

Ольга Олександрівна Набережна¹, Сергій Володимирович Губарєв²¹кандидат технічних наук, доцент кафедри фізики конденсованого стану

Дніпровський державний технічний університет (Кам'янське, Україна)

E-mail: o.naberezhnaya@gmail.com. ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1302-4098>ResearcherID: [T-2024-2019](https://orcid.org/0000-0003-1302-4098). Scopus Author ID: [57189904509](https://orcid.org/0000-0003-1302-4098)²кандидат технічних наук, доцент, доцент кафедри фізики конденсованого стану

Дніпровський державний технічний університет (Кам'янське, Україна)

E-mail: gubarev196@gmail.com. ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8607-9394>. Scopus Author ID: [56976192600](https://orcid.org/0000-0001-8607-9394)**ВПЛИВ ВМІСТУ ГРАФІТУ НА ЕКСПЛУАТАЦІЙНІ
ХАРАКТЕРИСТИКИ ГРАФІТОПЛАСТІВ НА ОСНОВІ ФЕНІЛОНУ**

У роботі представлені результати досліджень графітопластів на основі ароматичного поліаміду фенілон С-2. Такі композиції були отримані методом компресійного пресування з різним вмістом графіту від 10 до 60 мас%. в полімерному в'язучому. Основним напрямом дослідження було визначення термічного коефіцієнта лінійного розширення та визначення термостійкості за допомогою методу термогравіметричного аналізу (ТГА), а також визначення механізмів та кінетичних параметрів з використанням методу Коатса-Редферна. Встановлено, що введення 30...60 мас. % графіту в полімерну матрицю підвищує термостійкість графітопластів у 1,02...1,22 раза в порівнянні з фенілоном. Термічний коефіцієнт лінійного розширення зі збільшенням концентрації графіту в полімерній матриці поліщується на 45-48 % у разі підвищення температури від 423 до 523 К. Порівняльний аналіз фізико-механічних властивостей отриманих графітопластів на основі фенілону з наявним аналогом показав, що отримані матеріали на основі фенілону з концентрацією наповнювача 10-20 мас.% переважають відомий конструкційний антезіт за міцністю в 1,14-1,48; ударною в'язкістю 2-5,2; твердістю 1,03-1,3 разів, при одночасному зниженні питомої ваги до 25 %.

Ключові слова: графіт, графітопласт, фенілон термічний коефіцієнт лінійного розширення, термостійкість, фізико-механічні властивості.

Рис.: 2. Табл.: 3. Бібл.: 8.

Актуальність теми дослідження. На сьогодні з пластиків виготовляють сотні тисяч технічних виробів, від дрібних кнопок до громіздких агрегатів: автомобільні шестерні, підшипники потужних прокатних станів, вагонетки, корпуси автомобілів, човни, ткацькі човники, найточніші деталі оптичних приладів, телефонні апарати, скло, що не б'ється, для літаків, деталі хімічної апаратури, що перевершують за стійкістю золото і платину. До складу більшості пластиків додають наповнювачі, різні за своєю хімічною природою, що в свою чергу, надає виробам з таких матеріалів міцності, твердості, теплостійкості та інших спеціальних властивостей [1].

Введення графіту надає пластикам високої хімічної і термічної стійкості. Теплостійкість варіюється від 343 до 573 К, де основну роль відіграє обрана матриця. Однак все ж таки до недоліків відомих графітопластів належить не надто високі показники теплофізичних властивостей [2].

Постановка проблеми. Різноманіття матеріалів з вмістом графіту та варіювання їх складів, широта сфер використання і складність спектра їх властивостей, як і раніше викликають інтерес до них з боку дослідників і промисловців. Особливо гостро стоїть питання визначення довговічності без ушкодження деталей, адже графітопласти застосовують для виготовлення різних фільтрів, поршневих кілець, ущільнювачів, ливарних форм, вкладишів, підшипників ковзання та ін. [3].

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Термопласти, певною мірою, вже досягли своєї межі міцності, термостійкості та зносостійкості [2], тому важливе значення має модифікування структури полімерної матриці наповнювачем. Істотної зміни властивостей композиційних полімерних матеріалів на основі термопластичних сполучних досягають за рахунок реорганізації надмолекулярної структури полімеру [3]. Вуглеграфітові наповнювачі характеризуються високими хімічною стійкістю та теплостійкістю, невеликими щільністю (1,22...2,25 г/см³) та пористістю (20...30 %), розвиненою поверхнею частинок [1; 3]. Графітопласти такого типу можна застосовувати для виготовлення конструкційних

деталей складної форми [2]. При додаванні графіту пластики мають високу хімічну і термічну стійкість. Проте через вищезгадані недоліки створюють нові склади з підбором матриці, яка б задовольнила ці потреби. У роботі [4] було досліджено термічний коефіцієнт лінійного розширення графітопластів на основі фенілону, що дало змогу оцінити обраний метод формування композитів та поєднання компонентів. За способом формування у виробі графітопласти поділяють на два типи: такі, що формуються у виробі методом пресування при підвищених температурах та тисках, та графітопласти, які отримують методом холодного лиття. Відомим представником першого типу є графітопласти на основі фенолформальдегідної смоли та штучного графіту – антегіт марки АТМ-1 [5]. Антегіти зарекомендували себе як антифрикційні самозмашувальні матеріали, недоліками яких є низькі показники фізико-механічних властивостей.

Тому метою даної роботи було дослідження термостійких графітопластів на основі фенілону та визначення їх теплофізичних, термічних та фізико-механічних властивостей.

Об'єкт та предмет дослідження. Як в'язучий використовували термостійкий ароматичний поліамід – фенілон С-2, який наповнювали сріблястим графітом у масовому співвідношенні, вказаному в табл. 1. Формування композицій у виробі здійснювали методом сухого змішування в обертовому електромагнітному полі у присутності нерівноосних феромагнітних частинок з подальшим їх видаленням методом магнітної сепарації. Після чого зразки завантажували в пресформу й піддавали компресійному пресуванню.

Таблиця 1 – Склади композицій

В'язуче	Вміст в'язучого, мас. %	Наповнювач	Вміст наповнювача, мас. %
Ароматичний поліамід фенілон С-2	100	Сріблястий графіт	-
	90		10
	85		15
	80		20
	70		30
	60		40
	50		50
	40		60

Методи дослідження. Термічну стійкість вивчали за допомогою методу термогравіметричного аналізу (ТГА), а також визначення механізмів та кінетичних параметрів із використанням методу Коатса-Редферна.

ТГА аналізу піддавали композити на основі фенілону С-2 (ТУ 6-05-221-101-71), наповненого 10...60 мас. % графітом марки ГС-2. Термічну деструкцію одержаних зразків вивчали на дериватографі Q-1500Д системи Ф. Паулік, Й. Паулік та Л. Ердей фірми МОМ (Угорщина). Випробування проводили у спеціальних керамічних тиглях на повітрі в інтервалі температур 298...873 К. Швидкість підйому температури – 10 К/хв, як еталонну (інертну) речовину використовували Al_2O_3 , навішування речовини – 100 мг. Чутливість методів ДТГ та ДТА становила $1/5$ та $1/3$ відповідно.

Для визначення температурного коефіцієнта лінійного розширення (ТКЛР) отримані зразки досліджували згідно ГОСТ 15173-70 на дилатометрі ДКВ-5АМ в інтервалі температур 293-1173 К. Кількість зразків для випробування кожної партії матеріалу становила не менш десяти. Середній ТКЛР – α (K^{-1}) досліджуваного зразка розраховували за формулою:

$$\alpha = \frac{\Delta l_n + \Delta l_H}{l_0} \cdot \frac{1}{T_{i+1} - T_i} + \alpha^k,$$

де Δl_n – різниця відхилення стрілки потенціометра по осі Y в інтервалі температур $T_{i+1} - T_i$, мм;

Δl_H – відхилення від нуля приладу в інтервалі температур $T_{i+1} - T_i$, мм;

l_0 – довжина зразка при початковій температурі $T = 293$ К, мм;

α^k – ТКЛР кварцового скла в інтервалі температур $T_{i+1} - T_i$, K^{-1} .

Дослідження фізико-механічних властивостей проводили згідно з чинними стандартами для пластмас.

Результати та їх обговорення. Аналіз результатів ДТА-кривих фенілолу та графітопластів на його основі показав [6], що в інтервалі температур 273...623 К спостерігається ендотермічна ділянка з поступовим зменшенням маси (3...6 %), яка супроводжується виділенням вологи. Термодеструкція фенілолу починається при 723 К, у той час як для графітопластів із вмістом наповнювача 10...20 мас.% – при температурі 803 К, що містять 30...60 мас.% графіту – спостерігається при 848 К (термостабільність збільшується на 125 градусів, порівняно з вихідним фенілоном).

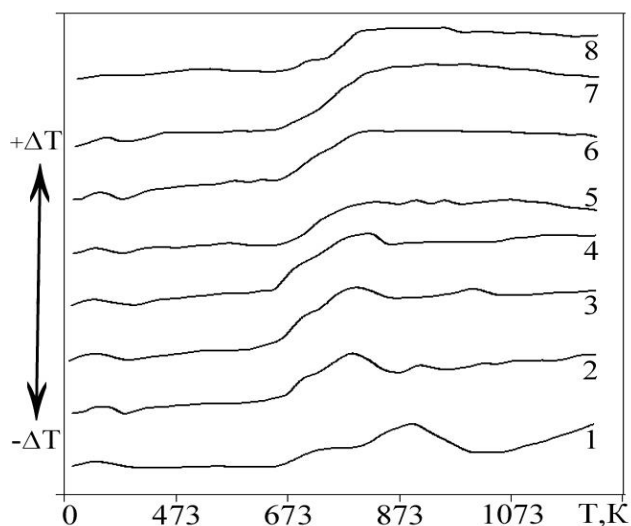


Рис. 1. ДТА-криві фенілолу С-2(1) та графітопластів на його основі із вмістом графіту: 2-10; 3-15; 4-20; 5-30; 6-40; 7-50; 8-60 мас. %

Введення 30...60 мас. % графіту в полімерну матрицю підвищує термостійкість графітопластів в 1,02...1,22 рази в порівнянні з ненаповненим фенілоном (табл. 2). Ймовірно, зростання термічних показників свідчить про процеси структуризації та інтенсивності механізмів взаємодії між фенілоном та наповнювачем, тобто зшивання макромолекул фенілолу між собою та з частинками графіту.

Таблиця 2 – Термостійкість і кінетичні параметри фенілолу та графітопластів на його основі з різним вмістом наповнювача

Вміст графіту, мас. %	0	10	15	20	30	40	50	60
T ₁₀	699	703	708	711	718	743	753	792
T ₂₀	757	773	778	784	803	836	856	854
T ₃₀	802	833	842	851	883	922	941	915
T ₄₀	853	885	901	913	953	1003	1034	1011
T _{Vmax}	689	702	708	699	695	704	703	704
Енергія активації, кДж/моль	203	174	158	143	131	106	102	99
Коеф. кореляції	0,99	0,99	1,00	0,99	0,99	0,99	1,00	1,00

Примітка: T₁₀, T₂₀, T₃₀, T₄₀ – температури, К; 10, 20, 30, 40 % втрати маси.

За результатами термічного аналізу визначено механізми та кінетичні параметри процесу термічної деструкції досліджуваних матеріалів з використанням методу Коатса-Редферна [6]. Виявлено, що введення графіту зменшує енергію активації процесу термодеструкції майже вдвічі. Це дає можливість підвищити технологічні параметри переробки композиційних полімерних матеріалів, які обмежені вузьким інтервалом між температурами плинності й термодеструкції фенілолу С-2.

Що стосується термічного коефіцієнта лінійного розширення (ТКЛР) [4] полімеру в твердому стані, то він залежить від температури, поступово підвищуючись з її збільшенням. У склоподібному стані показники ТКЛР мають вищі значення, ніж у розплаві або у в'язкоподібному полімері. Саме температура склування впливає на показники ТКЛР. Це відбувається внаслідок перетину точки склування, де виникають структурні перетворення, які впливають на розширення компонентів композиції. А вже подальше зменшення коефіцієнта розширення спостерігається нижче температури переходу в склоподібний стан.

Експериментально встановлено, що температура склування для чистого фенілону С-2-543 К, теоретичне її значення розраховували за теоремою Вейланда, Хофтицера і Ван Кревелена [7] за формулою:

$$T_g = \frac{Y_g}{Z},$$

де Y_g – модульна функція переходу в склоподібний стан, Z – число атомів вздовж ланцюга головних валентностей в межах одного мономерного звена; похибка експериментального та теоретичного значень становить 8 %.

Аналіз результатів ТКЛР, які наведені на рис. 2, показав, що введення графіту неоднозначно впливає на значення ТКЛР графітопластів [4; 8]. В інтервалі температур 298–373 К спостерігається підвищення ТКЛР відповідно зі збільшенням концентрації наповнювача від 10 до 20 мас. %. Після чого показники ТКЛР поступово знижуються на 23–30 % при підвищенні температури до 450 К, це свідчить про мінімальну усадку готових виробів.

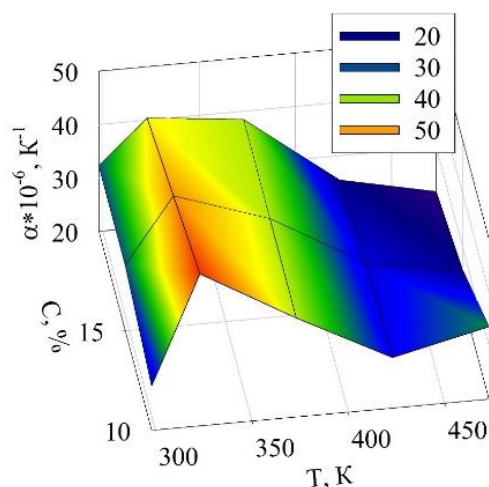


Рис. 2. Залежність температурного коефіцієнта лінійного розширення від температури графітопластів на основі фенілону

Проаналізувавши отримані результати, видно, що зі збільшенням концентрації графіту в полімерній матриці термічний коефіцієнт лінійного розширення поліпшується на 45–48 % у разі підвищення температури від 423 до 523 К.

Оскільки одним із найвідоміших представників графітопластів є антегіт марки АТМ-1 (на основі фенолформальдегідної смоли та штучного графіту), то доцільно буде провести порівняльний аналіз фізико-механічних властивостей отриманих графітопластів на основі фенілону з існуючим аналогом [5; 8]. Аналіз результатів фізико-механічних досліджень показав, що отримані графітопласти на основі фенілону з концентрацією наповнювача 10–20 мас. % переважають відомий конструкційний антегіт за міцністю в 1,14–1,48; ударною в'язкістю 2–5,2; твердістю 1,03–1,3 раза, при одночасному зниженні питомої ваги до 25 % (табл. 3). Це свідчить про перспективність впровадження таких матеріалів як деталей конструкційного призначення.

Таблиця 3 – Фізико-механічні властивості графітопластів

Показники	АТМ-1 [5]	Графітопласти на основі фенілолу, наповнені графітом, мас. %		
		10	15	20
Питома вага, г/см ³	1,8	1,45	1,48	1,53
Межа міцності при стисненні, МПа	120	177	161	137
Ударна в'язкість, кДж/м ²	3,5	18,3	15,4	6,9
Твердість за Роквелом, HR α	62	78,1	78,5	80,1

На основі отриманих результатів були розроблені втулки з графітопласту для виготовлення деталей поршневих компресійних установок, виготовлених з поліаміду фенілон С-2 армованого сріблястим графітом.

Експериментальні деталі – елементи сальникових ущільнень штоків були встановлені на поршневі компресійні установки 4ГМ10 – 4/46С та відпрацювали протягом 986 годин. За час випробувань зауважень з експлуатації не було, експериментальні деталі мають кращі експлуатаційні характеристики: теплостійкість і міцність, які перевищують відомі полімерні аналоги. Під час перевірки технічного стану встановлено, що експериментальні деталі мають незначне зношування, яке знаходиться в допустимих межах. У зв'язку з технічною придатністю до експлуатації експериментальні втулки продовжують досліджувати.

Висновки. Отримані графітопласти на основі фенілолу мають значні переваги перед чистим фенілоном та існуючими аналогами за комплексом досліджених характеристик. А саме у графітопластах на основі фенілолу спостерігалось підвищення термічної стійкості в 1,2 раза, зниження термічного коефіцієнту лінійного розширення в 1,45 раза при підвищенні температури до 523 К та показників фізико-механічних властивостей: міцності в 1,48; ударної в'язкості в 5,2; твердості в 1,3 раза, при одночасному зниженні питомої ваги в 1,25 рази. Це дозволило провести ряд вдалих промислових випробувань з використанням деталей на базі створеного графітопласту. У зв'язку з технічною придатністю до експлуатації експериментальні втулки продовжують досліджувати.

Список використаних джерел

1. Siow, K. S. Pengelupasan grafit untuk mengkomersilkan teknologi grafin / K. S. Siow // Sains Malays. – 2017. – Т. 46. – С. 1047-1059.
2. Abdullah, N. M. Synergistic influence of graphite on biopolymer composites properties / N. M. Abdullah, A. Z. M. Rus, M. F. L. Abdullah // J. Teknol. – 2015. – Т. 77. – С. 11-19.
3. Barletta M. et al. High performance composite coatings on plastics: UV-curable cycloaliphatic epoxy resins reinforced by graphene or graphene derivatives / Barletta M. et al. // Surface and Coatings Technology. – 2015. – Т. 272. – С. 322-336.
4. Терентієва, О. А. Вплив вмісту графіту на температурний коефіцієнт лінійного розширення композитів на основі фенілолу / О. А. Терентієва; наук. кер. О. І. Буря, О. О. Набережна // Наукові розробки молоді на сучасному етапі : тези доповідей XVII Всеукраїнської наукової конференції молодих вчених та студентів (26-27 квітня 2018 р., Київ). – Київ : КНУТД, 2018. – Т. 2 : Мехатронні системи і комп'ютерні технології. Ресурсозбереження та охорона навколишнього середовища. – С. 605-606.
5. Zuru, A. A. A new technique for determination of the possible reaction mechanism from nonisothermal thermogravimetric data / A. A. Zuru, R. Whitehead, D. L. Criffiths // Thermochim. Acta. – 1990. – 164. – Р. 285-305.
6. Мелехов, Р. К. Конструкційні матеріали енергетичного обладнання / Р. К. Мелехов, В. І. Похмурський. – Київ : Наук. думка, 2003. – 374 с.
7. Thermal resistance of graphite plastics based on aromatic polyamide / A. Burya, Ye. Yerriomina, O. Naberezhnaya, N. Arlamova // American Journal of Analytical Chemistry. – 2018. – V. 9. – Pp. 331-339.
8. Synthetic polymer-polymer composites / ed. by D. Bhattacharyya, S. Fakirov. – Munich : Hanser Publishers, 2012. – 819 p.

References

1. Siow, K.S. (2017). Pengelupasan grafit untuk mengkomersilkan teknologi grafin. *Sains Malays.*, 46, 1047-1059.

2. Abdullah, N. M., Rus, A. Z. M., & Abdullah, M. F. L. (2015). Synergistic influence of graphite on biopolymer composites properties. *J. Teknol*, 77, 11-19.
3. Barletta, M., Vesco, S., Puopolo, M., & Tagliaferri, V. (2015). High performance composite coatings on plastics: UV-curable cycloaliphatic epoxy resins reinforced by graphene or graphene derivatives. *Surface and Coatings Technology*, 272, 322-336.
4. Terentiyeva, O.A., Burya, O.I., Naberezhnaya, O.O. (2018). Vplyv vmistu hrafitu na temperaturnyy koefitsiyent liniynoho rozshyrennya kompozytiv na osnovi fenilonu [The effect of graphite content on the temperature coefficient of linear expansion of composites based on phenylone]. *Naukovi rozrobky molodi na suchasnomu etapi: XVII Vseukrainska naukova konferentsiia molodykh vchenykh ta studentiv – Scientific developments of youth at the current stage: XVII All-Ukrainian scientific conference of young scientists and students* (Vol. 2, pp. 605-606). Kyiv National University of Technology and Design.
5. Zuru, A.A., Whitehead, R., & Griffiths, D. L. (1990). A new technique for determination of the possible reaction mechanism from non-isothermal thermogravimetric data. *Thermochimica acta*, 164, 285-305.
6. Melekhov, R.K., & Pokhmursky, V.I. (2003). *Konstruktivni materialy enerhetychnoho obladdannya [Construction materials of energy equipment]*. Nauk. dumka.
7. Burya, A., Yeriomina Ye., & Naberezhnaya O. (2018). Thermal resistance of graphite plastics based on aromatic polyamide. *American Journal of Analytical Chemistry*. v.9, 331-339.
8. Bhattacharyya, D., Fakirov, S. (Ed.). (2012). *Synthetic polymer-polymer composites*. Hanser Publishers.

Отримано 10.06.2024

UDC 678; 536.2.081.7

Olha Naberezhna¹, Serhii Hubarev²

¹PhD in Technical Sciences, Associate Professor of the Department of Condensed State Physics, Dniprovsk State Technical University (Kamianske, Ukraine)

E-mail: o.naberezhnaya@gmail.com. **ORCID:** <https://orcid.org/0000-0003-1302-4098>

ResearcherID: [T-2024-2019](https://orcid.org/0000-0001-8607-9394). **Scopus Author ID:** [57189904509](https://orcid.org/0000-0001-8607-9394)

²PhD in Technical Sciences, Associate Professor, Associate Professor of the Department of Condensed State Physics, Dniprovsk State Technical University (Kamianske, Ukraine)

E-mail: gubarev196@gmail.com. **ORCID:** <https://orcid.org/0000-0001-8607-9394>. **Scopus Author ID:** [56976192600](https://orcid.org/0000-0001-8607-9394)

THE INFLUENCE OF GRAPHITE CONTENT ON THE PERFORMANCE CHARACTERISTICS OF GRAPHITE PLASTICS BASED ON PHENYLON

The work is devoted to the current problem of materials science - the study of the properties of graphite plastics. After all, these materials are widely used in industry and technology, but they have their drawbacks: not too high indicators of thermophysical properties. The introduction of graphite gives plastics high chemical and thermal resistance. Heat resistance varies from 343 to 573 K, where the selected matrix plays the main role.

The paper presents the results of studies of graphitoplasts based on the aromatic polyamide Phenylon C-2. Such compositions were obtained by the method of compression pressing with different graphite content from 10 to 60 wt% in a polymer binder.

The main direction of the research was the determination of the thermal coefficient of linear expansion and the determination of thermal stability using the method of thermogravimetric analysis (TGA), as well as the determination of mechanisms and kinetic parameters using the Coates-Redfern method. It was established that the introduction of 30...60 wt. % of graphite in the polymer matrix increases the heat resistance of graphite plastics by 1.02 ... 1.22 times compared to phenylon. As for the thermal coefficient of linear expansion (TLC) of the polymer in the solid state, it depends on the temperature, gradually increasing with its growth.

The TCLR of a melt or polymer in a viscous state is always higher than in a glassy state. It was experimentally established that the thermal coefficient of linear expansion with an increase in the concentration of graphite in the polymer matrix improves by 45-48% in the case of an increase in temperature from 423 to 523 K.

Comparative analysis of the physical and mechanical properties of the obtained graphitoplasts based on phenylene with the existing analogue showed that the obtained materials based on phenylone with a filler concentration of 10-20 wt% prevail over the known structural antheemite in terms of strength of 1.14-1.48; impact viscosity 2 - 5.2; with a hardness of 1.03-1.3 times, with a simultaneous decrease in specific gravity to 25 %.

The results of the research made it possible to conduct a number of production tests of the obtained materials, which gave a positive result.

Key words: graphite; graphite plastic; phenylon; thermal coefficient of linear expansion; heat resistance; physical and mechanical properties.

Fig.: 2. Table: 3. References: 8.