

УДК 678.6:677.5: 620.179

**О.П. Чигвінцева, І.В. Рула, А.В. Токар, С.В. Кравченко, Г.О. Петрушина**  
*Дніпровський державний аграрно-економічний університет*  
**ВИВЧЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ ВУГЛЕПЛАСТИКА НА ОСНОВІ ФЕНІЛОНА С-2**

*Досліджена структура, термічні, фізико-механічні та трибологічні властивості ароматичного поліаміду фенілон С-2 та вуглепластика на його основі, що містить 15 мас. % вуглецевого волокна углен. Встановлено, що армування фенілона вуглецевим волокном суттєво підвищує його основні експлуатаційні характеристики. Розроблений вуглепластик може бути рекомендований до експлуатації як матеріал конструкційного призначення вузлів тертя машин і механізмів.*

*Ключові слова:* ароматичний поліамід, фенілон С-2, вуглецеве волокно, властивості

**О.П. Чигвинцева, И.В. Рула, А.В. Токар, С.В. Кравченко, Г.А. Петрушина**  
*Днепропетровский государственный аграрно-экономический университет*  
**ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ УГЛЕПЛАСТИКА НА ОСНОВЕ ФЕНИЛОНА С-2**

*Исследована структура, термические, физико-механические и трибологические свойства ароматического полиамида фенилон С-2 и углепластика на его основе, содержащего 15 мас. % углеродного волокна углен. Установлено, что армирование фенилона углеродным волокном существенно повышает его основные эксплуатационные характеристики. Разработанный углепластик может быть рекомендован к эксплуатации как материал конструкционного назначения узлов трения машин и механизмов.*

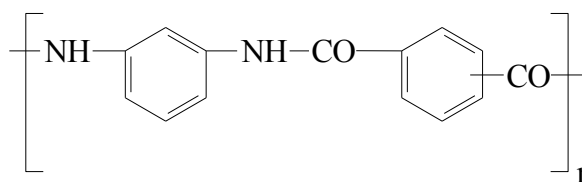
*Ключевые слова:* ароматический полиамид, фенилон С-2, углеродное волокно, свойства

**O.P. Chigvintseva, I.V. Rula, A.V. Tokar, S.V. Kravchenko, G.A. Petrushina**  
*Dnipro State University of Agriculture and Economics*  
**STUDY OF THE PROPERTIES OF CARBON PLASTIC BASED ON PHENYLONE C-2**

*The structure, thermal, physico-mechanical and tribological properties of the aromatic polyamide phenylone C-2 and carbon plastic based on it, containing 15 wt. % of the carbon fiber ughen, was investigated. It has been established that reinforcement of phenylon with carbon fiber significantly increases its main operational characteristics. It was found that the heat resistance increased by 9-13 degrees, the tensile strength and the modulus of elasticity at compression increased by 110 MPa and 1515 MPa, respectively. Also the wear resistance increased and the criterion of the material's working capacity increased from 1,0 to 1,6 MPa · m/s, and the friction coefficient decreased by 62-65%. The developed carbon fiber reinforced plastic is recommended for use as a material for the structural purpose of friction units for machines and mechanisms.*

*Key words:* aromatic polyamide, phenylon C-2, carbon fiber, properties

**Постановка проблеми.** До перспективних конструкційних матеріалів спеціального призначення відноситься ароматичний поліамід фенілон марки С-2, який являє собою лінійний гетероцепний сополімер, що містить у головному ланцюгу макромолекули амідні групи, обрамлені з обох сторін фенільними фрагментами (арамід) [1]:



Основні технологічні характеристики полімеру приведені у таблиці 1.

Таблиця 1.

**Властивості фенілона С-2**

Зовнішній вигляд	Насипна густина, г/см <sup>3</sup>	Вологість, %	Питома в'язкість 0,5%-го розчину у ДМФА	Температура склування, К
Дрібнодисперсний білий порошок	0,33	0,40	1,2	553

Завдяки високим значенням тепло- і термостійкості, міцності, стійкості до ударних навантажень та покращеним трибологічним властивостям, цей полімер широко застосовується у різноманітних галузях промисловості. Однак, при експлуатації в умовах тертя без змащування фенілон С-2 має достатньо високі значення коефіцієнта тертя, що суттєво обмежує його використання. Наповнення поліамідних в'язучих дрібнодисперсними наповнювачами, що традиційно використовуються для покращення триботехнічних характеристик цих полімерів

(дисульфід молібдену, графіт, фторопласт-4 тощо), призводить до погіршення фізико-механічних властивостей композитів.

Одним із перспективних методів покращення властивостей фенілона є армування його вуглецевим волокном (ВВ). Вуглецеве волокно не лише високоміцне і стійке до дії негативних зовнішніх факторів, але також має високу термічну стійкість, стійкість до руйнування, гарну здатність до розтягування та багато інших покращених показників.

Для армування фенілона С-2 було використане гідратцелюлозне ВВ марки Углен-9 (15 мас. %) діаметром 7÷9 мкм і довжиною 3 мм. Основні властивості вуглецевого волокна наведені у таблиці 2.

Таблиця 2.

Властивості волокна Углен-9 [2]

Крихкість, ум. од.	Вологість волокна, %	Міцність джуга, кгс/мм <sup>2</sup>	Модуль пружності, ГПа	МІЦНІСТЬ ЕЛЕМЕНТАРНОГО ВОЛОКНА при розриві, МПа
20-40	3	не менше 6	15-18	350-500

**Викладення основного матеріалу.** На початковому етапі досліджень нами було здійснено детальний структурний аналіз обраного полімерного матеріалу із використанням методів квантової хімії, що включав теоретичне обґрунтування ефектів внутрішньо- і міжмолекулярного водневого зв'язування із оцінкою його впливу на міцнісні характеристики полімеру. Одержані результати показали, що між окремими мономерними ланками макромолекул фенілона С-2 має місце як утворення типових водневих зв'язків  $>C=O \cdots H-N<$ , так й цілого ряду електростатичних взаємодій, переважно за участю атомів Гідрогену у *орто*-положеннях бензенових кілець, зі значним сумарним внеском у загальну енергію стабілізації. При цьому основним напрямом взаємодій слід визнати перекривання типу  $n_{1,2}(O) \rightarrow \sigma^*(NH)$  з енергіями 15,4 та 9,5 кДж/моль, що відповідають перенесенню електронів із власних неподілених електронних пар атомів Оксигену карбонільних груп на розпушуючі орбіталі NH-зв'язків. Запропоновані теоретичні моделі адекватно відображають енергетичні параметри досліджуваної системи.

Як показали результати рентгеноструктурного аналізу, дифрактограми ароматичного поліаміду фенілон С-2 і вуглепластика на його основі, армованого 15 мас.% вуглецевого волокна углен, мають різний характер (рис. 1). Звертає на себе увагу той факт, що аморфне гало, яке проявляється на кривих в області кутів Вульфа-Брега  $2\theta = 20-30$  рад для вуглепластика суттєво зростає.

Розрахунок за формулою Селякова-Шеррера [3] показав, що розміри кристалітів полімерної матриці зменшуються для вуглепластика, що також підтверджує той факт, що вказаний композит має більш аморфну структуру у порівнянні з полімерною матрицею (табл. 3).

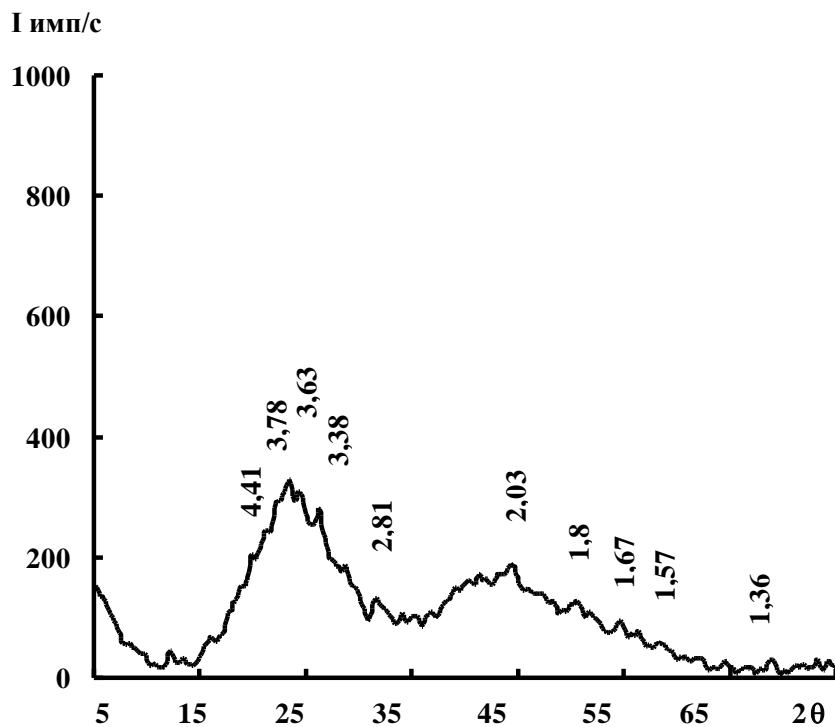
Таблиця 3.

Значення напівширини піків  $\beta$  і середнього розміру кристалітів  $L$  фенілона С-2 і вуглепластика на його основі

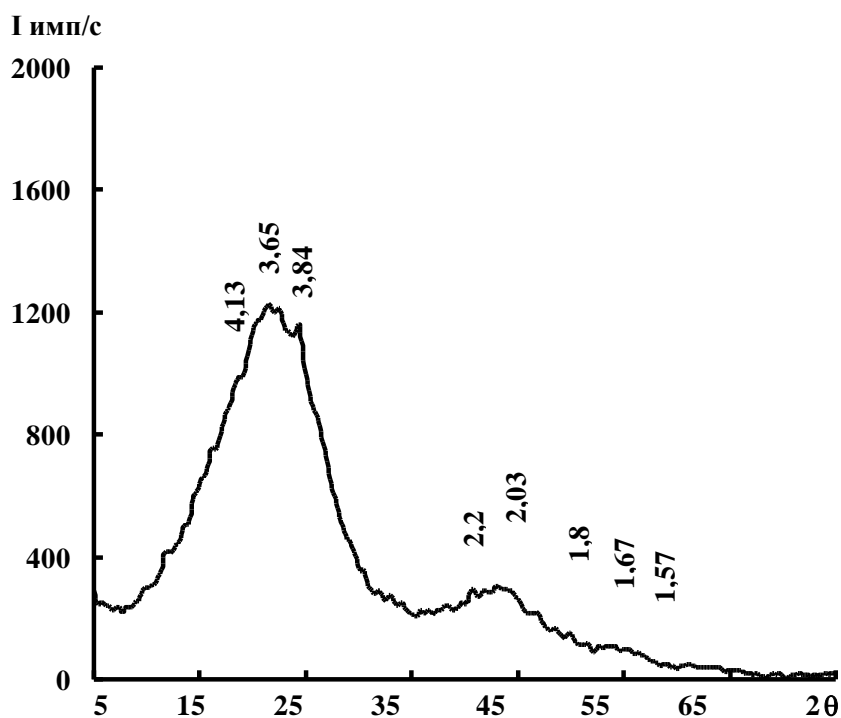
Матеріал	Напівширини піків $\beta$	Середній розмір кристалітів $L$ , Å
Фенілон С-2	4,6	39
Вуглепластик	6,51	27

Дана обставина вказує на те, що у досліджуваному матеріалі має місце ефект зміцнення, який, визначається змочуванням і наступною адгезією в'язучого до волокнистого наповнювача. При цьому формується міжфазний шар з підвищеною впорядкованістю і обмеженим конформаційним набором макромолекул. Це, у свою чергу, призводить до прискорення зародкоутворення і росту кристалічної фази, а отже, до зниження розмірів кристалітів.

Хімічні процеси, що здійснюються при високих температурах, супроводжуються термічною деструкцією чи структурованням полімеру, а в присутності кисню окисними перетвореннями, які суттєво прискорюють руйнування полімеру. Це, в свою чергу, негативно впливає на фізичні властивості полімерних виробів та їх механічну міцність [4].



a

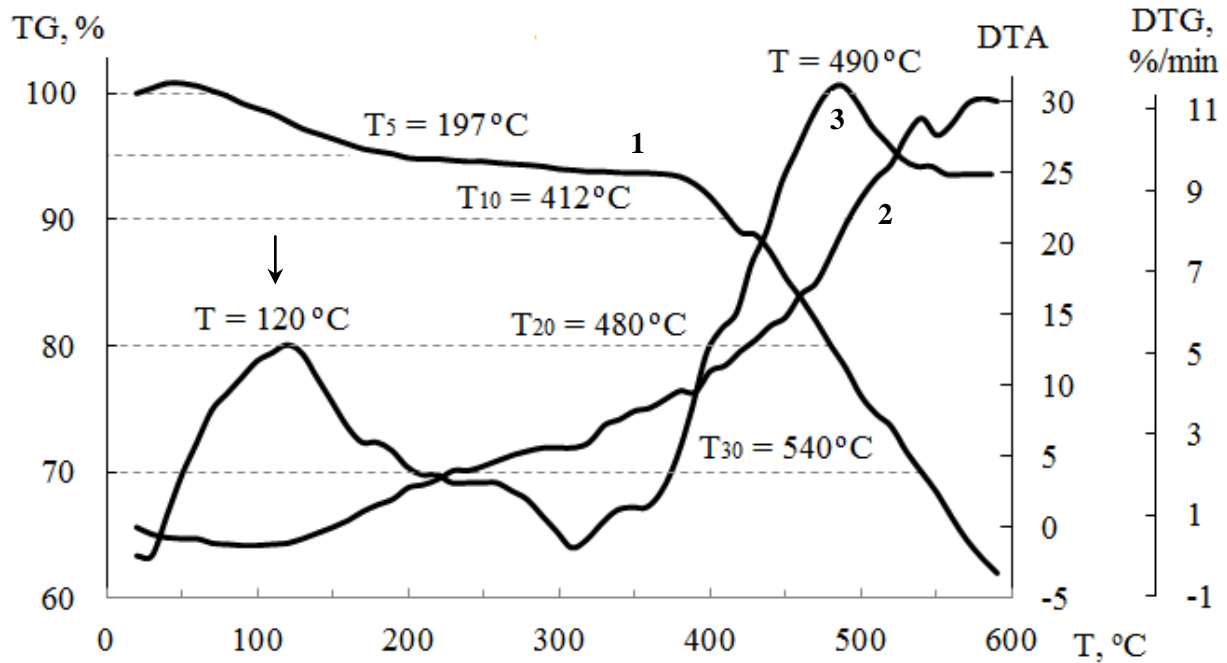


б

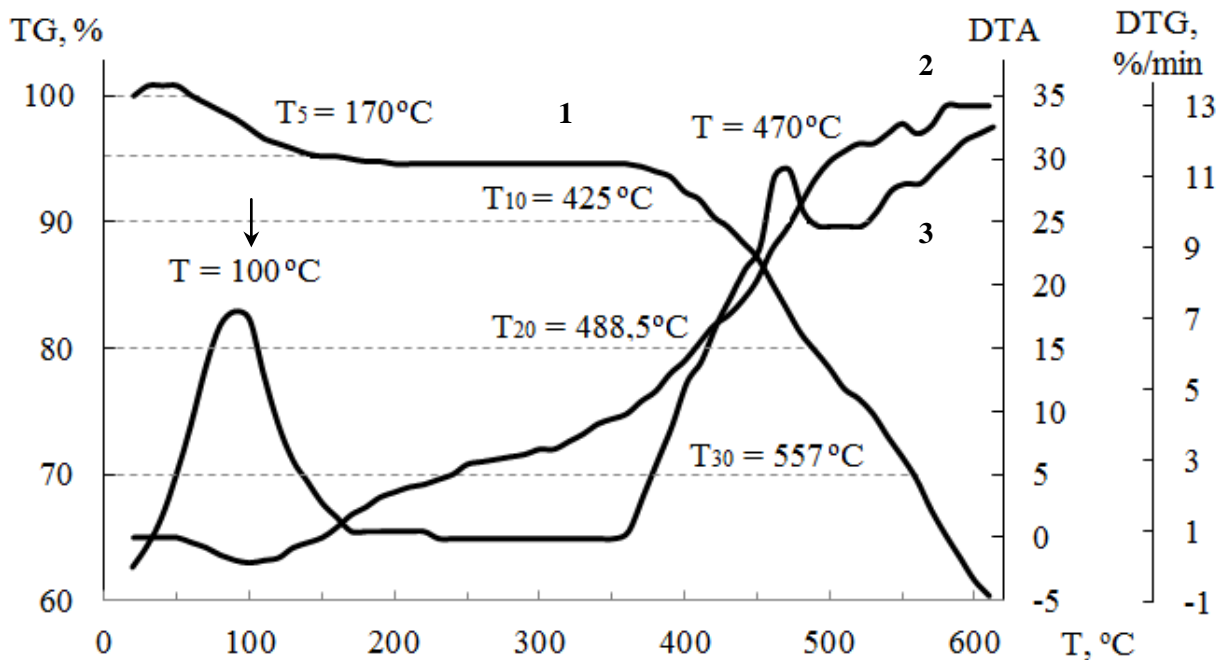
Рис. 1. Дифракційні криві фенілона С-2 (а) і вуглепластика на його основі, армованого 15 мас.% волокна углен (б)

Одним із методів дослідження поведінки матеріалів при нагріванні, що характеризує термостійкість, є термогравіметричний аналіз (ТГА). Термостійкість визначається тією температурною межею, при якій розпочинається термічна або термоокиснювальна деструкція матеріала, що супроводжується виділенням летких продуктів. Внаслідок цього має місце втрата у

масі досліджуваного зразка, що і лежить в основі термогравіметричного аналізу. Температура, при якій спостерігається зменшення маси матеріала, характеризує його термостійкість. Результати термогравіметричного аналізу (рис. 2) свідчать про те, що термостійкість вуглепластика на 9-13 градусів вища за термостійкість вихідного полімеру. Зокрема, 10 і 20% втрата маси вуглепластика здійснюється відповідно при температурах 425 і 489°C, в той час як для фенілона С-2 цей процес здійснюється відповідно при 412 і 480°C.



a



б

Рис. 2. Криві термогравіметричного (1), диференційного термічного (2) та диференційного термогравіметричного (3) аналізів фенілона С-2 (а) і вуглепластика на його основі (б)

Згідно з [5], аналіз летких продуктів, що виділяються із фенілона С-2 в умовах термічної обробки, показав, що їх головною складовою є вода, яка сорбується зразками чи залишається в

них після переробки, оскільки вона є одним із продуктів деструкції полімеру. Іншими газоподібними продуктами (їх вміст не перевершує 5% від загальної кількості летких) є карбон (II) та карбон (IV) оксиди.

На кривих диференційного термогравіметричного аналізу (крива 3) в інтервалі температур, коли відбувається максимальна втрата маси зразка полімеру і вуглепластика (до 150°C) спостерігається екзотермічний пік (відмічено стрілкою). Згідно з даними термічних досліджень встановлено, що для вуглепластика висота екзотермічного піку суттєво зростає і температура, при якій він проявляється складає 100°C, в той час, як для фенілона С-2 вона становить 120°C. Це свідчить про те,

що інтенсивність протікання окисних процесів в структурі вуглепластика вища порівняно із вихідним полімером і ці процеси розвиваються для зразків вуглепластика раніше, ніж для ароматичного поліаміду.

Армування поліамідної матриці призводить також до підвищення міцнісних характеристик. Зокрема, межа міцності та межа текучості при стисненні для вуглепластика зростають відповідно на 110 МПа та 51 МПа, а модуль пружності збільшується на 1515 МПа (табл. 4).

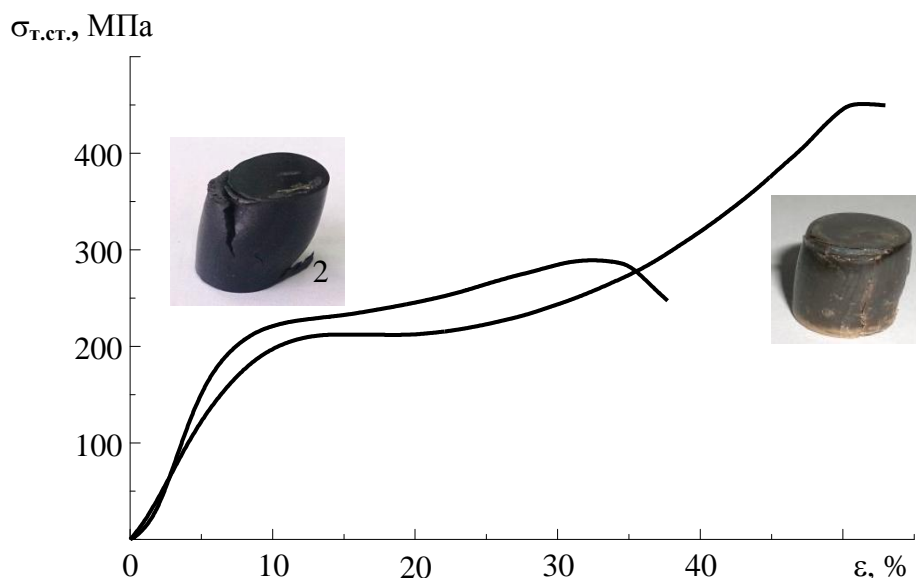
Дослідження характеру руйнування матеріалів при стисненні свідчить про те, що зразки фенілона С-2 руйнуються пластично: вони мають бочкоподібну форму і не руйнуються до моменту деформування. Вуглепластик руйнується крихко: на його зразках з'являються похилі тріщини, спрямовані паралельно площадкам, в яких діють найбільші дотичні напруги.

Таблиця 4.

**Міцнісні характеристики фенілона С-2 та вуглепластика на його основі**

Матеріал	Межа міцності при стисненні, МПа	Межа текучості при стисненні, МПа	Модуль пружності при стисненні, МПа
Фенілон С-2	291,1	207,6	3144,6
Вуглепластик	401,1	258,6	4659,4

Характер кривих напруга – деформація полімерного в'язучого і вуглепластика відрізняється. Зокрема, дослідження механічних властивостей розробленого композиційного матеріала показало наступне. Криві напруга – деформація фенілона С-2 і композита на його основі (рис. 3) є



**Рис. 3. Криві залежності межі текучості при стисненні від відносного подовження фенілона С-2 (крива 1) та вуглепластика на його основі (крива 2)**

характерними для полімерних матеріалів і відносяться до кривих V-типу [6]. На них є прямолінійна ділянка до напруги, що відповідає межі пропорційності, ділянка, де спостерігається деяке відхилення від закону Гука, пов'язане із проявом сегментальної рухливості макромолекул, межа текучості, після якої розвивається пластична деформація та стадія деформаційного зміцнення і руйнування

Згідно [6], якщо форма кривої відноситься до кривих V типу, то це свідчить про конкретний розвиток двох процесів. Спочатку пластичне течіння відбувається з руйнуванням вихідної структури полімерного матеріала: результатом цього процесу є спадання напруги. Якщо після цього руйнування не відбувається, то нагромадження деформації супроводжується руйнуванням попередньої структури полімерної структури в'язучого й перебудовою її в нову, яка характеризується більшою міцністю (рис. 3). У міру того як все більша кількість ланок полімеру набуває нової структури, збільшується опір матеріалу деформації, настає стадія деформаційного зміцнення, крива напруги знову починає підніматися. Чим більш круто піднімається крива, тим більш інтенсивно йде переорієнтація полімерних макромолекул. Що стосується характеру руйнування зразків, то він різний. Так для чистого фенілона С-2 руйнування йде за рахунок втрати стійкості, а для вуглепластика – з утворенням тріщини з наступним відколом фрагментів (рис. 3).

Результати досліджень свідчать про те, що вуглепластик має більш високий комплекс трибологічних властивостей порівняно із вихідним полімером (рис. 4). Зокрема, встановлено, що у всьому дослідженому діапазоні навантажень композит мав більш низький коефіцієнт тертя порівняно зі в'язучим. Звертає на себе увагу той факт, що максимальне зменшення коефіцієнта тертя (на 62-65 %) спостерігалось за мінімальної швидкості ковзання ( $v = 1,0$  м/с), а при  $v = 1,5$  м/с коефіцієнт тертя вуглепластика був на 34-46% нижчий, ніж у фенілона С-2. Однак, за умов експлуатації  $v = 1,5$  м/с і  $P = 0,8$  МПа вихідний полімер втратив свою працездатність і визначити коефіцієнт тертя не вдалось. Аналогічне явище спостерігалось для зразків фенілона С-2 при дослідженнях в умовах максимальної швидкості у всьому діапазоні навантажень, в той час як зразок вуглепластика стабільно працював у вказаних режимах експлуатації і мав коефіцієнт тертя 0,23-0,08, який зменшувався при підвищенні швидкості ковзання досягаючи мінімального значення при  $P = 0,8$  МПа [7].

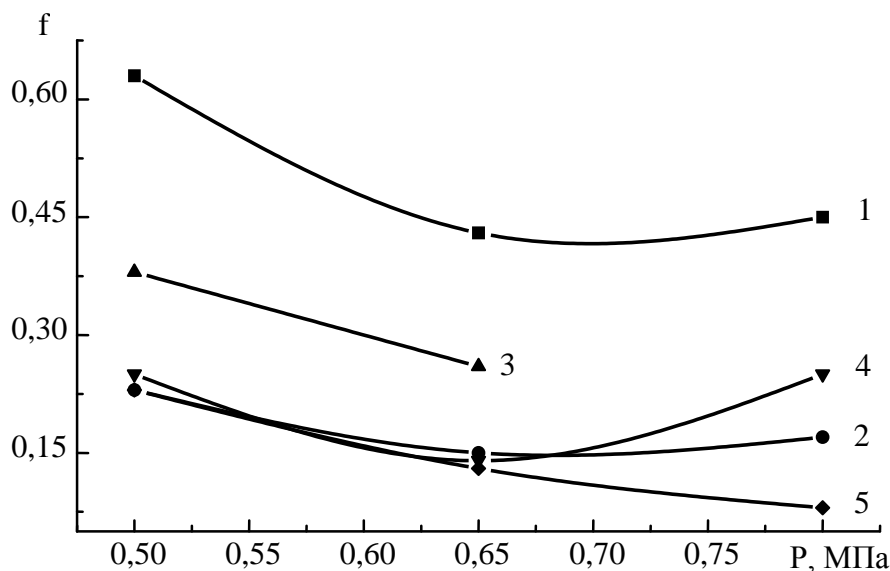


Рис. 4. Вплив питомого навантаження на коефіцієнт тертя фенілона С-2 (1,3) і вуглепластика на його основі (2,4,5) в умовах швидкості ковзання 1 (1,2), 1,5 (3, 4) та 2 (5) м/с

Інтенсивність лінійного зношування вуглепластика була мінімальною і змінювалась від 0,038 до 0,031, в той час як для зразків в'язучого цей показник зростав від 2 до  $10 \cdot 10^{-7}$  при  $v = 1,0$  м/с, а при  $v = 1,5-2,0$  м/с матеріал катастрофічно зношувався.

В результаті проведених триботехнічних досліджень встановлено, що вироби із вуглепластика мають критерій працездатності  $PV$  (добуток швидкості ковзання на питоме навантаження до  $1,6 \text{ МПа} \cdot \text{м/с}$ , у той час як для вихідного полімеру він не перевищував  $1,0 \text{ МПа} \cdot \text{м/с}$

**Висновки.** В цілому, результати досліджень показали, що армування поліамідного в'язкого вуглецевим волокном углен у кількості 15 мас. %, дозволяє покращити його термічні і фізико-механічні властивості, суттєво підвищити триботехнічні характеристики, а також розширити галузі його застосування.

Розроблений вуглепластик має покращені фізико-механічні та трибологічні властивості (низький коефіцієнт тертя та високу зносостійкість), що дозволяє його рекомендувати як матеріал конструкційного призначення для вузлів тертя машин і механізмів.

#### Список використаних джерел:

- [1] Соколов Л.Б. Термостойкие и высокопрочные полимерные материалы. – М.: Знание, 1984. – 64 с.
- [2] Технічні умови ТУ 6-06-548-76 . Волокно “Углен-9”.
- [3] Мартынов М.А., Вылегжанина К.А. Рентгенография полимеров.– Ленинград: ”Химия”. – 1972. – 96 с.
- [4] Коршак В.В. Термостойкие полимеры, М.: Наука, 1969, 381 с.
- [5] Термостойкие ароматические полиамиды / Л.Б. Соколов, В.Д. Герасимов, В.М. Савинов, В.К. Беляков. М.: Химия, 1975, 256 с.
- [6] Херцберг Р.В. Деформация и механика разрушения конструкционных материалов. Пер. с англ. / Под ред Бернштейна М.Л., Ефименко С.П. – М.: Металлургия. – 1989. – 576 с.
- [7] Чигвінцева О.П., Рула І.В. Вуглепластик на основі ароматичного поліаміду // Збірник тез доповідей II Всеукраїнської наукової конференції «Теоретичні та експериментальні аспекти сучасної хімії та матеріалів» ТАСХ-2018, С. 14-15.

#### Рецензенти:

**О.Д. Деркач**, Зав. кафедри “Експлуатація машино-тракторного парку” Дніпровського державного аграрно-економічного університету, к.т.н., доцент

**К.Є. Варлан**, Завідувач кафедри хімії та хімічної технології високомолекулярних сполук ДНУ ім. О. Гончара, к.х.н., доцент

Стаття надійшла до редакції 18.10.2018