

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОДОПОГЛОЩЕНИЯ ПОЛИАМИДНЫМИ КОМПОЗИТАМИ, НАПОЛНЕННЫМИ ГРАФИТОВЫМИ МАТЕРИАЛАМИ ИЗ ЛИГНИНА

© М. Ю. Сербиновский¹, О. В. Попова^{1,*}, О. Э. Шкуракова², Т. А. Финоченко³

¹ Донской государственной технической университет,
344003, г. Ростов-на-Дону, пл. Гагарина, д. 1

² Южно-Российский государственный политехнический университет
(Новочеркасский политехнический институт) им. М. И. Платова,
346428, г. Новочеркасск, ул. Просвещения, д. 132

³ Ростовский государственный университет путей сообщения,
344038, г. Ростов-на-Дону, пл. Ростовского Стрелкового Полка Народного Ополчения, д. 2

* E-mail: olvp2808@rambler.ru

Поступила в Редакцию 24 сентября 2021 г.

После доработки 27 октября 2021 г.

Принята к публикации 17 ноября 2021 г.

Полиамиды широко применяются в качестве матричных полимеров композиционных и конструкционных материалов во многих промышленных технологиях. Одной из особенностей полиамидных полимеров является их заметная способность поглощать воду из окружающей среды в жидком или газообразном состоянии. В публикации представлены результаты исследования кинетики водопоглощения композитов с полиамидной матрицей, наполненных продуктами термического модифицирования гидролизного лигнина, в интервале температур 273–313 К. В качестве наполнителей композитов исследовали графит из гидролизного лигнина, бисульфата графита и терморасширенный графит. Пластификатором являлось вазелиновое масло. Максимальное водопоглощение после 650 ч выдержки установлено для композита, наполненного графитом из лигнина с 9% масла, — 1.1 и 2.2 мас% воды при температурах 293 и 313 К соответственно. Минимальные значения констант водопоглощения установлены для композита, наполненного терморасширенным графитом из лигнина с 20% масла. Применение в качестве наполнителя терморасширенного графита позволяет значительно увеличить содержание масла в шихте, так как его маслосодержание существенно больше по сравнению с другими графитовыми материалами. Рассчитаны константы скорости водопоглощения и получены уравнения, описывающие этот процесс для исследуемых композитов. Доказано, что способность полиамидов поглощать воду значительно снижается при увеличении содержания в них масляного пластификатора, т. е. масло блокирует полярные группы CONH макромолекул полиамида, что снижает вероятность образования водородных связей в структуре полиамидных композитов.

Ключевые слова: композиционный материал; полиамид; графит из лигнина; терморасширенный графит; масляный пластификатор; кинетика водопоглощения

DOI: 10.31857/S0044461821100054

Полиамиды представляют собой термопластичные полимеры, обладающие отличными технологиче-

скими и эксплуатационными свойствами [1], широко применяются в качестве композиционных и кон-

струкционных материалов во многих промышленных технологиях. Смешение полиамида с углеродными материалами позволяет создавать полимерные композиты с уникальными функциональными свойствами [2–4]. При добавлении в полиамидную матрицу коллоидного или мелкодисперсных графитов и масел различных марок получены антифрикционные самосмазывающиеся материалы, названные «маслянистами» [5]. В таких композитах графиты выполняют роль наполнителей, удерживающих масла, и твердых смазок. Мелкодисперсные графиты, полученные в результате термического и электрохимического модифицирования гидролизного лигнина без применения операции диспергирования, представляют значительный интерес в качестве функциональных компонентов для получения новых композиционных материалов [6].

Одной из особенностей полиамидных полимеров является их заметная способность поглощать воду из окружающей среды в жидком или газообразном состоянии, поскольку молекулы воды могут образовывать водородные связи с электроотрицательным атомом азота амидных групп [7]. Изучение процесса поглощения воды полиамидами различных марок и композитами с полиамидной матрицей проводится достаточно давно и не теряет актуальности [8–10].

Композиты с графитовыми наполнителями относятся к антифрикционным самосмазывающимся материалам [6] и предназначены для применения в водной среде, в связи с чем показатели их водопоглощения чрезвычайно важны.

Цель работы — исследование кинетики водопоглощения композитов с полиамидной матрицей, наполненных продуктами модифицирования гидролизного лигнина (графитом, бисульфатом графита, терморасширенным графитом из лигнина) и пластифицированных вазелиновым маслом.

Экспериментальная часть

Матричным материалом для разрабатываемых композитов являлись полиамиды 6 и 610 (ООО «Караон»). В качестве наполнителей исследовали графит из гидролизного лигнина (далее графит), бисульфат графита (соединение внедрения графита из гидролизного лигнина) и терморасширенный графит из гидролизного лигнина (далее терморасширенный графит). Графит получали в два этапа. Путем термоллиза гидролизного лигнина листовых пород древесины (ООО «Кировский биохимический завод») в графитовом контейнере при температуре 600°C без доступа воздуха получали углеродный материал

[11]. Затем углеродный материал графитировали при температуре 2800°C в течение 1 ч. Полученный графит диспергировали в 10 моль·л⁻¹ растворе H₂SO₄ (х.ч., АО «ЛенРеактив») и в процессе электрохимического синтеза в потенциостатическом режиме при потенциале ~1.5 В получали бисульфат графита [12]. В качестве электродов применяли нержавеющую сталь 12X18H10T (АО «Металлургический завод «Электросталь»). Соотношение графит:H₂SO₄ составляло 1:2. Далее бисульфат графита нагревали в течение 5–10 с при температуре 750–900°C и получали терморасширенный графит. Порошки графитовых материалов пропитывали медицинским вазелиновым маслом (АО «Медхим»).

Маслоемкость графитовых наполнителей при разных температурах определяли путем добавления масла в навеску порошкового материала при постоянном перемешивании до образования однородной массы в виде плотного шарика, не выделяющего масло. Количество адсорбированного масла определяли весовым способом.*

Для получения композита гранулы полиамида 6 или 610 смешивали с сухим графитовым материалом (5–10 мас%) и вазелиновым маслом. Массовое содержание компонентов выбирали на основании данных, полученных в работе [13]. Смесь помещали в пресс-контейнер и прессовали стержни диаметром 8 мм. Отношение площадей сечений пресс-контейнера и стержней составляло 10. При 250–260°C полиамид расплавляли и смесь гомогенизировали. Стержни нарезали на гранулы длиной 5 мм, которые сушили при температуре 80–90°C в течение 30–40 мин. Из полученных гранул в электрообогреваемых пресс-формах при температуре 255–265°C прессовали образцы. Прессование проводили в два этапа: шихту в пресс-форме частично расплавляли и при давлении 0.5–0.6 МПа удаляли из контейнера воздух, после чего материал выдерживали до полного расплавления и прессовали при давлении 6.87 МПа. Образцы охлаждали в пресс-форме до 40°C, затем извлекали и охлаждали на воздухе. Форма образцов — кольцо толщиной 10 мм с внешним и внутренним диаметрами 28 и 20 мм соответственно.

Водопоглощение образцов исследовали по методике ГОСТ 4650–73 «Пластмассы. Методы определения водопоглощения». Образцы диаметром 50 мм и толщиной 3 мм сушили до постоянной массы над безводным CaCl₂ (ч., АО «ЛенРеактив»). Высушенные

* ГОСТ 21119.8–75 (ИСО 787-5-80). Общие методы испытаний пигментов и наполнителей. Определение маслоемкости.

образцы взвешивали на лабораторных аналитических весах CAUX-120 (CAS Corporation), переносили в емкости с водопроводной водой и выдерживали их при заданных температурах (278 ± 1 , 293 ± 1 , 313 ± 1 К). Через определенные промежутки времени образцы снова взвешивали, предварительно удалив с их поверхности влагу хлопчатобумажной салфеткой. Далее по известной формуле рассчитывали показатель водопоглощения.

Для исследования кинетики процесса поглощения воды композитами применили методику изучения кинетических закономерностей диффузионного процесса, описанную в публикации [14].

Обсуждение результатов

Молекулы воды, поглощенные полиамидом, увеличивают подвижность полимерной цепи, разрушая водородные связи между аморфными цепями [8, 15]. В то же время набухание, вызванное поглощением воды, приводит к появлению внутренних напряжений в структуре полимера, изменению размерных параметров полимерных изделий и ухудшению их физико-механических характеристик [16].

Максимальное водопоглощение после 650 ч выдержки наблюдается у композита полиамид 6 + графит + 9% вазелинового масла и составляет 1.1 и 2.2 мас% воды при температурах 293 и 313 К соответственно (рис. 1). Кинетика водопоглощения изученных композитов аналогична кинетике процессов, протекающих при водопоглощении композита типа «маслянит» [17].

В течение начального периода выдержки образцов композитов в воде (~40 ч) происходит их интенсивное насыщение, далее скорость поглощения воды снижается. Спустя 600 ч выдержки скорость водопоглощения уменьшается значительно. Во всех случаях водопоглощение растет с повышением температуры и существенно снижается при увеличении содержания масла в композите. Применение в качестве наполнителя терморасширенного графита из лигнина позволяет значительно увеличить содержание масла в шихте, так как маслосъемность терморасширенного графита существенно больше по сравнению с маслосъемностью других графитовых материалов [6, 13]. При применении терморасширенного графита из лигнина в качестве компонента шихты можно в широких пределах изменять содержание масляного пластификатора в материале, обеспечивая его высокую прочность и антифрикционные свойства.

Изучаемые композиты обладают более низким водопоглощением по сравнению с чистым полиами-

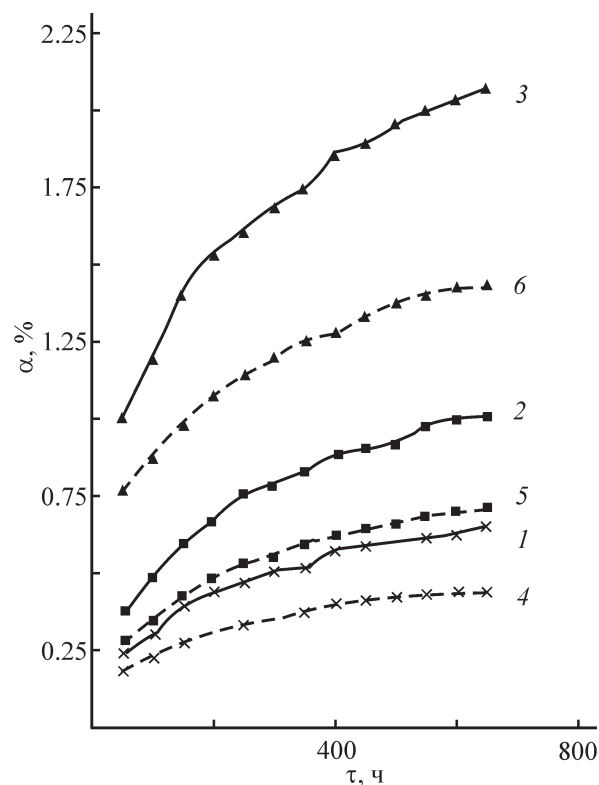


Рис. 1. Водопоглощение композитов в зависимости от времени выдержки при температурах 278 (1, 4), 293 (2, 5), 313 К (3, 6).

Композит: 1–3 — полиамид 6 + терморасширенный графит + 9% вазелинового масла, 4–6 — полиамид 6 + терморасширенный графит + 20% вазелинового масла.

дом 6. В соответствии с [18] водопоглощение образца полиамида 6 толщиной 4.1 мм через 1110 ч достигает 4.5 и 6% при температурах выдержки 293 и 313 К соответственно и продолжает расти до 10–11%.

Процесс поглощения воды полиамидами, согласно [7], имеет диффузионный характер. Линейные зависимости водопоглощения от времени выдержки образцов изучаемых композитов в воде (рис. 2) также свидетельствуют о лимитировании процесса водопоглощения диффузионной стадией.

Константы скорости водопоглощения всех исследованных композитов, наполненных графитовыми материалами из лигнина, имеют более низкие значения по сравнению с константами «маслянита» [17] (см. таблицу), что особенно проявляется при повышенных температурах. Минимальные значения констант скорости водопоглощения установлены для композита полиамид 6 + терморасширенный графит + 20% вазелинового масла.

Зависимости $\lg K$ от $1/T \cdot 10^{-3}$ (рис. 3) линейны, поэтому можно считать энергию активации постоянной при выбранных температурах. Угол наклона

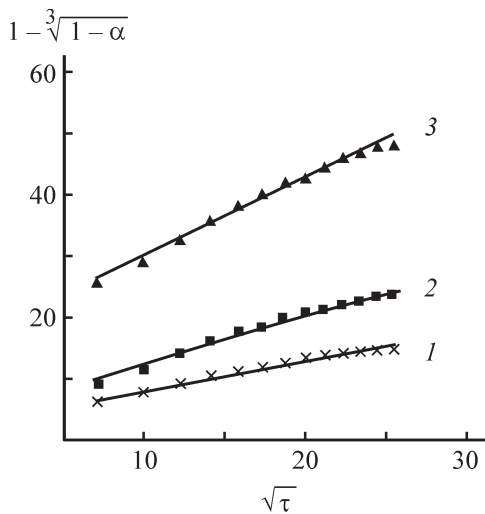


Рис. 2. Зависимость $1 - \sqrt[3]{1 - \alpha}$ от $\sqrt{\tau}$ [α — водопоглощение (мас. доля), τ — время выдержки в воде (ч)] при температурах 278 (1), 293 (2) и 313 К (3) для композита состава полиамид 6 + терморасширенный графит + 20% вазелинового масла.

полученных зависимостей практически одинаков, т. е. для всех исследованных композитов характерно идентичное влияние температуры на величину константы скорости водопоглощения. Этим объясняются близкие значения энергий активаций, рассчитанных для исследованных композитов (см. таблицу), несмотря на то что константы скорости водопоглощения у композита состава полиамид 6 + терморасширенный графит + 20% вазелинового масла более чем в 1.5 раза ниже, чем у других композитов (см. таблицу).

Величина энергии активации водопоглощения «маслянитом» составляет $6.9 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ [17] и со-

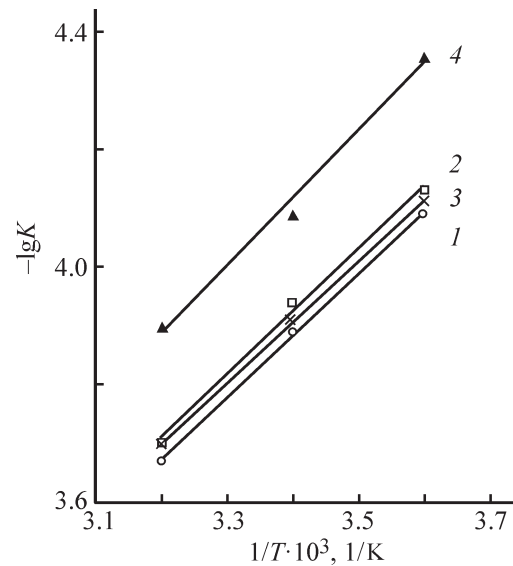


Рис. 3. Зависимость константы водопоглощения от температуры для композитов, наполненных графитом (1), бисульфатом графита (2), терморасширенным графитом (3, 4). Содержание вазелинового масла в композитах (%): 1–3 — 9, 4 — 20.

ответствует величине энергии водородной связи в полиамидах ($6.6\text{--}9 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$) [19]. Более низкие значения энергии активации водопоглощения композитами с графитовыми наполнителями, полученными из лигнина, могут быть связаны с адсорбционной активностью мелкодисперсных материалов. Однако, видимо, в большей степени механизм водопоглощения этими композитами определяется образованием водородных связей между группами CONH полиамида и полярными молекулами воды.

Параметры процесса водопоглощения композитами

Композиционный материал	$K \cdot 10^4$ при температуре, К			Энергия активации	
	278 ± 1	293 ± 1	313 ± 1	кДж·моль ⁻¹	ккал·моль ⁻¹
Полиамид 6 + графит + 9% вазелинового масла	$\lg K = -1043(1/T) - 0.34$			20.1	4.8
	0.81	1.28	2.13		
Полиамид 6 + бисульфат графита + 9% вазелинового масла	$\lg K = -1002(1/T) - 0.50$			19.4	4.6
	0.78	1.22	1.98		
Полиамид 6 + терморасширенный графит + 9% вазелинового масла	$\lg K = -1044(1/T) - 0.38$			20.2	4.8
	0.73	1.16	1.93		
Полиамид 6 + терморасширенный графит + 20% вазелинового масла	$\lg K = -1142(1/T) - 0.23$			20.1	4.8
	0.48	0.80	1.26		
Маслянит [17]	$\lg K = -1590(1/T) + 1.67$			28.8	6.9
	0.97	1.72	3.87		

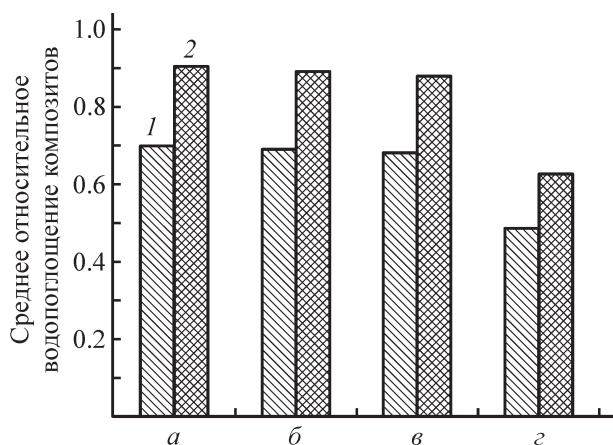


Рис. 4. Среднее относительное водопоглощение $\alpha_{\text{KM}}/\alpha_{\text{П-610}}$ (1) и $\alpha_{\text{KM}}/\alpha_{\text{маслянит}}$ (2) композитов с добавками графита (а), бисульфата графита (б), терморасширенного графита (в, г) при температуре 293 К.

Содержание вазелинового масла (%): а–в — 9, г — 20. Водопоглощение полиамида $\alpha_{\text{П-610}}$ и маслянита $\alpha_{\text{маслянит}}$ при 292 К — по данным работы [17].

Снижение водопоглощения у исследованных композитов объясняется присутствием в шихте масляного пластификатора, что подтверждает значительное уменьшение показателя водопоглощения композитов, содержащих терморасширенный графит, при повышении содержания вазелинового масла с 9 до 20%. Для всех композитов с предложенными углеродными наполнителями характерны меньшие показатели водопоглощения по сравнению с чистыми полиамидами 6 и 610 и маслянитом (рис. 4).

Выводы

Исследованные антифрикционные композиты с полиамидной матрицей, наполненные графитовыми материалами из гидролизного лигнина и пластифицированные вазелиновым маслом, отличаются низким водопоглощением: не более 1.1 и 2.2 мас% воды при температурах 293 и 313 К соответственно. Процессы водопоглощения в исследованных композитах являются диффузионными. Способность полиамидов поглощать воду значительно снижается при увеличении содержания в них масляного пластификатора. Композит, наполненный терморасширенным графитом из лигнина с 20% вазелинового масла, характеризуется в ряду исследованных композитов самыми низкими константами водопоглощения. Это подтверждает гипотезу о блокирующем действии масла на полярные группы CONH макромолекул полиамида и снижении вероятности образования водородных связей между группами CONH и молекулами воды.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Сербиновский Михаил Юрьевич, д.т.н., проф., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5405-4632>

Попова Ольга Васильевна, д.т.н., доцент, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8130-6196>

Шкуракова Ольга Эдуардовна, к.т.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1970-0202>

Финоченко Татьяна Анатольевна, к.т.н., доцент, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9229-5795>

Список литературы

- [1] Wang K., Xie X., Wang J., Zhao A., Peng Y., Rao Y. Effects of infill characteristics and strain rate on the deformation and failure properties of additively manufactured polyamide-based composite structures // Results Phys. 2020. V. 18. ID 103346. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2020.103346>.
- [2] Ho Q. B., Osazuwa O., Modler R., Daymond M., Gallerneault M. T., Kontopoulou M. Exfoliation of graphite and expanded graphite by melt compounding to prepare reinforced, thermally and electrically conducting polyamide composites // Composites Sci. Technol. 2019. V. 176. P. 11–120. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2019.03.024>.
- [3] Minář J., Brožek J. ϵ -Caprolactone as a medium for improving dispersability of graphene oxide in polyamide based composites // Eur. Polym. J. 2017. V. 91. P. 212–220. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2017.03.058>.
- [4] Ma M., Zhu Z., Wu B., Chen S., Shi Y., Wang X. Preparation of highly conductive composites with segregated structure based on polyamide-6 and reduced graphene oxide // Mater. Lett. 2017. V. 190. P. 71–74. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.12.140>
- [5] Кутьков А. А. Износостойкие антифрикционные покрытия. М.: Машиностроение, 1976. С. 62–76.
- [6] Serbinovsky M. Yu., Popova O. V., Shkurakova O. E. Antifricition nanofiller composites for food processing and medical equipment // J. Frict. Wear. 2019. V. 40. P. 309–314. <https://doi.org/10.3103/S1068366619040123>
- [7] Нелсон У. Е. Технология пластмасс на основе полиамидов / Пер. с англ. под ред. А. Я. Малкина. М.: Химия, 1979. С. 78–86 [Nelson W. E. Nylon plastics technology. London; Boston: Published for the Plastics and Rubber Institute [by] Newnes-Butterworths, 1976. 230 p.].
- [8] Shinzawa H., Mizukado J. Water absorption by polyamide (PA) 6 studied with two-trace two-

- dimensional (2T2D) near-infrared (NIR) correlation spectroscopy // *J. Mol. Struct.* 2020. V. 1217. 128389. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.128389>
- [9] *Arhant M., Le Gac P.-Y., Le Gall M., Burtin C., Briançon C., Davies P.* Modelling the non Fickian water absorption in polyamide 6 // *Polym. Degrad. Stab.* 2016. V. 133. P. 404–412. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2016.09.001>
- [10] *Deshoules Q., Gall M. L., Dreanno C., Arhant M., Priour D., Le Gac P.-Y.* Modelling pure polyamide 6 hydrolysis: Influence of water content in the amorphous phase // *Polym. Degrad. Stab.* 2021. V. 183. 109435. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2020.109435>
- [11] *Popova O. V., Serbinovskiy M. Yu., Abramova A. G.* Development of technology for production and application of graphite from hydrolytic lignin // *Eur. J. Wood Prod.* 2015. V. 73. N 3. P. 369–375. <https://doi.org/10.1007/s00107-015-0881-5>
- [12] *Апостолов С. П., Краснов В. В., Финаенов А. В.* Электрохимический синтез гидросульфата графита в потенциостатическом режиме // *ЖПХ.* 1997. Т. 70. № 4. С. 602–607 [*Apostolov S. P., Krasnov V. V., Finaenov A. I.* Electrochemical synthesis of graphite hydrosulfate in potentiostatic mode // *Russ. J. Appl. Chem.* 1997. V. 70. N 4. P. 577–582].
- [13] *Popova O. V., Serbinovskiy M. Yu., Lutovac M.* Self-lubricating composites filled with thermolysis products of lignin // *Mater. Today: Proceedings.* 2019. V. 19. P. 2075–2079. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.07.098>
- [14] *Павлюченко М. М., Шелкановцева Н. А.* Кинетика и механизм восстановления окиси и закиси меди твердым углеродом // *Гетерогенные химические реакции / Под ред. проф. М. М. Павлюченко.* Минск: Изд-во МВССПО БССР, 1961. С. 212–225.
- [15] *Gonçalves E. S., Poulsen L., Ogilby P.* Mechanism of the temperature-dependent degradation of polyamide 66 films exposed to water // *Polym. Degrad. Stab.* 2007. V. 92. N 11. P. 1977–1985. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2007.08.007>
- [16] *Huy Nguyen P., Spoljaric S., Seppälä J.* Redefining polyamide property profiles via renewable long-chain aliphatic segments: Towards impact resistance and low water absorption // *Eur. Polym. J.* 2018. V. 109. P. 16–25. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2018.08.057>
- [17] *Данюшин Л. М., Косенко Е. С.* Кинетика водопоглощения антифрикционными композитами типа «маслянит» // *Антифрикционные материалы специального назначения: Сб. науч. тр. / Юж.-Рос. гос. техн. ун-т. Новочеркасск: ЮРГТУ, 1999. С. 158–162.*
- [18] *Silva L., Tognana S., Salgueiro W.* Study of the water absorption and its influence on the Young's modulus in a commercial polyamide // *Polym. Test.* 2013. V. 32. N 1. P. 158–164. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2012.10.003>
- [19] *Слонимский Г. Л., Аскадский А. А., Коршак В. В., Виноградова С. В., Выгодский Ю. С., Салазкин С. Н.* Об одном из возможных способов оценки энергии межмолекулярного взаимодействия в полимерах // *Высокомолекуляр. соединения.* 1967. Т. 9А. № 8. С. 1706–1713 [*Slonimskii G. L., Askadskii A. A., Korshak V. V., Vinogradova S. V., Vygodskii Y. S., Salazkin S. N.* On method of estimating the intermolecular interaction energy in polymers // *Polym. Sci. U.S.S.R.* 1967. V. 9. N 8. P. 1921–1929. [https://doi.org/10.1016/0032-3950\(67\)90441-8](https://doi.org/10.1016/0032-3950(67)90441-8)].