82]. Во-вторых, способствует более

равномерному распределению нагрузки (отдельная наночастица испытывает меньшую долю от общей нагрузки по сравнению с частицей микронного размера);

- уменьшается степень угловатости частиц, что может положительно сказаться на свойствах скольжения композита, а также понизить абразивный износ ответной детали [83].

- для достижения заданных трибологических свойств композита требуется значительно меньшая степень наполнения [84].

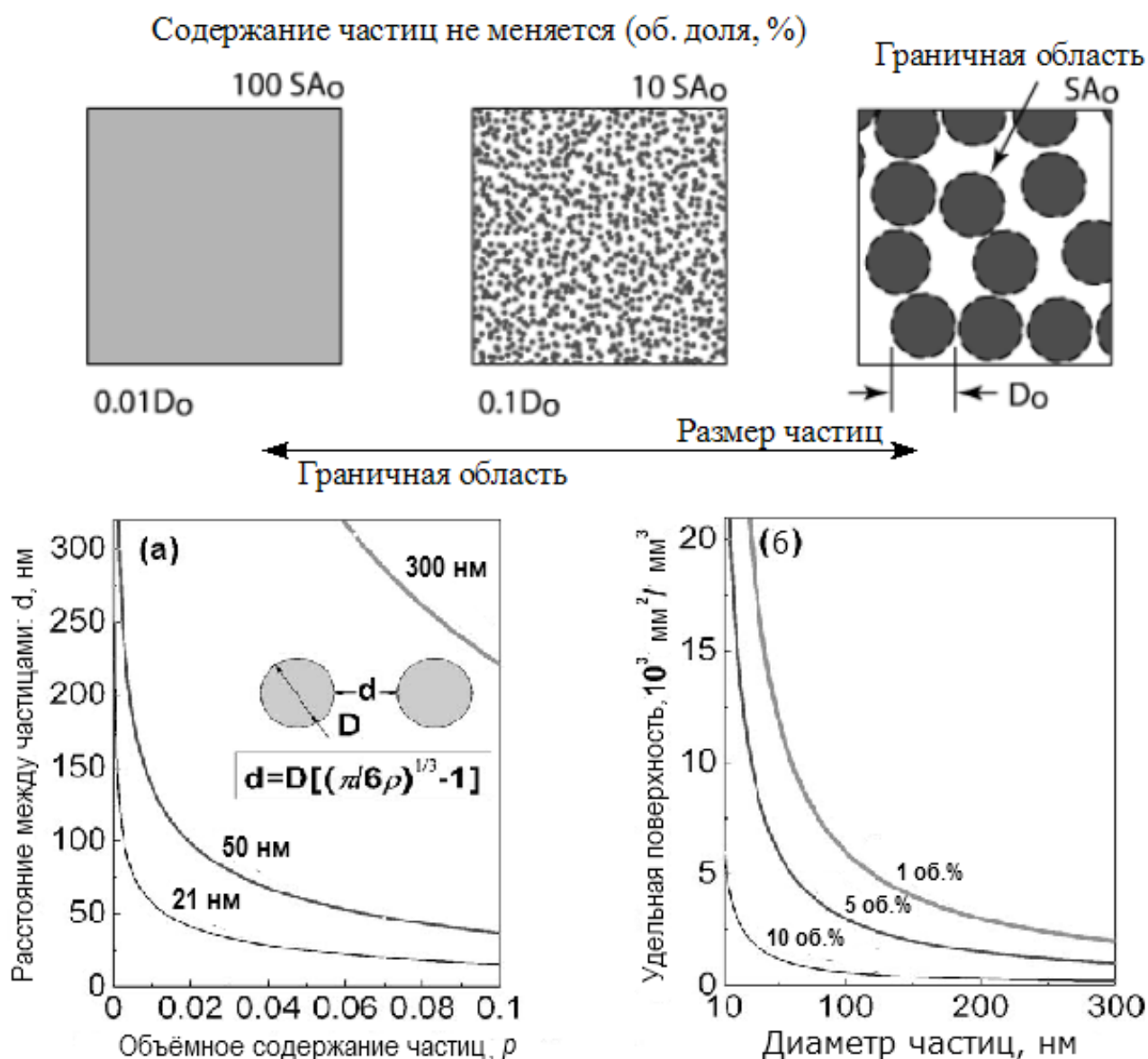


Рисунок 14– Расстояние между частицами (а) и удельная поверхность наполнителя (б) как функция объемного содержания и диаметра частиц

Данные о качественном характере влияния микронных и наноразмерных наполнителей на интенсивность изнашивания композитов, взятые из различных работ, сведены в таблицу 7.

Таблица 7 – Качественное влияние наполнителей и их размера на интенсивность изнашивания композитов на полимерной основе

Композит	Размер частиц	Результат	Источник
Качественное влияние дисперсных наполнителей на износ композитов			
ПЭВД, ПТФЭ + PbO, CuO	мкм	↓ I^*	[85]
ПТФЭ + ZnF ₂ , TiO ₂			[86]
ПФС + CuS, Ag ₂ S, NiS		↓ I^*	[87], [88]
ПТФЭ + CuO, CuS		↑ I^*	[89]
ПА-11 + CuS, CuF ₂ , CuO			[90]
ПЭЭК + CuO, CuS, CuF ₂			[91]
ПФС + CaF ₂ , ZnF ₂ , SnS, PbSe, PbTe			[88]
ПА-11 + ZnF ₂ , ZnS, PbS, CaF ₂			[93]
ПФС + TiO ₂ , CuO	30-50 нм	↓ I^*	[93]
ПФС + ZnO, SiC		↑ I^*	
Качественное влияние размера частиц на износ композитов			
Эпоксидная смола + Al ₂ O ₃ , TiC, SiC, TiN, TiO ₂ , ZrO ₂	5-100 мкм	↓ D → ↑ I^*	[94]
ПА + стеклосферы (условия абразивного износа)	мкм		
ПЭЭК + SiC	нм, мкм	↓ D → ↓ I^*	[96]
ПЭЭК + ZrO ₂	10-100 нм		

Данные об оптимальной степени наполнения в случае использования наночастиц, при котором была достигнута минимальная интенсивность изнашивания композитов, взятые из различных работ, сведены в таблицу 8.

Таблица 8 – Содержание наночастиц, при котором достигнута минимальная интенсивность изнашивания полимерматричных композитов

Материал	Размер частиц, нм	Минимальная интенсивность износа, 10^{-6} мм ³ /Нм	Оптимальное содержание частиц, об.доля, %	Источник
PEEK/Si ₃ N ₄	<50	1,3	2,8	[97]
PEEK/SiO ₂	<100	1,4	3,4	[98]
PEEK/SiC	80	3,4	1–3	[99]
PEEK/ZrO ₂	10	3,9	1,5	[100]
PPS/Al ₂ O ₃	33	12	2 ^a	[101]
PPS/TiO ₂	30–50	8	2	[93]
PPS/CuO	30–50	4,6	2	
Epoxy/SiO ₂	9	45	2,2	[102]
Epoxy/SiO ₂ -g-PAAM	9	11	2,2 ^б	[103]
Epoxy/TiO ₂	300	14	4	[104]
Epoxy/Al ₂ O ₃	13	3,9	2	[105]
Epoxy/ZrO ₂	60-100	10	0,5	[106]
PTFE/ZnO	50	13	15	[107]
PTFE/Al ₂ O ₃	40	1,2	12 ^с	[108]

^a достигнуто при шероховатости стального контр-тела R_a=60-100 нм; при R_a=27 нм интенсивность изнашивания увеличивается при любом добавлении наночастиц

^б объединение SiO₂ наночастиц (9 нм), привитых с другим полимером (полиакриламид) увеличивает адгезию частиц к эпоксидной смоле, отсюда снижение износа композита

^с оптимум при низких содержаниях наполнителя не обнаружен

Как видно из таблицы, в большинстве работ оптимальная концентрация наноразмерного наполнителя находится в пределах 1-2 об. доля, %, однако также необходимо обратить внимание на работы, в которых положительного эффекта при малых степенях

наполнения не достигалось. Одной из проблем использования наноразмерных наполнителей в композитах является их лёгкая агломерация из-за сильного действия сил Ван-дер-Ваальса, что может не дать существенного эффекта, либо даже отрицательным образом повлиять на свойства конечного композита. Очевидно, что чем меньше размер частиц и выше степень наполнения, тем выше вероятность агломерации частиц

1.3.4 Применение гибридных наполнителей как способ повышения трибологических свойств композитов

Известно, что каждый тип наполнителей имеет свои преимущества и недостатки при использовании в подшипниковых материалах. Например, введение наноразмерных наполнителей позволяет, в некоторых случаях, значительно повысить рабочие характеристики композита при малых степенях наполнения (1-5 масс. доля, %). Вместе с тем, наночастицы могут быть малоэффективны в случае, если величина средней шероховатости ответной детали превышает размер наночастиц. В то же время, микроразмерные наполнители могут эффективнее наноразмерных действовать в условиях повышенных деформаций, значительно, но, как показывает практика, зачастую вызывают сильный абразивный износ ответной детали.

Основная идея использования мультиразмерных, гибридных композитов заключается в том, что каждый из компонентов играет определённую роль, но в то же время они производят синергетический эффект, в результате чего функциональные характеристики композита значительно возрастают. Проиллюстрируем это на примере работы [109]. На рисунке 15 приводятся результаты по износостойкости композита на основе эпоксидной смолы, содержащей гибридные наполнители. Можно видеть, что одиночная добавка наночастиц TiO_2 не даёт такого существенного снижения интенсивности изнашивания композита, как в случае добавления коротких углеволокон и графита (рисунок 15, а). Вместе с тем, использование наночастиц в гибридных наполнителях позволяет значительно повысить PV-фактор композита (рисунок 15, б), который является важной рабочей характеристикой подшипниковых материалов.

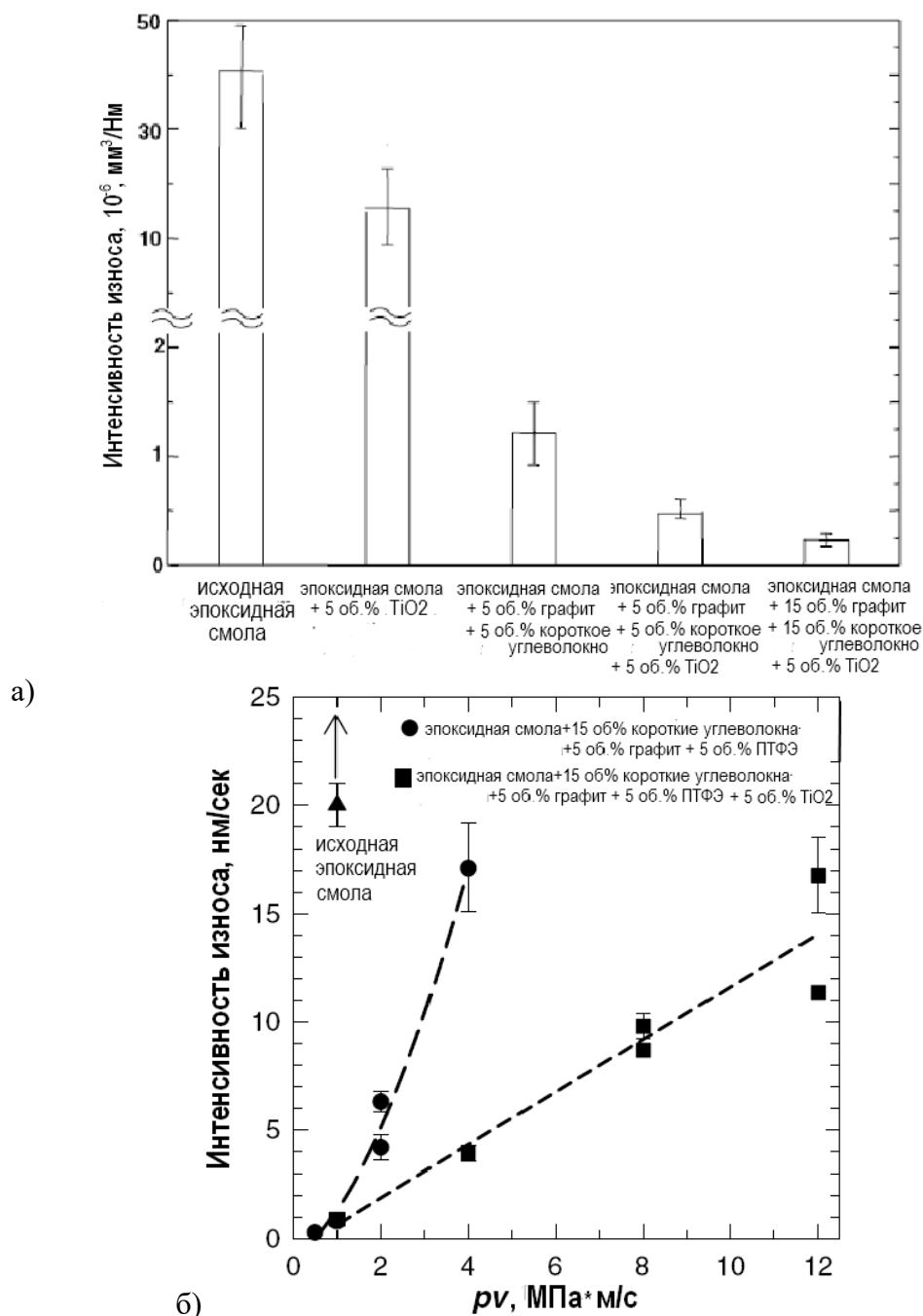


Рисунок 15 – Интенсивность изнашивания композитов на основе эпоксидной смолы, содержащей гибридные наполнители

Микрофотографии поверхностей износа гибридных композитов на эпоксидной основе, без добавки нано- TiO_2 (рисунок 16) и содержащих добавку нано- TiO_2 (рисунок 17) указывают на значительные изменения механизмов изнашивания. При отсутствии добавки наночастиц TiO_2 , изнашивание композита происходит в результате граничных разрушений матрица-волокно, в результате чего волокна выкрашиваются из полимерной матрицы при сдвиговом воздействии выступов контр-тела в процессе трения. При добавлении наночастиц TiO_2

поверхность износа композита выглядит гладкой даже при высоких нагрузках, граница матрица - углеволокно сохраняется, несмотря на повреждения краёв волокон, что связывают с положительным эффектом качения наночастиц, возникающем между парой сопряжения, что приводит уменьшению напряжения сдвига и коэффициента трения системы.

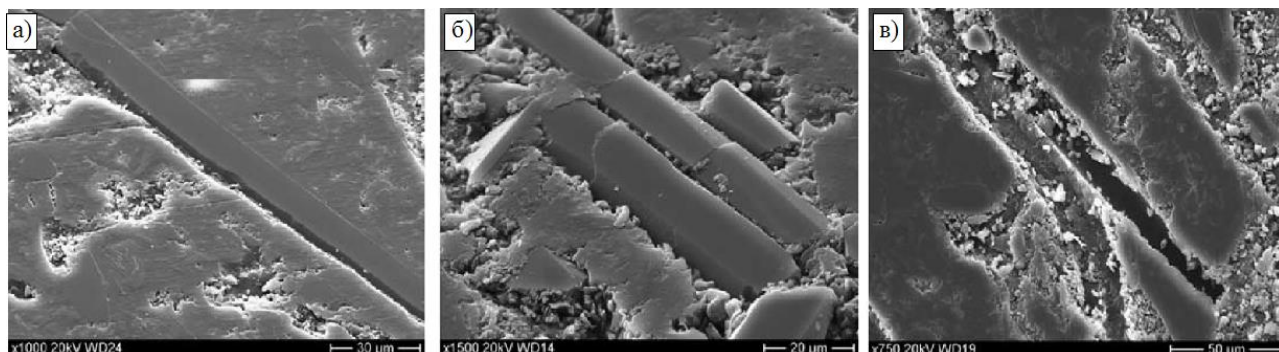


Рисунок 16 - Процесс износа поверхности композита (эпоксидная смола+5 об.% графит+5об.% ПТФЭ+15 об.% кУВ), содержащего короткое углеволокно (кУВ) (а) утончение волокна, (б) разрушение волокна, (в) измельчение и удаление волокна из зоны контакта. Условия испытаний: $p=1$ МПа, $v=1$ м/с, продолжительность 20 ч, схема трения палец-диск

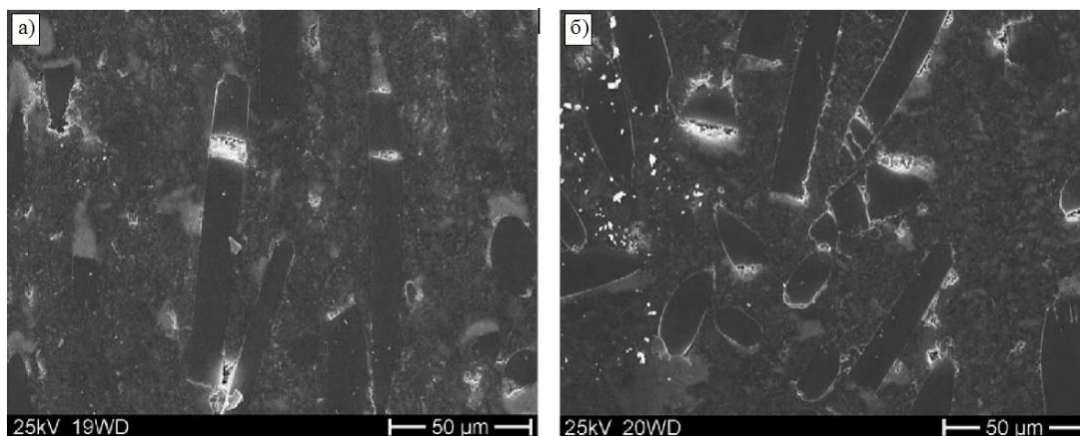


Рисунок 17- Микрофотографии поверхностей износа гибридного композита, содержащего наночастицы TiO_2 (эпоксидная смола + 5 об.% графит + 5 об.% TiO_2 + 15 об.% кУВ) при различных давлениях: (а) 1 МПа, (б) 12 МПа.

Ещё одна иллюстрация действия наночастиц в гибридных, мультиразмерных композитах на основе термопласта ПА-6,6 представлена на рисунке 18.

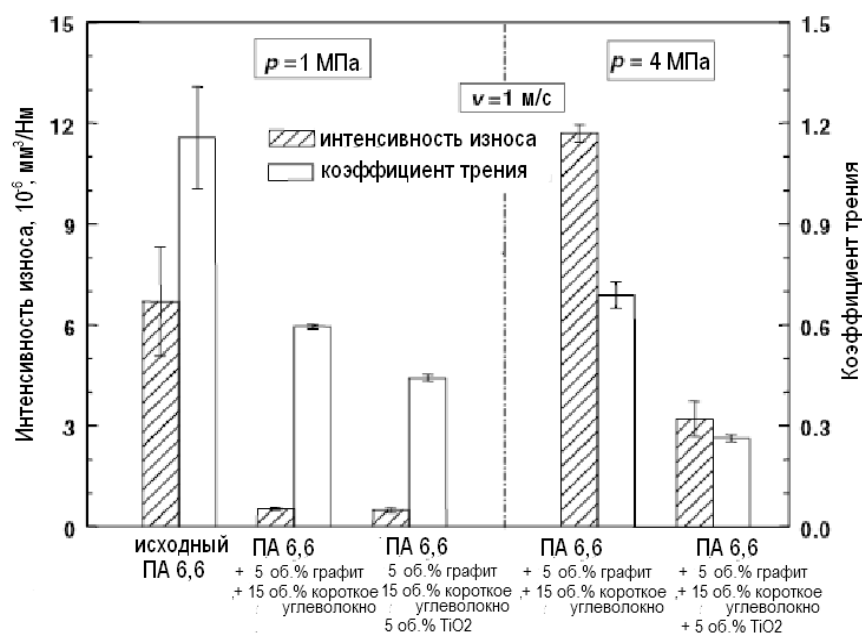


Рисунок 18 - Характер трения и износа композитов на основе ПА-6,6, содержащий гибридные наполнители при различных нагрузках. Модель трения: палец-диск, материал контр-тела: сталь 100Cr6

Из графиков выше видно, что введение TiO_2 в гибридный композит позволяет значительно улучшить износостойкость и снизить коэффициент трения композита при повышенных нагрузках.

Влияние ПТФЭ и TiO_2 на изменение коэффициента трения и контактной температуры гибридных, мультиразмерных композитов в процессе скольжения представлено на рисунках 19, 20

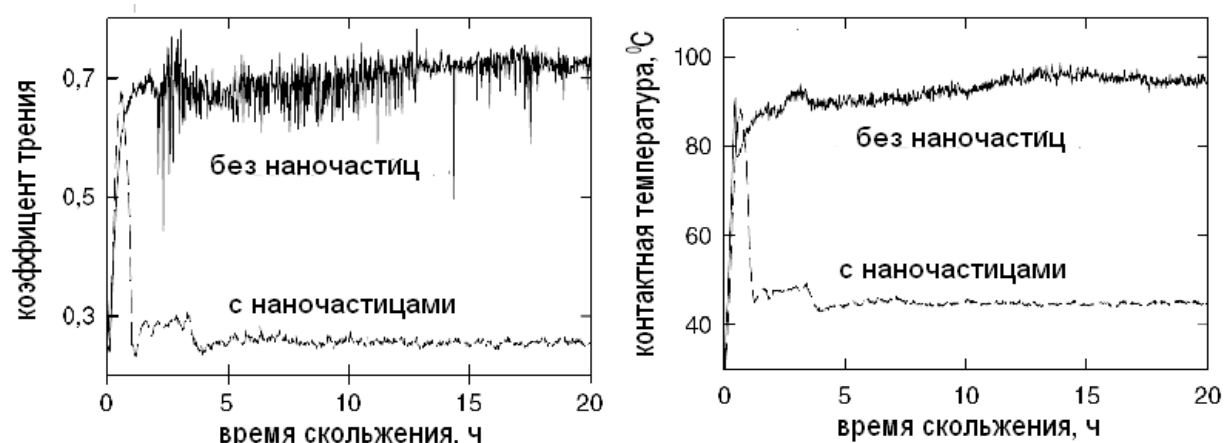


Рисунок 19 - Зависимость коэффициента трения и контактной температуры композитов ПА6,6 + 5 об. % графит + 15 об.% кУВ с наличием/отсутствием 5 об.% TiO_2 . Нагрузка 4 МПа, скорость 1 м/с, продолжительность 20 ч, схема трения палец-диск

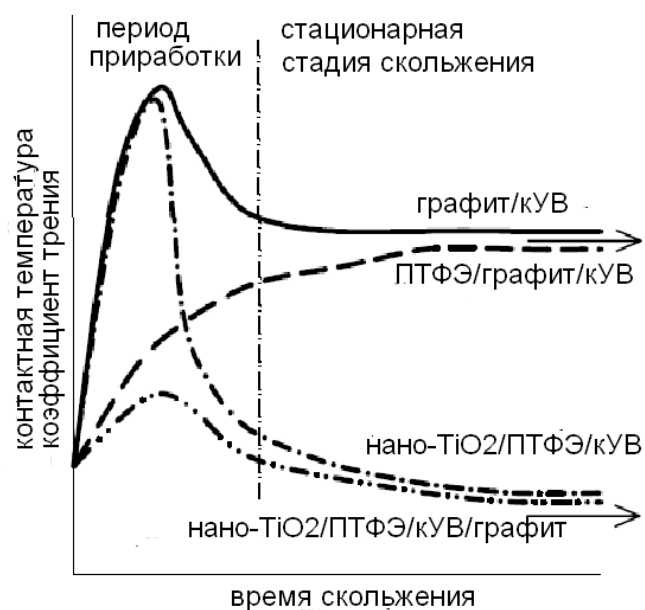


Рисунок 20- Схематичное изображение влияния ПТФЭ и наночастиц TiO_2 на коэффициент трения и температуру трибоконтакта композита как функция времени

Как видно из графиков, ПТФЭ обеспечивает низкий коэффициент трения на стадии приработки композита, тогда как добавка нано- TiO_2 обеспечивает низкое трение на стационарной стадии скольжения композита. Таким образом, анализ литературы показывает, что перспективным направлением является повышение трибологических характеристик композита за счет применения гибридных наполнителей как результат синергетического эффекта двух и более добавок,

2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1 Описание исходных материалов

2.1.1 Материалы для получения высоконаполненных теплопроводящих композитов

В качестве базового компонента теплопроводящего наполнителя в высоконаполненных металл-полимерных композитах, был выбран алюминиевый порошок марки ПА-1, характеристика морфологии и грансостава которого приведена на рисунке 21.

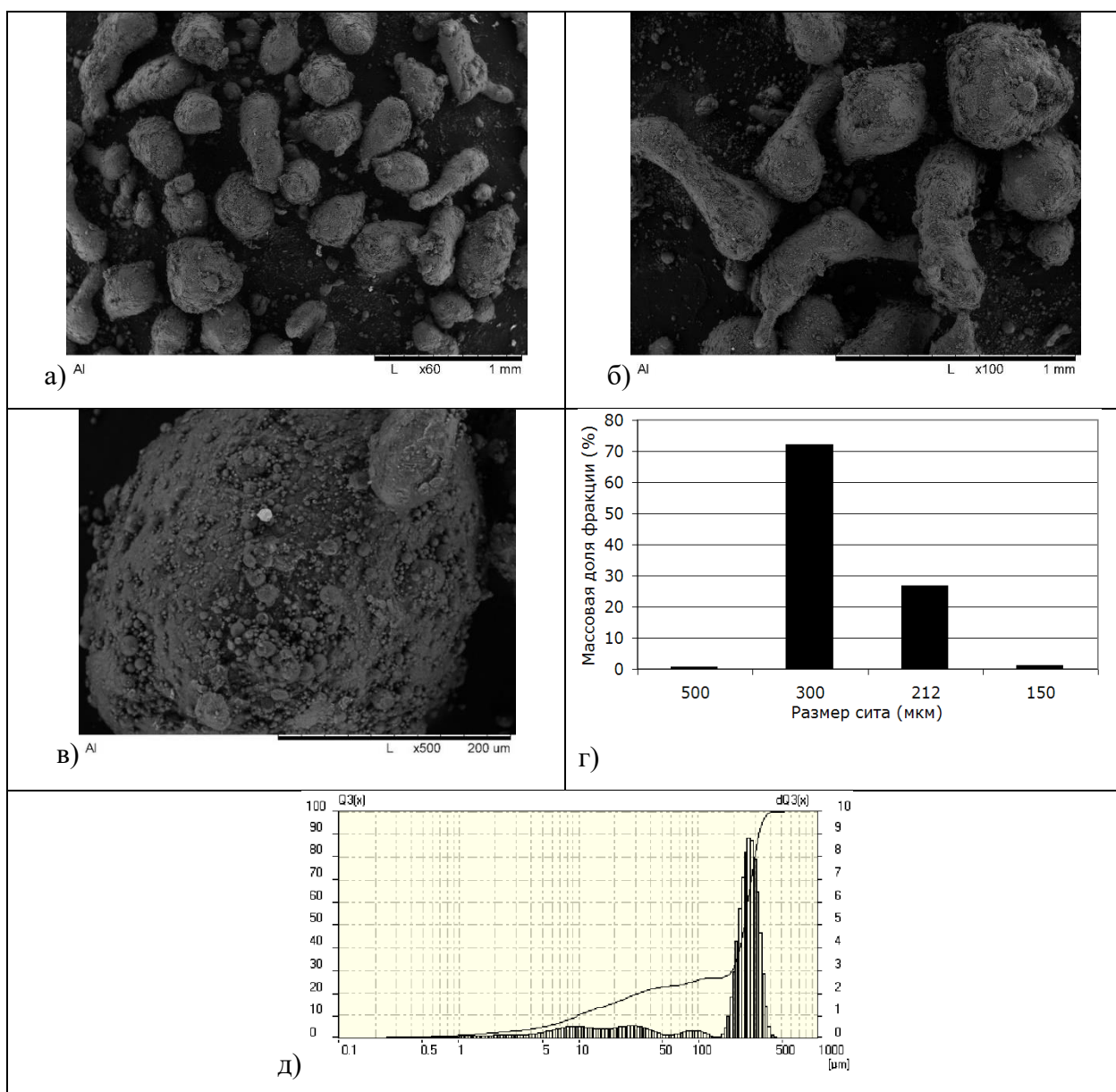


Рисунок 21 – Характеристика морфологии и гранулометрического состава порошка Al марки ПА-1: а, б, в) микрофотографии СЭМ, г) ситовой анализ, д) лазерный анализатор частиц

Порошок Al внешне представляет собой крупные частицы (рисунок 21, а) сферической, либо цилиндрической формы (рисунок 21, б). Размер некоторых частиц достигает 800 мкм в длину и 200 мкм в поперечнике, диаметр сферических частиц до 500 мкм. Более высокое увеличение (рисунок 21, в) позволяет увидеть на поверхности частиц множество мелких сфер. Согласно результатам ситового анализа (рисунок 21, г), основная фракция алюминиевого порошка (свыше 70 масс. доля,%) остаётся на 300 мкм сите, что согласуется с паспортными данными. Данные по ситовому анализу и лазерной дифракции (рисунок 21, д) указывают на очень узкое распределение частиц по размеру, с одиночным пиком в районе 290 мкм.

В качестве наноразмерного наполнителя были использованы многослойные углеродные нанотрубки (УНТ) марки «Таунит-М», (ООО «Технаноцентр», Тамбов, Россия). Внешний и внутренний диаметр УНТ 4–8 нм и 8–15 нм, соответственно. Длина более 2 мкм. На рисунке 22 представлена фотография УНТ, полученная методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Для увеличения адгезионного взаимодействия между наполнителем и полимерным связующим, а также снижения агломерирования УНТ был использован метод прямого фторирования. Фторирование УНТ проводилось в стальном реакторе при давлении газообразного фтора 0,6 – 0,7 атм. и температуре 150 °С в течение 2-х часов.

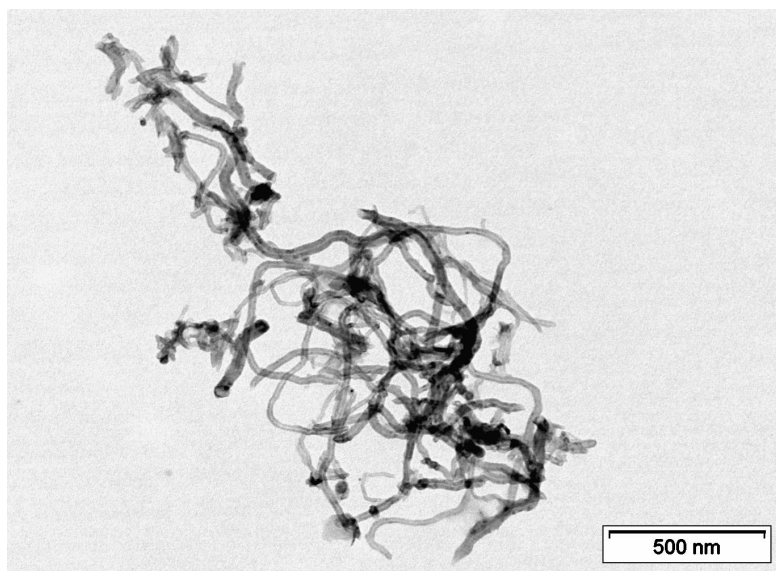


Рисунок 22– Фотография ПЭМ углеродных нанотрубок «Таунит», используемых в работе

2.1.2 Материалы для получения теплостойких блочных полиимидов

В качестве базового материала были взяты промышленные отходы производства полиимидных плёнок толщиной 40 мкм, представляющие собой полиимиды на основе пиромеллитового диангидрида (ПМДА) и 4,4-диаминодифенилового эфира (ДАДФЭ) или полипиромеллитимиды. При дальнейшем описании будет иметь маркировку «ПИ».

Промышленный пресс-порошок ПИ-ПР-20 или (ПМ-69) представляет полиимид, полученный термической циклизацией полиамидокислоты, синтезированной жидкофазной поликонденсацией диангидрида 3,3',4,4'- бензофенонтетракарбоновой кислоты (БФДА) и 4,4-диаминодифенилового эфира (ДАДФЭ). Внешне представляет собой порошок желто-зеленого (горчичного) цвета без посторонних включений в виде частиц другого цвета. Морфология порошка сферическая, поверхность частиц рыхлая, состоящая из агломератов мелких частиц. Массовая доля летучих веществ не более 1 %. Теплостойкость по Мартенсу составляет 285 °С, температура стеклования составляет 315 °С. При дальнейшем описании будет иметь маркировку «ПМ-69».

Полиимидное связующее СП-97 представляет собой раствор двух имидообразующих компонентов в смеси амидного растворителя (метилпирролидон) и этанола (соотношение растворителей 1:1, концентрация раствора 45-50%, плотность раствора 1,0-1,2 г/см³): диэтилового эфира бензофенонтетракарбоновой кислоты (ДЭЭБФТКК) и диаминодифенилметана (ДАДФМ) при их стехиометрическом соотношении. Время жизнеспособности связующего СП-97 составляет не более 2-х месяцев. При взаимодействии мономерных компонентов СП-97 в ходе нагревания при сравнительно низкой температуре (200 °С) происходит образование полиамидоэфира, который при температуре до 280-300°С превращается в линейный полиимид. Линейный полиимид обладает достаточно высокой прочностью, но низкой термостойкостью (250°С). При нагревании до 350°С происходит сшивка линейных молекул полиимида с образованием редкосшитого сетчатого полиимида. При дальнейшем описании будет иметь маркировку «СП-97». Изображение исходных материалов, используемых в работе, представлено на рисунке 23.

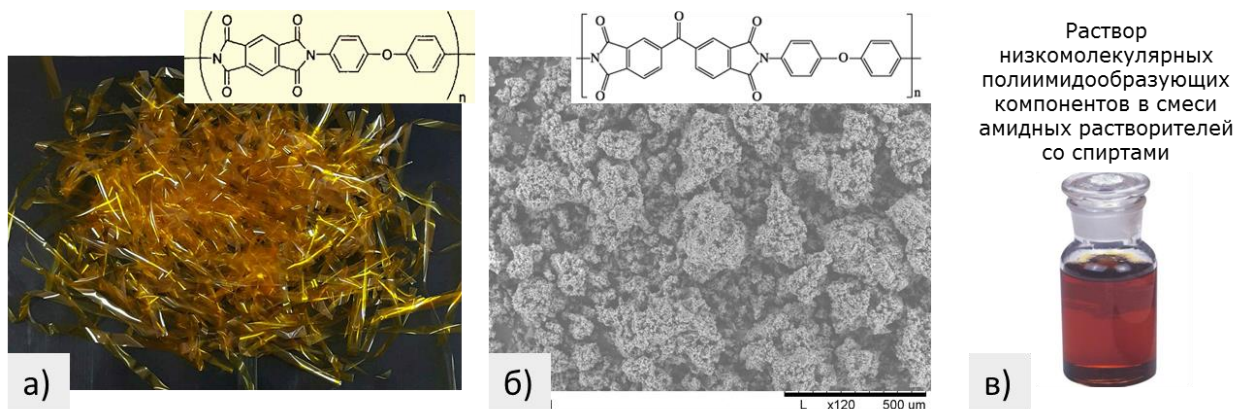
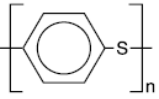
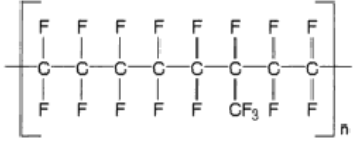


Рисунок 23 - Исходные материалы, используемые в работе для получения блочных полиимидов: а) промышленные отходы ПИ плёнки, б) микрофотография полиимидного порошка ПМ-69, в) полиимидное связующее СП-97С

2.1.3 Материалы для получения антифрикционных композиций

В настоящей работе в качестве исходных компонентов полимерных матриц были выбраны порошки высокотемпературных кристаллизующихся полимеров полифениленсульфида и фторопласта-4МБ, свойства которых приводятся в таблице 9. Полифениленсульфид (ПФС) представляет собой линейный кристаллизующийся термопласт. Бензольное кольцо и атом серы образуют основную цепь макромолекулы и придают ПФС ряд необычных свойств: термостойкость (рабочая температура до 220 °С), стойкость к возгоранию, химическая и окислительная стойкость, высокая твёрдость и прочность, низкое водопоглощение, низкая ползучесть. Эта комбинация ставит ПФС в категорию суперконструкционных материалов. ПФС имеет низкую вязкость расплава, поэтому может перерабатываться в изделия любыми из известных методов. Фторопласт-4МБ (Ф-4МБ) является модификацией фторопласта-4 или политетрафторэтилена (ПТФЭ). Ф-4МБ включает в себя все основные особенности ПТФЭ, но, вследствие более низкой вязкости расплава, может перерабатываться в изделия, помимо прессования, литьём под давлением и экструзией. Основные характеристики Ф-4МБ следующие: высокая термо- и морозостойкость, сохранение пластичности в широком интервале температур, низкое поверхностное натяжение и адгезия, не смачивается ни водой, ни жирами, ни большинством органических растворителей. По химической стойкости превышает все известные синтетические материалы и благородные металлы: не разрушается под влиянием щелочей, кислот и даже смеси азотной и соляной кислот. Максимальная температура эксплуатации примерно на 60 °С ниже, чем у ПТФЭ при использовании в схожих условиях.

Таблица 9 – Свойства полимерных матриц, используемых в работе

Название	Полифениленсульфид	Фторопласт-4МБ
Формула		
Тип	термопласт	термопласт
Цвет	светлобежевый	Белый
Структура	кристаллизуемый	кристаллизуемый
ρ , г/см ³	1,35	2,15
η , Па•с	500 (300 °C)	10 ³ -10 ⁵ (300 °C) 10 ⁴ -10 ⁵ (380 °C)
Усадка, %	0,9-1,7	3,5-6,0
T _{пл} , °C	282-287	265-285
T _с , °C	83-87	-85
T _{1,8 МПа} , °C	110 (ИСО 75 ч.1, 2)	48 (ASTM D-648)
T _{экспл} , °C	-40-240	-195-210
T _д , °C	450	360
α , мкм/м•°C	42 (20 °C), 80 (100 °C)	94 (23 °C)
λ , Вт/М*К	0,28	0,26
E _р , МПа	3700 (ИСО 527 ч.1, 2)	350
E _и , МПа	3800 (ИСО 178)	550-600
σ_r , МПа	75 (ИСО 527 ч.1, 2)	16-31
$\sigma_{сж}$, МПа	113	20
$\sigma_{сж}^{текуч}$ МПа		5,5
$\sigma_{и}$, МПа	130 (ИСО 178)	20-30
ϵ_r , %	3	250-400
ψ , кДж/м ²	1,6	125
HRR	124	58
$\mu_{дин}$	0,35	0,2

Условные обозначения: ρ : плотность, T_{пл}: температура плавления, T_с: температура стеклования, T_{1,8 МПа}: температура тепловой деформации при нагрузке 1,8 МПа, T_{экспл}: температура продолжительной эксплуатации, T_д: температура начала потери массы, σ_r : удельная теплоёмкость, α : коэффициент линейного термического расширения, λ : теплопроводность, E: упругий модуль (р: при растяжении, и: при изгибе), σ : предел прочности (р: при растяжении, сж: при сжатии, и: при изгибе), $\sigma_{текуч}$ при 3 %: предел текучести при деформации 3 %, ϵ_r : удлинение при разрыве, ψ : ударная вязкость по Изоду без надреза; HRR: твёрдость по Роквеллу шкала R, $\mu_{дин}$: динамический коэффициент трения

В качестве наполнителя антифрикционных композитов были взяты отходы производства полиимидо-фторопластовой плёнки марки ПМФ (со фторопластовым покрытием толщиной 10 мкм) толщиной 50 мкм (производство «Эстроком»). Данный тип отходов был выбран по причине невозможности получения из них блочных ПИ изделий ввиду отсутствия спекания полиимидных порошинок. Этому препятствует слой фторопласта-4МД, содержащийся в плёнке, который при температурах переработки полиимида (400 °С) начинает интенсивно деградировать, что подтверждается данными ТГ анализа. С другой стороны, слой фторопласта-4МД должен сыграть положительную роль в улучшении антифрикционных характеристик композиционных материалов при использовании данного вида отходов в качестве дисперсного порошкового наполнителя.

В качестве наноразмерных частиц использовались следующие добавки:

- квазикристаллические (КК) порошки системы Al-Cu-Fe были синтезированы в нашей лаборатории. Состав квазикристаллической фазы, ат. %: 65 % Al, 23 % Cu, 12 % Fe (Ψ-фаза), доля фазы 95 %. Структура икосаэдр; плотность 4,32 г/см³. Отличительные свойства КК_{Al-Cu-Fe} состоят в следующем: очень высокая твёрдость (10 ГПа), низкий коэффициент трения (0,1) и низкая теплопроводность в интервале от 20 до 800 °С. Это свойства обусловлены особенностью строения электронной структуры квазикристаллов. Они имеют очень низкую поверхностную энергию (28 мДж/м²), что указывает на насыщенность межатомных связей даже на поверхностном слое квазикристалла. Размер частиц 100-300 нм;
- углерод технический гранулированный: удельная поверхность 160-180 м²/г, насыпная плотность не менее 300 кг/м³; средний размер частиц, 20 нм.
- наноалмазы: содержание фазы 40-99 масс. %; средний размер частиц – 4-6 нм.

2.1.4 Материалы для получения ориентированных нанокомпозитов СВМПЭ-УНТ

Для приготовления ориентированных нанокомпозиционных в качестве матрицы был выбран сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ) марки GUR 4120 (производство Ticona) с молекулярной массой $5 \cdot 10^6$ г/моль. В качестве наполнителя были использованы многостенные углеродные нанотрубки УНТ марки «Таунит-М», (ООО «Технаноцентр», Тамбов, Россия). Внешний и внутренний диаметр МУНТ: 4–8 нм и 8–15 нм, соответственно (см. рисунок 22).

2.2 Методика механоактивационного синтеза для получения порошковых нанокомпозитов

В настоящей работе для механоактивационной (далее МА) обработки и синтеза порошковых композитов использовался планетарный активатор АПФ-3, схема которого приведена на рисунке 24. Изделие включает в себя статорные части, состоящие из станины 1 корпуса 2, обоймы 3, кронштейнов и крепёжных элементов, и роторные части, состоящие из привода 8, шкивов 4, барабанов 5, клиноременной передачи. Таким образом, вся конструкция изделия состоит из узлов и деталей, обеспечивающих работу барабанов различных конструкций в планетарном движении. Для ограничения осевых перемещений контейнеров с барабанами служит ограничительное кольцо 6. Для фиксации барабана в ячейке привода используется ролик 7. Вода подаётся внутрь помольного узла через штуцер, и далее поступает в активную зону через форсунку 12, тем самым обеспечивается охлаждение и смазка барабанов во время работы мельницы.

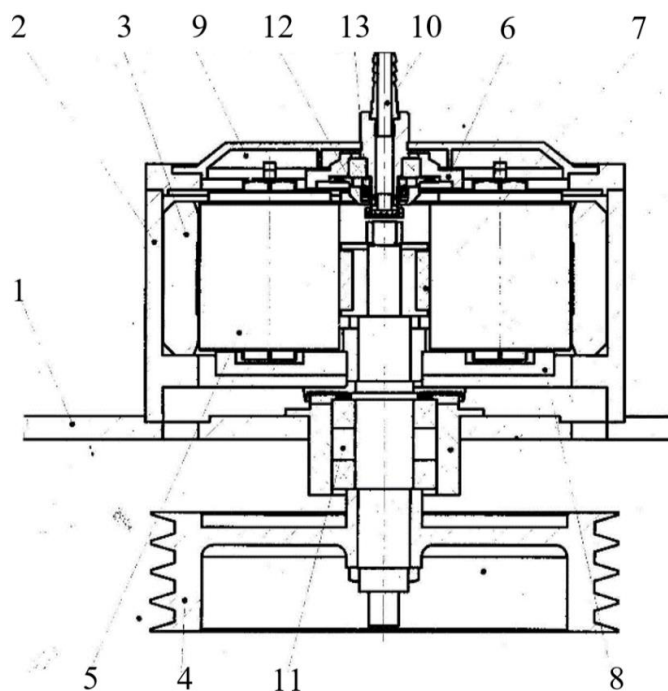


Рисунок 24 – Принципиальная схема планетарного активатора АПФ-3

Работа планетарного активатора происходит следующим образом. От электродвигателя определённой мощности посредством шкивов и клиноременной передачи приводится во вращение привод (водило) 8, который раскручивает барабаны относительно оси активатора,

т.е. сообщает им переносное движение. За счёт прижатия барабанов к обойме под действием центробежных сил возникает сила трения, между стенками барабана и обоймы, которая заставляет барабаны раскручиваться вокруг собственных осей, им сообщается относительное движение, в результате чего возникает движение млеющих тел и материала внутри рабочего барабана (рисунок 25). Совокупность переносного и относительного движений и есть планетарное движение. Находящиеся на дне барабана млеющие тела при его вращении начинают подниматься по его внутренним стенкам на некоторую высоту, что обусловлено фрикционным эффектом, после чего каскадом падают вниз, создавая ударный эффект. В итоге материал непрерывно подвергается фрикционному и ударному воздействиям, что вызывает процессы измельчения, гомогенизации и активации исходных компонентов.

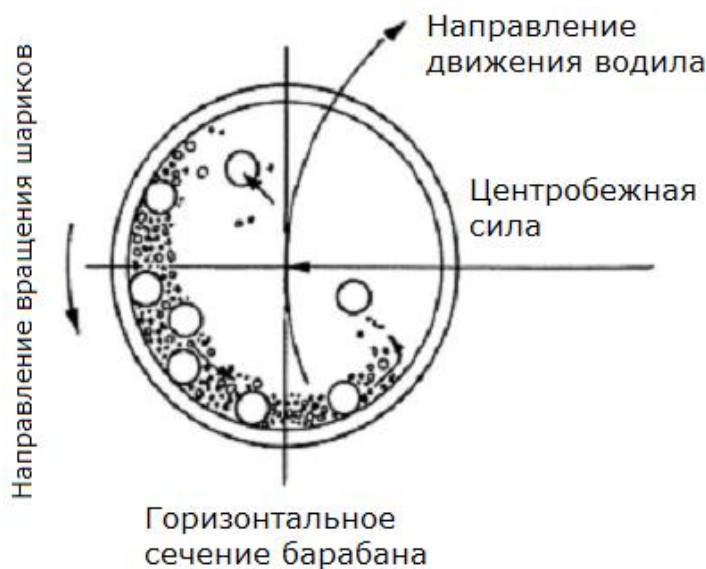


Рисунок 25 – Горизонтальное сечение барабана во время работы мельницы

Планетарный активатор АПФ-3 имеет ряд особенностей, делающих его особенно пригодным для задач механосинтеза: возможность программного задания режимов работы позволяет автоматизировать цикл пуск/остановка, варьировать скорость вращения водила в широких пределах; обеспечивает плавность пуска и остановки, что снижает нагрузку на электродвигатель. Мельница имеют водяное охлаждение, что обеспечивает эффективный отвод тепла от стальных барабанов при их работе, а также высокую энергонапряжённость, что обеспечивает высокую эффективность измельчения материала и гомогенизацию порошковых смесей за относительно короткое время.

2.2.1 Приготовление порошковых наполнителей алюминий/углеродные нанотрубки для создания теплопроводящих нанокомпозитов

Параметры работы активатора АПФ-3 приводятся в таблице 10. В качестве основного параметра контроля процесса МА обработки Al/УНТ порошков было выбрано время, которое варьировалось в ряду 10, 20, 30, 40, 50, 60 и 70 мин. Приготовленные порошковые навески Al, либо Al/УНТ (содержание УНТ 1 и 2 масс. доля, %) по 50 г загружались в два рабочих барабана объёмом 900 мл каждый, в которые также добавлялось поверхностно-активное вещество (ПАВ) в количестве 1,5-2 мл. Добавка ПАВ обусловлена тем, что в процессе МА обработки алюминиевых порошков происходит сильное налипание частиц Al на стенку барабана и размольные тела планетарной мельницы. Для устранения явления налипания используют добавки ПАВ в порошковые смеси. При этом количество ПАВ и способ их введения должны не только предотвращать налипание порошка на стенку барабана и размольные тела, но и обеспечивать равновесие многократного процесса сваривания и дробления образующегося композиционного конгломерата. Частицы порошка слипаются, особенно если они пластичные и вязкие, вследствие сильной пластической деформации, возникающей в процессе МА. ПАВ адсорбируются на поверхности частиц, понижает поверхностное натяжение частиц, тем самым предотвращая их чрезмерную сварку, а также налипание на размольные шары и внутренние стенки барабана.

Таблица 10 – Параметры работы планетарного активатора АПФ-3

Скорость вращения водила (об/мин)	450
Материал барабанов	Закалённая сталь
Объём барабана (мл)	900
Материал шаров	Сталь ШХ15
Размер шаров (мм)	7 / 8 / 9,5
Количественное соотношение шаров	1/1,5/ 2
Масса загрузки шаров (г)	1000
Масса загрузки порошка (г)	50
Коэфф.заполнения барабана шарами (%)	30
Время обработки (мин)	10, 20, 30, 40, 50, 60, 70
Охлаждение	Водяное

Далее барабаны помещались в рабочие ячейки привода АПФ-3. Контроль скорости вращения электродвигателя активатора осуществлялся с помощью преобразователя частоты переменного тока. Рабочее значение силы тока равнялось 33,77 А, что соответствует скорости вращения водила 450 об/мин. Режим работы активатора задавался с помощью программатора, где был выставлен следующий рабочий цикл работа/отдых: 5-2-5-2. В качестве основного параметра контроля процесса МА выбрано время, которое варьировалось в ряду 10-70 мин. Далее осуществлялась выгрузка порошков и сушка при 120 °С в течении 60 мин. Далее, после проведения контрольных измерений масс порошков их исследовали на сканирующем электронном микроскопе, проводился их ситовой анализ, измерялась насыпная плотность порошком после утряски, проводилась лазерная дифракция (построение гистограммы распределения по размерам, средний размер частиц, удельная поверхность).

2.2.2 Получение полиимидных порошков из отходов производства плёнок для создания теплостойких и антифрикционных нанокompозитов

Основные этапы получения ПИ порошков из отходов производства плёнок, включают предварительную сушку плёнок при 120 °С в течении 45 мин, измельчение ПИ пленок в планетарном активаторе и последующую выгрузку ПИ порошка с просевом через крупное 800 мкм сито. Измельчение отходов ПИ пленок проходило в планетарном активаторе АПФ-3, рабочие параметры которого приведены таблице 11

Таблица 11– Параметры работы планетарного активатора АПФ-3

Частота вращения барабанов переносном движении (об/мин)	425-460
Материал барабанов	Закалённая сталь
Объём барабана (мл)	900
Количество рабочих барабанов, шт	2
Материал шариков	сталь ШХ15
Размер шариков (мм)	6-10
Коэффициент заполнения барабана, %	43
Масса загрузки шариков (г)	1700
Масса загрузки материала (г)	70
Общее время работы (мин)	45, 67, 90, 135, 180
Охлаждение	Водяное

В шаровой планетарный активатор АПФ-3 загружают по 70 г в каждый барабан отходы ПИ плёнки, представляющих собой обрезки толщиной 40 мкм и размером не более 40 мм. Затем отходы плёнки измельчают до порошкового состояния при скорости вращения водила 425-460 об/мин в течении 45-180 мин. Масса стальных размольных тел размером 6-10 мм составляет 1700 г. Полученный полиимидный порошок пропускают через 800 мкм сито с целью отсева неизмельченных чешуек пленки. Выбор используемых интервалов скоростей вращения планетарной шаровой мельницы объясняется тем, что при скорости вращения менее 425 об/мин энергии шаров для эффективного измельчения пленки ПМДА-ДАДФЭ оказывается недостаточным, а при скоростях вращения более 460 об/мин в полиимидном порошке может возникать повышенное содержание примесей как результат соударения стальных размольных тел.

Выбор используемых интервалов времен МА пленки ПИ в планетарной мельнице был сделан с целью исследования степени дисперсности и морфологии ПИ порошка на механические свойства блочных изделий из полиимидов. Предварительные эксперименты по измельчению плёнок ПИ на различном оборудовании показали, что только планетарный активатор типа АПФ-3 справляются с этой задачей эффективно. В качестве альтернативных решений рассматривались мельница планетарного типа Fritsch Pulverisette 5, роторная Fritsch Pulverisette 14 и ножевая ИКА М20. В случае использования Fritsch Pulverisette 5 эффективность измельчения ПИ плёнки оказалась низкой по сравнению с АПФ-3 вследствие недостаточной энергонапряжённости. Мельницы роторно-ножевого типа оказались неэффективным для измельчения ПИ плёнок. Последние, в силу своей тонкости и гибкости, легко соскальзывали с ножа и скапливались в верхней, нерабочей части ротора и, таким образом, большая часть загруженного материала оказывалась неизмельчённой.

2.2.3 Получение теплостойких порошковых полиимидных композиций

Получение порошковых полиимидных композиций проходило в два этапа. Вначале отходы ПМДА-ДАДФЭ плёнок ПИ подвергаются МА обработке в шаровой планетарной мельнице при скорости вращения водила 425-460 об/мин в течении 45-55 мин. Масса стальных размольных тел размером 6-10 мм составляет 1700 г. Затем полученный ПИ порошок пропускают через 800 мкм сито с целью отсева неизмельченных чешуек пленки.

Далее к полученному крупнодисперсному ПИ порошку добавляется полиимидный порошок БФДА-ДАДФЭ марки ПМ-69 и полиимидное связующее марки СП-97С в концентрации 2,5-15 масс. доля %, которые затем подвергаются совместной МА обработке в

шаровой планетарной мельнице при скорости 425-460 об/мин в течении 22-120 мин. Масса загрузки порошковой смеси в каждый барабан 55 г (общая масса 110 г). Составы порошковых композиций, полученные в работе методом МА при различных временах обработки, представлены в таблице 12. Выбор используемых интервалов концентраций полиимидного порошка БФДА-ДАДФЭ марки ПИ-ПР-20 и полиимидного связующего марки СП-97С, обосновывается тем, что при содержании добавок менее 5 масс.доля,% эффект по улучшению механических характеристик оказывается недостаточным, тогда как при содержании выше 15 масс. доля % значительного улучшения механических свойств блочных изделий ПИ не происходит, но возрастает стоимость материала. Полученные в результате МА порошковые композиции подвергались сушке при 130 °С в течении 90 мин.

Таблица 12 – Порошковые составы полиимидных композиций (масс. доля, %), получаемые методом механохимического синтеза

№	ПИ	СП-97С	ПМ-69	Время МА, мин
1	100	-	-	45
2	100	-	-	90
3	100	-	-	180
4	97,5	2,5		67
5	97,5	2,5		180
6	94	6		67
7	94	6		180
8	90	10	-	67
9	90	10	-	90
10	90	10	-	135
11	90	10	-	180
12	85	-	15	90
13	85	-	15	180
14	85	10	5	67
15	80	10	10	67
16	80	10	10	90
17	75	10	15	67

2.2.4 Получение трибологических порошковых композиций на основе фторопласта и полифениленсульфида

Получение порошковых полиимидных композиций проходило в два этапа. Вначале отходы полиимидо-фторопластовых плёнок марки ПМФ (далее обозначается как ПИ) подвергаются МА обработке в шаровой планетарной мельнице при скорости вращения водила 425-460 об/мин в течении 45-55 мин. Масса стальных размольных тел размером 6-10 мм составляет 1700 г. Затем полученный ПИ порошок пропускают через 800 мкм сито с целью отсева неизмельченных чешуек пленки. Далее к полученному из отходов полиимид-фторопластовых плёнок крупнодисперсному порошку добавляются порошки фторопласта-4мб (Ф-4МБ), полифениленсульфида (ПФС), технического углерода (ТУ), квазикристаллов Al₆₅Cu₂₃Fe₁₂ (КК), наноалмазов, согласно соотношениям, приведённых в таблице 13. Масса загрузки порошковой смеси в каждый барабан 55 г (общая масса 110 г). Время механоактивационной (МА) обработки во всех случаях составляло 45 мин. Главная задача на этом этапе работы заключалась в достижении равномерного распределения компонентов, поскольку это напрямую влияет на свойства конечного композита

В результате были получены двухкомпонентные порошковые смеси Ф4МБ/ПИ и ПФС/ПИ в широком интервале концентраций. Основной целью являлось определение максимальной степени наполнения ПИ смеси, где лимитирующим критерием являлось значение прочности на сжатие блочных образцов Ф4МБ/ПИ и ПФС/ПИ. Далее, после изучения физико-механических, температурных и трибологических свойств двойных систем, были получены многокомпонентные порошковые композиции. Основной задачей являлось улучшение антифрикционных характеристик материалов. Выбор малых степеней наполнения для порошков квазикристаллов, наноалмазов, технического углерода обусловлен их высокой удельной поверхностью. Согласно литературным данным, наночастицы действуют наиболее эффективно в интервале концентраций 1-5 масс. доля, %.

Таблица 13 – Составы антифрикционных порошковых композиций, полученных методом МА на планетарном активаторе АПФ-3

Название	Состав, масс. доля, %
Ф-4МБ	100
Ф-4МБ/ПИ	75/25
	50/50
	25/75
Ф-4МБ/ПИ/ТУ/КК	85,5/12/1,25/1,25
Ф-4МБ/ПИ/ТУ	75/20/5
Ф-4МБ/КК	98,5/1,5
Ф-4МБ/ТУ	97,5/2,5
ПФС	100
ПФС/ПИ	90/10
	75/25
	50/50
	25/75
ПФС/ПИ/НА	49,75/49,75/0,5
ПФС/ТУ	85/15
ПФС/ПИ/ТУ	50/35/15
Условные обозначения: ТУ - технический углерод; НА - порошок наноалмазов; КК - квазикристаллы системы $Al_{65}Cu_{23}Fe_{12}$; ПИ – порошок, полученный из отхода полиимид-фторопластовой плёнки; Ф-4МБ – фторопласт; ПФС - полифениленсульфид	

2.3 Методика получения объёмных образцов

2.3.1 Получение блочных образцов высоконаполненных Al/УНТ-смола

Смешение порошков Al и Al/УНТ с эпоксидным связующим КДА:Этал-45м (предварительное ручное смешение смолы с отвердителем в пропорции 2:1) проходило в специальной высокоскоростной контейнере-мешалке в течение 3 мин, после чего содержимое контейнера загружалось в пресс-форму, которая далее помещалась под пресс для резин с возможностью нагрева плит до 200 °С (рисунок 26). Давление в течении всего цикла изготовления составляло 50 МПа, температура 125 °С, время выдержки 2 ч. Полученный образец представлял собой призму размером 10•10•22 мм³, из которой далее на фрезеровальном станке вырезалось 4 образца на сжатие размером 4•10•10 мм³ согласно ГОСТ 4651-2014 (ИСО 604).

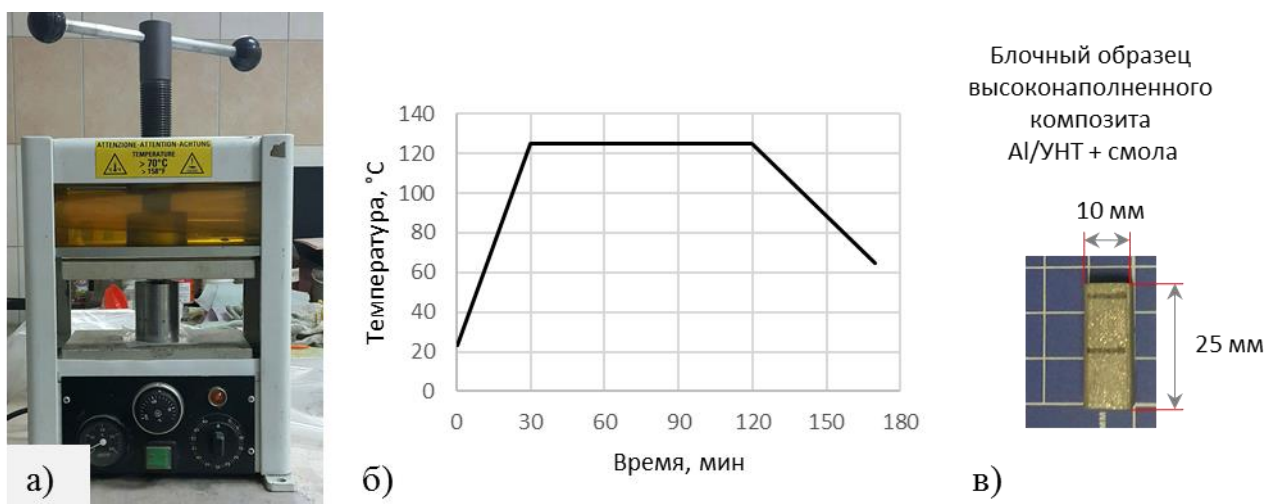


Рисунок 26 - Изготовление блочных образцов: а) винтовой пресс, б) температурный режим, в) объёмный образец высоконаполненного композита Al/УНТ-смола (содержание наполнителя 80 масс. доля, %)

2.3.2 Получение блочных образцов теплостойких полиимидов

Блочные образцы ПИ композитов получали методом высокотемпературного спекания под давлением на гидравлическом прессе ТЕСАР АПВМ-904, согласно режиму, представленному на рисунке 27. Спекание проводилось при температурах 390-400 °С и давлении 80-100 МПа. Выдержка при 400 °С составляла 15 мин. Для удаления влаги и летучих

примесей предварительно проводилась сушка полиимидных порошков при 285-290 °С в течение 30-40 мин. В качестве смазки пресс-формы применялась высокотемпературная фторопластовая смазка МДФ-289 (ООО «Флуралит-Синтез»). Скорость нагрева 3 °С/мин, скорость охлаждения 4 °С/мин. Снятие давления и изъятие заготовки проходило при температурах 150-160 °С. Для предотвращения прилипания образца к пресс-форме между ними прокладывался слой фольги. Для получения блочных образцов использовались пресс-формы в виде диска (диаметр 50 мм) Толщина полученных образцов составляла 2 мм.

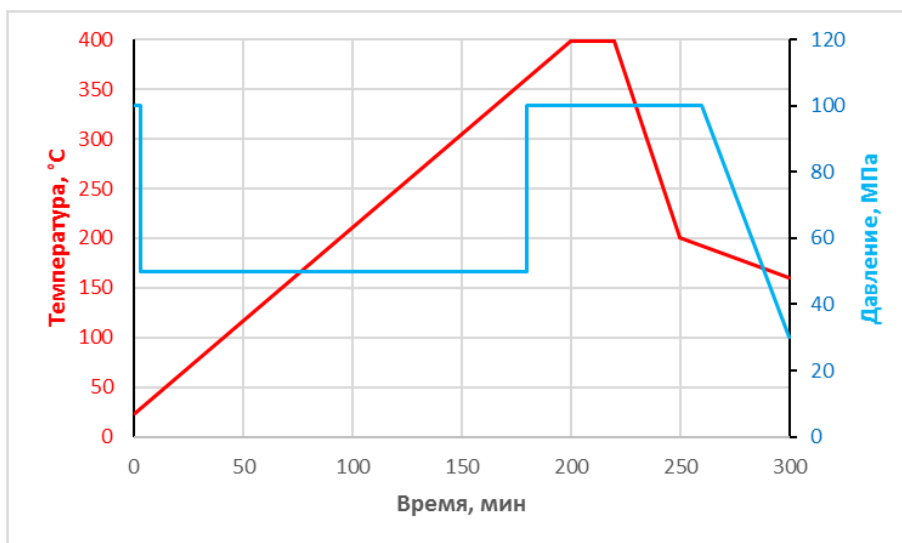


Рисунок 27 – Режим получения блочных полиимидных образцов

Для реализации метода термопрессования ПИ необходима температура 400 °С, тогда как основные плиты пресса позволяют нагревать лишь до 220 °С. Поэтому были изготовлены дополнительные нагревательные плиты, устанавливаемые через прослойку из асбестобетона между основными плитами. Асбестобетонная прослойка применялась для предотвращения перегрева основных плит пресса. Для достижения высоких температур требуется минимизация тепловых потерь, что означает обеспечение хорошей теплоизоляции системы. Для этого пресс-форму с материалом, установленную непосредственно между дополнительными плитами, и сами плиты закрывали по периметру асбестокартоном, а основные плиты нагревали до 200 °С, тем самым создавая эффективную тепловую изоляцию с внешней средой. Нагрев дополнительных плит и его контроль осуществлялся при помощи латера. Контроль температуры пресс-формы осуществлялся при помощи никель хромовой термопары с выводом сигнала на цифровой вольтметр.

2.3.3 Методика получения блочных антифрикционных наноматериалов на основе полифениленсульфида и фторопласта

Блочные образцы антифрикционных композитов на основе высокотемпературных термопластичных матриц ПФС и Ф-4МБ получали методом горячего прессования под давлением, согласно данным, рекомендованных в литературе:

- полифениленсульфид [110]: холодная запрессовка 15–20 МПа, температура 300–315 °С, давление 7–28 МПа (чем толще деталь, тем большие требуются давления). Максимальная скорость охлаждения 2 °С/мин до температуры 232 °С (для предотвращения возникновения пустот и трещин). Деталь может выниматься из пресс-формы ниже 150 °С;
- фторопласт-4МБ [111]: температура 280–320 °С, давление 20–35 МПа.

Режим получения объёмных образцов композитов по температуре и давлению показан на рисунке 28

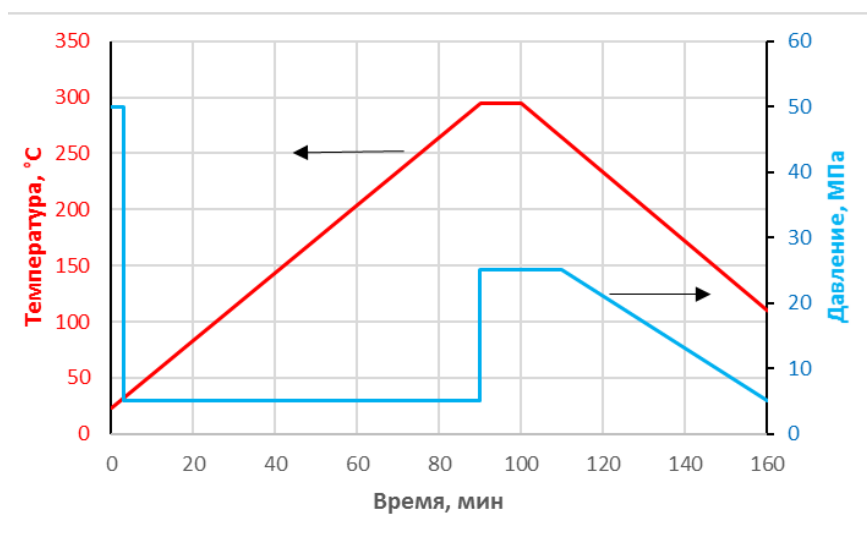


Рисунок 28- Получение блочных образцов антифрикционных композитов на основе полифениленсульфида и фторопласта 4МБ

Порошки перед прессованием подвергали сушке при 140 °С в течение 1 ч. Для получения блочных образцов антифрикционных материалов использовались стальные цилиндрические пресс-формы диаметром 27 мм, позволяющие за один цикл прессования получать до 9 образцов толщиной 2–4 мм. Для предотвращения прилипания образцов к поверхностям пресс-формы, на все подвижные части наносилась фторопластовая смазка, а также между пуансоном и образцом прокладывался тонкий слой алюминиевой фольги.

Изъятие заготовки проходило при температуре 100-110 °С. Также для получения блочных образцов антифрикционных композитов на основе ПФС для испытаний сжатие применялся режим, показанный на рисунке 29

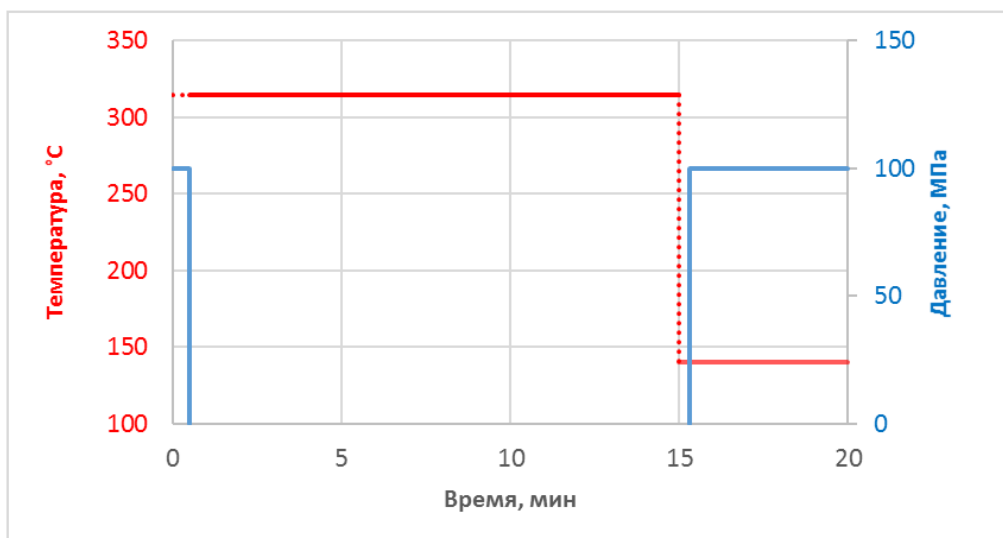


Рисунок 29- Получение блочных образцов антифрикционных композитов на основе полифенилсульфида для испытаний на сжатие

Получение образца осуществлялось следующим образом. Порошковая навеска на основе ПФС загружалась в стальную цилиндрическую 10 мм пресс-форму, после чего происходила холодная запрессовка при давлении 100 МПа. Далее пресс-форму с образцом помещали в муфельную печь и выдерживали в течении 15 мин при температуре 315 °С, после чего пресс-форму с образцом вынимали из печи и устанавливали на предварительно разогретые до 140 °С плиты гидравлического пресса. Затем подавалась давление 40 МПа в течении 5 мин, после чего происходила выгрузка полученного материала. Блочный образец на сжатие представлял собой цилиндр диаметром 10 мм и высотой 20 мм.

Также был опробован альтернативный способ получения антифрикционных нанокомпозитов на основе фторопласта-4, который заключался в холодном компактировании порошковой смеси с последующем спекании в свободном виде в муфельной печи СНОЛ 6/11. Холодное давление составляло 50 МПа, время выдержки под давлением 2 мин, температура спекания 375 °С, время спекания 2 ч. Результаты показали, что данный метод непригоден для получения фторопласт-полиимидных композиций ввиду сильного разбухания образца в процессе спекания, в результате чего образец имеет высокую пористость и неудовлетворительные механические свойства. Поэтому было решено далее работать с фторопласт-4мб, который имеет схожие с фторопласт-4 свойства, однако может

перерабатываться в объёмные изделия при температурах 280-295 °С. Тогда как изготавливать композиционные изделия на основе фторопласт-4 методом высокотемпературного прессования является более трудоёмкой операцией, поскольку в этом случае требуются температуры переработки 360-380 °С.

2.3.4 Метод изготовления ориентированных образцов СВМПЭ

Введение фторированных МУНТ (ф-МУНТ) в СВМПЭ осуществлялось методом твердофазного смешения, с использованием мельницы планетарного типа АПФ-3. Смешение производилось в стальных барабанах объёмом 900 мл. В качестве мелющих тел были использованы металлические шары диаметром от 7 до 9,5 мм. Средняя скорость вращения водила составляла 450 об/мин, общее время смешения полимера с наполнителем составило 45 мин. Таким образом были получены порошки СВМПЭ, содержащие 0,1 %, 0,5 % и 1% фторированных МУНТ.

Формирование ориентированных нанокомпозиционных материалов осуществлялось в несколько этапов. На первом этапе методом термопрессования были получены монолитные нанокомпозиционные материалы с изотропной структурой. Температура прессования составляла 180 С, давление 25 МПа. Время выдержки при температуре 180 С составляло 30 минут. Затем пресс-форма при постоянном поддержании давления 25 МПа, медленно охлаждалась на воздухе. На втором этапе были получены ориентированные прекурсоры нанокомпозитных материалов методом одноосной низкоориентационной вытяжки при комнатной температуре до достижения остаточного удлинения 200%.

На третьем этапе ориентированные прекурсоры формовались в ориентированные нанокомпозиционные материалы методом повторного термопрессования. Для достижения наилучших свойств термопрессование прекурсоров происходило в диапазоне температур от начала температуры плавления ($T_{пл}^{onset}$) до температуры пика плавления ($T_{пл}$) СВМПЭ, как отмечено на рисунке 30. Обоснование необходимости термопрессования прекурсоров ориентированных нанокомпозитов в этом диапазоне температур будет дано ниже. В результате были получены ориентированные нанокомпозиционные материалы армированные исходными и фторированными МУНТ с массовой долей наполнителя 0,1 %, 0,5 % и 1%.

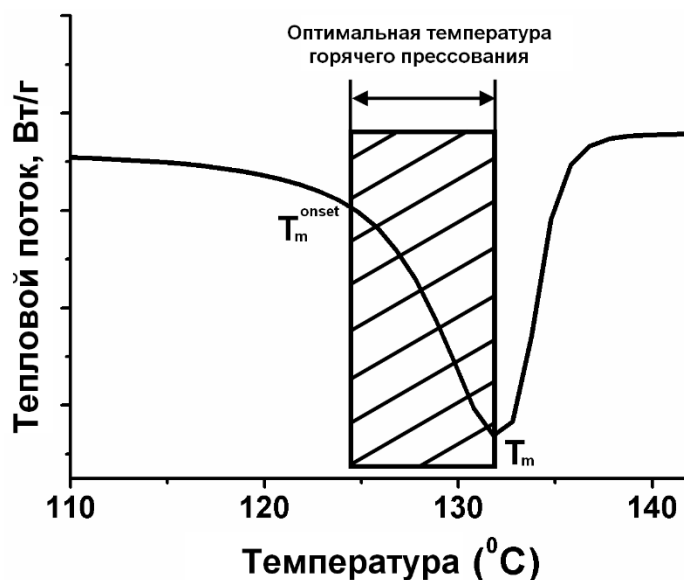


Рисунок 30 – ДСК кривая плавления прекурсора ориентированного нанокомпозиционного материала. Заштрихованной областью отмечена оптимальная температура термпрессования прекурсора в ориентированный нанокомпозит

Предложен метод изготовления металл-полимерных подшипников с использованием объемных ориентированных нанокомпозитов. Получение металл-полимерных подшипников происходило с учётом технологических особенностей изготовления объемных ориентированных нанокомпозитов СВМПЭ/ф-МУНТ [112]. Схема изготовления металл-полимерных подшипников скольжения представлена на рисунке 31. Получение металл-полимерных подшипников скольжения состояло из 4-х основных этапов.

Этап 1. Изготовление металл-полимерных подшипников скольжения начиналось с приготовления цилиндрической заготовки из нанокомпозита СВМПЭ/ф-МУНТ с изотропной структурой. Нанокомпозит СВМПЭ/ф-МУНТ был получен методом горячего прессования из порошков СВМПЭ/ф-МУНТ, приготовленных с использованием планетарной мельницы. Далее, в полученном нанокомпозите СВМПЭ/ф-МУНТ было проделано отверстие, через которое образец был растянут в радиальном направлении на 200 %. Для упрощения процесса растяжения нанокомпозит СВМПЭ/ф-МУНТ был предварительно нагрет до 100 °С. Для растяжения заготовки в радиальном направлении нами был использован механический эспандер. Напряжения, создаваемые эспандером в радиальном направлении, снимались с заготовки после её полного охлаждения до комнатной температуры. Растянутый СВМПЭ/ф-МУНТ являлся прекурсором для изготовления объемных ориентированных нанокомпозитов.

Этап 2. На втором этапе изготовления металл-полимерных подшипников скольжения, полученный прекурсор одевался на металлическое кольцо, которое обеспечивало жесткость

внутренней втулки будущего подшипника. Металлическое кольцо было выполнено из хромоникелевой стали 08X18H10.

Этап 3. Фиксация прекурсора на металлическом кольце осуществлялась путём его нагрева. СВМПЭ обладает выраженным эффектом памяти формы (ЭПФ), который был описан в статье [113]. В процессе активации ЭПФ в СВМПЭ развиваются высокие реактивные напряжения, которые способны прочно зафиксировать полимер на металлическом кольце. При этом температура нагрева была равна $\approx 128 \pm 3$ °С, для обеспечения оптимальных условий рекристаллизации СВМПЭ. Обоснование использования температуры $\approx 128 \pm 3$ °С приведено в работе [114]. После нагревания и выдержки в течение 25 минут, происходило медленное охлаждение.

Этап 4. Полученное металлическое кольцо подшипника, с нанесённым слоем ориентированного нанокompозита, было обработано на токарном станке, для формирования нужной толщины полимерного слоя и формирования шероховатости поверхности $Ra=0,5$.



Рисунок 31– Схема изготовления металл-полимерных подшипников скольжения с использованием объемных ориентированных нанокompозитов

2.4 Методы исследования нанокompозтов

2.4.1 Ситовой анализ порошков Al и Al-УНТ

Гранулометрический анализ порошков Al и Al-УНТ проводился в соответствии с рекомендациями ГОСТ 18318-94 «Порошки металлические. Определение размера частиц сухим просеиванием» на виброустановке Fritch Analizette 3, где использовался следующий набор сит: 45, 75, 106, 150, 212, 300, 500 мкм. Масса пробы составляла 50 г. Параметры работы просеивателя: интервал встряски 30 сек, амплитуда 1 мм.

Перед началом работы каждое из сит, включая поддон, взвешивается на аналитических электронных весах. Далее, через определённые промежутки времени (4-5 мин) работы вибропросеивателя, порошок счищается со дна и обечайки сит мягкой кисточкой в следующее, более мелкое сито, и производится контрольное взвешивание сит. Время окончания просева достигается, когда количество порошка, проходящее в течении 1 мин через сито, задерживающее наибольшую его массу, изменяется менее чем на 0,1% массы пробы для испытаний. В среднем, общее время просева может составлять 20 мин. Порошки высыпаются из сит на кальку, взвешиваются, и рассортировываются в отдельные пакетики по фракциям (<45 мкм, 45+75 мкм, 106+150 мкм, 202+300+500 мкм). Массовая доля фракций вычисляется по формуле:

$$x = \left(\frac{m_n}{m} \right) \cdot 100 \quad (18)$$

где m_n – масса данной фракции порошка, г; m – сумма масс всех фракций порошка, г

2.4.2 Сканирующая электронная микроскопия

Съёмку следующих порошковых и блочных образцов разрабатываемых материалов проводили на портативном микроскопе Hitachi TM-1000:

1. Высоконаполненные теплопроводящие нанокompозиты. Проводился анализ морфологии, размеров и структуры порошков Al и Al-УНТ, а также изучения структуры блочных образцов высоконаполненных Al-УНТ/смола. Цель исследования состояла в определении влияния деформационного воздействия в процессе МА на структурные характеристики порошковых композитов, изучение структуры блочных композитов, и нахождение взаимосвязи с механическими и температурными свойствами материала. Съёмка каждого образца проводилась на шести полях зрения при увеличениях $\times 100$, $\times 200$, $\times 500$, $\times 1000$.

2. Теплостойкие полиимидные и антифрикционные нанокompозиты. Проводилось изучение морфологии ПИ порошков и эволюции среднего размера ПИ частиц в процессе МА, оценка степени однородности (смешения) порошковых смесей, изучение микроструктуры блочных ПИ композитов. Средний размер частиц ПИ, а также распределение частиц ПИ по размеру определялось по микрофотографии СЭИ порошка с помощью программы Digimizer (рисунок 32). Вначале проводилась калибровка по размерной шкале микрофотографии. Затем проводилось измерение линейных размеров частиц (всего в общей сложности не менее 100 измерений). Далее на основании полученных данных строились кривые распределения частиц ПИ по размеру, а также изменение среднего размера частиц ПИ от времени МА. Для изучения процессов спекания блочных образцов ПИ проводился анализ боковых граней блочных образцов ПИ (перпендикулярно направлению прессования) после фрезерной обработки.

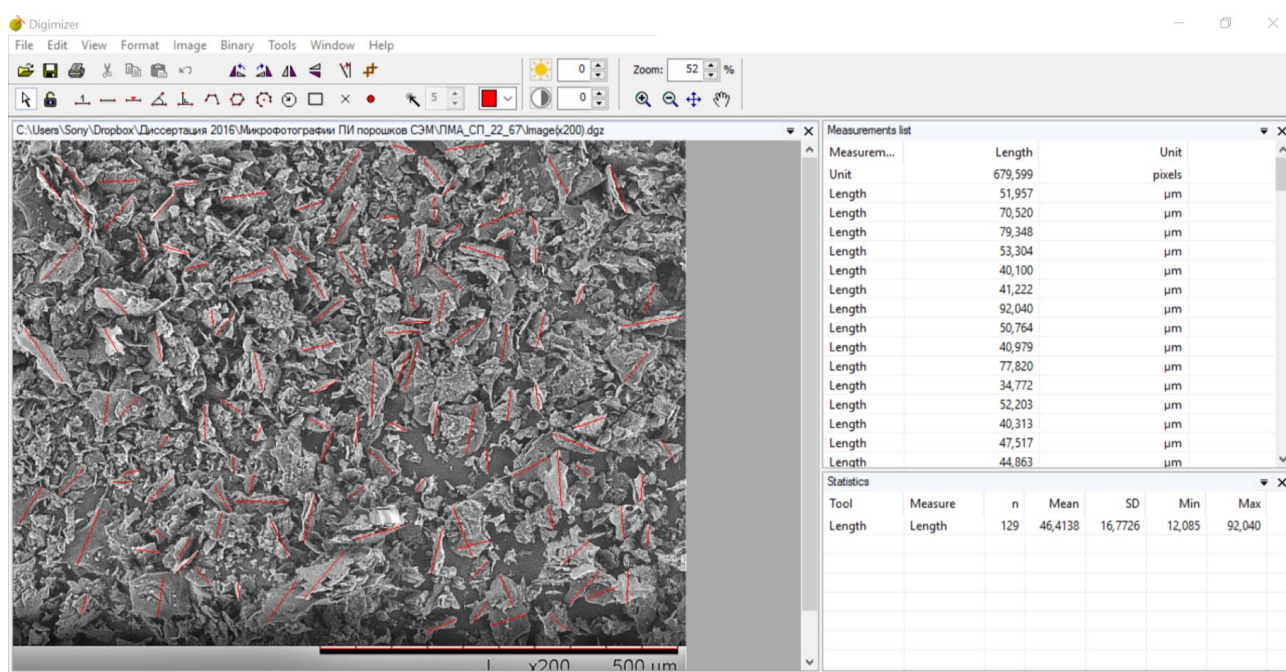


Рисунок 32 – Определение среднего размера частиц ПИ и распределения частиц по размеру по микрофотографии СЭМ с помощью программы Digimizer

3. Ориентированные подшипниковые нанокompозиты СВМПЭ-УНТ. Все полученные материалы были исследованы на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-6610LV, при ускоряющем напряжении 20 кВ. Для стекания заряда с непроводящих образцов, поверхность полимерных композитов покрывалась слоем платины (10-20 нм) на установке магнетронного напыления JFC-1600. Поверхность исследуемого материала была приготовлена одним из двух способов: торец разрыва материала после проведения механических испытаний на растяжение; путём создания квазихрупкого скола. Исследуемый

образец выдерживался в жидком азоте ($T=77K$) в течение 1 часа. Скол образца осуществлялся методом удара.

Для изучения распределения МУНТ в СВМПЭ в макромасштабе с использованием микротомы были приготовлены полутонкие срезы материалов толщиной 1-2 мкм, Полутонкие срезы исследовались на оптическом микроскопе AXIOSCOP 40 в проходящем свете.

2.4.3 Исследования физико-механических характеристик нанокompозитов

Проведение механических испытаний нанокompозитов проходило на машине Zwick/Roell для следующих материалов:

1. Высоконаполненные композиты Al-УНТ/смола. Проведение механических испытаний при сжатии. Подготовка образцов к механическим испытаниям включает в себя вырезание и фрезерование образцов до размера $10 \cdot 10 \cdot 4$ мм³, согласно ИСО 604, на фрезерно-сверлильном станке. Микрометром измеряют поперечные размеры образца в середине его рабочей части в двух взаимно перпендикулярных направлениях. Устанавливают скорость перемещения активной траверсы испытательной машины 1 мм/мин. Устанавливают образец на самоцентрирующуюся опору и производят нагружение до его разрушения с записью диаграммы «нагрузка-деформация». Расчет величины предела прочности при сжатии в зависимости от геометрии образцов производят по формулам:

Для призматических образцов:

$$\sigma = \frac{P}{a \cdot b} \quad (19)$$

где σ – предел прочности при сжатии, МПа; P – разрушающая нагрузка, Н; a – ширина образца, мм; b – толщина образца, мм.

Для цилиндрических образцов:

$$\sigma = \frac{P}{0,785 \cdot d^2} \quad (20)$$

где d – диаметр рабочей части образца, мм.

Вычисление предела прочности при сжатии производят до первого знака после запятой.

На прямолинейном участке записанной диаграммы деформирования выбирают произвольную точку В, при этом соответствующее ей значение нагрузки должно быть не

менее 10 % от разрушающей нагрузки. По диаграмме определяют значения величины нагрузки P и деформации Δl , соответствующие произвольно выбранной точке В. Далее рассчитывают величину напряжения растяжения или сжатия, соответствующую выбранной точке В.

Рассчитывают величину относительной деформации растяжения или сжатия, соответствующую точке В по формуле:

$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{L} \quad (21)$$

где ε – относительная деформация растяжения или сжатия; Δl – деформация измеренная вдоль оси нагружения на базе датчика; L – база датчика деформаций, мм.

Рассчитывают величину модуля упругости при растяжении или сжатии по формуле:

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad (22)$$

Где, E - модуль упругости при растяжении или сжатии, МПа; σ - напряжение растяжения или сжатия, МПа, ε - относительная деформация при соответствующем напряжении σ , определенная по формуле (8).

Предельную деформацию материала, соответствующую моменту разрушения образца, рассчитывают по формуле:

$$\varepsilon_{np} = \frac{\Delta l_{np} \cdot 100}{L} \quad (23)$$

где, ε_{np} – относительная предельная деформация, %, Δl_{np} – величина растягивающей или сжимающей деформации, соответствующая разрушающей нагрузке, и измеренная на диаграмме деформирования, L – база датчика деформаций.

2. Теплостойкие полиимидные нанокомпозиты. Проведение механических испытаний на трехточечный изгиб. Для проведения испытаний на изгиб ПИ из дисков диаметром 50 мм и толщиной 2 мм вырезались три пластинки размером 45•4,5•2 мм³ на фрезерно-сверлильном станке. Боковые грани пластинок были дополнительно отшлифованы вручную на мелкозернистой абразивной бумаге. Микрометром измеряют поперечные размеры образца в середине его рабочей части в двух взаимно перпендикулярных направлениях. Устанавливают скорость перемещения активной траверсы испытательной машины 2 мм/мин. Устанавливают с помощью штангенциркуля расстояние между центрами опор равное 40±0,2 мм для образцов длиной 45 мм±0,2 мм. Устанавливают скорость перемещения

активной траверсы испытательной машины 2 мм/мин. Устанавливают и центрируют образец на плавающих опорах, обеспечивая несоосность его установки с направлением приложения нагрузки не более 2^0 и производят нагружение до его разрушения с записью диаграммы «нагрузка-деформация».

Расчет величины предела прочности при трехточечном изгибе ведут по формуле:

$$\sigma = \frac{3 \cdot p \cdot l_0}{2 \cdot b \cdot h^2} \quad (24)$$

где σ – предел прочности при изгибе, МПа; l_0 – расстояние между опорами, мм; P – разрушающая нагрузка, Н; b – ширина образца, мм; h – высота образца, мм.

Вычисление предела прочности при трехточечном изгибе производят до первого знака после запятой.

3. Ориентированные подшипниковые нанокompозиты СВМПЭ-УНТ.

Для проведения механических испытаний на растяжение ориентированных нанокompозиционных материалов были приготовлены образцы двух видов. Первый тип образцов представлял собой прямоугольную пластинку размером 80×10×2 мм. Изготовление ориентированных наполненных фторированными нанотрубками нанокompозиционных материалов в виде прямоугольных пластин позволило произвести сопоставление механических свойств с ранее полученными. Второй тип образцов был выполнен в виде гантелей. Механические испытания на растяжение проводились на при скорости нагружения 10 мм/мин, в соответствии со стандартом ASTM D638. На каждый вид нанокompозиционного материала производилось 3÷5 испытаний.

2.4.4 Измерение плотности объёмных образцов

Плотность всех композиционных наноматериалов определялась методом гидростатического взвешивания с использованием аналитических весов A&D GR-202 с приставкой для определения плотности.

Для этого производилось взвешивание образца на воздухе и в воде, после чего плотность образцов вычислялась по следующей формуле:

$$\rho = \left(\frac{m_{o_2}}{m_{o_2} - m_{H_2O}} \right) \cdot \rho_{H_2O} \quad (25)$$

где m_{O_2} – масса образца на воздухе, m_{H_2O} – масса образца в воде, ρ_{H_2O} – плотность воды при 23 °С.

2.4.5 Измерение теплопроводности высоконаполненных композитов

Исследование температуропроводности блочных образцов высоконаполненных композиционных материалов Al-УНТ/смола проводились с использованием прибора LFA447 NanoFlash. Данный прибор предназначен для исследования теплофизических свойств твердых материалов (металлы, керамики, полимеры и т.п.) в температурном интервале от 25° до 300° С.

Экспериментально измеряемой характеристикой тепловых свойств материала является его температуропроводность a . Измерение температуропроводности основано на методе вспышки. Схематическое устройство прибора показано на рисунке 33. Лампа вспышки, образец и детектор расположены по вертикали. Вследствие этого отпадает необходимость использования зеркала.

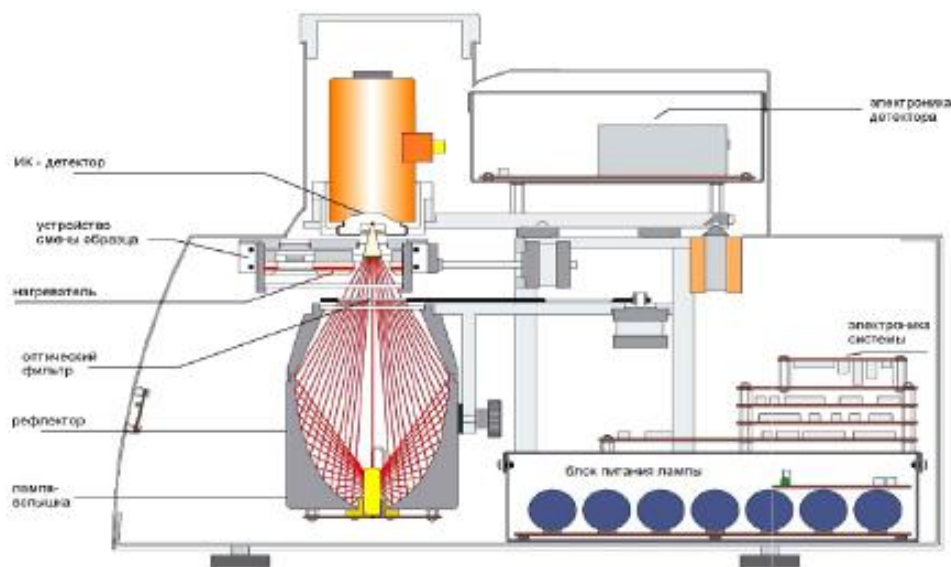


Рисунок 33- Схематическое устройство прибора LFA447 NanoFlash

Такая схема обеспечивает короткие пути сигнала и хорошее отношение сигнал/шум. Для нагревания образца импульсом света используется ксеноновая лампа-вспышка большой мощности. Лампа расположена в параболическом зеркале, что позволяет большую часть излучения сфокусировать на образец. Устройство зеркала и расположение лампы выполнены так, чтобы обеспечить равномерное освещение всей поверхности образца. Энергия излучения

лампы может регулироваться программным обеспечением. Длительность нагревающего импульса может также регулироваться программным обеспечением ступенчато от 0,1 до 0,5 мс. Встроенное устройство автоматической смены образца позволяет провести измерение до четырех образцов одновременно.

Измерение температуры образца производится термопарой, встроенной в систему держателя. Измерение повышения температуры на обратной стороне образца проводится ИК-детектором из антимонида индия (InSb), охлаждаемым жидким азотом.

Бесконтактное измерение повышения температуры обеспечивает легкую смену образца и короткое время ответного сигнала для системы сбора и обработки данных. Компоненты детектора и усилителя позволяют проводить измерения со скоростью обмена данных до 500 кГц.

Образец в форме шайбы или квадрата помещается в держатель, который с помощью подъемной системы располагается в печи. После установления заданной температуры измерения на фронтальную сторону образца подается импульс ксеноновой лампы. После поглощения энергии образцом в нем происходит выравнивание температуры. При этом с помощью ИК-детектора регистрируется относительное изменение температуры на обратной стороне образца. Математический анализ этого изменения температуры со временем позволяет определить температуроводность α .

При адиабатических условиях получают:

$$\alpha = \frac{0,1388 \cdot l^2}{t_{0.5}} \quad (26)$$

где l – толщина образца (в миллиметрах), $t_{0.5}$ - время (в секундах) достижения 50% значения от максимальной температуры.

Преимущество метода состоит в том, что обычно непростое измерение термических параметров, таких как абсолютная разность температур и потоков тепла, заменяются на гораздо более точные измерения времени относительного повышения температуры.

Температурная зависимость теплопроводности λ определяется как

$$\lambda(T) = \alpha(T) \cdot \rho(T) \cdot C_p(T) \quad (27)$$

где α – температуроводность, $\rho = m/V$ - плотность, C_p – удельная теплоемкость.

Удельную теплоемкость C_p можно определить либо на приборе LFA 447 методом сравнения с тестовым образцом (т.е. с эталонным образцом, теплоемкость которого известна),

либо на альтернативном приборе (например, на дифференциальном сканирующем калориметре).

В данной работе удельную теплоемкость C_p определяли на дифференциальном сканирующем калориметре DSC 204 F1 (рисунок 34), используя метод отношений, когда теплоемкость экспериментального образца сравнивается с теплоемкостью эталона, в качестве которого выступает сапфир.

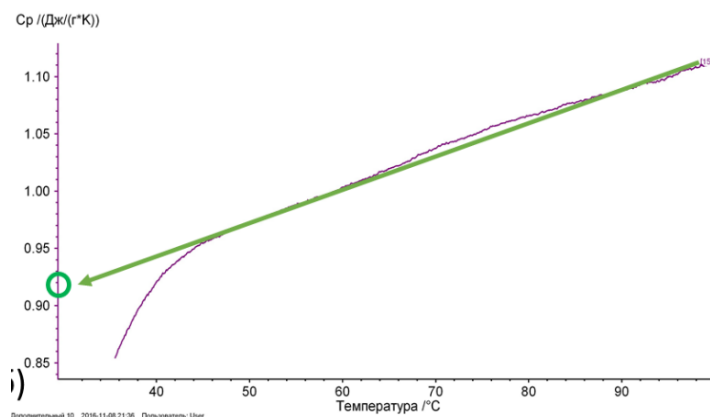


Рисунок 34— Определение теплоёмкости при 30 °С высоконаполненного композита Al-УНТ/смола методом ДСК

В процессе ДСК измерений использовались алюминиевые тигли с крышками, масса комплекта «тигель – крышка» составляла 39 - 40 мг, массы образцов для исследований 7 – 12 мг.

При исследовании тепловых характеристик образцов полимеров и композиционных материалов на их основе использовалась следующая программа:

- предварительное измерение пустых тиглей и построение базовой линии в режиме «коррекция».
- измерения тепловых свойств проводились при пустом тигле в ячейке эталона и тигле с образцом в ячейке образца в режиме «образец + коррекция»

Тепловая программа была одинакова для всех образцов полимеров и композиционных материалов. Изотермическая выдержка 10 минут при 30 °С, для устранения влияния условий в лаборатории на начальное состояние образцов, выравнивание теплового поля перед стартом прибора. Первый нагрев со скоростью 10 К/мин до температуры 100 °С. Изотермическая выдержка 100 °С 5 минут. Охлаждение со скоростью 5 К/мин до температуры 30 °С. Изотермическая выдержка 10 минут при 30 °С для выравнивания теплового поля в приборе перед повторным нагревом. Второй нагрев со скоростью 10 К/мин до температуры 100 °С.

Измерения проводили в атмосфере газообразного аргона чистоты 99,998 при следующих режимах продувки: «защитный газ 2» - 20 мл/мин, «защитный газ образца» 70 мл/мин.

2.4.6 Метод ИК-Фурье спектроскопии

Исследование особенностей молекулярной структуры ПИ порошков, полученных в результате МА, а также блочных ПИ образцов, методом ИК-спектроскопии проводили с помощью ИК-Фурье спектрометра Thermo Nicolet 380 (спектральный диапазон 4000-450 см⁻¹, разрешение 0,9 см⁻¹, точность по волновому числу 0,01 см⁻¹). По инфракрасным спектрам поглощения можно установить строение молекул полимерной матрицы. По числу и положению пиков в ИК-спектрах поглощения можно проводить качественный анализ, а по интенсивности полос поглощения – количественный анализ.

В ИК-спектрах полимеров выделяют три основные области:

- 4000 – 2500 см⁻¹. Область валентных колебаний простых связей X–H: O–H, N–H, C–H, S–H;
- 2500 – 1500 см⁻¹. Область валентных колебаний кратных связей X=Y, X≡Y: C=C, C=O, C=N, C≡C, C≡N;
- 1500 – 500 см⁻¹. Область валентных колебаний простых связей X–Y: C–C, C–N, C–O и деформационных колебаний простых связей X–H: C–H, O–H, N–H.

Положение и интенсивность полос поглощения в этом диапазоне сугубо индивидуальны для каждого конкретного органического соединения.

2.4.7 Определение термостабильности полиимидных нанокомпозитов

Для определения термостойкости блочных образцов полиимидных материалов использовали совмещённый ДСК-ТГ анализатор TA Instruments Q600. В данном приборе для работы с образцом используется вакуумплотная высокотемпературная трубчатая печь малого объема. Термоанализатор измеряет тепловой поток и изменение массы, сопровождающие энергетические переходы и реакции в материалах. Диапазон температур до 1500 °С. Полученная информация позволяет отличить эндотермические и экзотермические процессы, не сопровождающиеся изменением массы (например, плавление и кристаллизацию), от тех процессов, которые вызывают изменение массы (например, разложение образца). Одновременное проведение калориметрического и термогравиметрического анализа одного и того же образца на одном приборе обеспечивает повышенную продуктивность анализа и позволяет существенно снизить экспериментальную погрешность и погрешность

пробоотбора. Объёмные образцы ПИ вырезали в виде кубиков $2 \times 2 \text{ мм}^3$. Масса образца составляла 20 мг. В работе использовались керамические (из оксида алюминия) чашечки емкостью 90 мкл. Испытание проводилось на воздухе в двух режимах: нагрев от 30 до 500 °C со скоростью 10 °C/мин и выдержка при 300 °C в течении 30 мин. В первом случае критерием являлось температура потери 1 % массы образца.

2.4.8 Динамо-механический анализ полиимидных материалов

Для проведения следующих работ применялся динамо-механический анализатор (ДМА) TA Instruments Q800: изучение вязко-упругих характеристик композитов в температурных интервалах и стабильности его структуры при цикле нагрева/охлаждения; оценка внутреннего трения композита по характеру поведения модуля и тангенса потерь, определение температурных переходов (стеклование, размягчение), оценка степени кристалличности, сшивки по характеру поведения упругого модуля в температурном интервале, прогнозирование работы материала в условиях сухого трения скольжения при заданной температуре. Параметры испытаний: тип зажима одинарный кантилевер, размер образца $17,5 \times 5 \times 2 \text{ мм}^3$, скорость сканирования 5 °C/мин, частота колебаний 1, 10 Гц, температурный интервал 35-400 °C. Все измерения проходили в атмосфере азота.

Также с помощью ДМА метода проводилась оценка теплостойкости блочных полиимидов при следующих параметрах: размер образца $40 \times 5 \times 2 \text{ мм}^3$ тип зажима двойной кантилевер, режим изгиба, диапазон температур 35- 400 °C, скорость нагрева 10 °C/мин, нагрузка 1,8 МПа, атмосфера воздух.

2.4.9 Методика проведения трибологических испытаний

2.4.9.1 Испытание образцов на основе фторопласта и полифениленсульфида

Для трибологических исследований режима сухого трения используем модельный узел трения (рисунок 35), в котором с металлическим контртелом 1 контактирует модельный образец 2 из антифрикционного композиционного материала. Диаметр поверхности трения металлического контртела составляет 100 мм, осевая протяженность поверхности трения изменяется 5 – 10 мм. Контртела изготавливаются из легированной стали 40Х с твердостью поверхности трения, изменяющейся HRC 45 – 60 и с чистотой цилиндрической поверхности

трения, соответствующей 8 классу, со средней высотой шероховатостей 0,4 мкм. Размер модельных образцов антифрикционных композитов Ø27x1,5мм.

Для испытаний модельных узлов трения используется стенд, позволяющий смоделировать процесс трения и износа натурных подшипниковых опор. Приводом стенда является электродвигатель постоянного тока мощностью 15кВт и с плавной регулировкой чисел оборотов. Вращение от привода на контртело 1 передается через повышающие прямозубые зубчатые передачи и две косозубые передачи, установленные в маятниковом динамометре. Нагружение силой Р контртела 1 и модельного образца 2 осуществляется рычажной системой. Момент трения М или сила трения F, возникающие в контакте металлического контртела 1 и модельного образца 2, измеряются посредством маятникового динамометра. Он отклоняется на определенный угол в ту или иную сторону в зависимости от величины и направления силы трения. Параллельно регистрация момента трения осуществляется тензометрическим методом, включающим упругую балку с тензосопротивлениями, авиационный усилитель ТА-5 и осциллограф Н-115.

На основании анализа действующих в стенде сил, тарировки, а также метода исключения потерь в различных узлах стенда связь силы трения F с моментом M_m , отклоняющего маятниковый динамометр, выражается формулой: $M_m = 0,333 \cdot F \cdot R$.

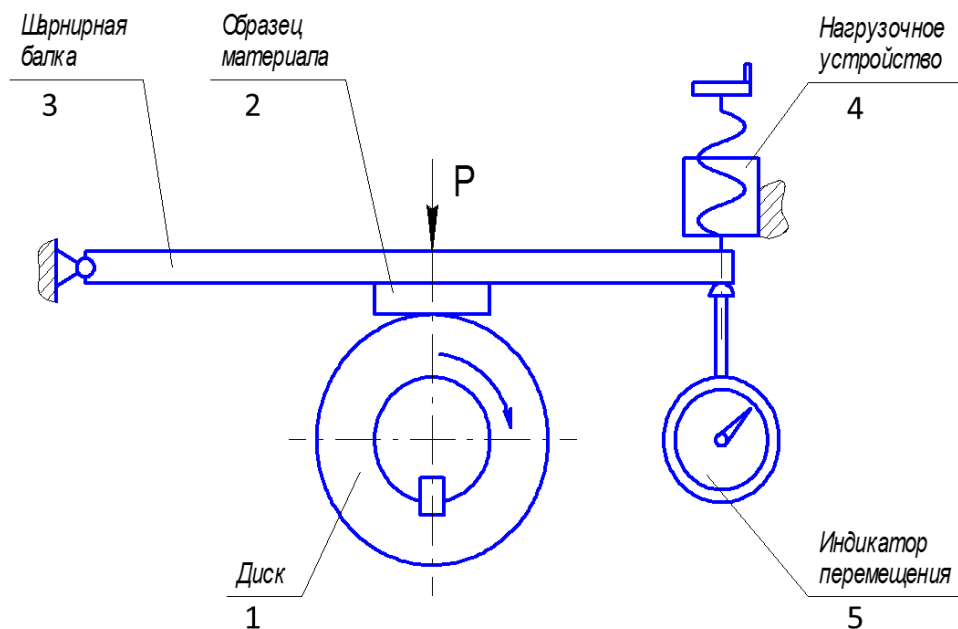


Рисунок 35— Схема установки для проведения трибологических испытаний: 1 – металлическое контртело, 2 – полимерматричный композит, 3 – шарнирная балка, 4 - узел нагружения, 5 – индикатор перемещения

Методика испытаний модельных узлов трения включает следующие операции:

- контроль размеров модельных металлических контртел и модельных образцов, их качества и состояния поверхностей трения;
- закрепление модельного металлического контртела 1 на валу и модельного образца 2 в держателе (шарнирная балка);
- установка и закрепление хромель-копелевой термопары под модельным образцом;
- контроль и регулировка до 90%-го взаимного прилегания поверхностей трения модельных контртел и образца;
- включение привода ($n=200$ об/мин) и измерительных систем, их работа в холостом режиме до стабилизации потерь в узлах стенда и токовых параметров приборов измерительных систем;
- установка частоты вращения n (об/мин), при которых скорость скольжения на поверхности трения модельного образца составляет 2,6 - 5,0 м/с;
- нагружение модельных контртела 1 и образца 2 нормальной нагрузкой P в диапазоне 9,6 – 19,2 Н (с помощью нагрузочного устройства 4);
- регистрация момента трения M и температуры T в контакте модельных контртела и образцов в ходе испытаний, а также линейного износа Δh , мкм по показаниям индикатора перемещения 5;
- проведение тарировочных операций;
- определение площади S пятна контакта на модельном образце;
- определение контактного давления $p=P/S$;
- Определение интенсивности изнашивания модельного образца $I=\Delta h/L$, где L (мкм) – путь трения.

2.4.9.2 Испытание ориентированных образцов СВМПЭ

Трибологическое исследование объемных ориентированных нанокompозитов проводили при скорости скольжения 2,6 м/с в режиме сухого трения. Нагрузка изменялась в диапазоне 9,64-16 Н. Интенсивность изнашивания модельного образца определяли при нагрузке 19,2 Н за время испытания равного 30 мин.. Глубину h пятна износа модельного образца находились профилографированием поверхности на профилографе-профилометре завода «Калибр». В результате зависимость для определения интенсивности изнашивания модельного образца имеет вид:

$$I = k \cdot \frac{h}{L} \quad (28)$$

где h – глубина пятна износа, $k = 1,43$ – масштабный коэффициент, L – путь трения за время, равное 30 мин.

Твердость материалов была измерена в ходе испытаний твердости по Бринеллю (диаметр шарика - 9,6 мм, нагрузка - 7,1 кг).

Всего было получено два типа металл-полимерных подшипников скольжения, отличающихся содержанием ф-МУНТ в полимерном слое: слой ориентированного ненаполненного СВМПЭ и слой объемного ориентированного нанокompозита СВМПЭ/1%ф-МУНТ, рисунок 36.

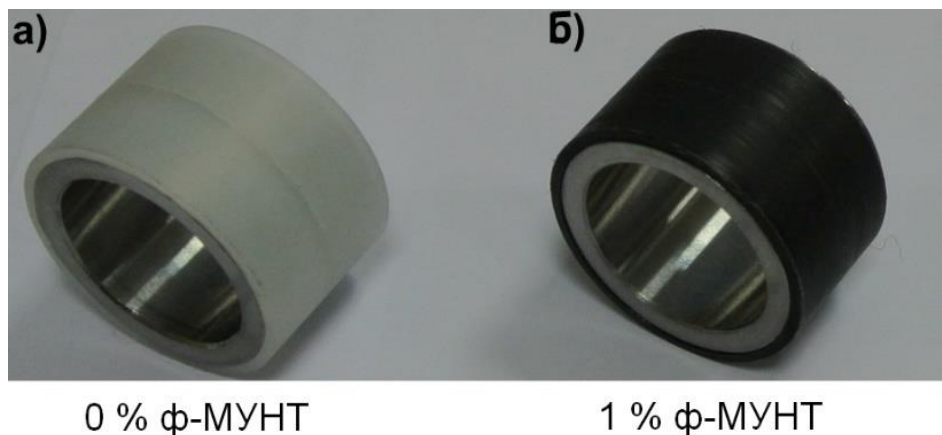


Рисунок 36 – Внешний вид металл-полимерных подшипников скольжения с А) слоем ориентированного ненаполненного СВМПЭ и Б) слоем объемного ориентированного нанокompозита СВМПЭ/1%ф-МУНТ

В качестве вкладыша подшипника скольжения было использовано стальное металлическое кольцо марки AISI304. Испытания подшипников скольжения были произведены на испытательном подшипниковом стенде, рисунок 37, при скорости 0,696 м/с и нагрузке от 57.3 кПа до 100 кПа. Интенсивность изнашивания I металл-полимерных подшипников скольжения была рассчитана по отношению h/L , где толщина изношенного слоя ориентированного нанокompозита, L – путь трения равный 2.5 км.

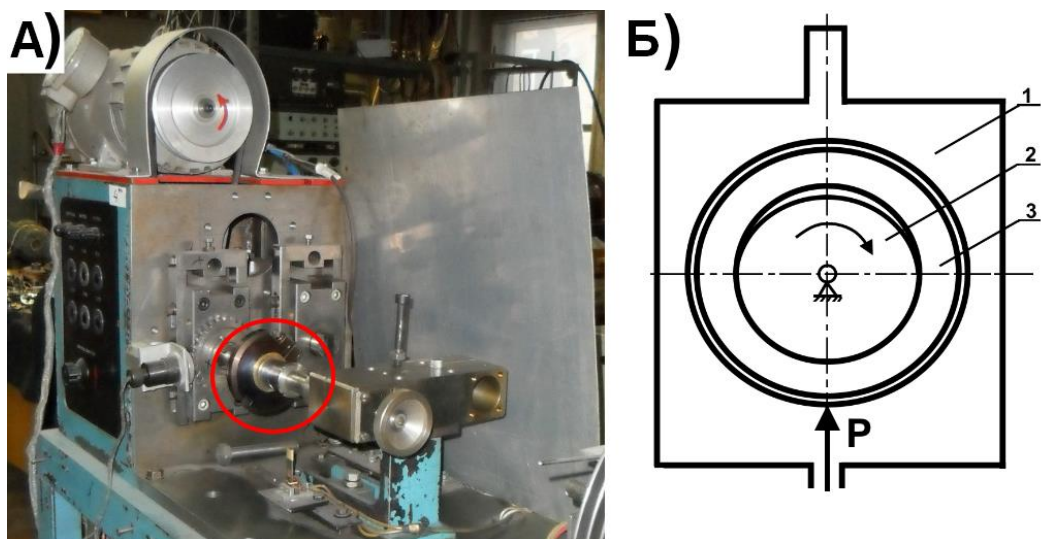


Рисунок 37 – А) Фотография испытательного стенда и Б) схема проведения натурных испытаний металл-полимерных подшипников скольжения, где 1 – камера размещения подшипника; 2 – металлическое кольцо со слоем ориентированного СВМПЭ и ориентированного нанокompозита СВМПЭ/1%ф-МУНТ, 3 – неподвижный вкладыш из стали AISI304, закрепленный в корпусе 1, P – нагрузка.

3 РАЗРАБОТКА ТЕПЛОПРОВОДЯЩИХ НАНОКОМПОЗИТОВ Al-УНТ/СМОЛА

3.1 Влияние механоактивационной обработки на морфологию, средний размер и распределение частиц по размеру порошков Al и Al-УНТ

Изменение среднего размера и распределения частиц по размерам порошков Al и Al / УНТ в процессе МА обработки представлено на рисунке 38. Изменение морфологии и грансостава Al порошков представлено на рисунке 39. Al порошок проходит через следующие стадии МА: начальная стадия (0-20 мин), на которой процессы холодной сварки между частицами Al доминируют над процессами разрушения. Морфология частиц Al меняется от сферической к хлопьевидной. Промежуточная стадия МА (20-30 мин), на которой интенсивность процессов измельчения Al частиц доминирует над процессами сварки. Концентрация внутренних напряжений в Al частицах достигает своего предела, что приводит к их очень быстрому разрушению по всему объёму порошка (средний размер изменяется с 350 до 100 мкм). В результате чего формируются дисперсные порошки Al со средним размером частиц 100 мкм и широким распределением по размеру.

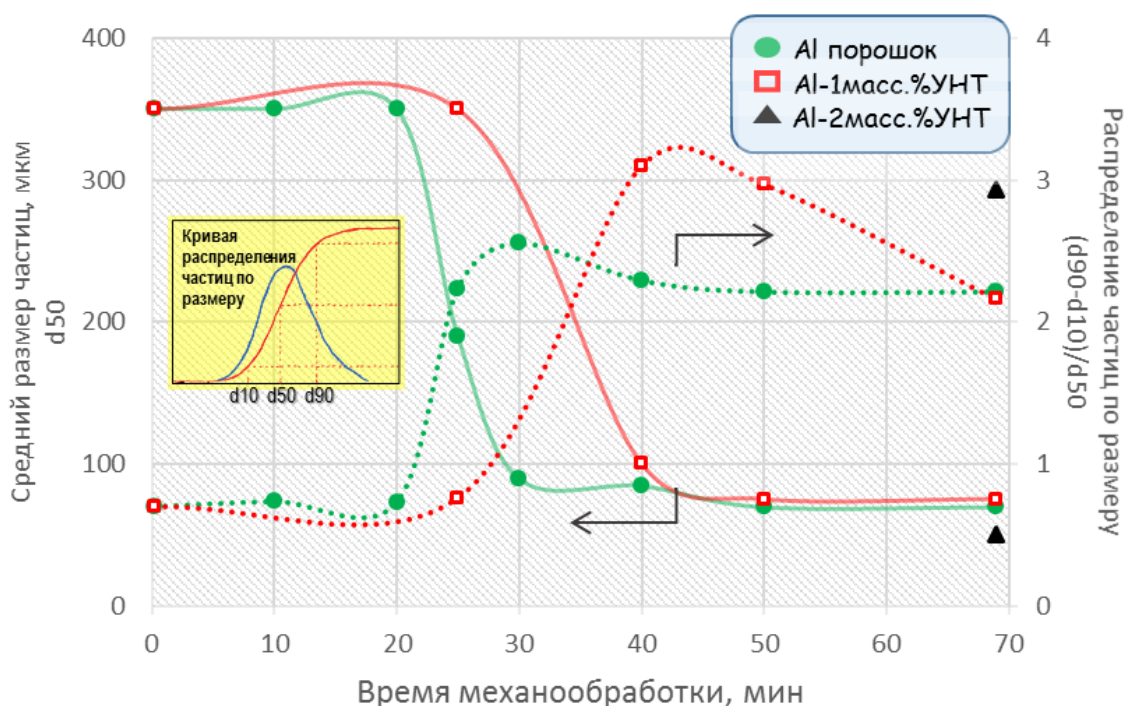


Рисунок 38 – Изменение среднего размера частиц и распределения частиц по размеру порошков Al и Al/УНТ в процессе МА в активаторе АПФ-3

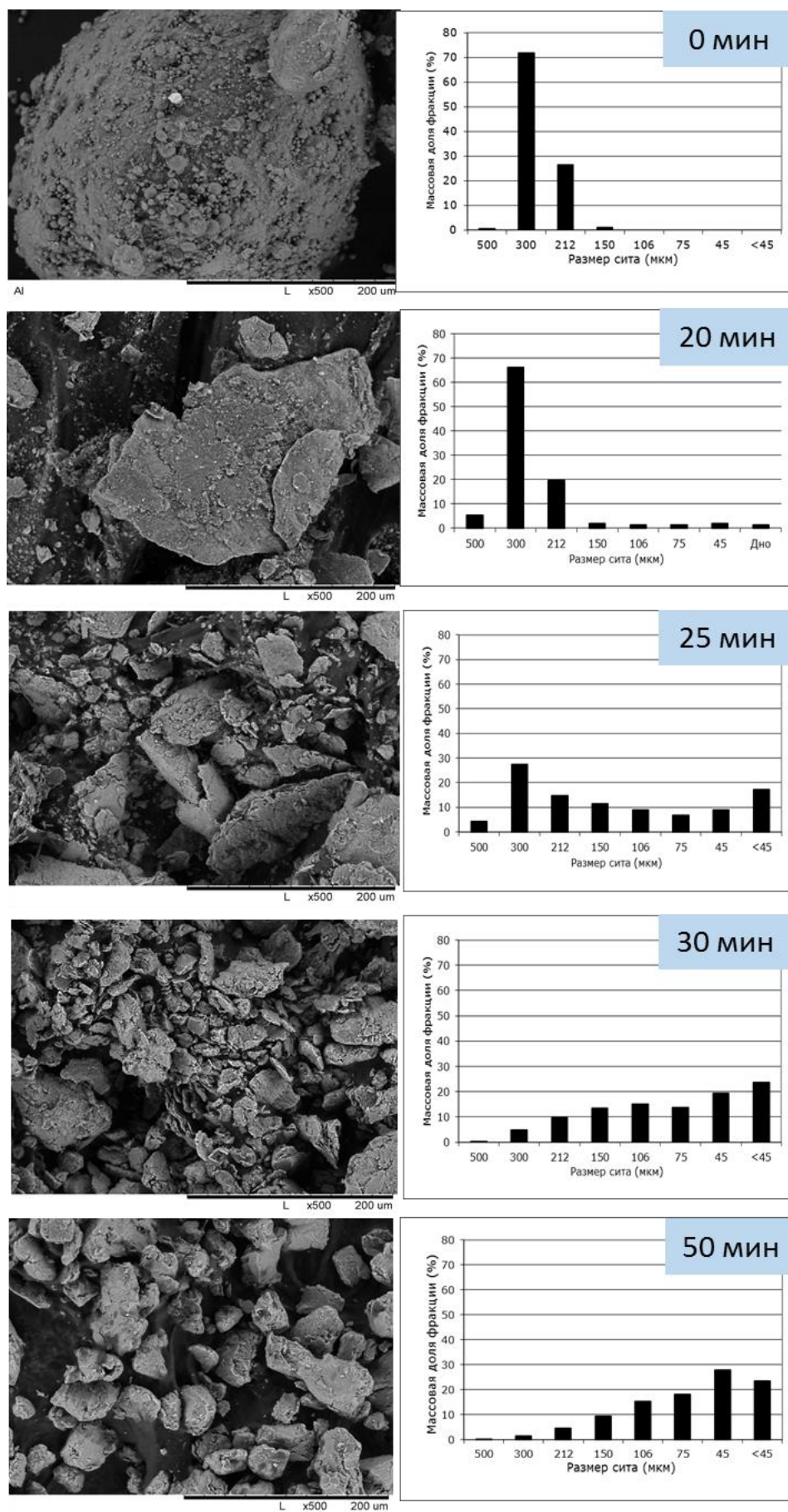


Рисунок 39 – Эволюция морфологии и грансостава Al порошка в процессе МА

Стационарная стадия МА (> 30 мин) характеризуется выходом системы на динамическое равновесие, когда интенсивности процессов разрушения и сварки Al частиц сравниваются между собой. При дальнейшей МА средний размер частиц Al порошка практически не претерпевает изменений, однако доля мелкой фракции частиц увеличивается, а морфология Al частиц продолжает изменяться от угловатой к сферической.

Введение 1% масс. доля, % УНТ существенно изменяет кинетику протекания МА: время начала промежуточной стадии МА смещается с 25 до 40 мин, а стационарной стадии МА – с 30 до 70 мин. После 40 мин МА порошки Al/УНТ имеют более широкое распределение частиц по размеру по сравнению с чистым Al порошком, что вызвано формированием в Al/УНТ большего числа мелких порошковых фракций. Введение 2 масс. доля, % УНТ приводит к формированию после 70 мин МА более мелких Al/УНТ порошков со средним размером частиц 50 мкм. Предполагается, что введение нанотрубок, имеющих высокую жёсткость, может инициировать рост трещин / дефектов в алюминиевых частицах в процессе их совместной МА, тем самым увеличивая интенсивности измельчения Al порошка в процессе МА.

Одной из особенностей УНТ является их склонность к агломерации, что может отрицательным образом сказываться на эффективности их действия в композите. Предполагается, что применение МА для получения Al/УНТ порошков может способствовать преодолению проблемы агломерации УНТ и, тем самым, приводить к более равномерному распределению УНТ в композите. Также предполагается, что порошки Al/УНТ, полученные в ходе МА, могут иметь улучшенное взаимодействие с эпоксидной матрицей за счет более развитой поверхности.

3.2 Механическое поведение высоконаполненных композитов Al/эпоксидная смола и Al-УНТ/эпоксидная смола при сжатии

При разработке высоконаполненных теплопроводящих композитов одной из ключевых задач является обеспечение высокого уровня механических свойств материала при минимальном содержании в нем связующего, необходимого для формирования тонкого, равномерного межфазного полимерного слоя между частицами наполнителя. Последнее продиктовано требованием минимизации граничного теплосопротивления наполнитель-матрица.

3.2.1 Влияние среднего размера частиц Al и содержания УНТ на прочность при сжатии

Результаты механических испытаний на сжатие высоконаполненных композитов Al-УНТ/эпоксидная смола и Al/эпоксидная смола, а также влияние размера частиц Al наполнителя и содержания УНТ, представлены на рисунке 40. Можно видеть, что с уменьшением среднего размера Al частиц от 350 до 100 мкм прочность заготовок возрастает от 100 до 130 МПа, а затем начинает быстро расти со 130 до 195 МПа с уменьшением размера Al частиц от 100 до 50 мкм. Углеродные нанотрубки (УНТ) оказывают положительный эффект на механические свойства композита Al/эпоксидная смола: введение 2 масс. доля % УНТ приводит к увеличению прочности при сжатии с 160 до 195 МПа. Последнее, как предполагается, может быть обусловлено следующим:

- добавка УНТ повышает интенсивность измельчения Al порошка в процессе МА. Чем мельче размер Al порошка, тем выше прочность композита при сжатии;
- армирующий эффект УНТ, приводящий к усилению взаимодействия Al наполнителя с эпоксидной матрицей.

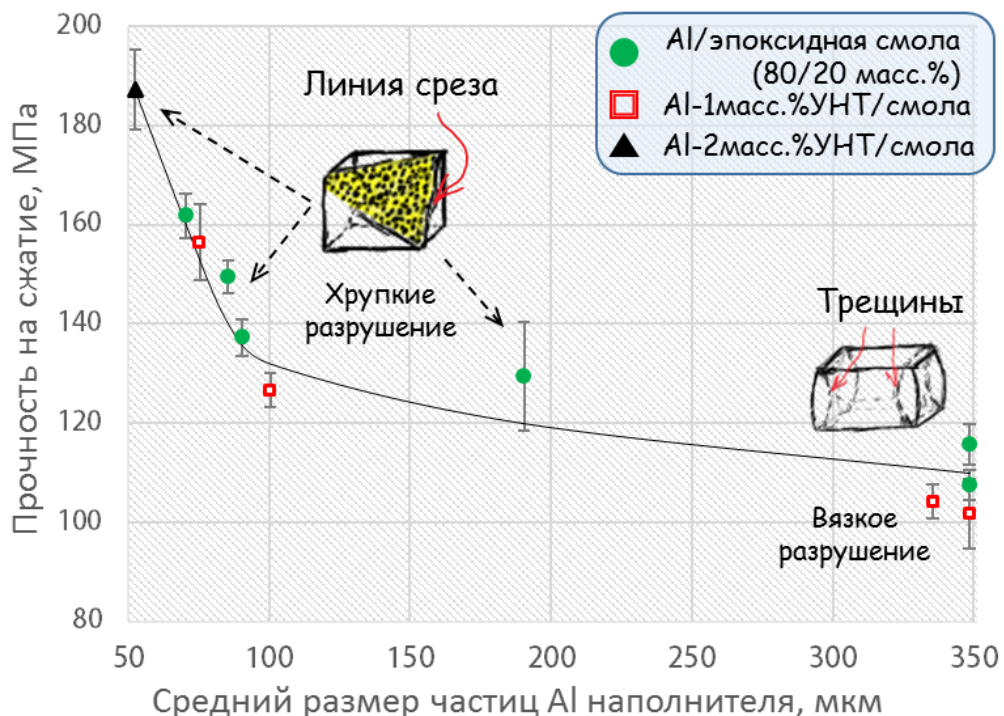


Рисунок 40 – Влияние размера частиц Al наполнителя и содержания УНТ на прочностные характеристики высоконаполненных композитов Al/УНТ-смола

Рассмотрим подробнее влияние размерного фактора на прочностные характеристики высоконаполненного композита. Поле напряжений вблизи поверхности частицы наполнителя не зависит от размера наполнителя [115]. Однако с уменьшением частиц наполнителя снижаются концентрации напряжений в объёме полимерной матрицы, а также уменьшается вероятность возникновения крупных дефектов в материале. Влияние межфазной адгезии на прочность может быть рационализировано подобным образом, поскольку в случае плохой граничной адгезии с полимерной матрицей наполнитель будет выступать в качестве дефекта, образуя поры, размер которых пропорционален размеру частиц наполнителя [116]. В процессе испытания на сжатие материал претерпевает три последовательные стадии: упругая деформация, нарушение межфазной границы наполнитель-матрица, пластическая деформация. Если предположить, что размер пустот, возникающих при граничном расслоении, пропорционален радиусу частиц наполнителя, то теория Гриффита предсказывает нарушение межфазной границы наполнитель-матрица при напряжении:

$$\sigma = A \cdot r^{-0.5} \quad (29)$$

где A - константа, зависящая от системы, r - радиус наполнителя.

Отсюда следует, что напряжение, при котором происходит нарушение межфазной границы наполнитель-матрица, возрастает с уменьшением размера частиц Al наполнителя. Кроме того, с уменьшением размера частиц Al могут формироваться более прочные межфазные связи наполнитель-матрица за счет более развитой после МА обработки удельной поверхности порошков. Порошковые дисперсные наполнители могут существовать как в форме первичных частиц, так в виде агрегатов и агломератов. Отсюда можно предположить, что первичные мелкие частицы Al (<100 мкм) образуют в композите агломераты, которые выдерживают более высокие напряжения при сжатии.

Высоконаполненные композиты Al/эпоксидная смола, содержащие крупные порошки Al (> 330 мкм) показывают более высокую пластичность, но умеренные значения прочности на сжатие в сравнении с мелкими Al порошками (<100 мкм). Другими словами, с уменьшением среднего размера частиц Al характер разрушения композитов Al/эпоксидная смола меняется от пластичного к хрупкому. Деформация дисперсно-наполненного композиционного материала включает в себя упругую составляющую, а также деформационные составляющие, связанные с формированием полос сдвига или крейзов вокруг частиц наполнителя, и формированием и развитием доминантных трещин в объёме полимерной матрицы [117]. Возникающие при меньших напряжениях крейзы вблизи поверхности частиц наполнителя

препятствуют распространению и формированию доминантных трещин в объёме полимерной матрицы. Полагая, что площадь крейза или полосы сдвига пропорциональна площади частицы наполнителя, то эффект торможения обратно пропорционален размеру частиц наполнителя.

Таким образом, с одной стороны, мелкодисперсные наполнители могут более эффективно препятствовать развитию доминантных трещин по объёму полимерной матрицы. С другой стороны, они сами являются источником внутренних напряжений в композите, и поэтому могут вызывать охрупчивание материала.

3.2.2 Влияние плотности образцов композитов на прочность при сжатии

Результаты испытаний прочности при сжатии высоконаполненных композитов Al / эпоксидная смола в зависимости от плотности образцов представлены на рисунке 41. Для образцов высоконаполненных композитов, имеющих мелкодисперсную структуру (средний размер частиц Al составляет менее 100 мкм), была обнаружена линейная корреляция прочности при сжатии с плотностью образцов.

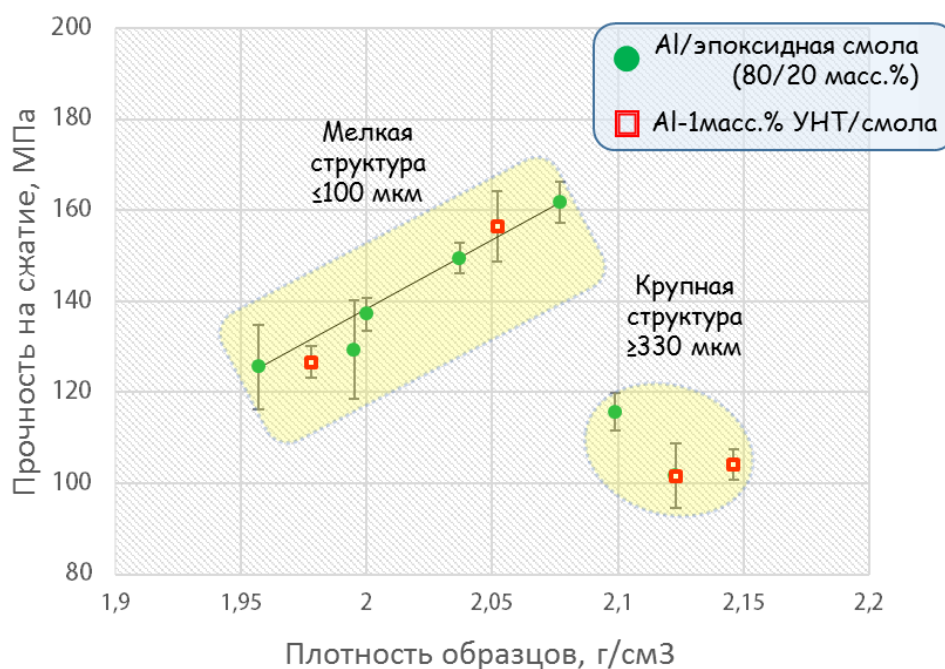


Рисунок 41 – Влияние плотности заготовок на прочностные характеристики высоконаполненных композитов Al/УНТ-смола

Однако данная корреляция не наблюдалась в случае грубодисперсной структуры (средний размер частиц Al составляет более 330 мкм). Нужно отметить, что композиты,

содержащие крупные частицы Al наполнителя, характеризуются несколько более высокой плотностью, но относительно низкой прочностью на сжатие по сравнению с мелкодисперсными структурами.

При проведении испытаний на сжатие характер разрушения высоконаполненных композитов зависит от наличия структурных дефектов и неоднородности распределения напряжений [118]. Плотность образцов высоконаполненных композитов определяется содержанием в нём наполнителя, и зависит от наличия пор и других структурных дефектов в материале. Также плотность образцов имеет некоторый градиент по высоте образца, и процессы разрушения, как правило, возникают в областях с меньшей плотностью. При условии, что содержание эпоксидной смолы является достаточным для полного смачивания частиц Al наполнителя, механическое поведение композитов, содержащих мелкодисперсную структуру, имеет большую чувствительность к граничным дефектам, нежели в крупнодисперсных структурах, вследствие большей протяжённости границ наполнитель-матрица. Последнее может находить отражение в зависимости прочности от плотности образцов.

3.3 Результаты исследований теплопроводности высоконаполненных композитов Al / эпоксидная смола и Al-УНТ / эпоксидная смола

Основные результаты по изучению теплопроводности высоконаполненных композитов Al / эпоксидная смола и Al-УНТ / эпоксидная смола, а также микроструктур блочных образцов представлены на рисунке 42. Обнаружено сильное влияние на температурные свойства размера частиц Al наполнителя и содержания УНТ в материале. Теплопроводность композита резко возрастает от 10 до 23 Вт/м•К, когда средний размер частиц Al становится меньше 100 мкм. Дальнейшее уменьшение среднего размера частиц Al со 100 до 50 мкм не приводит к улучшению теплопроводности. Введение 1-2 масс. доля, % УНТ приводит к снижению теплопроводности композита с 23 до 16-13,5 Вт/м•К.

Анализ микроструктур композитов Al/эпоксидная смола и Al-УНТ/эпоксидная смола показал, что содержание Al наполнителя в материале может варьироваться от 63 до 70 об. доля, %, в зависимости от плотности упаковки частиц наполнителя Al или Al/УНТ. Последнее, в свою очередь, напрямую связано с распределением частиц по размерам и геометрией, формой частиц наполнителя. Таким образом, применение метода МА позволяет повысить плотность упаковки наполнителя в композите посредством увеличения распределения частиц Al по размеру. В общем случае, чем выше плотность упаковки наполнителя, тем выше

максимальная степень наполнения, и, как следствие, выше теплопроводность композита. Согласно Torquado [47], эффективная теплопроводящая сетка наполнителя формируется при максимальной плотности упаковки частиц наполнителя. При использовании порошков с мультимодальным или широким распределением по размерам [36] более мелкие частицы заполняют пустоты между более крупными частицами, и в результате достигается более высокая плотность упаковки. Однако в нашем случае это не оказывает заметного влияния на дальнейшее улучшение теплопроводности композита. Последнее может быть обусловлено тем, что с увеличением содержания Al наполнителя в материале с 63 до 70 об. доля, % дополнительно сформированные теплопроводящие пути уже не приводят к заметным улучшения, поскольку большинство частиц уже находится в плотном контакте друг с другом [119].

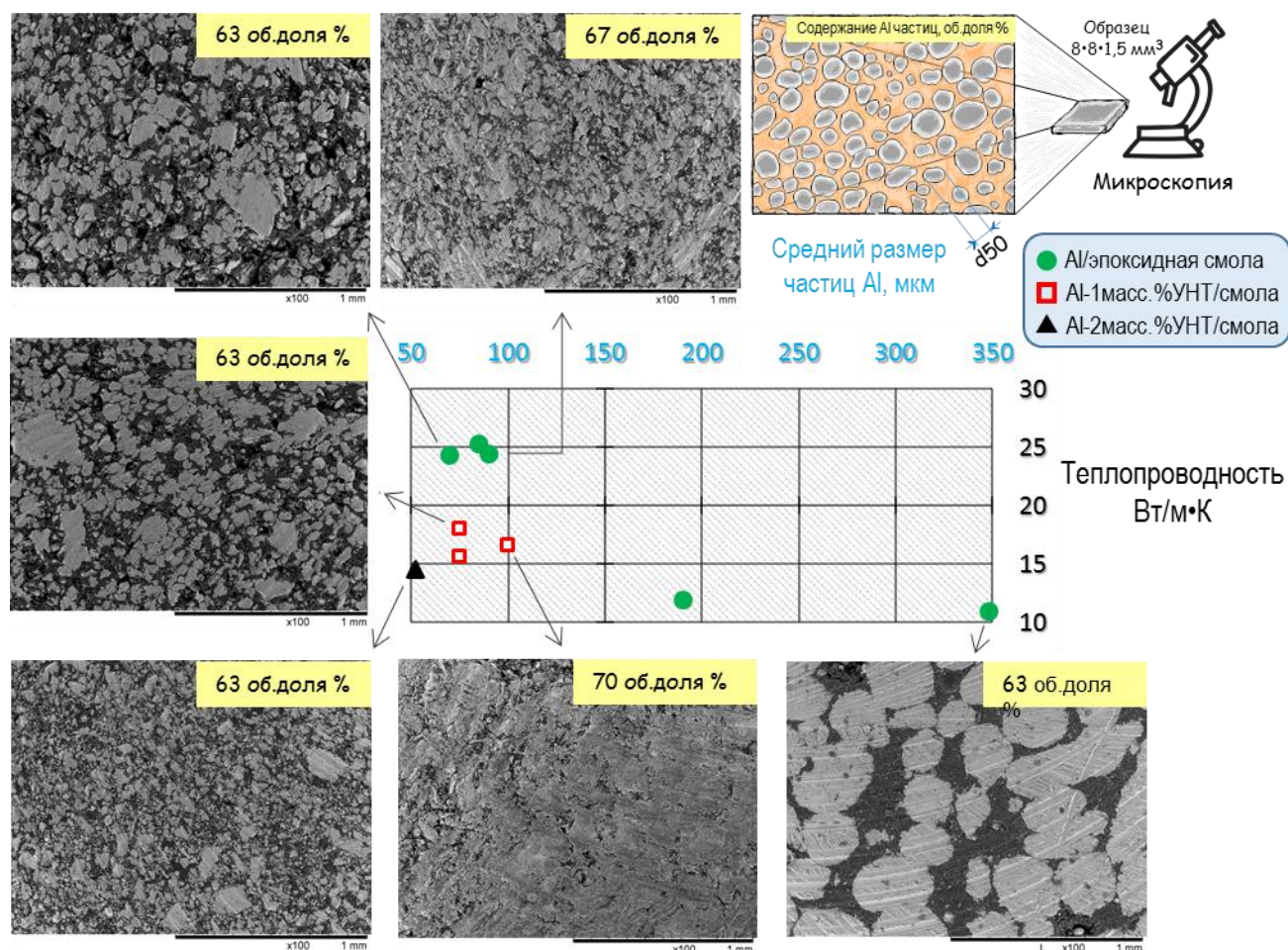


Рисунок 42 - Теплопроводность высоконаполненных композитов Al / эпоксидная смола и Al-УНТ / эпоксидная смола

3.3.1 Влияние размера Al наполнителя на теплопроводность высоконаполненного композита Al / эпоксидная смола

Дисперсно-наполненные полимерные композиты являются фононными проводниками тепла, в которых граничное теплосоппротивление является барьером для потока тепла по причине различия между фононными спектрами различных фаз и рассеяния на границах между различными фазами. Металлический наполнитель и полимерная матрица обладают различной плотностью, температурой Дебая, частотами и скоростями звука, вызывая граничное сопротивление потоку фотонов [120]. Граничное теплосоппротивление (R_b), также известное как сопротивление Капицы, определяется как:

$$R_b = \frac{\Delta T \cdot C_s}{Q} \quad (30)$$

где ΔT –разность температур на границе фаз, C_s – площадь поперечного сечения, Q – поток через границу.

Сопротивление Капицы зависит от содержания наполнителя и общей протяжённости границ в материале [121], и может быть интерпретировано как эквивалентная толщина межфазного матричного слоя вокруг сферической частицы [122]. Отсюда следует, что для достижения высоких значений теплопроводности, граничный слой наполнитель-матрица должен быть максимально тонким, чтобы свести к минимуму граничное теплосоппротивление. При анализе характера теплопереноса в дисперсно-наполненных композитах следует учитывать два фактора: перенос тепла через частицу наполнителя и переноса тепла через перколяционную цепь. С одной стороны, теплоперенос через крупные частицы происходит легче, чем через мелкие [49] вследствие меньшей протяжённости границ. С другой стороны, мелкие частицы, при идентичных степенях наполнения, расположены ближе друг к другу в композите, что означает формирование более тонкого межфазного полимерного слоя [123]. Отсюда более низкое граничное теплосоппротивление наполнитель-матрица, и, как результат, теплопередача через сетку частиц наполнителя будет более эффективной [124]. Схематичная иллюстрация влияния размера частиц Al наполнителя на теплопроводность в высоконаполненных композитах Al / эпоксидная смола представлена на рисунке 43.

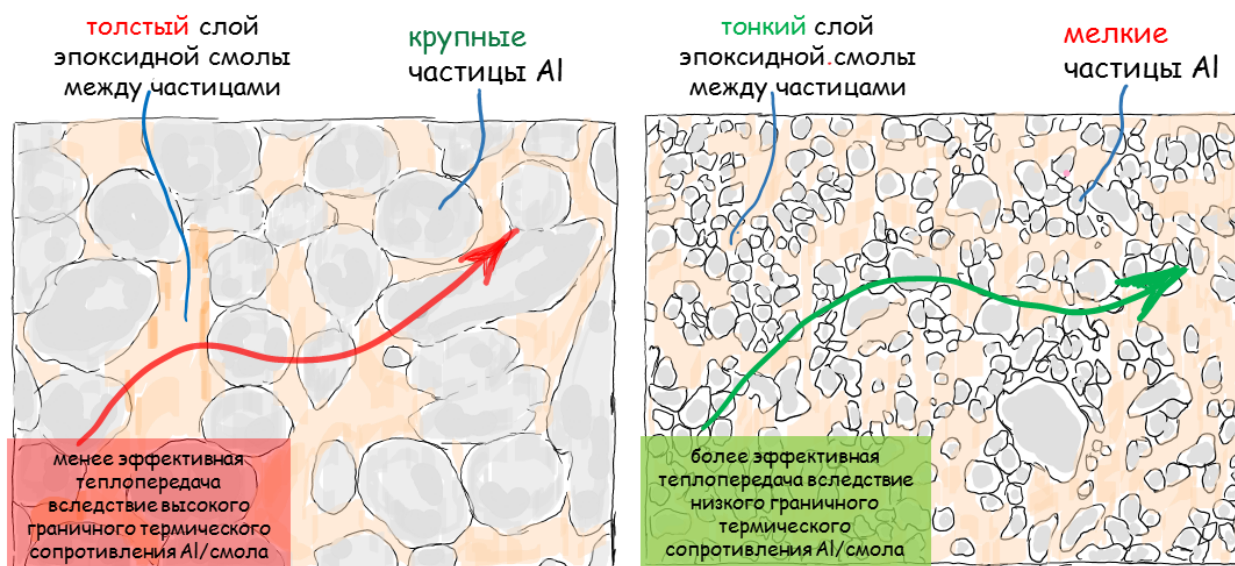


Рисунок 43 – Схематичное влияние размера частиц дисперсного наполнителя на теплопроводность высоконаполненного полимерматричного композита

Согласно приведенной иллюстрации, мелкодисперсные Al частицы (<100 мкм) формируют в материале значительно более эффективную теплопроводящую сетку, чем в случае грубодисперсных частиц Al (> 330 мкм), что выражается в резком увеличении теплопроводности с 10 до 23 Вт/м•К. Также мелкодисперсные Al порошки с широким распределением по размерам могут образовывать в материале кластеры [49] с более высокой способностью к теплопередаче, как результат некоторой деформации мягких Al частиц в процессе цикла изготовления блочных образцов [125].

3.3.2 Влияние углеродных нанотрубок на теплопроводность композитов Al / эпоксидная смола

Идея использования УНТ заключалась в создании гибридных Al / УНТ наполнителей с целью формирования более плотной и эффективной теплопроводящей сетки в материале за счет того, что УНТ сформирует дополнительные «мостики» между Al частицами. На основе проведенного анализа литературы был сделан вывод, что применение гибридных наполнителей [126] может являться эффективным способом повышения тепловых характеристик полимеров. Гибридные наполнители могут иметь различный размер [127], распределение частиц по размерам [128], геометрию, соотношение сторон [129], морфологию поверхности, технологию производства [130].

Однако в нашей работе введение 1-2 масс.доля, % дисперсных УНТ привело к снижению теплопроводности высоконаполненных композитов Al / эпоксидная смола с 23 до 16-13,5 Вт/м•К, что, как предполагается, обусловлено ростом граничного теплосоппротивления Al-УНТ и УНТ-УНТ контактов [131]. Моделирование в работе Shenogina и др. [132] контакта между УНТ показало, что поток тепла через прямой контакт УНТ-УНТ является неэффективным из-за слабого Ван-дер-Ваальсового взаимодействия УНТ, что приводит к высокому теплосоппротивлению. Ориентация УНТ в композите может существенным образом повлиять на характер контакта УНТ в полимерной матрице. Chalopin и др. использовали в работе [133] функцию Грина для изучения фононной теплопроводности гранул УНТ, и обнаружили низкую теплопроводность гранул в случае случайной ориентации УНТ. Таким образом, для получения нанокомпозитов, содержащих УНТ, с высокими показателями по теплопроводности необходимо правильно ориентировать УНТ в полимерной матрице, чтобы свести к минимуму граничное теплосоппротивление.

4 РАЗРАБОТКА ТЕПЛОСТОЙКИХ БЛОЧНЫХ ПОЛИИМИДНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ

4.1 Влияние МА обработки на морфологию и размер ПИ порошков

Фотографии внешнего вида отходов ПИ плёнки и порошка, полученного в результате МА, представлены на рисунке 44, а микрофотографии ПИ порошков, полученных при различном времени МА, представлены на рисунке 45



Рисунок 44 Исходный вид отходов плёнки (а) и порошка (б) ПИ, полученного в результате МА

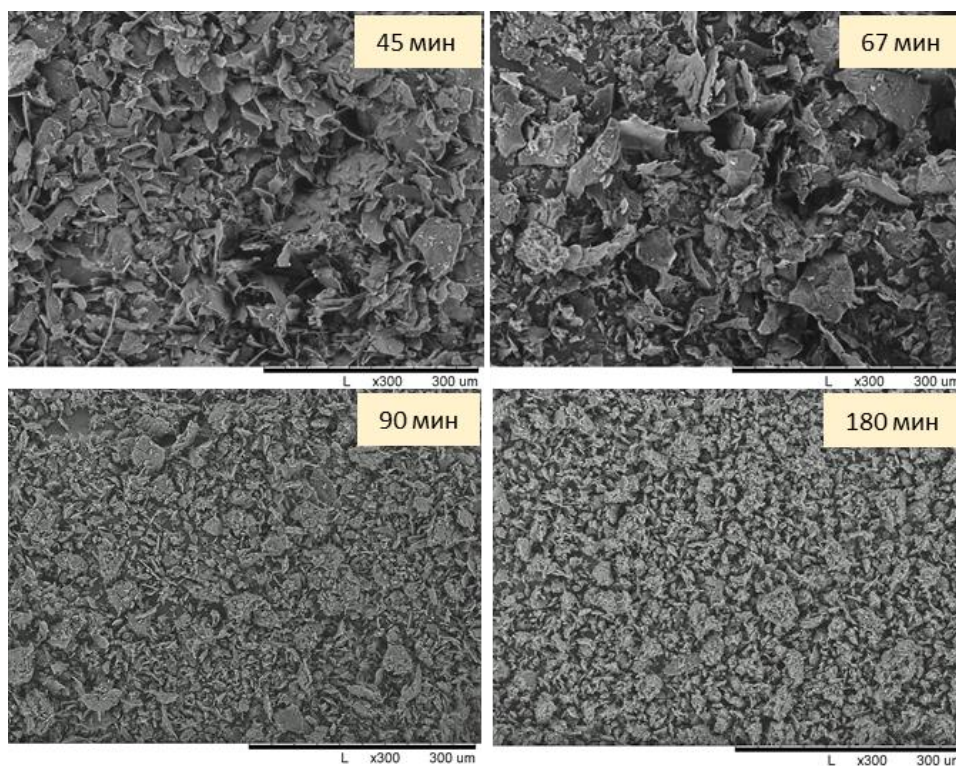


Рисунок 45 – Эволюция ПИ порошка в процессе МА (микрофотографии)

Из рисунка 45 можно видеть, что частицы ПИ имеют слоистую, хлопьевидную морфологию. Изменение среднего размера частиц ПИ порошка, а также распределение частиц по размеру в процессе МА показано на рисунке 46. Можно видеть, что средний размер частиц ПИ быстро уменьшается с 70 до 30 микрон в течение 45-90 мин МА, а затем медленно уменьшается до 18 микрон в течение 90-180 мин. Кривая распределения частиц ПИ по размерам имеет экстремум в районе 67 мин МА, соответствующая максимальному распределению ПИ частиц по размеру, и точку перегиба в районе 90 мин МА, указывающая на переход от промежуточной к финальной стадии МА (распределение частиц по размерам сужается, средний размер частиц достигает предельных значений).

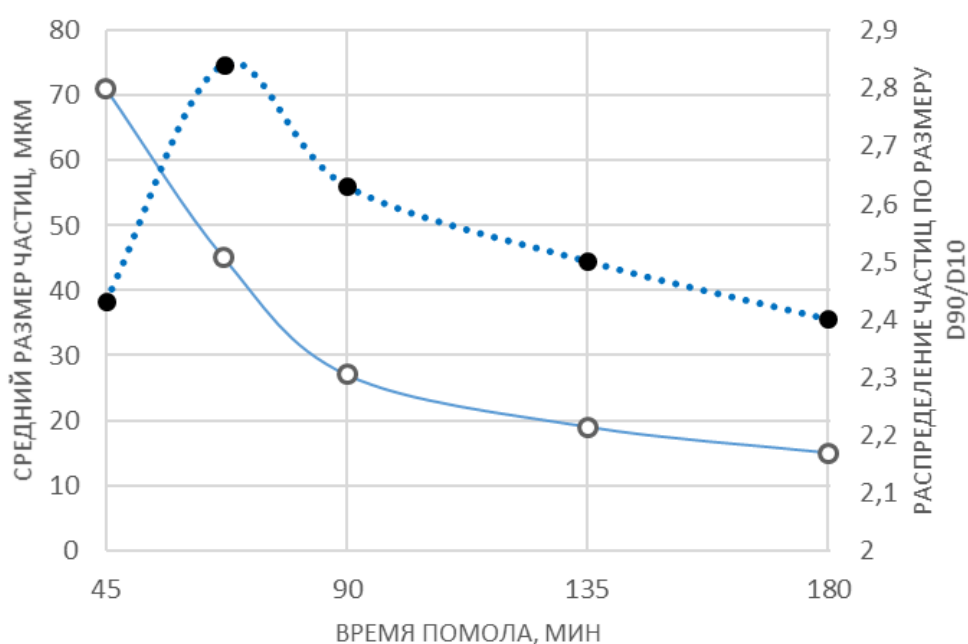


Рисунок 46 – Изменение среднего размера и распределения частиц по размеру ПИ порошка в процессе МА

Для изучения структурных изменений ПИ в процессе МА проведена инфракрасная спектроскопия (ИК) исходной плёнки и ПИ порошка. Соответствующие ИК-спектры представлены на рисунке 47, а основные ИК-пики и их краткая характеристика приводятся в таблице 14. Интенсивность всех главных пиков ПИ возрастает после МА обработки пленки. Это может быть связано как с различной ориентацией макромолекул ПИ в плёнке и полученном порошке, так и со структурными изменениями ПИ. Если говорить о последних, то можно предположить, что в процессе МА обработки ПИ плёнки происходит разрыв макромолекул, приводящий к образованию свободных радикалов [134]. Последние вступают в реакцию с кислородом, вызывая окисление ПИ, что сопровождается увеличением

концентрации кислород содержащих групп (соответствует ИК-пикам при 1716, 1236 см^{-1}). Прохождение процессов аморфизации и кристаллизации можно оценить по изменению величин пиков при 721, 881 см^{-1} (аморфная часть) и 800 см^{-1} (кристаллическая часть) соответственно [135]. Как следует из ИК-спектров, интенсивности пиков при 721, 881 см^{-1} возрастают, тогда как пик при 800 см^{-1} отсутствует. Эти изменения указывают на увеличение степени аморфизации структуры ПИ в процессе МА.

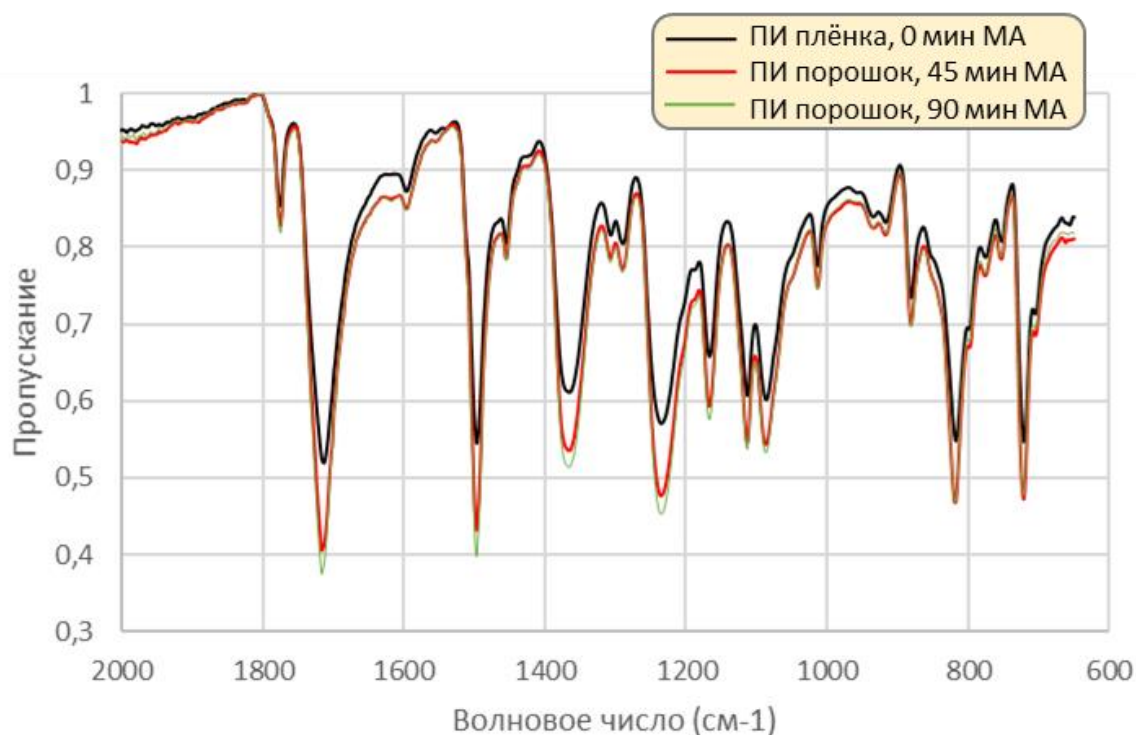


Рисунок 47– ИК-спектры ПИ плёнки и порошка, полученного в результате МА плёнки в планетарном активаторе АПФ-3

Таблица 14– ИК-пики полиимидной пленки

Пики	Группа	Характеристика
721	$\delta(\text{C-N-C})$	деформация имидного кольца
816-819	$\delta(\text{C-H})$	деформация фенильной группы вне плоскости
881, 1013, 1086	$\delta(\text{фенил})$	деформация фенильного кольца
1113	$\nu(\text{C-N-C})$	имидные валентные колебания
1165-1167	$\nu(\text{C-N-C})$	имидные валентные колебания
1235	$\nu(\text{C}_{\text{ar}}-\text{O}-\text{C}_{\text{ar}})$	валентные колебания
1371-1365	$\nu(\text{C-N-C})$	имидные валентные колебания
1497	$\nu(\text{фенильное кольцо C-C})$	валентные колебания
1711-1716	$\nu(\text{C=O})$	противофазные валентные колебания
1775	$\nu(\text{C=O})$	синфазные валентные колебания

4.2 Исследование физико-механических свойств и микроструктуры блочных полиимидов, полученных методом МА

Результаты по плотности и прочностным характеристикам на изгиб блочных образцов ПИ, а также влияние среднего размера частиц ПИ и модифицирующих добавок смолы СП-97 и порошка МП-69, представлены на рисунке 48.

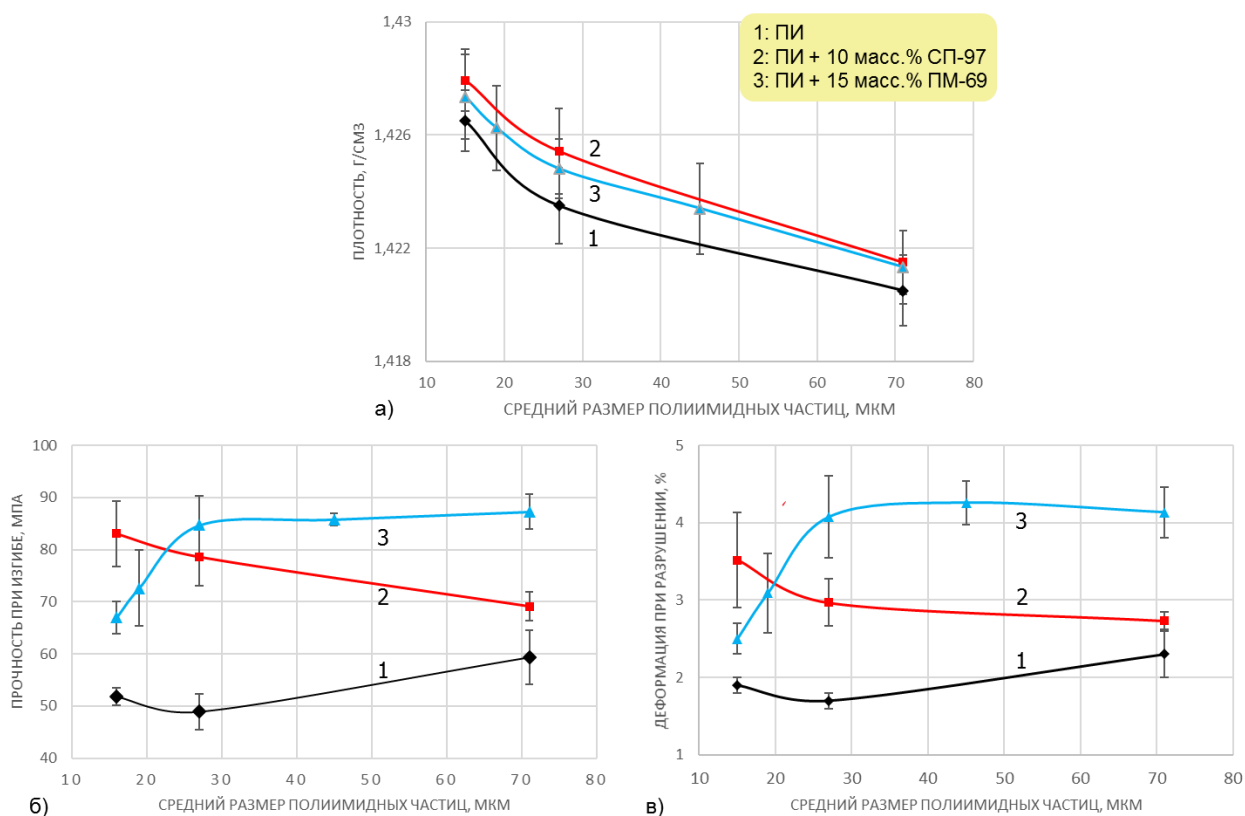


Рисунок 48 – Влияние среднего размера частиц ПИ порошка на физико-механические свойства блочных образцов полиимидов: плотность (а), прочность на изгиб (б), деформация при разрушении (в)

Можно видеть, что плотности блочных ПИ образцов возрастают с уменьшением среднего размера ПИ частиц (рисунок 48, а). Плотности блочных образцов ПИ/ПМ-69 (15 масс. доля, %) и ПИ/СП-97 (10 масс. доля, %) имеют более высокие показатели, что может указывать на то, при добавление модифицирующих добавок СП-97 и ПМ-69 приводит к повышению интенсивности процессов спекания ПИ частиц, в результате чего происходит формирование более плотных структур.

Характер изменения механических свойств на изгиб блочных ПИ материалов различен (рисунок 48,б,в), и зависит от типа (жидкий СП-97 или порошковой ПМ-69) используемых модификаторов. Для ненаполненного ПИ прочность и деформации при изгибе снижаются с 60 до 50 МПа с уменьшением среднего размера ПИ частиц с 70 до 30 мкм, и при размере ПИ частиц менее чем 30 мкм остаётся неизменной. Для блочной композиции ПИ/СП-97 (10 масс. доля, %) прочность на изгиб составляет 86 МПа в интервале среднего размера ПИ 30-70 мкм. При дальнейшем уменьшении среднего размера ПИ частиц прочность заготовки быстро падает с 86 до 65 МПа. Для блочной композиции ПИ/ПМ-69 (15 масс. доля, %) прочность линейно возрастает с 70 до 85 МПа с уменьшением среднего размера ПИ частиц с 70 до 16 мкм. Аналогичное поведение показывают деформационные характеристики блочных образцов ПИ.

Микроструктуры боковой поверхности блочных образцов ПИ после фрезерной обработки представлены на рисунке 49: Микроструктура ненаполненного блочного ПИ, содержащего частицы размером 70 мкм, выглядит рыхлой, с высокой степенью слоистости. Отмечается слабое присутствие признаков спекания между частицами ПИ после процесса горячего прессования ПИ порошка, что объясняется высокой степенью инертности ПИ. Слоистость микроструктур блочных ПИ, состоящих из порошков со средним размером 30 и 15 мкм, выражена в меньшей степени, а их плотность выше. В то же время, прочность на изгиб и деформация разрушения снижаются с уменьшением размера ПИ частиц, что может говорить о протекании слабых процессов спекания ПИ частиц во время горячего прессования, и то, что прочность блочного образца обеспечивается, во многом, за счет механического перекрытия крупных слоистых ПИ частиц.

В сравнении с ненаполненным ПИ, микроструктуры композиций ПИ/ПМ-69 и ПИ/СП-97 представляются более плотными, видно прохождение процессов спекания между ПИ частицами, что находит отражение в увеличении плотности, и прочности образцов. Разница между микроструктурами ПИ, ПИ/ПМ-69 и ПИ/СП-97 наилучшим образом заметна на крупных ПИ порошках (средний размер частиц 70 мкм). Эффективность действия добавки СП-97 по активизации процессов спекания ПИ порошков представляется более высокой, поскольку в ПИ/СП-97 границы между частицами выражены в меньшей степени по сравнению с ПИ/ПМ-69.

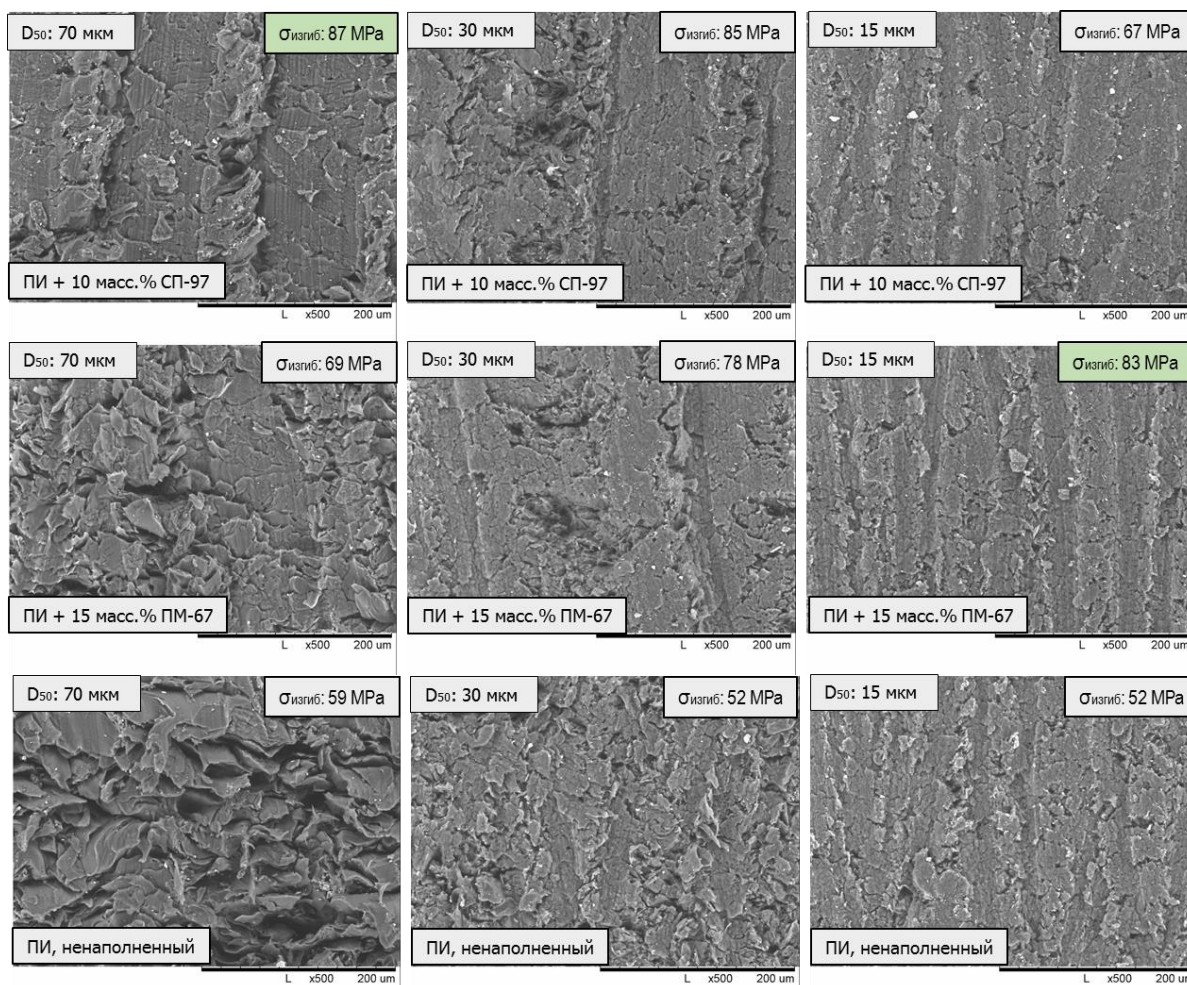


Рисунок 49– Микрофотографии боковых поверхностей блочных образцов ПИ после фрезерной обработки (D₅₀ – средний размер частиц ПИ)

Для полученных блочных ПИ образцов была проведена ИК спектроскопия, результаты которой представлены на рисунке 50. Анализ спектров говорит о том, структура блочных ПИ имеет высокую степень имидизации. В целом, положение основных линий спектров блочных ПИ, ПИ/СП-97 и ПИ/ПМ-69 совпадает, появление новых пиков не обнаружено, что может говорить о высокой степени однородности структуры полученных блочных ПИ композиций. Основное отличие состоит в величине основных пиков пропускания, что может быть обусловлено различием геометрии образцов. С другой стороны, данные изменения могут свидетельствовать о прохождении в процессе МА процессов аморфизации (рост пиков 721 и 881 см⁻¹) и окисления ПИ (рост пиков 1716, 1236 см⁻¹), что отмечается для мелкодисперсных ПИ структур, полученных путем продолжительной МА обработки.

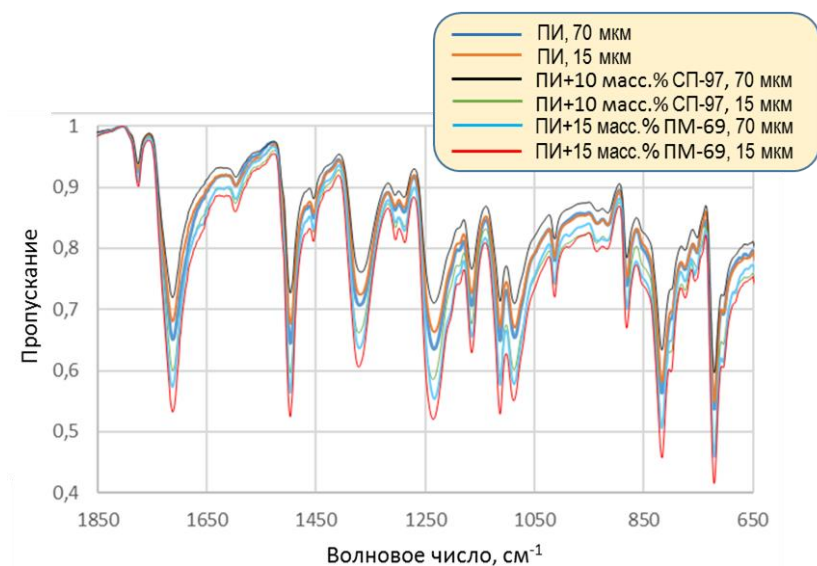


Рисунок 50 – ИК спектры блочных образцов ПИ

Влияние количества связующего СП-97 на прочность, деформацию при изгибе и микроструктуру блочных ПИ/СП-97 представлено на рисунке 51.

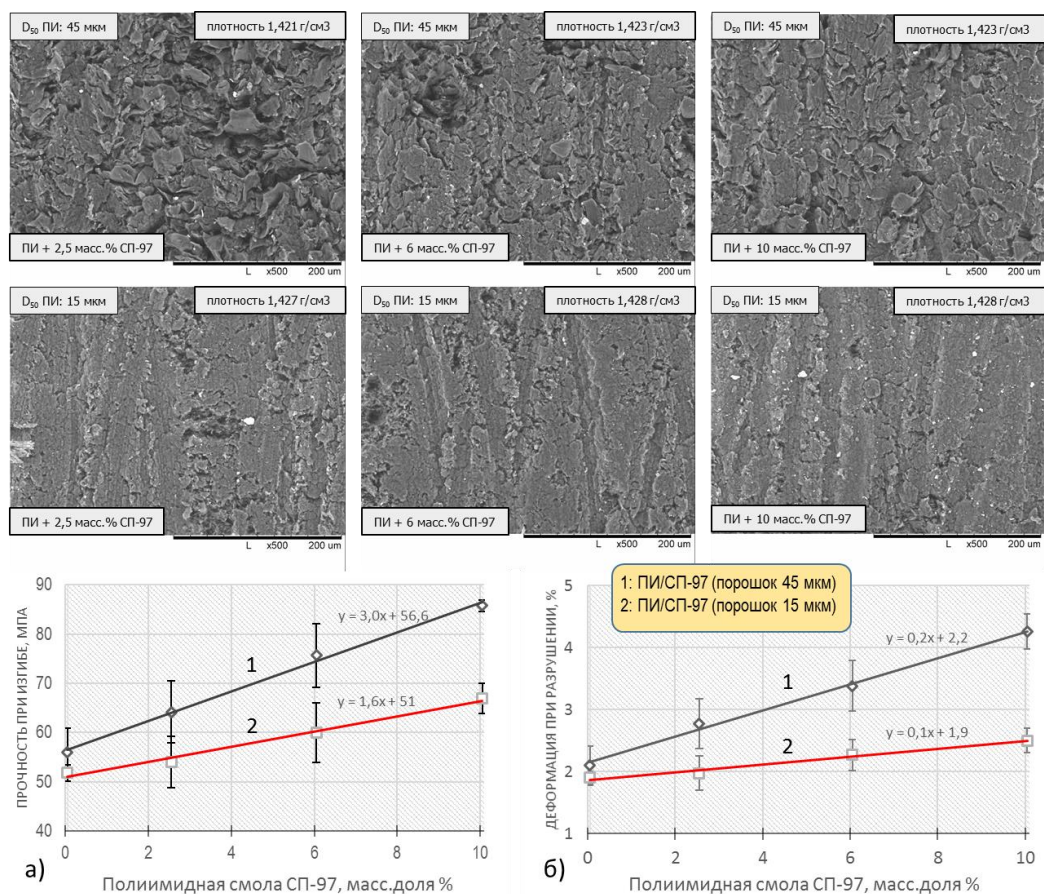


Рисунок 51 – Влияние содержания смолы СП-97 на механические свойства при изгибе блочного ПИ/СП-97: предел прочности при изгибе (а), деформация при разрушении (б)

Как видно, прочность на изгиб и деформация образцов ПИ/СП-97 линейно возрастают с увеличением содержания связующего СП-97, однако степень роста сильно зависит от величины среднего размера ПИ частиц. Очевидно, что на мелкодисперсных ПИ структурах (средний размер частиц 15 мкм) связующее вещество СП-97 действует не так эффективно, как в случае более крупных ПИ структур (средний размер частиц 45 мкм), где заметное улучшение прочности происходит уже при малом содержании СП-97 (2,5 масс. доля, %). Отсюда можно сделать предположение, что существует некоторый критический размер частиц и распределения частиц ПИ по размеру, при котором происходит исчезновение слоистой структуры, в результате чего эффективность действия связующего СП-97 резко падает.

Таким образом, на основании проведённых исследований можно сделать вывод, что механизмы действия модификаторов порошкового типа ПМ-69 и жидкой смолы СП-97 по улучшению процессов спекания и механических свойств блочных образцов ПИ различны (рисунок 52).

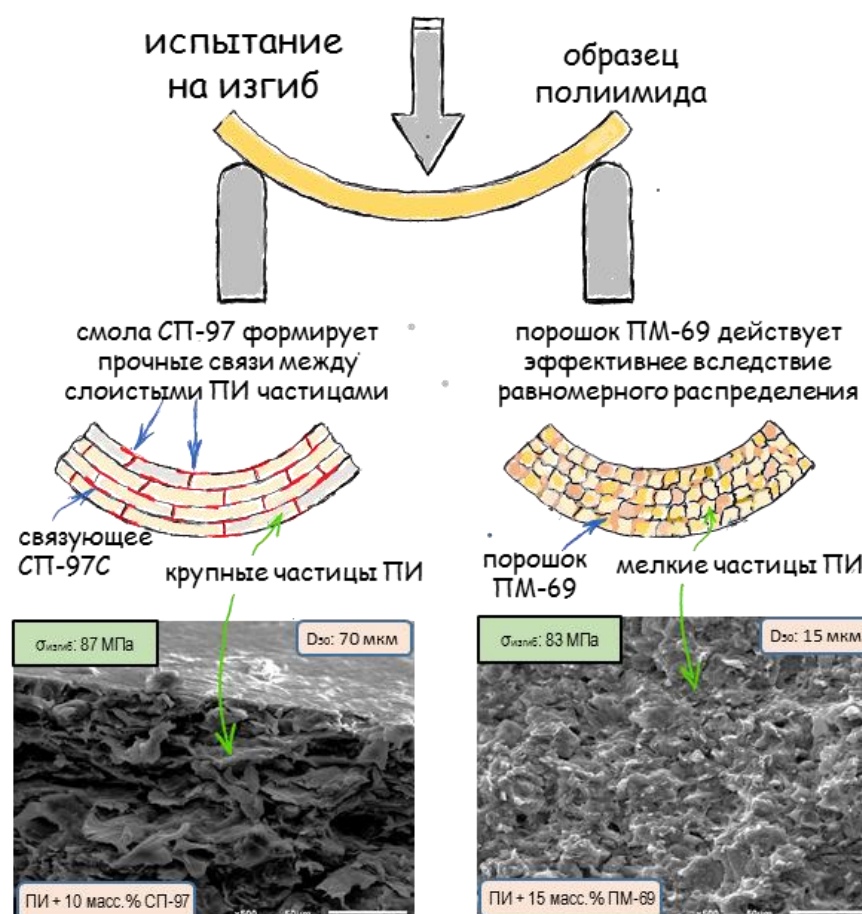


Рисунок 52 – Влияние наполнителей жидкого и порошкового типа по улучшению механических свойств блочных ПИ, в зависимости от степени дисперсности исходного ПИ порошка. Снизу приводятся фотографии взломом блочных образцов

Установлено, что связующее СП-97 эффективнее работает на более крупных структурах (средний размер частиц ПИ 50-70 мкм), что может быть обусловлено формированием слоистой структуры с сильным перекрытием частиц, где связующее СП-97 формирует прочные связи в процессе высокотемпературного спекания под давлением. С другой стороны, порошковая добавка ПМ-69 даёт лучший эффект на более мелких ПИ структурах (средний размер частиц ПИ 15-30 мкм), что может быть связано с более равномерным распределением ПМ-69.

После того, как были исследованы особенности физико-механического поведения двухкомпонентных систем ПИ/СП-97 и ПИ/СП-97, следующим шагом было получение трехкомпонентных систем блочных ПИ/СП-97/ПМ-69 с целью дополнительного повышения прочностных показателей. В результате было обнаружено, что полученные с помощью метода МА трехкомпонентные ПИ композиции имеют более высокие прочностные показатели, нежели двухкомпонентные системы за счет синергетического эффекта СП-97 с ПМ-69. В итоге оптимизация по составу и среднему размеру ПИ частиц прочность на изгиб блочного ПИ привела к повышению прочности с 87 до 110 МПа (рисунок 53). Далее для полученных трехкомпонентных блочных ПИ образцов была проведена оценка их температурных и трибологических характеристик.

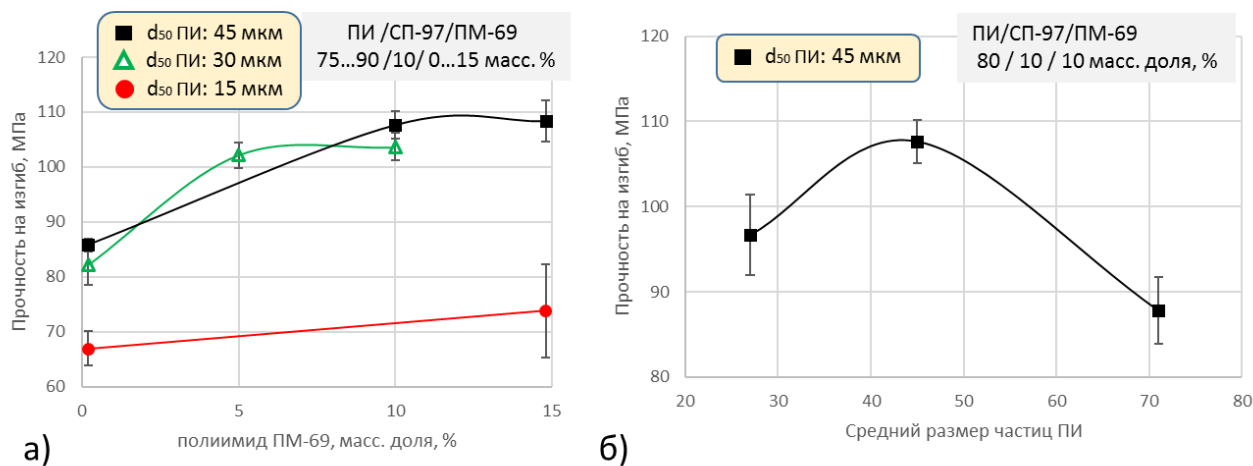


Рисунок 53 – Оптимизация прочности на изгиб трехкомпонентной системы блочного ПИ/СП-97/ПМ-69 по составу (а) и среднему размеру ПИ частиц (б)

Оценка трибологических характеристик полученных блочных ПИ проводилась в режиме сухого трения при комнатной температуре. Результаты испытаний представлены на рисунке 54.

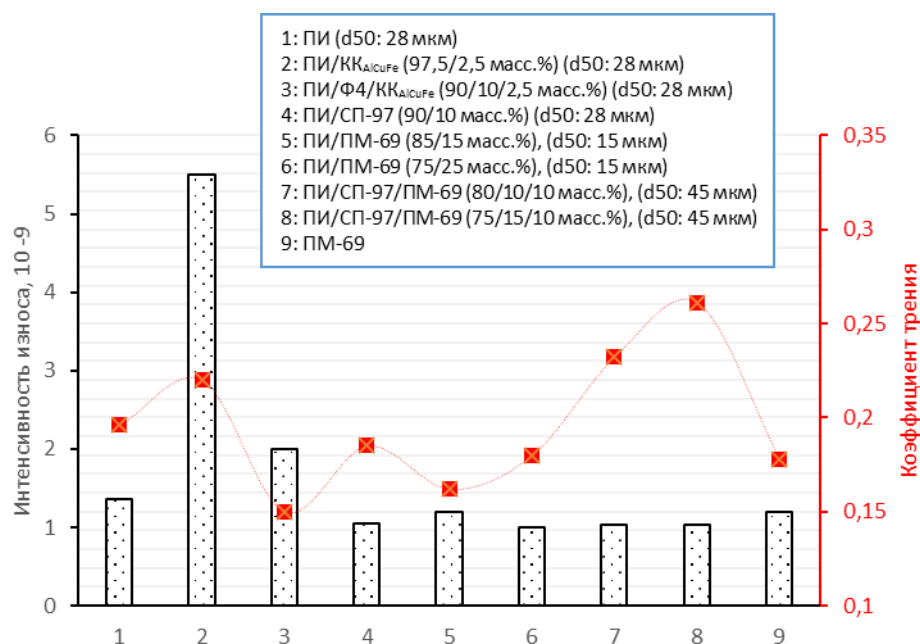


Рисунок 54 – Трибологические свойства блочных полиимидов

Можно видеть, что при сухом скольжении блочный ПИ показывает коэффициент трения 0,18-0,23, и интенсивность изнашивания порядка 10^{-9} , что является хорошим результатом для возможного применения полученных блочных ПИ в качестве антифрикционных материалов, работающих в условиях дефицита граничной смазки при повышенных температурах. Введение квазикристаллических частиц Al-Cu-Fe (композиция 2) не приводят к улучшению трибологических показателей блочного ПИ. Добавление полиимида ПМ-69 не только улучшает спекаемость ПИ порошка и механические свойства блочных ПИ, но также улучшает трибологические свойства (композиция 5). В данном случае эффективность добавки ПМ-69 по снижению потерь на трение сравнима с действием дисперсной добавки фторопласта 4 (композиция 3).

4.3 Исследование температурных характеристик блочных полиимидов

Результаты ДМА анализа полученных блочных образцов ПИ различного состава представлены на рисунке 55. Ненаполненные блочные образцы ПИ, а также ПИ/СП-97 характеризуются практически линейным поведением модуля упругости в интервале температур 50-350 ° С, после чего модуль снижается более интенсивно, что является типичным для полиимидов на основе пиромеллитового диангидрида (ПМДА) и 4,4-диаминодифениловый эфира (ДАДФЭ) [136]. Максимальная температура продолжительной эксплуатации ПИ материалов составляет около 300 ° С, и в этом интервале модуль показывает

линейное поведение, что важно для подшипниковых материалов (расчет вала / зазоры и т.д.) и других высокоточных изделий [137]. Это качество отличает ПИ от большинства других полимеров, и позволяет ему функционировать в более жестких условиях, при которых другие полимеры быстро разрушаются. Такими условиями могут являться резкие колебания температуры, которые, как правило, происходят в трибологических системах [138] в сухих или комбинированных режимах трения (самосмазываемые подшипники).

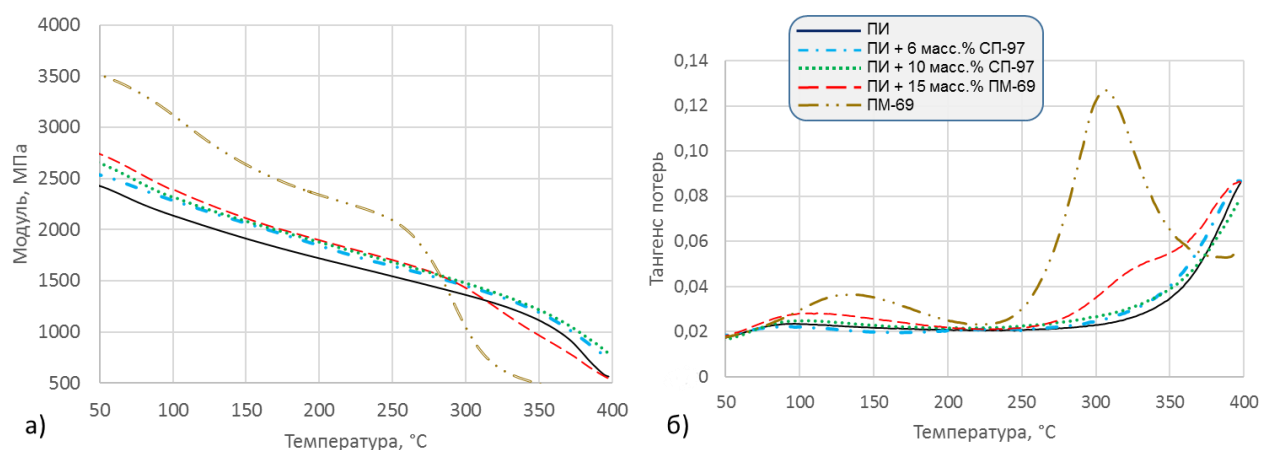


Рисунок 55 – Динамический механический анализ (ДМА) образцов ПИ: модуль упругости (а), тангенс потерь (б)

Кривая изменения модуля потерь ПИ имеет небольшой вытянутый пик около 100-125 °C, возникающий из-за β -релаксации ПИ и начало сильного роста тангенса потерь при температуре 360 °C вследствие начала прохождения α -релаксации (размягчения) ПИ. При добавлении связующего вещества СП-97 динамический модуль и тангенс потерь ведут себя так же, как в случае исходного ПИ, но динамический модуль (жесткость) ПИ/СП-97 возрастает, что свидетельствует о положительном взаимодействии между матрицей ПИ и связующим СП-97. Добавление ПИ-69 приводит к изменению в поведении как модуля, так и тангенса потерь в области высоких температур (выше 300 °C): для ПИ/ПМ-69 наблюдается релаксационный пик при температуре около 320 °C, связанный с температурой размягчения ПМ-69. Таким образом, можно сделать предположение о том, что микроструктура ПИ/СП-97 однофазная, тогда микроструктура ПИ/ПИ-69 двухфазная.

Была проведена оценка теплостойкости полученных блочных ПИ материалов (рисунок 56). В результате установлено, что теплостойкость полученного блочного ПИ материала находится в районе 290 °C, что уступает коммерческому полиимиду Весел, но соответствует уровню промышленного полиимида ПМ-69.

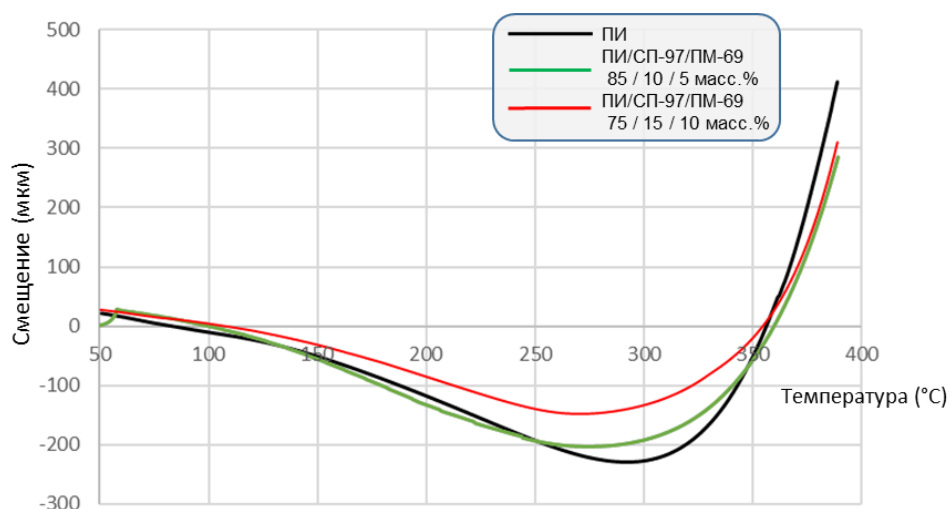


Рисунок 56 – Оценка теплостойкости блочных ПИ материалов с помощью метода ДМА . 3-х точечный изгиб, нагрузка 1,8 МПа

Была построена кривая линейного расширения в интервале 23-280 °С для блочной композиции ПИ/СП-97/ПМ-69, представленная на рисунке 57.

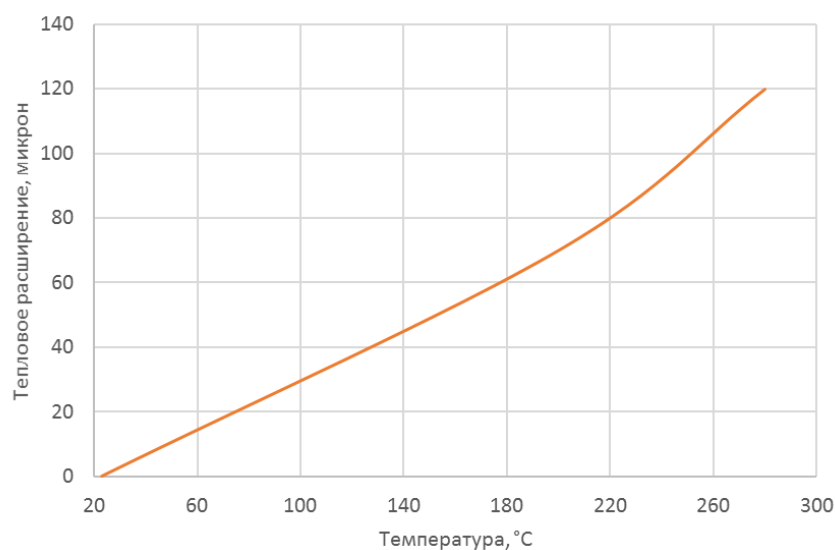


Рисунок 57 – Кривая линейного расширения блочного ПИ/СП-97/ПМ-69

Оценка термостойкости на воздухе разработанного блочного ПИ проводилась путём оценки потери массы образцов при нагреве до 500 °С, а также выдержки при 300 °С в течении 30 мин. Для сравнения в тех же условиях были проведены испытания блочных образцов коммерческих ПИ марок Весел и ПИ-69. Результаты измерений представлены на рисунке 58.

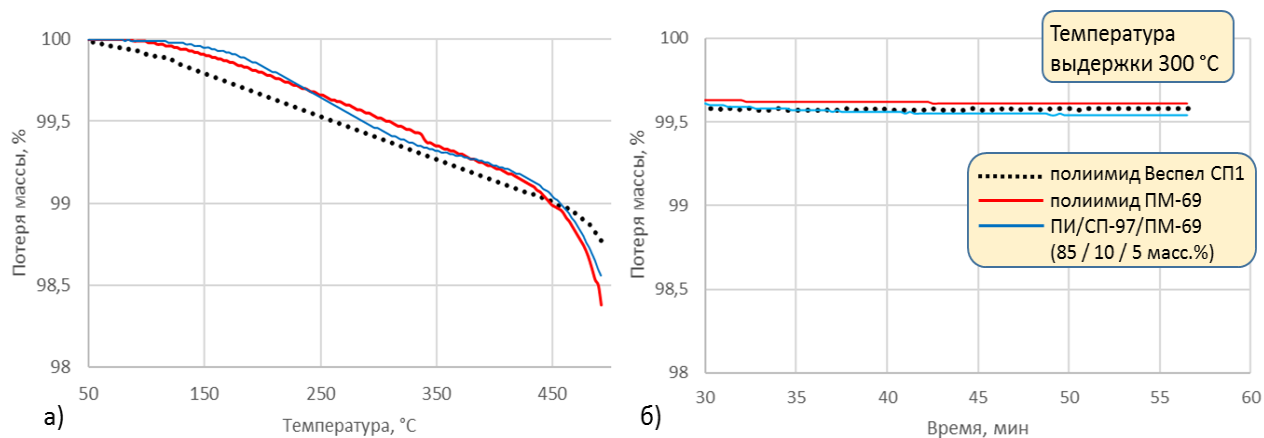


Рисунок 58 –Термостабильность на воздухе полученного блочного ПИ и сравнение с коммерческими аналогами

Можно видеть, что разработанный материал ПИ/СП-97/ПМ-69 обладает схожими с коммерческими аналогами показателями по термостойкости. Материал выдерживает 300 °C без потери массы, а при разогреве до 450 °C, потеря массы образца составляет не более 1 %.

5 РАЗРАБОТКА ПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ АНТИФРИКЦИОННОГО НАЗНАЧЕНИЯ НА ОСНОВЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ТЕРМОПЛАСТОВ

Микрофотографии порошковых смесей ПФС/ПИ и Ф-4МБ/ПИ, полученных методом МА, а также распределение частиц по размеру представлены рисунке 59.

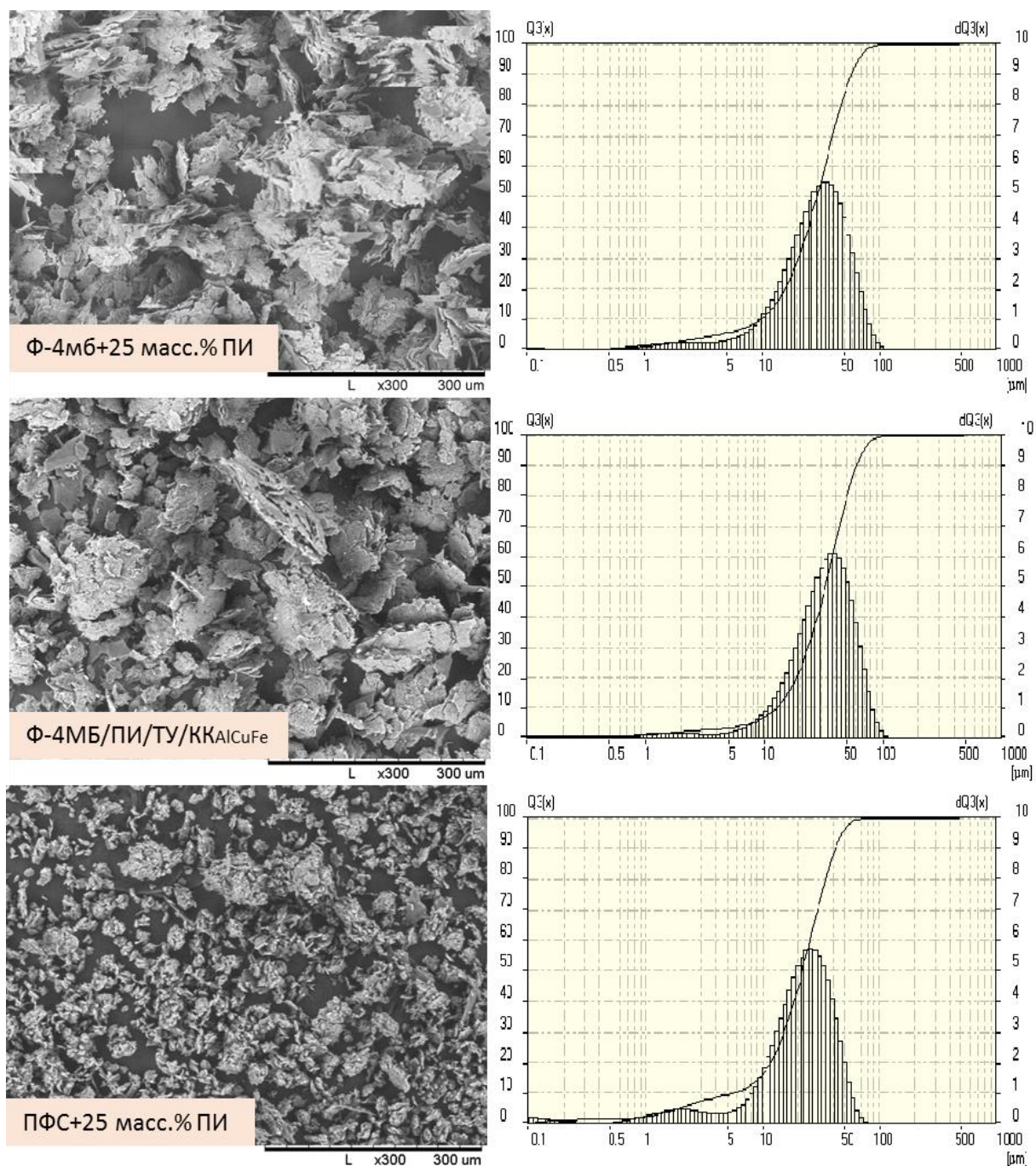


Рисунок 59 – Микрофотографии порошковых смесей Ф4МБ/ПИ и ПФС/ПИ, полученных методом МА в планетарном активаторе АФП-3

Можно видеть, что порошковые смеси фторопласт-4МБ/полиимид и полифениленсульфид/полиимид, полученные методом МА, существенным образом отличаются по форме и размеру. Фторопласт (Ф-4МБ) является вязким материалом, и поэтому в процессе МА под действием ударно-сдвиговых нагрузок формируются частицы Ф-4МБ/ПИ хлопьевидной формы с низкой насыпной плотностью. Полученный в результате МА многокомпонентный порошок Ф4МБ/ПИ/ТУ/КК, состоящий из частиц со слоистой морфологией, может характеризоваться лучшим взаимодействием между исходными компонентами, нежели порошок того же состава, но имеющим сферическую морфологию. С другой стороны, полифениленсульфид (ПФС) и полиимид (ПИ) являются хрупкими материалами, и поэтому в процессе получения композиции ПФС/ПИ методом МА параллельно происходят процессы измельчения исходных компонентов, в результате чего смеси ПФС/ПИ получают тонкодисперсными и однородными.

5.1 Подшипниковые нанокомпозиты на основе фторопласта

Результаты механических испытаний на сжатие для двухкомпонентной системы Ф4МБ/ПИ в широком интервале концентраций в представлены на рисунке 60. Можно видеть, что с увеличения содержания ПИ в интервале 0-50 масс. доля, % предел текучести материала возрастает с 13 до 22 МПа, и далее, при содержании ПИ более 50 масс. доля, %, снижается с 22 до 17 МПа (рисунок 60, а). Последнее, вероятно, связано с ослаблением структуры и возникновением внутренних дефектов структуры композита, как следствие контактирования ПИ частиц в материале.

Ещё более заметным является изменение характера пластичности композиции Ф4МБ/ПИ (рисунок 60, б). Ненаполненный фторопласт 4МБ является вязким материалом, и поэтому при сжатии расплющивается, не достигая разрушения при установленном экспериментом интервале деформации сжатия. С введением ПИ пластичность материала Ф4МБ/ПИ снижается, что особенно проявляется при содержании ПИ выше 25 масс. доля, %. Исходя из полученных результатов можно сделать вывод, что при разработке антифрикционных подшипниковых композиций не следует использовать высокие степени наполнения, что обуславливается снижением демпфирующих характеристик матрицы Ф-4МБ.

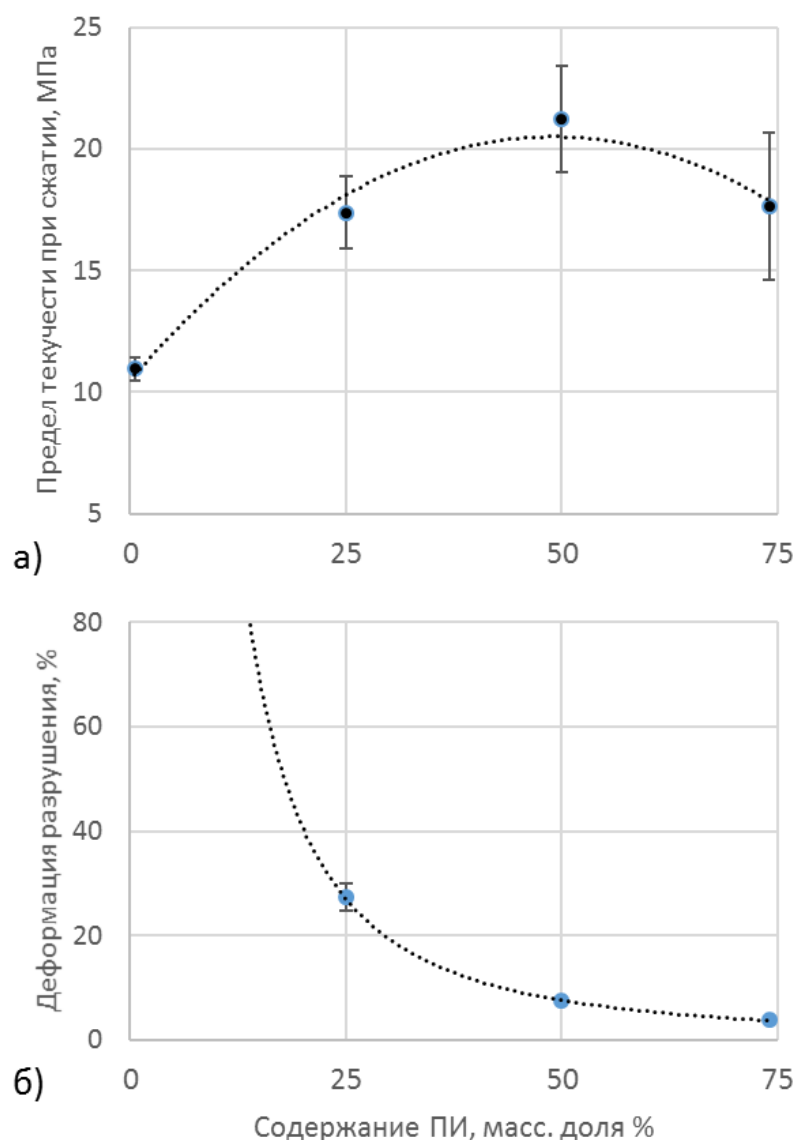


Рисунок 60 – Результаты механических испытаний на сжатие композиций Ф4МБ/ПИ:
прочность на сжатие (а), деформация разрушения (б)

Результаты испытаний на трение и износ композиционных материалов на основе Ф4МБ приведены на рисунке 61. Исследования двухкомпонентной системы Ф4МБ/ПИ в диапазоне концентраций от 0 до 75 масс. доля, % ПИ показало, что действие одиночной добавки ПИ на трение практически нейтрально (рисунок 61, составы № 2-4). Износ материала снижается в 2 раза при наполнении 50 масс. доля, % ПИ и более. С увеличением содержания ПИ отмечается рост твёрдости и упругого модуля (рисунок 61, б)., однако высокие степени наполнения ПИ приводят к охрупчиванию материала.

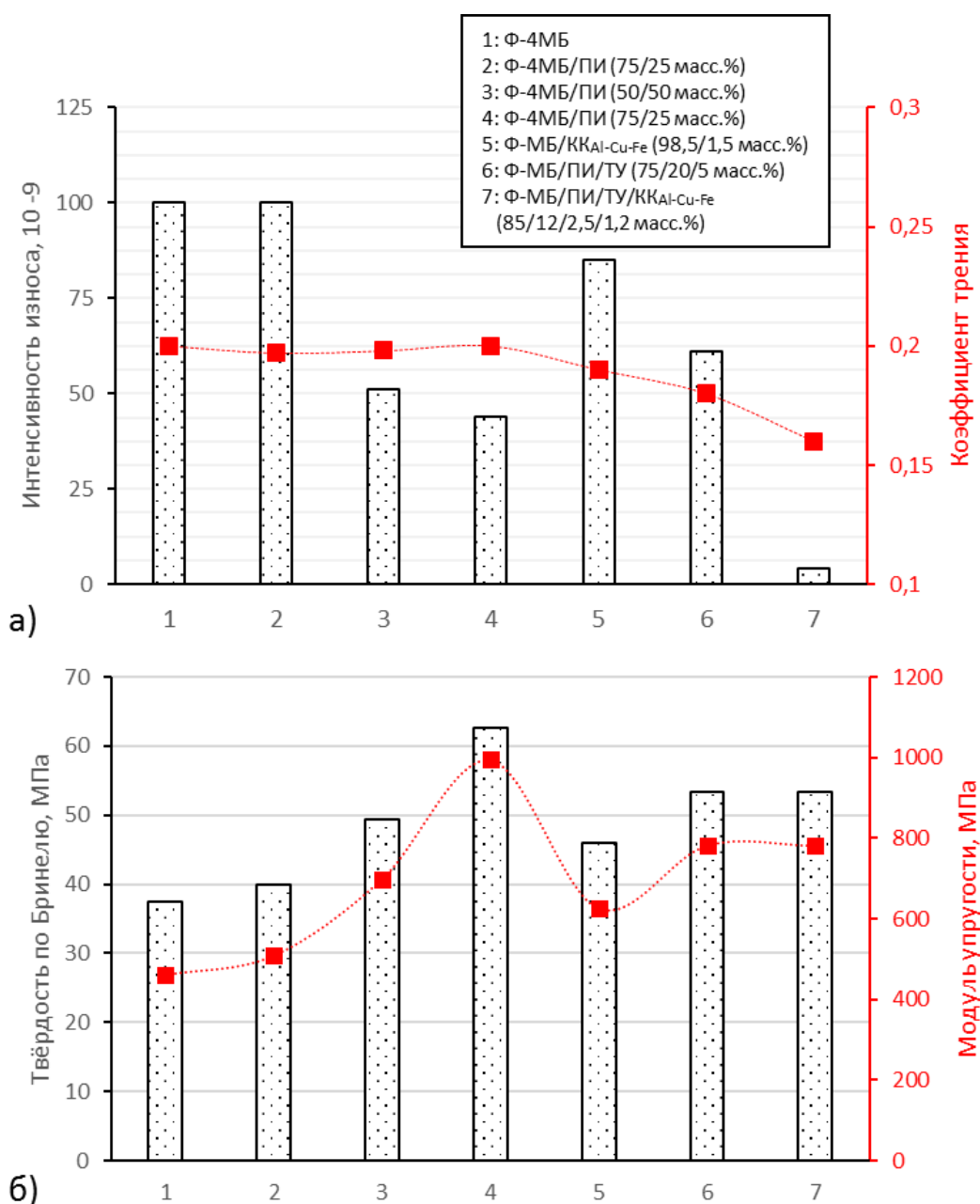


Рисунок 61 – Результаты трибологических испытаний композиций (2,6 м/с, 19,2 Н) на основе Ф4-МБ/ПИ: интенсивность износа и потери на трение (а), твёрдость и модуль упругости (б)

Для сохранения пластичности и ударостойкости фторопласта исследована подробнее область наполнения от 0 до 25 масс. доля, %. Тестировались многокомпонентные композиции, содержащие полиимид (ПИ), технический углерод (ТУ) и квазикристаллы (КК) Al-Cu-Fe (составы № 6, 7). ПИ выступал в качестве полимерного микроразмерного наполнителя, ТУ и ККАl-Cu-Fe выступали в качестве наноразмерных добавок. Каждый из указанных типов наполнителей имеет свои преимущества и недостатки. Введение наноразмерных наполнителей позволяет значительно повысить износостойкость композитов при малых

степенях наполнения (1-2 масс. доля, %). Микроразмерные наполнители действуют эффективнее наноразмерных добавок в условиях повышенных деформаций. Однако последние зачастую вызывают износ ответной детали и подвергаются усталостному выкрашиванию из полимерной матрицы в процессе фрикционного трения.

В нашем случае микроразмерный ПИ обладает низкими абразивным эффектом и интенсивностью изнашивания, невысокой способностью к самосмазыванию, высокой термической и химической стабильностью. Наноразмерный ТУ обладает высокой поверхностной активностью, что способствует усилению взаимодействия между компонентами и улучшению антифрикционных характеристик композита. Проведённые испытания, однако, показали, что трение и износ систем Ф-4МБ/ПИ/ТУ и Ф-4МБ/ТУ оказываются сравнимыми, хотя твёрдость и упругий модуль для трёхкомпонентной композиции повысились. Квазикристаллические (КК) порошки $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{12}$, сочетая в себе высокую твёрдость и низкий коэффициент трения, являются перспективными наполнителями для создания новых антифрикционных полимерматричных композитов. Исследования двухкомпонентной системы Ф-4МБ/ $\text{KK}_{\text{Al-Cu-Fe}}$ (состав № 5) показали невысокую эффективность одиночной добавки $\text{KK}_{\text{Al-Cu-Fe}}$ по влиянию на интенсивность изнашивания, что обусловлено недостаточной поверхностной активностью $\text{KK}_{\text{Al-Cu-Fe}}$ и их выкрашиванием из полимерного связующего в процессе трения композита по контр-телу.

Для многокомпонентной системы Ф-4МБ/ПИ/ТУ/ $\text{KK}_{\text{Al-Cu-Fe}}$ (состав № 7) интенсивность изнашивания снижается на два порядка в сравнении с ненаполненным Ф-4МБ и другими тестируемыми композициями на основе Ф-4МБ. Этой композиции соответствует наиболее низкий коэффициент трения. Для объяснения полученного результата предложена модель износа полимерматричного композита (рисунок 62), содержащего микроразмерные и наноразмерные частицы (гибридный наполнитель). Основная идея использования гибридного наполнителя состоит в том, что каждый из компонентов играет определённую роль, но в то же время они производят синергетический эффект, в результате чего трибологические характеристики ПКМ значительно повышаются, по сравнению с двухкомпонентными ПКМ. Использование твёрдосмазочных добавок, таких как фторопласта или графита, минимизирует период приработки на начальной стадии работы узлов трения. Использование микроразмерных наполнителей (например, металлические, полимерные порошки, короткие волокна) позволяет повысить нагрузочную способность и размерную стабильность композита. Использование наноразмерных частиц способствует снижению интенсивности изнашивания ответной детали, повышению износостойкости композита, снижению коэффициента трения системы. Наночастицы ТУ и $\text{KK}_{\text{Al-Cu-Fe}}$ модифицируют поверхностные слои пластинчатых частиц ПИ, и создают эффект качения в зоне контакта поверхностей трения.

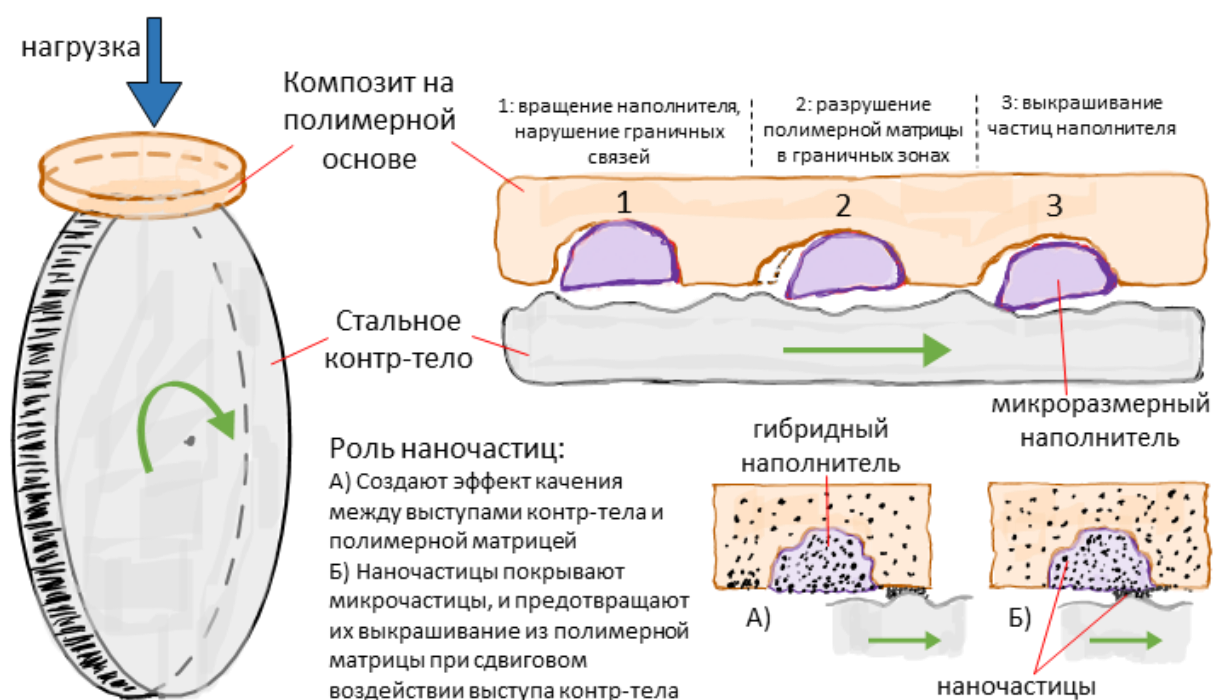


Рисунок 62 – Модель износа полимерматричного композита, содержащего частицы микронного размера, и роль наночастиц по улучшению трибологических свойств материала

Режим сухого трения является экстремальным при функционировании узлов трения, например подшипниковых и уплотнительных конструкций различных механизмов. Экспериментальные исследования показали [139], что трение и износ полимерматричных композитов при сухом трении и при комплексе параметров нагружения подчиняется элементному закону изнашивания [140]:

$$J_i = k_i \cdot \left(\frac{p \cdot \sqrt{(1 + f^2)}}{HB_i \cdot \varepsilon_i} \right)^{m_i} = k_i \cdot \left(\frac{p \cdot \sqrt{1 + f^2}}{\varepsilon_i} \right)^{m_i} \cdot \left(\frac{p}{HB_i} \right)^{m_i} \quad (31)$$

где p – контактное давление, МПа, f – коэффициент трения, HB – твердость поверхности композита, МПа, ε_i – относительное удлинение при разрыве (пластичность), %.

$$\varepsilon_i = \frac{\Delta l_i}{l_i} \quad (32)$$

где Δl_i – остаточное удлинение образца после разрыва, мм, l_i – первоначальная длина образца материала, мм.

Входящий в уравнение (31) комплекс $p \cdot (1+f^2)^{1/2} / (HB_i \cdot \epsilon_i)$ характеризует степень нагруженности композита в зоне контакта. Учитывая (32), числитель первого комплекса можно представить в виде $(p \cdot (1+f^2)^{1/2}) l_i$ и трактовать его как величину, пропорциональную работе внешних нормальной и касательной сил трения, действующих на тело и способствующих его изнашиванию (разрушению). Знаменатель этого комплекса $HB_i \cdot \Delta l_i$ характеризует потенциальную способность композита сопротивляться изнашиванию под действием внешних сил и отражает меру его износостойкости в зависимости от его твёрдости и вязкоупругих свойств. Произведение этих параметров можно рассматривать как величину, пропорциональную работе разрушения композита при износе. Обоснованность величины $HB_i \cdot \epsilon_i$ вытекает из усталостной теории изнашивания материалов и анализа экспериментальных данных. Контактное и фрикционное взаимодействие ПКМ подчиняется молекулярно-динамической теории изнашивания.

Фрикционное взаимодействие обуславливает износ ПКМ, который является характерным поверхностным разрушением композита. Очевидно, что изнашивание исследуемых материалов происходит вследствие как адгезионного, так и деформационного взаимодействий. Характерным проявлением деформационных процессов является появление перед вращающимся диском выпучивание деформируемого материала и понижение профиля поверхности за диском. Подобное знакопеременное деформирование поверхностных слоёв приводит к фрикционной контактной усталости. Данное состояние контакта в наибольшей мере проявлялось в испытаниях ненаполненных образцов Ф-4МБ. Для большинства испытанных образцов представительным видом фрикционного взаимодействия и разрушения фрикционных связей можно считать упругое деформирование, т.к. на фактических контактах напряжения и деформации не превышали предельные разрушающие прочностные характеристики композита. Усталостное изнашивание при пластическом деформировании наблюдалось в ходе приработки образцов композита. При продолжении испытаний этот вид взаимодействия вырождается в упругое деформирование контакта образца композита с жёсткой поверхностью диска. Таким образом, в рамках описанных видов контактного и фрикционного взаимодействия оценка интенсивности изнашивания ПКМ базируется на учёте многих факторов, к которым относятся физико-механические свойства изнашиваемой поверхности композита, параметры шероховатости жёсткой поверхности диска, параметры, характеризующие нагружение контакта и фрикционная усталость композита.

5.2 Подшипниковые композиты на основе полифениленсульфида

Результаты механических испытаний на сжатие для двухкомпонентной системы ПФС/ПИ в широком интервале концентраций представлены на рисунке 63.

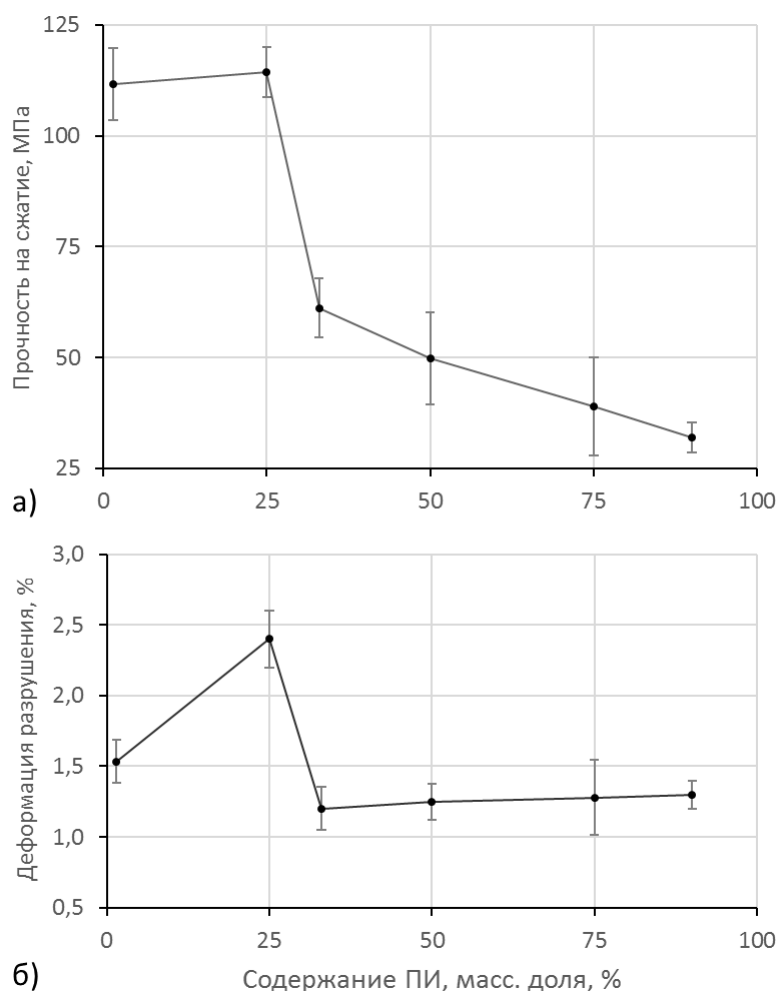


Рисунок 63 – Результаты механических испытаний на сжатие композиций ПФС/ПИ:
прочность на сжатие (а), деформация разрушения (б)

Можно видеть, что механическое поведение системы ПФС/ПИ в значительной степени отличается от Ф-4МБ/ПИ. При содержании ПИ 25 масс. доля, % прочность на сжатие композита ПФС/ПИ находится на уровне ненаполненного ПФС (110 МПа), при этом деформация разрушения возрастает с 1,5 до 2,5 %. В интервале 25-33 масс. доля, % ПИ наблюдается резкое падение прочности материала со 110 до 60 МПа. С увеличением содержания ПИ прочность материала линейно уменьшается с 60 до 30 МПа. Хрупкая матрица ПФС по сравнению с вязким Ф-4МБ, имеет более высокую чувствительность к структурным дефектам композита (контактирование частиц наполнителя).

С целью изучения микроструктуры системы ПФС/ПИ в зависимости от содержания ПИ проводилась микроскопия поверхностей блочных образцов ПФС/ПИ после фрезерной обработки (рисунок 64). Можно видеть, что при содержании ПИ 25 масс. доля, % наполнитель равномерно распределен по объёму матрицы ПФС, поверхность гладкая, нарушение структурной целостности не наблюдается.

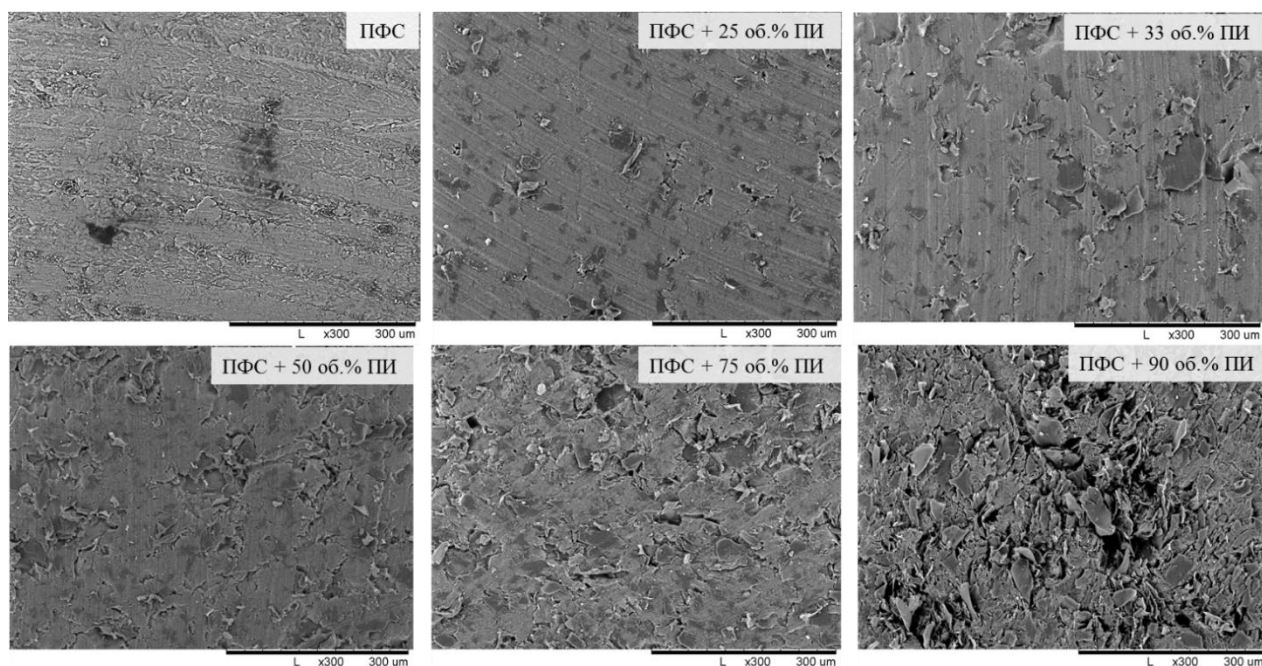


Рисунок 64 – Микрофотографии боковых поверхностей блочных образцов ПФС/ПИ с различным содержанием ПИ после фрезерной обработки

При содержании ПИ 33 масс. доля, % частицы наполнителя начинают контактировать между собой, что отражается резком падении прочности на сжатие (рисунок 63, а). С дальнейшим увеличением содержания ПИ (50, 75 масс. доля, %) число контактов между частицами ПИ растёт, что отражается в снижении прочности материала. При содержании ПИ 90 масс. доля, % структура материала выглядит рыхлой и слоистой, поверхность грубая. Признаки спекания между частицами ПИ отсутствуют. Таким образом, механические испытания на сжатие показали, что максимальное содержание ПИ наполнителя в системе ПФС/ПИ не должно превышать 25 масс. доля, %, в противном случае резко ухудшается прочность на сжатие материала.

Результаты испытаний на трение и износ композиционных материалов на основе ПФС приведены на рисунке 65. Исследование двухкомпонентной системы ПФС/ПИ в широком интервале концентраций показало снижение на порядок интенсивности изнашивания при содержании ПИ наполнителя 25 масс. доля, %. При содержании 50 масс. доля, % ПИ износ

материала продолжает уменьшаться, несмотря на сильное падение прочности на сжатие (см. рисунок 63), а также некоторое снижение твёрдости и модуля упругости материала.

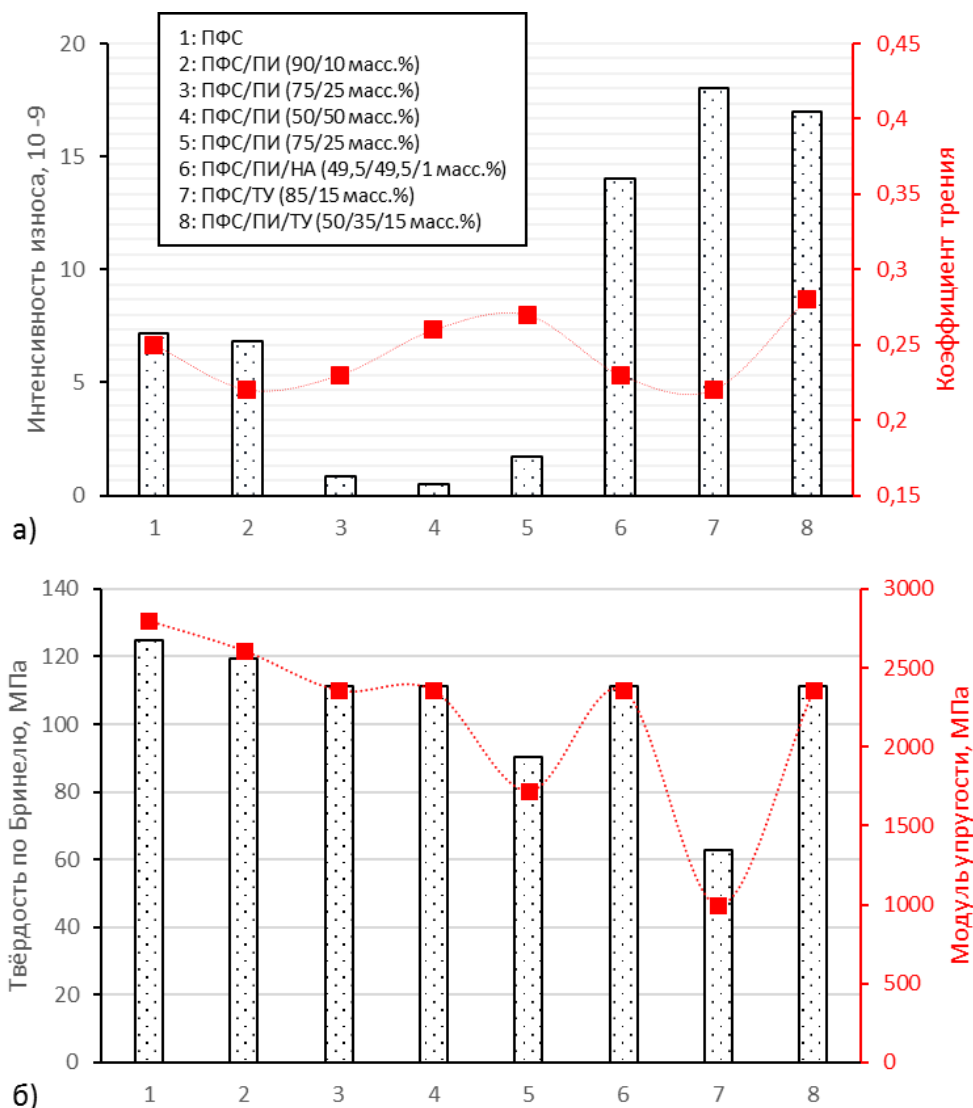


Рисунок 65 – Результаты трибологических испытаний (2,6 м/с, 19,2 Н) композиций ПФС/ПИ: интенсивность износа и потери на трение (а), твёрдость и модуль упругости (б)

Также были исследованы композиции ПФС/ПИ, содержащие добавки ТУ, Ф-4МБ и наноалмазов (НА). Введение 15 масс. доля, % ТУ отрицательным образом влияет на трибологию ПФС (состав №7), что отражается в значительном повышении интенсивности изнашивания, падении твёрдости и упругого модуля. Причиной этого является повышенная концентрация ТУ, в результате чего образуется ослабляющая сетка из контактируемых друг с другом частиц. В случае тройной системы ПФС/ПИ/ТУ (50/35/15 масс. доля, %) износ остается на высоком уровне, несмотря на повышение твердости и упругого модуля композита (состав

№8). Добавка 15 масс. доля, % Ф-4МБ не приводит к улучшению трибологических характеристик материала. Введение 1 масс. доля, % НА в систему ПФС/ПИ также не приводит к улучшениям трибологических характеристик. Напротив, они выкрашиваются из полимера в процессе трения, при этом некоторое время оставаясь в контактной зоне трения, вызывают абразивный износ поверхности композита.

Таким образом, при заданных составах композиций трёхкомпонентные системы по износостойкости значительно уступают двухкомпонентной композиции ПФС/ПИ. Другим важным выводом является то, что трибологические характеристики материала ПФС/ПИ при данных условиях изнашивания сложно зависят от прочностных показателей материала. Предполагается, что при сдвиговом воздействии частицы ПИ прочно удерживаются в полимерной матрице, благодаря развитой поверхности как результат механоактивационной обработки, тем самым эффективно противостоят внешним воздействиям со стороны твёрдых выступов контр-тела (рисунок 66).

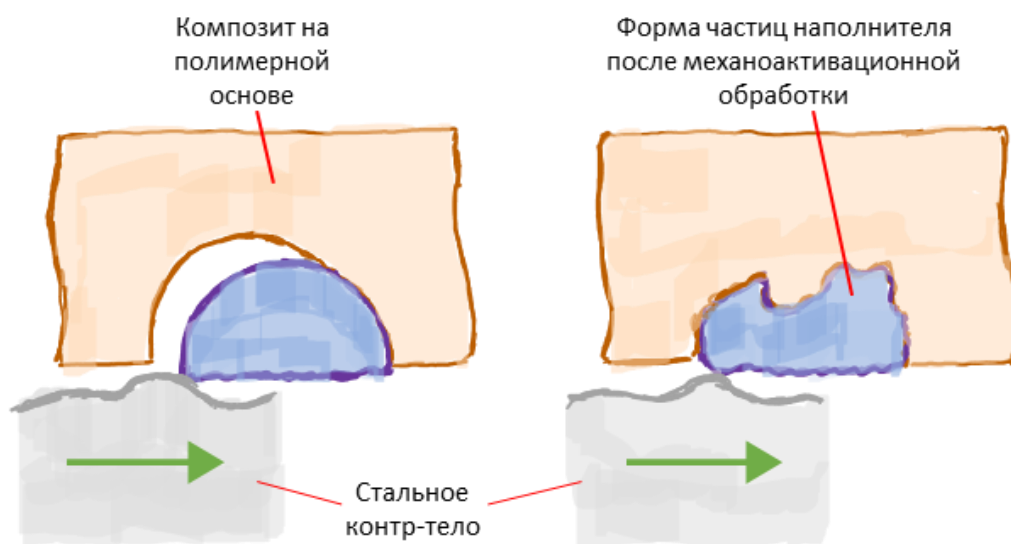


Рисунок 66 – Роль метода механоактивационной обработки в улучшении сцепления наполнителя с полимерной матрицей при сдвиговом воздействии

5.2.1 Результаты исследований температурного поведения композита ПФС/ПИ

Исследование поведения модуля и внутреннего трения материала композиций ПФС/ПИ проводилось в интервале 25-220°C, результаты представлены на рисунке 67.

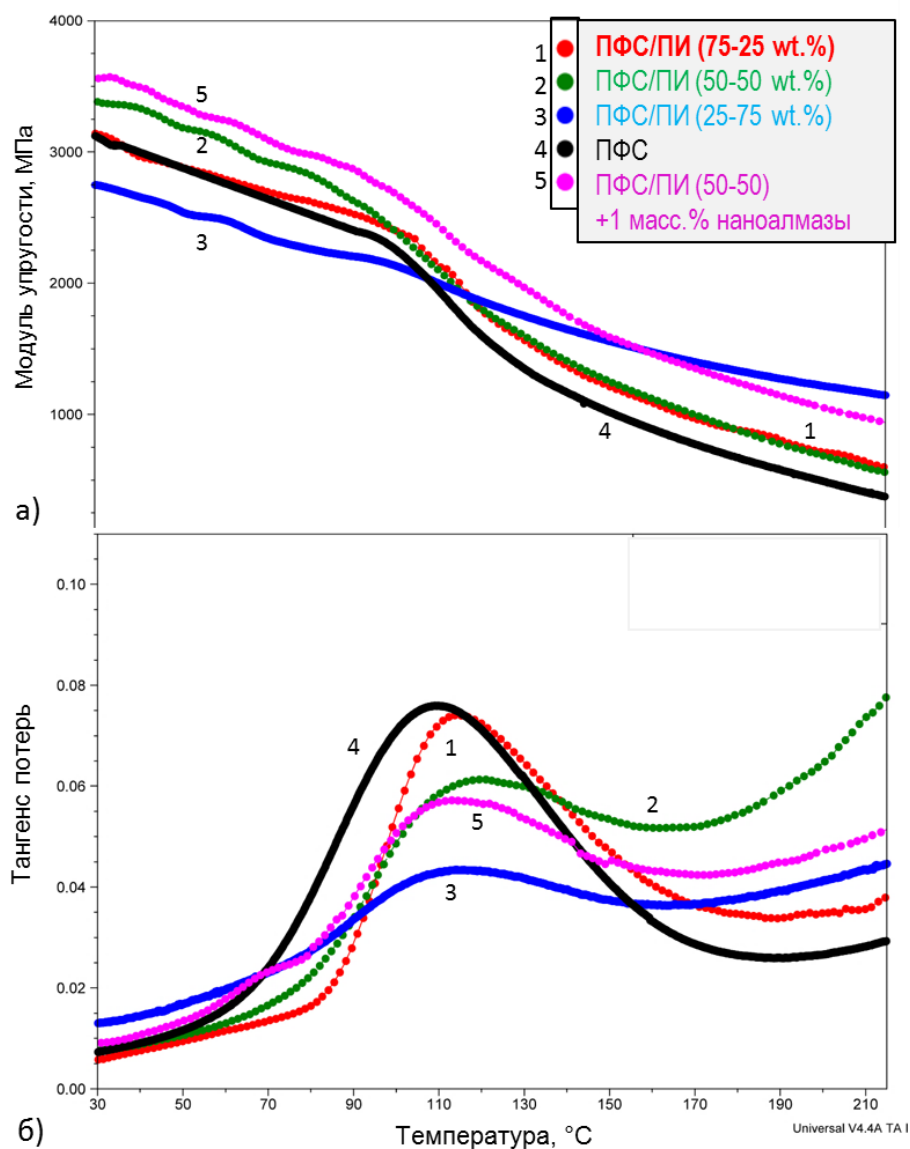


Рисунок 67 – Результаты ДМА для блочных композиций ПФС/ПИ: а) модуль упругости, б) тангенс угла механических потерь как функция температуры

Можно видеть некоторое улучшение упругих свойств ПФС/ПИ относительно ненаполненного ПФС, особенно заметное в температурном интервале 125-230 °C, и при содержании ПИ 75 масс. доля, %. Также можно видеть некоторое смещение пика тангенса угла механических потерь ПФС/ПИ в районе 110 °C, указывающее на рост температуры стеклования ПФС, а также уменьшение высоты пика, указывающее на рост упругости композита. Всё это может говорить об активном взаимодействии ПИ с ПФС. Помимо этого, во всех случаях при охлаждении образцов отмечается увеличение их упругого модуля, что может быть связано со структуризацией и уплотнением материала в результате действия температуры и знакопеременных нагрузок во время цикла нагрев/охлаждение. Добавление

малого количества нанодiamondов увеличивает упругие свойства на всём температурном интервале.

Таким образом, оптимальным составом можно считать композицию ПФС/ПИ (75/25 масс. доля, %). На рисунке 68 для полученной композиции приводится зависимость линейного расширения материала от температуры в интервале 25-225 °С. Можно видеть, что полученный в работе материал имеет очень низкий коэффициент температурного расширения в температурном интервале 25-150° С, составляющий 51 мкм/м-°С. Далее, в интервале 150-225 °С коэффициент вырастает до 155 мкм/м-°С. Таким образом, полученный материал может быть использован в качестве подшипниковой композиции с отличной размерной стабильностью при температурах до 150 °С.

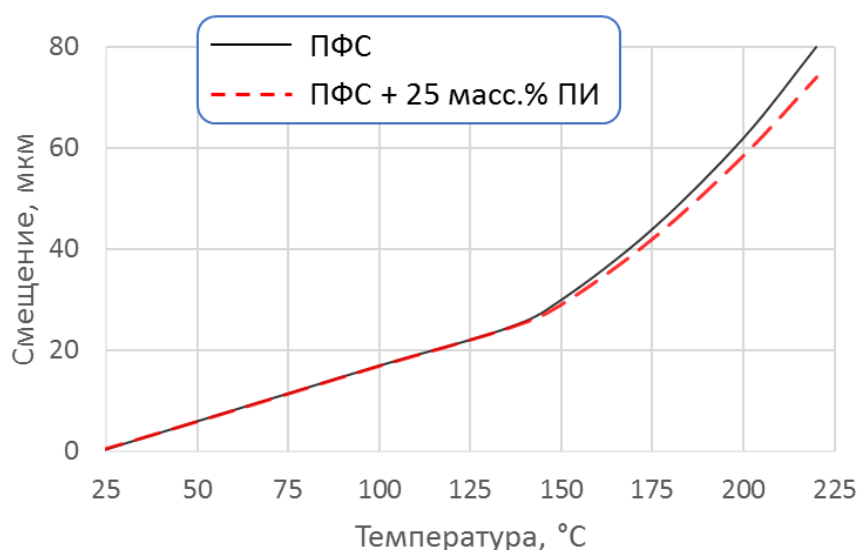


Рисунок 68 – Температурное расширение смеси ПФС/ПИ (75/25 масс. доля, %)

6 РАЗРАБОТКА ОРИЕНТИРОВАННЫХ ПОДШИПНИКОВЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ СВМПЭ-МУНТ.

Сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ) является перспективным материалом для изготовления различных изделий трибологического назначения, к которым относятся: подшипники, направляющие, ролики, полимерные вкладыши для эндопротезирования [141] и т.д. К основным трибологическим преимуществам СВМПЭ можно отнести низкий, стабильный коэффициент трения, высокую износостойкость, формирование плёнки переноса на ответной детали, высокую ударную вязкость. В настоящее время улучшение трибологических свойств СВМПЭ осуществляется за счёт использования следующих подходов:

- увеличение жесткости и модуля упругости СВМПЭ. Увеличение жёсткости материала снижает пластическую деформацию, тем самым, снижая адгезионную составляющую износа. Увеличение жесткости СВМПЭ способствует увеличению максимально допустимой нагрузки на контакте трения. Для увеличения жёсткости применяются следующие подходы: сшивание (сшитый СВМПЭ) [142], [143], армирование различными наполнителями [144], [145], использование новых методов переработки, направленных на увеличение степени кристалличности полимера [146]. Однако увеличение жёсткости СВМПЭ не должно сопровождаться сильным снижением пластичности, иначе это может привести к катастрофическому разрушению изделия. Опасность снижения пластичности несёт метод сшивки СВМПЭ.

- армирование полимерной матрицы СВМПЭ антифрикционными частицами. Под антифрикционными частицами понимаются частицы, обладающие низким коэффициентом трения, высокой твёрдостью и износостойкостью. К таким частицам можно отнести углеродные нанотрубки [147], квазикристаллы и т.д. Армирование полимера дисперсными частицами несёт в себе риск их выкрашивания (выпадения) из материала в процессе его работы, что может резко увеличить абразивный износ. Поэтому необходимо добиваться хорошего адгезионного взаимодействия между полимером и наполнителем.

- ориентирование макромолекул СВМПЭ. Известно, что ориентирование макромолекул полимера приводит к снижению коэффициента трения [148]. Коэффициент трения высокоориентированных волокон на основе СВМПЭ равен 0,04-0,05 [149]. Полученные наноккомпозиты сочетают в себе высокие механические свойства, пластичность, наличие нанофибриллярной структуры и наличие антифрикционных частиц МУНТ, что вызывает большой интерес для изучения трибологических свойств этих материалов.

В данной главе исследование трибологических свойств объемных ориентированных нанокомпозитов на основе СВМПЭ и фторированных МУНТ проводилось в условиях сухого трения, при различных нагрузках и скоростях скольжения. Металл-полимерные подшипники были испытаны на высокотемпературном подшипниковом стенде. Металл-полимерные подшипники могут превосходить по своим свойствам традиционные металлические подшипники скольжения, изготовленные из дорогих цветных металлов или высоколегированных сталей, а применение дешёвых полимерных материалов позволит снизить их стоимость. Использование слоя ориентированного нанокомпозита позволит эксплуатировать их в условиях сухого трения.

6.1 Объемный ориентированный нанокомпозит СВМПЭ/ф-МУНТ

На рисунке 69 (А,Б) приведены результаты измерения коэффициента трения для изотропного СВМПЭ, ориентированного ненаполненного СВМПЭ и объемных ориентированных нанокомпозитов с содержанием ф-МУНТ 0.1, 0.5 и 1 % масс.

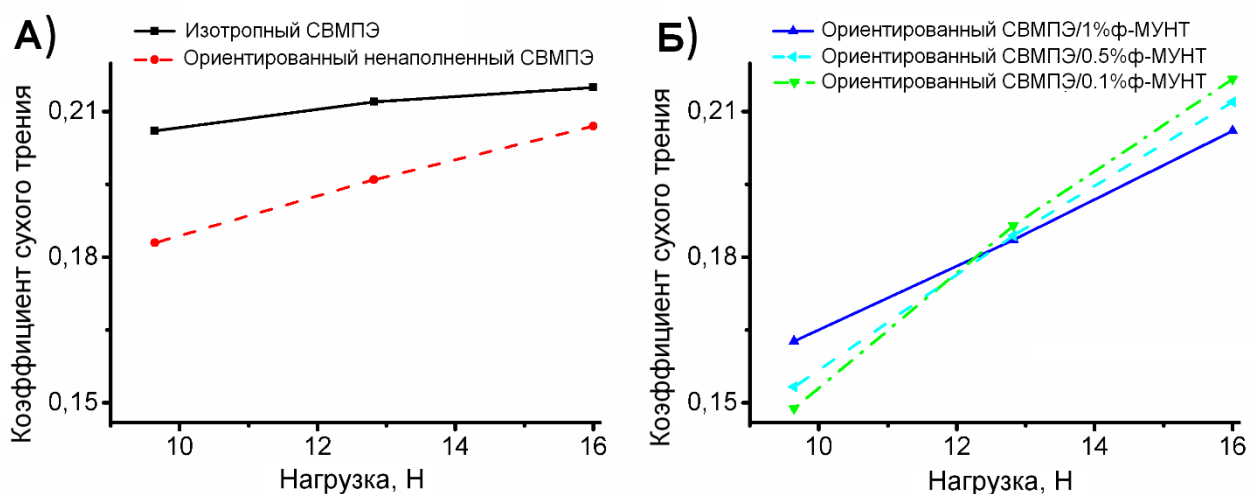


Рисунок 69– Коэффициент сухого трения А) изотропного и ориентированного СВМПЭ и Б) объемных ориентированных нанокомпозитов с содержанием ф-МУНТ 0.1, 0.5 и 1 % масс.

Изотропный СВМПЭ имеет самый высокий коэффициент трения 0,2-0,21, который практически не зависит от нагрузки на контакте, рисунок 69, А. Для ориентированного ненаполненного СВМПЭ минимальное значение коэффициента сухого трения составляет 0,183 при нагрузке 9.64 Н. С увеличением нагрузки коэффициент трения возрастает до 0,207. Добавление ф-МУНТ приводит к значительному снижению коэффициента сухого трения,

рисунок 69 (Б). При нагрузке 9,64 Н минимальный коэффициент трения 0,148 наблюдается у объемного ориентированного нанокompозита СВМПЭ/0,1%ф-МУНТ. С увеличением нагрузки до 16 Н происходит линейный рост коэффициента сухого трения для всех объемных ориентированных нанокompозитов. При нагрузке 16 Н минимальным коэффициентом трения равным 0,197 обладают нанокompозиты, наполненные 1 % масс. ф-МУНТ.

В таблице 15 представлены данные износостойкости испытанных материалов. Износостойкость испытанных материалов была рассчитана в соответствии с уравнением (28). Глубина износа h отмечена на профилограммах поверхности образцов после проведения испытаний, рисунок 70. Наибольшей интенсивностью изнашивания обладает изотропный СВМПЭ. Приобретение ориентированной структуры полимером отражается на существенном снижении его износа. Добавление ф-МУНТ способствует снижению интенсивности изнашивания. При этом прослеживается зависимость износа нанокompозитов от концентрации ф-МУНТ. С увеличением концентрации ф-МУНТ интенсивность изнашивания ориентированного нанокompозита снижается с $3,60 \cdot 10^{-9}$ до $3 \cdot 10^{-9}$.

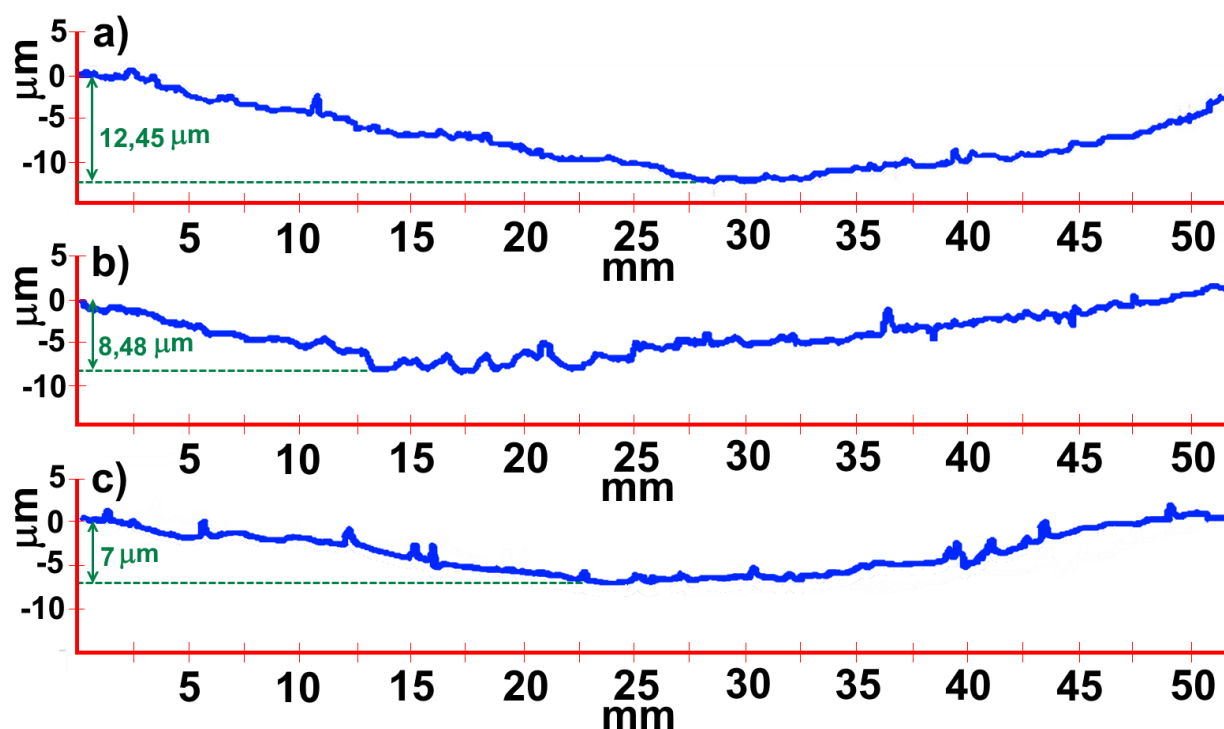


Рисунок 70 – Шероховатость поверхности после трибологических испытаний (А) изотропного СВМПЭ, Б) ориентированного ненаполненного СВМПЭ и В) ориентированных нанокompозитов СВМПЭ / 1% ф-МУНТ

Таблица 15 – Интенсивность изнашивания, механические свойства при растяжении и твердость изотропного СВМПЭ, ориентированного ненаполненного СВМПЭ и ориентированных нанокомпозитов

Материалы	Интенсивность износа, h/L	Предел прочности, МПа	Модуль Юнга, МПа	НВ, МПа
Изотропный СВМПЭ	$5.3 \cdot 10^{-9}$	22±2	700±17	29.26
Ориентированный ненаполненный СВМПЭ	$3.62 \cdot 10^{-9}$	94±9	767±11	30.97
Ориентированный нанокомпозит СВМПЭ/0.1%ф-МУНТ	$3.60 \cdot 10^{-9}$	103±10	897±35	31.57
Ориентированный нанокомпозит СВМПЭ/0.5%ф-МУНТ	$3.43 \cdot 10^{-9}$	122±2	867±61	33.85
Ориентированный нанокомпозит СВМПЭ/1%ф-МУНТ	$3 \cdot 10^{-9}$	132±0.3	919±10	35.15

На рисунке 71 представлены микрофотографии СЭМ поверхности изотропного СВМПЭ, ориентированного СВМПЭ и объемного ориентированного нанокомпозита после проведения трибологических испытаний. Поверхность трения изотропного СВМПЭ имеет локальные участки выкрашивания поверхностного слоя в результате усталостного износа материала под действием сжимающих – растягивающих деформаций. Поверхность износа ориентированного СВМПЭ является гладкой. Поверхность износа ориентированного нанокомпозита гладкая без видимых следов усталостного износа. Профилометрия поверхности износа испытанных материалов подтверждает положительное влияние ориентации макромолекул и добавление ф-МУНТ на глубину канавки износа (см. рисунок 70).

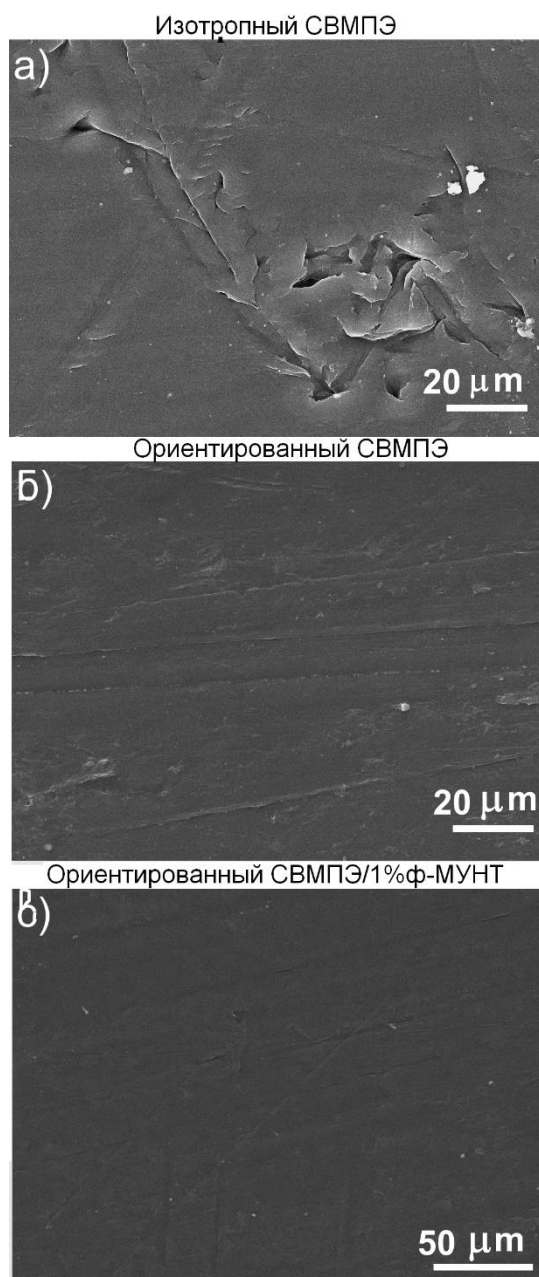


Рисунок 71 – СЭМ изношенных поверхностей (А) изотропного СВМПЭ, (Б) ориентированного СВМПЭ и (В) ориентированного нанокompозита СВМПЭ / 1% ф-МУНТ. Нагрузка на контакте 19,2 Н

Улучшение трибологических свойств для ориентированного ненаполненного СВМПЭ и ориентированных нанокompозитов на основе СВМПЭ и фторированных МУНТ может происходить по нескольким причинам.

- шероховатость поверхности. На рисунке 72 представлены типичные профилограммы поверхности материалов до проведения трибологических испытаний. Наибольшей шероховатостью поверхности обладает изотропный СВМПЭ, рисунке 72(А). Ориентированный ненаполненный СВМПЭ имеет более регулярную шероховатость

поверхности, что отражается в незначительном отличие высот и шагов неровностей, а также в увеличении радиусов скругления неровностей, рисунок 72 (Б). Ориентированный наноккомпозит СВМПЭ/1%ф-МУНТ имеет наиболее гладкую поверхность, рисунок 72 (В). Формирование качества поверхности полимерных материалов, полученных методом термопрессования, зависит от шероховатости формирующих поверхностей пресс-формы и формируемой в полимере надмолекулярной структуры. Надмолекулярные образования полимеров (сферолиты, фибриллы, шиш-кебаб, дендриты и др.) могут иметь довольно большой размер, который может определять шероховатость поверхности материала. Зависимость топографии поверхности от условий кристаллизации различных полимеров была изучена в работах [150], [151]. Можно предположить, что изотропный СВМПЭ имеет сферолитную надмолекулярную структуру, которая состоит из пластинчатых кристаллов – ламелей.

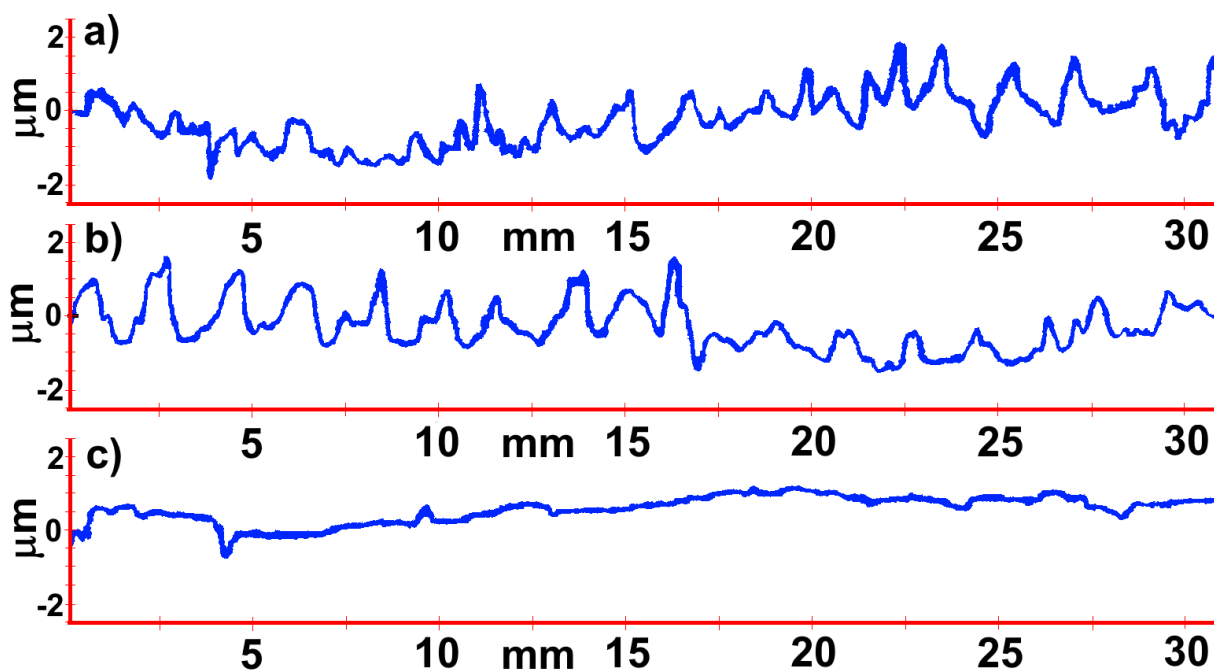


Рисунок 72 – Шероховатость поверхности перед трибологическими испытаниями для (А) изотропного СВМПЭ, (Б) ориентированного ненаполненного СВМПЭ и (В) ориентированного наноккомпозита СВМПЭ / 1% ф-МУНТ

Сферолиты достигают диаметра десятков микрон. Тогда, сферолиты, находящиеся на поверхности изотропного СВМПЭ, формируют топографию поверхности полимера, которая была зарегистрирована на рисунке 72 (А). Ориентированный ненаполненный СВМПЭ имеет также сферолитную надмолекулярную структуру, растянутую в направлении ориентации образца, что отражается на увеличении шага высот и скруглении

неровностей, рисунок 72 (Б). Ориентированный нанокомпозит за счёт присутствия нанотрубок приобретают нанофибрилярную надмолекулярную структуру [152], [114], [112], которая придаёт материалу более гладкую поверхность, рисунок 72 (В). Формирование регулярного профиля шероховатости материалов способствует увеличению фактической площади контакта, что приводит к снижению упругой деформации неровностей (снижение коэффициента трения) и росту несущей способности материала (увеличение износостойкости). В связи с этим ориентированные нанокомпозиты обладают значительно меньшим коэффициентом трения по сравнению с изотропным и ориентированным ненаполненным СВМПЭ при нагрузке на контакте до 16 Н.

6.2 Механические свойства нанокомпозитов

Трибологические свойства полиэтиленовой матрицы напрямую зависят от её механических свойств. Коэффициент трения и интенсивность изнашивания материала существенно зависят от деформационной составляющей, которая является результатом объёмного деформирования трущихся поверхностей. Увеличение давления на контакте трущихся материалов приводит к увеличению площади контакта и увеличению зацеплений между неровностями поверхностей. Это может приводить к внедрению более жестких элементов поверхностей контртела в более мягкую поверхность нанокомпозиционного материала. Внедрившийся элемент, перемещаясь в тангенциальном направлении, либо деформирует поверхность материала, либо срезает её. Поэтому увеличение жесткости материала приводит к снижению внедрения элементов трущихся поверхности друг в друга, что приводит к снижению коэффициента трения. Увеличение прочности материала повышает устойчивость к усталостным нагрузкам элементов поверхности, что снижает усталостный износ. Ориентированные нанокомпозиты обладают более высоким пределом прочности по сравнению с изотропным и ориентированным ненаполненным СВМПЭ, таблица 15, что является одной из причин снижения износа. Увеличение модуля упругости и твердости испытанных материалов приводит к снижению коэффициента трения при нагрузках до 16 Н. При достижении нагрузки в 16 Н материалы испытывают уже близкие деформации и поэтому демонстрируют близких значения коэффициента трения.

- надмолекулярная структура СВМПЭ

Исследованные материалы принципиально отличаются друг от друга по типу надмолекулярной структуры, рисунок 73. Изотропный СВМПЭ имеет ламелярную надмолекулярную структуру, рисунок 73(а). Ориентированный ненаполненный СВМПЭ

имеет ориентированную надмолекулярную структуру, рисунок 73 (б). Ориентированные нанокомпозиты имеют нанофибриллярную надмолекулярную структуру, рисунок 73 (в). Надмолекулярная структура СВМПЭ оказывает значительное влияние на проявляемые механические свойства. Кроме того, нанофибриллы, образующиеся в ориентированных наноструктурах, имеют повышенное сопротивление усталостному износу благодаря высокой прочности в направлении трения. Ламеллярная структура изотропного СВМПЭ больше других подвержена усталостному износу.

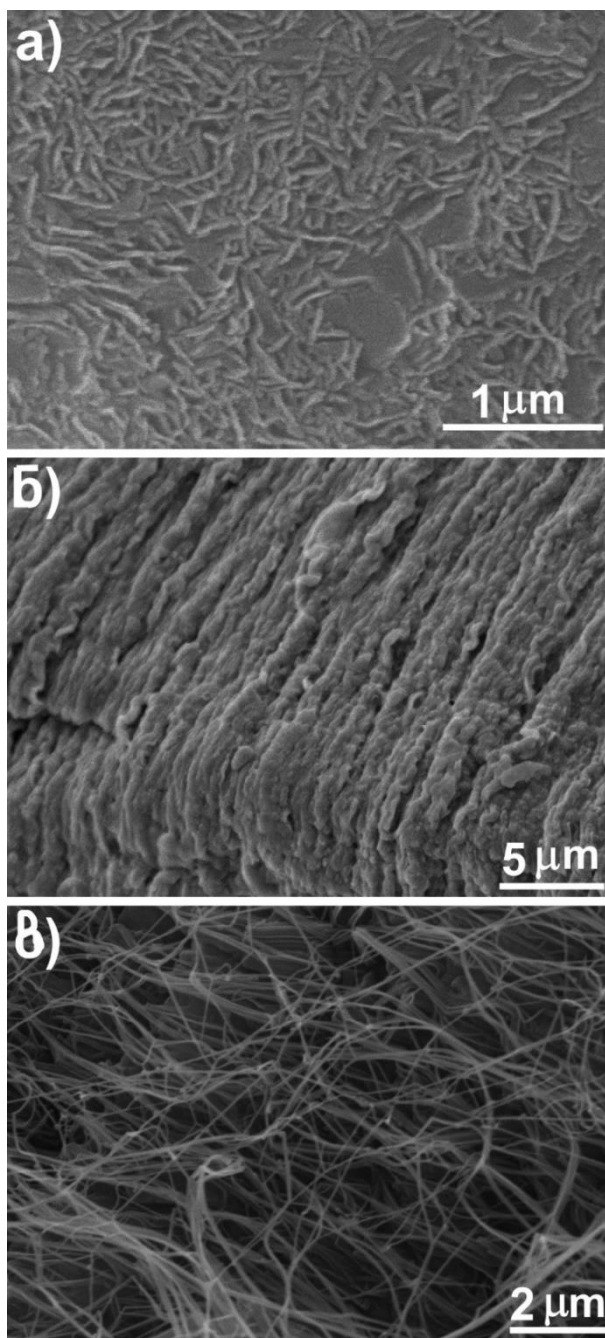


Рисунок 73 – Надмолекулярная структура А) изотропного СВМПЭ, Б) ориентированного ненаполненного СВМПЭ и В) ориентированного нанокомпозита СВМПЭ

- влияние МУНТ

Рассмотренные выше причины, влияющие на трибологические свойства материалов, касались только свойств полимерной матрицы. Ориентированные нанокомпозиты содержат МУНТ, которые обладают великолепным сопротивлением к истирающим воздействиям и являются прекрасной антифрикционной добавкой. Однако для эффективной работы нанотрубок в контакте трения необходимо обеспечить прочное их сцепление с полимерной матрицей. В противном случае возможно выпадение нанотрубок из полимерной матрицы, и попадание их в зону трения в качестве абразивных частиц. При испытаниях объемных ориентированных нанокомпозитов не было замечено выкрашивания ф-МУНТ и следов абразивного износа. Прочное взаимодействие между макромолекулами полимера и наполнителем удалось обеспечить за счёт применения функционализации углеродных нанотрубок методом прямого фторирования.

6.3 Металл-полимерные подшипники скольжения

На рисунке 74 представлены результаты исследования коэффициента сухого трения для 2-х типов испытанных металл-полимерных подшипников скольжения в зависимости от нагрузки. Подшипник со слоем ориентированного нанокомпозита СВМПЭ/1%ф-МУНТ при нагрузке 57.3 кПа демонстрирует рекордно низкий коэффициент сухого трения, равный 0,046. Подшипник со слоем ориентированного ненаполненного СВМПЭ имеет коэффициент сухого трения в два раза выше: 0,091. Однако продемонстрированный коэффициент трения также является очень низким. Увеличение нагрузки приводит к практически линейному увеличению коэффициента трения для обоих типов подшипников. При нагрузке 100 кПа коэффициент сухого трения становится равным 0,132 и 0,118 для подшипников без ф-МУНТ и с 1% ф-МУНТ в полимерном слое, соответственно.

В таблице 16 приведены данные о толщине изношенного слоя и интенсивности изнашивания металл-полимерных подшипников скольжения. При нагрузке в 100 кПа и пути трения 2,5 км слой ориентированного ненаполненного СВМПЭ изнашивался на 50 мкм. Слой объемного ориентированного нанокомпозита СВМПЭ/1%ф-МУНТ изнашивался на 18 мкм. Интенсивность изнашивания слоя ориентированного ненаполненного СВМПЭ почти в 3 раза выше, чем для объемного ориентированного нанокомпозита СВМПЭ/1%ф-МУНТ при использовании в металл-полимерных подшипниках скольжения.

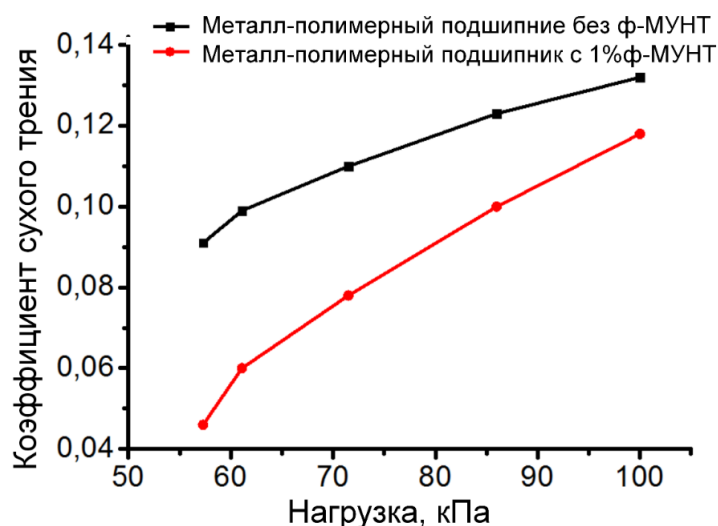


Рисунок 74 – Коэффициент сухого трения металл-полимерных подшипников скольжения

Таблица 16 - Интенсивность изнашивания металл-полимерных подшипников скольжения

Тип подшипника	h, мкм	I
Металл-полимерный композит	50	$19,9 \cdot 10^{-8}$
Металл-полимерный композит с 1% ф-МУНТ	18	$7,17 \cdot 10^{-8}$

Таким образом, можно сделать вывод, что объемные ориентированные нанокомпозиты на основе СВМПЭ/ф-МУНТ обладают высокими трибологическими свойствами. Коэффициент сухого трения нанокомпозитов в среднем меньше на 70 % при нагрузке 9,64 Н по сравнению с СВМПЭ. С увеличением нагрузки на контакте до 16 Н коэффициенты трения выравниваются для всех материалов. Для изотропного СВМПЭ наблюдается усталостный износ с участками локального выкрашивания (вырывания) поверхностного слоя. Поверхность износа ориентированного СВМПЭ является гладкой. Поверхность износа ориентированных нанокомпозитов гладкая, без видимых следов усталостного износа. Износ ориентированных нанокомпозитов СВМПЭ/1%ф-МУНТ меньше на 44 % и 18 % по сравнению с изотропным и ориентированным ненаполненным СВМПЭ, соответственно. Снижение коэффициента сухого трения и износа происходит по следующим причинам:

- образование нанофибриллярной структуры сопровождается формированием более гладкой поверхности в объемных ориентированных нанокомпозитах, по сравнению с изотропным и ориентированным ненаполненным СВМПЭ. Снижение шероховатости поверхности трения приводит к снижению коэффициента трения, что особенно проявляется при низкой нагрузке на контакте трения;

- увеличение жёсткости объемных ориентированных нанокмполитов снижает деформационную составляющую трения, тем самым снижая зависимость коэффициента трения от нагрузки;

- увеличение механических свойств материала повышает его устойчивость к усталостным нагрузкам. Объемный ориентированный нанокомпозит СВМПЭ/1%ф-МУНТ имеет предел прочности в 6 больше, чем изотропный СВМПЭ, и почти в 1,5 выше, чем ориентированный ненаполненный СВМПЭ, что является одной из причин снижения усталостного износа;

- нанопибриллярная структура СВМПЭ имеет большую сопротивляемость усталостному износу по сравнению с ламеллярной;

- использование антифрикционного наполнителя МУНТ;

ВЫВОДЫ

Таким образом, твердофазный метод механохимического синтеза является универсальным способом получения композитов из самых разнородных компонентов, обеспечивая их равномерное распределение по объему материала и высокий уровень взаимодействия на границе раздела фаз. Этим методом можно получать не только различные сплавы и композиты на металлической основе, но также и различные металл-полимерные материалы и полимер-полимерные композиции. Совместная механоактивационная обработка компонентов позволяет значительно повысить функциональные характеристики получаемого композита. Это достигается за счёт активации и наноструктуризации исходных порошковых компонентов. В нашем случае были решены задачи по улучшению таких ключевых характеристик различных классов материалов, как теплопроводность, теплостойкость, прочность и износостойкость.

Обобщающим результатом настоящей работы является установление зависимости объёмных свойств материалов от размерного фактора структурных элементов композитов, и особую роль в формировании их свойств играют наноразмерные компоненты. Метод механохимического синтеза позволяет изменять в широких пределах гранулометрический состав порошковых составляющих композитов, вводить и однородно распределять по объему матрицы наноразмерные компоненты, обеспечивать сильное химическое взаимодействие граничащих фаз. В теплопроводящих высоконаполненных композициях эти явления играют большую роль, поскольку плотность укладки наполнителя в композите во многом определяет эффективность теплопроводящей сетки. В теплостойких полиимидных материалах размерный фактор также определил одну из ключевых ролей в достижении высоких прочностных свойств блочных изделий. Применение метода механохимического синтеза позволило решить проблему низкой реакционной способности и инертности полиимидных порошков с высокой степенью имидизации, как за счёт активации наноструктурных областей поверхности порошков, так и за счёт формирования порошковых структур с определённой морфологией поверхности и размера при получении композитов.

По результатам исследований были сделаны следующие выводы:

1. Получены теплопроводящие высоконаполненные металл-полимерные композиты Al/эпоксидная смола. Применение механоактивационной обработки позволило достичь высоких значений теплопроводности композита (23 Вт/м•К) за счёт наноструктурирования, изменения среднего размера и морфологии частиц Al, а также изменения характера взаимодействия компонентов на границе раздела фаз. Это открывает перспективы использования данных материалов взамен металлических в качестве теплоотводящих

элементов конструкций, изготавливаемых по безотходной технологии, характерной для переработки полимерных материалов.

2. Исследовано влияние углеродных нанотрубок на механические и температурные свойства высоконаполненных металл-полимерных композитов. Показано, что с введением в композит 2 масс. доля, % нанотрубок происходит увеличение прочности на сжатие с 160 до 195 МПа, но при этом уменьшается теплопроводность (с 23 до 14 Вт/м•К). Также показано, что с уменьшением размера частиц Al наполнителя повышается плотность композита, и, соответственно, возрастают прочностные характеристики.

3. Предложен метод получения теплостойких блочных композитов из отходов производства полипиромеллитимидных пленок. Применение механоактивационной обработки позволило решить проблему инертности полиимидных порошков с высокой степенью имидизации за счет формирования наноструктур и активации поверхности частиц с применением модификаторов. Полученный материал обладает высокой теплостойкостью (290 °С), термостойкостью (потеря массы менее 1 % при нагреве до 450 °С), прочностью на изгиб (110 МПа). Это открывает перспективы использования материалов в качестве конструкционных теплоизолирующих элементов, работающих в условиях повышенных температур и нагрузок.

4. Получены высокотемпературные полиимидосодержащие композиции антифрикционного назначения. Применение механоактивационной обработки позволило сформировать гибридные наполнители, в состав которых входят наночастицы углерода и квазикристаллов, что привело, за счёт синергетических эффектов, к значительному повышению износостойкости материалов на основе фторопласта при низких потерях на трение.

5. Получены антифрикционные ориентированные нанокомпозиты на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена. Натурные испытания металл-полимерных подшипников скольжения продемонстрировали значительное влияние добавления функционализированных углеродных нанотрубок в ориентированный слой полимера на снижение коэффициента сухого трения и интенсивность изнашивания. Интенсивность изнашивания для металл-полимерных подшипников скольжения с 1 масс. доля, % нанотрубок почти в 3 раза ниже, чем без добавления нанотрубок.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. T'Joel C. et al. A review on polymer heat exchangers for HVAC&R applications // International journal of refrigeration-revue internationale du froid. 2009. Vol. 32, № 5. P. 763–779.
2. Lewis T.B., Nielsen L.E. Dynamic mechanical properties of particulate-filled composites // J. Appl. Polym. Sci. 1970. Vol. 14, № 6. P. 1449–1471.
3. Cheng S.C., Vachon R.I. The prediction of the thermal conductivity of two and three phase solid heterogeneous mixtures // International Journal of Heat and Mass Transfer. 1969. Vol. 12, № 3. P. 249–264.
4. Agari Y., Ueda A., Nagai S. Thermal conductivities of composites in several types of dispersion systems // J. Appl. Polym. Sci. 1991. Vol. 42, № 6. P. 1665–1669.
5. Agari Y., Ueda A., Nagai S. Thermal conductivity of a polymer composite // J. Appl. Polym. Sci. 1993. Vol. 49, № 9. P. 1625–1634.
6. Dawson D.M., Briggs A. Prediction of the thermal conductivity of insulation materials // J Mater Sci. 1981. Vol. 16, № 12. P. 3346–3356.
7. Kim J.Y., Yoon B.J. The effective conductivities of composites with cubic arrays of spheroids and cubes // Journal of Composite Materials. 1999. Vol. 33, № 14. P. 1344–1362.
8. Ervin V.J., Klett J.W., Mundt C.M. Estimation of the thermal conductivity of composites // Journal of Materials Science. 1999. Vol. 34, № 14. P. 3545–3553.
9. Yin Y., Tu S.-T. Thermal Conductivities of PTFE Composites with Random Distributed Graphite Particles // Journal of Reinforced Plastics and Composites. 2002. Vol. 21, № 18. P. 1619–1627.
10. Tu S.-T. et al. Numerical Simulation of Saturation Behavior of Physical Properties in Composites with Randomly Distributed Second-phase // Journal of Composite Materials. 2005. Vol. 39, № 7. P. 617–631.
11. Zhang G. et al. A Percolation Model of Thermal Conductivity for Filled Polymer Composites // Journal of Composite Materials. 2010. Vol. 44, № 8. P. 963–970.
12. Berhan L., Sastry A.M. Modeling percolation in high-aspect-ratio fiber systems. I. Soft-core versus hard-core models // Phys. Rev. E. 2007. Vol. 75, № 4. P. 41120.
13. Aharony A., Stauffer D. Introduction to percolation theory. Taylor & Francis, 2003. 205 p.
14. Thostenson E.T., Li C., Chou T.-W. Nanocomposites in Context // ResearchGate. 2005. Vol. 65, № 3–4. P. 491–516.
15. Sui G. et al. Dielectric properties and conductivity of carbon nanofiber/semi-crystalline polymer composites // Acta Materialia. 2008. Vol. 56, № 10. P. 2381–2388.

16. Elgafy A., Lafdi K. Effect of Carbon Nanofiber Additives on Thermal Behavior of Phase Change Materials // ResearchGate. 2005. Vol. 43, № 15. P. 3067–3074.
17. Kim P. et al. Thermal Transport Measurements of Individual Multiwalled Nanotubes // Phys. Rev. Lett. 2001. Vol. 87, № 21. P. 215502.
18. Yu C. et al. Thermal Conductance and Thermopower of an Individual Single-Wall Carbon Nanotube // Nano Lett. 2005. Vol. 5, № 9. P. 1842–1846.
19. Xie H., Cai A., Wang X. Thermal Diffusivity and Conductivity of Multiwalled Carbon Nanotube Arrays // ResearchGate. 2007. Vol. 369, № 1–2. P. 120–123.
20. Strosio M. et al. Continuum model of optical phonons in a nanotube // Superlattices and Microstructures. 2001. Vol. 29, № 6. P. 405–409.
21. Nan C.-W., Shi Z., Lin Y. A simple model for thermal conductivity of carbon nanotube-based composites // Chemical Physics Letters. 2003. Vol. 375, № 5–6. P. 666–669.
22. Kasuya A. et al. Size dependent characteristics of single wall carbon nanotubes // Materials Science and Engineering: A. 1996. Vol. 217. P. 46–47.
23. Maeda T., Horie C. Phonon modes in single-wall nanotubes with a small diameter // Physica B: Condensed Matter. 1999. Vol. 263–264. P. 479–481.
24. Safadi B., Andrews R., Grulke E.A. Multiwalled carbon nanotube polymer composites: Synthesis and characterization of thin films // J. Appl. Polym. Sci. 2002. Vol. 84, № 14. P. 2660–2669.
25. Chang T.-E. et al. Conductivity and mechanical properties of well-dispersed single-wall carbon nanotube/polystyrene composite // Polymer. 2006. Vol. 47, № 22. P. 7740–7746.
26. Kwon J.-Y., Kim H.-D. Preparation and properties of acid-treated multiwalled carbon nanotube/waterborne polyurethane nanocomposites // J. Appl. Polym. Sci. 2005. Vol. 96, № 2. P. 595–604.
27. Zhu B.-K. et al. Preparation and properties of the polyimide/multi-walled carbon nanotubes (MWNTs) nanocomposites // Composites Science and Technology. 2006. Vol. 66, № 3–4. P. 548–554.
28. Feng X. et al. Preparation and characterization of functionalized carbon nanotubes/poly(phthalazinone ether sulfone ketone)s composites // Polym Compos. 2009. Vol. 30, № 4. P. 365–373.
29. Adamenko N.A. et al. Structure and Property Formation of Composite Materials on the Basis of Polytetrafluoroethylene Under the Explosive Processing // Procedia Engineering. 2015. Vol. 113. P. 418–422.
30. Liu J. et al. Processing and properties of carbon nanotube/poly(methyl methacrylate) composite films // J. Appl. Polym. Sci. 2009. Vol. 112, № 1. P. 142–156.

31. Liu Y.-L., Chen W.-H., Chang Y.-H. Preparation and properties of chitosan/carbon nanotube nanocomposites using poly(styrene sulfonic acid)-modified CNTs // *Carbohydrate Polymers*. 2009. Vol. 76, № 2. P. 232–238.
32. Thermally Conductive Polymers - CoolPoly Thermally Conductive Plastics [Electronic resource]. URL: <http://www.coolpolymers.com/> (accessed: 04.11.2016).
33. Xu Y., Chung D.D.L. Increasing the thermal conductivity of boron nitride and aluminum nitride particle epoxy-matrix composites by particle surface treatments // *Composite Interfaces*. 2000. Vol. 7, № 4. P. 243–256.
34. Ishida H., Rimdusit S. Very high thermal conductivity obtained by boron nitride-filled polybenzoxazine // *Thermochimica Acta*. 1998. Vol. 320, № 1–2. P. 177–186.
35. Kazurov A.V., Adamenko N.A. Study of the influence of explosive compaction on the thermal conductivity of bronze-filled polyimide composites // *Volgograd State Technical University, «Izvestia VSTU»*. 2015. № 5. P. 47–50.
36. Wang Z. et al. Development of epoxy/BN composites with high thermal conductivity and sufficient dielectric breakdown strength part I - sample preparations and thermal conductivity // *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*. 2011. Vol. 18, № 6. P. 1963–1972.
37. Tekce H.S., Kumlutas D., Tavman I.H. Effect of Particle Shape on Thermal Conductivity of Copper Reinforced Polymer Composites // *Journal of Reinforced Plastics and Composites*. 2007. Vol. 26, № 1. P. 113–121.
38. Ohashi M. et al. Spherical Aluminum Nitride Fillers for Heat-Conducting Plastic Packages // *Journal of the American Ceramic Society*. 2005. Vol. 88, № 9. P. 2615–2618.
39. Bujard P. et al. Thermal conductivity of molding compounds for plastic packaging. IEEE, 1994. P. 159–163.
40. Zhang Y. et al. Rheology and Thermal Conductivity of Diamond Powder-Filled Liquid Epoxy Encapsulants for Electronic Packaging // *IEEE Transactions on Components and Packaging Technologies*. 2009. Vol. 32, № 4. P. 716–723.
41. Kim S.R. et al. Study on Thermal Conductivity of Polyetheretherketone/Thermally Conductive Filler Composites // *Solid State Phenomena*. 2007. Vol. 124–126. P. 1079–1082.
42. Nikzad M., Masood S.H., Sbarski I. Thermo-mechanical properties of a highly filled polymeric composites for Fused Deposition Modeling // *Materials & Design*. 2011. Vol. 32, № 6. P. 3448–3456.
43. Zhou W., Yu D. Thermal and dielectric properties of the aluminum particle/epoxy resin composites // *J. Appl. Polym. Sci.* 2010. Vol. 118, № 6. P. 3156–3166.

44. Zhou W., Zuo J., Ren W. Thermal conductivity and dielectric properties of Al/PVDF composites // *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2012. Vol. 43, № 4. P. 658–664.
45. Zhou W. et al. Thermal conductivity of boron nitride reinforced polyethylene composites // *Materials Research Bulletin*. 2007. Vol. 42, № 10. P. 1863–1873.
46. Andreeva N.G. Study of the thermophysical and antifriction properties of polyethylene-based compositions // *Polymer Mechanics*. 1967. Vol. 9, № 2. P. 225–231.
47. Torquato S. Effective electrical conductivity of two-phase disordered composite media // *Journal of Applied Physics*. 1985. Vol. 58, № 10. P. 3790–3797.
48. Bhattacharya S.K. *Metal Filled Polymers*. CRC Press, 1986. 378 p.
49. Huang X., Zhi C. *Polymer Nanocomposites: Electrical and Thermal Properties*. Springer, 2016. 354 p.
50. Wattanakul K., Manuspiya H., Yanumet N. Thermal conductivity and mechanical properties of BN-filled epoxy composite: effects of filler content, mixing conditions and BN agglomerate size // *Journal of Composite Materials*. 2011. № 45. P. 1967–1980.
51. Армированные пластики - современные конструкционные материалы / Э. С.Зеленский [и др.] // *Рос. хим. ж.* - 2001. - Т. 45, N 2. - С. 56-74.
52. Karger-Kocsis J. Microstructural aspects of fracture and fatigue behavior in short fiber-reinforced, injection-molded PPS-, PEEK- and PEN-composites // *Polymer Bulletin*. 1991. Vol. 27, № 1. P. 109–116.
53. Stoeffler K. Polyphenylene sulfide (PPS) composites reinforced with recycled carbon fiber // *Composites Science and Technology*. 2013. Vol. 84. P. 65–71.
54. Cao J., Chen L. Effect of thermal cycling on carbon fiber-reinforced PPS composites // *Polym Compos*. 2005. Vol. 26, № 5. P. 713–716.
55. Friedrich K. Mesoscopic aspects of polymer composites: Processing, structure and properties // *Journal of Materials Science*. 1998. Vol. 33, № 23. P. 5535–5556.
56. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы / Ю. А. Михайлин. - СПб : Профессия, 2006. - 624 с.
57. Takekoshi T. *Polyimides* // *New Polymer Materials*. Springer Berlin Heidelberg, 1990. P. 1–25.
58. Саморядов А.В. Высокотермостойкий конструкционный термопласт на основе полиимида // *Российский химический журнал*. 2006. Т. 50, № 5. P. 91–101.
59. Полиимиды — класс термостойких полимеров / ред. М. И. Бессонов. - Л. : Наука, 1983. - 328 с.

60. Патент 2397973 Российская Федерация МПК C07C45/00, C07G73/10 Способ получения полиимидных пресс-порошков с высокой степенью имидизации /Астахов П.А. [и др.]; ООО «Суперпласт» -№2008148181/04: заяв.08.12.08; Оpubл.27.08.2010.
61. Kim J.-B. Structure modification and sintering behaviors of infusible aromatic polyimide // Polymer(Korea). 1994. № 18. P. 976–983.
62. Bigg D.M. A study of the effect of pressure, time, and temperature on high-pressure powder molding // Polym Eng Sci. 1977. Vol. 17, № 9. P. 691–699.
63. Патент 2050360 Российская Федерация, МКИ 6 C 07 F 5/02. Диангидрид 1,7-бис-{4-[4-(3,4-дикарбоксибензоил)-фенокси]-бензоил}-карборана в качестве пластификатора и упрочняющего агента пресс-изделий из полиимидов / П. Е. Мессерле [и др.]; Ин-т хим. наук им. А. Б. Бектурова КАН Респ. Казахстан. - № 4937358/04 ; Заявл. 20.05.1991 ; Оpubл. 20.12.1995
64. Лайус Л.А., Гофман И.В., Долотова Н.А. Высокотемпературный негорючий полипиромеллитимидный пластик // Пластические массы. 2006. № 3. С. 56–61.
65. Hidaka S., Ishikawa H., Machida H. Manufacturing method for polyimide molded body: pat. WO2011079159 A1 USA. 2011.
66. Brydson J.A. Plastics Materials, Seventh Edition. 7 edition. Oxford ; Boston: Butterworth-Heinemann, 1999. 920 p.
67. Zabolotskii S. A Review of the Global Polyimide Market // Eurasian chemical market. 2013. Vol. 1, № 85. P. 2–7.
68. Roach D.H. Polyimide based purge media and methods relating thereto: pat. US8309223 B2 USA. 2012.
69. Kanazawa C. Polyimide powder, polyimide solution, and method for producing polyimide powder: pat. US20130289204 A1 USA. 2013.
70. А.с. 590317 СССР, МКл.² C 08J 11/00. Способ переработки отходов производства полиимидов / К. Ф. Кнелъц [и др.]. - № 2354720/23-05; Заявл. 29.04.1976 ; Оpubл. 30.01.1978
71. А.с. 1435590 СССР, C 08G 73/10 Полимерный термостойкий пресс-материал / А. В. Алымов [и др.] ; НПО Пластмассы. - № 4013767/23-05 ; Заявл. 04.12.1985 ; Оpubл. 07.11.1988
72. А.с. 507602 СССР, МКл.² C 08J 11/04 Способ переработки отходов полимерной пленки / Блинов В.Ф. [и др.]. - № 2089204/23-6 ; Заявл. 30.12.1974 ; Оpubл. 25.03.1976
73. Iwamoto M., Akaike K. Molding Material of Polyimide Resin, Molded Product Using the Same and Material Recycling Method for Polyimide: pat. JP2006232996 (A) USA. 2006. № JP20050049268 20050224.

74. Reinicke R., Schubert W., Pucher K. Bearing Materials // Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2000.
75. Полимеризация на поверхности твердых тел [Текст] : научное издание / М. А. Брук, С. А. Павлов. - М. : Химия, 1990. - 184 с.
76. Тугов И.И. Химия и физика полимеров. Рипол Классик. 429 р.
77. Zapata-Massot C., Le Bolay N. Effect of the Mineral Filler on the Surface Properties of Co-Ground Polymeric Composites // Part. Part. Syst. Charact. 2007. Vol. 24, № 4–5. P. 339–344.
78. Bennett M.K., Zisman W.A. Effect of adsorbed water on wetting properties of borosilicate glass, quartz, and sapphire // Journal of Colloid and Interface Science. 1969. Vol. 29, № 3. P. 413–423.
79. Oss C.J.V. Forces interfaciales en milieux aqueux. Masson, 1996. 402 p.
80. Pesetskii S.S., Bogdanovich S.P., Myshkin N.K. Chapter 5 - Tribological behavior of polymer nanocomposites produced by dispersion of nanofillers in molten thermoplastics // Tribology and Interface Engineering Series / ed. Schlarb K.F. and A.K. Elsevier, 2008. Vol. 55. P. 82–107.
81. Aly A.A. et al. Friction and Wear of Polymer Composites Filled by Nano-Particles: A Review // World Journal of Nano Science and Engineering. 2012. Vol. 2, № 1. P. 32.
82. Sawyer W.G. et al. Mechanistic Studies in Friction and Wear of Bulk Materials // Annual Review of Materials Research. 2014. Vol. 44, № 1. P. 395–427.
83. Konovalova O. et al. Tribological Analysis of the Nano-modified Industrial Polymer // Procedia Engineering. 2014. Vol. 69. P. 1481–1489.
84. Wang Q., Pei X. Chapter 4. The influence of nanoparticle fillers on the friction and wear behavior of polymer matrices // ResearchGate. 2008. Vol. 55. P. 62–81.
85. Briscoe B.J. Chapter 1 - The Tribology of Composite Materials: A Preface // Composite Materials Series / ed. Friedrich K. Elsevier, 1993. Vol. 8. P. 3–15.
86. Tanaka K., Kawakami S. Effect of various fillers on the friction and wear of polytetrafluoroethylene-based composites // ResearchGate. 1982. Vol. 79, № 2. P. 221–234.
87. Yu L., Bahadur S. An investigation of the transfer film characteristics and the tribological behaviors of polyphenylene sulfide composites in sliding against tool steel // Wear. 1998. Vol. 214, № 2. P. 245–251.
88. Zhao Q., Bahadur S. A study of the modification of the friction and wear behavior of polyphenylene sulfide by particulate Ag₂S and PbTe fillers // Wear. 1998. Vol. 217, № 1. P. 62–72.
89. Bahadur S., Tabor D. The wear of filled polytetrafluoroethylene // Wear. 1984. Vol. 98. P. 1–13.

90. Bahadur S., Gong D., Andereg J.W. The role of copper compounds as fillers in transfer film formation and wear of nylon // *Wear*. 1992. Vol. 154, № 2. P. 207–223.
91. Bahadur S., Gong D. The role of copper compounds as fillers in the transfer and wear behavior of polyetheretherketone // *Wear*. 1992. Vol. 154, № 1. P. 151–165.
92. Bahadur S., Kapoor A. The effect of ZnF₂, ZnS and PbS fillers on the tribological behavior of nylon 11 // *Wear*. 1992. Vol. 155, № 1. P. 49–61.
93. Bahadur S., Sunkara C. Effect of transfer film structure, composition and bonding on the tribological behavior of polyphenylene sulfide filled with nano particles of TiO₂, ZnO, CuO and SiC // *Wear*. 2005. Vol. 258, № 9. P. 1411–1421.
94. Durand J.M., Vardavoulis M., Jeandin M. Role of reinforcing ceramic particles in the wear behaviour of polymer-based model composites // *Wear*. 1995. Vol. 181. P. 833–839.
95. Friedrich K. Chapter 8 - Wear of Reinforced Polymers by Different Abrasive Counterparts // *Composite Materials Series* / ed. Friedrich K. Elsevier, 1986. Vol. 1. P. 233–287.
96. Xue Q.-J., Wang Q.-H. Wear mechanisms of polyetheretherketone composites filled with various kinds of SiC // *Wear*. 1997. Vol. 213, № 1. P. 54–58.
97. Wang Q. et al. The effect of particle size of nanometer ZrO₂ on the tribological behaviour of PEEK // *Wear*. 1996. Vol. 198, № 1. P. 216–219.
98. Wang Q., Xue Q., Shen W. The friction and wear properties of nanometre SiO₂ filled polyetheretherketone // *Tribology International*. 1997. Vol. 30, № 3. P. 193–197.
99. Wang Q.-H. et al. The effect of nanometer SiC filler on the tribological behavior of PEEK // *Wear*. 1997. Vol. 209, № 1. P. 316–321.
100. Wang Q. et al. The friction and wear properties of nanometer ZrO₂-filled polyetheretherketone // *J. Appl. Polym. Sci*. 1998. Vol. 69, № 1. P. 135–141.
101. Schwartz C.J., Bahadur S. Studies on the tribological behavior and transfer film–counterface bond strength for polyphenylene sulfide filled with nanoscale alumina particles // *Wear*. 2000. Vol. 237, № 2. P. 261–273.
102. Zhang M.Q. et al. Improvement of Tribological Performance of Epoxy by the Addition of Irradiation Grafted Nano-Inorganic Particles // *Macromol. Mater. Eng*. 2002. Vol. 287, № 2. P. 111–115.
103. Shi G. et al. Sliding wear behavior of epoxy containing nano-Al₂O₃ particles with different pretreatments // *Wear*. 2004. Vol. 256, № 11–12. P. 1072–1081.
104. Wetzel B. et al. Impact and wear resistance of polymer nanocomposites at low filler content // *Polym Eng Sci*. 2002. Vol. 42, № 9. P. 1919–1927.
105. Wetzel B., Hauptert F., Zhang M.Q. Epoxy nanocomposites with high mechanical and tribological performance // *ResearchGate*. 2003. Vol. 63, № 14. P. 2055–2067.

106. Kurahatti R.V. et al. Dry Sliding Wear Behaviour of Epoxyreinforced with nanoZrO₂ Particles // *Procedia Materials Science*. Vol. 5. P. 274–280.
107. Li F. et al. The friction and wear characteristics of nanometer ZnO filled polytetrafluoroethylene // *Wear*. 2001. Vol. 249, № 10–11. P. 877–882.
108. Sawyer W.G. et al. A study on the friction and wear behavior of PTFE filled with alumina nanoparticles // *Wear*. 2003. Vol. 254, № 5–6. P. 573–580.
109. Friedrich K., Zhang Z., Schlarb A.K. Effects of various fillers on the sliding wear of polymer composites // *ResearchGate*. 2005. Vol. 65, № 15–16. P. 2329–2343.
110. Margolis. *Engineering Thermoplastics: Properties and Applications*. CRC Press, 1985. 414 p.
111. Применение пластических масс. Справочник [Текст] : научное издание / Е. И. Каменев, Р. Д. Мясликов, М. П. Платонов. - Л. : Химия, 1985. - 448 с.
112. Maksimkin A.V. et al. Transformation of the lamellar structure into nanofibrillar structure in the bulk oriented ultra high molecular weight polyethylene: mechanical and tribological properties // *Mendelev Communications*. 2016. Vol. 26, № 4. P. 350–352.
113. Maksimkin A. et al. Comparison of shape memory effect in UHMWPE for bulk and fiber state // *ResearchGate*. 2014. Vol. 586. P. S214–S217.
114. Maksimkin A.V. et al. Bulk oriented nanocomposites of ultrahigh molecular weight polyethylene reinforced with fluorinated multiwalled carbon nanotubes with nanofibrillar structure // *Composites Part B: Engineering*. 2016. Vol. 94. P. 292–298.
115. Krstic V.D., Khaund A.K. Particle-size dependence of thermoelastic stress intensity factor in two-phase materials // *J Mater Sci*. 1981. Vol. 16, № 12. P. 3319–3323.
116. Ahmed S., Jones F.R. A review of particulate reinforcement theories for polymer composites // *J Mater Sci*. 1990. Vol. 25, № 12. P. 4933–4942.
117. Vollenberg P.H.T., Heikens D. The mechanical properties of chalk-filled polypropylene: a preliminary investigation // *J Mater Sci*. 1990. Vol. 25, № 7. P. 3089–3095.
118. Grishin A.N., Kazanskaya L.I., Abdullin I.A. Influence some factors on compressive strength of highly filled polymer composites // *The Bulletin of Kazan State Technical University*. 2010. Vol. 7, № 7. P. 400–406.
119. Zhou W. et al. Effect of the particle size of Al₂O₃ on the properties of filled heat-conductive silicone rubber // *J. Appl. Polym. Sci*. 2007. Vol. 104, № 2. P. 1312–1318.
120. Amit Devpura R.S.P. Patrick E. Phelan. Size Effects on the Thermal Conductivity of Polymers Laden with Highly Conductive Filler Particles // *Microscale Thermophysical Engineering*. 2001. Vol. 5, № 3. P. 177–189.

121. Wiley. Properties and Behavior of Polymers, 2 Volume Set. John Wiley & Sons, 2012. 1606 p.
122. Wang X., Wang Z.M. Nanoscale Thermoelectrics. Springer Science & Business Media, 2013. 520 p.
123. Zhang S. The effects of particle size and content on the thermal conductivity and mechanical properties of Al₂O₃/high density polyethylene (HDPE) composites // Express Polymer Letters. 2011. Vol. 5, № 7. P. 581–590.
124. Acharya A. Characterization of Spherical Boron Nitride-filled Greases for Thermal Interface Material Applications. ProQuest, 2006. 126 p.
125. Hill R.F., Supancic P.H. Thermal Conductivity of Platelet-Filled Polymer Composites // Journal of the American Ceramic Society. 2002. Vol. 85, № 4. P. 851–857.
126. Yu A. et al. Enhanced Thermal Conductivity in a Hybrid Graphite Nanoplatelet – Carbon Nanotube Filler for Epoxy Composites // Adv. Mater. 2008. Vol. 20, № 24. P. 4740–4744.
127. Zhou T. et al. Improving the thermal conductivity of epoxy resin by the addition of a mixture of graphite nanoplatelets and silicon carbide microparticles // ResearchGate. 2013. Vol. 17, № 7. P. 585–594.
128. Hong J.-P. et al. High thermal conductivity epoxy composites with bimodal distribution of aluminum nitride and boron nitride fillers // Thermochimica Acta. 2012. Vol. 537. P. 70–75.
129. Ma A., Chen W., Hou Y. Enhanced Thermal Conductivity of Epoxy Composites with MWCNTs/AlN Hybrid Filler // Polymer-Plastics Technology and Engineering. 2012. Vol. 51, № 15. P. 1578–1582.
130. Siti Shuhadah M.S. et al. Thermal and Tribological Properties of Phenolic/CNT-Alumina Hybrid Composites // Advanced Materials Research. 2013. Vol. 812. P. 226–230.
131. Pradhan N.R. et al. The specific heat and effective thermal conductivity of composites containing single-wall and multi-wall carbon nanotubes // Nanotechnology. 2009. Vol. 20, № 24. P. 245705.
132. Shenogina N. et al. On the lack of thermal percolation in carbon nanotube composites // Applied Physics Letters. 2005. Vol. 87, № 13. P. 133106.
133. Chalopin Y., Volz S., Mingo N. Interface heat transfer between crossing carbon nanotubes, and the thermal conductivity of nanotube pellets // cond-mat.mtrl-sci arXiv:1401.5550v1. 2008.
134. Melnikov M.Y., Smirnov V.A. Handbook of Photochemistry of Organic Radicals: Absorption and Emission Properties, Mechanisms, Aging. New York: Begell House, 1997. 355 p.
135. Pasevich O.F., Milinchuk V.K. A Spectroscopic Study of Polyimide Films Exposed in Low Earth Orbits // High Energy Chem. 2005. Vol. 39, № 6. P. 368–372.

136. Ragosta G. et al. Effect of the chemical structure of aromatic polyimides on their thermal aging, relaxation behavior and mechanical properties // *J Mater Sci.* 2012. Vol. 47, № 6. P. 2637–2647.
137. Bergmann P. Polyimide components for CVT transmissions // *ATZ Worldw.* 2005. Vol. 107, № 6. P. 26–27.
138. Samyn P. et al. Friction and Wear Mechanisms of Sintered and Thermoplastic Polyimides under Adhesive Sliding // *Macromol. Mater. Eng.* 2007. Vol. 292, № 5. P. 523–556.
139. Свойства механоактивированного композита на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена, наполненного бронзовой пудрой / С. Д. Калошкин [и др.] // *Материаловедение.* - 2008. - N 11. - С. 20-26
140. Павлов В.Г., Данилов В.Д. Расчётная оценка ресурса работы торцевого уплотнения, выполненного на основе полимерматричного материала // *Проблемы машиностроения и надёжности машин.* 2008. № 6. P. 51–56.
141. Haider H. Chapter 26 - Tribological Assessment of UHMWPE in the Knee A2 - Kurtz, Steven M. // *UHMWPE Biomaterials Handbook (Second Edition).* Boston: Academic Press, 2009. P. 381–408.
142. Fu J. et al. Wear resistant UHMWPE with high toughness by high temperature melting and subsequent radiation cross-linking // *ResearchGate.* 2011. Vol. 52, № 4. P. 1155–1162.
143. Reinitz S.D. et al. Crosslink density, oxidation and chain scission in retrieved, highly cross-linked UHMWPE tibial bearings // *Biomaterials.* 2014. Vol. 35, № 15. P. 4436–4440.
144. Samad M.A., Sinha S.K. Dry sliding and boundary lubrication performance of a UHMWPE/CNTs nanocomposite coating on steel substrates at elevated temperatures // *Wear.* 2011. Vol. 270, № 5–6. P. 395–402.
145. Sharma S., Bijwe J., Panier S. Assessment of potential of nano and micro-sized boron carbide particles to enhance the abrasive wear resistance of UHMWPE // *Composites Part B: Engineering.* 2016. Vol. 99. P. 312–320.
146. Kanaga Karuppiiah K.S. et al. Friction and wear behavior of ultra-high molecular weight polyethylene as a function of polymer crystallinity // *Acta Biomaterialia.* 2008. Vol. 4, № 5. P. 1401–1410.
147. Manoj Kumar R. et al. Effects of carbon nanotube aspect ratio on strengthening and tribological behavior of ultra high molecular weight polyethylene composite // *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing.* 2015. Vol. 76. P. 62–72.
148. Liu X. et al. Effect of structure on the tribological properties of polytetrafluoroethylene drawn uniaxially at the melting point // *J. Appl. Polym. Sci.* 2007. Vol. 106, № 2. P. 1332–1336.
149. Marissen R. Design with Ultra Strong Polyethylene Fibers // *Materials Sciences and Applications.* 2011. Vol. 2, № 5. P. 319.
150. González V.A. et al. Surface roughness in dynamically crystallized isotactic polypropylene films // *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* 2004. Vol. 42, № 4. P. 646–655.
151. Sasaki S. et al. Microscopic lamellar organization in high-density polyethylene banded spherulites studied by scanning probe microscopy // *Polymer.* 2002. Vol. 43, № 12. P. 3441–3446.

152. Kharitonov A.P. et al. Reinforcement of bulk ultrahigh molecular weight polyethylene by fluorinated carbon nanotubes insertion followed by hot pressing and orientation stretching // Composites Science and Technology. 2015. Vol. 120. P. 26–31.