

чик, М. И. Сазонов, В. М. Хвисевич // Механика. Научные исследования и учебно-методические разработки : междунар. сб. науч. тр. / Бел. гос. ун-т транспорта. – Гомель, 2008. – Вып. 2. – С. 6–12.

4. Использование лазерных технологий упрочнения в сельскохозяйственном машиностроении / В. С. Голубев [и др.] // Современные методы и технологии создания и обработки материалов : сб. науч. тр. : в 3 кн. / Гос. науч. учреждение "Физико-технич. ин-т НАН Беларуси" ; редколлегия: А. В. Белый (главный редактор) [и др.]. – Минск, 2018. – Кн. 2: Технологии и оборудование механической и физико-технической обработки. С. 58–65.

5. Металлы. Методы испытаний на растяжение: ГОСТ 1497 – 84. – Взамен ГОСТ 1497 – 73; введ. 1986 – 01 – 01. – М. : Стандартиформ, 2008. – 26 с.

6. Девойно, О. Г. Моделирование поверхностной закалки с использованием сконирующего оптоволоконного лазера / О. Г. Девойно, В. В. Жврский, А. П. Пилипчук // Известия НАН Беларуси. Серия физико-технических наук. – Минск, 2018. – Т. 63, №4 – С. 435–443.

УДК 678.01

ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МЕХАНОАКТИВИРОВАННЫХ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ КОМПОЗИТОВ

***Овчинников Е. В.¹, Хвисевич В. М.², Жуков Ю. А.¹, Веремейчик А. И.²,
Онысько С. Р.², Григорьева Т. Ф.³, Кочнева А. Ю.¹***

*1) Гродненский государственный университет им. Янки Купалы,
г. Гродно, Республика Беларусь*

*2) Брестский государственный технический университет,
г. Брест, Республика Беларусь*

*3) Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,
г. Новосибирск, Российская Федерация*

Проведенный анализ литературных источников посвященный различным аспектам создания механоактивированных низкоразмерных частиц и композитов на их основе, свидетельствует о существовании значительных пробелов в области теоретического описания особенностей строения, структуры и свойств наноразмерных механоактивированных систем. Это обусловлено в большей степени тем, что в материаловедении, физике твердого тела существуют подходы, заключающиеся в применении классических представлений, принятых в физике твердого тела для анализа объектов, находящихся на границе раздела между молекулярными агрегатами и микрочастицами с характерными свойствами макроструктур. Показательными в этом отношении являются общепринятый в механохимическом материаловедении подход, согласно которому ультрамалые частицы по эффективности модифицирующего действия на окружающую среду делят на инертные и активные. Однако экспериментально установлено, что возможно изменение как состава, так и структуры данных низкоразмерных объектов, что может приводить к инверсии активности частиц,

находящихся в конденсированных средах различного агрегатного состояния. В ряде случаев наблюдается изменение активности частиц при воздействии внешних факторов на модифицированную матрицу. Кроме того, из экспериментальных и теоретических представлений механохимии известно, что при определенных видах энергетического воздействия, например, диспергирования так называемых «инертных» веществ, например, силикатных минералов, существует вполне определенный размерный порог, после которого дисперсная инертная частица приобретает активность в процессах адсорбционного и химического взаимодействия с матрицей и окружающей средой. Применение механохимического подхода для формирования композиционных материалов из термодинамически несовместимых полимеров с точки зрения эффективности практического применения является наиболее перспективным направлением функционального полимерного материаловедения [1–4].

Представляет интерес изучить теплофизические характеристики полиамида, механоактивированного при различных режимах. Наличие в его структуре ненасыщенных связей, несимметричность строения, что обуславливает его полярность и должно позволить активно вступать в механохимические реакции, представляет интерес при формировании композиционных материалов на основе полиамидов с повышенными эксплуатационными свойствами.

В качестве объектов исследований использовали порошки полимеров и силикатов. Порошок полиамида 6 получали методом криогенным измельчением гранулированного ПА6-210/310 (ОАО «Химволокно»), охлажденного до температуры жидкого азота. Дисперсность порошков, применяемых для нанесения покрытий, находилась в пределах от 80 до 200 мкм.

Механоактивацию проводили в шаровой мельнице планетарного типа марки АГО-2. Время механоактивации составляло от 6 до 60 с при ускорении 60 g. Полимерные частицы подвергались механоактивированию совместно с ультрадисперсным SiO₂ и каолинитом. Дисперсность силикатных частиц составляла от 5 до 60 мкм, в зависимости от вида модификатора. Определение теплофизических характеристик, а также фазовых переходов исследуемых веществ проводили на дериватографе Termoscan-2, скорость нагрева образца составляла 5° С/мин.

Согласно имеющихся в литературе данным [5], термограммы полиамидов характеризуются четко выраженными максимумами. Температуры плавления, определенные исходя из положения пиков, хорошо согласуются с данными, имеющимися в литературе. Термограмма порошкообразного поли-ε-капроамида, полученного из капролактама, содержит изгиб области 50 °С и соответствует температуре стеклования.

В случае, если в процессе криогенного измельчения происходят структурные изменения, сопровождающиеся ориентацией кристаллитов в определенном направлении, то перед плавлением образца должна наблюдаться их дезориентация и на термограмме полиамида в области плавления материала возникает дублет. Первый экзотермический пик соответствует процессу дезориентации, за которым следует плавление полимера. Если образец, имеющий внутреннюю текстуру, нагреть до температуры дезориентации и затем медленно охладить до комнатной температуры, то термограмма, полученная от этого образца, будет

характеризоваться наличием одного пика, соответствующего температуре плавления образца полиамида 6 до его нагревания.

Согласно данным ДТА-анализа, в термограмме дисперсных частиц полиамида 6 в области температур 128 °С – 205 °С наблюдается наличие экзотермического пика, соответствующего интенсивному окислению полиамида 6 в твердом состоянии. Эндотермический пик, находящийся в области 205 °С – 232 °С, соответствует плавлению кристаллической составляющей полиамида 6. Эндотермические пики, находящиеся в области 299 °С – 390 °С и 391 °С – 407 °С, соответствуют дальнейшему окислению полимера и его деструкции, сопровождающейся пиролизом полимера с увеличением температуры нагрева.

Исходя из типа термограммы, возможно предположить, что в исследуемых криогенно измельченных порошкообразных образцах полиамидов для кристаллической составляющей соответствует α -форма моноклинной и триклинной модификации [5]. Для блочных образцов ПА 6 началу первого пика экзотермической реакции, отвечающего за окисление образца на воздухе, соответствует температура 180 °С, тогда как у порошкообразного криогенно измельченного образца окислительный процесс начинается при 128 °С. Возможно предположить, что в процессе криогенного измельчения происходят деструкционные процессы с образованием ненасыщенных связей, которые при нагревании вступают во взаимодействие с кислородом воздуха и смещают начало окислительных реакций в полиамиде в низкотемпературную область.

Проведение механоактивации полиамида 6 в течение 30 с приводит к изменению начала протекания окислительных процессов в полиамиде 6. В области температур 151–212 °С наблюдается наличие экзотермического пика, соответствующего интенсивному окислению полиамида 6 в твердом состоянии.

Эндотермический пик, находящийся в области 212–223 °С, соответствует плавлению кристаллической составляющей полиамида 6. Эндотермические пики, находящиеся в области 270–319 °С, 339–355 °С, 376–388 °С, соответствуют дальнейшему окислению полимера на воздухе и его деструкции, сопровождающейся пиролизом полимера с увеличением температуры нагрева. Возможно предположить, что для механоактивированного полиамида 6 кристаллической части данного полимера соответствует метастабильная псевдогексагональная γ' -форма. Считается, что γ' -форма полиамида 6 является более стойкой к термическому окислению, чем α -форма. При более упорядоченной структуре, какой является α -форма, количество мономера в межсферолитных областях должно быть больше, чем при наличии γ' -формы. Поэтому при термическом воздействии на α -форму выделяется большее количество мономера, который активно окисляется на воздухе при повышенных температурах.

Необходимо отметить, что метастабильность γ' -формы ПА 6 не исключает возможности перехода их α -форму в процессе термического анализа. Методом рентгеноструктурного анализа показано, что при нагревании до определенных температур образцов полиамидов с исходной γ' -формой со скоростью 5 °С/мин происходит частичная рекристаллизация γ' -формы в α -форму. Однако полного превращения $\gamma' \rightarrow \alpha$ -форму не происходит [5].

Наразличное поведение γ' - и α -форм полиамида при термоокислении оказывают влияние два основных фактора, возможно различающихся в начале экспе-

римента или неидентично изменяющихся в ходе окисления: степень кристалличности в рамках одной кристаллической модификации и полиморфные превращения полимерной микроструктуры в другую кристаллическую форму, являющуюся или менее доступной кислороду (диффузионные аспекты), или менее реакционно способной ввиду изменения других физико-механических факторов (изменения количества Н-связей, их расположение, экранирование функциональных групп, эффекты поля и др.). При полиморфном переходе из одной термодинамически неравновесной модификации в другую, более совершенную, совокупность указанных факторов накладывается, и определить это влияние в чистом виде не всегда представляется возможным [5].

Проведение совместной механоактивации криогенно измельченного порошкообразного полиамида 6 с каолинитом приводит к увеличению температуры плавления исследуемого образца, что может свидетельствовать о возрастании степени кристалличности или молекулярной массы. В области температур 193 °С – 214 °С наблюдается наличие экзотермического пика, соответствующего интенсивному окислению механоактивированной смеси полимера и алюмосиликата. Эндотермический пик, находящийся в области 214 °С – 231 °С соответствует плавлению кристаллической составляющей полиамида 6. Эндотермические пики, находящиеся в области 280 °С – 337 °С, 359 °С – 369 °С, 369 °С – 389 °С, соответствуют дальнейшему окислению полимера на воздухе и его деструкции, сопровождающейся пиролизом полимера с увеличением температуры нагрева.

Как и в случае механоактивации полиамида 6, основой кристаллической части полимера является γ' -форма. Совместная механоактивация полиамида 6 и каолинита уменьшает интенсивность протекания термоокислительных процессов в композиции и смещает их начало в высокотемпературную область. Каолинит относится к глинистым минералам из группы водных силикатов алюминия следующего химического состава: $Al_4[Si_4O_{10}](OH)_8$ и содержит 39,5 % Al_2O_3 , 46,5 % SiO_2 , 14 % H_2O . Данная структура позволяет предположить высокую активность при реакциях с полимерами, протекающих при внешних воздействиях. Установлено, что в структуре каолинита содержатся ультрамелкие шестигранные кристаллы, размер которых близок к нанодиапазону. В основе кристаллической структуры каолинита лежат слои из тетраэдров Si-O₄, имеющих три общих кислорода и связанных попарно через свободные вершины алюминием и гидроксидом. Эти слои соединены между собой слабыми связями, что обуславливает весьма совершенную спайность каолинита и возможность различного наложения одного слоя на другой, что также сказывается на активности данного минерала.

Таким образом, при совместной механоактивации каолинита и полиамида 6 происходит взаимодействие радикальных групп и ненасыщенных связей полиамида с активными центрами на поверхности кристаллов каолинита, что в свою очередь повышает термоокислительную стабильность данной композиции. Замена каолинита ультрадисперсным силикатом (аэросилом) в композиции с полиамидом 6 приводит к незначительному изменению теплофизических характеристик композиционного материала. Начало окислительных процессов в композиции наблюдается при 165 °С, однако увеличивается интенсивность данного процесса, температура плавления соответствует значениям, как и для

порошкообразного полиамида 6. Окислительные процессы в расплаве полимера начинаются с 240 °С, что свидетельствует о низкой термоокислительной стабильности данной композиции.

Таким образом, установлено, что основной структурной составляющей кристаллической части криогенноизмельченного полиамида 6 является γ' -форма. Проведение механоактивации дисперсных частиц криогенноизмельченного полиамида 6 приводит к увеличению стойкости полимеров к термоокислению. Совместное механоактивирование дисперсных частиц полиамида 6 с силикатными частицами различной природы приводит к неоднозначным результатам по изменению теплофизических характеристик полиамида. Введение в композицию каолинита улучшает стойкость к термоокислительной деструкции, в то время как применение аэросила ухудшает стойкость исходного полимера к воздействию окислительной среды.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Механохимический синтез дисперсных слоистых композитов на основе каолинита и высших карбоновых кислот / Т. Ф. Григорьева [и др.] // Доклады Российской академии наук. – 1995. – Т. 341, № 1. – С. 66–68.
2. Механоактивированные наполнители для полимерных нанокомпозитов на основе регенерированных термопластов / Т. Ф. Григорьева [и др.] // Веснік ГрДУ, сер. 6. – 2011. – № 1 (116). – С. 25–28.
3. Прогрессивные технологии нанесения покрытий / С. В. Авдейчик [и др.]; под ред. А. В. Киричека. – М. : Изд. дом «Спектр», 2012. – 272 с.
4. Технологическое обеспечение качества и ресурса при изготовлении, сборке, ремонте и восстановлении. / С. М. Белобородов [и др.]; под ред. А. В. Киричека. – М. : Издательский дом «Спектр», 2012. – 284 с.
5. Прогрессивные машиностроительные технологии / С. В. Авдейчик [и др.]; под ред. А. В. Киричека. – М. : Издательский дом «Спектр», 2012. – Том II. – 336 с.

УДК 681.32

ПЕРЕРАБОТКА БЫВШИХ В УПОТРЕБЛЕНИИ ТРУБ ХОЛОДНОЙ ПИЛЬГЕРНОЙ ВАЛКОВОЙ ПРОКАТКОЙ

Пилипенко С. В., Фруцкий В. А.

*Полоцкий государственный университет имени Евфросинии Полоцкой,
Новополоцк, Республика Беларусь*

В гидравлических системах машин и механизмов используется большое количество трубопроводов различного назначения. Кроме того, трубные изделия различной формы поперечного сечения используются в рамах, корпусах и других частях машин. Прежде чем получить окончательную форму и необходимые механические характеристики, материал труб проходит значительные по стоимости и экологическому воздействию стадии передела [1–2]. С другой стороны, большое количество труб, не имеющих значительной степени износа, поступа-