

Agata WIECZORSKA, Katarzyna PANASIUK, Sylwia BAZYCHOWSKA  
 Gdynia Maritime University (Uniwersytet Morski w Gdyni)

## INFLUENCE OF GRAPHITE AS A FILLER ON SELECTED MECHANICAL AND STRUCTURAL PROPERTIES OF LAYERED COMPOSITES WITH POLYESTER-GLASS RECYCLATE

### Wpływ grafitu jako napelnacza na wybrane właściwości mechaniczne i strukturalne kompozytów warstwowych z recyklatem poliestrowo-szklanym

**Abstract:** *The search for recycling methods of composite materials indicated the possibility of using composites with polyester-glass recyclate as structural elements. The main aim of the article was to analyse the influence of the graphite percentage content on the mechanical and structural properties of such composites. Composite materials were made by hand laminating with 10% polyester-glass recyclate and graphite nano-additive. Samples for the static tensile test were prepared, which was carried out in accordance with the applicable standard on a universal testing machine. The obtained results showed that with the increase in the amount of graphite, the properties of the composite decrease; however, disproportionately to the % of its content.*

**Keywords:** recycling, composite structures, static tensile test, graphite powder

**Streszczenie:** *W ramach poszukiwania metod recyklingu materiałów kompozytowych zauważono możliwość zastosowania kompozytów z recyklatem poliestrowo-szklanym jako elementów konstrukcyjnych. Celem zasadniczym artykułu była analiza wpływu zawartości procentowej grafitu na właściwości mechaniczne i strukturalne takich kompozytów. Wykonano materiały kompozytowe metodą laminowania ręcznego z recyklatem poliestrowo-szklanym w ilości 10%, a także nanododatkiem grafitu. Przygotowano próbki do statycznej próby rozciągania, którą przeprowadzono zgodnie z obowiązującą normą na uniwersalnej maszynie wytrzymałościowej. Uzyskane wyniki wykazały, iż wraz ze wzrostem ilości grafitu właściwości kompozytu maleją, jednakże nieproporcjonalnie do jego procentowej zawartości.*

**Słowa kluczowe:** recykling, struktury kompozytowe, statyczna próba rozciągania, pył grafitowy

## **1. Introduction**

The problem of increasing amounts of waste as a result of human existence and activities creates huge amounts of waste, specially packaging waste, the main components of which are plastics such as polypropylene, polyethylene, polyethylene terephthalate, etc. [2, 13].

The largest share in the composites market are thermosetting polymer composites, reinforced with glass fibre. These include both cheap products made of polyester resins reinforced with short, chopped glass fibres, and epoxy resins reinforced with continuous fibres. In the case of the latter, they are used in highly advanced and demanding structures, e.g. in the aviation industry. Due to the popularity and a wide range of applications of thermosetting polymer materials, in Europe alone, over a million tons of composite products are placed on the market annually [2, 8]. The biggest problem with recycling this type of composite scrap is that it cannot be remelted to give it a new, desired shape. Composites are usually a combination of several materials, in which, in addition to the polymer matrix, there are glass or carbon reinforcing fibres, fillers, auxiliary and modifying agents such as: hardeners, thickeners, release agents, antipyrines, antioxidants, stabilizers, etc. Additionally, in the final product they are often combined with other non-metallic and / or metallic materials. All this greatly complicates the collection, identification, sorting and separation of composite waste and makes recycling it difficult to implement. The mechanical blade is the simplest, least expensive and most widespread. It consists in the processing of used materials in physical processes (grinding, grinding, classification), resulting in the formation of a recycleate that can be reused to produce products with functional properties [9, 16].

Graphite powder, as fine black dust, is mainly used for external coatings, reducing the friction coefficient and increasing resistance to damage and scratching. In the research [17], the resin was modified with graphite powder (subjected to heat treatment). The bending and cracking strength of composite materials was tested. The addition in the amount of 5-10% of graphite powder added to the matrix effectively influenced the bending and cracking strength. In the work [15], a copper-graphite metal matrix composite for electrical applications was used. The produced composites were tested for their mechanical properties such as porosity, relative density and hardness. The copper-graphite composites were efficiently sintered by hybrid microwave heating without any cracks. The article [7] examines, inter alia, thermal and electrical conductivity of thermoplastic / graphite composites. It has been observed that the mechanical properties are influenced by the strengthening action of both fillers. The extent is dependent on the filler area as indicated by an increase in Young's modulus and a decrease in elongation at fracture data. The research [10] presented the results which showed that the addition of graphite to the metal matrix composite reduces friction and wear of this group of aluminium-graphite composites, which is the result of smearing the deposited graphite particles while moving, creating a lubricating film both on the surface of the composite sample and on the steel mating surface [1, 3, 6, 18].

All new phenomena and relationships between the structure of composites and their tribological properties require constant verification. The progressing requirements for increasing the durability and reliability of elements operating in characteristic conditions require intensified research on the search for newer and newer design solutions [18]. The factors influencing the operation of composite materials under friction conditions include: the level and intensity of wear as well as the stability of the friction coefficient under changing operating conditions [6]. The quality and porosity of the space between the structures may affect the value of the friction coefficient and wear [1]. The research [1] showed that the addition of carbon, regardless of its form, had a positive effect on the reduction of the friction coefficient. Therefore, it can be assumed that the added graphite to the polyester-glass composite will increase the mechanical properties, which has a significant impact on the future operation and reliability of machine parts in which this method can be applied.

In this study, it was decided to verify the influence of graphite powder on the mechanical properties of polyester-glass composites. Graphite powder acted as a filler for the polymer matrix. Mechanical tests and observations with the use of an optical microscope were performed. These tests are preliminary tests aimed at determining the appropriate percentage by weight of the filler in order to obtain optimal mechanical properties, and then carrying out tribological tests and cavitation resistance.

## **2. Materials and research methodology**

The first step was to make composite materials in order to conduct mechanical and structural tests. Composite materials were made using the manual lamination method. The matrix was a polyester resin, while the reinforcement was a glass mat with a random fiber direction (grammage 350 g/m<sup>2</sup>). 10% of recyclate (granulation  $\leq 1.2$  mm) was added to the resin, as well as: 0% (K10.0), 2% (K10.2), 5% (K10.5) graphite. In each case 10 layers of reinforcement were used. A fragment of the ship's hull made of polyester-glass composite was subjected to technological processes aimed at obtaining recyclate, which will be used for the production of a new-quality composite. The scrap was preliminarily shredded with a hammer and then ground in an appropriately prepared plastic crusher. After this treatment, such material was sieved on a sieve with an eye diameter of 1.2 mm. The obtained recyclate grains served as a filler added to the matrix of the composite [8, 14]. The graphite powder used is a fine black dust that is used for external coatings, which lowers the friction coefficient and increases resistance to damage and scratching. Additionally, adding it to the resin allows the protection of the composite material against factors such as sunlight and temperature. Table 1 shows the % (by weight) of the composite materials made.

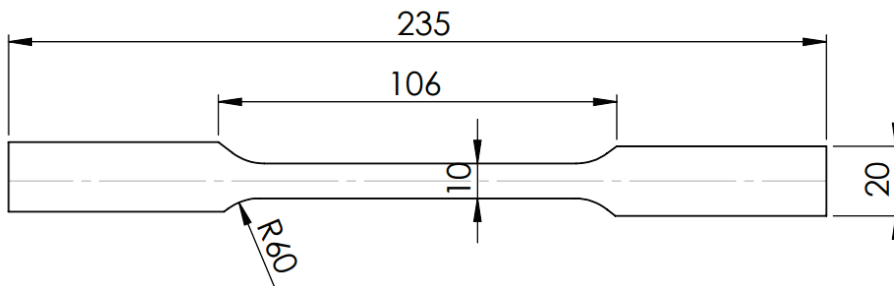
**Table 1**

**Material composition of tested composites (% by weight)**

Lp	% warp content	% reinforcement content	% recyclate content	% graphite con- tent	Marking at work
1	65	35	10	0	K10.0
2	63	27	10	2	K10.2
3	64	26	10	5	K.10.5

Samples for testing were prepared using the water cutting method, in accordance with the standard (PN-EN ISO 527-4\_2000P DIN). The shape and dimensions of the samples are shown in fig. 1.

The table shows the material composition of the tested composites. The primary aim is to analyze the influence of the filler. However, increasing the graphite powder content makes it necessary to reduce the reinforcement / matrix content. Due to the fact that it is impossible to reduce the amount of matrix - the impossibility of filtering all the reinforcement layers has been partially replaced with graphite powder, while keeping the same number of layers.



**Fig. 1.** Shape and dimensions of samples for static tensile tests [3]

Figure 2 shows examples of five samples prepared for the static tensile test.



**Fig. 2.** Examples of samples prepared for a static tensile test

A static tensile test was carried out on 5 specimens of each material by using a Zwick Roell universal testing machine, type MPMD P10B, with hydraulic drive. For this test the software TestXpert II version 3.61 was used. Figure 3 shows an example of a sample mounted on a test stand.



**Fig. 3.** An exemplary sample during a static tensile test

Using the Axiovert25 optical microscope, the structure of the tested composite materials was analyzed in terms of adhesion between the layers, the number of pores, i.e. aspects that directly affect their strength. The samples were prepared with the use of sandpaper of various grades, as well as polishing pastes.

### 3. Test results and analysis

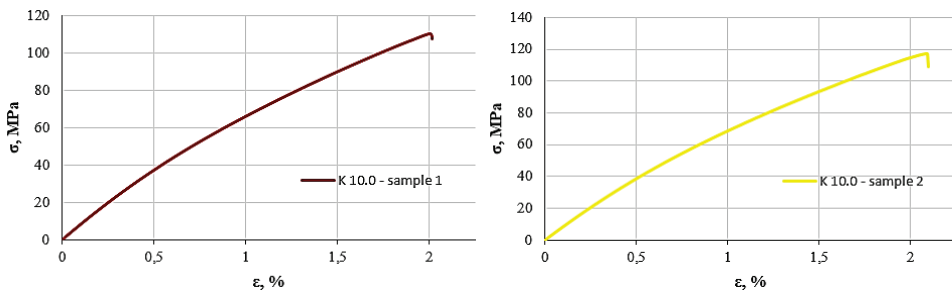
The tests carried out on a universal testing machine allowed to determine the mechanical properties of composites with polyester-glass recyclate and graphite. Table 2 shows the averaged mechanical properties of materials obtained (from 5 tests), such as tensile strength, deformation, and Young's modulus.

**Table 2**

**Strength parameters of the tested composite materials (average of 5 tests)**

Sample	$\sigma$ [MPa]	$\varepsilon$ [%]	E [MPa]
K10.0	113.73	2.04	7962
K10.2	87.72	1.89	6971
K10.5	100.9	2.08	7237

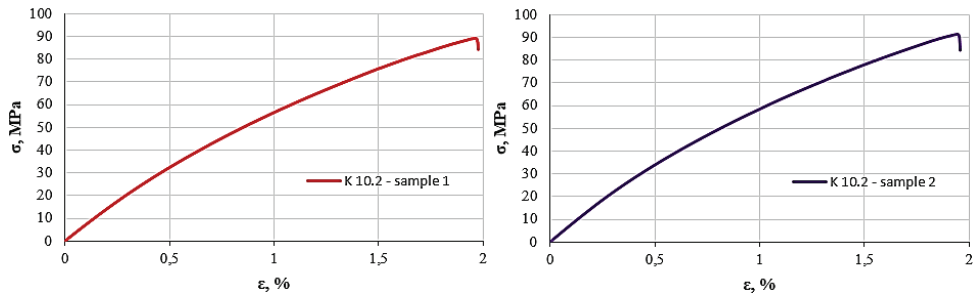
Figure 4 shows exemplary tensile diagrams for the base samples, with the 10% content of polyester-glass recyclate, without the addition of graphite.



**Fig. 4.** Exemplary tensile diagrams for base samples (K10.0), with a 10% content of polyester-glass recyclate, without the addition of graphite

On the basis of previous studies [8, 9, 14] polyester-glass recyclate in the amount of % by weight - 10%, reduces the properties of the composite by about 20%. The addition of polyester-glass recyclate to the matrix has a direct effect on adhesion, as well as on the number of air pores. Therefore, it is necessary to use additives and fillers to increase the mechanical properties of these materials. In the case of the tested materials, an average stress of about 113 MPa, an elongation of about 2% and a Young's modulus of about 7962 MPa were obtained. Comparable results were obtained for 5 tested samples.

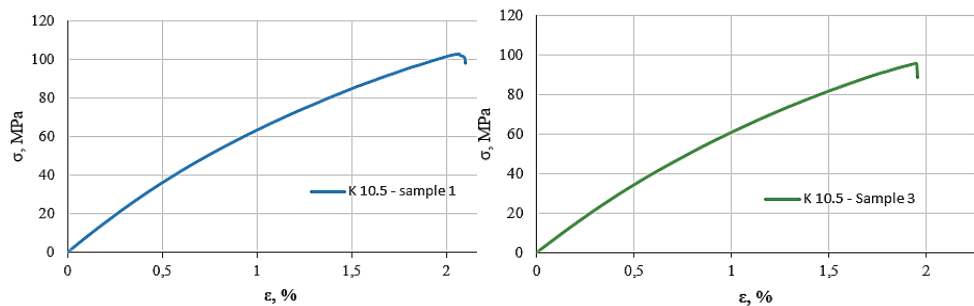
Figure 5 shows exemplary tensile diagrams for samples with a 10% content of polyester-glass recyclate, with a 2% content of graphite powder.



**Fig. 5.** Exemplary tensile diagrams for base samples (K10.2), with 10% content of polyester-glass recycle, with 2% addition of graphite

The use of graphite powder in the matrix of composite materials in the amount of 2% by weight reduced the mechanical properties. The stress decreased by about 24%, the elongation by about 5%, and the Young's modulus by about 13%. The addition of fillers in the form of polyester-glass recycle, as well as graphite powder in the total amount of 12% to the matrix of the composite adversely affected the strength properties of the material.

Figure 6 shows exemplary tensile diagrams for samples with a 10% content of polyester-glass recycle, with a 5% content of graphite powder.

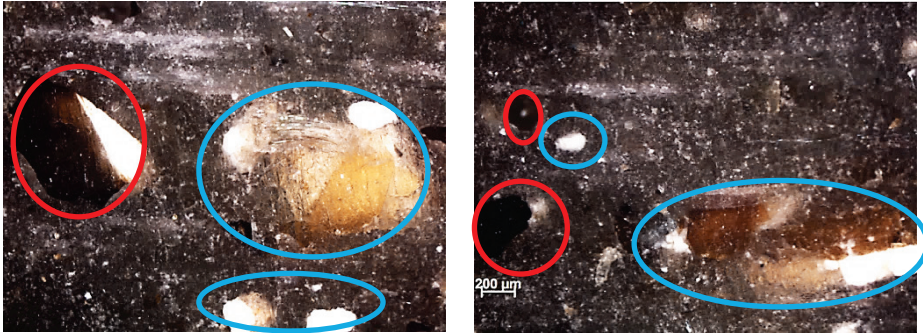


**Fig. 6.** Exemplary tensile diagrams for base samples (K10.5), with 10% content of polyester-glass recycle, with 5% addition of graphite

The obtained test results for composites with the amount of 10% polyester-glass recycle and 5% addition of graphite are promising in terms of the amount of filler. With the addition of 5% graphite powder, the stress compared to the base material decreased by an average of 12%, i.e. half less than with 2% graphite powder. However, the deformation did not change, which is extremely important in terms of further testing of these materials for fatigue strength. Young's modulus, as a result of the addition of 5% graphite powder, decreased by 10%.

The structure of composite materials was analyzed using an optical microscope. The essential aspect here was the adhesion between the layers and the size of the air pores

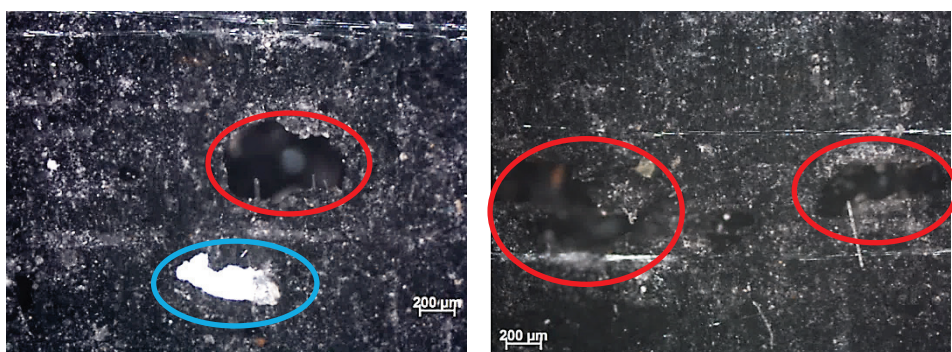
formed in the process of producing composite materials by hand lamination. Figure 7 shows the structures of the composite material with the addition of 10% polyester-glass recyclate.



**Fig. 7.** Structures of composite material with 10% of polyester-glass recyclate (K10.0), x50 magnification

Based on the observation of composite structures, fragments of polyester-glass recyclate of various sizes, as well as air pores (red line), are visible. Glass-polyester recyclate (blue line) in the amount of 10% and granulation  $\leq 1.2$  mm affects the adhesion between the matrix and the reinforcement. Pores and micropores (red line) have a direct impact on the strength of these materials and weaken the composite in their places of occurrence. In addition, the recyclate added to the matrix, already during the production process, by pressing with the use of acrylic rollers, is hammered directly into the reinforcement, causing micro-damages at this stage.

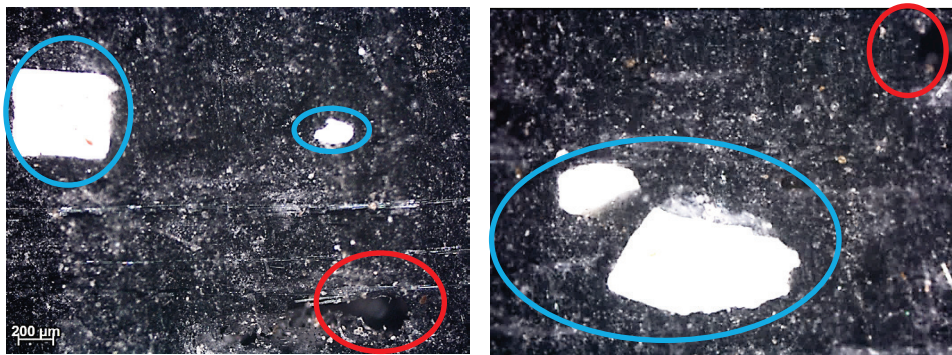
Figure 8 shows the structures of composite materials with a 10% content of polyester-glass recyclate and a 2% content of graphite.



**Fig. 8.** Composite material structures with 10% of polyester-glass recyclate and 2% of graphite (K10.2), x50 magnification



In the case of matrix addition, not only 10% of polyester-glass recyclate (blue line), but also 2% of graphite powder, a large number of air pores (red line), in the structure are noticeable in the structure, which are accumulated and appear next to each other. The properties of a composite are directly dependent on its constituent parts, volume fraction, geometric and other features. High adhesion forces are necessary to achieve the best properties of composites. In this case, the adhesion between the reinforcement and the matrix is significantly weakened due to the presence of air pores at the reinforcement-matrix boundary. This results in a weakening of the composite material and thus a significantly lower tensile strength. Figure 9 shows the structures of the composite material with a 10% content of polyester-glass recyclate and a 5% content of graphite powder.



**Fig. 9.** Composite material structures with 10% of polyester-glass recyclate and 2% of graphite (K10.2), x50 magnification

When analyzing the structures of composites with 10% polyester-glass recyclate and 5% graphite powder, polyester-glass (blue line), waste is noticeable on the structure of large granulation, however, interestingly, in the case of this material, such a large number of air pores (red line), is not observed. Microspores and single air pores are visible in the structure, but in a much smaller amount than in the case of the 2% addition of graphite. The adhesion between the reinforcement and the matrix, as well as between the particles of the dispersed phase, is much better, no air pores are observed at the reinforcement itself, and also with larger recyclate particles, which results in an increase in mechanical properties compared to the K10.2 composite

## 4. Conclusions

Composite materials are used in many industries, their wide application entails the need to develop methods of their disposal and recycling. Composites with polyester-glass recyclate are a material that can be used for structural elements in many industries (yachting, shipbuilding, etc.). The studies carried out earlier [8, 9, 14] confirmed the decrease in the

mechanical properties of these materials along with the increase in% (by weight) of polyester-glass recyclate. Therefore, it seems necessary to look for the possibility of increasing their mechanical properties through the use of additives and nano-additives. The research in this study showed that adding 5% graphite powder to the matrix with 10% polyester-glass recyclate content causes a slight decrease in mechanical properties, compared to the material without graphite powder. Thus, graphite powder does not increase the mechanical properties of composites with polyester-glass recyclate, however, it may have a positive effect on other properties. Hence, further studies are planned to influence the influence of graphite powder on the tribological properties of composite materials with recyclate, as well as on aging. These studies can help find the possibilities of using these materials in industry for more or less responsible construction elements, enable the recycling of these materials and, additionally, plan the circular economy. Sustainable production can have a positive impact on environmental protection and minimize the amount of post-production waste.

## **5. References**

1. Alajmi M., Alrashdan K.R., Alsaed T., Shalwan A.: Tribological characteristics of graphite epoxy composites using adhesive wear experiments. *Journal of Materials Research and Technology*, Vol. 9, Iss. 6, 2020.
2. Błędzki A.K., Gorący K., Urbaniak M.: Possibilities of recycling and utilisation of the polymeric materials and composite products. *Journal of chemistry, technology and polymer processing*, Vol. 57, No. 9 (2012).
3. Capanidis D., Kowalewski P., Leśniewski T. Paszkowski M., Wieleba W.: Rola badań tribologicznych w aspekcie zwiększania trwałości i niezawodności eksploatacyjnej maszyn i urządzeń użytkowanych w Zagłębiu Miedziowym. *Zeszyty Naukowe DWSPiT. Studia z Nauk Technicznych* (4), 2015.
4. Chmielewski M., Dutkiewicz J., Mańkowska-Snopczyńska A., Michalczewski R., Pietrzak K.: Właściwości tribologiczne kompozytów Cu-C zawierających grafen, nanorurki i nanoproszek grafitu. *Tribologia*, 5, 2014.
5. Dzianok D., Postawa P.: Zastosowanie nowoczesnych materiałów kompozytowych w przemyśle. *Przetwórstwo Tworzyw*, 5, 2015.
6. Gu X., Liu P., Bian L., He H.: Enhanced thermal conductivity of palmitic acid/mullite phase change composite with graphite powder for thermal energy storage. *Renewable Energy*, Vol. 138, 2019, DOI 10.1016/j.renene.2019.02.031.
7. Krupa I., Chodák I.: Physical properties of thermoplastic/graphite composites. *European Polymer Journal*, Vol. 37, Iss. 11, 2001, DOI 10.1016/S0014-3057(01)00115-X.
8. Kyzioł L., Panasiuk K., Barcikowski M., Hajdukiewicz G.: The influence of manufacturing technology on the properties of layered composites with polyester-glass recyclate additive, *Progress in Rubber, Plastics and Recycling Technology*, vol. 36 (issue 1), 2020.

9. Kyzioł L., Panasiuk K., Hajdukiewicz G., Dudzik K.: Acoustic Emission and K-S Metric Entropy as Methods for Determining Mechanical Properties of Composite Materials, *Sensors*, 21(1), 145, 2021.
10. Liu Y.B., Lim S.C., Ray S., Rohatgi P.K.: Friction and wear of aluminium-graphite composites: the smearing process of graphite during sliding *Wear*, Vol. 159, Iss. 2, 1992.
11. Myalski J., Hekner B., Posmyk A.: Wpływ węglowej struktury szkieletowej na właściwości tribologiczne kompozytów z osnową aluminiową. *Tribologia*, 5, 2015.
12. Myalski J., Wieczorek J., Dolata-Grosz A., Śleżiona J.: Właściwości tribologiczne kompozytów o heterofazowym zbrojeniu mieszaniną cząstek ceramicznych i węgla szklistego. *Kompozyty (Composites)*, 5, 2002.
13. Palimąka P., Pietrzyk S., Gębarowski W.: Recykling materiałów kompozytowych. *Materiały I maszyny I technologie I innowacje*, nr 4/2021.
14. Panasiuk, K., Dudzik, K., Hajdukiewicz, G.: Acoustic emission as a method for analyzing changes and detecting damage in composite materials during loading, *Archives of Acoustics*, 46(3), 2021.
15. Rajkumar K., Aravindan S.: Microwave sintering of copper-graphite composites. *Journal of Materials Processing Technology*, Volume 209, Issues 15–16, 2009, DOI 10.1016/j.jmatprotec.2009.05.017.
16. Sławski S., Woźniak A., Bazan P., Mrówka M.: The Mechanical and Tribological Properties of Epoxy-Based Composites Filled with Manganese-Containing Waste. *Materials* 2022, 15, 1579.
17. Yasuda E., Tanabe Y., Manocha L.M., Kimura S.: Matrix modification by graphite powder additives in carbon fiber/carbon composite with thermosetting resin precursor as a matrix. *Carbon*, Volume 26, Issue 2, 1988.
18. Zheng Q., Song Y., Wu G., Yi X.: Reversible nonlinear conduction behavior for high-density polyethylene/graphite powder composites near the percolation threshold, *Journal of Polymer Science Part B – Polymer Physics*, 2001.

# **WPLYW GRAFITU JAKO NAPEŁNIACZA NA WYBRANE WŁAŚCIWOŚCI MECHANICZNE I STRUKTURALNE KOMPOZYTÓW WARSTWOWYCH Z RECYKLATEM POLIESTROWO-SZKLANYM**

## **1. Wprowadzenie**

W wyniku działalności człowieka tworzą się olbrzymie ilości odpadów, szczególnie opakowaniowych, których głównym składnikiem są tworzywa sztuczne, takie jak polipropylen, polietylen, politereftalan etylenu itp. [2, 13].

Największy udział w rynku kompozytów stanowią termoutwardzalne kompozyty polimerowe, wzmacniane włóknem szklanym. Zalicza się do nich zarówno tanie wyroby z poliestrowych żywic wzmacnianych krótkimi, ciętymi włóknami szklanymi, jak i żywice epoksydowe wzmacniane włóknami ciągłymi. Te drugie mają zastosowanie w konstrukcjach mocno zaawansowanych i wymagających, np. w przemyśle lotniczym. Popularność i szerokie spektrum zastosowań termoutwardzalnych materiałów polimerowych powodują, że w samej tylko Europie na rynek trafia ponad milion ton wyrobów kompozytowych rocznie [2, 8]. Największym problemem w przypadku recyklingu złomu kompozytowego tego rodzaju jest fakt, iż nie można ich powtórnie przetopić, aby nadać im nowy, żądany kształt. Kompozyty z reguły są połączeniem kilku materiałów, w których oprócz polimerowej matrycy znajdują się szklane lub węglowe włókna wzmacniające, wypełniacze, środki pomocnicze i modyfikujące, takie jak: utwardzacze, zagęszczacze, środki antyadhezyjne, antypiryny, antyutleniacze, stabilizatory i in. Dodatkowo, w wyrobie finalnym często połączone są one z innymi materiałami niemetalicznymi lub/i metalicznymi. Wszystko to mocno komplikuje zbiorckę, identyfikację, sortowanie i separację odpadów kompozytowych i czyni ich recykling trudnym do realizacji. Recykling mechaniczny jest najprostsz, najmniej kosztowny i najbardziej rozpowszechniony. Polega on na przetwarzaniu zużytych materiałów w procesach fizycznych (rozdrabnianie, mielenie, klasyfikacja), w wyniku czego powstaje recyklat, który można ponownie wykorzystać do wytworzenia produktów o właściwościach użytkowych [9, 16].

Proszek grafitowy stosowany jest jako drobny czarny pył głównie na powłoki zewnętrzne, wpływa na obniżenie współczynnika tarcia, a także zwiększenie odporności na uszkodzenia i zarysowania. W badaniach [17] modyfikowano żywicę za pomocą proszku grafitowego (poddanego obróbce cieplnej). Przeprowadzono badania wytrzymałości na zginanie i pękanie materiałów kompozytowych. Dodatek w ilości 5-10% proszku grafitowego dodany do osnowy skutecznie wpłynął na wytrzymałość na zginanie oraz pękanie. W pracy [15] zastosowano kompozyt miedziano-grafitowy na osnowie metalowej do zastosowań elektrycznych. Wytworzone kompozyty zostały przetestowane pod kątem ich właściwości

mechanicznych, takich jak porowatość, gęstość względna i twardość. Kompozyty miedziano-grafitowe były skutecznie spiekane za pomocą hybrydowego ogrzewania mikrofalowego bez żadnych pęknięć. W artykule [7] opisano badanie m.in. przewodności cieplnej i elektrycznej kompozytów termoplastycznych/ grafitowych. Zaobserwowano, że na właściwości mechaniczne wpływa działanie wzmacniające obu wypełniaczy. Zasięg zależy od powierzchni wypełniacza, na co wskazuje wzrost modułu Younga i zmniejszenie wydłużenia przy danych dotyczących zerwania. W badaniach [10] przedstawiono wyniki, które wykazały, iż dodanie grafitu do kompozytu o osnowie metalicznej ma wpływ na zmniejszenie tarcia i zużycia tej grupy kompozytów aluminiowo-grafitowych, co jest wynikiem rozmazywania osadzonych cząstek grafitu podczas przesuwania, tworząc film smarujący zarówno na powierzchni próbki kompozytowej, jak i na stalowej powierzchni współpracującej [1, 3, 6, 18].

Wszelkie nowe zjawiska i zależności pomiędzy budową kompozytów a ich właściwościami trybologicznymi wymagają stałej weryfikacji. Postępujące wymagania dotyczące zwiększenia trwałości i niezawodności elementów pracujących w charakterystycznych warunkach wymagają intensyfikacji badań nad poszukiwaniem coraz to nowszych rozwiązań konstrukcyjnych [18]. Do czynników wpływających na eksploatację materiałów kompozytowych w warunkach tarcia należą: poziom i intensywność zużycia oraz stabilność współczynnika tarcia w zmiennych warunkach pracy [11]. Jakość i porowatość przestrzeni między strukturami może wpływać na wartość współczynnika tarcia i zużycie [1]. Badania [3] wykazały, że dodatek węgla niezależnie od postaci korzystnie wpływał na obniżenie współczynnika tarcia. Dlatego też można założyć, że dodany grafit do kompozytu poliestrowo-szklanego zwiększy właściwości mechaniczne, co ma znaczący wpływ na przyszłą eksploatację i niezawodność części maszyn, w których można taką metodę zastosować.

W niniejszej pracy podjęto się weryfikacji wpływu proszku grafitowego na właściwości mechaniczne kompozytów poliestrowo-szklanych. Proszek grafitowy spełniał funkcję napelniacza do osnowy polimerowej. Przeprowadzono badania mechaniczne oraz obserwacje z wykorzystaniem mikroskopu optycznego. Są to badania wstępne mające na celu określenie zawartości procentowej (wagowo) napelniacza w celu uzyskania optymalnych właściwości mechanicznych, a następnie przeprowadzenie badań tribologicznych oraz odporności na kawitację.

## **2. Materiały i metodyka badań**

Pierwszym krokiem było wykonanie materiałów kompozytowych, w celu przeprowadzenia badań mechanicznych i strukturalnych. Metodą laminowania ręcznego wykonano materiały kompozytowe. Osnowę stanowiła żywica poliestrowa, natomiast zbrojenie mata szklana o przypadkowym kierunku włókien (gramatura 350 g/m<sup>2</sup>). Do żywicy dodano 10% recyklatu (o granulacji  $\leq 1,2$  mm), a także kolejno: 0% (K10.0), 2% (K10.2), 5% (K10.5) grafitu. W każdym przypadku zastosowano 10 warstw zbrojenia. Fragment części kadłuba statku z kompozytu poliestrowo-szklanego poddano procesom technologicznym mającym na celu uzyskanie recyklatu, który zostanie wykorzystany do produkcji nowego jakościowo kompozytu. Złom wstępnie rozdrobniono młotem, a następnie zmielono w odpowiednio

przygotowanej kruszarce do tworzyw sztucznych. Po tym zabiegu materiał przesiano na sicie o średnicy oka wynoszącej 1,2 mm. Uzyskane ziarna recyklatu posłużyły jako wypełniacz dodawany do osnowy kompozytu [8, 14]. Zastosowany proszek grafitowy to drobny czarny pył, który stosuje się na powłoki zewnętrzne, co obniża współczynnik tarcia, a także zwiększa odporność na uszkodzenia i zarysowania. Dodatkowo, dodanie go do żywicy pozwala na ochronę materiału kompozytowego przed czynnikami takimi jak światło słoneczne i temperatura. W tab. 1 przedstawiono zawartości procentowe (wagowo) wykonanych materiałów kompozytowych.

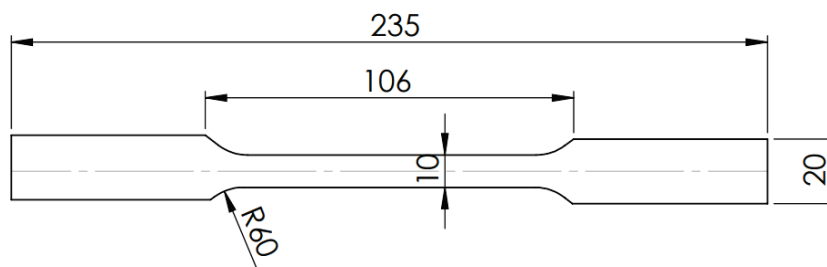
**Tabela 1**

**Skład materiałowy badanych kompozytów [% wag.]**

Lp	Zawartość osnowy	Zawartość zbrojenia	Zawartość recyklatu	Zawartość grafitu	Oznaczenie w pracy
1	65	35	10	0	K10.0
2	63	27	10	2	K10.2
3	64	26	10	5	K.10.5

W tabeli przedstawiono skład materiałowy badanych kompozytów. Zasadniczym celem jest analiza wpływu napełniacza. Jednakże zwiększenie zawartości proszku grafitowego niesie konieczność zmniejszenia zawartości zbrojenia / osnowy. W związku z tym, że niemożliwe jest zmniejszenie ilości osnowy- niemożliwość przesączenia wszystkich warstw zbrojenia częściowo zastąpiono proszkiem grafitowym, zachowując przy tym tą samą ilość warstw.

Z wykorzystaniem metody cięcia wodnego przygotowano próbki do badań, zgodnie z normą (PN-EN ISO 527-4\_2000P DIN). Kształt i wymiary próbek przedstawiono na rys. 1.



**Rys. 1.** Kształt i wymiary próbek do badań statycznej próby rozciągania [3]

Na rys. 2 przedstawiono przykładowe pięć próbek przygotowanych do statycznej próby rozciągania.



**Rys. 2.** Przykładowe próbki przygotowane do statycznej próby rozciągania

Z wykorzystaniem uniwersalnej maszyny wytrzymałościowej Zwick Roell z napędem hydraulicznym MPMD P10B przeprowadzono statyczną próbę rozciągania, na pięciu próbkach, z każdego materiału. Do próby wykorzystano oprogramowanie TestXpert II w wersji 3.61. Na rys. 3 przedstawiono przykładową próbkę zamontowaną na stanowisku do badań.



**Rys. 3.** Przykładowa próbka w trakcie statycznej próby rozciągania

Z wykorzystaniem mikroskopu optycznego Axiovert25 przeprowadzono analizę struktury badanych materiałów kompozytowych pod kątem adhezji pomiędzy warstwami, ilości porów, czyli aspektów mających bezpośrednio wpływ na ich wytrzymałość. Do przygotowania próbek wykorzystano papiery ściernie o różnych gradacjach i pasty polerskie.

### 3. Wyniki badań i analiza

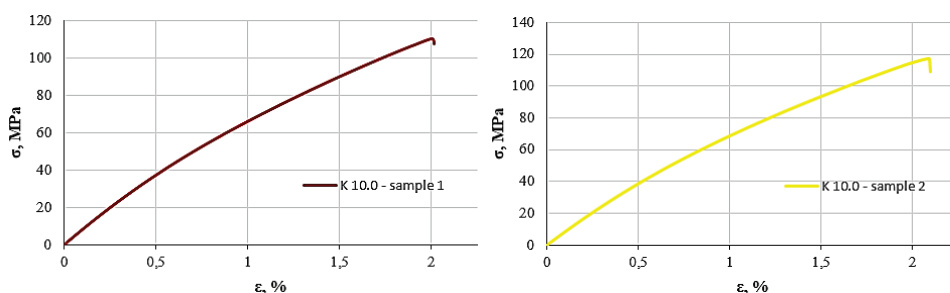
Badania przeprowadzone na uniwersalnej maszynie wytrzymałościowej pozwoliły na określenie właściwości mechanicznych kompozytów z recyklatem poliestrowo-szklanym oraz grafitem. W tab. 2 przedstawiono uzyskane uśrednione właściwości mechaniczne materiałów (z pięciu prób), takie jak wytrzymałość na rozciąganie, odkształcenie, a także moduł Younga.

**Tabela 2**

**Parametry wytrzymałościowe badanych materiałów kompozytowych (średnia z pięciu prób)**

Próbka	$\sigma$ [MPa]	$\varepsilon$ [%]	E [MPa]
K10.0	113,73	2,04	7962
K10.2	87,72	1,89	6971
K10.5	100,9	2,08	7237

Na rys. 4 przedstawiono przykładowe wykresy rozciągania dla próbek bazowych, z 10% zawartością recyklatu poliestrowo-szklanego, bez dodatku grafitu.



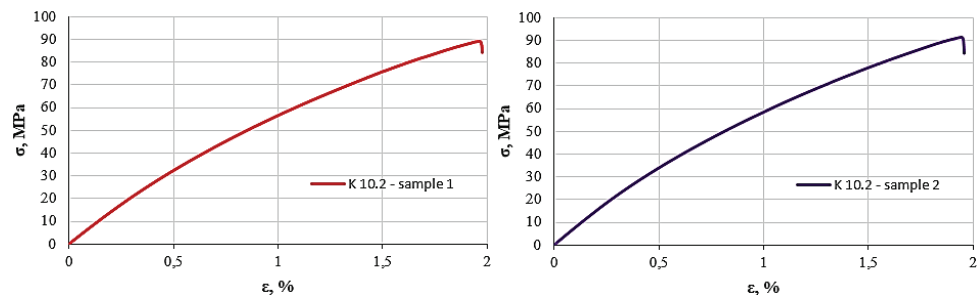
**Rys. 4.** Przykładowe wykresy rozciągania dla próbek bazowych (K10.0), z 10% zawartością recyklatu poliestrowo-szklanego, bez dodatku grafitu

Na podstawie wcześniejszych badań [8, 9, 14] recyklat poliestrowo-szklany w ilości 10% wagowo obniża właściwości kompozytu o ok. 20%. Dodanie recyklatu poliestrowo-



szklanego do osnowy ma bezpośredni wpływ na adhezję, a także na ilość porów powietrza. Konieczne więc jest zastosowanie dodatków i napelniaczy do zwiększenia właściwości mechanicznych tych materiałów. W przypadku badanych materiałów uzyskano średnie naprężenie wynoszące ok. 113 MPa, wydłużenie ok. 2% oraz moduł Younga wynoszący ok. 7962 MPa. Uzyskano porównywalne wyniki dla pięciu badanych próbek.

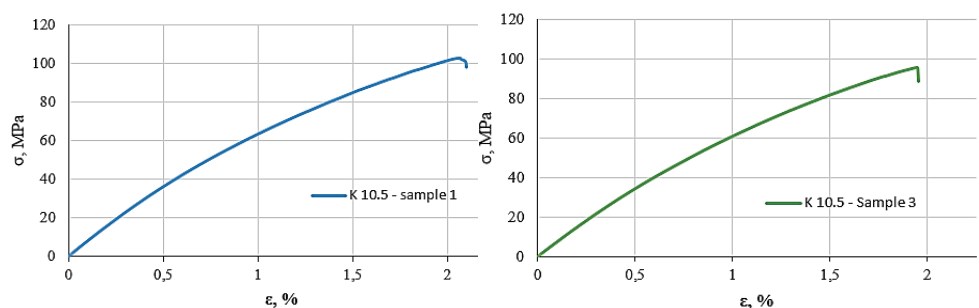
Na rys. 5 przedstawiono przykładowe wykresy rozciągania dla próbek z 10% zawartością recyklatu poliestrowo-szklanego, z 2% zawartością proszku grafitowego.



**Rys. 5.** Przykładowe wykresy rozciągania dla próbek bazowych (K10.2), z 10% zawartością recyklatu poliestrowo-szklanego, z 2% dodatkiem grafitu

Zastosowanie proszku grafitowego do osnowy materiałów kompozytowych w ilości 2% wagowo wpłynęło na obniżenie właściwości mechanicznych. Naprężenie zmalało o ok. 24%, wydłużenie o ok. 5%, natomiast moduł Younga o ok. 13%. Dodanie napelniaczy w postaci recyklatu poliestrowo-szklanego, a także proszku grafitowego w ilości łącznej 12% do osnowy kompozytu wpłynęło niekorzystnie na właściwości wytrzymałościowe materiału.

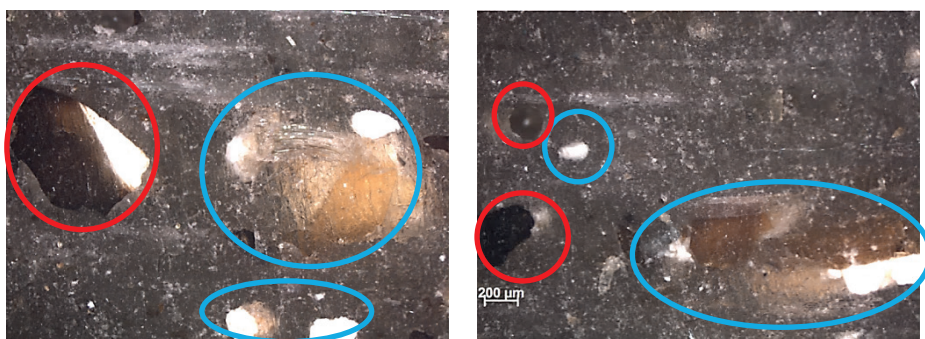
Na rys. 6 przedstawiono przykładowe wykresy rozciągania dla próbek z 10% zawartością recyklatu poliestrowo-szklanego, z 5% zawartością proszku grafitowego.



**Rys. 6.** Przykładowe wykresy rozciągania dla próbek bazowych (K10.5), z 10% zawartością recyklatu poliestrowo-szklanego, z 5% dodatkiem grafitu

Uzyskane wyniki badań dla kompozytów z ilością 10% recyklatu poliestrowo-szklanego oraz 5% dodatkiem grafitu są obiecujące pod kątem ilości napelnacza. W przypadku dodatku 5% proszku grafitowego naprężenie w stosunku do materiału bazowego obniżyło się średnio o 12%, czyli o połowę mniej niż w przypadku 2% proszku grafitowego. Odkształcenie natomiast się nie zmieniło, co jest niezwykle istotne pod kątem dalszego badania tych materiałów na wytrzymałość zmęczeniową. Moduł Younga, w wyniku dodatku w ilości 5% proszku grafitowego, obniżył się o 10%.

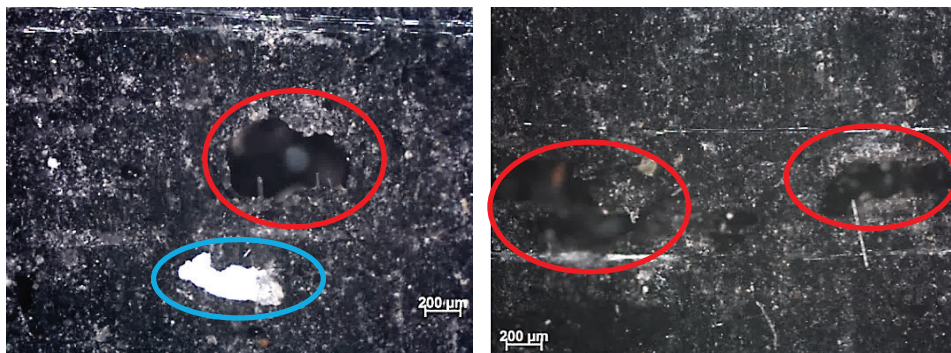
Struktury materiałów kompozytowych poddano analizie pod mikroskopem optycznym. Zasadniczym aspektem była tutaj adhezja pomiędzy warstwami oraz wielkości porów powietrza powstałych w procesie wytwarzania materiałów kompozytowych metodą laminowania ręcznego. Na rys. 7 przedstawiono struktury materiału kompozytowego z dodatkiem 10% recyklatu poliestrowo-szklanego.



**Rys. 7.** Struktury materiału kompozytowego z 10% zawartością recyklatu poliestrowo-szklanego (K10.0), powiększenie x50

W strukturach kompozytowych widoczne są fragmenty recyklatu poliestrowo-szklanego o różnych wielkościach (niebieska linia), a także pory powietrza (czerwona linia). Recyklat poliestrowo-szklany w ilości 10% oraz granulacji  $\leq 1,2$  mm wpływa na adhezję pomiędzy osnową a zbrojeniem. Pory oraz mikropory mają bezpośredni wpływ na wytrzymałość tych materiałów oraz osłabiają kompozyt w miejscach ich występowania. Dodatkowo recyklat dodany do osnowy już w trakcie procesu wytwarzania poprzez dociskanie za pomocą wałków akrylowych wbija się bezpośrednio w zbrojenie, powodując mikrouszkodzenia na tym etapie.

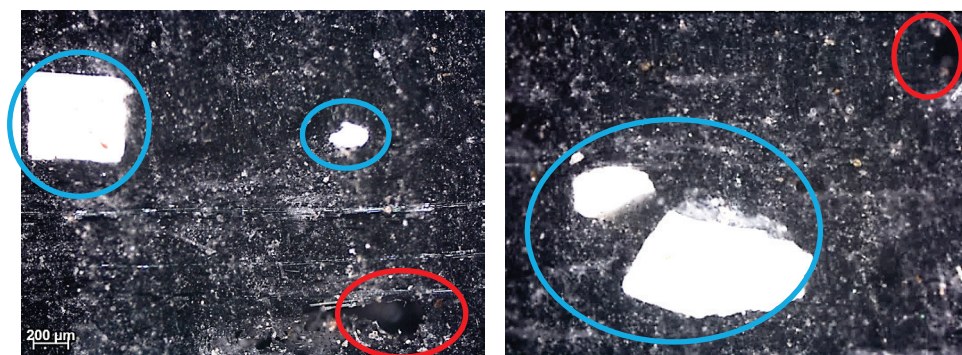
Na rys. 8 przedstawiono struktury materiałów kompozytowych z 10% zawartością recyklatu poliestrowo-szklanego oraz 2% zawartością grafitu.



**Rys. 8.** Struktury materiału kompozytowego z 10% zawartością recyklatu poliestrowo-szklanego oraz 2% grafitu (K10.2), powiększenie x50

W przypadku dodatku do osnowy nie tylko 10% recyklatu poliestrowo-szklanego (niebieska linia), ale i 2% proszku grafitowego zauważalna jest w strukturze duża ilość porów powietrza (czerwona linia), które są skumulowane i występują obok siebie. Właściwości kompozytu bezpośrednio uzależnione są od jego składowych, udziału objętościowego, cech geometrycznych oraz innych.

Duże siły adhezji niezbędne są do osiągnięcia jak najlepszych właściwości kompozytów. Adhezja pomiędzy zbrojeniem a osnową jest w tym przypadku znacząco osłabiona przez wzgląd na występowanie porów powietrza na granicy zbrojenie–osnowa. Skutkuje to osłabieniem materiału kompozytowego, a tym samym znacznie mniejszą jego wytrzymałością na rozciąganie. Na rys. 9 przedstawiono struktury materiału kompozytowego z 10% zawartością recyklatu poliestrowo-szklanego oraz 5% zawartością proszku grafitowego.



**Rys. 9.** Struktury materiału kompozytowego z 10% zawartością recyklatu poliestrowo-szklanego oraz 2% grafitu (K10.2), powiększenie x50

Analizując struktury kompozytów z 10% dodatkiem recyklatu poliestrowo-szklanego oraz 5% proszku grafitowego, można zauważyć w strukturze sporej granulacji odpady poliestrowo-szklane (niebieska linia), jednakże, co ciekawe, w przypadku tego materiału nie obserwuje się tak dużej ilości porów powietrza (czerwona linia). Widoczne są w strukturze mikropory i pojedyncze pory powietrza, jednakże w znacznie mniejszej ilości niż w przypadku 2% dodatku grafitu. Adhezja pomiędzy zbrojeniem a osnową, a także pomiędzy cząstkami fazy rozproszonej jest znacznie lepsza, nie obserwuje się porów powietrza przy samym zbrojeniu, a także przy większych cząstkach recyklatu, co skutkuje podwyższeniem właściwości mechanicznych w stosunku do kompozytu K10.2.

## **4. Wnioski**

Materiały kompozytowe stosowane są w wielu gałęziach przemysłu, ich szerokie zastosowanie niesie ze sobą konieczność opracowywania metod ich utylizacji oraz recyklingu. Kompozyty z recyklatem poliestrowo-szklanym są materiałem, który może być wykorzystany na elementy konstrukcyjne w wielu gałęziach przemysłu (przemysł jachtowy, stoczniowy etc.). Przeprowadzone wcześniej badania [8, 9, 14] potwierdziły spadek właściwości mechanicznych tych materiałów, wraz ze wzrostem procentowym (wagowo) recyklatu poliestrowo-szklanego. Konieczne więc wydaje się szukanie możliwości polepszenia ich właściwości mechanicznych poprzez zastosowanie dodatków oraz nanododatków. Badania przedstawione w niniejszej pracy wykazały, iż dodanie 5% proszku grafitowego do osnowy z 10% zawartością recyklatu poliestrowo-szklanego powoduje nieznaczny spadek właściwości mechanicznych, w stosunku do materiału bez proszku grafitowego. Proszek grafitowy nie wpływa więc na wzrost właściwości mechanicznych kompozytów z recyklatem poliestrowo-szklanym, jednakże może wpływać korzystnie na inne właściwości. Stąd też planowane są dalsze badania wpływu proszku grafitowego na właściwości trybologiczne materiałów kompozytowych z recyklatem, a także starzenie. Badania te mogą pomóc w znalezieniu możliwości zastosowania tych materiałów w przemyśle na mniej lub bardziej odpowiedzialne elementy konstrukcyjne, umożliwić recykling tych materiałów, a dodatkowo zaplanować gospodarkę o obiegu zamkniętym. Zrównoważona produkcja może wpłynąć korzystnie na ochronę środowiska i zminimalizować ilość odpadów produkcyjnych.

## **5. Literatura**

1. Alajmi M., Alrashdan K.R., Alsaeed T., Shalwan A.: Tribological characteristics of graphite epoxy composites using adhesive wear experiments. *Journal of Materials Research and Technology*, Vol. 9, Iss. 6, 2020.

2. Błędzki A.K., Gorący K., Urbaniak M.: Possibilities of recycling and utilisation of the polymeric materials and composite products. *Journal of chemistry, technology and polymer processing*, Vol. 57, No. 9 (2012).
3. Capanidis D., Kowalewski P., Leśniewski T. Paszkowski M., Wieleba W.: Rola badań tribologicznych w aspekcie zwiększania trwałości i niezawodności eksploatacyjnej maszyn i urządzeń użytkowanych w Zagłębiu Miedziowym. *Zeszyty Naukowe DWSPiT. Studia z Nauk Technicznych* (4), 2015.
4. Chmielewski M., Dutkiewicz J., Mańkowska-Snopczyńska A., Michalczewski R., Pietrzak K.: Właściwości tribologiczne kompozytów Cu-C zawierających grafen, nanorurki i nanoproszek grafitu. *Tribologia*, 5, 2014.
5. Dziańok D., Postawa P.: Zastosowanie nowoczesnych materiałów kompozytowych w przemyśle. *Przetwórstwo Tworzyw*, 5, 2015.
6. Gu X., Liu P., Bian L., He H.: Enhanced thermal conductivity of palmitic acid/mullite phase change composite with graphite powder for thermal energy storage. *Renewable Energy*, Vol. 138, 2019, DOI 10.1016/j.renene.2019.02.031.
7. Krupa I., Chodák I.: Physical properties of thermoplastic/graphite composites. *European Polymer Journal*, Vol. 37, Iss. 11, 2001, DOI 10.1016/S0014-3057(01)00115-X.
8. Kyzioł L., Panasiuk K., Barcikowski M., Hajdukiewicz G.: The influence of manufacturing technology on the properties of layered composites with polyester-glass recycle additive, *Progress in Rubber, Plastics and Recycling Technology*, vol. 36 (issue 1), 2020.
9. Kyzioł L., Panasiuk K., Hajdukiewicz G., Dudzik K.: Acoustic Emission and K-S Metric Entropy as Methods for Determining Mechanical Properties of Composite Materials, *Sensors*, 21(1), 145, 2021.
10. Liu Y.B., Lim S.C., Ray S., Rohatgi P.K.: Friction and wear of aluminium-graphite composites: the smearing process of graphite during sliding *Wear*, Vol. 159, Iss. 2, 1992.
11. Myalski J., Hekner B., Posmyk A.: Wpływ węglowej struktury szkieletowej na właściwości tribologiczne kompozytów z osnową aluminiową. *Tribologia*, 5, 2015.
12. Myalski J., Wieczorek J., Dolata-Grosz A., Śleziona J.: Właściwości tribologiczne kompozytów o heterofazowym zbrojeniu mieszaniną cząstek ceramicznych i węgla szklistego. *Kompozyty (Composites)*, 5, 2002.
13. Palimąka P., Pietrzyk S., Gębarowski W.: Recykling materiałów kompozytowych. *Materiały I maszyny I technologie I innowacje*, nr 4/2021.
14. Panasiuk, K., Dudzik, K., Hajdukiewicz, G.: Acoustic emission as a method for analyzing changes and detecting damage in composite materials during loading, *Archives of Acoustics*, 46(3), 2021.
15. Rajkumar K., Aravindan S.: Microwave sintering of copper-graphite composites. *Journal of Materials Processing Technology*, Volume 209, Issues 15–16, 2009, DOI 10.1016/j.jmatprotec.2009.05.017.

16. Sławski S., Woźniak A., Bazan P., Mrówka M.: The Mechanical and Tribological Properties of Epoxy-Based Composites Filled with Manganese-Containing Waste. *Materials* 2022, 15, 1579.
17. Yasuda E., Tanabe Y., Manocha L.M., Kimura S.: Matrix modification by graphite powder additives in carbon fiber/carbon composite with thermosetting resin precursor as a matrix. *Carbon*, Volume 26, Issue 2, 1988.
18. Zheng Q., Song Y., Wu G., Yi X.: Reversible nonlinear conduction behavior for high-density polyethylene/graphite powder composites near the percolation threshold, *Journal of Polymer Science Part B – Polymer Physics*, 2001.