

УДК 620.22:621.763 – 037.47

Буря А. И., Томина А.-М. В., Ерёмкина Е. А.

Днепропетровский государственный технический университет. Украина, г. Каменское

## ВЛИЯНИЕ ГИБРИДНОГО НАПОЛНИТЕЛЯ НА КОЭФФИЦИЕНТ ТЕРМИЧЕСКОГО ЛИНЕЙНОГО РАСШИРЕНИЯ ФЕНИЛОНА С-2

*В статье рассмотрено влияние гибридного наполнителя на коэффициент термического линейного расширения ароматического полиамида фенилон марки С-2. В результате проведенных исследований установлено, что введение смеси углеродного волокна и графита в полимерную матрицу приводит к уменьшению тепловой деформации последней в 2,1-4,6 раза. Учитывая вышесказанное, разработанные материалы можно рекомендовать для работы в узлах трения машин и механизмов работающих под воздействием высоких температур.* [dx.doi.org/10.29010/86.9]

*Ключевые слова:* коэффициент термического линейного расширения; полиамид; углеродное волокно; графит.

### Введение

Промышленность XXI века ориентирована на замену традиционно используемых металлов на полимерные композитные материалы (ПКМ) [1]. Так, благодаря сочетанию небольшого веса, коррозионной стойкости, высокой усталостной прочности и скорости изготовления изделий из ПКМ, их широко применяют в качестве материалов для изготовления деталей узлов трения машин общественного транспорта, сельскохозяйственной и металлургической промышленности [2].

Одним из экстенсивных путей развития композитов на полимерной основе является создание гибридных ПКМ. К отличительной особенности данных материалов можно отнести «синергетический эффект», т.е. наличие у композита свойств нехарактерных для исходных компонентов. Данный эффект обусловлен изменением исходной структуры композита в следствие взаимодействия связующего с наполнителями, что приводит к кардинальному изменению свойств пограничного слоя [3].

### Постановка проблемы

К важным критериям при выборе ПКМ для надежной и стабильной работы в узлах трения, находящихся в условиях интенсивных тепловых воздействий [4], относится коэффициент термического линейного расширения (КТЛР) или, более широко, тепловая деформация. Известно [5], что полимеры характеризуются высокими значениями КТЛР (в 6–9 раз больше чем у металлов), в результате чего в изделии могут развиваться внутренние напряжения, которые вызывают преждевременное разрушение деталей узлов

трения. Вследствие этого возникает полная остановка оборудования, ведущая к большим экономическим потерям, связанным с ремонтом и простоем [6].

Для понижения КТЛР полимерной матрицы, используют различные виды дисперсных и волокнистых наполнителей, среди которых можно выделить графит и углеродное волокно (УВ). Данные наполнители характеризуются низким КТЛР [7], в связи с чем их использование в качестве наполнителей — перспективный путь уменьшения тепловой деформации ПКМ.

Учитывая вышесказанное, разработка новых ПКМ, способных работать под воздействием повышенных температур, с низким коэффициентом термического линейного расширения — актуальная задача для промышленности XXI века.

### Объекты и методы исследований

В качестве полимерной матрицы для разработки гибридных ПКМ был выбран ароматический полиамид фенилон марки С-2 (ТУ 6-05-221-226-72) — дисперсный порошок белого цвета, который отличается высокими показателями физико-механических свойств, радиационной и химической стойкостью [8].

В качестве наполнителей выступали:

- серебристый графит марки ГЛ-2 (ГОСТ 5279-74) сочетающий высокие показатели тепло- и электропроводности, устойчивый к окислению при высоких температурах, химически инертный [9];

- углеродное волокно Урал-24 (ТУ 6-06-11-124-85) на основе гидратцеллюлозы, к основным преимуществам которого относятся высокая теплостойкость и прочность, которая в 2–3 раза превышает прочность обычных химических волокон.

Составы композиций

Обозначение состава	Содержание наполнителя, мас. %			Содержание связующего, мас. %	
1	Углеродное волокно Урал-24	Графит ГЛ-2	-	-	100
2			-	10	90
3			-	15	85
4			-	20	80
5			20	-	80
6			20	10	70
7			20	15	65
8			20	20	60
9			30	-	70
10			30	10	60
11			30	15	55
12			30	20	50
13			40	-	60
14			40	10	50
15			40	15	45
16			40	20	40

Приготовление композиций на основе фенилона С-2 (см. табл. 1) осуществляли методом сухого смешивания в аппарате с вращающимся электромагнитным полем (0,12 Тл) с помощью ферромагнитных частиц, которые из приготовленной композиции удалялись методом магнитной сепарации. Готовую смесь таблетировали при комнатной температуре и давлении 30 МПа.

Перед формированием фенилон С-2 и композиции необходимо тщательно высушить для избежания дефектов и обеспечения высокого комплекса физико-механических характеристик. Сушка заготовок проводилась в термошкафу SPT-200 в течение 2–3 часов при 473–523 К. Таблетку изотермошкафа сразу же загружали в пресс-форму, нагретую до 523 К. После загрузки в пресс-форму материал нагревали до 598 К и выдерживали без давления 10 минут, после чего давали выдержку в 10 минут при давлении 40 МПа и той же температуре. Далее изделие охлаждали при постоянном давлении до температуры 523 К и проводили извлечение изделий.

Коэффициент температурного линейного расширения определяли с помощью dilatометра ДКВ-5АМ в соответствии с ГОСТ 15173-70.

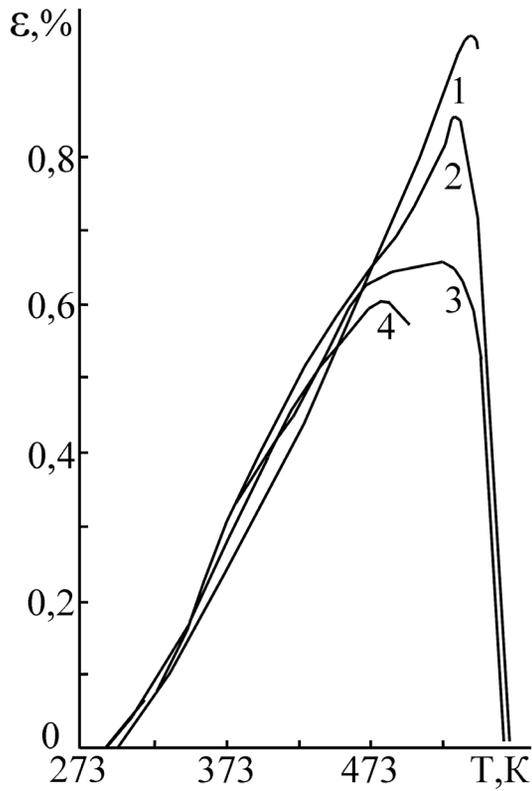
### Результаты исследований

Из данных представленных на рис. 1 видно, что кривые «относительное удлинение-температура» полимера и композитов на его основе имеют идентичный характер: до температуры стеклования ( $T_c$ )

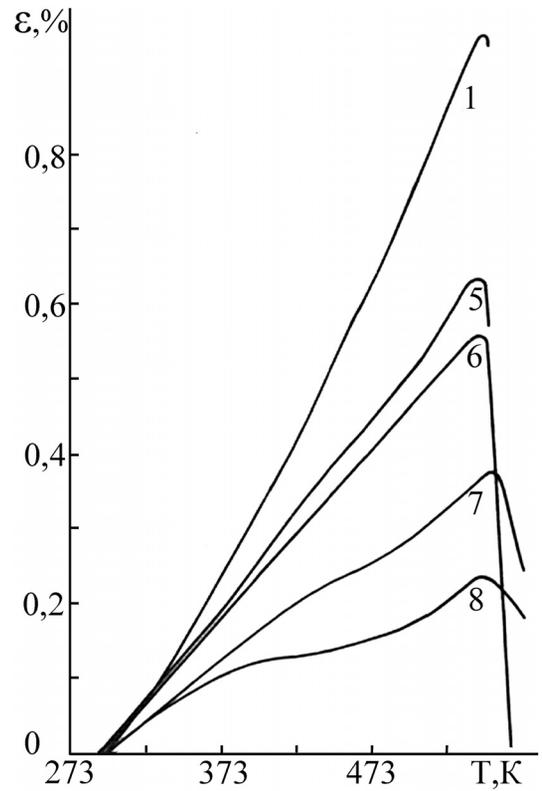
наблюдается расширение, связанное с увеличением равновесного расстояния между глобулами полимера и частичного выпрямления цепей, а при дальнейшем нагреве наблюдается перегиб на кривых связанный с размягчением образца. Следует отметить, что введение в полимерную матрицу серебристого графита снижает  $T_c$  (рис. 1, а) симбатно его содержанию. Видимо, графит, за счет своей слоистой структуры, облегчает вращение звеньев цепей полимера, отчего для проявления гибкости цепи требуется нагревание до более низких температур. Что касается КТЛР, то значительных изменений в присутствии графита не наблюдается, а его некоторое повышение (на 7–25%) до  $T_c$  объясняется появлением доли свободного объема на границе раздела «полимер-графит» в следствии слабой адгезии (рис. 2).

Введение УВ в полимерную матрицу способствует уменьшению КТЛР в 1,2–3,8 раз (рис. 1, кр. 5, 9, 13) симбатно содержанию, что может быть обусловлено уменьшением свободного объема за счет армирования более прочным наполнителем. Увеличение содержания УВ приводит к более плотному расположению отдельных структурных сегментов в композите, как следствие, затрудняется вращение звеньев цепей и снижается КТЛР.

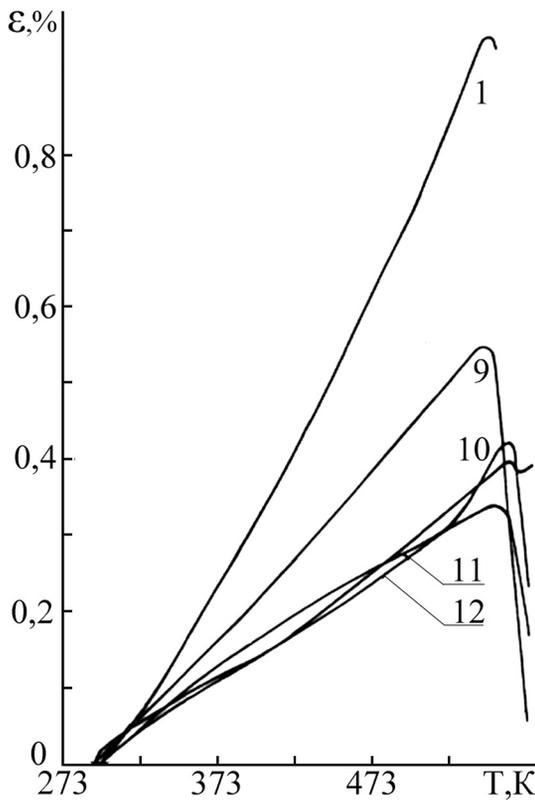
Наиболее интенсивное снижение КТЛР, в сравнении с полимерной матрицей, наблюдается при введении гибридной смеси наполнителя (графит+УВ). Так, в интервале температур 298–523 К, для гибридных ПКМ значения КТЛР ниже в сред-



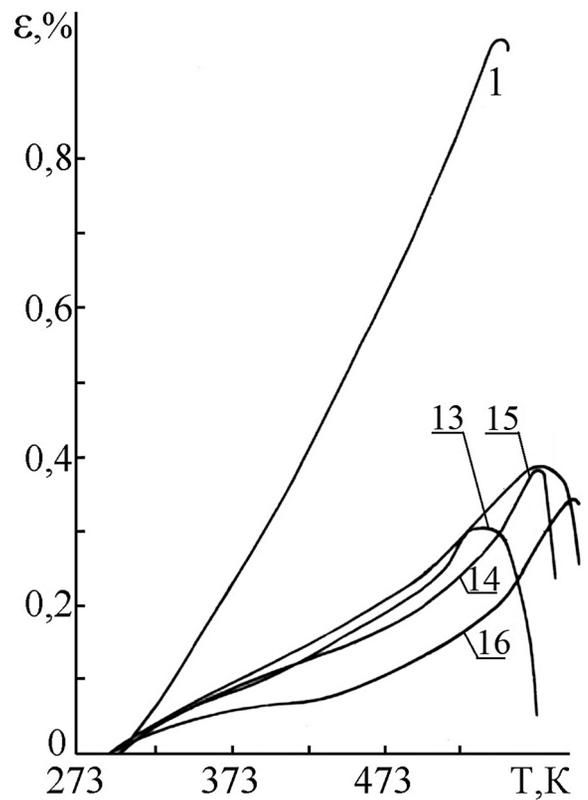
*a*



*б*



*в*



*г*

**Рис. 1.** Зависимость относительного удлинения от температуры фенолона (1) и:

*a* – графитопластов содержащих 10 (2), 15 (3), 20 (4) мас.% графита; *б* – углепластика содержащего 20 мас.% углеродного волокна (5) и 10 (6), 15 (7), 20 (8) мас.% графита; *в* – углепластика содержащего 30 мас.% углеродного волокна (9) и 10 (10), 15 (11), 20 (12) мас.% графита; *г* – углепластика содержащего 40 мас.% углеродного волокна (13) и 10 (14), 15 (15), 20 (16) мас.% графита

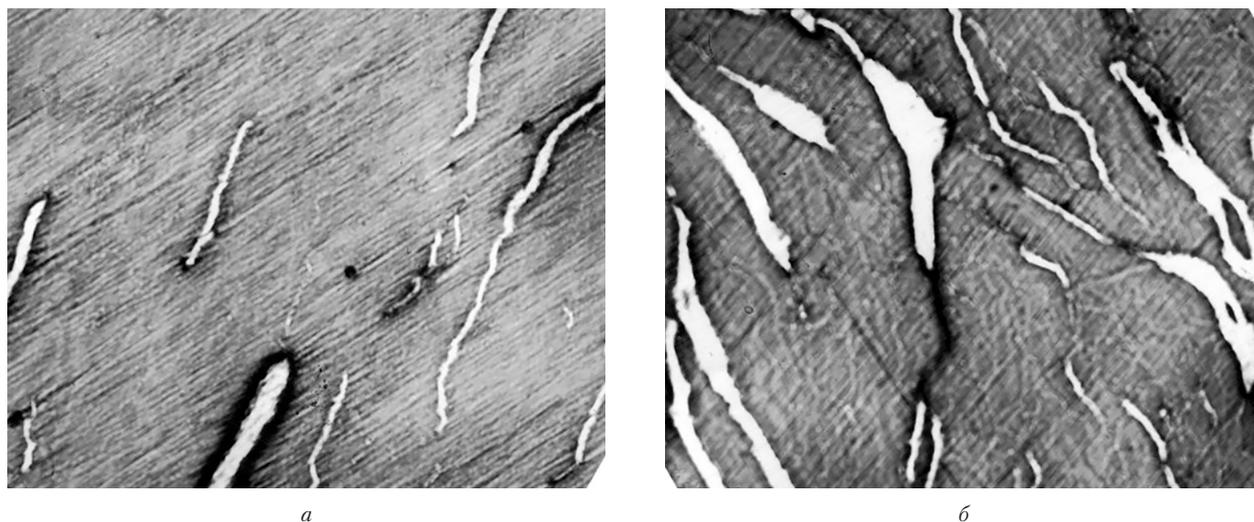


Рис. 2. Микроструктура ( $\times 100$ ) графитопластов на основе фенилона содержащих: 10 (а) и 20 (б) мас.% графита

нем в 2–4,6 раза по сравнению с фенилоном (рис. 1, кр. 6–8, 10–12, 14–16, табл. 2).

Данные результаты могут быть объяснены лишь «синергетическим эффектом», обусловленным взаимодействием полимерной матрицы со смесью наполнителей на границе раздела компонентов, что приводит к кардинальному изменению пограничного слоя. Смесь наполнителей создает химические связи с полимером, образующиеся в пограничном слое. При этом в композите наблюдается не только более плотное расположение отдельных

структурных сегментов, но и увеличение энергии межмолекулярного взаимодействия, что приводит к еще большим пространственным затруднениям и, как следствие, повышению  $T_c$  на 10–53 К.

### Выводы

В результате проведенных исследований установлено, что графит не приводит к значительным изменениям КТЛР фенилона, а так же снижает температуру стеклования композитов. Выявлено, что

Таблица 2

Влияние наполнителей на температуру стеклования и коэффициент термического линейного расширения фенилона С-2

Температурный интервал, К	$\alpha \cdot 10^{-6}, K^{-1}$					$T_c$
	298+323	323+313	373+432	423+473	473+523	
1	26,42	35,57	37,64	43,57	48,70	543
2	28,35	48,46	38,54	29,47	33,58	531
3	32,31	44,42	32,51	34,43	5,60	523
4	32,28	40,39	38,46	25,42	11,60	473
5	32,32	23,47	27,53	24,45	28,56	540
6	28,31	23,45	23,52	22,44	23,56	543
7	18,30	16,44	16,51	16,51	15,55	550,5
8	18,28	12,45	5,55	5,47	10,56	550
9	20,36	20,49	22,56	24,47	24,59	540,5
10	18,31	17,45	14,53	12,45	16,56	548
11	18,29	6,48	20,49	13,44	16,54	558
12	12,32	13,46	12,53	16,43	17,54	558
13	16,30	9,47	10,53	12,44	21,52	536
14	14,31	5,49	13,52	9,45	15,54	568
15	12,34	11,48	11,55	12,46	18,56	573
16	8,33	6,48	3,56	7,46	12,55	593

УВ снижает КТЛР полимерной матрицы в 1,2–3,8 раза. Установлено, что введение гибридной смеси в фенилон сопровождается «синергетическим эффектом» улучшая КТЛР композитов в 2–4,6 раза и увеличивая  $T_c$  на 10–53 К.

Таким образом, гибридные композиты, за счет минимальной усадки и высоких рабочих температур, возможно использовать для работы в узлах трения машин и механизмов, работающих под воздействием высоких температур.

### Литература

- [1] Koniuszewska Anna G. Application of Polymer Based Composite Materials in Transportation / Anna G. Koniuszewska, Jacek W. Kaczmar Progress [Text] // *Plastics and Recycling Technology*. – 2016. – Vol. 32, № 1. – P. 1 – 24.
- [2] *Advances in Polymer Composites: Macro- and Microcomposites- State of the Art, New Challenges, and Opportunities* / Josmin P. Jose, Sant Kumar Malhotra, Sabu Thomas [et al.] [Text] // *Polymer Composites*. – 2012. – P. 1 – 16.
- [3] Фарус О.А. Анализ структуры поверхности волоконистых композиционных материалов типа ЛМ / AgO и оценка возможности их использования в качестве антибактериальных материалов [Текст] // О.А. Фарус Интернет-журнал «Науковедение». – 2015. – Т. 7, №5 – <http://naukovedenie.ru/>
- [4] Резников Б.С. Расчет эффективных коэффициентов теплового расширения микронеоднородных композитов / Б.С. Резников, А.В. Гобыш [Текст] // Доклады академии наук высшей школы Российской Федерации. – 2013. – №2 (21). – С. 139 – 149.
- [5] Яновский Ю.Г. Тепловое расширение полимерных композитов, наполненных углеродными нанотрубками / Ю.Г. Яновский, Г.В. Козлов, А.И. Буря [Текст] // *Физическая мезомеханика*. – 2007. – Т.6, № 10 – С. 63 – 67.
- [6] Машков Ю.К. Физическое материаловедение: конспект лекций [Текст] / Ю.К. Машков, О.В. Малий. – Омск: Изд-во ОмГТУ, 2012. – 196 с.
- [7] Баурова Н.И. Применение полимерных композиционных материалов при производстве и ремонте машин [Текст] / Н.И. Баурова, В.А. Зорин. – Москва: МАДИ, 2016. – 264 с.
- [8] Гарбара М.И. Справочник по пластическим массам [Текст] / Гарбара М.И., Катаева В.М., Акутина М.С. – Москва: Химия, 1969. – 517 с.
- [9] Серебристый графит – ГЛ-1, ГЛ-2, ГЛ-3 [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://www.graphit-servis.ru/catalog/natural/gl/>

*Burya A. I., Tomina A.-M. V., Yeriomina Ye. A.*

Dneprovskii State Technical University. Ukraine, Kamenskoe

### INFLUENCE OF A HYBRID FILLER ON THE COEFFICIENT OF THERMAL LINEAR EXPANSION OF PHENYLENE C-2

*The article considers the influence of the hybrid filler on the coefficient of thermal linear expansion of the aromatic polyamide phenylene of the brand C-2. As a result of the conducted studies, it was established that the introduction of a mixture of carbon fiber and graphite into a polymer matrix leads to a decrease in the thermal deformation of the latter by 2.1–4.6 times. Taking into account the foregoing, the developed materials can be recommended for work in the friction knots of machines and mechanisms working under the influence of high temperatures.* [dx.doi.org/10.29010/086.9]

*Keywords:* coefficient of thermal linear expansion; polyamide; carbon fiber; graphite.

### References

- [1] Koniuszewska Anna G. Application of Polymer Based Composite Materials in Transportation/ Anna G. Koniuszewska, Jacek W. Kaczmar Progress [Text] // *Plastics and Recycling Technology*. – 2016. – Vol. 32, № 1. – P. 1 – 24.
- [2] *Advances in Polymer Composites: Macro- and Micro composites- State of the Art, New Challenges, and Opportunities* / Josmin P. Jose, Sant Kumar Malhotra, Sabu Thomas [et al.] [Text] // *Polymer Composites*. – 2012. – P. 1 – 16.
- [3] Farus O.A. Analiz struktury poverhnosti voloknistykh kompozitsionnykh materialov tipa LM / Ag 0 i ocenka vozmozhnosti tiihispol'zovanija v kachestve antibakterial'nykh materialov [Текст] // О.А.ФарусИнтернет-журнал «Науковедение». – 2015. – Т. 7, №5 – <http://naukovedenie.ru/>

- [4] Reznikov B.S. Raschetj effektivnyh koeficientov teplovogo rasshirenija mikrone odnorodnyh kompozitov / B.S. Reznikov, A.V. Gobysh [Tekst] // Doklady akademii nauk vysshej shkoly rossijskoj federacii. — 2013. — №2 (21). — S. 139 — 149.
- [5] Janovskij Ju. G. Teplovoe rasshirenie polimernyh kompozitov, napolnennyh uglerodnymi nanotrubkami / Ju. G. Janovskij, G.V. Kozlov, A.I. Burja [Tekst] // Fizicheskaja mezomehanika. — 2007. — T.6, № 10 — S. 63 — 67.
- [6] Mashkov Ju.K. Fizicheskoe materialovedenie: konspekt lekcij [Tekst] / Ju.K. Mashkov, O.V. Malij. — Omsk: Izd-vo OmGTU, 2012. — 196 s.
- [7] Baurova N.I. Primenenie polimernyh kompozicionnyh materialov pri proizvodstve i remonte mashin [Tekst] / N.I. Baurova, V.A. Zorin. — Moskva: MADI, 2016. — 264 s.
- [8] Garbara M.I. Spravochnik p oplasticheskim massam [Tekst] / Garbara M.I., Kataeva V.M., Akutina M.S. — Moskva: Himija, 1969. — 517 s.
- [9] Serebristyj grafit — GL-1, GL-2, GL-3 [Jelektronnyj resurs] — Rezhim dostupa: <http://www.graphitservis.ru/catalog/natural/gl/>