

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«КАБАРДИНО-БАЛКАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМ. Х.М. БЕРБЕКОВА»

на правах рукописи

Хакулова Диана Мухамедовна

РАЗРАБОТКА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ
НА ОСНОВЕ ПОЛИФЕНИЛЕНСУЛЬФОНА
ДЛЯ 3D-ПЕЧАТИ

Специальность 02.00.06 – высокомолекулярные соединения

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук, профессор
Хаширова Светлана Юрьевна

Нальчик – 2018 г.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	6
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	11
1.1 Полимерные материалы в аддитивных технологиях.....	11
1.2 Ароматические полиэфирсульфоны: получение, свойства, применение.....	20
1.3 Композиционные материалы на основе ароматических полиэфирсульфонов.....	25
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	43
2.1 Объекты исследования.....	43
2.1.1 Полимерные материалы.....	43
2.1.2 Наполнители.....	46
2.2 Методы исследования композиционных материалов.....	50
2.2.1 Исследование структуры.....	50
2.2.2 Исследование термических свойств.....	51
2.2.3 Механические испытания.....	52
2.2.4 Исследование реологических свойств.....	53
2.2.5 Исследование огнестойкости.....	54
2.3 3D-печать изделий.....	56
ГЛАВА 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.....	59
3.1 Влияние наполнителей различной природы на свойства полифениленсульфона.....	59
3.1.1 Исследование физико-механических свойств композитов на основе полифениленсульфона и различных наполнителей.....	59
3.1.2 Исследование структуры и термических свойств композиционных материалов на основе полифениленсульфона и талька.....	62
3.1.3 Исследование структуры и термических свойств композиционных материалов на основе полифениленсульфона и углеродного волокна.....	66

3.2 Исследование полимер-полимерных композиционных материалов на основе полифениленсульфона.....	67
3.3 Разработка композиционных материалов на основе полифениленсульфона, талька и поликарбоната.....	70
3.3.1 Исследование физико-механических свойств композитов на основе полифениленсульфона, талька и поликарбоната.....	70
3.3.2 Исследование структуры и термических свойств композитов на основе полифениленсульфона, талька и поликарбоната.....	74
3.4 Разработка композиционных материалов на основе полифениленсульфона, углеродного волокна и поликарбоната.....	77
3.4.1 Исследование физико-механических свойств композитов на основе полифениленсульфона, углеродного волокна и поликарбоната.....	77
3.4.2 Исследование термических свойств композитов на основе полифениленсульфона, углеродного волокна и поликарбоната...	79
3.5 3D-печать композиционных материалов на основе полифениленсульфона.....	82
3.6 Исследование огнестойкости композита полифениленсульфон – тальк.....	89
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	98
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	100
Приложение 1. Акт об использовании результатов кандидатской диссертации.....	121

ПЕРЕЧЕНЬ ИСПОЛЬЗУЕМЫХ СОКРАЩЕНИЙ

АДПР	апротонный дипольный растворитель
АБС	акрилонитрилбутадиенстирол
ДСК	дифференциальная сканирующая калориметрия
КИ	кислородный индекс
ПК	поликарбонат
ПЛА	полилактид
ПНРПН	послойное нанесение расплавленной полимерной нити
ПСФ	полисульфон
ПТР	показатель текучести расплава
ПФСд	полифениленсульфид
ПФСС	полифениленсульфидсульфон
ПФСн, PPSU	полифениленсульфон
ПФСнТ	полифениленсульфон, наполненный тальком
ПФСнУВ	полифениленсульфон, наполненный углеродным волокном
ПЭС	полиэфирсульфон
ПЭИ	полиэфиримиды
СВ	стекловолокно
СЭМ	сканирующая электронная микроскопия
ТГА	термогравиметрический анализ
УВ	углеродное волокно
УНТ	углеродные нанотрубки
УПС	Ударопрочный полистирол
б/н	образец без надреза
н/р	образец не разрушается
с/н	образец с надрезом
T_c	температура стеклования

$T_{пл}$	температура плавления
$E_{изг}$	модуль упругости при изгибе
$E_{раст}$	модуль упругости при растяжении
$\sigma_{разр}$	прочность, напряжение при разрушении
$\sigma_{тек}$	предел текучести
$\sigma_{изг}$	прочность при изгибе
A_p	ударная вязкость по Изоду
ε	относительное удлинение

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время для получения изделий из полимерных материалов все большую популярность набирает так называемое аддитивное производство или 3D-печать. Благодаря аддитивным технологиям стало возможным получать объекты любой степени сложности и геометрии, при этом в разы сократить длительность цикла от идеи до конкретного изделия, трудоемкость, материалоемкость и энергоемкость, обеспечить экологически чистое производство. 3D-технологии все больше внедряются в различные отрасли промышленности. В мире на 3D принтерах на данный момент уже изготавливается около 20 процентов законченных изделий, а не прототипов, а к 2020 году, по прогнозам, ожидается, что эта цифра достигнет 50 процентов.

При этом существующие на рынке импортные полимерные материалы, предлагаемые в основном фирмами – производителями оборудования, не обеспечивают получение изделий, выдерживающих существенные нагрузки.

Узкий диапазон доступных полимерных материалов для 3D-печати конструкционных изделий не только в Российской Федерации, но и в мире существенно ограничивает применение аддитивных технологий, что приводит к невозможности использования в достаточной степени технологических преимуществ нового цифрового производства для изготовления конкурентных образцов современной техники.

Исследовательская работа в области особенностей применения полимерных материалов в аддитивных технологиях остается весьма ограниченной и касается в основном АБС-пластика и полилактида, изделия из которых используются в качестве демонстрационных образцов, а не в качестве функциональных рабочих изделий.

Перспективным для применения в FDM-технологии (метод послойного нанесения расплавленной полимерной нити) является полифениленсульфон и композиционные полимерные материалы на его основе, которые сочетают высокую термостойкость, механическую прочность, химическую стабиль-

ность, радиационную стойкость, биологическую совместимость и являются перспективными для использования в машиностроении, аэрокосмической, автомобильной, электронной и медицинской промышленности.

К моменту выполнения настоящей работы в мире известна всего одна марка полифениленсульфона, пригодная для 3D-печати - PPSU фирмы Stratasys (США).

В связи с этим разработка новых композитных материалов на основе полифениленсульфона с комплексом необходимых для применения в аддитивных технологиях физико-химических свойств является **актуальной задачей** как в научном, так и в прикладном аспектах.

Цель работы заключалась в разработке композиционных материалов на основе полифениленсульфона с повышенными эксплуатационными и технологическими характеристиками для применения в аддитивных технологиях, изучении их термических и физико-механических свойств.

Основные **задачи** работы заключались в следующем:

- изучение влияния на физико-механические, термические и технологические свойства полифениленсульфона неорганических наполнителей и различных полимерных добавок;
- определение интервалов количественного соотношения компонентов, обеспечивающих оптимальные свойства композитного полифениленсульфона;
- проведение комплекса исследований по изучению влияния способа приготовления композитного материала на его эксплуатационные свойства;
- разработка рецептуры композитного полифениленсульфона для 3D-печати с оптимальными физико-механическими, термическими и технологическими свойствами с учетом полученных экспериментальных результатов;
- изучение возможности применения разработанных композиционных материалов в технологии 3D-печати методом послойного нанесения расплавленной полимерной нити.

Научная новизна. Разработан новый эффективный способ получения композиционных материалов на основе полифениленсульфона с высокой

ударной вязкостью и модулем упругости, основанный на особенностях распределения наполнителя в бинарной системе полифениленсульфон-поликарбонат.

Показано, что концентрирование наполнителя в фазе поликарбоната приводит к низким значениям ударной вязкости, тогда как его концентрирование в фазе полифениленсульфона с последующим введением поликарбоната приводит к получению ударопрочного и высокомодульного композита.

Определены оптимальные интервалы количественного соотношения компонентов композитного полифениленсульфона, обеспечивающие сочетание повышенных физико-механических свойств и технологичности для применения в методе послойного нанесения расплавленной полимерной нити.

Определен комплекс термических, физико-механических свойств, огнестойкость новых композиционных материалов на основе полифениленсульфона.

Продемонстрирована возможность получения 3D-изделий из разработанного композитного полифениленсульфона, не уступающих по свойствам литьевым образцам.

Практическая значимость. Разработаны новые рецептуры композитного полифениленсульфона с повышенными эксплуатационными свойствами для 3D-печати методом послойного нанесения расплавленной полимерной нити (FDM). Полученные композиты превышают по физико-механическим свойствам свойствам зарубежный полифениленсульфон для 3D-печати и готовы к использованию в промышленных масштабах.

На основе выполненных исследований расширен ассортимент суперконструкционных полимерных материалов для 3D-печати, что открывает новые возможности для использования технологических преимуществ аддитивных технологий в стратегически важных отраслях промышленности.

В ООО «Русская экструзионная компания» с положительным результатом проведены испытания разработанных композитных полифениленсульфонов для изготовления опытной партии филаментов и 3D-печати круп-

ногабаритных сложных тонкостенных изделий.

Работа выполнена в рамках реализации ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы», утвержденной постановлением Правительства Российской Федерации от 28 ноября 2013 г. №1096 (соглашение № 14.577.21.0278). Идентификатор проекта RFMEFI57717X0278.

Основные положения, выносимые на защиту:

- результаты исследования влияния различных наполнителей на свойства полифениленсульфона;
- результаты исследования влияния различных полимерных добавок на свойства полифениленсульфона;
- результаты исследования влияния способа получения и состава композитных полифениленсульфонов на их физико-механические, термические, технологические свойства;
- результаты исследования деформационно-прочностных, термических свойств и огнестойкости разработанных композиционных материалов;
- результаты апробации разработанных композитов в 3D-печати и свойства полученных 3D-изделий.

Личный вклад автора состоит в подборе и анализе научной литературы по теме диссертации, выполнении экспериментальной части работы и обработке полученных результатов. Выбор стратегии исследований, планирование этапов работы, обсуждение полученных результатов, формулирование выводов выполнены совместно с научным руководителем.

Апробация работы. Основные результаты работы доложены и обсуждены на следующих российских и международных научных конференциях: XII-XIV международных научно-практических конференциях «Новые полимерные композиционные материалы» (г. Нальчик, 2016-2018 гг.); IV международной конференции «Современные тенденции развития химии и технологии полимерных материалов» (г. Санкт-Петербург, 2018 г).

Публикации результатов. По результатам диссертации опубликовано 6 печатных работ, в том числе 4 статьи в журналах, рекомендованных ВАК Российской Федерации, получен 1 патент РФ на изобретение.

Структура и объем работ. Диссертация состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения и списка цитируемой литературы, включающего 194 наименования. Работа изложена на 121 странице, содержит 51 рисунок, 20 таблиц.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Полимерные материалы в аддитивных технологиях

Новое направление переработки полимерных материалов – 3D-печать или так называемое аддитивное производство в настоящее время стремительно проникает в различные сферы промышленности и начинает уверенно конкурировать со стандартными устройствами и оборудованием. Главным преимуществом аддитивных технологий по сравнению с экструзией, литьем под давлением, прессованием является то, что на основе цифровой модели можно быстро получать объекты любой степени сложности и геометрии. Построение объекта происходит последовательным нанесением полимерных слоев, которые отображают контуры модели. 3D-печать имеет огромный потенциал для сокращения, как времени цикла, так и стоимости производства изделия [1]. Изготовление сложнейших деталей, которые невозможно изготовить традиционными способами, с применением 3D-принтеров занимает считанные дни вместо месяцев и делают производство на 35-55 % дешевле.

Изготовленные 3D-изделия могут применяться во многих отраслях, например, медицине [2], оборонной и авиакосмической промышленности [3], робототехнике и т.д.

В настоящее время можно выделить ряд основных методов аддитивного производства, основные различия которых заключаются в методе нанесения слоев и используемых расходных материалах (это могут быть металлы, полимеры, керамика): Наиболее распространенные методы представлены на рисунке 1.

В экструзионном методе, где моделирование происходит за счет послойного нанесения расплавленной полимерной нити (англ. Fused Deposition Modeling (FDM)), термопластичный моделирующий материал, определенного диаметра, подаётся через экструзионную (выдавливающую) головку с контролируемой температурой, нагреваясь в ней до полужидкого состояния.

Выдавливающая головка наносит материал очень тонкими слоями на неподвижное основание. Головка выдавливает материал с очень высокой точностью. Последующие слои ложатся на предыдущие, отверждаясь и соединяясь друг с другом.



Рисунок 1 – Схематическое изображение методов аддитивного производства

В порошковом методе или селективном (выборочном) лазерном спекании (англ. Selective Laser Sintering (SLS)) (рисунок 2), используются металлические, керамические, пластиковые порошки, а спекание слоев происходит за счет лазерного или теплового излучения. Существенным преимуществом SLS-процесса является отсутствие так называемых поддержек при построении модели.

Для SLS-метода могут использоваться как аморфные так и кристаллические полимеры (рисунок 3). Но предпочтение отдают все таки кристаллическим, так как у них имеется достаточно четко выраженная температура плавления выше которой полимер имеет низкую вязкость, что

благоприятствует скорости и качеству спекания. При этом их плотность ближе к плотности отлитых образцов.

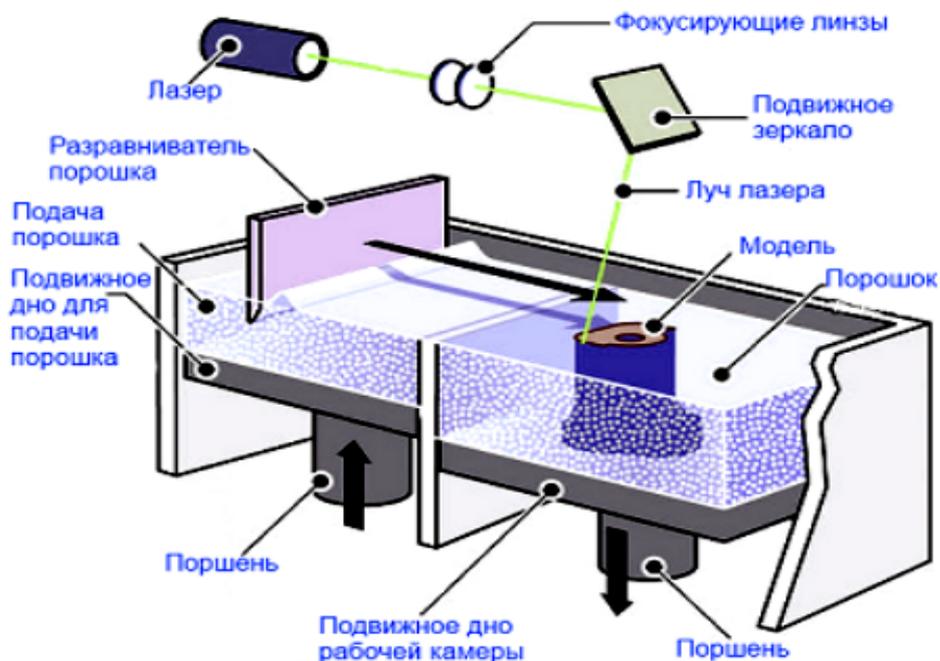


Рисунок 2 – Схематическое изображение метода селективного лазерного спекания



Рисунок 3 – Материалы для селективного лазерного спекания

Спекание же аморфных полимеров происходит при температурах выше T_c , при этом материал еще имеет достаточно высокую вязкость расплава. При том что вязкость их снижается с увеличением температуры, они не имеют резкого перехода в вязкотекучее состояние. Скорость потока и спекания ниже чем у кристаллических. Что приводит к более пористой дефектной структуре. Следовательно и прочностные характеристики у аморфных полимеров ниже.

Однако недостатком кристаллических полимеров является их усадка при охлаждении, что приводит к геометрическим неточностям, что не проявляется у аморфных полимеров. Как видно из рисунка 4, ниже $T_{пл}$ у кристаллического полимера происходит резкое сокращение объема, тогда как у аморфного данный процесс протекает достаточно плавно.

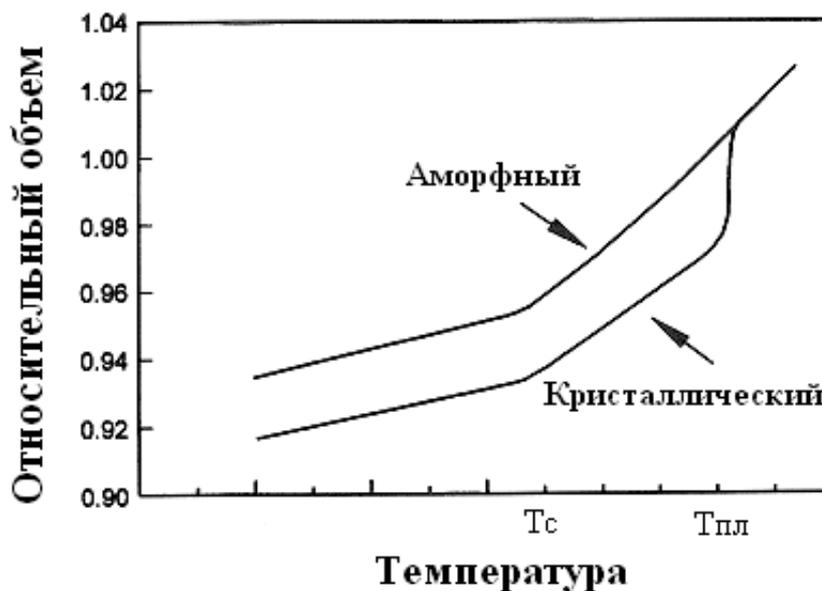


Рисунок 4 - Сокращение объема полимера при охлаждении

Стереолитография (англ. Stereo Lithography Apparatus (SLA)), метод полимеризации, в котором в качестве модельного материала используются специальные фотополимерные смолы, которые облучаются ультрафиолетовым лазером.

Более доступными технологиями являются послойное нанесение расплавленной полимерной нити и послойное лазерное сплавление/спекание полимерных порошков, которые могут использоваться не только для создания прототипов, но и для получения готовых изделий.

Метод послойного нанесения расплавленной нити полимера (ПНРНП) или FDM является быстро развивающейся технологией 3D-печати. Преимущества этой технологии [4] заключаются в простоте переработки материала, низких затратах на техническое обслуживание, компактных размерах оборудования [5]. Основным недостатком FDM является узкий диапазон доступных материалов [6]. Многие коммерческие 3D-принтеры могут печатать только полилактидом (ПЛА) и акрилонитрилбутадиенстиролом (АБС).

Перспективными для применения в FDM технологиях являются суперконструкционные полимеры, которые значительно превосходят свойства остальных материалов, используемых в данном методе печати. Они имеют высокую термостойкость, механическую прочность, химическую стабильность, радиационную стойкость, биологическую совместимость [7] и могут быть использованы в широком спектре областей, таких, как аэрокосмическая, автомобильная, электронная и медицинская промышленность.

На сегодняшний момент на рынке представлено только 4 марки высокотермостойких суперконструкционных полимеров для применения в аддитивных технологиях методом FDM – это полифениленсульфон марки PPSU фирмы Stratasys, полиэфиримид марок Ultem 1010 и Ultem 9085 и полиэфирэфиркетон марки PEEK Victrex.

Как отмечают авторы патента [8], принадлежащего фирме Stratasys, практически все коммерческие высокотемпературные термопласты в чистом виде непригодны для 3D-печати в связи с высокими значениями вязкости расплава. Поэтому для повышения их технологичности используют различные модифицирующие добавки. Так, материал, предлагаемый для 3D-печати фирмой Stratasys – PPSU, представляет собой смесь полифениленсульфона марки Radel R 5600 NT (Solvay Advanced Polymers, L.L.C.) и поликарбоната

марки Lexan (General Electric Plastics). Также для снижения адгезии между модельным полимерным материалом и материалом поддержки предложено использование в качестве полимерного материала для 3D-печати смеси полифениленсульфона с поликарбонатом и силиконом. Как отмечают авторы, применение силикона предотвращает забивание сопел фильеры.

Компания Stratasys (США), лидер в отрасли FDM-печати, помимо полимер-полимерных композитов, серийно производит только угленасыщенный полиамид. В одной из работ [9] был опробован экспериментальный композиционный материал – нить производства Stratasys на основе полиэфиримида с содержанием 10 % дискретных углеродных волокон, однако результаты механических испытаний полученных образцов оказались неудовлетворительными в связи с содержанием большого количества пор в полученных образцах.

Совокупность экспериментальных данных, полученных к настоящему времени в мире, показывает, что по свойствам 3D-изделия, полученные из полимерных материалов, уступают литьевым, а большинство 3D-печатных полимерных продуктов по-прежнему используются в качестве концептуальных прототипов, а не функциональных изделий [10]. Такие недостатки ограничивают широкое промышленное применение 3D-печатных полимерных изделий.

Для повышения прочностных свойств полимерных материалов, используемых для 3D-печати, их модифицируют, включая в структуру дополнительные функциональные группы, или получают на их основе композиты и нанокompозиты. С целью улучшения прочностных свойств полимерных материалов для 3D-печати используют большое разнообразие добавок, как органических, так и неорганических [11, 12]. Например, повышение модуля при растяжении достигается путем добавления в АБС частиц железа или меди [13], улучшение износостойкости – путем добавления в полиамид-6 алюминия и оксида алюминия (Al_2O_3) [14], а повышение диэлектрической проницаемости - путем добавления керамических [15, 16] или вольфрамовых [17] частиц в такие полимеры, как АБС, полипропилен, поликарбонат и др.

Так, в работе Castles и др. [18] продемонстрирована печать с использованием композита на основе АБС-пластика и титаната бария (BaTiO_3) с помощью FDM-технологии. Повышение диэлектрической проницаемости АБС наблюдалось за счет включения частиц BaTiO_3 . При добавлении 70 масс. % BaTiO_3 относительная диэлектрическая проницаемость печатного композита увеличивалась на 240 % по сравнению с чистым полимером.

Одной из проблем для процесса печати методом FDM является искажение напечатанных изделий, что обусловлено тепловым расширением полимера. Добавление металлических частиц в полимеры оказалось эффективным решением этой проблемы [19]. При добавлении меди и железа композиты АБС показали значительное снижение коэффициента теплового расширения, поэтому искажение печатных образцов значительно сократилось.

Другая особенность процесса печати методом FDM – это анизотропия свойств 3D-печатных изделий, которая, в зависимости от применения, может быть преимуществом или недостатком. Если напечатанное изделие должно использоваться в условиях изотропного нагружения, низкие прочность на растяжение и модуль упругости в направлении, перпендикулярном ориентации построения объекта при печати [20], могут привести к повреждению напечатанного изделия. Для снижения анизотропии механических свойств Perez и др. [21] ввели в АБС в качестве наполнителя термопластичный эластомер; результаты испытания на растяжение напечатанных образцов продемонстрировали уменьшение разницы между прочностью на разрыв в продольном и перпендикулярном направлении в два раза, что указывает на уменьшение анизотропии механических свойств.

Типичные короткие волокна, такие, как стекловолокна (СВ) [22] и углеродные волокна (УВ) [23-27], использовались как наполнители для улучшения механических свойств АБС для 3D-печати.

В работе [23] исследовано влияние ориентации волокон и пористости на свойства напечатанных деталей из армированного углеродным волокном АБС. Отмечено, что ориентация волокон и пористость композитов играют

важную роль в определении свойств конечных изделий.

Поскольку пустоты, образовавшиеся во время процесса печати, значительно ухудшают механические свойства печатных композитов, исследователи приложили много усилий для изучения того, как уменьшить образование пустот. Недавно было обнаружено, что для уменьшения пористости в печатных образцах в полимер могут быть добавлены расширяемые микросферы [28]. Tekinalp и др. [23] продемонстрировали, что введение в АБС углеродного волокна позволяет увеличить прочность на растяжение и модуль упругости на 115 % и 700 % соответственно при содержании волокон до 40%. В работе [29] также изучали влияние содержания углеродных волокон на механические свойства композиций на основе АБС, напечатанных методом FDM. Наилучшая печать наблюдалась при наполнении АБС волокном в количестве 5 масс. %. Более высокое наполнение волокном ухудшало качество печатных деталей из-за более высокой пористости.

Ряд исследований посвящен 3D-печати композитов на основе непрерывных волокон [30-33]. Было обнаружено, что на механические свойства композитов ПЛА с непрерывным волокном влияют толщина слоя осаждения, температура разжижения, интервал между слоями и скорость печати [31]. Мацузаки и др. [33] сообщили, что модуль упругости при растяжении и прочность трехкомпонентных композитов ПЛА с непрерывным углеродным волокном составляют 19,5 ($\pm 2,08$) ГПа и 185,2 ($\pm 24,6$) МПа, соответственно, что составляет 599 % и 435 % от модуля упругости при растяжении и прочности чистого образца ПЛА. Это улучшение механических свойств намного больше по сравнению с ПЛА, армированным короткими волокнами. Однако, в некоторых случаях в печатных образцах все еще существуют нерегулярность и разрыв волокон. Хотя механические свойства композитов были в значительной степени улучшены по сравнению с чистым полимером, улучшение было ниже теоретического значения, вычисленного правилом смеси [30, 32].

Наноматериалы, такие, как углеродные нанотрубки [34-36], графен [37,

38], графит [39, 40], керамика [41] и металлические наночастицы [42, 43], часто обладают уникальными механическими, электрическими и тепловыми свойствами. Таким образом, добавление наноматериалов в полимеры для печати могло бы обеспечить создание высокоэффективных функциональных композитов. Наноматериалы используются и для улучшения механических свойств печатных композитных деталей. Добавление 10 масс. % углеродного нановолокна [44] или 10 масс. % многослойных углеродных нанотрубок [45], 5 масс. % диоксида титана (TiO_2) [46] показало увеличение прочности на растяжение напечатанных композитных деталей по сравнению с ненаполненными полимерными частями, соответственно, но все печатные образцы демонстрировали уменьшение относительного удлинения при разрыве и в общем более хрупкие свойства.

Wei и др. [47] впервые продемонстрировали усиленный армированным графеном композит АБС с повышенной электропроводностью, который может быть напечатан FDM-принтером. При добавлении 5,6 масс. % графена электропроводность нанокомпозитов на основе АБС возросла на порядок. Для улучшения термической стабильности печатных нанокомпозитов предлагается включение наноглины [48].

Промышленно производимые композитные нити для 3D-печати в основном получают на основе стандартных пластиков, термические и механические свойства которых не позволяют использовать их для деталей, эксплуатирующихся при повышенных температурах и нагрузках.

Таким образом, несмотря на то, что трехмерная печать полимерных материалов в последние годы претерпела значительные изменения, она по-прежнему недоступна большинству отраслей. В первую очередь, широкое применение 3D-печати сильно ограничено небольшим ассортиментом полимеров, пригодных для печати. В настоящее время только термопластичные полимеры с низкой температурой стеклования и подходящей вязкостью, несколько порошкообразных материалов и фотополимеров могут быть использованы в трехмерной печати.

1.2 Ароматические полиэфирсульфоны: получение, свойства, применение

Ароматические полиэфирсульфоны представляют собой высокоэффективные полимеры с отличной химической стойкостью и термической стабильностью, высокой прочностью и гибкостью, прозрачностью, а также высокой температурой стеклования и хорошими пленкообразующими свойствами [49, 50]. Ароматические полиэфирсульфоны стойки к действию минеральных кислот, щелочей, растворов солей, спиртов, алифатических углеводородов, масел, эфиров, однако они растворяются в хлорированных углеводородах и амидных растворителях [49, 51]. Благодаря высоким эксплуатационным свойствам полиэфирсульфоны применяются в качестве фильтрационных мембран [52-61].

В настоящее время в промышленном масштабе выпускают 3 вида ароматических полиэфирсульфонов [62-63] (таблица 1).

Основными производителями ароматических полиэфирсульфонов являются фирмы Solvay Advanced Polymers (Бельгия), BASF (Германия), Sumitomo (Япония) и JDA Degussa (Германия). В России опытно-промышленное производство полисульфонов имеется в АО «Научно-исследовательский институт полимерных материалов».

На сегодняшний день существуют два основных подхода к синтезу ароматических полиэфирсульфонов методом поликонденсации:

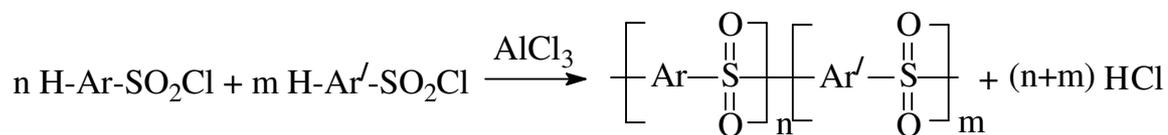
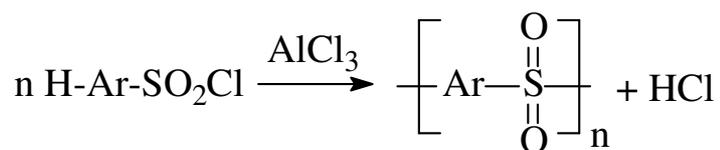
- синтез методом электрофильного замещения;
- синтез методом нуклеофильного замещения.

Выбор конкретного подхода зависит от структуры конечного полимера, области применения и в значительной мере определяется доступностью и стоимостью исходного сырья.

Таблица 1 – Химическая структура и температура стеклования ПСФ

Полимер	Структура	T _с , °C
Полисульфон (ПСФ)		187
Полиэфирсульфон (ПЭС)		225
Полифениленсульфон (ПФСН)		220

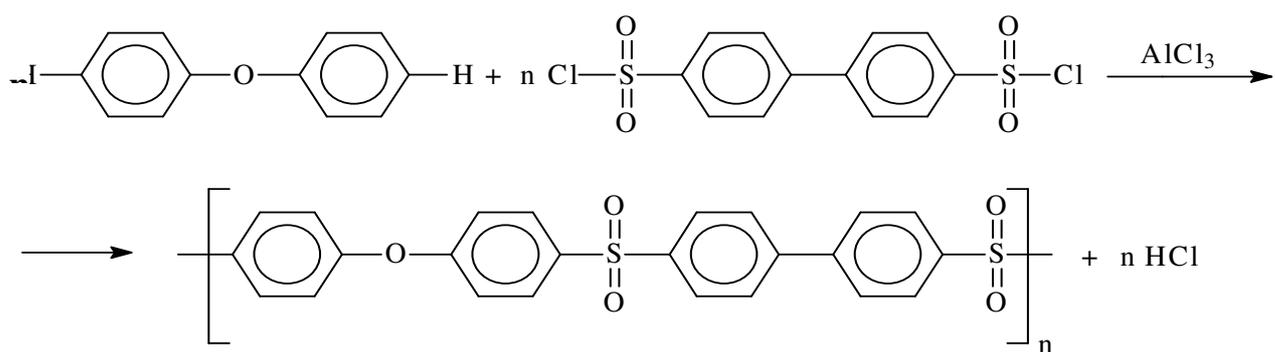
Ароматические полиэфирсульфоны получают реакцией Фриделя-Крафтса гомополиконденсацией моно- и дисульфонилхлоридов с различными углеводородами в присутствии кислот Льюиса (FeCl₃, AlCl₃, BF₃, SbCl₅, InCl₃) [64-75]:



где Ar и Ar' -

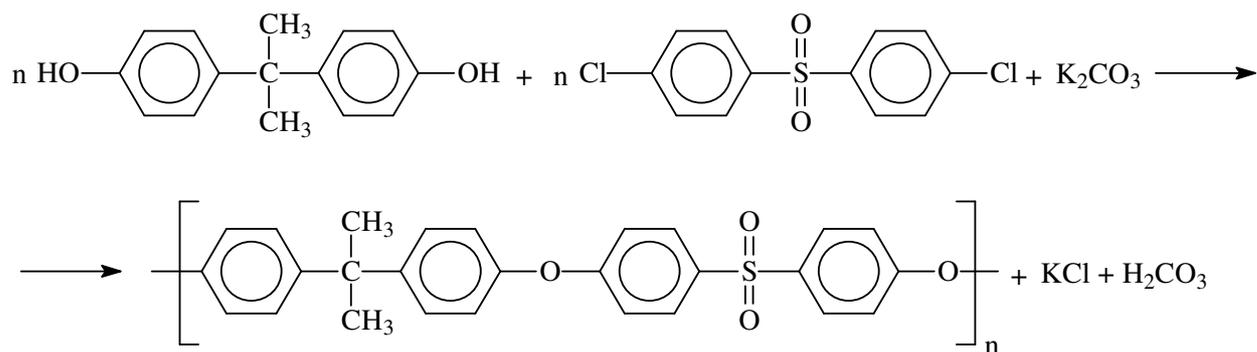
– поликонденсацией дифенилового эфира с дисульфонилхлоридом по сле-

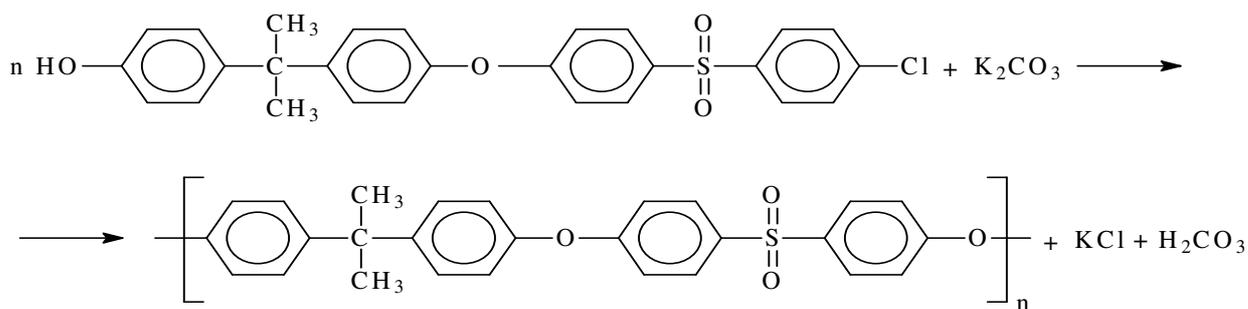
дующей схеме:



Реакцию получения ароматических полиэфирсульфонов методом электрофильного замещения можно проводить в расплаве при 230-320 °С и в таких растворителях, как дисульфид углерода, нитробензол, хлорированный дифенил при температурах от 45 до 160 °С. Полиэфирсульфоны, синтезированные в расплаве, частично растворимы (до 80 %) в тетрагидрофуране и амидных растворителях и имеют цвет от светло-коричневого цвета до темного; полученные в растворе полимеры имеют черный цвет и растворимы в органических растворителях.

Наиболее широко используемый метод для коммерческого производства полиэфирсульфов основан на реакции нуклеофильного ароматического замещения, протекающего при высоких температурах. Технологическая схема включает реакцию конденсации двух мономеров с бифункциональными реакционными группами или гомополиконденсацию мономера с использованием либо водного раствора гидроксида натрия, либо сухого карбоната калия в полярных апротонных растворителях [76-81]:





Определяющими факторами для полного протекания реакции методом нуклеофильного замещения являются: структура исходных мономеров, тип фенолята и подбор апротонного диполярного растворителя (АДПР).

Возрастающий интерес к полимерам сульфонового ряда обусловлен в первую очередь свойствами данных полимеров. Все промышленные марки полиэфирсульфонов – аморфные термопластичные полимеры, демонстрирующие высокую прочность и стабильность размеров. Основным преимуществом этого класса полимеров является их способность выдерживать воздействие повышенных температур, как на воздухе, так и в воде в течение продолжительного периода времени (до 20 лет). Температура длительной эксплуатации для ПСФ составляет 150 °С, а для ПЭС и ПФСн – 180 °С.

Благодаря высокому уровню физико-механических свойств в температурном диапазоне от -50 °С до +220 °С ароматические полиэфирсульфоны превосходят большинство термопластов, присутствующих на рынке. Для них также характерна высокая стабильность размеров (низкое водопоглощение, низкий коэффициент линейного теплового расширения, отсутствие коробления вследствие кристаллизации, низкая ползучесть даже при высокой температуре), отличная стойкость к тепловому старению, высокая химстойкость и при повышенных температурах, устойчивость к многократной стерилизации, прозрачность, слабая окрашиваемость пищевыми продуктами, низкая горючесть.

Удачное сочетание свойств обеспечило широкое применение полиэфирсульфонов в следующих отраслях[75]:
 приборостроении – смотровые стекла, измерительные инструменты, филь-

рационные мембраны, корпусные детали, сосуды для сбора секретов, боксы для стерилизации;

электротехнике и электронике – каркасы катушек индуктивности, соединительные штекеры, сенсоры, крепежные подложки для кристаллов, кристаллоносители, изоляция батарейных модулей, каркасные системы батарейных модулей, ламповые патроны, модули силовых выключателей и реле;

автомобильной промышленности – корпуса и рефлекторы ламп головного света, сепараторы подшипников качения, переключающие элементы, модули масляных насосов, вилки механизма переключения передач, крыльчатые колеса, корпуса плавких предохранителей;

товарах народного потребления – посуда для микроволновых печей, бутылки для кормления младенцев, детали электрических кухонных плит, поручни, модули фильтров, компоненты «неприлипающих» покрытий;

отоплении и санитарно-техническом оборудовании – крыльчатые колеса насосов, компоненты санитарно-технической арматуры (трубные фиттинги), модули счетчиков горячей воды.

Все большее распространение получает применение ПФСн в авиационной промышленности благодаря высокой огнестойкости, низкой дымообразующей способности при низкой токсичности продуктов горения, высокой устойчивости к длительным нагрузкам.

1.3 Композиционные материалы на основе ароматических полиэфирсульфонов

Улучшение прочностных характеристик полимерных материалов – одна из основных проблем во многих отраслях науки и производства. Это обусловлено тем, что повышение прочности материалов позволяет уменьшить остроту проблемы снижения их пластичности, имея в виду прежде всего ударопрочность, склонность материала к хрупкому разрушению. Создание композиционных материалов, сочетающих в себе высокую прочность и пластич-

ность, позволяет снять ограничения по применению полимеров в качестве конструкционного материала.

Композиционный материал может быть создан введением в полимерную матрицу минеральных наполнителей, что способствует повышению прочностных показателей, огнестойкости, износо- и химической стойкости, улучшению тепло- и электрических свойств, а также снижению токсичности при горении.

Среди различных неорганических наполнителей (цеолиты, оксид кремния (II) и т.д.) слоистые силикаты (монтмориллонит) заслуживают особого внимания из-за способности диспергироваться в полимерной матрице даже при малых количествах (менее 1 %) [82-84]. Так, в работах [85-93] представлены сведения о ПСФ-глинистых нанокompозитах.

Авторами [88] для оценки влияния монтмориллонита (ММТ) на физико-механические свойства ПСФ было проведено наполнение ПСФ немодифицированным (Cloisite Na) и органически модифицированным ММТ (Cloisite 30B). О распределении ММТ в полимерной матрице судили по микрофотографиям, полученным с использованием сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) (рисунок 5).

Как видно из рисунка 5, введение в ПСФ органомодифицированного ММТ способствует его более равномерному распределению и уменьшению пористости материала.

При этом следует отметить, что предварительная органомодификация ММТ способствует низкому водопоглощению композита и увеличению жесткости (наблюдается повышение модуля упругости) (таблица 2).

В качестве органомодификаторов глины также применяются додециламмонийбромид [89], додециламином [90], цетилтриметиламмонийбромид [91]. При этом, как отмечают авторы, полученные нанокompозиты обладают улучшенной термической стабильностью и механическими свойствами.

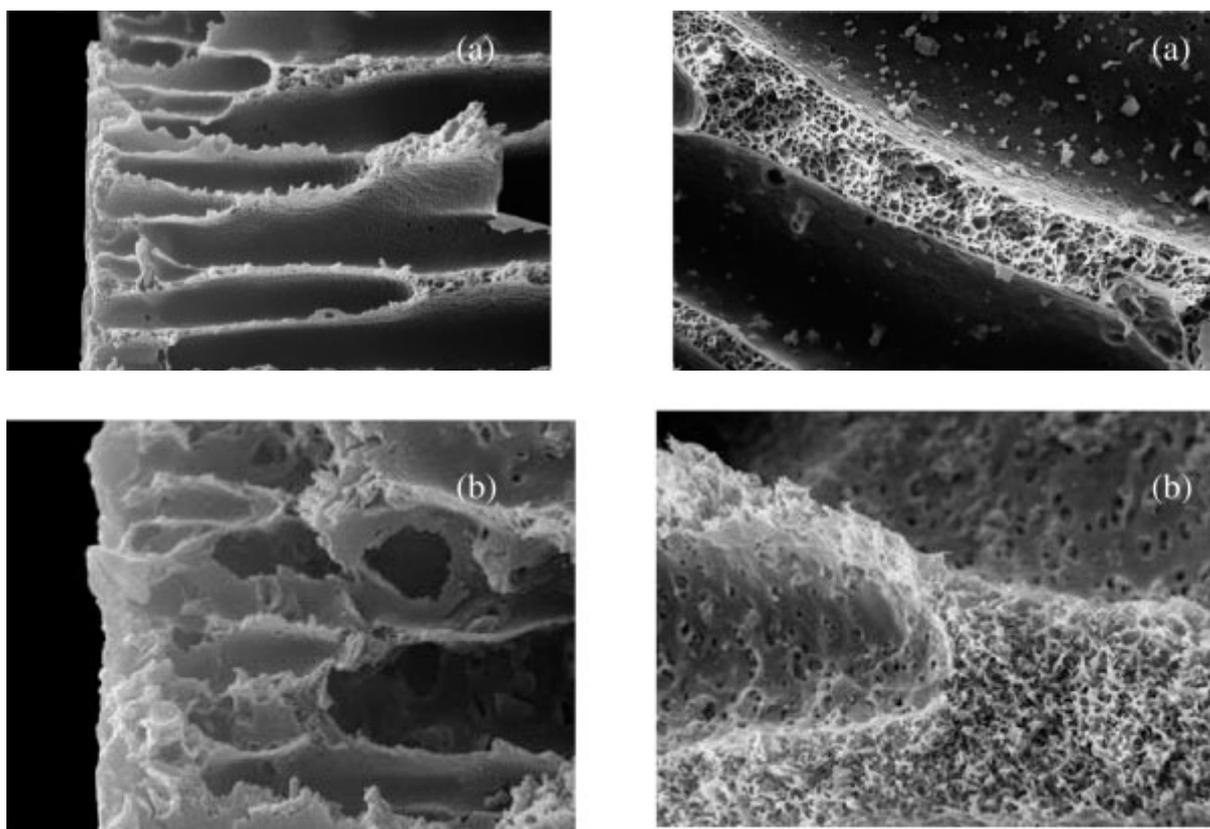


Рисунок 5 – микрофотографии СЭМ ПСФ/ММТ (2%); а) Cloisite Na; б) Cloisite 30B [88]

Таблица 2 – Механические свойства ПСФ/ММТ (2%)

Образцы	σ_T , МПа	$E_{упр}$, МПа	ε , %
ПСФ	77,8	2438	4,9
ПСФ/ Cloisite Na	52,6	2913	2,6
ПСФ/ Cloisite 30B	46,2	3009	3,3

Еще одним минералом из класса слоистых силикатов, представляющим наибольшую ценность, в качестве наполнителя является тальк, применяемый в виде тонкоизмельченного порошка. Так авторами [92] были получены композитные материалы на основе ПСФ с различным содержанием талька (0,1-0,5 %). Было отмечено, что с увеличением содержания талька наблюдается улучшение термических свойств нанокомпозитов. Также существенно, что при введении 0,1 % талька в ПСФ наблюдается более равномерное распре-

ление наполнителя в полимерной матрице, а при 0,5 %-ом наполнении происходит образование агломератов (рисунок 6).

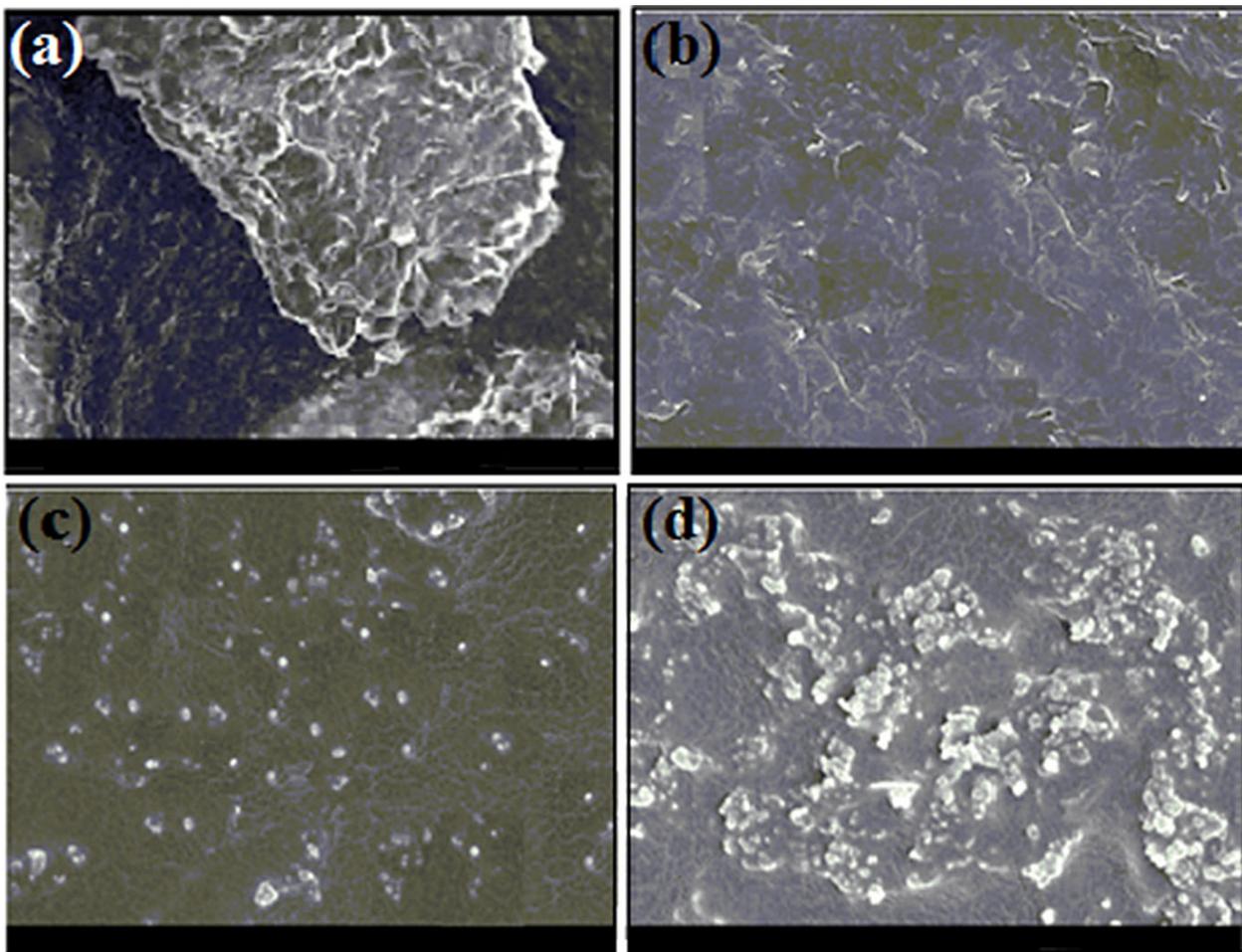


Рисунок 6 – Микрофотографии СЭМ: а) тальк, б) ПСФ, с) ПСФ/тальк 0,1%,
d) ПСФ/тальк 0,5 % [92]

Повышению термостабильности ПСФ также способствует введение диоксида титана [93]. Исследования морфологии и распределения TiO_2 в полимерной матрице ПСФ показали, что при содержании TiO_2 выше 5% наблюдается агломерация частиц (рисунок 7).

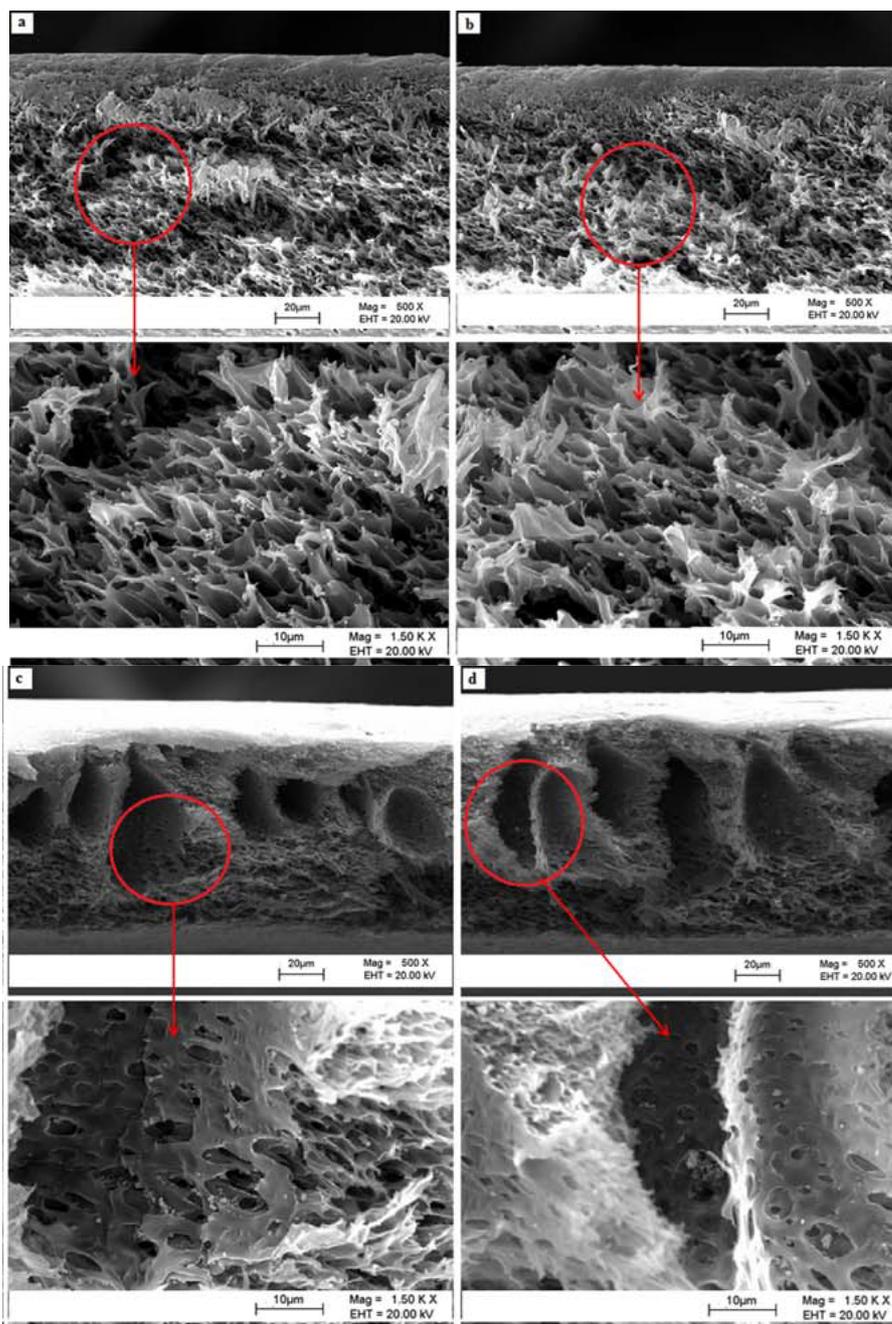


Рисунок 7 – Микрофотографии СЭМ ПСФ/ TiO_2 : а) 1%, б) 3%, в) 5%, г) 7%

Таким образом, можно сделать вывод, что модификация ПСФ минеральными наполнителями дает положительные результаты по повышению прочности и термостойкости полимерной матрицы, но не решает проблемы охрупчивания наполненных образцов. Поэтому этот подход для получения композита можно считать перспективным в условиях сочетания минеральных наполнителей модификаторами ударной вязкости.

Следует отметить, что в течение последних десятилетий в аэрокосми-

ческой, морской и автомобильной промышленности широкое применение находят термореактивные материалы, армированные волокном [94-97], заменяя традиционные материалы, такие, как сталь и алюминий благодаря высокой удельной прочности, жесткости, высокому демпфированию и низкому коэффициенту теплового расширения в сочетании с низкой плотностью [98]. В последнее время так же растет интерес к использованию термопластов [99] для замены термореактивных материалов в качестве матриц из-за ряда таких преимуществ, как более высокая ударопрочность, более короткий производственный цикл, а также возможность вторичной переработки [100-102].

Высокотемпературные термопласты, такие, как полифениленсульфиды (ПФСд), полифениленсульфоны (ПФСн) и полиэфиримиды (ПЭИ), наполненные углеродным волокном (УВ) или стекловолокном (СВ), используются в авиационной промышленности благодаря их отличным механическим и трибологическим свойствам, хим- и влагостойкости, термостойкости и низкой воспламеняемости [103-116].

Микроструктура и межфазное взаимодействие на границе полимер – волокно во многом определяет свойства композиционных материалов. Поверхностный слой представляет собой область, в которой волокно и полимерная матрица химически или механически совмещены.

Известно, что на образование адгезионного контакта оказывают влияние большое число факторов, и наиболее важными из них являются процессы равномерного распределения адгезива на поверхности субстрата с образованием химических связей, механических сцеплений, локальных напряжений и дефектов на границе раздела фаз. Считается, что высокоразвитая поверхность УВ является причиной высокой прочности адгезионного соединения.

Высокая смачиваемость наполнителя полимерной матрицей может предопределять прочностные характеристики готового изделия. Однако, сложность различных стадий процесса производства композитов и, зачастую, отсутствие должного контроля межфазных характеристик приводят к тому, что многие композитные материалы не достигают своего потенциала.

В основном это наблюдается в процессе получения композита, когда полимер не смачивает или плохо смачивает поверхность волокна. В таком случае поверхность волокна аппретируют, обрабатывают высококонцентрированными растворами олигомеров, полимеров или вводят в полимерную матрицу поверхностно-активные вещества различной природы, которые позволяют регулировать процесс смачивания наполнителя связующим [117-121].

Наполнение ПФСн углеродными и стеклянными волокнами приводит к значительному улучшению свойств изделий. Создание композитов на основе ПФСн, наполненных дискретными волокнами, способствует повышению деформационной теплостойкости и механических свойств.

Очевидно, это связано с существенным изменением условий кристаллизации и морфологии ПФСн в наполненных композициях [112-127]. Углеволокно в полимерной матрице выступает в качестве центра кристаллизации с образованием двумерной кристаллической решетки, при этом резко ускоряется процесс кристаллизации. Центры кристаллизации возникают в основном на поверхности углеволокна. Большая прочность связи углеродного волокна с полимерной матрицей способствует замедлению развития усталостных трещин композита.

Обработка кислотами, щелочами, электрохимическим окислением, радиационным облучением способствуют повышению адгезионной способности волокон. Однако, использование агрессивных реагентов, которые являются экологически небезопасными, требует специальных условий хранения и утилизации. С точки зрения экологической безопасности наиболее эффективным является плазменный метод модификации [128-138].

Воздушная плазменная обработка способствует увеличению шерховатости стекла [126] и УВ и увеличению концентрации С–О-групп на поверхности углеволокон (рисунок 8). Для получения композитного материалы ПФСн плавят и вытягивают вдоль УВ с последующим плавлением при 320 °С. Таким образом, проявляется как химическое

связывание, так и механическое воздействие на границе раздела фаз, что стало эффективным в увеличении межслоевой прочности на сдвиг композита.

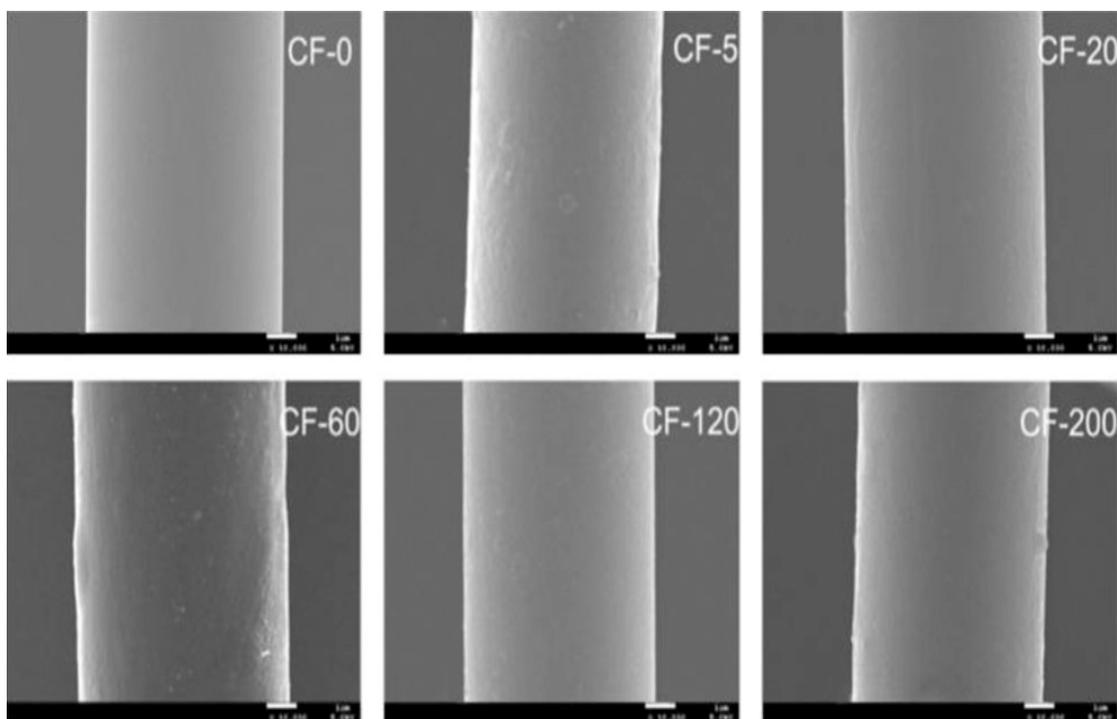


Рисунок 8 – СЭМ изображение УВ обработанных под напряжением 1,0 кВт в различный промежуток времени

В работах [129-132] был предложен способ упрочнения композитных материалов нагреванием под давлением выше температуры стеклования и ниже температуры плавления полимерной матрицы. ПФСн, наполненные УВ, нагревали под давлением при 240 °С [133]. Как прочность, так и ударная вязкость заметно улучшались для обработанных композитов.

В последнее время широко используются гибридные наполнители, представляющие собой смесь коротких волокон и дисперсных наполнителей, распределенных в полимерной матрице [134-137]. В работе [136] авторы на первой стадии получения композитных материалов обрабатывали углеволокна 3 способами:

- пропиткой силановым связующим агентом КН-560;

- пропиткой диспергированным в КН-560 графеном (0,1; 0,5 %);
- пропиткой диспергированным в воде графеном (0,1; 0,5 %).

Как показано на рисунке 9, при обработке УВ диспергированным в КН-560 графеном он распределяется по всей длине УВ равномерно, а при диспергировании в воде графен образует агломераты.

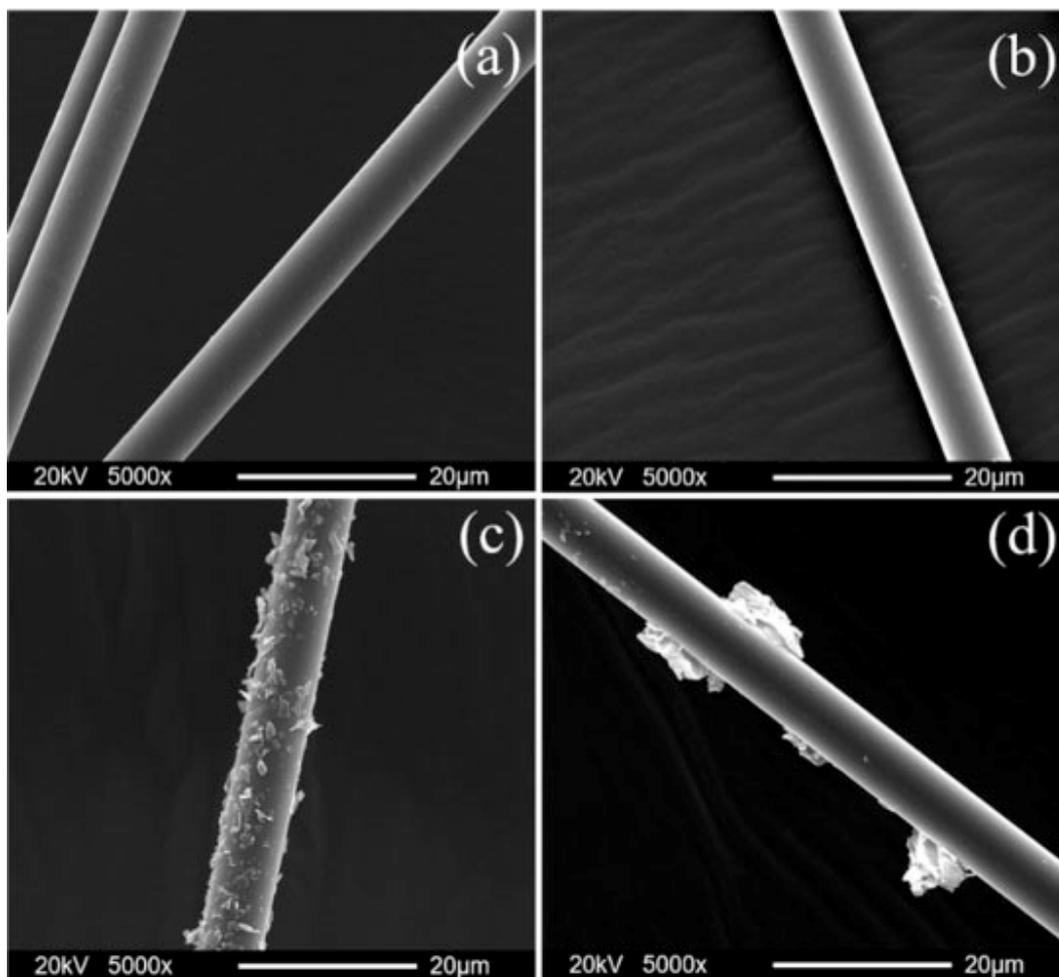


Рисунок 9 – Поверхности: а –УВ; б –УВ-КН-560;
с –УВ-КН-560 0,5%; д –УВ-вода 0,5%

Обработанные в течение 15 часов УВ сушат в вакуумной печи при 100°C. Композиты получают на экструдере при 310 °С с последующим гранулированием и формованием на литьевой машине.

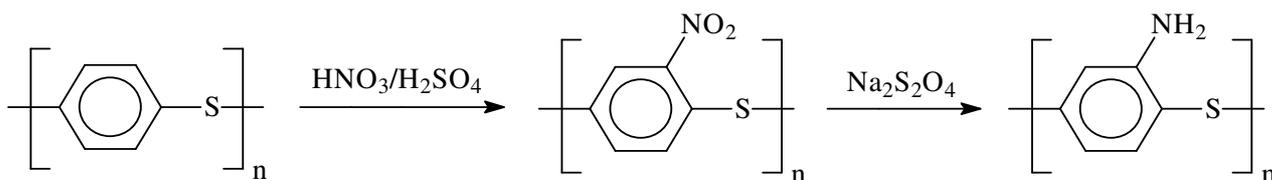
Для литьевых композитов на основе обработанных графеном УВ наблюдается повышение механических свойств на 20 % в сравнении с необра-

ботанными. Механическое сцепление адгезива с поверхностью субстрата обусловлено ее шероховатостью и является основной причиной адгезионного взаимодействия.

В работе [138] для уменьшения пористости углепластика в полимерную матрицу вводят до 1 % фулереноподобных наночастиц WS_2 . Наночастицы способствуют лучшей пропитке УВ полимером, что приводит к более низкой степени пористости и повышению сопротивляемости расслаиванию [139]. Введение в полимерную матрицу выше 0,5 масс. % WS_2 способствует повышению теплового расширения. Введение одновременно микро- и нано-наполнителей приводит к синергетическому эффекту, который приводит к увеличению жесткости, прочности, теплопроводности и огнестойкости композита.

Перспективным способом модификации УВ представляется его обработка углеродными нанотрубками (УНТ) [140-142]. Для равномерного распределения УНТ по всей поверхности УВ их смешивают в ацетоне под действием ультразвука в течение 2 часов с последующим испарением растворителя на воздухе. Смесь УВ/УНТ сушат при 125 °С в вакуумной печи в течение 1 часа [142]. В результате исследований композиционных материалов ПФСд-УВ/УНТ было выявлено, что ударная вязкость возрастает в 1,5 раза, а модуль упругости при изгибе – на 5 %.

Для лучшей совместимости ПФСд с УВ или СВ синтезируют полимер, содержащий в структуре аминогруппы. Функционализированный полимер получают обработкой ПФСд смесью азотной и серной кислот с последующим восстановлением нитро - до аминогруппы по следующей схеме [53-55]:



Композиты с содержанием волокна 20 масс. % получали экструдирова-

нием при 310°C с последующим формованием на литьевой машине. Как отмечают исследователи [143], физико-механические показатели для композитов ПФСд-NH₂/УВ намного выше, чем для ПФСд-УВ. Очевидно, это связано с тем, что -NH₂-группы приводят к усилению межфазной адгезии между полимером и волокном (рисунок 10).

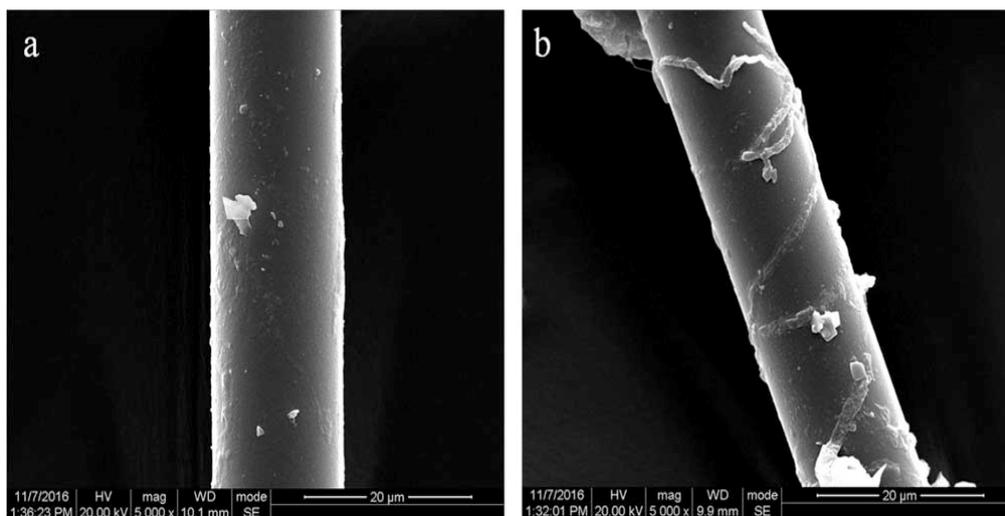


Рисунок 10 – Поверхность композита ПФСд/УВ (а) и ПФСд-NH₂/УВ (б)

Как показывают исследования [144], прочность при растяжении, модуль Юнга, прочность на изгиб и ударная вязкость с надрезом увеличиваются на 13 %, 9,5 %, 4 % и 14 % соответственно в сравнении с ПФСд/СВ.

Методом ручной укладки непрерывных углеволокон с листами ПФСд с последующим прессованием были получены композиты [145-156] без использования связующих агентов (рисунок 11).

Структура и расположение волокна в матрице играет решающую роль в регулировании механических свойств. Исследователи [145] отмечают, что прочность на разрыв и модуль изгиба при растяжении повысились на 60 и 125 % соответственно по сравнению с ненаполненной полимерной матрицей. Термогравиметрический анализ показал рост термостойкости на 17 %.

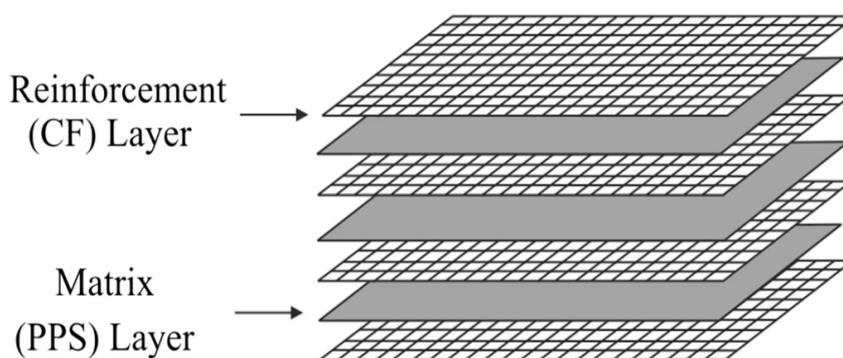
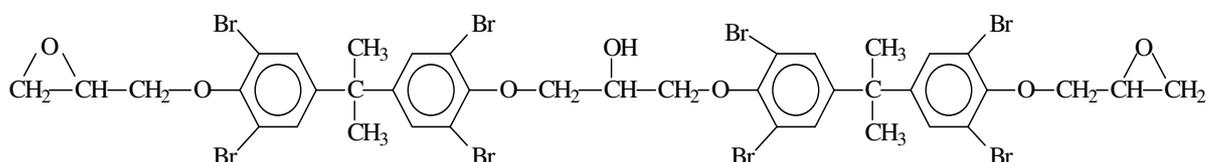


Рисунок 11 – Расположение волокна в матрице

Из рассмотренного выше обзора можно заключить, что высокоэффективные композиты с лучшим распределением в полимерной матрице можно получать предварительной механической, химической обработкой волокон, либо синтезировать ПФСн с содержанием функциональных аминогрупп в полимерной цепи. Лучшая смачиваемость полимером поверхности волокон приводит к повышению механических свойств в среднем на 20-30 %.

Несмотря на большое количество методов получения волокнонаполненных композитов, таких, как вакуумная инфузия, RTM, VARTM, RFI и другие, технология получения материалов на основе препрегов является одной из ключевых [142-144].

Так, в работе [155] авторы исследовали влияние на свойства полисульфона УВ, обработанного полигидроксиэфиром следующей структуры:



Одним из распространенных способов получения препрегов является пропитка волокон из раствора. УВ погружали в 2-%-й раствор бромированного полигидроксиэфира на несколько минут с последующей сушкой в вакуумной печи при 200 °С. УВ смешивали с полимерной матрицей на экструдере при 310 С с образованием монолитного материала.

Авторы [156, 157] отмечают, что введение 10 масс. % полигидроксиэфира на основе 4,4'-дигидроксидифенилпропана позволяет снизить вязкость расплава в 1,5-2 раза. Очевидно, это связано с пластифицирующим действием полигидроксиэфира, который при плавлении увеличивает подвижность макромолекул ПСФ. Наличие полярных $-SO_2$ -групп ПСФ образует водородные связи с гидроксильными группами полигидроксиэфира, что приводит к образованию полимерных ассоциатов, подвижность которых повышается при температуре выше температуры плавления эпоксидной смолы.

Аппретированные УВ можно получить и обработкой водным раствором, содержащим такие мономеры, как метакриловая кислота, диэтиленгликоль, бензосульфокислота. Сополимеризацию проводят в течение 1-1,5 часов при температуре 115-125 °С. Главными недостатками данного метода аппретирования является гидрофобность поверхности УВ, в связи с чем водный раствор смеси мономеров распределяется неравномерно, что приводит к неполной конверсии в процессе сополимеризации. Во-вторых, выделение воды на этапе образования композита приведет к образованию пустот, что негативно отразится на прочностных характеристиках [158].

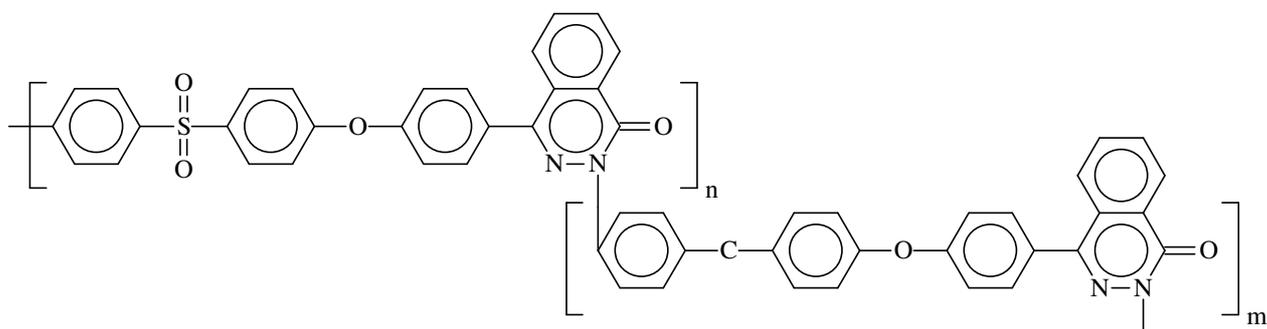
Раствором блоксополимера на основе бисметакрилоил-оксидиэтиленгликольфталата и бисметакрилоилситриэтиленгликольфталата пропитывают волокна [155]. Аппретированные блоксополимерами волокна сушат при 120 °С для удаления растворителя и сополимеризации аппрета на УВ.

Связующее для обработки УВ получают взаимодействием тетранитрилла ароматической тетракарбоновой кислоты и ароматического бис-оцианамина [156]. Синтез проводят при 170-180 °С с образованием порошка, который наносят на УВ. Следует отметить, что порошкообразные аппреты недостаточно полно покрывают волокна, что приводит к дефектности получаемых композитов.

Из вышесказанного можно заключить, получение УВ-препрегов из растворов имеет ряд технологических проблем, связанных с удалением раство-

рителей, высоким содержанием летучих веществ в препрегах, а также увеличенным временем сушки. Наличие большого количества растворителей может отрицательно сказываться на монолитности и внутренних напряжениях в структуре, что может привести к пористости материала и снижению прочностных характеристик [157-160].

В работе [161] представлены результаты по влиянию УВ на прочностные характеристики полифталазинонэфиркетона:



Ввиду того, что сополисульфон приведенной структуры обладает высокими реологическими характеристиками, для снижения вязкости расплава УВ обрабатывали раствором ПСФ либо ПЭИ.

Как видно из рисунка 12, в полифталазинонэфиркетоне, наполненном необработанным УВ, наблюдается разрушение на границе раздела фаз между матрицей и волокном, что свидетельствует о плохой межфазной адгезии. Достаточная пропитка УВ ПЭИ или ПСФ приводит к получению однородных композитов и усилению Ван-дер-Вальсовых сил.

Исследование воздушно-плазменной обработки УВ [162] показало увеличение шероховатости, а также увеличение содержания $-CO$ -групп на поверхности волокна.

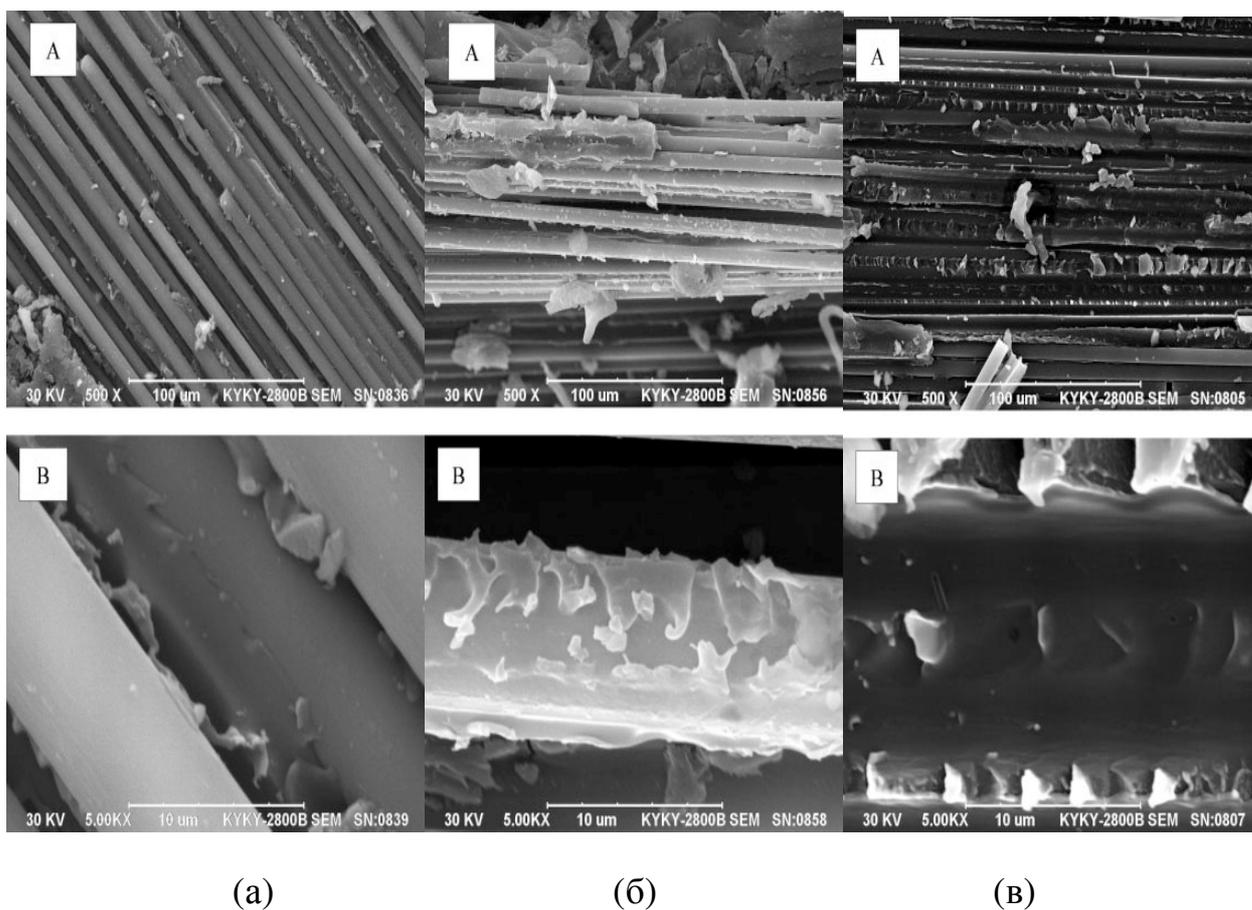
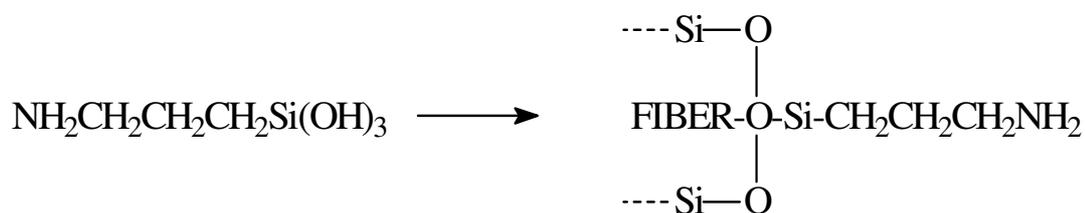


Рисунок 12 – Микрофотографии необработанного УВ (а),
обработанного ПСФ (б) и ПЭИ (в)

Для лучшей адгезии волокна к полимерной матрице поверхность стекловолокон обрабатывают 3-аминопропилтриэтоксисилановым связующим [163]. Связующий агент смешивали с этанолом и водой в соотношении 6:4 и выдерживали в течение 1 часа, рН раствора поддерживали между 3,4-4 для завершения гидролиза силана путем добавления уксусной кислоты. Стеклые волокна погружают в раствор и выдерживают в течение часа для получения однородной дисперсии силана на поверхности волокна, смесь перемешивают еще 30 минут. Обработанные волокна сушат при 100 °С в течение 5 часов в воздушно-циркуляционной печи для удаления этанола.



В основном силановые связующие предназначены для обеспечения совместимости стекловолокна с полимером, что приводит к повышению прочностных характеристик, однако, наблюдается снижение ударной вязкости ПСФ. Для лучшего смешения стекловолокна обрабатывают в высококонцентрированном растворе ПСФ с последующей сушкой и переработкой на экструдере [164].

Из-за нерастворимости кристаллических полимеров в ряде органических растворителей обработка их растворами поверхностей стекло- и углеволокон не представляется возможным. Такие недостатки, как высокая температура плавления, низкая температура стеклования и высокая вязкость расплава отрицательно сказываются на смачиваемости полимером поверхности волокна, что приводит к образованию микропустот композита. ПСФ является аморфным полимером и хорошо сочетается с кристаллическими ароматическими полиэфирами, что позволяет устранить такие недостатки, как неравномерная усадка, сильное коробление, неровная поверхность, высокая температура литья. В работах [165-180] представлены результаты по аппретированию поверхности УВ и СВ ПСФ.

Наиболее широко в качестве связующих для получения угле- и стеклопластиков используют различные эпоксидные полимеры. Благодаря таким характеристикам, как высокая прочность, малая усадка при отверждении, низкая вязкость, способствующая хорошей совместимости с волокнами, нашли широкое применение в качестве связующих для высокопрочных армированных пластиков [181]. Не модифицированные же реактопласты имеют

низкие значения трещиностойкости, что сказывается на слабом сопротивлении их ударным воздействиям. Решается эта проблема вводом в эпоксидную матрицу аппретированных ПСФ-волокон, что приводит к повышению вязкости разрушения и ударостойкости эпоксидной смолы без уменьшения температуры стеклования и модуля упругости [182-190].

Выводы к литературному обзору

Анализ мировой научной литературы показал, что на сегодняшний день разработаны различные подходы к получению высокопрочных, высококомодульных композиционных материалов на основе высокотемпературных термопластичных матриц, в частности полисульфона. Однако остаются нерешенными ряд проблем, связанных с охрупчиванием полимерной матрицы при модификации минеральными наполнителями, повышением вязкости расплава, что затрудняет переработку, образованием агломератов и как следствие не равномерным распределением наполнителя в композите.

Основные принципы разработки и переработки наполненных полимеров для 3D-печати в настоящее время малоизучены. Известные примеры использования инженерных термопластов в 3D-печати основаны на эмпирическом подборе известных на рынке материалов изготовителями аддитивного оборудования.

Совокупность экспериментальных данных, полученных к настоящему времени в мире, показывает, что методом 3D-печати не получено ни одного полимерного изделия с характеристиками сопоставимыми с изделиями, полученными методом литья. Свойства 3D-изделий, полученных из полимерных материалов значительно (на 40-50 %) уступают литьевым изделиям. Основная проблема – отсутствие знаний о физико-химическом механизме 3D-печати полимерных материалов, а именно, нет понимания о влиянии структуры полимеров, молекулярной массы, реологических свойств и других параметров на свойства 3D-изделий.

Большинство публикаций и патентов, имеющих в открытом доступе, посвящены получению полимерных материалов для 3D-печати на основе акрилонитрилбутадиенстирола, полилактида, стандартных и инженерных пластиков, термические и механические свойства которых не позволяют использовать их для деталей, эксплуатирующихся при повышенных температурах и нагрузках. Что касается наполненных суперконструкционных материалов для 3D-печати доступная информация носит в основном рекламный характер.

Вместе с тем существует стратегическая потребность в разработке отечественных композиционных материалов с повышенными эксплуатационными свойствами, способных применяться в аддитивных технологиях.

В связи с этим разработка новых композиционных материалов для 3D-печати и систематическое изучение закономерностей взаимосвязи между их компонентным составом и эксплуатационными свойствами является актуальной задачей не только с точки зрения фундаментальной науки, но и для нахождения и развития новых возможностей создания прогрессивных материалов нового поколения для аддитивных технологий.

С практической точки зрения разработка технологии получения композиционных материалов с повышенными эксплуатационными свойствами на основе суперконструкционного аморфного полимера, такого, как полифениленсульфон, которые могут быть использованы в 3D-печати, является как никогда актуальной и позволит Российской Федерации перейти на стадию нового индустриального развития с передовыми позициями на мировом рынке аддитивных технологий. Исходя из этого, можно сделать вывод, что выбранное направление исследований в рамках данной диссертационной работы является уникальным и актуальным.

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Объекты исследования

2.1.1 Полимерные материалы

В качестве полимерной матрицы для получения композитных материалов использован *полифениленсульфон*, синтезированный в центре прогрессивных материалов и аддитивных технологий Кабардино-Балкарского государственного университета на основе 4,4'-дигидроксидифенила и 4,4'-дихлордифенилсульфона, с характеристической вязкостью 0,45-0,50 дл/г.

Для получения полимер-полимерных композитов на основе полифениленсульфона использовались:

- акрилонитрилбутадиенстирол (АБС) марки 2020-31 производства ДПО «Пластик» (Россия), обладающий высокой ударной прочностью, повышенными деформационными свойствами и теплостойкостью (таблица 3);

Таблица 3 – Физико-химические характеристики АБС

Показатель	Единица измерений	Значение	Стандарт испытаний
Показатель текучести расплава, не менее	г/10мин	22	ГОСТ 11645
Массовая доля влаги и летучих, не более	%	0,28	ТУ 2214-044-05762341-2015, изм.1
Ударная вязкость по Изоду, не менее	кДж/м ²	24,5	ГОСТ 19109
Относительное удлинение при разрыве, не менее	%	22	ГОСТ 11262
Предел текучести при растяжении, не менее	МПа	390	ГОСТ 11262
Температура размягчения по Вика, не менее	°С	97	ГОСТ 15088

- ударопрочный полистирол (УПС) марки 825ES производства «Нижнекамскнефтехим» (таблица 4);

Таблица 4 – Физико-химические характеристики УПС

Показатель	Значение	Метод испытаний
Показатель текучести расплава, г/10 мин., при 200 °С на 5 кг нагрузки, в пределах	4,0±1,0	ASTM D1238
Температура размягчения по Вика, °С, не ниже	92,0	ASTM D1525
Прочность при разрыве, МПа, не менее	21,0	ASTM D638
Относительное удлинение при разрыве, %, не менее	50,0	ASTM D638
Ударная вязкость по Изоду, с надрезом, Дж/м, не менее	96,0	ASTM D256
Прочность при изгибе, МПа, не менее	35,0	ASTM D790
Глянец под углом 600, не менее	50,0	ASTM D523

- поликарбонат на основе 4,4'-дифенилолпропана марки К-20 МРА компании Carbotex (Япония). Физико-химические характеристики поликарбоната приведены в таблице 5.

Таблица 5 – Физико-химические характеристики поликарбоната

Параметры	Стандарт	Условия измерения	Единица измерения	Carbotex PC K-20 MRA
МЕХАНИЧЕСКИЕ				
Модуль упругости при изгибе	ASTM D790	2,8 мм/мин	МПа	2160
Относительное удлинение при разрыве	ASTM D638	23 °С	%	120
Предел текучести при растяжении	ASTM D638	23 °С	МПа	63
Прочность при изгибе	ASTM D790	2,8 мм/мин, 23 °С	МПа	85
Ударная вязкость по Изоду на образцах с надрезом	ASTM D256	23 °С	кг-см/см	80
ТЕПЛОВЫЕ				
Категория стойкости к горению	UL94	1,6 мм		ПВ-2
Температура изгиба под нагрузкой	ASTM D648	1,8 МПа	°С	133
РЕОЛОГИЧЕСКИЕ				
Показатель текучести расплава	ISO 1133	300 °С /1,2кг	г/10мин	15
Усадка при литье	ASTM D955		%	0,5-0,7
ФИЗИЧЕСКИЕ				
Водопоглощение	ASTM D570	24 часа в воде	%	0,2
Плотность	ASTM D792	-	г/см ³	1,2

2.1.2 Наполнители

В работе в качестве наполнителя использовался *тальк* фирмы «Imerys» (Франция), марки Luzenac A7C, со средним размером частиц 2 мкм (рисунок 13, 14). Благодаря пластинчатой форме частицы талька обычно оказывают усиливающий эффект при наполнении полимеров – придают более высокую жесткость, по сравнению с карбонатом кальция, а также более высокую анизотропию свойств.

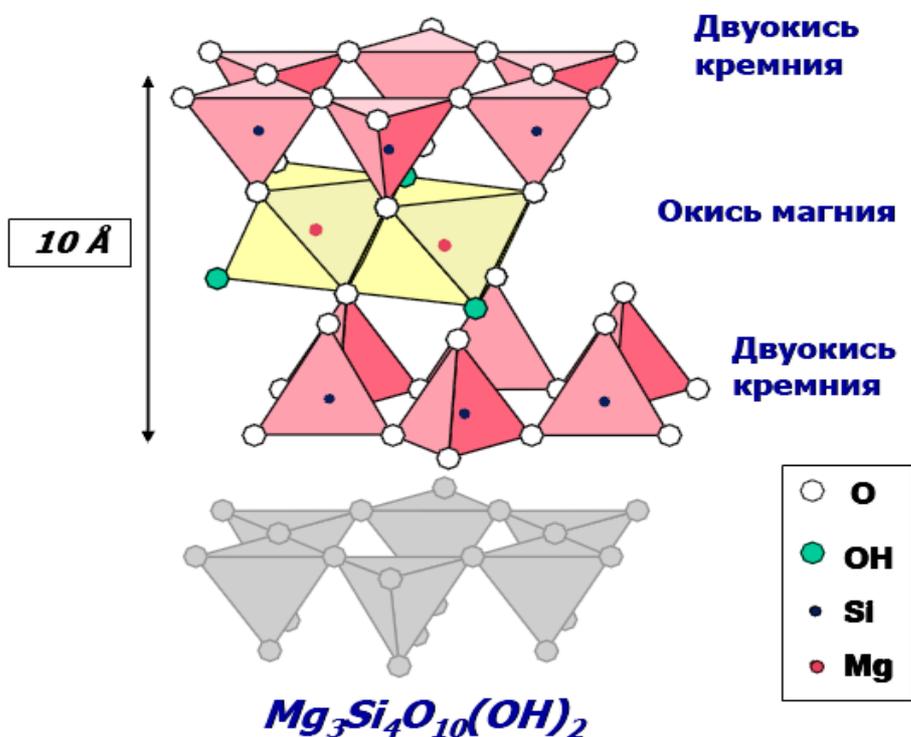


Рисунок 13 – Графическое изображение частицы талька

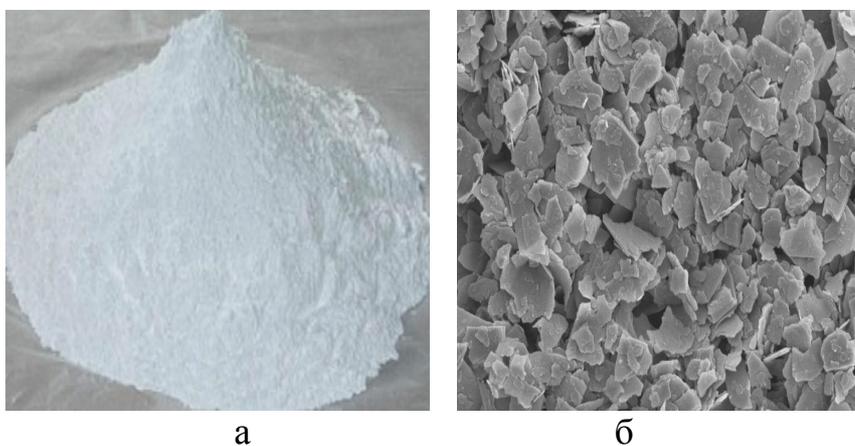


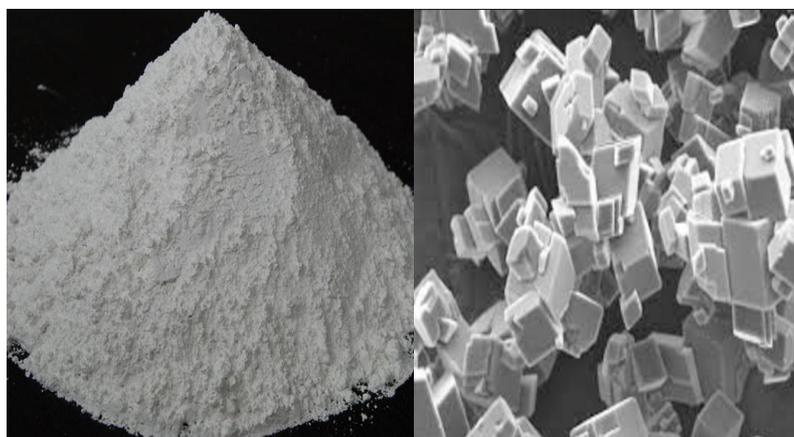
Рисунок 14 – Порошок талька (а); частицы талька под микроскопом (б)

Физико-химические свойства разных марок талька приведены в таблице 6.

Таблица 6 – Физико-химические характеристики тальков

Марка	Размер частиц, мкм		Белизна СИА, L, %	Насыпная плотность, г/см ³
	средний (d50)	максимальный (d95)		
HAR W92	2	11	96	0,75
HAR T84	2	11	91	0,75
Jetfine 3 CA	1	3	98	0,9
Jetfine T1 CA	1	3	92	0,9
Luzenac A7C	2	7	98	0,9
Steamic OOS CA	2	6	95	0,9
Steamic T1 CA	2	6	93	0,9

Мел тонкодисперсный (рисунок 15), производства ООО «Промышленные наполнители» (Россия), марки М-1. Физико-химические характеристики приведены в таблице 7.



а

б

Рисунок 15 – Порошок мела (а); частицы мела под микроскопом (б)

Таблица 7 – Физико-химические характеристики мела

Наименование показателей	М-1	М-2	М-3
Массовая доля углекислого кальция и магния в перерасчете на углекислый кальций, %	98,5	98,5	98,5
Массовая доля влаги, % не более	0,2	0,2	0,2
Белизна, % не менее	85	85	85
Гранулометрический состав			
D 99 (% мкм, менее)	4	6	9
D 90 (% мкм, менее)	1,9	4	7
D 50 (% мкм, менее)	0,8	1,5	2,1
Степень гидрофобизации, % не менее	95	95	95

Скрытокристаллический графит марки ГЛС-3 (Россия) природного происхождения получается путем размола и обогащения графитовых руд и предназначен для использования в литейном и металлургическом производствах и других отраслях промышленности. Средний размер частиц 10 мкм (рисунок 16, 17).

Серебристый графит марки ГЛ-1 со средним размером частиц 20 мкм. Наиболее распространенная и устойчивая в земной коре полиморфная гексагональная модификация углерода. Структура слоистая. От темно-серых до чёрных чешуйчатых агрегатов, конкреции, сплошные массы (ГОСТ 5279-74).

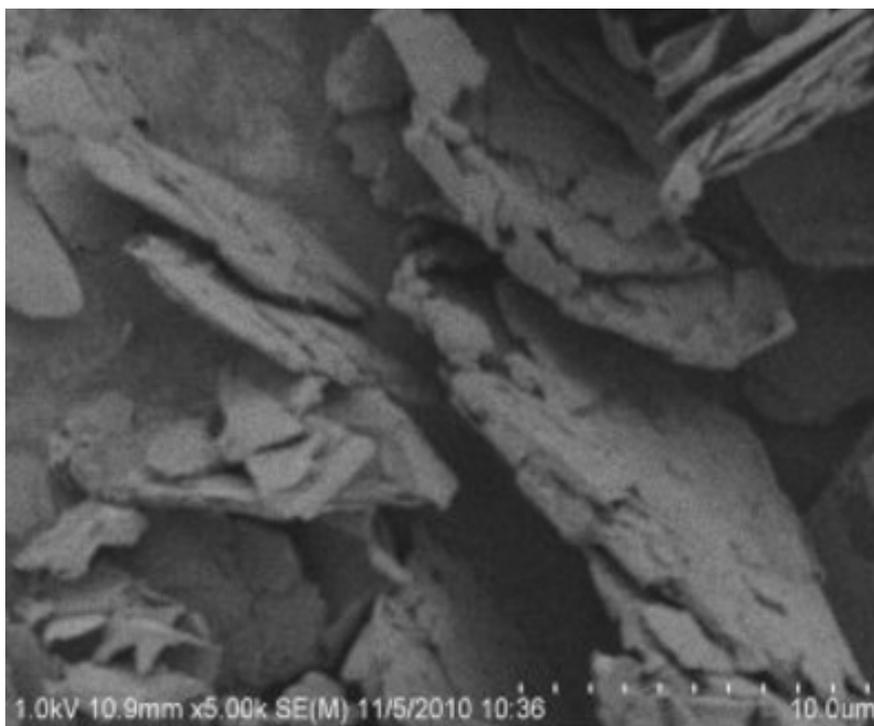


Рисунок 16 – Графит под микроскопом

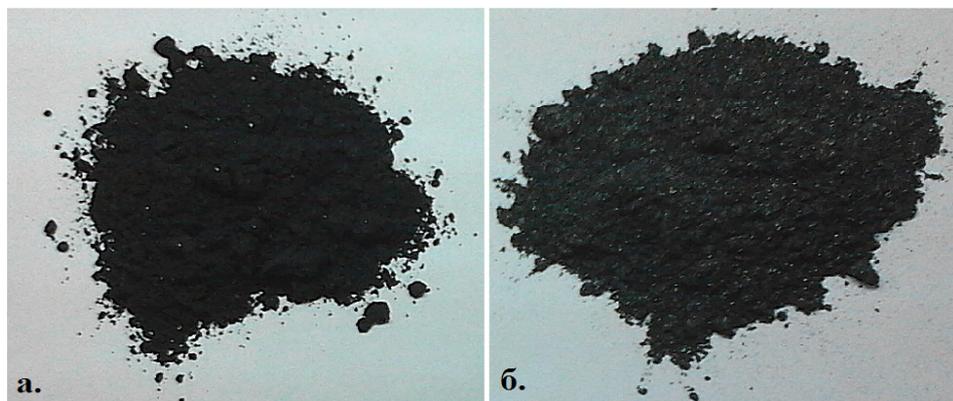


Рисунок 17 – Внешний вид графита: а – ГЛС-3, б – ГЛ-1

Молотое углеволокно производства фирмы R&G (Германия). Измельченное углеволокно изготовлено из вторично используемых волокон. Сухие измельченные волокна образуют волоконные шары, которые растворяются и распределяются равномерно в смоле. Длина волокон: 0,25-0,35 мм (рисунок 18)

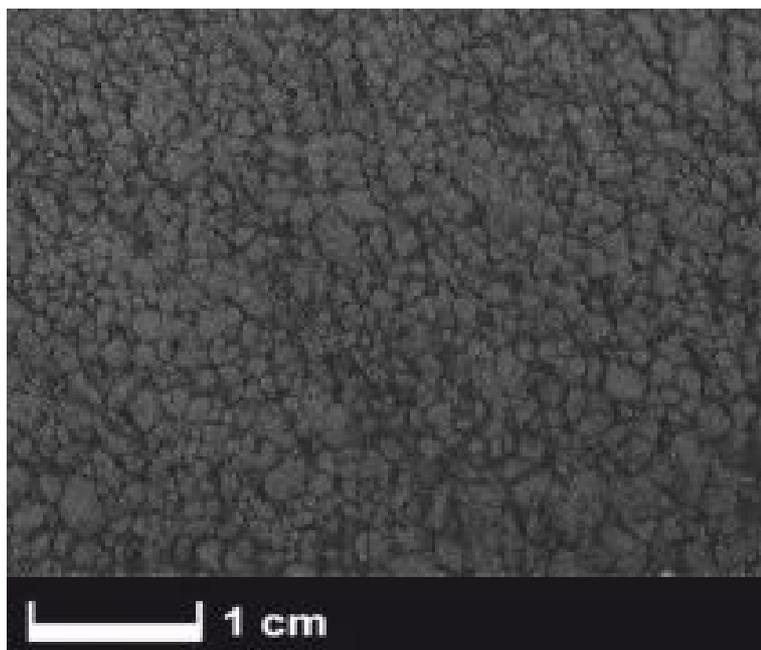


Рисунок 18 – Молотое углеволокно

2.2 Методы исследования композиционных материалов

2.2.1 Исследование структуры

Исследования структуры композитов проведены *методом ИК-спектроскопии* на ИК-спектрометре «Spectrum Two» (Perkin Elmer) (рисунок 19) в диапазоне от 4000 до 450 см^{-1} .



Рисунок 19 – ИК-спектрометр “Spectrum Two”

2.2.2 Исследование термических свойств

Термогравиметрический анализ композитов проводили согласно ГОСТ 29127-91 на дериватографе TGA 4000 фирмы «Perkin Elmer» (рисунок 20) на воздухе и в атмосфере азота. Скорость подъема температуры составляла 5 °С/мин. Исследования проводились в диапазоне от 30 до 750 °С.

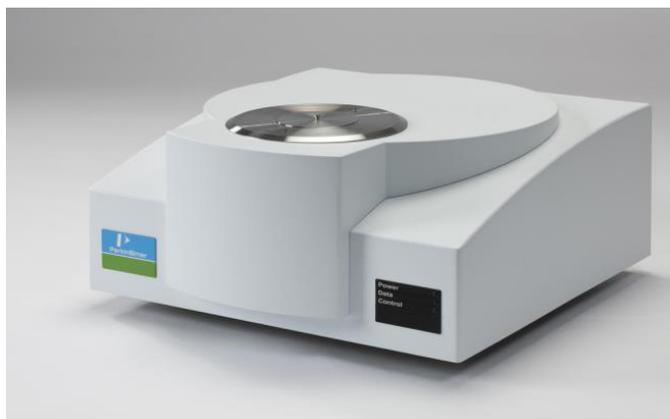


Рисунок 20 – Дериватограф «Perkin Elmer TGA 4000»

Анализ композиционных материалов методом дифференциальной сканирующей калориметрии проводился согласно ГОСТ Р 55135-2012 на приборе DSC 4000 фирмы Perkin Elmer (рисунок 21) в воздушной среде в диапазоне от 25 до 270 °С. Скорость сканирования при нагревании составляла 5 °С/мин. За результат анализа принимали значения температуры стеклования, полученные при втором нагревании образца.

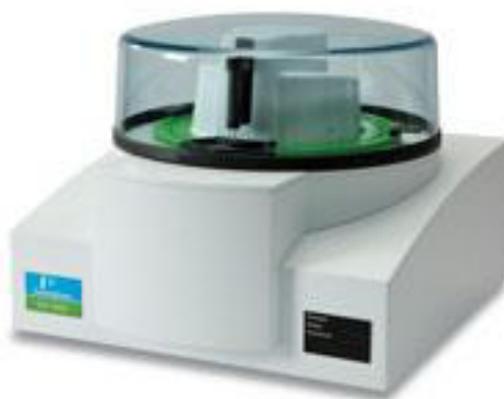


Рисунок 21 – Дифференциально-сканирующий калориметр

«Perkin Elmer DSC 4000»

Структура полученных композитов исследовалась методом электронной микроскопии с использованием *сканирующего электронного микроскопа* Vega 3 LMH (TESCAN, Чехия).

2.2.3 Механические испытания

Образцы для испытаний были получены методом литья под давлением на машине SZS-20 (Китай) при температуре материального цилиндра 390 - 400 °С и температуре формы 180 °С.

Твердость по Шору. Измерение твердости по Шору (шкала D) проводилось согласно ГОСТ 24621-91 на твердомере Hildebrand. Измерялись значения максимальной твердости и твердости после прохождения процессов релаксации после 1 секунды и после 10 секунд пребывания образца под нагрузкой соответственно. За результат испытания принимали среднее арифметическое не менее пяти определений твердости в разных местах поверхности образца на расстоянии не менее 6 мм от точки предыдущего измерения.

Ударную вязкость по Изоду полимеров определяли испытанием стандартизированных образцов, имеющих размеры 4×10×80 мм и изготовленных методом литья под давлением, на приборе Gotech Testing Machine СТ-7045-MD (Тайвань) согласно ГОСТ 19109-84. Энергия маятника 11 Дж.

Определение модуля упругости при изгибе проводили на универсальной испытательной машине Gotech Testing Machine GT-TCS 2000 (Тайвань), соответствующей ГОСТ 4648-71. Стандартизированные образцы в виде брусков, имеющих размеры 4×10×80 мм, для определения модуля упругости при изгибе изготовлены методом литья под давлением.

Модуль упругости при изгибе ($E_{изг.}$) вычисляли по формуле:

$$E_{изг.} = (\sigma_{f2} - \sigma_{f1}) / (\varepsilon_{f2} - \varepsilon_{f1}),$$

где σ_{f1} – изгибающее напряжение, измеренное при прогибе s_1 МПа;

σ_{f2} – изгибающее напряжение, измеренное при прогибе s_2 МПа;

ε_{f1} – относительная деформация при изгибе, равная 0,0005;

ε_{f2} – относительная деформация при изгибе, равная 0,0025.

Для измерения модуля упругости при изгибе вычисляли значения прогиба s_1 и s_2 , соответствующие заданным значениям относительной деформации изгиба $\varepsilon_{f1}=0,0005$ и $\varepsilon_{f2}=0,0025$ по формуле:

$$s_i = \varepsilon_{fi} * L^2 / 6h,$$

где

$i = 1$ или 2 ;

ε_{fi} – соответствующая относительная деформация изгиба;

L – расстояние между опорами, мм;

h – толщина образца, мм.

Прочность при разрушении, прочность при изгибе, предел текучести и относительное удлинение определяли на стандартизированных образцах в виде лопаток длиной 75 мм, шириной рабочей части 5 мм, толщиной 2 мм, полученных методом литья под давлением, на универсальной испытательной машине Gotech Testing Machine GT-TCS 2000 (Тайвань) в соответствии с ГОСТ 11262-80.

2.2.4 Исследование реологических свойств

Показатель текучести расплава (ПТР) определяли по ГОСТ 11645-73 на приборе ИИРТ-5. Образец загружают в нагретую до 350 °С экструзионную камеру ИИРТ-5 и выдерживают в течение 5 минут до полного расплавления. После этого в камеру вводят поршень, нагруженный стандартной для испытуемого полимера нагрузкой 5 кг. Под действием этого усилия расплав выдавливается через стандартный капилляр диаметром 2,095 мм. Для измерения показателя текучести расплава отбирались отрезки экструдированного материала, последовательно отсекаемые каждые 10 секунд. Отрезки, имеющие пузырьки воздуха, не использовались. После охлаждения не менее трех полученных отрезков, полученных на каждом этапе отсекания, взвешивались каждый в отдельности с погрешностью не более 0,0001 г. Мас-

са отрезка определялась как среднее арифметическое результата взвешивания всех отрезков.

ПТР определялся по соотношению:

$$ПТР = \frac{600 \cdot m}{t}, \text{ г/(10 мин)},$$

где m – средняя масса экструдированных отрезков, г;

t – интервал времени между двумя последовательными отсечениями, с.

За результат испытаний принимается среднее арифметическое двух определений на трех отрезках материала, расхождение по массе между которыми не превышает 5 %.

2.2.5 Исследование огнестойкости

Кислородный индекс. Определение кислородного индекса образцов проводилось согласно ГОСТ 21793-76 на приборе фирмы Noselab ats Fire testing модель UL 94 (Италия) (рисунок 22).

Кислородный индекс (КИ) в процентах вычисляют по формуле:

$$КИ = \frac{V_k}{V_k + V_a} \cdot 100,$$

где V_k – объемный расход кислорода, $\text{дм}^3/\text{мин}$ или $\text{см}^3/\text{с}$;

V_a – объемный расход азота, $\text{дм}^3/\text{мин}$ или $\text{см}^3/\text{с}$.

За результат испытания принимают среднее арифметическое не менее трех определений кислородного индекса.

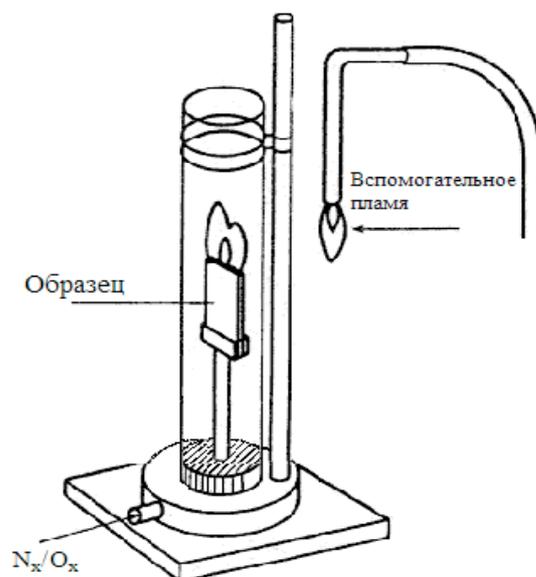


Рисунок 22 – Установка для определения кислородного индекса

Кон-калориметрический метод. Для оценки огнестойкости полимерных материалов согласно международным стандартам ASTM 1354-92, ISO/DIS 13927, ISO 5660-1 применяют универсальный кон-калориметрический метод исследования горючести материалов (рисунок 23). Испытания образцов проводились на кон-калориметре фирмы Noselab ats Fire testing, модель Cone Calorimeter – ISO 5660 (Италия).

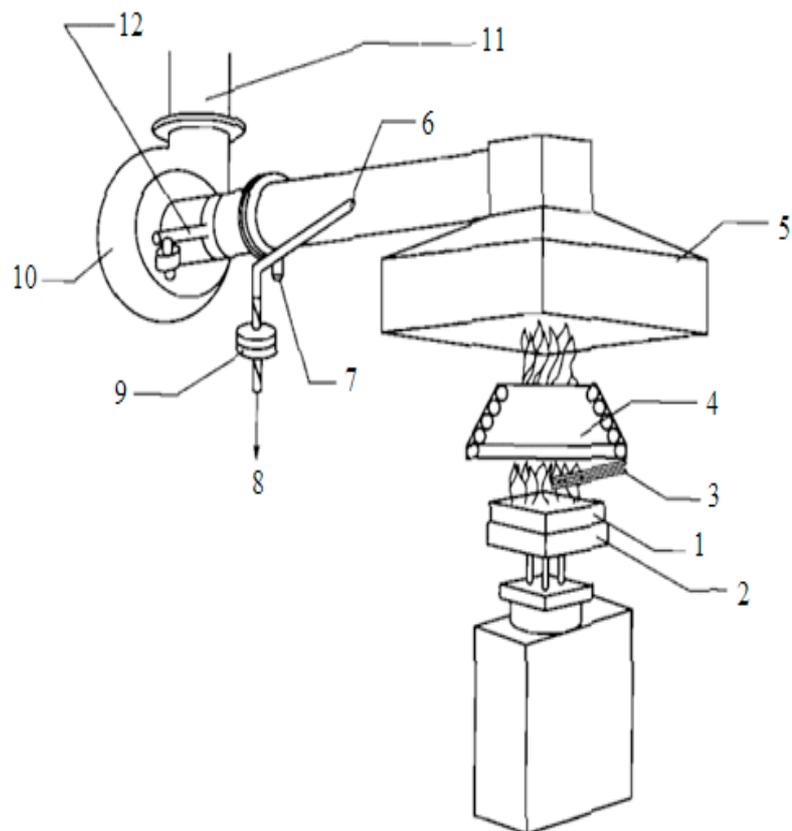


Рисунок 23 – Схема кон-калориметра:

- 1 – образец; 2 – держатель образца; 3 – искровое зажигание;
 4 – электрический конический нагреватель; 5 – вытяжка; 6 - дымоотборник;
 7 – газоотборник; 8 – контролируемый поток газов; 9 – дымовой фильтр;
 10 – насос; 11 – измеритель температуры и давления отходящих газов;
 12 – лазерно-оптическое устройство

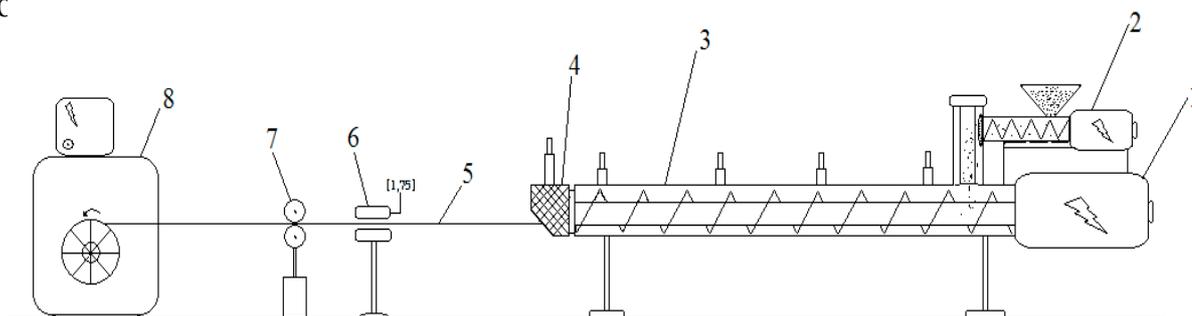
2.3 3D-печать изделий

3D-печать композитов проводилась на 3D-принтере Fortus 400 mc фирмы Stratasys (США) (рисунок 24) методом послойного нанесения расплавленной полимерной нити.



Рисунок 24 – 3D-принтер Stratasys Fortus 400mc

Для печати использована нить диаметром 1,75 мм, полученная на лабораторном двухшнековом экструдере марки «Twin Tech Screw 10 mm» (Великобритания) (рисунок 25). Температура переработки составляла 355 °С, средняя скорость вращения шнеков экструдера во время переработки составляет 130-140 об/мин, скорость подачи материала не более 50-55 об/с



1 – двигатель основных шнеков; 2 – порошковый дозатор; 3 – материальный цилиндр со шнеками; 4 – головка с диаметром выходного отверстия 2,5 мм; 5 – полимерная нить; 6 – лазерный контроллер диаметра нити; 7 – узел протяжки нити; 8 – гранулятор нити

Рисунок 25 – Схема получения нити для 3D-печати

Образцы печатались методом послойного нанесения расплавленной полимерной нити (FDM), с продольной ориентацией нитей (0°) и отрицательным зазором между ними. Схематическое изображение процесса 3D-печати приведено на рисунке 26. Температура печати составляет $415-420^\circ\text{C}$.

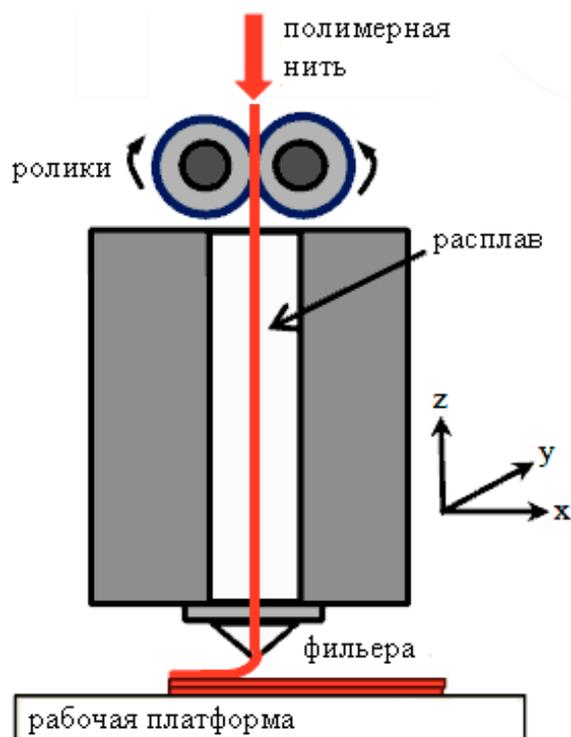


Рисунок 26 – Схематическое изображение процесса 3D-печати методом FDM

Напечатанные образцы перед испытаниями кондиционировали не менее 16 ч по ГОСТ 12423-2013 при температуре $(23 \pm 2)^\circ\text{C}$ и относительной влажности $(50 \pm 5)\%$.

ГЛАВА 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

3.1 Влияние наполнителей различной природы на свойства полифениленсульфона

3.1.1 Исследование физико-механических свойств композитов на основе полифениленсульфона и различных наполнителей

Наиболее доступным и эффективным путем повышения свойств полимерных материалов является получение композитов на их основе с использованием различных добавок как органического, так и минерального происхождения [191]. При этом можно также достичь существенного удешевления дорогостоящих термопластов, к которым относится и ПФСн.

Были получены и исследованы композитные материалы на основе ПФСн с различными наполнителями, с целью выявления наиболее эффективного типа наполнителя.

Карбонат кальция является одним из наиболее широко применяемых наполнителей для полимерных материалов [192]. Из таблицы 8 видно, что его введение в ПФСн приводит к снижению ударной вязкости и относительного удлинения, вместе с тем наблюдается повышение модуля упругости. С увеличением концентрации наполнителя указанные эффекты усиливаются. Такое воздействие является типичным для твердых наполнителей: препятствуя деформации полимерной матрицы, они повышают ее жесткость, но снижают пластичность [193]. Помимо этого, введение мела приводит к небольшому снижению предела текучести, что, по-видимому, связано с низким коэффициентом формы частиц наполнителя и его невысокой адгезией к полимерной матрице относительно энергии когезии

Таблица 8 – Физико-механические свойства композитов на основе ПФСн
(образцы получены методом литья)

Состав	A _p , кДж/м ²		E _{изг} , МПа	E _{раст.} , МПа	σ _{разр.} , МПа	σ _{тек.} , МПа	ε, %
	б/н	с/н					
ПФСн	н/р	30	2510	2220	70,0	87,5	16,0
Мел							
10 %	148,5	17,0	2770	2730	73,0	86,0	11,0
20 %	94,0	17,0	3080	2520	75,0	79,3	10,0
Тальк							
5 %	135,0	-	3000	2450	85,0	98,0	10,0
10 %	112,0	-	3260	2940	90,0	97,5	8,7
15 %	55,0	-	4120	3580	100,7	-	6,4
Графит							
10 % ГЛ-1	36,0	7,7	3500	3220	90,0	-	5,5
10 % ГЛС-3	76,5	7,9	2890	2120	77,0	90,0	8,2
Углеволокно							
5 %	53,0	3,2	3270	2980	92,3	-	10,0
10 %	41,0	7,5	5100	4060	98,5	-	6,0
20 %	41,0	9,6	8900	6490	122,3	-	4,6

Примечание: н/р – не разрушился, б/н – без надреза, с/н – с надрезом

При введении 10 % талька в ПФСн также наблюдается значительное повышение модуля упругости; кроме того, возрастают предел текучести и прочность при разрыве, что, очевидно, связано с пластинчатой формой частиц талька, которые оказывают армирующее воздействие. При этом сохраняется на достаточно высоком уровне ударная вязкость. Повышение концентрации наполнителя приводит к дальнейшему росту упруго-прочностных свойств при одноосном растяжении и изгибе, однако существенно снижается ударная вязкость. Так, при 15 %-ом содержании талька модуль упругости при изгибе композита превосходит соответствующее значение исходного ПФСн на 62 %, модуль упругости при растяжении на 61 %, предел прочности при растяжении на 44 %. При этом наблюдается существенное снижение ударопрочности и отсутствие пластической деформации.

Введение 10 % графита марки ГЛ-1 также приводит к заметному снижению пластичности ПФСн – композит характеризуется низкими значениями ударной вязкости и относительного удлинения при разрушении, а также отсутствием предела текучести, что говорит о хрупком характере разрушения. При этом возрастает прочность и жесткость материала (модуль при изгибе превосходит исходный полимер на 40 %). Введение графита марки ГЛС-3 сопровождается меньшим приростом модуля упругости и большим сохранением пластичности, однако значения A_p остаются достаточно низкими.

Наиболее широко используемыми армирующими наполнителями являются стеклянные и углеродные волокна. Основным достоинством волокнистых композиционных материалов является их высокая прочность и жесткость, приходящаяся на единицу массы [194].

Из таблицы 8 видно, что добавление дискретных углеродных волокон (УВ), действительно, сопровождается существенным повышением модуля упругости и прочности ПФСн в квазистатических испытаниях. Введение 5 % УВ приводит к резкому снижению ударной вязкости и потере пластичности (отсутствует предел текучести при растяжении), однако, в отличие от компо-

зитов с тальком, с увеличением концентрации УВ ударопрочность без надреза практически не изменяется.

У образцов с надрезом наблюдается равномерное повышение данного свойства. При введении 10 % УВ модуль упругости при изгибе возрастает в среднем на 100 %, а прочность при разрыве – на 40 %, однако при этом существенно снижается ударопрочность, что является недостатком волоконнаполненных материалов.

Существенное армирующее воздействие УВ обусловлено большим значением отношения продольных размеров частиц УВ к поперечным.

Таким образом, можно считать установленным, что наиболее перспективными наполнителями для ПФСн являются тальк и УВ, которые обеспечивают значительное повышение физико-механических свойств ПФСн. Исходя из этого, данные наполнители и были использованы для дальнейших работ.

3.1.2 Исследование структуры и термических свойств композиционных материалов на основе полифениленсульфона и талька

С целью изучения особенностей структуры композитов на основе ПФСн с тальком и УВ были проведены ИК-спектроскопические исследования.

В ИК-спектрах ПФСн (рисунок 27) скелетные колебания ароматических углерод-углеродных связей проявляются полосами с максимумами 1584 и 1486 см^{-1} . В спектрах ПФСн колебания SO_2 -группы проявляются в виде расщепленной полосы с максимумами в области 1322 и 1294 см^{-1} , а также второй расщепленной полосой с максимумами в области 1165 и 1148 см^{-1} соответственно. Интенсивная полоса в области 1235 см^{-1} связана с ассиметричными валентными колебаниями С–О-группы.

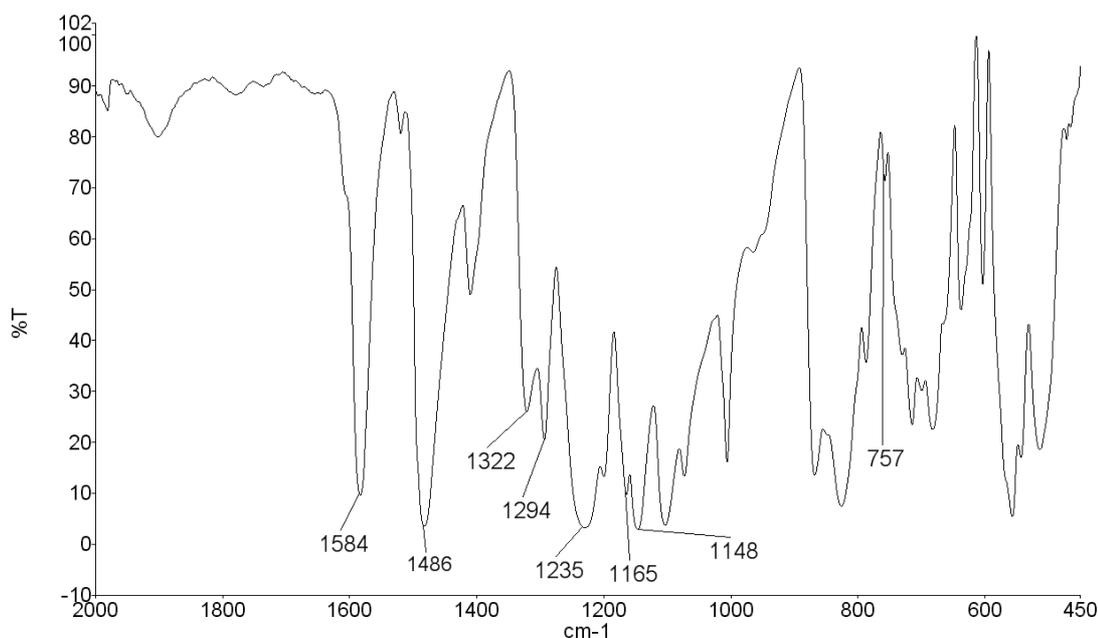


Рисунок 27 – ИК-спектр полифениленсульфона

ИК-спектр композита помимо всех характерных для ПФСн полос имеет ряд отличий (рисунок 28), связанных с присутствием талька. Так, в области 1000 см^{-1} наблюдается расширение полосы, вызванное валентными колебаниями связи Si-O, также появляется новый пик с максимумом 465 см^{-1} , вызванный деформационными колебаниями Si-O.

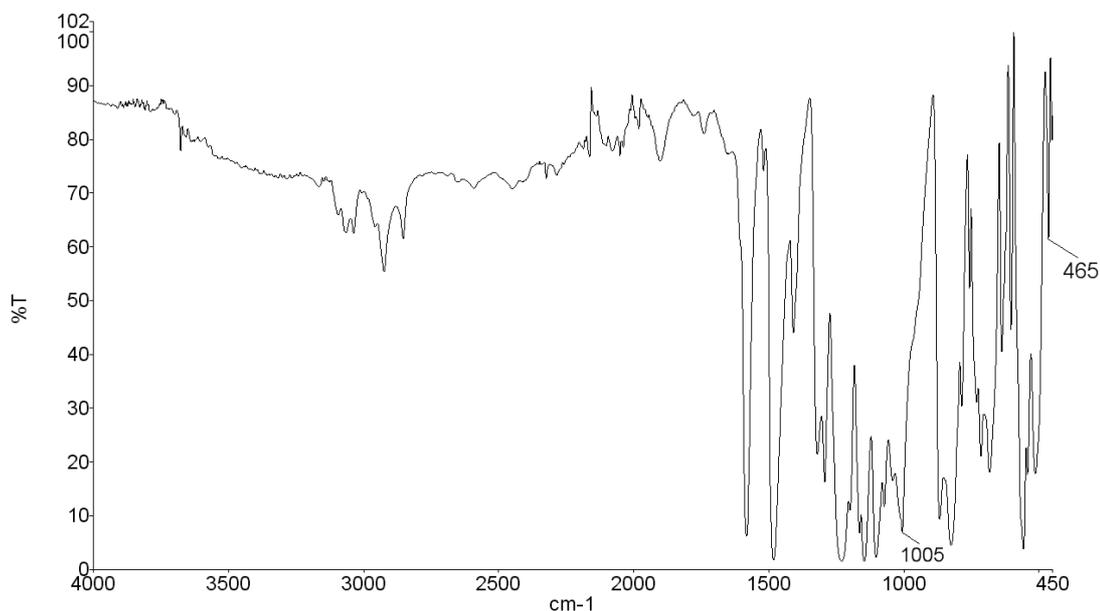


Рисунок 28 – ИК-спектр композита на основе ПФСн и талька

ИК-спектроскопические исследования композиционных материалов на

основе ПФСн показали, что спектрограммы содержат пики, характерные для чистых компонентов. Появления новых полос не обнаружено, что говорит об отсутствии новых химических связей между компонентами композиционного материала.

Исследования термических свойств композитных материалов на основе ПФСн с различным содержанием талька показали, что введение талька не оказывает заметного влияния на температуру начала деструкции композитов, но при этом меняется характер кривой разложения (рисунок 29).

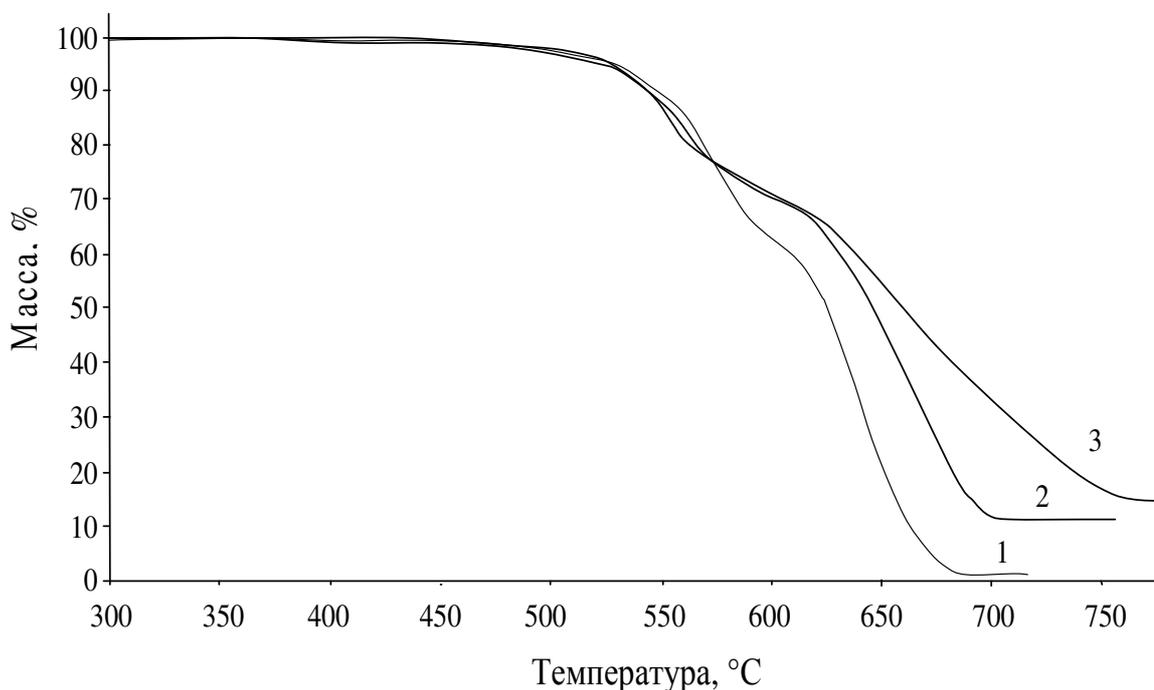


Рисунок 29 – Кривые термической деструкции на воздухе:

1 – ПФСн; 2 – ПФСн+10% талька; 3 – ПФСн+15% талька

Так, с повышением содержания талька второй этап деструкции смещается в область более высоких температур и пропорционально увеличивается коксовый остаток (рисунок 29, таблица 9), что обусловлено высокой термостойкостью талька (около 900 °C).

Таблица 9 – Термические свойства композитов на основе ПФСн и талька

Состав	$T_c, ^\circ\text{C}$	$T_{2\%}, ^\circ\text{C}$	$T_{5\%}, ^\circ\text{C}$	$T_{10\%}, ^\circ\text{C}$	Кокс. остаток, %
ПФСн	219	491	526	544	-
ПФСн + 5 % талька	217	489	524	542	4,6
ПФСн + 10 % талька	215	485	526	547	11
ПФСн + 15 % талька	214	483	518	543	15

Температура стеклования композитов с увеличением содержания талька незначительно, но снижается (рисунок 30, таблица 9). Добавление 15 % талька снизило температуру стеклования на 5 °С.

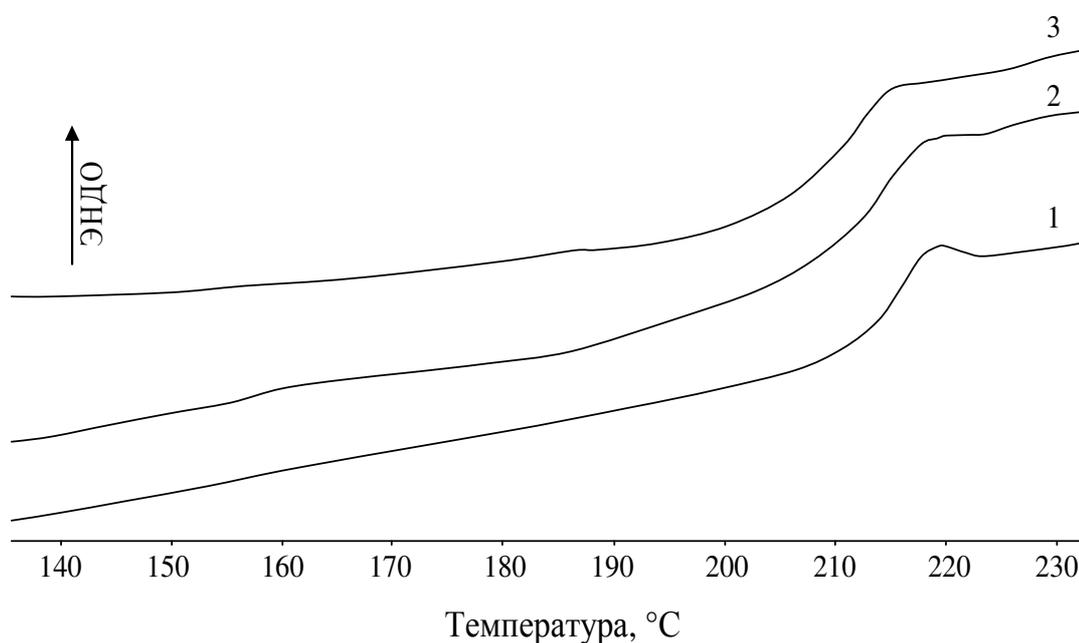


Рисунок 30 – Кривые ДСК:

1 – ПФСн; 2 – ПФСн+10% талька; 3 – ПФСн+15% талька

Таким образом, анализ результатов исследования термических свойств композитных материалов на основе полифениленсульфона методами ТГА и ДСК позволяет сделать вывод о том, что введение талька не оказывает существенного влияния на температуру начала деструкции, но при этом наблюдается незначительное снижение температуры стеклования композитов.

3.1.3 Исследование структуры и термических свойств композиционных материалов на основе полифениленсульфона и углеродного волокна

При изучении ИК-спектров полифениленсульфона и композита с УВ было обнаружено, что нет заметного взаимодействия ПФСн с волокном, так как спектры исходного полимера и композита идентичны (рисунок 31).

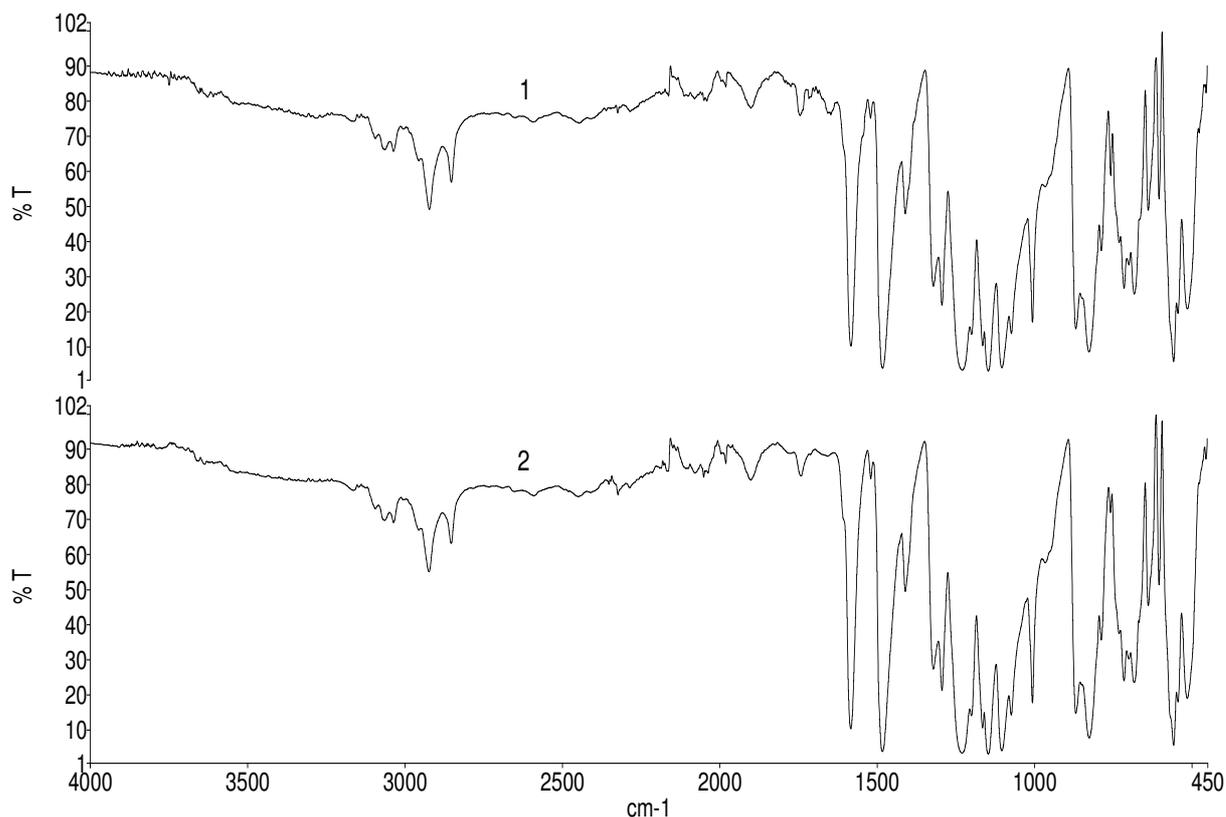


Рисунок 31 – ИК-спектры: 1 – ПФСн+20%УВ; 2 – ПФСн

Проведенные исследования термических свойств полученных композиционных материалов на основе ПФСн и УВ приведены в таблице 10.

Таблица 10 – Термические свойства композиционных материалов на основе полифениленсульфона и УВ

Образец	T _c , °C	T _{2%} , °C	T _{5%} , °C	T _{10%} , °C
ПФСн	219	491	526	544
ПФСн+10 % УВ	219	506	542	563
ПФСн+20 % УВ	219	514	549	571

Из таблицы 10 видно, что введение УВ не влияет на значение температуры стеклования наполненных ПФСн. При этом наблюдается весьма существенное повышение термостойкости – в среднем на 5 %.

3.2 Исследование полимер-полимерных композиционных материалов на основе полифениленсульфона

Для получения одновременно высокомодульного и ударопрочного композита необходимо использование модификатора ударной вязкости, который бы смягчал отрицательное воздействие жесткого наполнителя на пластические свойства полимера. Как было показано выше, тальк и УВ обеспечивают значительное повышение упруго-прочностных свойств, однако недостатком данных композитов является низкая ударная вязкость, поэтому подбор добавок способных выступать в качестве модификаторов ударной вязкости является важной задачей.

Обычно используемые для этих целей каучуки не совсем пригодны для ПФСн в виду их низких термических свойств и существенного снижения модуля упругости при их введении. В связи с этим представляло интерес изучить влияние ударопрочного полистирола (УПС), акрилонитрилбутадиенсти-

рола (АБС) и поликарбоната (ПК) на ударную вязкость ПФС с целью выявления наиболее эффективного модификатора для дальнейшего получения наполненных тальком композитов.

В таблице 11 приведены свойства полимер-полимерных композитов на основе ПФСн и указанных полимеров.

Таблица 11 – Механические свойства полимер-полимерных композитов на основе ПФСн (образцы получены литьем под давлением)

Состав	ПТР, г/10мин	A _p , кДж/м ²		E _{изг} , МПа	E _{раст} , МПа	σ _{разр} , МПа	σ _{тек} , МПа	ε, %
		б/н	с/н					
ПФСн	5,0	150,0	16,5	2660	2200	66,0	88,0	14,0
АБС								
ПФСн + 10 %	8,0	84,1	9,0	2760	2670	76,8	-	5,2
ПФСн + 20 %	6,6	18,2	9,3	2610	2530	71,3	-	5,0
УПС								
ПФСн + 10 %	7,3	54,2	13,7	2720	2550	51,7	-	3,7
ПФСн + 20 %	6,6	21,2	11,5	2700	2500	45,7	-	2,6
ПК								
ПФСн + 10 %	3,5	н/р	11,7	2670	2530	76,0	93,6	28,0
ПФСн + 20 %	2,4	н/р	14,0	2630	2550	73,0	82,5	79,0

Исследование возможности использования различных полимеров в качестве модификатора ударной вязкости показало, что ПК достаточно эффективно повышает ударопрочность и пластичность ПФСн. Уже при введении 10 % ПК образцы ПФСн не разрушаются, при этом ПК не снижает жесткости исходного полимера.

В случае использования УПС и АБС наблюдается их полная несовместимость с ПФСн: образцы материала получаются неоднородные, с расслоением уже в процессе экструзии, соответственно их содержание способствует лишь снижению ударной вязкости и охрупчиванию полимера. Как видно из таблицы 11, у данных образцов не обнаружен предел текучести, что говорит о неспособности материала к пластическим деформациям. Таким образом установлена достаточно высокая эффективность ПК в роли модификатора ударной вязкости ПФСн, который был выбран для дальнейшей разработки тройных композитов, с целью получения одновременно жесткого и ударопрочного материала для 3D-печати.

Исследование влияния ПК на термостойкость ПФСн показало, что температура начала деструкции с увеличением содержания ПК заметно снижается (рисунок 32), что, очевидно, связано с его более низкой термостойкостью по сравнению с ПФСн. Однако, при небольших концентрациях ПК термостойкость сохраняется достаточно на высоком уровне

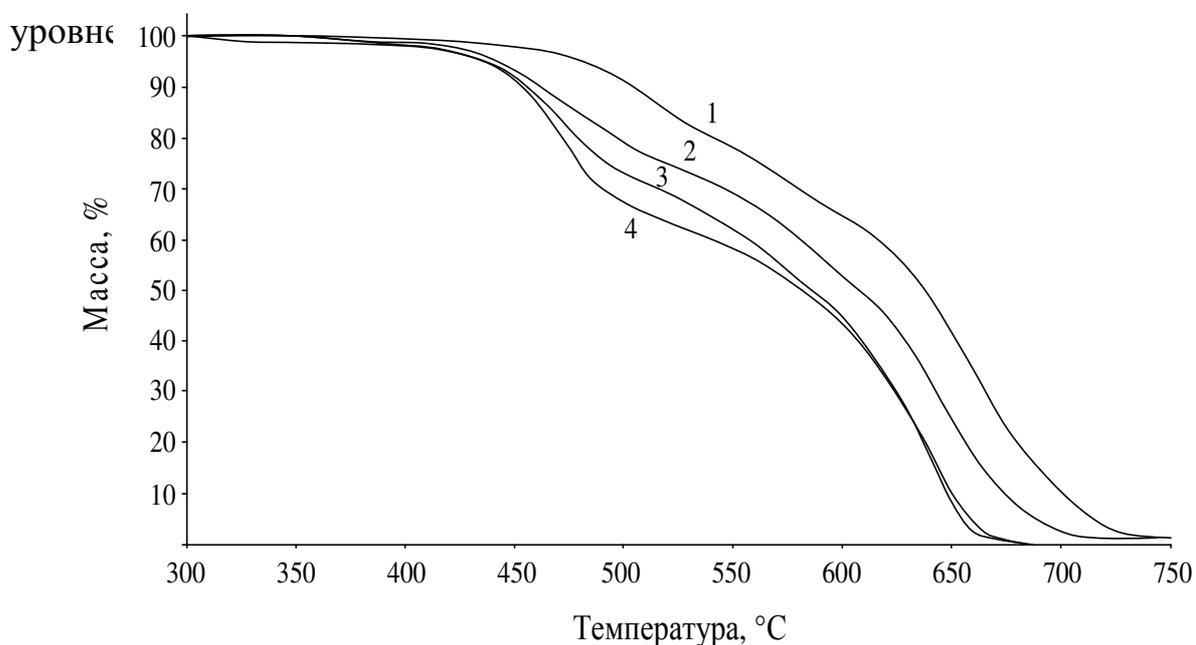


Рисунок 32 – Кривые термической деструкции на воздухе: 1 – ПФСн; 2 – ПФСн+10% ПК; 3 – ПФСн+20% ПК; 4 – ПФСн+30% ПК

3.3 Разработка композиционных материалов на основе полифениленсульфона, талька и поликарбоната

В дальнейшем представляло интерес исследовать свойства тройных композитов ПФСн/тальк/ПК, с целью получения одновременно жесткого и ударопрочного материала для 3D-печати (предварительные исследования проводились на литьевых образцах).

Композиты получали 3 способами:

1 – одновременное смешение всех компонентов и дальнейшая их совместная экструзия (способ 1);

2 – предварительная экструзия ПФСн/тальк, с последующим введением ПК (способ 2);

3 – предварительное получение концентрата ПК/тальк, с последующим его введением в ПФСн и их совместной экструзией (способ 3).

При этом качественный и количественный состав композитов оставался неизменным.

3.3.1 Исследование физико-механические свойства композитов на основе полифениленсульфона, талька и поликарбоната

Как видно из результатов, представленных в таблице 12, исходный синтезированный ПФСн (характеристическая вязкость около 0,5 дл/г) обладает высокой ударопрочностью. Его наполнение тальком приводит к ожидаемым изменениям свойств: снижению ударной вязкости и повышению модуля упругости. Введение в ПФСн для повышения ударной вязкости совместно с тальком 5 % ПК способом 1, напротив, способствует лишь снижению данной характеристики. Дальнейшее повышение в этих композитах концентрации ПК сопровождается еще большей потерей ударопрочности: при 20%-ом содержании ПК ударная вязкость более чем в 5 раз ниже значения A_p наполненного ПФСн.

Таблица 12 – Механические свойства композитов ПФСн/тальк/ПК, полученных различными способами (образцы получены литьем под давлением)

Состав	A _p , кДж/м ²		E _{изг.} МПа	E _{раст.} МПа	σ _{разр.} МПа	σ _{тек.} МПа	ε, %
	б/н	с/н					
ПФСн	н/р	20,10	2490	2220	72,0	87,0	17,0
ПФСнТ*	160,0	13,20	3450	3020	77,0	90,2	18,5
Способ 1							
ПФСнТ + 5 % ПК	124,0	8,40	3640	3360	95,0	-	9,0
ПФСнТ + 10 % ПК	64,0	8,40	3740	3330	92,0	-	7,5
ПФСнТ + 20 % ПК	30,0	7,35	3780	3370	85,0	-	4,0
Способ 2							
ПФСнТ + 5 % ПК	156,0	9,10	3540	3210	75,0	91,5	13,0
ПФСнТ + 10 % ПК	155,0	8,80	3450	3180	75,0	91,0	14,0
ПФСнТ + 20 % ПК	н/р	12,50	3300	3070	70,0	89,0	13,0
Способ 3							
ПФСнТ + 10 % ПК	67,8	8,40	3530	3180	90,0	91,0	8,0
ПФСнТ + 20 % ПК	44,0	7,00	3320	3050	81,5	85,0	7,0

*ПФСнТ – ПФСн наполненный 10 % талька

Такой, противоположный ожидаемому, эффект, по-видимому, является результатом образуемой фазовой структуры данного трехкомпонентного композита. Введение наполнителя в смесь полимеров ПФСн/ПК, которая является термодинамически несовместимой, что подтверждается методом ДСК (наличие 2 пиков соответствующих стеклованию ПК и ПФСн рисунок 33), может сопровождаться его концентрированием в большей степени в одной из

фаз. Это зависит от сродства наполнителя с тем или иным компонентом или же от реологических свойств смешиваемых полимеров. При одновременной загрузке смеси из 3 компонентов в экструдер (способ 1), наполнитель, по-видимому, концентрируется в фазе ПК, так как при температурах переработки текучесть его расплава существенно выше. Это сопровождается потерей его пластических свойств и снижением пластичности композита в целом.

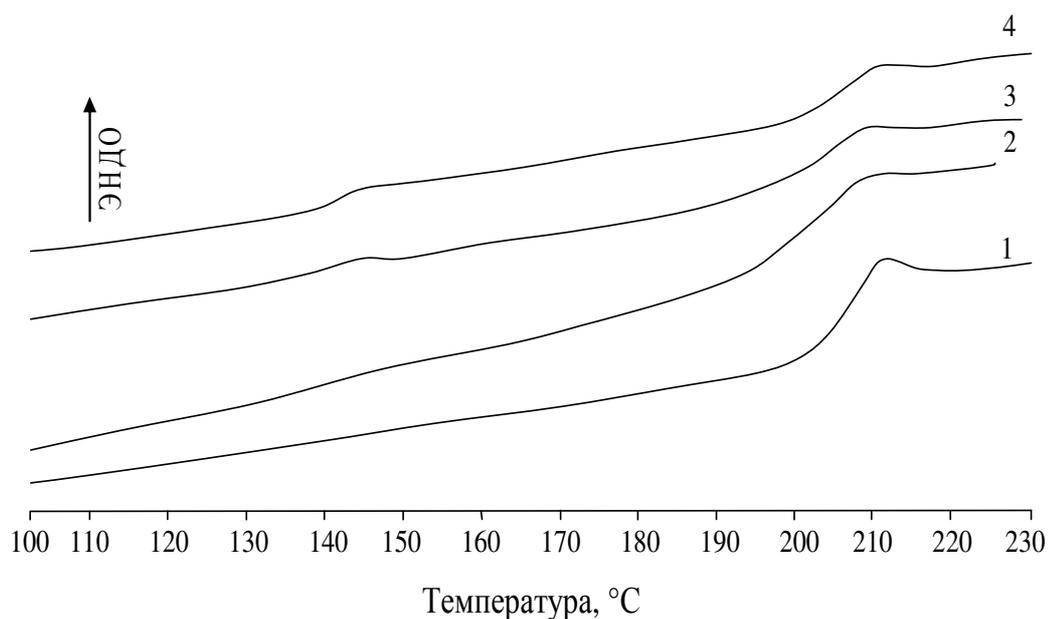


Рисунок 33 – Кривые ДСК: 1 – ПФСн; 2 – ПФСн+10% ПК;
3 – ПФСн+20% ПК; 4 – ПФСн+30% ПК

Последовательность введения компонентов может играть решающую роль в распределении наполнителя в бинарной системе, благодаря чему можно «принудительно» увеличить его содержание в той или иной фазе. Данный факт может существенно отражаться на механических свойствах композита. Исходя из этих соображений, композиты аналогичного состава были получены предварительной экструзией ПФСн совместно с наполнителем с последующим введением ПК (способ 2). Это позволило сконцентрировать наполнитель в фазе ПФСн, и смог реализовать свой потенциал как модифи-

катор ударной вязкости. При достижении 20 %-ой концентрации ПК образцы при испытаниях без надреза уже не разрушаются, как и исходный ПФСн.

Композиты, полученные предварительной экструзией ПК с тальком (способ 3), подтвердили суждение о механизме распределения наполнителя. Концентрирование наполнителя в ПК привело к получению образцов с низкой ударной вязкостью, причем повышение содержания ПК способствует большему охрупчиванию материала. Аналогичный эффект наблюдается при получении композитов обычным смешением, что подтверждает концентрирование наполнителя в фазе ПК. Снижение ударной вязкости с повышением концентрации ПК в случае трехкомпонентных систем можно объяснить тем, что сокращается доля ударопрочной полимерной матрицы за счет повышения содержания непластичного компонента (смеси ПК/тальк). Это приводит к эффектам, которые подобны наполнению пластичной матрицы жесткими добавками, соответственно с повышением их содержания способность к высокоскоростным (пластическим и микропластическим) деформациям образцов. Таким образом, выявлено, что порядок введения компонентов в системе ПФСн/тальк/ПК играют решающую роль в формировании структуры и механических свойств композиционного материала. Концентрирование жесткого наполнителя в фазе поликарбоната приводит к потере его модифицирующей способности, что сопровождается снижением ударной вязкости и пластичности композита в целом, причем с увеличением концентрации ПК указанные эффекты усиливаются. Данный факт отличается от аналогичных примеров, где в качестве модификатора ударной вязкости используются низкомолекулярные термопласты или эластомеры. В их случае капсулирование твердого наполнителя эластомером приводит к повышению модифицирующей способности последнего. При направленном предварительном концентрировании наполнителя в фазе ПФСн ПК вновь выступает как модификатор ударной вязкости, как и в случае с чистым ПФСн, но при этом растет жесткость и прочность композита в квазистатических испытаниях.

3.3.2 Исследование структуры и термических свойств композитов на основе полфениленсульфона, талька и поликарбоната

Проведены исследования термических свойства трехкомпонентных композитов ПФСн/тальк/ПК (таблица 13). Данные композиты были получены тремя указанными выше способами. Исследование методом ДСК (рисунок 34) подтвердили выводы об особенностях распределения наполнителя в двухфазной системе. Как видно из таблицы 13, композиты ПФСн/тальк/ПК, полученные способом 1 (при одновременной загрузке всех компонентов), имеют более низкие значения температуры стеклования (T_c). Наиболее высокими значениями T_c характеризуются композиты, полученные способом 2, а композит, полученный способом 3, имеет значение T_c , близкое к значению композита, полученного способом 1 аналогичного состава, что подтверждает схожесть их фазовой структуры.

Таблица 13 – Термические свойства трехкомпонентных композитов ПФСн/тальк/ПК, полученных разными способами

Состав	T_c , °С
ПФСн +10 % талька+ 5 % ПК способ 1	206
ПФСн +10 % талька+ 5 % ПК способ 2	213
ПФСн +10 % талька+ 10 % ПК способ 1	202
ПФСн +10 % талька+ 10 % ПК способ 2	209
ПФСн +10 % талька+ 10 % ПК способ 3	200

На рисунке 34 приводятся микрофотографии композитов, полученных с помощью сканирующего электронного микроскопа. Как видно частицы талька, имеющие пластинчатую форму, равномерно распределены в матрице ПФСн.

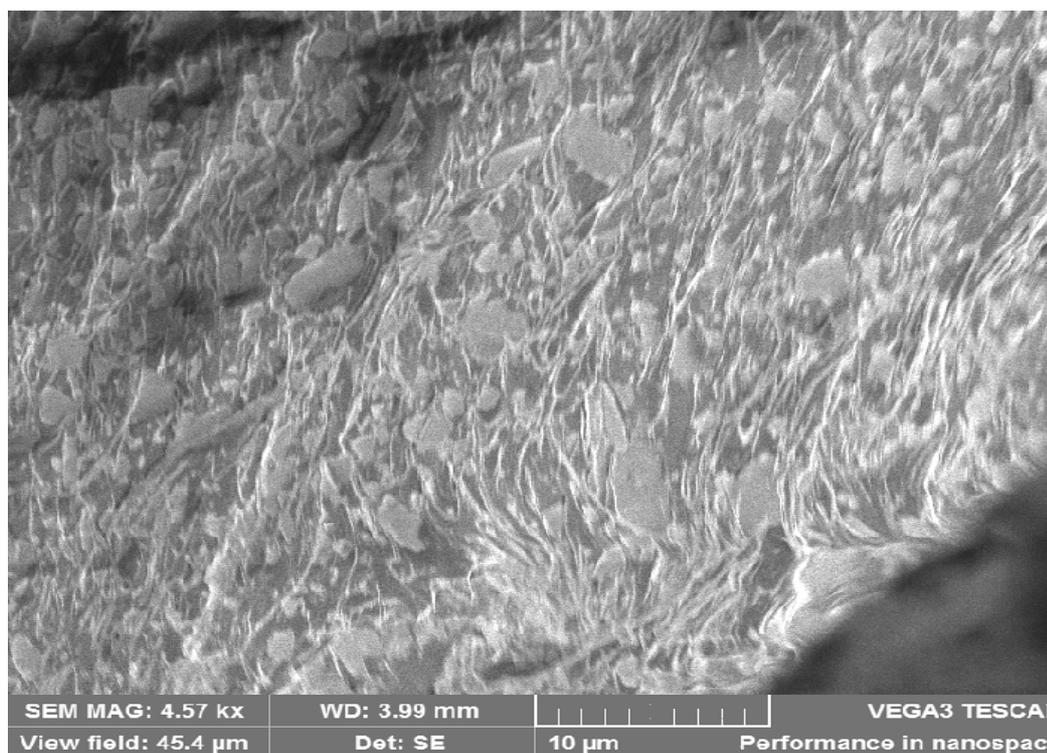


Рисунок 34 – Снимок СЭМ композитов на основе ПФСн и талька

На рисунках 35, 36 приведены снимки СЭМ композитов, полученных различными способами. На снимках видно, что структура композитов является более рыхлой по сравнению с композитом ПФСн/тальк и частицы наполнителя распределены неравномерно, что подтверждает его концентрирование в большей степени в одной из фаз.

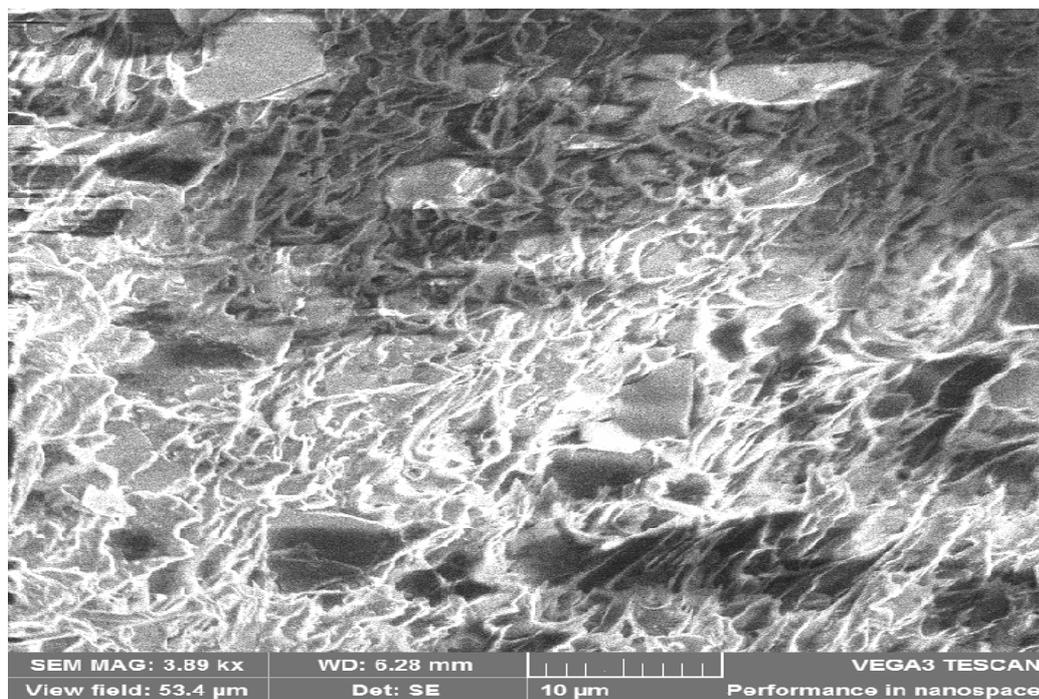


Рисунок 35 – Снимок СЭМ композита ПФСн/талък/ПК,
полученного способом 1

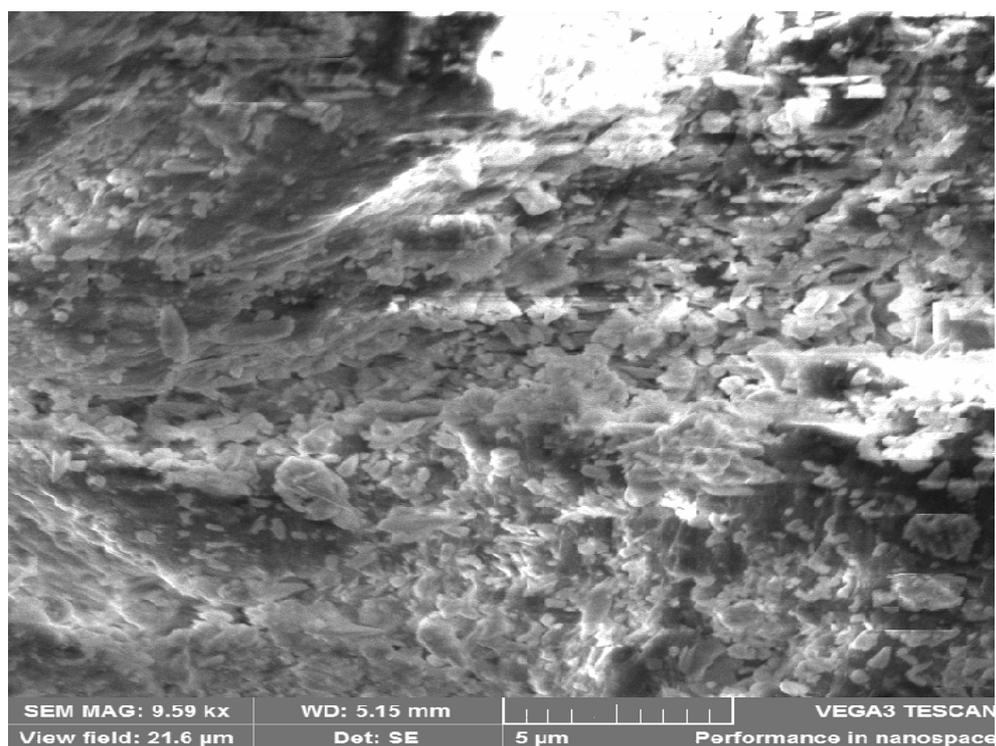


Рисунок 36 – Снимок СЭМ композита ПФСн/талък/ПК,
полученного способом 2

3.4 Разработка композиционных материалов на основе полифениленсульфона, углеродного волокна и поликарбоната

3.4.1 Исследование физико-механических свойств композитов на основе ПФСн, углеродного волокна и поликарбоната

Аналогичные композиты были получены с использованием углеродных волокон (УВ). Как и в случае с тальком композиты получали тремя способами. Из таблицы 14 видно, что введение ПК способом 1 не приводит к повышению ударной вязкости, как это наблюдалось и в случае композитов с тальком. Напротив, ПК способствует повышению прочности модуля упругости.

При введении ПК вторым способом повышение ударопрочности, в отличие от композита с тальком, происходит совсем незначительно, при этом он уступает композиту, полученному способом 1 по прочности и модулю упругости.

Таблица 14 – Физико-механические свойства композитов на основе ПФСн, УВ и ПК

Состав	A _p , кДж/м ²		E _{изг} ,	E _{раст} ,	σ _{разр} ,	σ _{тек} ,	ε, %
	б/н	с/н	МПа	МПа	МПа	МПа	
ПФСн	н/р	20,1	2490	2220	72	87	17,0
ПФСнУВ*	39,0	10,7	7720	5850	120	-	5,0
Способ 1							
ПФСнУВ + 15 % ПК	35,8	8,2	9360	6900	124	-	4,0
Способ 2							
ПФСнУВ + 15 % ПК	37,5	8,8	8150	6230	110	-	4,5
Способ 3							
ПФСнУВ + 15 % ПК	49,5	9,8	6030	4640	92	-	6,0

Примечание: *ПФСнУВ – ПФСн наполненный 20 % УВ

Композит, полученный способом 3, имеет более высокую ударопрочность и существенно более низкие значения модуля упругости и прочности при растяжении.

Существенные различия в свойствах композитов с тальком и УВ, полученных различными способами, по-видимому, обусловлены тем, что при переработке под действием высоких сдвиговых напряжений углеродные волокна разрушаются. При переработке способом 2 УВ подвергают двукратной экструзии, что увеличивает степень их разрушения. При переработке способом 3 также осуществляется двукратная экструзия, однако предварительно получаемый концентрат на основе ПК содержит около 60 % наполнителя, что приводит к существенному повышению вязкости расплава и как следствие увеличению сдвиговых напряжений, что вызывает большее разрушение УВ. В связи с этим мы наблюдаем высокие значения модулей упругости и прочности (таблица 14), а также низкие значения ударной вязкости композитов, полученных способом 1 (однократная экструзия). Композиты, полученные способом 2, характеризуются средними значениями механических свойств: чуть более высокая ударная вязкость и, напротив, более низкие значения жёсткости и прочности по сравнению с композитом полученным способом 1, так как экструзия проходила дважды. Композиты, полученные способом 3, имеют самые высокие значения ударной вязкости и самые низкие упруго-прочностные свойства, так как произошло значительное разрушение частиц наполнителя.

Неэффективность ПК как модификатора ударной вязкости в системе ПФСн/УВ, по-видимому, связана с тем что, ПК, в отличие от традиционно используемых для этих целей эластомеров, является жесткоцепным полимером с высокой температурой стеклования. В связи с этим даже незначительные количества наполнителя, попадающие в фазу ПК, приводят к потере его пластичности и лишению возможности модификации ПФСн.

Таким образом, ПК является эффективным модификатором ударной вязкости в системе ПФСн/тальк при получении композитов разработанным

способом (способ 2). Однако в системе ПФСн/УВ/ПК теряет модифицирующую способность. При этом вторичная переработка композитов с УВ приводит к разрушению частиц наполнителя и снижению армирующего действия, тогда как в случае талька такого рода проблемы отсутствуют. В случае композитов с УВ целесообразно использовать в качестве модификаторов ударной вязкости материалы, имеющие высокую эластичность и меньшую чувствительность к присутствию жестких углеродных волокон, однако при этом, возникают проблемы совмещения ПФСн и эластомеров, а также их низкой термостойкости, что не позволяет перерабатывать их совместно с высокотемпературными пластиками.

Как показали экспериментальные исследования, композиционный материал на основе полифениленсульфона, углеродных волокон и поликарбоната, полученный способом 1, обладает наиболее высокими физико-механическими свойствами и технологичностью.

3.4.2 Исследование термических свойств композитов на основе полифениленсульфона, углеродного волокна и поликарбоната

Исследования термических свойств показали (таблица 15), что введение УВ не приводит к изменению температуры стеклования ПФСн. Однако, введение ПК сопровождается снижением T_c , причем в равной степени независимо от способа введения. Также ПК приводит к снижению термостойкости. При этом образцы композитов, полученных способом 3, обладают большей термостойкостью.

На рисунках 37-40 представлены снимки СЭМ композиционных материалов ПФСн/ПК/УВ. Из снимков видно, что все композиты близки по микроструктуре: заметна микропористая структура, а также присутствие ориентированных углеродных волокон.

Таблица 15– Термические свойства композитов на основе ПФСн, ПК и УВ

Образец	ПТР г/10мин	T _c , °C	T _{2%}	T _{5%}	T _{10%}
ПФСн	32,70	219	488	526	544
ПФСнУВ*	15,70	219	491	532	558
Способ 1					
ПФСнУВ + 15 % ПК	23,00	214	453	486	505
Способ 2					
ПФСнУВ + 15 % ПК	23,52	214	464	491	510
Способ 3					
ПФСнУВ + 15 % ПК	20,00	214	464	492	516

*ПФСнУВ – ПФСн наполненный 20 % УВ

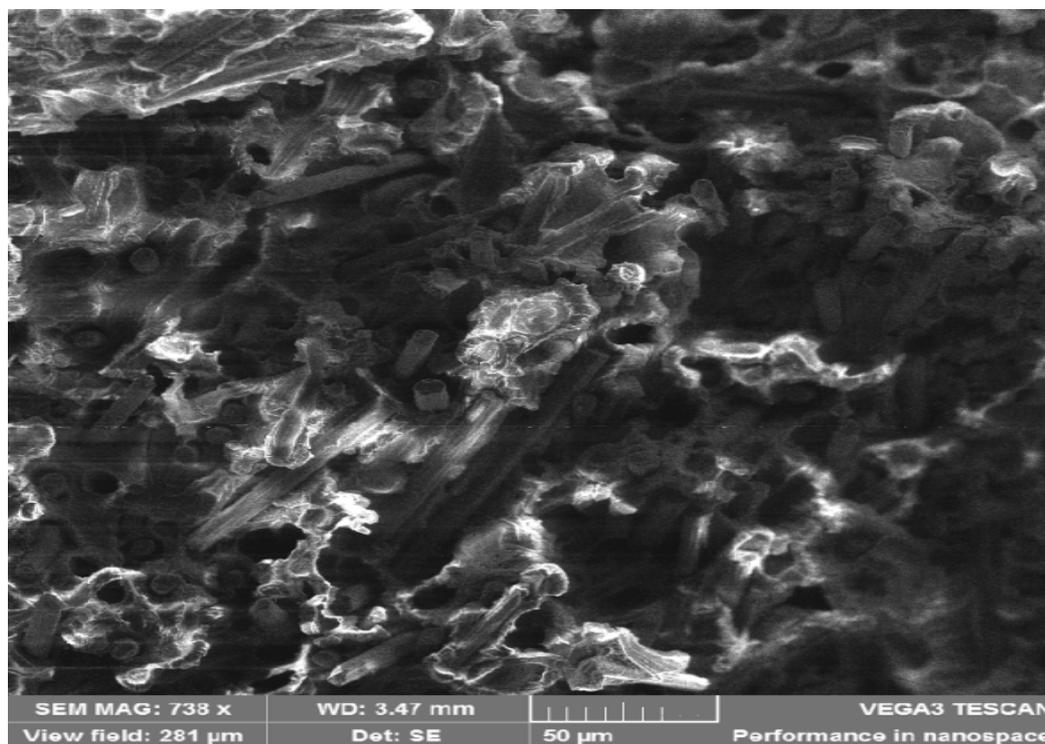


Рисунок 37 – Снимок СЭМ композита на основе ПФС/УВ

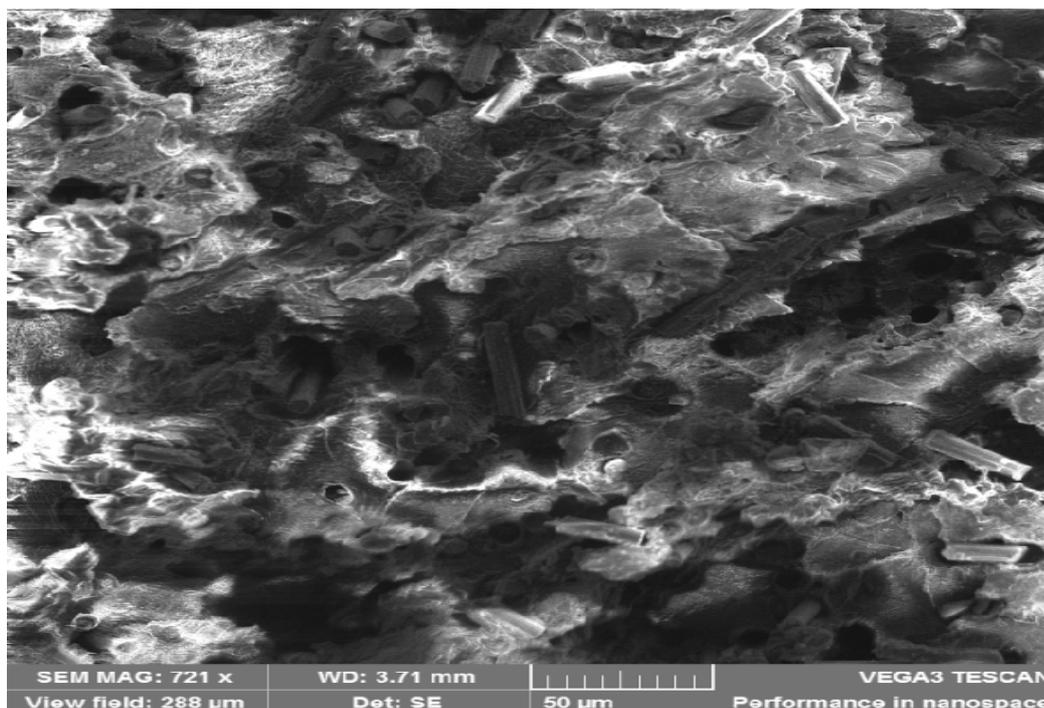


Рисунок 38 – Снимок СЭМ композита на основе ПФСн/УВ/ПК,
полученного способом 1

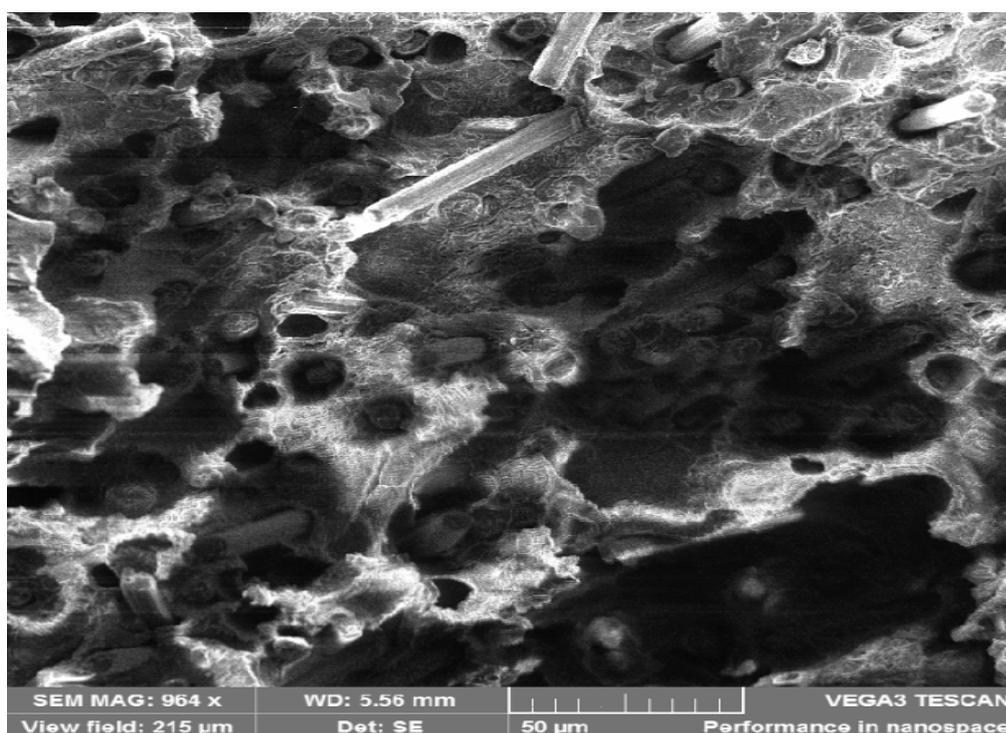


Рисунок 39 – Снимок СЭМ композита на основе ПФСн/УВ/ПК,
полученного способом 2

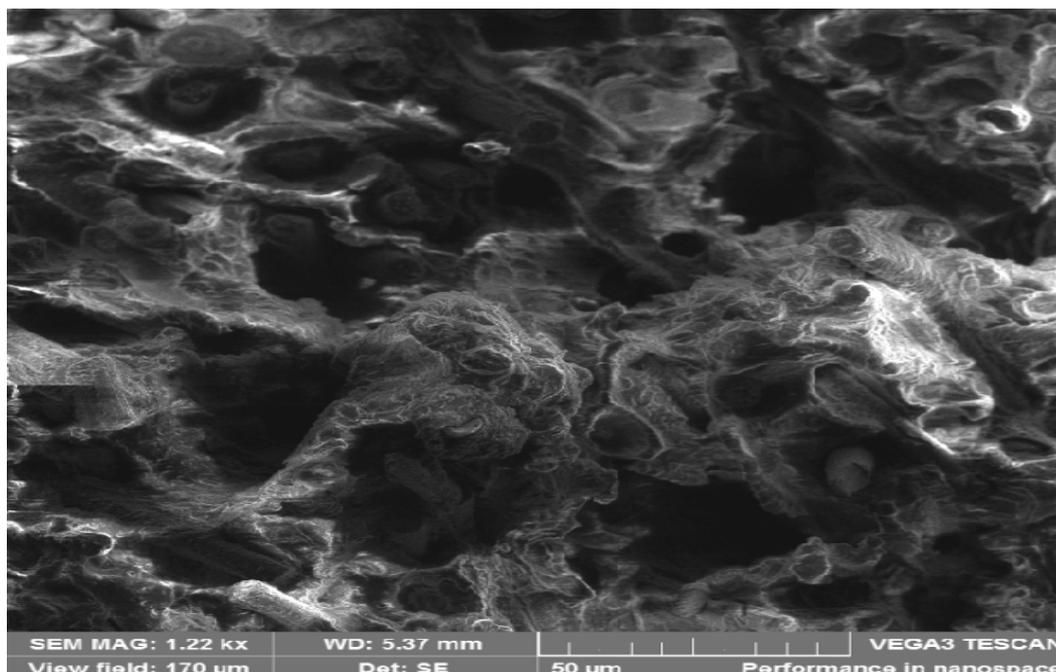


Рисунок 40 – Снимок СЭМ композита на основе ПФС_n/УВ/ПК, полученного способом 3

Таким образом, проведенные исследования трехкомпонентных композитов ПФС_n/УВ/ПК, полученных различными способами, показывают близкие термические свойства, а также схожесть структуры, что говорит о том, что различие механических свойств обусловлено в первую очередь физическими процессами, связанными с механическими воздействиями при переработке.

3.5 3D-печать композиционных материала на основе полифениленсульфона

Для исследования применимости разработанных композитных материалов на основе полифениленсульфона и талька в 3D-печати методом ПНРПН на специальном двушнековом экструдере была получена нить диаметром 1,75 мм (рисунок 41). Печать образцов проводилась при продольной ориентации нитей (ориентация растров 0°) и воздушным зазором между ними -0,07 мм.



Рисунок 41 – Нить для 3D-печати из композитного материала на основе полифениленсульфона и талька

Для проведения физико-механических испытаний были напечатаны бруски и лопатки стандартного типоразмера (рисунок 42).

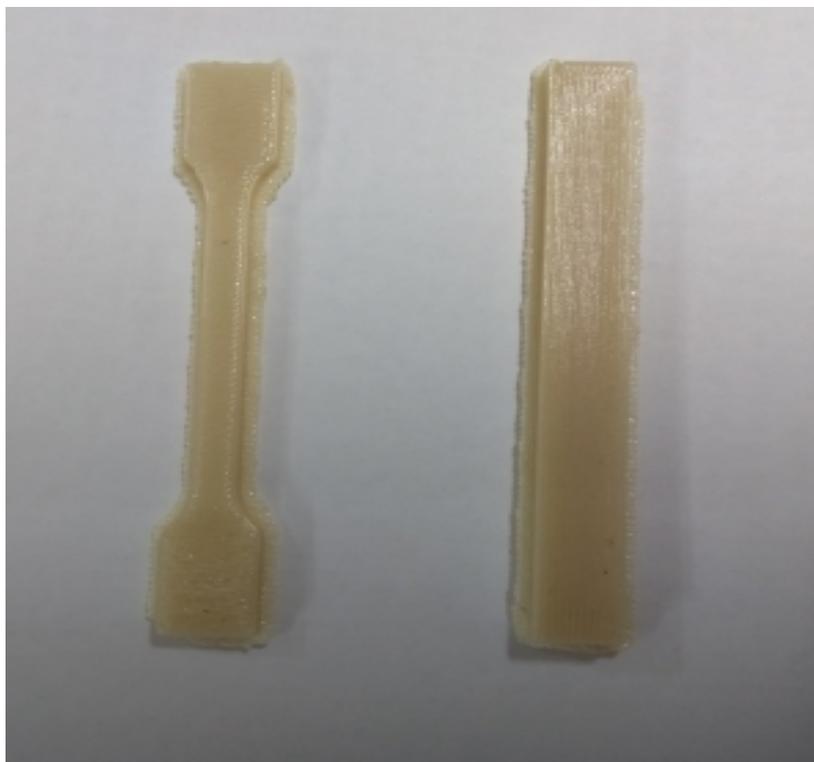


Рисунок 42 – Напечатанные для испытаний стандартизированные образцы

Физико-механические свойства напечатанных образцов из полифениленсульфона и композитного материала на его основе в сравнении с литьевыми приведены в таблице 16.

Таблица 16 - Физико-механические свойства напечатанных и литьевых образцов ПФСн и композитов на его основе

Состав	A_p , кДж/м ² (б/н)	$E_{изг}$, МПа	$E_{раст}$, МПа	σ_p , МПа	σ_T , МПа	ϵ , %
ПФСн, печать	н/р	2750	2300	-	72,0	6,0
ПФСн, литье	н/р	2530	2020	89,1	76,0	26,0
ПФСн + 10% тальк, печать	160	3450	3020	77,0	90,2	18,5
ПФСн + 10% тальк, литье	112	3260	2940	90,0	97,5	8,7

Как видно из результатов, представленных в таблице 16, прочность, а также модуль упругости при растяжении напечатанных образцов практически не уступают свойствам отлитых, а значение модуля упругости при изгибе даже превосходит соответствующее значение литьевых образцов. На рисунке 43 и 44 видно, что в полученных нитях отсутствуют поры, при этом напечатанные образцы характеризуются достаточно плотной упаковкой растров (рисунок 45), что обеспечивает высокие механические характеристики. Таким образом, композиты с тальком демонстрируют хорошую технологичность при печати, а напечатанные образцы характеризуются высокими упруго-прочностными свойствами.

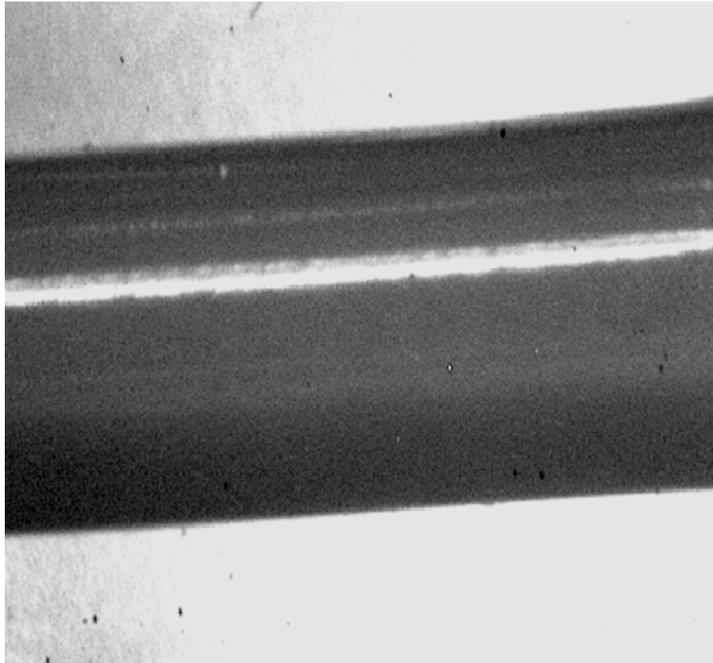


Рисунок 43 – Снимок полимерной нити с содержанием талька

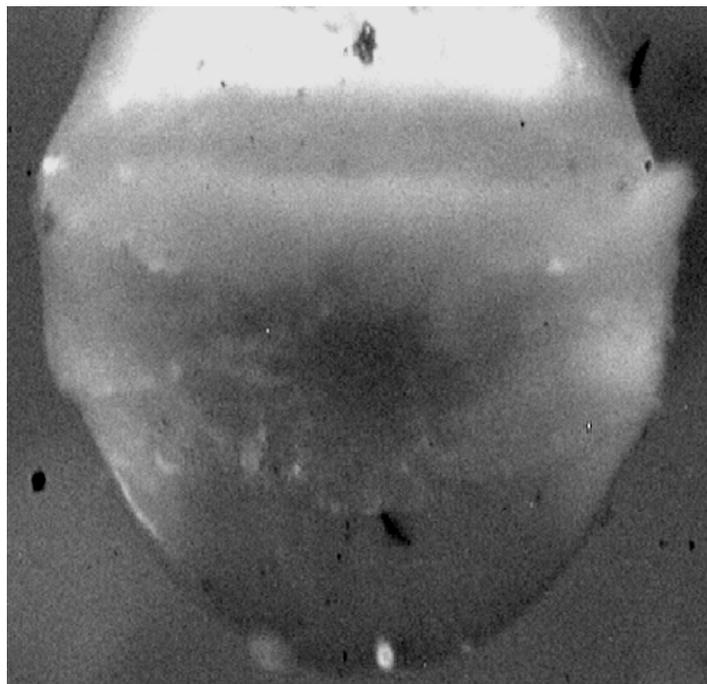


Рисунок 44 – Снимок поверхности поперечного среза полимерной нити с содержанием талька

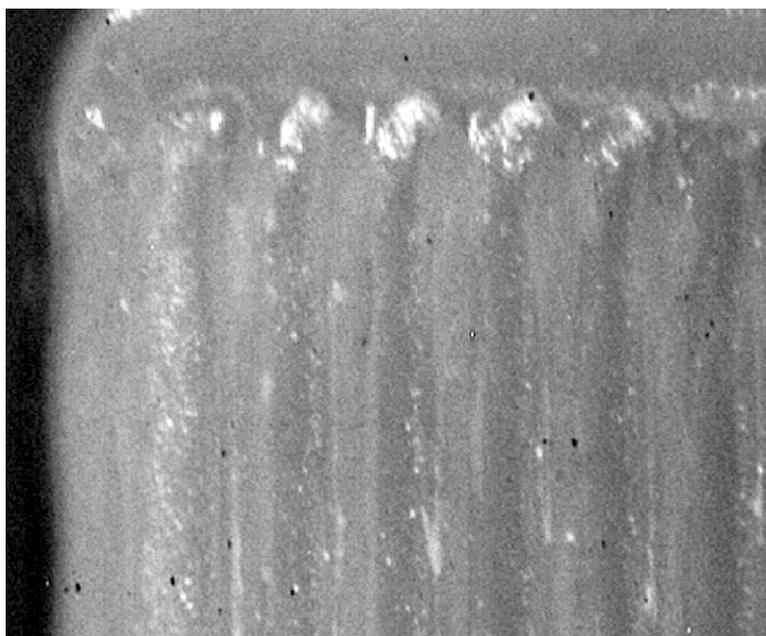


Рисунок 45 – Напечатанный образец

Полученные разработанным способом образцы трехкомпонентных композитных нитей были также напечатаны методом FDM. Как видно из таблицы 17, образцы характеризуются высокой жесткостью, которая на 60 % превосходит чистый ПФСн, а также высокой ударной вязкостью.

Таблица 17 – Механические свойства ПФСн и композитов ПФСн/тальк/ПК полученных 3D-печатью методом FDM

Состав	A_p , кДж/м ²	$E_{изг.}$, МПа	$E_{раст.}$, МПа	$\sigma_{разр.}$, МПа
	б/н			
ПФСн	н/р	2550	2120	79,7
ПФСн/тальк	160	3450	3020	77,0
ПФСн/тальк/ПК	н/р	4100	3150	70,0

Следует отметить, что напечатанные образцы из разработанных композитных полифениленсульфонов по своим физико-механическим свойствам не уступают литьевым и зарубежному аналогу высокотемпературному конст-

рукционному термопласту для 3D-печати марки PPSU-Model для принтера Fortus 400mc фирмы Stratasys, Inc (США). Сравнение разработанных композитов с зарубежным аналогом приведено таблице 18.

Таблица 18 – Сравнение физико-механических свойств разработанных композитов с зарубежным аналогом (образцы получены методом 3D печати)

Наименование показателя	Зарубежный аналог PPSU (США)	ПФСн/10 % талька /15 % ПК	ПФСн/15 % талька/ 15 % ПК
Ударная вязкость по Изоду, кДж/м ² , без надреза	н/р	н/р	н/р
Модуль упругости при изгибе, МПа	2200	3550	4100
Модуль упругости при растяжении, МПа	1680	2760	3150
Прочность при растяжении, МПа	75	70	70
Относительное удлинение при растяжении, %	9,0	5,0	5,0
Теплостойкость по Вика, °С	207	234	236
ПТР, г/10 мин при 350 °С	23	32	33
Кислородный индекс, %	43,0	49,0	49,7
Тепловыделение при горении, кВт/м ²	113	63	52

Как видно из таблицы 18, разработанный композит ПФСн/10 % талька /15 % ПК превышает зарубежный аналог по модулю упругости при изгибе на

54%, модулю упругости при растяжении на 53 %, композит ПФСн/15 % талька/15 % ПК по модулю упругости при изгибе на 86 %, модулю упругости при растяжении на 87 %, при этом образцы обладают высокой ударной вязкостью.

Разработанные композиционные материалы успешно прошли апробацию в ООО «Русская экструзионная компания» для изготовления опытной партии филаментов (рисунок 46), предназначенной для изготовления сложно-профилированных тонкостенных крупногабаритных изделий (акт прилагается).



Рисунок 46 – Филамент изготовленный для 3D-печати крупногабаритных изделий

Из полученного филамента изготовлены крупногабаритные тонкостенные воздуховоды (рисунок 47) для магистрального самолета МС-21, которые в настоящее время проходят испытания в ПАО «Корпорация «Иркут»».



Рисунок 47 – Крупногабаритные сложные тонкостенные воздуховоды, изготовленные из разработанных композитов методом 3D-печати

При этом нельзя не отметить, что разработанные композиционные материалы обладают высокой стабильностью свойств и необходимыми технологическими характеристиками для 3D-печати, что подтверждается изготовлением бездефектных крупногабаритных сложно профилированных тонкостенных (0,8-1,2 мм) воздуховодов с высокой точностью геометрических размеров при непрерывной печати композитным филаментом в течение 45 часов и более.

3.6 Исследование огнестойкости композита полифениленсульфон – тальк

Отличаясь комплексом ценных технологических и эксплуатационных свойств, востребованных при изготовлении изделий ответственного и стратегического назначения, к разрабатываемым композиционным материалам

предъявляются повышенные требования пожаробезопасности, а именно: по нормам горючести, дымообразования, тепловыделения и теплостойкости.

Поэтому особенно актуальным является исследование процессов горения полученных новых полимерных материалов при температурах близких к условиям реального пожара и их огнестойкости.

Для решения поставленных задач были использованы методы определения кислородного индекса и кон-калориметрии. Были исследованы ПФСн и композиты на его основе с добавлением талька в разном процентном соотношении.

Как известно, чем выше концентрация кислорода в окружающей среде, тем больше растет скорость горения и тепловыделения, а также повышается температура пламени и увеличивается объем зоны горения. Поэтому важным параметром огнестойкости является показатель кислородного индекса материала. Результаты проведенных исследований по определению кислородного индекса (КИ) образцов композитов на основе полифениленсульфона приведены в таблице 19.

Таблица 19 – Значения кислородного индекса образцов ПФСн и композитов на его основе

№ п/п	Образец	КИ
1	ПФСн	48,71
2	ПФСн + 5 % талька	49,44
3	ПФСн + 10 % талька	50,80
4	ПФСн + 15 % талька	49,82

Из данных таблицы 19 видно, что ПФСн показал достаточно высокое значение $КИ > 48$. Необходимо отметить, что указанный образец не содержит термостабилизирующих добавок и антипиренов.

Проведенные исследования показали, что добавление в исходный полимер талька положительно влияет на огнестойкость композитного материала, при этом оптимальная концентрация талька составляет 10 %.

Процесс горения всех образцов сопровождается твердофазным коксообразованием, приводящим к формированию защитного карбонизованного слоя, который является термодиффузионным барьером, который снижает проницаемость газообразных продуктов пиролиза в зону горения и, таким образом, его замедляет. Коксообразование может осуществляться посредством свободно-радикальных реакций или кислотно-катализируемых реакций полимеризации промежуточных продуктов пиролиза. Тем не менее, при общей оценке пожаробезопасности нельзя опираться только на показатели КИ. В этом случае наиболее реальными (точными и информативными) являются кон-калориметрические испытания, проводимые по международным стандартам.

Для оценки огнестойкости полимерных материалов, согласно международным стандартам ASTM 1354-92, ISO/DIS 13927, ISO 5660-1, применяют универсальный кон-калориметрический метод исследования горючести. В ходе испытаний оценивались такие параметры, как скорость тепловыделения, скорость потери массы, эффективная теплота сгорания, дымовыделение, общее тепловыделение, период индукции воспламенения, а также количественные характеристики образования CO и CO₂.

Результаты проведенных исследований показали, что полученные полимерные материалы не воспламенялись при тепловом потоке мощностью 35 кВт/м², поэтому исследования огнестойкости проводили при мощности излучения 50 кВт/м².

На рисунках 48, 49 приведены результаты кон-калориметрических испытаний образцов полифениленсульфона и композита на его основе. Видно, что скорость тепловыделения в случае композита (50,70 кВт/м²) значительно ниже, чем для ПФСн (107,5 кВт/м²), как и выделяемое количество теплоты (интегральная область под кривой скорости тепловыделения). Отметим, что

тепловыделение для композита, в отличие от ПФСн, является более медленным процессом, который лимитируется скоростью термической деструкции полимера (рисунок 48а, 48б, 49а, 49б).

На основании данных рисунков 48-51 была составлена и приведена в таблице 20 сравнительная характеристика основных показателей горючести полимерных материалов, полученных на кон-калориметре при внешнем тепловом потоке 50 кВт/м^2 .

Таблица 20 – Сравнительные данные основных показателей горючести ПФСн и композита на его основе

Наименование показателя	ПФСн	ПФСн+10 % талька
Относительная потеря массы, $\text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$	7,60	5,10
Максимум СТВ, кВт/м^2	107,50	50,70
Среднее значение тепловыделения, кВт/м^2	25,81	16,51
Средняя теплота сгорания, МДж/кг	4,95	6,08
Дымовыделение (SEA), $\text{м}^2/\text{кг}$	695,97	628,01

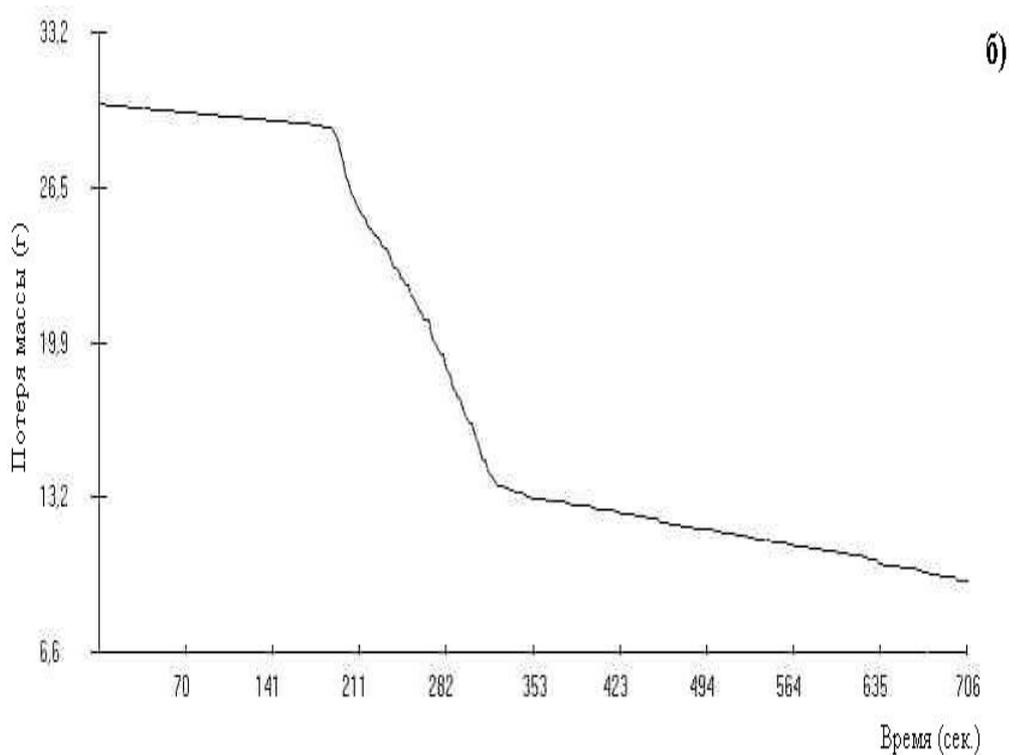
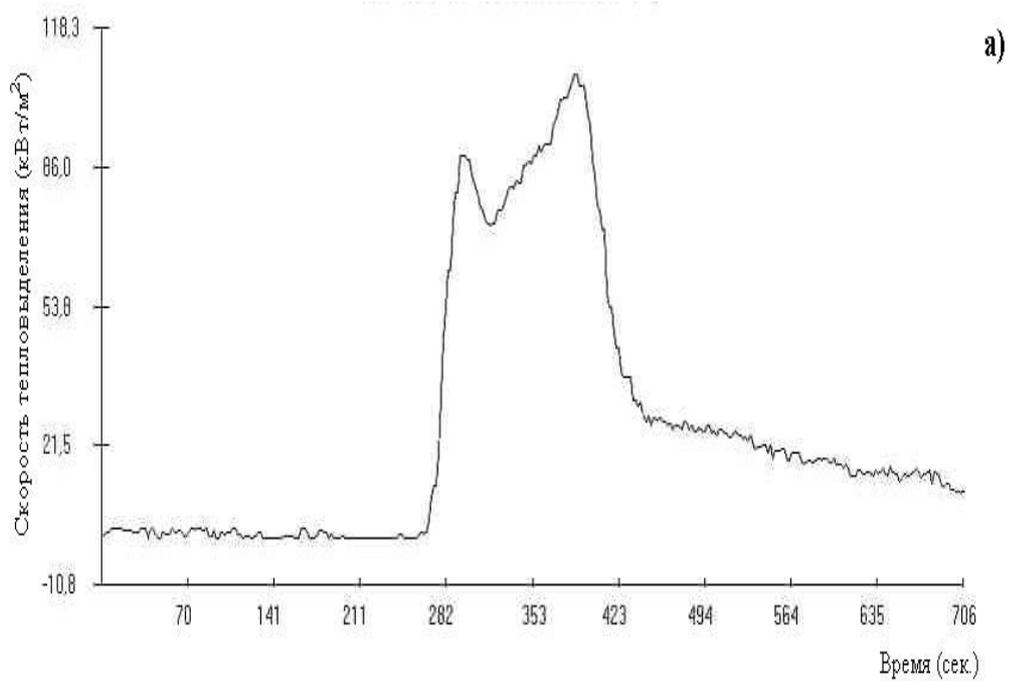


Рисунок 48 – Зависимость основных параметров горючести ПФСн от времени сгорания образца (кон-калориметр, 50 кВт/м²):
а) скорость тепловыделения; б) потеря массы

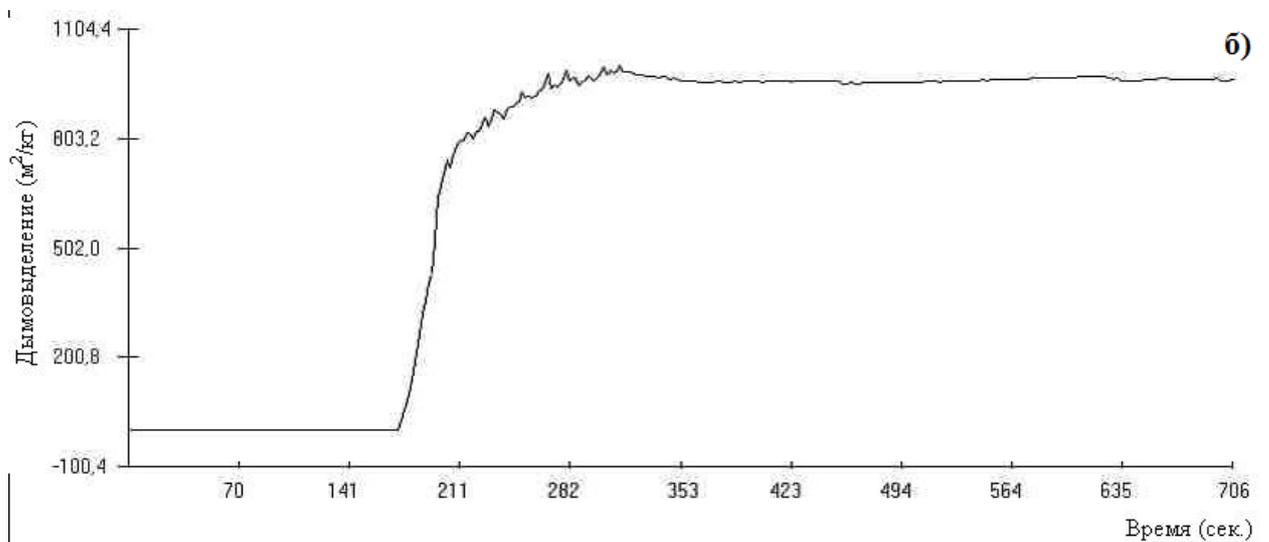
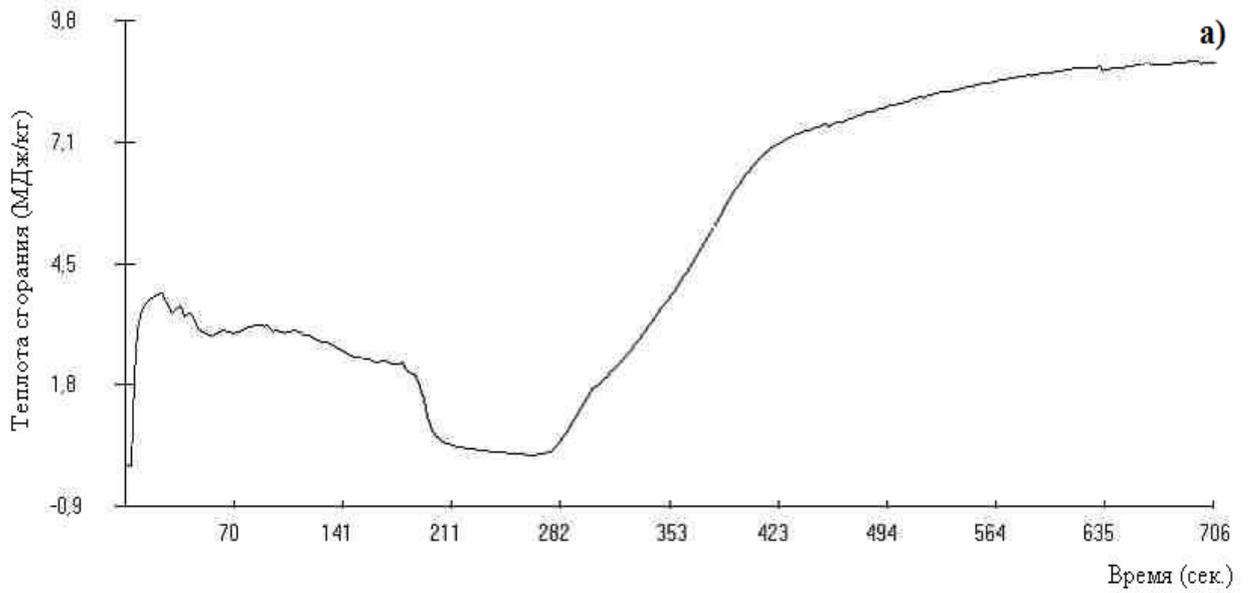


Рисунок 49 – Зависимость основных параметров горючести ПФСн

от времени сгорания образца (кон-калориметр, 50 кВт/м^2):

а) теплота сгорания; б) дымовыделение

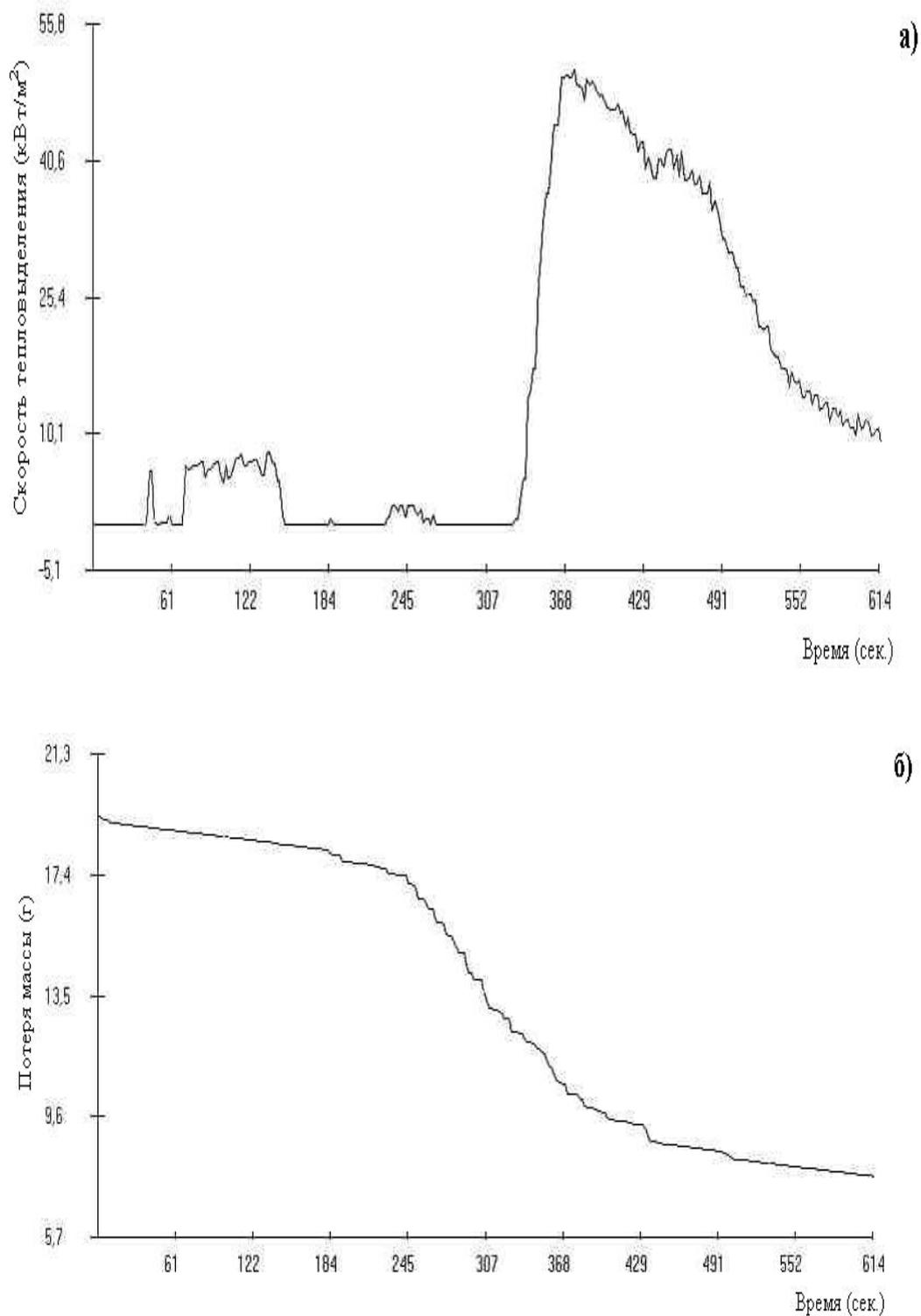


Рисунок 50 – Зависимость основных параметров горючести композита на основе полифениленсульфона и талька (10 % наполнения) от времени сгорания образца (кон-калориметр, 50 кВт/м²):
а) скорость тепловыделения; б) потеря массы

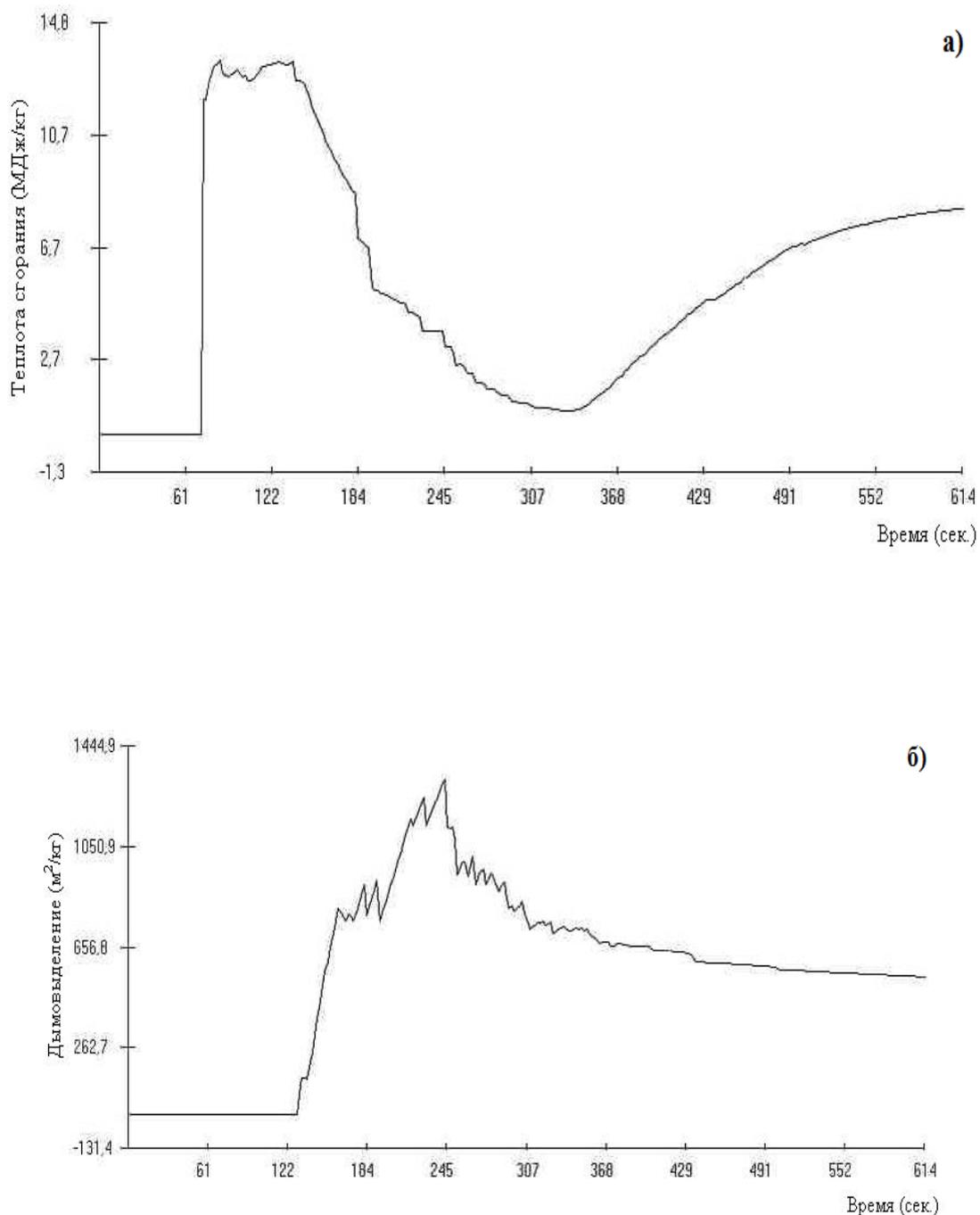


Рисунок 51 – Зависимость основных параметров горючести композита на основе полифениленсульфона и талька (10 % наполнения) от времени сгорания образца (кон-калориметр, 50 кВт/м²): а) теплота сгорания; б) дымовыделение

Из анализа изложенных выше результатов, очевидно, что композиты на основе полифениленсульфона дают гораздо лучшие результаты конкалориметрических испытаний, чем исходный матричный полимер.

Таким образом, можно сделать заключение о том, что наиболее перспективным направлением в области разработки огнестойких полифениленсульфонов является получение композиционных материалов на основе ПФСн и талька, обладающих меньшим тепловыделением при горении. Все исследованные образцы демонстрируют высокую огнестойкость ($KI > 45$), относятся к трудногорючим пластикам, соответствуют американскому стандарту UL-94, класс пожарной опасности материалов (ФЗ-123) – КМ1.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных в диссертации комплексных исследований разработаны новые композиционные материалы на основе полифениленсульфона для применения в аддитивных технологиях, установлены закономерности взаимосвязи между компонентным составом и эксплуатационными свойствами, выявлены интервалы количественного соотношения компонентов и оптимальные условия их получения для достижения требуемых свойств. Проведен комплекс исследований по изучению физико-механических, термических, реологических свойств и огнестойкости композитов, полученных по разработанным рецептурам.

Важно, что 3D-изделия из разработанных композитов превышают по свойствам зарубежный аналог и не уступают литьевым образцам.

Совокупность полученных результатов позволяет сделать следующие **выводы:**

1. Впервые разработаны и исследованы новые полимерные композитные материалы на основе полифениленсульфона с оптимальными физико-механическими, термическими, технологическими свойствами для применения в 3D-печати методом послойного нанесения расплавленной полимерной нити.
2. Проведено сравнительное исследование влияния наполнителей – мела, талька, графита, углеродного волокна на свойства полифениленсульфона. Показано, что наиболее эффективными наполнителями являются тальк и углеродные волокна. Так, при 15%-ом содержании талька модуль упругости при изгибе композита превосходит соответствующее значение исходного ПФСн на 62 %, модуль упругости при растяжении на 61 %, предел прочности при растяжении на 44 %. При введении 10 % УВ модуль упругости при изгибе возрастает в среднем на 100 %, а прочность при
3. ~~Исследована~~ исследована эффективность акрилонитрилбутадиенстирола, ударопрочного полистирола и поликарбоната в качестве модификаторов ударной вязкости

полифениленсульфона. Выявлено, что наиболее высоким показателем ударной вязкости обладают полимер-полимерные композиты полифениленсульфона с поликарбонатом.

4. Разработан эффективный способ получения композита с высокой ударной вязкостью и модулем упругости, основанный на особенностях распределения талька в бинарной системе полифениленсульфон-поликарбонат. Показано, что концентрирование наполнителя в фазе поликарбоната приводит к низким значениям ударной вязкости, тогда как его концентрирование в фазе полифениленсульфона с последующим введением поликарбоната приводит к получению ударопрочного и
5. ~~Выявлено, что введение углеродных волокон в композиты на основе полифениленсульфона и поликарбоната не оказывает модифицирующего действия на показатель ударной вязкости, однако повышает модуль упругости и прочность композита. Показано, что вторичная переработка композитов с содержанием углеродных волокон в отличие от талька приводит к разрушению частиц наполнителя и снижению армирующего~~
6. ~~Показано,~~ что введение талька в полифениленсульфон повышает его огнестойкость. Так, скорость тепловыделения композита с 10 % содержанием талька (50,70 кВт/м²) значительно ниже, чем для полифениленсульфона (107,5 кВт/м²), как и выделяемое количество теплоты (интегральная область под кривой скорости тепловыделения).
7. На основании проведенных исследований были разработаны композиционные материалы на основе полифениленсульфона сочетающие повышенные упруго-прочностные, технологические свойства и ударную вязкость. Установлено, что 3D-изделия из разработанных композитов не уступают по свойствам литьевым и превосходят зарубежный аналог. Экспериментальные образцы композитного полифениленсульфона успешно прошли апробацию для 3D-печати крупногабаритных сложных тонкостенных изделий.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ahn, S. Anisotropic material properties of fused deposition modeling ABS / S. Ahn, M. Montero, D. Odell; S. Roundy; P.K. Wright // *Rapid Prototyping Journal*. – 2003. – № 8. – P. 248-257.
2. Kroll, E. Enhancing aerospace engineering students' learning with 3Dprinting wind-tunnel models / E. Kroll, D. Artzi // *Rapid Prototyping Journal*. – 2011. – № 17. – P. 393-402.
3. Anitha, R. Critical parameters influencing the quality of prototypes in fused deposition modeling / R. Anitha, S. Arunachalam, P. Radhakrishnan // *Journal of Materials Processing Technology*. – 2001. – № 118. – P. 385-388.
4. Bernard, A. New trends in rapid product development / A. Bernard, A. Fischer // *CIRP Annals Manufacturing Technology*. – 2002. – № 51. – P. 635-652.
5. Thrimurthulu, K. Optimum part deposition orientation in fused deposition modeling / K. Thrimurthulu, P.M. Pandey; N.-V. Reddy // *International Journal of Machine Tools and Manufacture*. – 2004. – № 4. – P. 585-594.
6. Wu, G. Solid freeform fabrication of metal components using fused deposition of metals / G. Wu, N.A. Langrana; R. Sadanji, S. Danforth // *Materials & Design*. – 2002. – № 23. – P. 97-105.
7. Бюллер, К.-У. Тепло- и термостойкие полимеры / К.-У. Бюллер, под ред. Я.С. Выгодского. – М.: Химия, 1984. – 1056 с.
8. Пат. № 7534386, США //Material and method for three-dimensional modeling. – 2009.
9. Kathy, C. Chuang Additive manufacturing and characterization of ULTEM polymers and composites / C. Kathy, G. Chuang, Joseph E. Grady, Robert D. Draper // *NASA CAMX Conference Proceedings*. – 2015. – P. 26-29.
10. Wang, X. 3D printing of polymer matrix composites / X. Wang, M. Jiang, Z. Zhou, J. Gou, D. Hui // *A review and prospective, Composites Part B*. – 2016. – Vol 110. – P. 442-458.
11. Malhotra, S.K. High-Performance Apparel: Materials, Development, and Ap-

- plications / S.K. Malhotra, K. Goda, M.S. Sreekala // Part One Introduction to Polymer Composites. – 2012. – № 3. – P. 74-87.
12. Huang, S.H. Additive manufacturing and its societal impact: a literature review / S.H. Huang, P. Liu, A. Mokasdar, L. Hou // The International Journal of Advanced Manufacturing Technology. – 2013. – № 67. – Vol. 5-8. – P. 1191-1203.
 13. Nikzad, M. Thermo-mechanical properties of a highly filled polymeric composites for fused deposition modeling / M. Nikzad, S. Masood, I. Sbarski // Materials & Design. – 2011. – № 32. – Vol. 6. – P. 3448-3456.
 14. Boparai, K. Comparison of tribological behaviour for nylon6-Al-Al₂O₃ and ABS parts fabricated by fused deposition modelling: This paper reports a low cost composite material that is more wear-resistant than conventional ABS / K. Boparai, R. Singh, H. Singh // Virtual and Physical Prototyping. – 2015. – № 10. – P. 59-66.
 15. Isakov, D.V. 3D printed anisotropic dielectric composite with meta-material features / D.V. Isakov, Q. Lei, F. Castles, C.J. Stevens, C.R.M. Grovenor, P.S. Grant // Materials & Design. – 2016. – Vol. 93. – P. 423-430.
 16. Kurimoto, M. 3D printing of conical insulating spacer using alumina/UV cured-resin composite / M. Kurimoto, Y. Yamashita, H. Ozaki, Y. Suzuoki // Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena – (CEIDP). – 2015. – P. 158-161.
 17. Shemelya, C.M. Mechanical, Electromagnetic, and X-ray Shielding characterization of a 3D Printable Tungsten–Polycarbonate Polymer Matrix composite for Space-Based Applications / C.M. Shemelya, A. Rivera, A.R. Perez, C. Rocha, M. Liang, X. Yu, C. Kief, D. Alexander, J. Stegeman, H. Xin, R.B. Wicker, E. MacDonald, D.A. Roberson // Journal of Electronic Materials. – 2015. – № 44. Vol. 8. – P. 2598-2607.
 18. Castles, F. Microwave dielectric characterisation of 3D-printed BaTiO₃/ABS polymer composites / F. Castles, D. Isakov, A. Lui, Q. Lei, C.E.J. Dancer, Y. Wang, J.M. Janurudin, S.C. Speller, C.R.M. Grovenor, P.S. Grant // Scientific

- reports. – 2016. – P. 1-8.
19. Hwang, S. Thermo-mechanical Characterization of Metal/Polymer Composite Filaments and Printing Parameter Study for Fused Deposition Modeling in the 3D Printing Process / S. Hwang, E.I. Reyes, K. Moon, R.C. Rumpf, N.S. Kim // *Journal of Electronic Materials*. – 2015. – № 44. – Vol. 3. – P. 771-777.
 20. Ahn, S.-H. Anisotropic material properties of fused deposition modeling ABS / S.-H. Ahn, M. Montero, D. Odell, S. Roundy, P.K. Wright // *Rapid Prototyping Journal*. – 2002. – № 8. – Vol. 4. – P. 248-257.
 21. Perez, A.R. Fracture surface analysis of 3D printed tensile specimens of novel ABS-based materials / A.R. Perez, D.A. Roberson, R.B. Wicker // *Journal of Failure Analysis and Prevention*. – 2014. – № 14. – Vol. 3. – P. 343-353.
 22. Zhong, W. Short fiber reinforced composites for fused deposition modeling / W. Zhong, F. Lia, Z. Zhang, L. Song, Z. Li // *Materials Science and Engineering*. – 2001. – № 301. – Vol. 2. – P. 125-130.
 23. Tekinalp, H.L. Highly oriented carbon fiber–polymer composites via additive manufacturing / H.L. Tekinalp, V. Kunc, G.M. Velez-Garcia, Ch.E. Duty, L.J. Love, A.K. Naskar, C.A. Blue, S. Ozcan, // *Composites Science and Technology*. – 2014. – № 105. – P. 144-150.
 24. Ning, F. Additive manufacturing of carbon fiber reinforced thermoplastic composites using fused deposition modeling / F. Ning, W. Cong, J. Qiu, J. Wei, S. Wang // *Composites Part B: Engineering*. – 2015. – № 80. – P. 369-378.
 25. Bøe, L.J. The importance of carbon fiber to polymer additive manufacturing / L.J. Love, V. Kunc, O. Rios, C.E. Duty // *Journal of Materials Research*. – 2014. – № 29. – Vol. 17 – P. 1893-1898.
 26. Ning, F. Additive manufacturing of carbon fiber-reinforced plastic composites using fused deposition modeling: Effects of process parameters on tensile properties / F. Ning, W. Cong, Y. Hu, H. Wang // *Journal of Composite Materials*. – 2016. – № 80. – P. 369-378.
 27. Griffini, G. 3D-printable CFR polymer composites with dual-cure sequential IPNs / G. Griffini, M. Invernizzi, M. Levi, G. Natale, G. Postiglione, S. Turri //

- Polymer. – 2016. – № 91. – P. 174-179.
28. Wang, J. A novel approach to improve mechanical properties of parts fabricated by fused deposition modeling / J. Wang, H. Xie, Z. Weng, T. Senthil, L. Wu // *Materials & Design*. – 2016. – № 105. – P. 152-159.
 29. Le Duigou, A. 3D printing of wood fibre biocomposites: From mechanical to actuation functionality / A. Le Duigou, M. Castro, R. Bevan, N. Martind // *Materials & Design*. – 2016. – № 96. – P. 106-114.
 30. Klift, – V. D. 3D Printing of Continuous Carbon Fibre Reinforced Thermoplastic (CFRTP) Tensile Test Specimens / – V.D. Klift1, Y. Koga, A. Todoroki, M. Ueda, Y. Hirano, R. Matsuzaki // *Open Journal of Composite Materials*. – 2015. – № 6. – Vol. 01. – P. 18-27.
 31. Tian, X. Interface and performance of 3D printed continuous carbon fiber reinforced PLA composites / X. Tian, T. Liu, C. Yang, Q. Wang, D. Li // *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. – 2016. – № 88. – P. 198-205.
 32. Namiki, M. 3D printing of continuous fiber reinforced plastic / M. Namiki, M. Ueda, A. Todoroki, R. Matsuzaki // *Proceedings of the Society of the Advancement of Material and Process Engineering*. – 2014. – № 45. – P. 187-196.
 33. Matsuzaki, R. Three-dimensional printing of continuous-fiber composites by in-nozzle impregnation / R. Matsuzaki, M. Ueda, M. Namiki, T. Jeong, H. Asahara, K. Horiguchi, T. Nakamura, A. Todoroki, Y. Hirano // *Scientific reports*. – 2016. – № 6. – P. 1-7.
 34. Wang, X. Processing and characterization of helical carbon nanotube paper based thermoplastic nanocomposite films / X. Wang, F. Liang, Q. Yang, Z. Zhou, J. Gou // *Conference: CAMX 2014 – Composites and Advanced Materials Expo: Combined Strength. Unsurpassed Innovation*. – 2014. – P. 1-9.
 35. Yan, X. Lowly loaded carbon nanotubes induced high electrical conductivity and giant magnetoresistance in ethylene/1-octene copolymers / X. Yan, J. Gub, G. Zheng, J. Guo, A.M. Galaska, J. Yu, M. Alam, K. Luy iSun, David P. Young, Q. Zhang, S. Wei, Z. Guo // *Polymer*. – 2016. – Vol. 103. – P. 315-327.

36. Tang, Y.S. Reinforced cyanate ester resins with carbon nanotubes: surface modification, reaction activity and mechanical properties analyses / Y.-S. Tang, J. Kong, J.-W. Gu, G.-Z. Liang // *Polymer-Plastics Technology and Engineering*. – 2009. – № 48. – Vol. 4. – P. 359-366.
37. Chen, H. Mechanically strong, electrically conductive, and biocompatible graphene paper / H. Chen, Marc B. Müller, Kerry J. Gilmore, Gordon G. Wallace, D. Li // *Advanced Materials*. – 2008. – № 20. – Vol. 18. – P. 3557-3561.
38. Gu, J. Thermal percolation behavior of graphene nanoplatelets/polyphenylene sulfide thermal conductivity composites / J. Gu, C. Xie, H. Li, J. Dang, W. Geng, Q. Zhang // *Polymer Composites*. – 2014. – № 35. – Vol. 6. – P. 1087-1092.
39. Gu, J. High thermal conductivity graphite nanoplatelet/UHMWPE nanocomposites / J. Gu, N. Li, L. Tian, Z. Lu, Q. Zhang // *RSC Advances*. – 2015. – № 5. – Vol. 46. – P. 363-369.
40. Liang, F. Polyurethane nanocomposites coatings with enhanced mechanical and thermal properties / F. Liang, J. Sparkman, X. Wang, Y. Xu, B. Mabbott, J. Gou // *Conference: CAMX 2014 – Composites and Advanced Materials Expo: Combined Strength. Unsurpassed Innovation*. – 2014. – P. 1-6.
41. Gu, J. Ideal dielectric thermally conductive bismaleimide nanocomposites filled with polyhedral oligomeric silsesquioxane functionalized nanosized boron nitride / J. Gu, C. Liang, J. Dang, W. Dong, Q. Zhang // *RSC Advances*. – 2016. – № 6. – Vol. 42. – P. 35809-35814.
42. Lu, H. Synergistic effect of siloxane modified aluminum nanopowders and carbon fiber on electrothermal efficiency of polymeric shape memory nanocomposite / H. Lu, X. Wang, Y. Yao, J. Gou, D. Hui, B. Xu, Y.Q. Fu // *Composites Part B: Engineering*. – 2015. – № 80. – P. 1-6.
43. Zhan, H. Transfer printing for preparing nanostructured PDMS film as flexible SERS active substrate / H. Zhan, F. Cheng, Y. Chen, Ka W. Wong, J. Mei, D. Hui, W.M. Lau, Y. Liu // *Composites Part B: Engineering*. – 2016. – № 84. – P. 222-227.

44. Shofner, M. Nanofiber - reinforced polymers prepared by fused deposition modeling / M.L. Shofner, K. Lozano, F.J. Rodríguez-Macías, E.-V. Barrera // Journal of applied polymer science. – 2003. – № 89. – Vol. 11. – P. 3081-3090.
45. Sandoval, H.J. Functionalizing stereolithography resins: effects of dispersed multi-walled carbon nanotubes on physical properties / H.J. Sandoval, R.B. Wicker // Rapid Prototyping Journal. – 2006. – № 12. – Vol. 5. – P. 292-303.
46. Yugang, D. Nano-TiO₂-modified photosensitive resin for RP / D. Yugang, Z. Yuan, T. Yiping, Li Dichen // Rapid Prototyping Journal. – 2011. – № 17. – Vol. 4. – P. 247-252.
47. Wei, X. 3D Printable Graphene Composite / X. Wei, D. Li, W. Jiang, Z. Gu, X. Wang, Z. Zhang, Z. Sun // Scientific reports. – 2015. – P. 1-7.
48. Weng, Z. Mechanical and thermal properties of ABS/montmorillonite nanocomposites for fused deposition modeling 3D printing / Z. Weng, J. Wang, T. Senthil, L. Wua // Materials & Design. – 2016. – № 102. – P. 276-281.
49. Рейтбурд, Л.И. Свойства полисульфона А / Л.И. Рейтбурд, А.Э. Семенкова, И.К. Григорьянц, В.А. Бычкова, Л.Ю. Хромова, М.А. Тихонова, Е.В. Малышева // Пластические массы. – 1977. – № 11. – С. 17-18.
50. Аскадский, А.А. Механические свойства полисульфонов / А.А. Аскадский, Ю.С. Кочергин, Л.И. Рейтбурд, С.Н. Салазкин, А.Э. Семенкова, К.А. Бычко // Пластические массы. – 1976. – № 7. – С. 50-51.
51. Хасбулатова, З.С. Ароматические полисульфоны / З.С. Хасбулатова // Пластические массы. – 2008. – № 4. – С. 20-23.
52. Edward, V. A. Localisation of Thermomyces lanuginosus SSBP xylanase on polysulphone membranes using immunogold labelling and environmental scanning electron microscopy (ESEM) / – V.A. Edward, – V.L. Pillay, P. Swart, S. Singh // Process Biochemical. – 2003. – Vol. 38. – № 6. – P. 939-943.
53. Sanchez, S. New antibodies immobilization system into a graphitepolysulfone membrane for amperometric immunosensors / S. Sanchez, E. Fàbregas // Biosensors and Bioelectronics. – 2007. – Vol. 22. – № 6. – P. 965-972.

54. Wang, J. Y. Amphiphilic ABA copolymers used for surface modification of polysulfone membranes, Part 1: Molecular design, synthesis, and characterization / J.Y. Wang, Y.Y. Xu, L.P. Zhu, J.H. Li, B.K. Zhu // *Polymer*. – 2008. – Vol. 49. – № 15. – P. 3256-3264.
55. Huang, Q. Advances in solvent-free manufacturing of polymer membranes / Q.Huang, D. Paul, G. Seibig // *Membrane Technology*. – 2001. – № 140.– P. 6-9.
56. David, S. Hemodiafiltration and high-flux hemodialysis with polyethersulfone membranes / S. David, D. Gerra, C. De Nitti, B. Bussolati, U. Teatini, G.R. Longhena, C. Guastoni, N. Bellotti, F. Combarous, C. Tetta // *Contributions to nephrology*. – 2003. – № 138. – P. 43-54.
57. Fikai, D. Polysulfone based Membranes with Desired Pores Characteristics / D. Fikai, A. Fikai, G. Voicu, B. Vasile, C. Guran, E. Andronescu // *Materiale Plastice*. – 2010. – Vol. 47. – № 1. – P. 24-27.
58. Sofiah, H. High performance of polysulfone ultrafiltration membrane: effect of polymer concentration / H. Sofiah, A. Nora'aini, M. Marinah, A. Asmadi, M. Abdul Wahab // *Journal of Engineering and Applied Sciences*. – 2014. – Vol. 9. – № 12. – P. 2543-2550.
59. Locatelli, F. Efficiency in hemodialysis with polyethersulfone membrane (DIAPES) / F. Locatelli, S. Di Filippo, C. Manzoni // *Contributions to nephrology*. – 2003. – № 138. – P. 55-58.
60. Mocé-Llivina, L. Comparison of polyvinylidene fluoride and polyether sulfone membranes in filtering viral suspensions / L. Mocé-Llivina, J. Jofre, M. Muniesa // *Journal of Virological Methods*. – 2003. – Vol. 109. – № 1. – P. 99-
61. Ho, J.Y. The effect of fluorinated surface modifying macromolecules on the surface morphology of polyethersulfone membranes / J.Y. Ho, T. Matsuura, J.P. Santerre // *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition*. – 2000. – Vol. 11. – № 10. – P. 1085-1104.
62. Альдперн, В.Д. Сульфоновые полимеры фирмы SOLVAY. Свойства и применение / В.Д. Альдперн, З.Г. Каграманов // *Пластические массы*. –

2006. – № 11. – С. 3-6.
63. http://uncm.ru/files/uploaded/Holding_Company_Compozit/conf_11_apr_2012/Basf.pdf
64. Cemil, D. Recent advances in the preparation of functionalized polysulfones / D. Cemil, T. Mehmet Atilla, Y. Yusuf // *Polymer International*. – 2013. – P. 1-17.
65. Пат. № 3441538, CIHA // Boron trifluoride – hydrogen fluoride catalyzed synthesis of poly(aromatic ketone) and poly(aromatic sulfone) polymers. –
66. Пат. № 3442857, CIHA // Boron trifluoride-hydrogen fluoride catalyzed synthesis of poly(aromatic sulfone) and poly(aromatic ketone) polymers. –
67. Пат. № 4229564, CIHA // Friedel-Crafts polymerization of monomers in the preparation of polyketones and polysulfones. – 1980.
68. Verborgt, J. Aromatic polyethers, polysulfones, and polyketones as laminating resins / J. Verborgt, C.S. Marvel // *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*. – 1973. – Vol. 11. – № 1. – P. 261-273.
69. Banihashemi, A. Aromatic polyether, -ketone, -sulfones as laminating resins. XII. Derivatives of 2,2'-diphenylethynyldiphenyl which cure by an intramolecular cyclization / A. Banihashemi, C.S. Marvel // *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*. – 1977. – Vol. 15. – № 11. – P. 2667-2672.
70. Bruma, M. Aromatic polyethers, polysulfones, and polyketones as laminating resins. VI. Polymers from 2,5-dicyanoterephthalic acid / M. Bruma, C.S. Marvel // *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*. – 1976. – Vol. 14. – № 1. – P. 1-6.
71. Zolotukhin, M.G. Aromatic polymers obtained by precipitation polycondensation / M.G. Zolotukhin, D.R. Rueda, M.E. Caglio, F.J. Balta Galleja, M. Bruix, E.A. Sedova, N.G. Gileva // *Polymer*. – 1997. – Vol. 38. – № 6. – P. 1471-1474.
72. Marvel, C.S. Aromatic polyethers, polysulfones, and polyketones as laminating resins. – V. Polymers containing acetylenic side groups / C.S. Marvel, C. Sa-

- myn // J. Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry. – 1975. – Vol. 13. – № 5. – P. 1095-1106.
73. Ehlers, G.F. Poly(arylene Sulfones) prepared by friedel-crafts reactions / G.F. Ehlers, R.L. Buchenauer // Journal of Polymer Science. – 1967. – Vol. 5. – № 1. – P. 1802-1804.
74. Пат. № 2005737, РФ // Способ получения поли- и сополисульфонов. – 1994.
75. Пат. № 2063404, РФ // Способ получения ароматических полиэфиров. – 1996.
76. Авторское свидетельство № 628148, СССР // Способ получения простых ароматических полиэфиров. – 1978.
77. Пат. № 2440381, РФ // Полисульфоны и полиэфирсульфоны с пониженным показателем желтизны и способ их получения. – 2012.
78. Пат. № 4870153, США // Novel poly(aryl ether) polymers. – 1989.
79. Наполнители для полимерных композиционных материалов. Учеб. пособие / Саратов: Сарат. гос. техн. ун-т. – 2010. – 201 с.
80. <http://www.catalogmineralo-V.ru/mineral/talc.html>.
81. <http://www.chempack.ru/ru/chemical-raw-materials/talki-dlya-polimero-V.html>.
82. Anadao, P. Clay-Containing Polysulfone Nanocomposites / P. Anadao // Advances in Nanocomposite Technology. – 2011. – P. 133-146.
83. Unnikrishnan, L. Synthesis and Characterization of Polysulfone/Clay Nanocomposite Membranes for Fuel Cell Application / L. Unnikrishnan, S. Mohanty, S. K. Nayak, N. Singh // Journal of Applied Polymer Science. – 2012. – Vol. 124. – P. 309-318.
84. Yeh, J.-M. Enhanced Corrosion Prevention Effect of Polysulfone-Clay Nanocomposite Materials Prepared by Solution Dispersion / J.-M. Yeh, Ch.-L. Chen, Y.-Ch. Chen, Ch.-Y. Ma, H.-Y. Huang, Y.-H. Yu // Journal of Applied Polymer Science. – 2004. – Vol. 92. – P. 631-637.
85. Lu, H. Structure characteristics and thermal properties of silane-grafted-

- polyethylene/clay nanocomposite prepared by reactive extrusion / H. Lu, Y. Hu, M. Ling, Z. Chen, W. Fan // *Comp. Sci. Technol.* – 2006. – Vol. 66. – P. 3035-3039.
86. Mondragon, I. Properties and structure of cyanate ester/polysulfone/organoclay nanocomposites / I. Mondragon, L. Solar, C.I. Vallo, C.M. Gomez // *Polymer.* – 2006. Vol. 47. – P. 3401-3407.
87. Mousty, C. Sensors and biosensors based on clay-modified electrodes – new trends / C. Mousty // *Appl. Clay Sci.* – 2004. – Vol. 27. – P. 159-177.
88. Monticelli, O. Preparation and Properties of Polysulfone–Clay Composite Membranes / O. Monticelli, A. Bottino, I. Scandale, G. Capannelli, S. Russo // *Journal of Applied Polymer Science.* – 2007. – Vol. 103. P. 3637-3644.
89. Sur, G.S. Synthesis, structure, mechanical properties, and thermal stability of some polysulfone/organoclay nanocomposites / G.S. Sur, H.L. Sun, S.G. Lyu, J.E. Mark // *Polymer.* – 2001. – Vol. 42. – P. 9783-9789.
90. Yeh, J-M. Enhanced corrosion prevention effect of polysulfone-clay nanocomposite materials prepared by solution dispersion / J-M. Yeh, C.-LL. Chen, Y.-C. Chen, C.-Y. Ma, H.S. Huang, Y.-H. Yu // *Journal of Applied Polymer Science.* – 2004. – Vol. 92. – P. 631-637.
91. Rajasekaran, R. Synthesis, characterization and properties of organoclay-modified polysulfone/ epoxy interpenetrating polymer network nanocomposites / R. Rajasekaran, C. Karikalchozhan, M. Alagar // *Chinese Journal of Polymer Science.* – 2008. – Vol. 26. – P. 669-678.
92. Kalantari, K. Polysulfone mixed-matrix membrane incorporating talc clay particles for gas separation / K. Kalantari, P. Moradihamedani, N.A. Ibrahim, A.H. Abdullah, A.B.M. Afifi // *Polym. Bull.* – 2017. – P. 64-80.
93. Moradihamedani, P. Study of Morphology and Gas Separation Properties of Polysulfone/Titanium Dioxide Mixed Matrix Membranes / P. Moradihamedani, N.A. Ibrahim, W.Md.Z.W. Yunus, N.A. Yusof // *Polymer Engineering and Science.* – 2014. – P. 1-8.
94. Yu, Kai. Carbon fiber reinforced thermoset composite with near 100% recy-

- clability / Yu Kai, Shi Qian, L. Dunn Martin, Wang Tiejun, H. Jerry Qi. // *Advanced functional materials*. – 2016. – Vol. 26. – P. 6098-6106.
95. Ersoy, Nuri. Development of the properties of a carbon fibre reinforced thermosetting composite through cure / E. Nuri, T. Garstka, K. Potter, M.R. Wisnom, D. Porter, M. Clegg, G. Stringer // *Composites Part A. Applied Science and Manufacturing*. – 2010. – Vol. 41. – P. 401-409.
96. Henshaw, J.M.. An overview of recycling issues for composite materials / J.M. Henshaw, W.J. Han, A.D. Owens // *J. Thermoplast. Compos. Mater.* – 1996. – Vol. 1. – P. 4-20.
97. Diaz, J. Developments to manufacture structural aeronautical parts in carbon fiber reinforced thermoplastic materials / J. Diaz, L. Rubio // *J. Mater. Process. Technol.* – 2003. – P.143-144.
98. Mrazova, M. Advanced composite materials of the future in aerospace industry. Carbon fiber fabric reinforced PPS laminates: Influence of temperature on mechanical properties and behavior / M. Mrazova // *Adv. Polym. Technol.* – 2011. – Vol. 30. – P. 80-95.
99. Cao, J. Effect of thermal cycling on carbon fiber-reinforced PPS composites / J. Cao , L. Chen // *Polym. Compos.* 2005 – Vol. 26. – P. 713-716.
100. De Baere I. On the design of end tabs for quasi-static and fatigue testing of fibre-reinforced composites / I. De Baere, W. Van Paepegem, J. Degrieck // *Polym. Compos.* – 2009. – Vol. 30. – P. 1016-1026.
101. Vieille, B. Carbon fiber fabric reinforced PPS laminates: Influence of temperature on mechanical properties and behavior / B. Vieille, J. Aucher, L. Taleb // *Polym. Technol.* – 2011. – Vol. 30. – P. 80-95.
102. Vieille, B. Comparative study on the behavior of woven-ply reinforced thermoplastic or thermosetting laminates under severe environmental conditions / B. Vieille, J. Aucher, L. Taleb // *Mater. Design.* – 2012. – Vol. 35. – P. 707-719.
103. De Baere, I. Comparison of different setups for fatigue testing of thin composite laminates in bending / I. De Baere, W. Van Paepegem, J. Degrieck //

Int. J. Fatigue. – 2009. – Vol. 31. – P. 1095-1101.

104. De Baere, I. On the nonlinear evolution of the Poisson's ratio under quasi-static loading for a carbon fabric-reinforced thermoplastic. Part II: Analytical explanation / I. De Baere, W. Van Paepegem, J. Degrieck // Polym. Test. 2009. – Vol. 28. – P. 324-330.
105. Zhang, X. Influence of oligomeric silses dioxane coating treatment on interfacial properties of CF/PAA composites / X. Zhang, Y. Huang, T. Wang // Front. Mater. Sci. China. – 2007. – Vol. 1. – № 1. – P. 40-48.
106. Xu, H.B. Cyclomatrix-type polyphosphazene coating: Improving interfacial property of carbon fiber/epoxy composites and preserving fiber tensile strength / H.B. Xu, X.Q. Zhang, D. Liu // Compost B Eng. – 2016. – Vol. 93. – P. 244-251.
107. Xu, Z. Wettability of carbon fibers modified by acrylic acid and interface properties of carbon fiber/epoxy / Z. Xu, L. Chen, Y. Huang // Eur. Polym. J. – 2008. – Vol. 44. – № 2. – P. 494-503.
108. Ma, K. A study of the effect of oxygen plasma treatment on the interfacial properties of carbon fiber/ epoxy composites / K. Ma, B. Chen, B. Wang // J. Appl. Polym. Sci. – 2010. – Vol. 118. – № 3. – P. 1606-1614.
109. Kim, J.K. Investigation of optimal surface treatments for carbon/epoxy composite adhesive joints / J.K. Kim, H.S. Kim, D.G. Lee // J. Adhes. Sci. Technol. – 2003. – Vol. 17. – № 3. – P. 329-352.
110. Blundell, D.J. Crystalline morphology of the matrix of PEEK carbon fiber aromatic polymer composites. II. Crystallization behaviour / D.J. Blundell, B.N. Osborn // SAMPE Q. – 1986. – Vol.17. – № 1. – P. 1-17.
111. Blundell, D.J. Crystalline morphology of the matrix of PEEK-carbon fiber aromatic polymer composites / D.J. Blundell, F.M. Willmouth // SAMPE Q. – 1986. – Vol.17. – № 2. – P. 50-57.
112. Lee, Y. Crystallization of poly (etheretherketone) (PEEK) in carbon fiber composites / Y. Lee R.S. Porter // Polym. Eng. Sci. –1986. – Vol. 26. – № 9. – P. 633-639.

113. Cebe, P. Non-isothermal crystallization of poly (etheretherketone) aromatic polymer composite / P. Cebe // Polym. Compos. – 1988. – Vol. 9. – № 4. – P. 271-279.
114. Velisaris C.N., Seferis J.C. Heat transfer effects on the processing-structure relationships of polyetheretherketone (PEEK) based composites / C.N. Velisaris, J.C. Seferis // Polym. Eng. Sci. – 1988. – Vol. 28. – № 9. – P. 583-
115. Blundell, D.J. Spherulitic morphology of the matrix of thermoplastic PEEK/carbon fibre aromatic polymer composites / D.J. Blundell, R.A. Crick, B. Fife, J. Peacock, A. Keller, A. Waddon // J. Mater. Sci. – 1989. – Vol. 24. – № 6. – P. 2057-2064.
116. Nie, W.Z. Effects of plasma and nitric acid treatment of carbone fibers on the mechanical properties of thermoplastic polymer composites / W.Z. Nie, J. Li // Mechanics composite materials. – 2010. – Vol. 46. – P. 251-256.
117. Chen, Z. Coating and functionalization of carbone fibres using tree-step plasma treatment / Z. Chen // Plasma processes and polymers. 2013. – Vol. 10. – P. 1100-1109.
118. Liu, Z. Modification of carbone fiber by air plasma and its adhesion with BMI resin / Z. Liu // RSC Advances. – 2014. – Vol. 4. – P. 26881-26887.
119. Li, W. Effect of plasma modification on the mechanical properties of carbone fiber/phenolphthalein polyaryletherketone composites / W. Li // Polymer composites. – 2013. – Vol. 34. – P. 368-375.
120. Hou, Y. Wettability modification of polyacrylonitrile (PAN)-based high modulus carbone fibers with epoxy resin by low temperature plasma / Y. Hou, T. Sun // The Journal of adhesion. – 2013. – Vol. 89. – P. 192-204.
121. Сергеева, Е.А. Изменение поверхностных и физико - механических свойств арамидных волокон, модифицированных потоком плазмы высокочастотного емкостного разряда пониженного давления / Е.А. Сергеева, А.Р. Ибатулина // Вестник Казанского технологического университета. – 2012. – № 4. – С. 63-66.
122. Lu, C. Interfacial adhesion of plasma treated carbon fiber/poly (phthalazinone

- ethersulfone ketone) composite / C. Lu, P. Chen, Q. Yu // *Appl. Polym. Sci.* – 2007. – № 106. – P. 1733–1741
123. Iqbal, H.M. Surface modification of high performance polymers by atmospheric pressure plasma and failure mechanism of adhesive bonded joints / H. Iqbal, S. Bhowmik, R. Benedictus // *Int J. Adhes.* – 2010. – Vol. 30. – № 6. – P. 418-424.
124. Liu, B.Y. Interfacial shear strength of carbon fiber reinforced polyphenylene sulfide measured by the microbond test / B. Liu, Z. Liu, X. Wang // *J. Polym Test.* – 2013. – Vol. 32. – № 4. – P. 724-730.
125. Etcheverry, M. Glass Fiber Reinforced Polypropylene Mechanical Properties Enhancement by Adhesion Improvement / M. Etcheverry, S. Barbosa // *Materials.* – 2012. – Vol. 5. – P. 1084-1113.
126. Amuthakkannan, P. Effect of fibre length and fibre content on mechanical properties of short basalt fibre reinforced polymer matrix composites / P. Amuthakkannan, V. Manikandan, J. Winowlin Jappes, M. Uthayakumar // *Materials Physics and Mechanics.* – 2013. – № 16. – P. 107-117.
127. Zhang, Sh. Effect of air plasma treatment on the mechanical properties of polyphenylene sulfide/glass fiber cloth composites / Sh. Zhang, G. Huang, X. Wang, Y. Huang, J. Yang, G. Li // *Journal of Reinforced Plastics and Composites.* – 2013. – Vol. 32. – P. 786-793.
128. Xu, D. Effect of air plasma treatment on interfacial shear strength of carbon fiber - reinforced polyphenylene sulfide / D. Xu, B. Liu, G. Zhang, Sh. Long, X. Wang, J. Yang // *High Performance Polymers.* – 2015. – P. 1-14.
129. Han, K. Simultaneously Boosting Toughness and Tensile Strength for Polyamide 6/ Montmorillonite Nanocomposite by a Pressure-Induced Flow field / K. Han // *Journal of Macromolecular Science. Part B.* – 2014. – Vol. 53. – № 10. – P. 1601-1608.
130. Qian, H. Markedly Improving Mechanical Properties for Isotactic Polypropylene with Large-size Spherulites by Pressure-induced Flow Processing / H. Qian, S. Zhu, Y. Ma // *J. Polymer.* – 2013. – Vol. 54. – № 3. – P. 1177-1183.

131. Zhang, S. Toughening Plastics by Crack Growth Inhibition Through Unidirectionally Deformed Soft Inclusions / S. Zhang, S. Zhu, K. Han // *Polymer*. – 2013. – Vol. 54. – № 21. – P. 6019-6025.
132. Feng, X. Study on Biocompatible PLLA-PEG Blends with High Toughness and Strength Via Pressure-induced-flow Processing / X. Feng, S. Zhang, S. Zhu // *Rsc. Advances*. – 2013. – Vol. 3. – № 29. – P. 11738-11744.
133. Xu, Y. New Way of Strengthening and Toughening for Carbon Fiber Reinforced Polyphenylene Sulfide (CF/PPS) Composites via Matrix Modification / Y. Xu, Sh. Zhu, Zh. Zhang, M. Yu, X.A. Yuan // *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.* – 2017. – Vol. 32. – P. 118-122.
134. Yang, Y. Effects of emulsion sizing with nano-SiO₂ on interfacial properties of carbon fibers/epoxy composites / Y. Yang, C. Lu, X. Su // *J. Mater Sci.* – 2007. – Vol. 42. – № 15. – P. 6347-6352.
135. Shen, X-J. Improved cryogenic interlaminar shear strength of glass fabric/epoxy composites by graphene oxide / X-J. Shen, L-X. Meng, Z-Y. Yan // *Compos B Eng.* – 2015. – Vol. 73. – P. 126-131.
136. Xu, J. Improved interfacial shear strength of carbon fiber/polyphenylene sulfide composites by grapheme / J. Xu, D. Xu, X. Wang, Sh. Long, J. Yang // *High Performance Polymers*. – 2016. – P. 1-9.
137. Díez-Pascual, A.M. Inorganic Nanoparticle-Modified Poly (Phenylene Sulphide)/ Carbon Fiber Laminates: Thermomechanical Behaviour / A.M. Díez-Pascual, M. Naffakh // *Materials*. – 2013. – P. 3171-3193.
138. Naffakh, M. Opportunities and challenges in the use of inorganic fullerene-like nanoparticles to produce advanced polymer nanocomposites / M. Naffakh, A.M. Diez-Pascual, C. Marco, G.J. Ellis, M.A. Gomez-Fatou // *Prog. Polym. Sci.* – 2013. – Vol. 38. – P. 1163-1231.
139. Tevet, O. Nanocompression of individual multilayered polyhedral nanoparticles / O. Tevet, O. Goldbart, S.R. Cohen, R. Rosentsveig, R. Popovitz-Biro, H.D. Wagner, R. Tenne // *Nanotechnology*. – 2010. – Vol. 21. – P. 365705-365710.

140. Diez-Pascual, A.M. Tuning the properties of carbon fiber-reinforced poly (phenylene sulphide) laminates via incorporation of inorganic nanoparticles / A.M. Diez-Pascual, M. Naffakh // *Polymer*. – 2012. – Vol. 53. – P. 2369-2378.
141. Ashrafi, B. Processing and properties of PEEK/glass fiber laminates: Effect of addition of single-walled carbon nanotubes / B. Ashrafi, A.M. Diez-Pascual, L. Johnson, M. Genest, S. Hind, Y. Martinez-Rubi, J.M. Gonzalez-Dominguez, M.T. Martinez, B. Simard, M.A. Gómez-Fatou // *Compos. Part A*. – 2012. – Vol. 43. – P. 1267-1279.
142. Shaffer, M.S. Fabrication and characterization of carbon nanotube/poly (vinyl alcohol) composites / M.S. Shaffer, A.H. Windle // *Adv. Mater.* – 1999. – Vol. 11. – № 11 – P. 937-941.
143. Sandler, J. Carbon-nanotube-reinforced poly(ether ether ketone) composites / J. Sandler, P. Werner, M.S. Shaffer, V. Demchuk, V. Altstadt, A.H. Windle // *Composites: Part A*. – 2002. – №33. – P. 1033-1039.
144. Puglia, D. Analysis of the Cure Reaction of Carbon Nanotubes/Epoxy Resin Composites Through Thermal Analysis and Raman Spectroscopy / D. Puglia, L. Valentini, J. Kenny // *J. of Applied Polymer Science*. – 2003. – Vol. 88. – P. 452-458.
145. Cho, M. A study of the thermal, mechanical and tribological Properties of polyphenylene sulfide composites Reinforced with carbon nanotubes and carbon Nanofibers / M. Cho, Sh. Bahadur // *Polymer science*. – 2004. – P. 118-142.
146. Diez-Pascual, A. Synthesis and characterization of nitrated and aminated poly(phenylene sulfide) derivatives for advanced applications / A. Díez-Pascual, M. Naffakh // *Mater ChemPhys*. – 2012. – Vol. 131. – № 3. – P. 605-614.
147. Zhang, K. Effect of aminated polyphenylene sulfide on the mechanical properties of short carbon fiber reinforced polyphenylene sulfide composites / K. Zhang, G. Zhang, B. Liu, X. Wang, Sh. Long, J. Yang // *Composites Science and Technology*. – 2014. – Vol. 98. – P. 57-63.

148. Ren, H. Effect of polyphenylene sulfide containing amino unit on thermal and mechanical properties of polyphenylene sulfide/glass fiber composites / H. Ren, Xu D., Yu T., Yang J., Zhang G., X. Wang, J. Yang // J. APPL. POLYM. SCI. – 2017. – P. 1-10.
149. Savin, A. Damage detection of carbon reinforced composites using nondestructive evaluation with ultrasound and electromagnetic methods / A. Savin, P. Barsanescu, P. Vizureanu, M. Stanciu, I. Curtu, N. Iftimie, R. Steigmann // Materials Science and Engineering. – 2016. – P. 17.
150. Лишевич, И.В. Теплостойкий антифрикционный углепластик на основе полифениленсульфида / И.В. Лишевич, В.Е. Бахарева, А.С. Саргсян, Е.Л. Скобелева // Вопросы материаловедения. – 2009. – С. 111-115.
151. Khan, S. Polyphenylene sulphide/carbon fiber composites: study on their thermal, mechanical and microscopic properties / S. Khan, N. Gull, M. Munawar, S. Zia, F. Anjum, M Iqbal., M. Shafiq, A. Islam, S. Awais, M. Butt, T. Jamil // Iran Polymer Journal. – 2016. – P. 1-11.
152. Folgueras, L.C. Evaluation of a nanostructured microwave absorbent coating applied to a glass fiber/polyphenylene sulfide laminated composite / L.C. Folgueras, M.A. Alves, M.C. Rezende // Mater Res. – 2014. – Vol. 17. – P. 197-202.
153. Saad, N.A. Study of fatigue behavior of composite materials with the basis of polyphenylene sulfide (PPS) reinforced with glass fiber and carbon / N.A. Saad, M.S. Hamzah, A.F. Hamzah // Int J. Eng. Technol. – 2013. – Vol. 3. – P. 467-475.
154. Kiran, B. Effect of resin and thickness on tensile properties of laminated composites / B. Kiran, G. Harish // Am. Int. J. Res. Sci. Technol. Eng. Math. – 2013. – Vol. 5. – P. 128-134.
155. Филимонов, Е.В. Современные способы формовки препрегов на основе углеродных волокон / Е.В. Филимонов, М.М. Носова // Современные материалы, техника и технология. – 2013. – С. 355-362.
156. Антюфеева, Н.В. Влияние степени отверждения связующего на физико-

- механические свойства углепластика и микроструктуру межфазного слоя углеродное волокно/матрица / Н.В. Антюфеева, П.Л. Журавлева, В.М. Алексагин, К.Е. Куцевич // Клеи, герметики, технологии. – 2014. – № 12. – С. 26-30.
157. Карпович, О.И. Препреги на основе термопластичных полимеров и стеклянных тканей и перспективные области их применения / О.И. Карпович, А.Л. Наркевич, А.В. Дубина // Научные технологии функциональных материалов. – 2014. – С. 42-43.
158. Yumitori, S. The role of sizing resins in carbon fibre in forced polyethersulfone (PES) / S. Yumitori, D. Wang, F. Jones // Composites. – 1994. – Vol. 7. – P. 698-705.
159. Magniez, K. Toughening of a carbon-fibre composite using electrospun poly(hydroxyether of bisphenol a) nanofibrous membranes through inverse phase separation and inter-domain etherification / K. Magniez, T. Chaffraix, B. Fox // Materials. – 2011. – Vol. 4. – P. 1967-1984.
160. Li, G. Novel carbon fiber/epoxy composite toughened by electrospun polysulfone nanofibers / G. Li, P. Li, Y. Yu, X. Jia, Zhang Sh., Yang, S. Ryu // Materials Letter. – 2008. – Vol. 62. – P. 511-514.
161. Пат. № 2057767, Россия // Полимерный композиционный материал. – 1996.
162. Пат. № 2054015, Россия // Способ аппретирования углеродного волокна для производства полисульфонового пластика. – 1996.
163. Заявка № 2000132562/04, Россия // Полимерное связующее и высокопрочные композиционные материалы на его основе. – 2003.
164. Беева, Д.А. Композиционные материалы на основе полисульфона и полигидроксиэфира / Д.А. Беева, А.К. Микитаев, Э.Я. Бейдер, А.А. Беев // Материаловедение. – 2014. – № 12. – С. 36-39.
165. Пат. № 0062830A1, Европа // Alloys of a poly (arylene sulfide) and a poly(aryl ketone). – 1983.
166. Пат. № 57181852, Япония // Rigid fiber-reinforced polymer composites. –

- 1983.
167. Пат. № 5969989, Япония // Printed circuit boards. – 1984.
168. Пат. № 0119815, Европа // Composition of matter incorporating polyether ether ketone. – 1984.
169. Пат. № 59133231, Япония // Crystalline aromatic keton resin moldings. – 1985.
170. Пат. № 59189164, Япония // Reinforced poly (ether ketone) compositions. – 1985.
171. Пат. № 60258251, Япония // Poly (ether ketone) resin composition. – 1986.
172. Пат. № DE3721337, Германия // Heat resistant polysulfone molding compositions with good melt stability. – 1989.
173. Kwarteng, K.B. Carbon-fiber reinforced PEEK (APC-2 AS-4) composites for orthopedic implants / K.B. Kwarteng, C. Stark // SAMPE Q. – 1990. – V. 22. – № 1. – P. 10-17.
174. Malik, T.M. Thermal and mechanical characterization of partially miscible blends of poly (ether ether ketone) and poly(ether sulfone) / T.M. Malik // J. Appl. Polym. Sci. – 1992. – Vol. 46. – № 2. – P. 303-310.
175. Пат. № 0257150, Европа // Miscible blends of a poly (aryl ether ketone) and a poly(sulfone). – 1988.
176. Young, R.T. Processing and properties of injection molded thermoplastic composites reinforced with melt process able glasses / R.T. Young, D.G. Baird // Polym. Compos. – 2000. – Vol. 21. – № 5. – P. 645-659.
177. Jenkins, M.J. Relaxation behaviour in blends of PEEK and PSF / M.J. Jenkins // Polymer. – 2000. – V. 41. – № 18. – P. 6803-6812.
178. Goyal, R.K. Novel high performance Al₂O₃/poly(ether ether ketone) nanocomposites for electronics applications / R.K. Goyal, A.N. Tiwari, U.P. Mulik, Y.S. Negi // Compos. Sci. Technol. – 2007. – Vol. 67. – № 9. – P. 1802-1812.
179. Nisa, V.S. Preparation, characterization and dielectric properties of temperature stable SrTiO₂/PEEK composites for microwave substrate applications /

- V.S. Nisa, S Rajesh., K.P. Murali, S.N. Potty, R. Ratheesh // *Compos. Sci. Technol.* – 2006. – Vol. 68. – № 1. – P. 106-112.
180. Diez-Pascual, A.M. High performance PEEK/carbon nanotube composites compatibilized with poly(sulfones-I). Structure and thermal properties / A.M. Diez-Pascual, M. Naffakh, J.M. Gonzalez-Dominguez, A. Anson, Y. Martinez-Rubi M.T. , Martinez, B. Simard, M.A. Gomez // *Carbon.* – 2010. – V. 48. – № 12. – P. 3485-3499.
181. Горбаткина, Ю.А. Адгезионные свойства композиций на основе эпоксидной смолы, модифицированной полиэфиримидом или полисульфоном / Ю.А. Горбаткина, И.Ю.Горбунова, В.Г. Иванова-Мумжиева, М.Л. Кербер, С.В. Зюкин // *Механика композиционных материалов и конструкций.* – 2014. – Т. 20. – № 2. – С. 207-218.
182. Oyanguren, P.A. Development of bicontinuous morphologies in polysulfone-epoxyblends / P.A. Oyanguren, M.J. Galante, K.P. Andromaque, P.M. Frontini, R.J. Williams // *Polymer.* – 1999. – Vol. 40. – P. 5249-5255.
183. Yoon, T.H. Mechanism and morphological investigations of reactive polysulfone toughened epoxy networks / T.H. Yoon, J.D. Priddy, G.D. Lyle // *Macromolecules Symp.* – 1995. – Vol. 168. – P. 673-686.
184. Yamanaka, K. Structure development in epoxy resin modified with poly(ether sulphone) / K. Yamanaka, T. Inoue // *Polymer.* – 1989. – Vol. 30. – P. 662-667.
185. Yoon, T. Structure development via reaction-induced phase separation in tetrafunctional epoxy/polysulfone blends / T. Yoon, B.S. Kim, D. S. Lee // *Journ. Applied Polymer Science.* – 1997. – Vol. 66. – № 12. – P. 2233-2242.
186. Куперман, Ш.А. Стеклопластики на основе матриц, совмещающих термо- и реактопласты / Ш.А. Куперман, А.М. Зеленский, Э.С. Кербер // *Механика композитных материалов.* – 1996. – Т. 32. – № 1. – С. 111-117.
187. . Ratna, D. Amine-terminated polysulfone as modifier for epoxy resin / D. Ratna, M. Patri, B.C. Chakraborty, P.C. Deb // *Journ. Applied Polymer Science.* – 1997. – Vol. 65. – № 5. – P. 901-907.

188. Min, B.G. Reaction mechanisms, microstruct. and fracture properties of thermoplastic polysulfone-modified epoxy resin / B.G. Min, J.H. Hodgkin, Z.H. Stachurski // *Journ. Applied Polymer Science*. – 1993. – Vol. 50. – № 6. – P. 1065-1073.
189. Bucknall, C.B. Addition of poly(ether sulfone) to epoxy-resins / C.B. Bucknall, I.K. Partridge // *British Polymer Journal*. – 1983. – Vol 15. – № 1. – P. 71-75.
190. Bucknall, C.B. Phase separation in epoxy-resins containing poly(ether sulfone) / C.B. Bucknall, I.K. Partridge // *Polymer*. – 1983. – Vol. 24. – № 5. – P. 639-644.
191. Кац, Г.С., Милевски Д.В. Наполнители для полимерных композиционных материалов: Справочное пособие – М.: Химия, 1981–
192. Краснов, А.А. Карбонат кальция – переработка и применение: Новые технологии, инжиниринг. – Санкт-Петербург, 2005. – 27 с.
193. Пол, Д.Р., Бакнелл, К.Б. Полимерные смеси // Пер. с англ. под ред. В.Н. Кулезнева – СПб.: НОТ. –2009. Т. 2. – 606 с.
194. Нильсен, Л. Механические свойства полимеров и полимерных композиций. – М: Химия, 1978. – 312с., ил. 149. Нью-Йорк, 1974.

Акт об использовании результатов кандидатской диссертации



ООО «РЭК»
Юр.Адрес: 129085, г.Москва,
ул.Годовикова 9, стр 1, под. 1.19, пом
2.3, комн 2.3.1.
Ген.дир: Гаврилов Никита Юрьевич
Тел: 8-800-775-7331, 8-499-348-1590
Сайт: www.REC3D.ru
Эл.почта: potok@rec3d.ru

ИНН/КПП: 5047143853/771701001
ОГРН: 1135047007831
Банк: АО "АЛЬФА-БАНК"
БИК: 044525593
р/с: 40702810801400004936
к/с: 30101810200000000593

01.06.2018

Акт.

об использовании результатов
кандидатской диссертационной работы
Хакуловой Дианы Мухамедовны

Комиссия в составе:

председатель:

Гаврилов Н.Ю – генеральный директор компании ООО "Русская экструзионная компания";

члены комиссии:

Шишкин М.А.– технический директор компании ООО "Русская экструзионная компания";

Безносов П.В. – Оператор экструзионной линии;

составили настоящий акт о том, что композитные полифениленсульфоны, полученные в рамках выполнения диссертационной работы Хакуловой Д.М. «РАЗРАБОТКА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИФЕНИЛЕНСУЛЬФОНА ДЛЯ 3D - ПЕЧАТИ», представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук успешно прошли практическую апробацию в качестве материалов для 3D-печати и обеспечивают качественную печать высокопрочных сложнопрофильных изделий, в том числе крупногабаритных.

Использование результатов работы позволит расширить ассортимент полимерных материалов для 3D-печати, применяемых в стратегически важных отраслях промышленности, повысит эффективность использования суперконструкционных полимеров в аддитивных технологиях, открывает возможности внедрения отечественных суперконструкционных полимерных материалов на внутренний рынок РФ в рамках импортозамещения.

Председатель комиссии:

Члены комиссии:



(Н. Ю. Гаврилов)

(М.А. Шишкин)

(П.В. Безносов)