

DOI: 10.32864/polymmattech-2019-5-4-71-77

УДК 621.763 + 678.046.3

## ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ЧАСТИЦ ГРАФИТА НА СТРУКТУРУ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ АРОМАТИЧЕСКОГО ПОЛИАМИДА

А. И. БУРЯ<sup>1</sup>, О. А. НАБЕРЕЖНАЯ<sup>1+</sup>, Е. Н. ВОЛНЯНКО<sup>2</sup>, Е. В. ВОРОБЬЕВА<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Днепровский государственный технический университет, ул. Днепростроевская, 2, 51918, г. Каменское, Украина

<sup>2</sup>Институт механики металлополимерных систем имени В. А. Белого НАН Беларуси, ул. Кирова, 32а, 246050, г. Гомель, Беларусь

<sup>3</sup>Гомельский государственный университет имени Франциска Скорины, ул. Советская, 104, 246019, г. Гомель, Беларусь

*Известно, что существенное изменение свойств полимерных композиционных материалов на основе термопластичных связующих может быть обусловлено реорганизацией надмолекулярной структуры полимера. Цель работы — исследование структуры графитопластов на основе термостойкого ароматического полиамида и ее влияния на физико-механические свойства композитов. Методом рентгеноструктурного анализа установлено, что графитопласты, в отличие от базового полимера, имеют частично кристаллическую структуру. Методом оптической микроскопии изучена микроструктура графитопластов как в продольном, так и в поперечном сечении. Выявлено равномерное распределение наполнителя в полимерной матрице, что обуславливает изотропность свойств полимерных композиционных материалов. Сравнительный анализ физико-механических свойств графитопластов и известного аналога антегмита показал, что аналог уступает разработанным материалам по прочности в 1,14–1,48 раза; ударной вязкости — 2–5,2 раза; твердости — 1,03–1,3 раза, при одновременном снижении плотности, следовательно, и удельного веса до 25%. Это свидетельствует о перспективности внедрения графитопластов на основе полиамида в качестве композиционных материалов конструкционного назначения взамен существующих аналогов.*

**Ключевые слова:** полиамид, фенилон, частицы графита, рентгеноструктурный анализ, кристалличность, микроструктура, физико-механические свойства.

## INFLUENCE OF GRAPHITE PARTICLES ON THE STRUCTURE OF A COMPOSITES BASED ON AROMATIC POLYAMIDE

A. I. BURYA<sup>1</sup>, O. A. NABEREZHNYAYA<sup>1+</sup>, E. N. VOLNJANKO<sup>2</sup>, E. V. VOROBYOVA

<sup>1</sup>Dniprovsk State Technical University, Dneprostroyevskaya St., 2, 51918, Kamyanskoe, Ukraine

<sup>2</sup>V. A. Belyi Metal-Polymer Research Institute of National Academy of Sciences of Belarus, Kirov St., 32a, 246050, Gomel, Belarus

<sup>3</sup>Francisk Skorina Gomel State University, Sovetskaya St., 104, 246019, Gomel, Belarus

*It is known that a significant change in the properties of polymer composite materials based on thermoplastic binders is due to the reorganization of the supramolecular structure of the polymer. The purpose of the work is to study the structure of graphite plastics based on heat-resistant aromatic polyamide and its effect on the physical and mechanical properties of composites. Using X-ray diffraction analysis, it was found that graphite plastics, in contrast to the base polymer, have a partially crystalline structure. The structure of graphite plastics was studied using optical microscopy in both lateral and cross sections. It is established that fillers in the polymer matrix are evenly distributed, which determines the isotropy of the properties of polymer composite materials. A comparative analysis of the physical and mechanical properties of graphite plastics and the well-known analogue of antegmite showed that the analogue have lower characteristics than developed materials. Strength is 1.14–1.48 times, relative viscosity increment is 2–5.2, hardness is 1.03–1.3 times lower, while the*

<sup>+</sup>Автор, с которым следует вести переписку. E-mail: o.naberezhnaya@gmail.com

density, and therefore, specific gravity increase up to 25%. This indicates the promising use of graphite plastics based on polyamide as structural composite instead of existing analogues.

**Keywords:** polyamide, phenylone, graphite particles, x-ray diffraction analysis, crystallinity, microstructure, physical and mechanical properties.

## Введение

В настоящее время существует острая проблема повышения надежности, безопасности техники в различных условиях эксплуатации, особенно в экстремальных (повышенные температуры, нагрузки и скорости). В связи с этим, разработка перспективных полимерных композиционных материалов с улучшенным комплексом показателей теплофизических и физико-механических свойств, обеспечивающих необходимый ресурс и работоспособность техники и технологического оборудования в сложных условиях работы, является одним из актуальных направлений полимерного материаловедения [1].

Модифицирование структуры полимерной матрицы наполнителями позволяет значительно увеличить показатели предела прочности, термостойкости и износостойкости термопластов [2]. Существенного изменения свойств полимерных композиционных материалов на основе термопластичных связующих достигают за счет реорганизации надмолекулярной структуры полимера [3]. Углеродистые наполнители характеризуются: высокими химической стойкостью и термостойкостью; небольшими плотностью (1,22–2,25 г/см<sup>3</sup>) и пористостью (20–30%), развитой поверхностью частиц [1, 3]. Графитопласты такого типа можно применять для изготовления конструктивных деталей сложной формы [2, 4].

**Цель работы** — исследование структуры графитопластов на основе термостойкого ароматического полиамида и ее влияния на физико-механические свойства композитов.

## Материалы и методы исследования

В работе исследовали термообработанные образцы ароматического полиамида фенилон марки С-2 (ТУ 6-05-221-101-71), и графитопластов на его основе, содержащих 10–20 мас.% графита марки ГС-2 (табл. 1).

Таблица 1 — Состав пресс-композиции  
Table 1 — Compound press-composition

Номер образца	Содержание компонентов, мас.%	
	Ароматический полиамид фенилон С-2	Графит ГС-2
1	100	–
2	90	10
3	85	15
4	80	20

Технология получения графитопластов включает подготовку сырья — дозирование и смешение исходных компонентов. Пресс-композиции готовили во вращающемся электромагнитном поле (0,12 Тл), используя ферромагнитные элементы. Формование приготовленной таким образом смеси в блочные изделия осуществляли методом компрессионного прессования при давлении 30 МПа и температуре 325 °С.

Рентгеноструктурный анализ образцов выполняли в широком диапазоне углов рассеяния на серийном дифрактометре «ДРОН-2» («Буревестник», Россия) при монохроматическом излучении  $\text{CuK}\alpha$ . Управление дифрактометром, сбор и обработку информации выполняли с применением программы автоматизации рентгеноструктурного анализа «X-RAY». При идентификации фазового состава образцов использовали базу данных *PDF.dat* картотеки *JCPDS — International Center for Diffraction* [5, 6]. Качественный анализ вещества определяли, оценивая наборы межплоскостных расстояний.

Относительную степень кристалличности ( $CK$ , отн.%) рассчитывали как отношение кристаллической и аморфной фаз в полимерных композиционных материалах по формуле:

$$CK_{\text{отн}} = S_{kr} / S_{am} \cdot 100.$$

Общую степень кристалличности композитов ( $CK$ , %) вычисляли по формуле:

$$CK = S_{kr} / S_{am} \cdot 100 = S_{kr} / (S_{kr} + S_{am}) \cdot 100,$$

где  $S_{kr}$  — площадь кристаллической части;  $S_{am}$  — площадь аморфной части.  $S_{kr}$  определяли как сумму площадей, ограниченных дифрактограммой и границей аморфного гало.  $S_{am}$  — сумма площадей, ограниченных основанием дифрактограммы и границей аморфного гало [7, 8].

Микроструктуру предварительно подготовленных образцов графитопластов на основе фенилона исследовали на микроскопе «Neophot 30» («Carl Zeiss JENA», Германия) в отраженном свете при увеличении  $\times 100$ .

Плотность образцов определяли согласно ГОСТ 15139. Определение ударной вязкости осуществляли согласно ГОСТ 4647 по методу Шарпи. Разрушающее напряжение и относительную деформацию при сжатии измеряли по ГОСТ 4651 на испытательной машине «FP-100» («Fritz Heckert», Германия). Для испытаний использовали образцы диаметром  $10 \pm 0,5$  мм и высотой  $15 \pm 0,5$  мм. Твердость определяли по методу Роквелла согласно ГОСТ 24622.

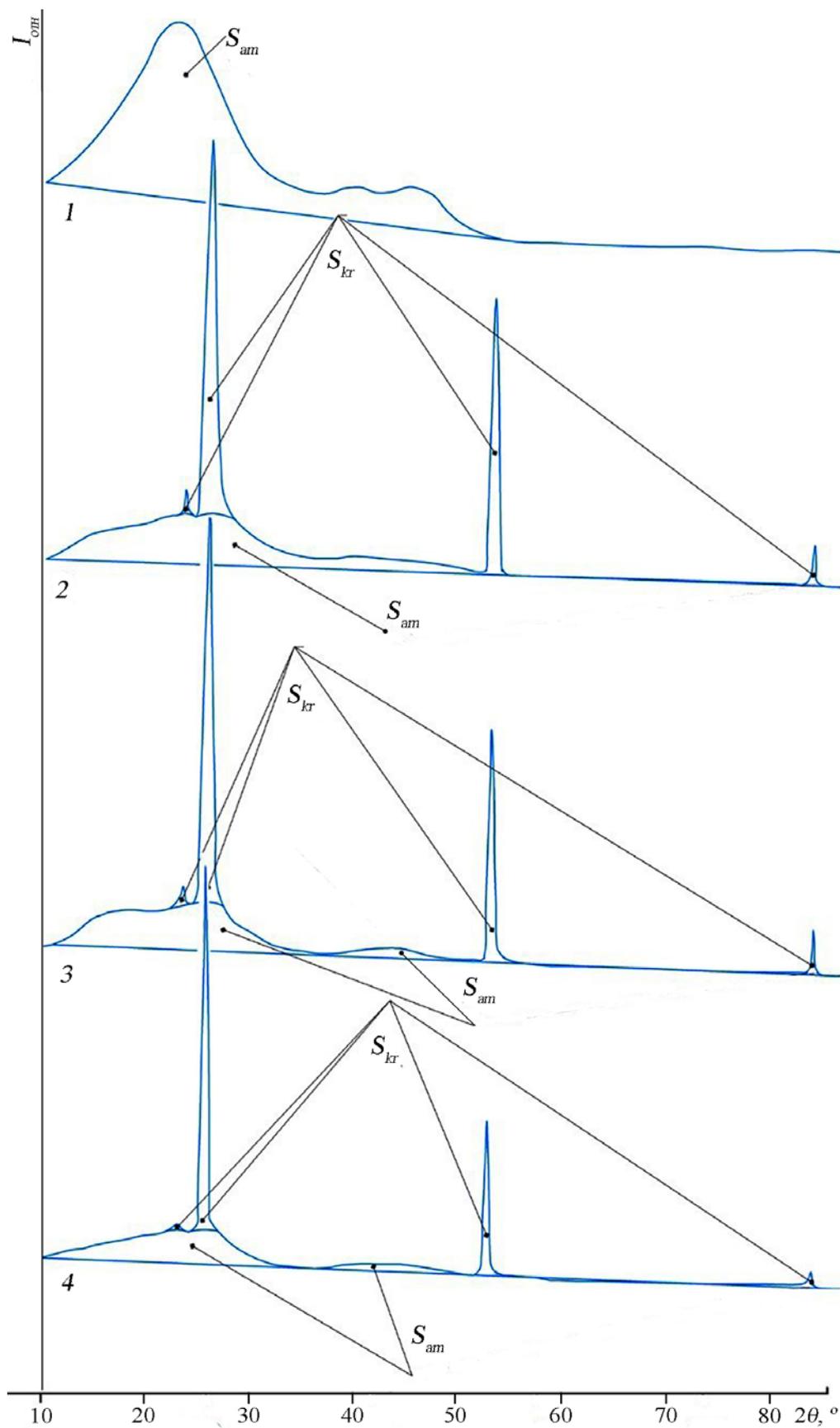


Рисунок 1 — Дифрактограммы фенилона C-2 (1) и композитов на его основе с содержанием графита 10 (2), 15 (4) и 20 (3) мас. %  
Fig. 1 — The diffraction patterns of phenylene C-2 (1) and composites on its base with the content of graphite 10 (2), 15 (4), 20 (3) wt. %

## Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены аппроксимированные дифрактограммы образцов фенилона С-2 и графитопластов на его основе с различным содержанием наполнителя (10–20%). Дифрактограммы как чистого фенилона С-2 так и графитопластов имеют два диффузионных максимума в области углов когерентного рассеяния 20–60°. Однако форма пиков чистого фенилона С-2 (рис. 1, а) характеризуется наличием ярко выраженного аморфного гало, что свидетельствует об аморфной структуре полимера. Дифрактограммы фенилона С-2, наполненного графитом, независимо от его концентрации, отличаются узкими достаточно интенсивными пиками, характерными для базовых плоскостей структур углерода [9], с некоторым смещением в сторону увеличения углов  $2\theta$  (002) –  $26^{\circ}67'$ , (004) –  $54^{\circ}33'$  и наличием дополнительных менее интенсивных пиков при  $2\theta \sim 24^{\circ}$  и  $\sim 87^{\circ}$  (рис. 1, б, в, г). Таким образом, очевидно, что фенилон С-2, наполненный графитом, наряду с аморфной матрицей содержит гетерофазные кристаллические структуры, сформированные под влиянием наполнителя, и, вероятно, микропоры, отделяющие их друг от друга [10].

В табл. 2 представлены результаты расчетов, полученные по данным рентгеноструктурного анализа. Установлено, что графитопласты с содержанием графита 10–20 мас.% представляют собой частично кристаллические полимеры. Значение степени кристаллическости лежит в пределах  $\sim 65$ –70%. При этом кратчайшее межатомное расстояние ( $R_0$ ) основных максимумов графитопластов практически не претерпевает изменений — его значение лежит в пределах  $\sim 4,11$ – $4,16$  Å (табл. 2). С увеличением концентрации частиц графита, которые могут образовывать центры кристаллизации, наблюдали рост размера кристаллитов ( $L$ ). Также могут реализовываться условия кристаллизации,

при которых происходит рост монокристаллов, в которых цепи расположены параллельно друг другу. Известно, что тенденция к складыванию цепей отчетливо проявляется для молекул с молекулярной массой примерно 10–12 тысяч. С другой стороны, кристаллические полимеры обладают высокой ударной вязкостью, а при повышении степени кристаллическости и особенно с ростом кристаллов, ее значение снижается [9], что согласуется с полученными результатами исследований, представленными ниже.

На рис. 2 представлены изображения микроструктуры графитопластов, наблюдаемой в продольном и поперечном сечениях образцов, что позволило достоверно оценить распределение наполнителя в полимерной матрице и размер частиц (табл. 3). Видно, что в обоих направлениях сохраняется равномерное распределение включений, что обеспечивает изотропность свойств графитопластов.

Среди известных графитопластов ярким представителем является антегмит марки АТМ-1, композит на основе феноло-формальдегидной смолы [11, 12]. Антегмиты используют в качестве антифрикционных самосмазывающихся материалов, основным недостатком которых являются низкие значения показателей их физико-механических свойств. Поэтому важным представлялось определение этих показателей для полученных образцов. Анализ физико-механических свойств показал (рис. 3), что графитопласты на основе фенилона с концентрацией наполнителя 10–20 мас.% превосходят известный конструкционный аналог, антегмит, по прочности в 1,14–1,48 раза; ударной вязкости — 2–5,2 раз; твердости — 1,03–1,3 раза, при одновременном снижении плотности, а следовательно, и удельного веса до 25%. Это свидетельствует о перспективности использования таких материалов в качестве композитов конструкционного назначения взамен существующих аналогов.

Таблица 2 — Результаты рентгеноструктурного анализа фенилона С-2 и графитопластов на его основе с различным содержанием наполнителя  
Table 2 — The data of X-ray diffraction analysis of phenylene C-2 based on it and graphiteplastics on its base with various content of the filler

№ образца	№ пика	$d_{hkl}$ , Å	$2\theta$ ,	$I_{rel}$ , %	$R_0$ , Å	$L$ , Å	$CK$	$CK_{отн}$
1	1	–	$25^{\circ}$	100	4,38	–	–	–
2	1	3,679	$24^{\circ}17'$	21	4,53	31	40,3	67,5
	2	3,339	$26^{\circ}67'$	100	4,11			
	3	1,677	$54^{\circ}67'$	66	2,06			
	4	1,122	$86^{\circ}67'$	10	1,38			
3	1	3,731	$23^{\circ}83'$	14	4,59	35	39,4	65
	2	3,382	$26^{\circ}33'$	100	4,16			
	3	1,677	$54^{\circ}67'$	39	2,06			
	4	1,119	$87^{\circ}$	5	1,38			
4	1	3,731	$23^{\circ}83'$	17	4,59	36	41,1	69,7
	2	3,382	$26^{\circ}33'$	100	4,16			
	3	1,677	$54^{\circ}67'$	52	2,06			
	4	1,119	$87^{\circ}$	10	1,38			

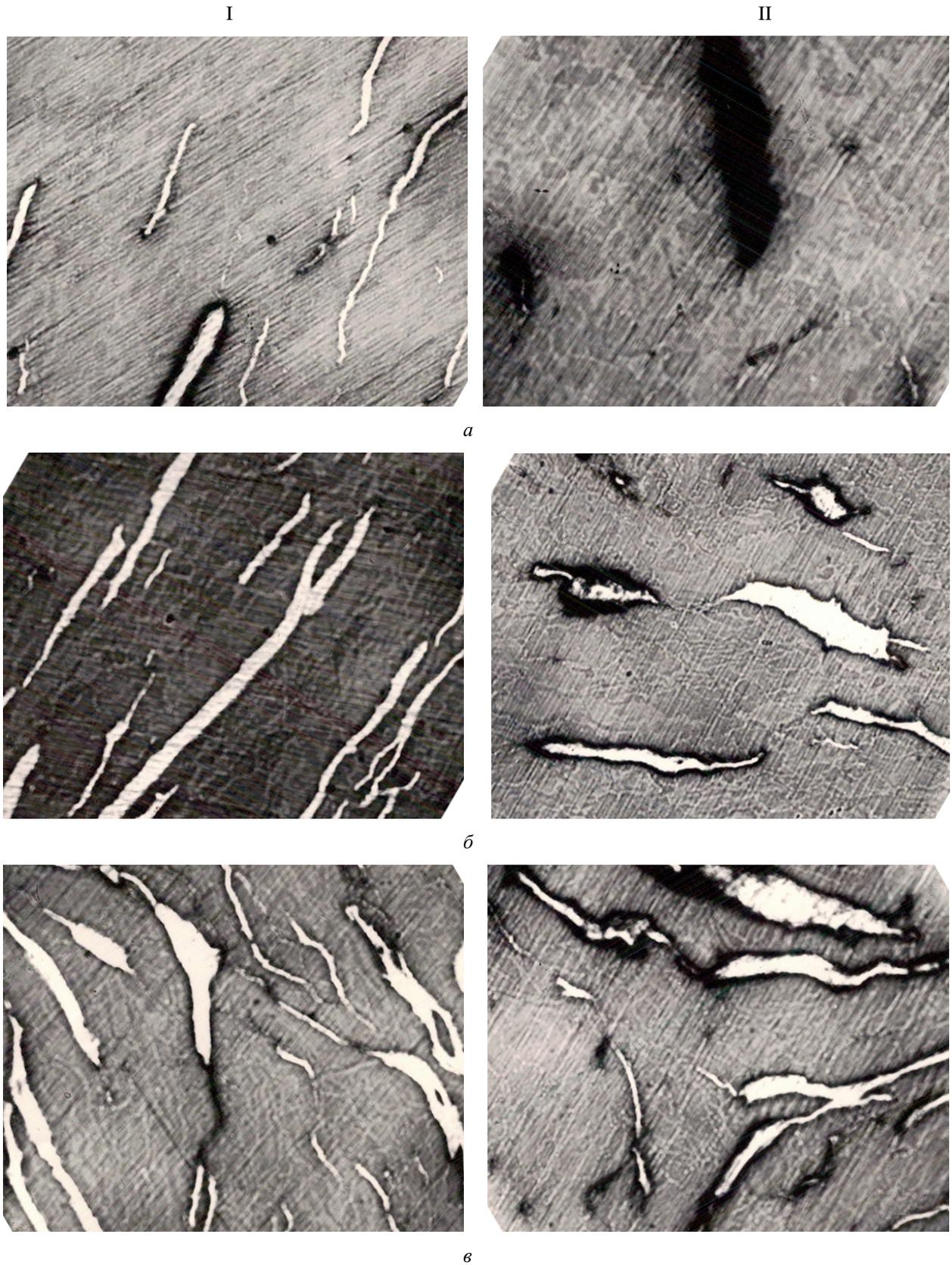


Рисунок 2 — Микроструктура графитопластов на основе фенилона в продольном (I) и поперечном (II) сечениях образца с различным содержанием графита: 10 (а), 15 (б), 20 (в) мас.%,  $\times 100$   
 Fig. 2 — Microstructure of graphitoplastics based on phenylene longitudinal (I) and cross (II) cross-section of the sample with different graphite content: 10 (a), 15 (б), 20 (в) wt.%,  $\times 100$

Таблица 3 — Размер частиц и конгломератов наполнителя  
Table 3 — The size of the particles and conglomerates

№ образца	Размер частиц графита, мкм	
	Продольное сечение	Поперечное сечение
2	5–100	20–760
3	6–70	30–880
4	6–100	60–970

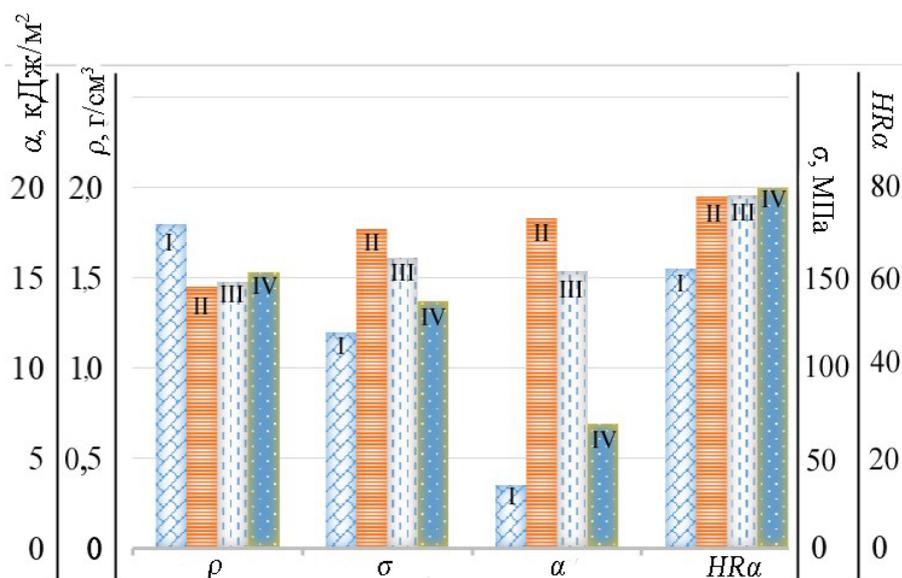


Рисунок 3 — Физико-механические свойства антегмита ATM-1 (I) и графитопластов на основе фенилона с содержанием графита: 10 (II), 15 (III), 20 (IV) мас.%

Fig. 3 — Physico-mechanical properties of ATM-1 (I) antegemite and phenylone based graphite plastics with graphite content: 10 (II), 15 (III), 20 (IV) wt.%

## Выводы

В результате проведенных исследований установлено, что графитопласты на основе фенилона являются частично кристаллическими с равномерно распределенными частицами графита в полимерной матрице. Проведен сравнительный анализ физико-механических свойств полученных графитопластов с аналогом (антегмитом). Графитопласты превосходят антегмит по прочности, ударной вязкости, твердости в 1,14–1,48, 2–5,2, 1,03–1,3 раза соответственно. В то же время их плотность по сравнению с аналогом ниже на 20–25%.

## Благодарность

Работа выполнялась в рамках Государственной программы научных исследований Республики Беларусь «Физическое материаловедение, новые материалы и технологии» (подпрограмма «Полимерные материалы и технологии», задание 6.77) и госбюджетной научно-исследовательской темы Украины «Разработка теоретических основ и технологий изготовления полимерных композитов двойного назначения, армированных углеродными волокнами и аморфными сплавами» (№ 271/18-д/б).

## Обозначения

$СК$ , % — общая степень кристалличности;  $СК_{отн}$ , % — относительная степень кристалличности;  $a$ , кДж/м<sup>2</sup> — ударная вязкость;  $C$ , wt.% — массовое содержание наполнителя в полимере;  $d_{HKL}$ , Å — межплоскостное расстояние;  $HR\alpha$  — твердость по Роквеллу;  $I_{rel}$ , % — интенсивность рефлекса;  $R_0$ , Å — кратчайшее межатомное расстояние;  $S_{ам}$ , мм<sup>2</sup> — площадь аморфного гало;  $S_{кр}$ , мм<sup>2</sup> — площадь кристаллических пиков;  $\lambda$ , Å — длина волны излучения;  $\rho$ , г/см<sup>3</sup> — плотность вещества;  $\sigma$ , МПа — предел текучести при сжатии;  $2\theta$ , ° — угол когерентного рассеяния.

## Литература

1. Барон В. Ю. Технология конструкционных материалов. М.: Наука, 2012. 512 с.
2. Burya A. I., Yeriomina Ye. A., Naberezhnaya O. A., Arlamova N. T. Determination of the thermal stability of graphitoplastics based on the aromatic polyamide by the method of TGA-analysis // American Journal of Analytical Chemistry, 2018, vol. 9, pp. 331–339.
3. Саввинова М. Е., Коваленко Н. А. Влияние технологии переработки и наполнителя на структуру композиций на основе полимеров // Перспективные материалы. 2010. № 6. С. 86–89.
4. Sytar V., Burya A., Belyanovskaya E., Tomina A. M. Constructional materials based on graphite-filled phenylone // The potential of modern science. Vol. 3. London: Sciencee Publish, 2019, pp. 238–253.

5. Система автоматизации рентгеновских дифрактометров серии «Дрон» X-Ray. Версия 2.1. М.: МГУ, 2001. 44 с.
6. The PDF-2 database JCPDS: Program DCPDFWIN. Version 2.02 [Электронный ресурс]. International Center for Diffraction Data, 1999.
7. Мартынов М. А., Вылегжанина К. А. Рентгенография полимеров. Л.: Химия, 1972. 96 с.
8. Лебедев В. П., Окладнов Н. А., Минскер К. С., Штаркман Б. П. Рентгенографическое исследование поливинилхлорида // Высокомолекулярные соединения. Серия А. 1965. № 4. С. 655–560.
9. Саенко Н. С., Зиятдинов А. М. Оценка размеров наночастиц графита –структурных блоков активированных углеродных волокон, путем моделирования профиля рентгеновской дифракции // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. 2013. Т. 56, № 7. С. 46–49.
10. Кревелен Д. В., ван. Свойства и химическое строение полимеров. М.: Химия, 1976. 416 с.
11. Справочник азотчика / под. ред Мельникова Е. Я. М: Химия, 1987. 467 с.
12. Евтюхин Н. А., Бурдыгина Е. В. Промышленные теплообменные процессы и установки в примерах и задачах: учеб. пособие. Уфа: УГНТУ, 2000. 203 с.
- structure of the composition based on polymers]. *Perspektivnye materialy* [Perspective materials], 2010, no. 6, pp.86–89.
4. Sytar V., Burya A., Belyanovskaya E., Tomina A. M. Constructional materials based on graphite-filled phenylone. *The potential of modern science. Vol. 3*. London: Sciemcee Publish, 2019, pp. 238–253.
5. *Sistema avtomatizatsii rentgenovskikh difraktometrov serii «Dron» X-Ray. Versiya 2.1* [Automation system for X-ray diffractometers of the Drone series S-Rao. Version 2.1]. Moscow: MGU Publ., 2001. 44 p.
6. The PDF-2 database JCPDS: Program DCPDFWIN. Version 2.02. International Center for Diffraction Data, 1999.
7. Martynov M. A., Vylegzhanina K. A. *Rentgenografiya polimerov* [Radiography of polymers]. Leningrad: Khimiya Publ., 1972. 96 p.
8. Lebedev V. P., Okladnov N. A., Minsker K. S., Shtarkman B. P. Rentgenograficheskoe issledovanie polivinilkhlorida [X-Ray study of polyvinylchloride]. *Vysokomolekulyarnye soedineniya. Seriya A - Polymer Physics*, 1965, no. 4, pp. 655–560.
9. Saenko N. S., Ziatdinov A. M. Otsenka razmerov nanochastits grafita – strukturnykh blokov aktivirovannykh uglerodnykh volokon, putem modelirovaniya profilya rentgenovskoy difraktsii [Estimation of graphite nanoparticles size – structural blocks of activated carbon fibers by simulation of X-ray diffraction profile]. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya* [Russian journal of chemistry and chemical technology], 2013, vol. 56, no. 7, pp. 46–49.
10. Krevelen D. V. Van. *Svoystva i khimicheskoe stroenie polimerov* [Properties and chemical structure of polymers]. Moscow: Khimiya Publ., 1976. 416 p.
11. *Spravochnik azotchika* [Nitrogen handbook]. Ed. Mel'nikov E. Ya. Moscow: Khimiya Publ., 1987. 467 p.
12. Evtuyukhin N. A., Burdygina E. V. *Promyshlennye teploobmennyye protsessy i ustanovki v primerakh i zadachakh* [Industrial heat and mass transfer processes and plants at examples and problems]. Ufa: UGNTU Publ., 2000. 203 p.

## References

Поступила в редакцию 30.07.2019

© А. И. Буря, О. А. Набережная, Е. Н. Волнянко, Е. В. Воробьева, 2019