

На правах рукописи

Ржевская Елена Викторовна

**РАЗРАБОТКА УГЛЕ- И СТЕКЛОПОЛНЕННЫХ
КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ 3D-ПЕЧАТИ
НА ОСНОВЕ ПОЛИФЕНИЛЕНСУЛЬФОНА**

Специальность 02.00.06 – Высокомолекулярные соединения

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Нальчик – 2019

Работа выполнена на кафедре органической химии и высокомолекулярных соединений федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова» (г. Нальчик).

Научный руководитель: **Хаширова Светлана Юрьевна**
доктор химических наук, профессор

Официальные оппоненты: **Вольфсон Светослав Исаакович**
доктор технических наук, профессор, ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (г. Казань), заведующий кафедрой химии и технологии переработки эластомеров

Москалюк Ольга Андреевна
кандидат технических наук, ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна» (г. Санкт-Петербург), доцент кафедры инженерного материаловедения и метрологии

Ведущая организация: **федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Саратовский государственный технический университет им. Гагарина Ю.А.» (СГТУ имени Гагарина Ю.А.), г. Саратов**

Защита диссертации состоится «18» октября 2019 г. в 13.00 ч. на заседании диссертационного совета Д 212.076.09 при ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова» по адресу: 360004, КБР, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173, главный корпус, ауд. 203.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Кабардино-Балкарского государственного университета им. Х.М. Бербекова (<http://www.diser.kbsu.ru>).

Отзывы на автореферат просим направлять по адресу: 360004, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173, КБГУ, ученому секретарю диссертационного совета Д 212.076.09 (e-mail: i_dolbin@mail.ru)

Автореферат разослан «___» _____ 2019 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета

И.В. Долбин

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Развитие современной техники невозможно представить без композитных суперконструкционных материалов, которые обеспечивают уникальную сочетаемость таких свойств, как высокая прочность, жесткость, хорошая химстойкость и коррозионная устойчивость. В связи с этим суперконструкционные полимеры на сегодняшний день представляют большой интерес для применения в различных отраслях промышленности. Благодаря ряду преимуществ (возможность вторичной переработки, высокая вязкость разрушения, способность к релаксации напряжения, нетоксичность, простота изготовления и др.) они активно внедряются в производство композиционных армированных материалов взамен традиционных терморезистивных связующих и приобретают все большее значение как перспективные термопластичные матрицы для создания композиционных материалов с повышенными физико-механическими и термическими характеристиками эксплуатации. Вместе с тем суперконструкционные полимеры в значительной степени востребованы в такой современной быстроразвивающейся отрасли, как 3D-печать, которая позволяет получать объекты любой степени сложности и геометрии на основе цифровой модели.

Полифениленсульфон является одним из наиболее перспективных суперконструкционных полимеров, применяющихся в 3D-печати. Однако, несмотря на комплекс ценных качеств, ассортимент композиционных материалов на его основе для 3D-печати оказывается весьма ограниченным, а исследования влияния волокнистых наполнителей (угле- и стекловолокон) на полифениленсульфон сводятся в основном к взаимосвязи концентрации наполнителя с физико-механическими свойствами. При этом важно подчеркнуть, что простое совмещение наполнителей с полифениленсульфоновой матрицей не дает возможности получения композиционных материалов с требуемым для применения в 3D-печати сочетанием физико-механических характеристик и текучести расплава, что в свою очередь не позволяет в полной мере реализовать преимущества применения этого перспективного класса материалов в аддитивных технологиях. Управление свойствами композита для применения в 3D-печати может быть достигнуто только путем совершенствования рецептуры композиционного материала, обеспечивающей его технологичность и повышенный эксплуатационный ресурс.

Таким образом, вполне актуальной задачей сегодняшнего дня является поиск и разработка эффективных рецептур композиционных материалов на основе полифениленсульфона, обеспечивающих их применение в технологии 3D-печати.

Цель работы заключалась в разработке композиционных материалов на основе полифениленсульфона с угле- и стекловолокнами и комплексное исследование их свойств для создания новых материалов с повышенными эксплуатационными свойствами для применения в 3D-печати.

Основные задачи работы заключались в следующем:

- исследование влияния концентрации и линейных размеров угле- и стекловолокон на физико-механические, термические, реологические и огнестойкие свойства полифениленсульфона;
- изучение пластифицирующего действия олигофениленсульфона на основе 4,4'-дигидроксидифенила и 4,4'-дихлордифенилсульфона на полифениленсульфон, угле- и стеклонаполненные композиты на его основе и установление механизма пластификации;
- исследование физико-механических, термических, реологических, огнестойких свойств, пластифицированных образцов высоконаполненных композитов на основе полифениленсульфона;
- определение количественного соотношения компонентов в композитах, обеспечивающего оптимальные физико-механические, термические и технологические свойства высоконаполненных композитов на основе полифениленсульфона для 3D-печати;
- изучение возможности применения полученных волокнонаполненных композитов для 3D-печати методом послойного нанесения расплавленной полимерной нити (FDM) и исследование свойств напечатанных образцов.

Научная новизна.

Впервые в широком концентрационном диапазоне исследовано влияние длины углеродных и стеклянных волокон (до 40%) на комплекс физико-механических, термических, реологических и огнестойких свойств полифениленсульфона и определены оптимальные размеры частиц и концентрации наполнителей, обеспечивающие получение волокнонаполненных композитных материалов для применения в 3D-печати.

Исследована пластифицирующая способность олигофениленсульфона на основе 4,4'-дигидроксидифенила и 4,4'-дихлордифенилсульфона в волокнонаполненных композитах на основе полифениленсульфона и установлен механизм пластификации.

Определены диапазоны количественного соотношения компонентов и пластификатора в высоконаполненном угле- и стекловолокнами полифениленсульфоне, обеспечивающие получение композита с оптимальным сочетанием физико-механических и термических свойств и технологичности.

Впервые выполнена 3D-печать высоконаполненных угле- и стекловолокнами композиционных материалов на основе полифениленсульфона и получены композиты с высокими механическими и термическими свойствами.

Методы и методология исследований. Научная методология работы заключается в разработке рецептурно-технологических решений получения методом смешения в расплаве высокотехнологичных волокнонаполненных композиционных материалов на основе полифениленсульфона с повышенным эксплуатационным потенциалом, адаптированных для 3D-печати методом послойного нанесения расплавленной полимерной нити. Для оценки влияния ключевых факторов на физико-механические, термические, реологические свойства получаемых композитов использован широкий набор физико-химических методов исследования. Микроструктуру волокон и композитов изучали методом

растровой электронной микроскопии на «Tescan Vega 3»; термические свойства изучали на термогравиметрическом анализаторе TGA 4000 «Perkin Elmer», дифференциально-сканирующем калориметре DSC 4000 «Perkin Elmer», газовом хроматографе «ЦВЕТ-800». Испытания на физико-механические свойства проведены на универсальной испытательной машине GT-TCS 2000. Модули упругости определяли по ГОСТ 9550-81, предельную прочность и относительное удлинение при разрыве по ГОСТ 11262-80, предельную прочность при изгибе по ГОСТ 4648-2014. Ударную вязкость определяли на маятниковом копре GT-7045-MD по ГОСТ 19109-84. Стойкость к горению – в камере сгорания UL-94 по ГОСТ 28157-89, кислородный индекс – на приборе Oxygen Index «Noselab ats» по ГОСТ 21793-76, теплостойкость – на приборе Gotech Testing Machines «HV-3000-D3» по ГОСТ 15088-2014.

Практическая значимость. Полученные результаты важны для развития технологии создания и применения волокнонаполненных композиционных материалов на основе высокотемпературных термопластов в высокотехнологичных отраслях.

На основе выполненных исследований разработана серия новых волокнонаполненных полифениленсульфонов с высокими физико-механическими, термическими и технологическими свойствами, что открывает новые возможности для осуществления импортозамещения материалов для 3D-печати и ускорения внедрения аддитивных технологий в авиастроение, автомобилестроение, ракетно-космическую, судостроительную, оборонную технику, электронику и другие стратегически важные отрасли отечественной промышленности.

Диссертационная работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования 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 концентрации и линейных размеров угле- и стекловолокон на эксплуатационные свойства полифениленсульфона;
- результаты исследования механизма пластифицирующего действия олигофениленсульфона на основе 4,4'-дигидроксидифенила и 4,4'-дихлордифенилсульфона на волокнонаполненный полифениленсульфон;
- результаты исследования количественного соотношения компонентов, обеспечивающего оптимальные физико-механические, термические и технологические свойства высоконаполненных композитов на основе полифениленсульфона для 3D-печати;
- результаты комплексного исследования физико-механических, термических, реологических, огнестойких свойств разработанных угле- и стеклонаполненных композиционных материалов на основе полифениленсульфона;
- результаты применения полученных волокнонаполненных композитов в 3D-печати методом послойного нанесения расплавленной полимерной нити и свойства напечатанных образцов.

Достоверность полученных результатов обеспечивается тщательностью проведения эксперимента и воспроизводимостью экспериментальных результатов, применением комплекса взаимодополняющих физико-химических методов исследования.

Личный вклад автора. Все исследования проводились автором лично или при его непосредственном участии. Автору принадлежит решающая роль в постановке задач научного исследования, определении основных методов их решения, описании и интерпретации представленных результатов, формулировке выводов. Соавторы работ, опубликованных по теме диссертации, участвовали в обсуждении полученных результатов.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались и обсуждались на Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых “Перспектива-2018” (г. Нальчик, 2018 г.); XIV международной научно-практической конференции “Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения” (г. Нальчик, 2018 г.); IV Международной конференции “Современные тенденции развития химии и технологии полимерных материалов” (г. Санкт-Петербург, 2018 г.); III Всероссийской научно-технической конференции “Полимерные композиционные материалы и производственные технологии нового поколения” (г. Москва, 2018 г.); 14-й Международной конференции молодых ученых “Modern Problems of Polymer Science” (г. Санкт-Петербург, 2018 г.); XV международной научно-практической конференции “Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения” (г. Нальчик, 2019 г.).

Публикации результатов. По материалам диссертации опубликовано 14 печатных работ, из них 5 статей в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК Минобрнауки России, в наукометрических базах данных Web of Science и Scopus зарегистрировано 4 публикации. Имеется 1 патент РФ.

Структура и объем работ. Диссертация состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка цитируемой литературы, включающего 161 наименование. Работа изложена на 119 страницах, содержит 49 рисунков и 20 таблиц.

Благодарности. Автор выражает глубокую благодарность к.т.н. Слонову А.Л., к.х.н. Жанситову А.А., к.х.н. Шабаеву А.С., к.х.н. Курдановой Ж.И. и всему коллективу Центра прогрессивных материалов и аддитивных технологий (ЦПМ и АТ) КБГУ им. Х.М. Бербекова за всестороннюю поддержку при выполнении работы. Автор благодарит Центр коллективного пользования “Рентгеновская диагностика материалов” КБГУ им. Х.М. Бербекова за помощь в проведении микроскопических исследований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы и выбранного направления исследования, обозначена общая характеристика диссертационной работы, сформулированы цели и задачи исследования, научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

Глава 1 содержит литературный обзор, где анализируются данные по разработке композитных материалов на основе полифениленсульфона с углеродными и стеклянными волокнами, способы повышения совместимости наполнителей с полимерной матрицей. Также уделено внимание основным вопросам, связанным с применением высокотемпературных полимерных материалов в аддитивных технологиях. Анализ литературных источников подтвердил актуальность рассматриваемой темы и позволил сформулировать задачи диссертационной работы.

Глава 2 включает в себя объекты исследования и их характеристики, способы получения композиционных материалов и методы их исследования. Приведены и охарактеризованы методы исследования, использованные в работе для изучения физико-механических, термических, реологических и огнестойких свойств разработанных материалов.

Глава 3 (обсуждение результатов) состоит из трех разделов, в которых представлены полученные результаты и проведено их детальное обсуждение.

3.1 Влияние концентрации и длины волокон на физико-химические и реологические свойства композитов на основе полифениленсульфона

На первом этапе изучено влияние концентрации и длины углеродных (УВ) и стеклянных волокон (СВ) на свойства полифениленсульфона (ПФСн). Наполнители с линейными размерами 0,2 и 3 мм вводились в ПФСн в количестве от 10 до 40 масс. %.

3.1.1 Исследование влияния концентрации и длины волокон на реологические свойства полифениленсульфона

О реологических свойствах волоконнаполненных композиционных материалов судили по показателю текучести расплава (ПТР). На рисунке 1 приведен график зависимости ПТР от концентрации и длины УВ и СВ.

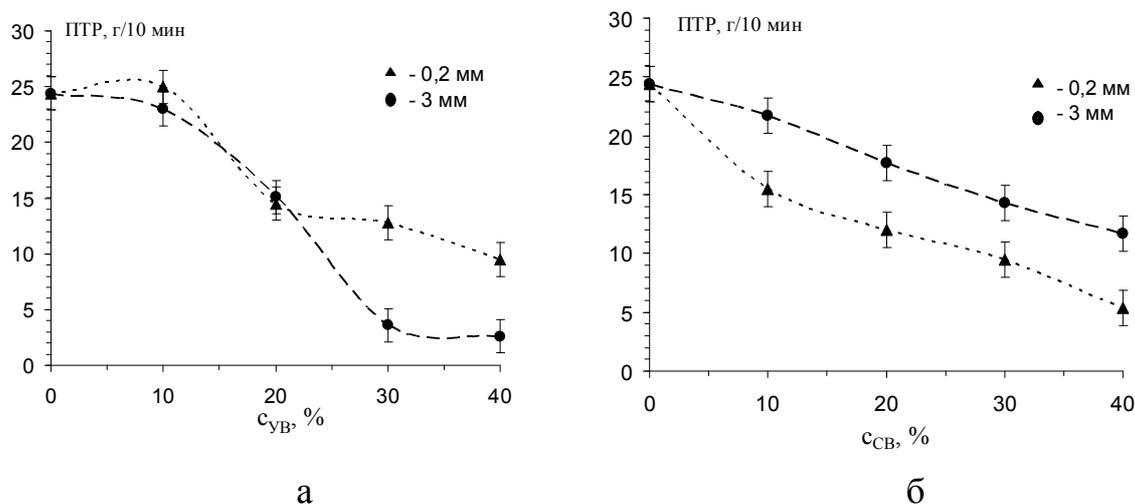


Рисунок 1 – Зависимость ПТР ПФСн от концентрации и длины УВ (а) и СВ (б)

Из рисунка 1 видно, введение волокнистых наполнителей приводит к закономерному снижению показателя текучести расплава ПФСн. Жесткие недеформируемые частицы наполнителей препятствуют течению расплава полимера, повышая его вязкость. Причем композиты с УВ по сравнению с СВ демонстрируют более значительное снижение ПТР.

3.1.2 Влияние концентрации и длины волокон на физико-механические свойства полифениленсульфона

Проведено исследование механических свойств композиционных материалов на основе ПФСн с УВ и СВ различной длины и концентрации. В таблице 1 представлены результаты испытаний композиционных материалов с УВ.

Таблица 1 – Механические свойства композитов ПФСн с УВ

Состав	A _p , кДж/м ² , 11 Дж		E _{изг} × 10 ³ , МПа	E _p × 10 ³ , МПа	σ _{изг} , МПа	σ _{pp} , МПа	σ _{рт} , МПа	ε _{pp} , %
	б/н	с/н						
ПФСн	н/р	43,0	2,5	2,2	76	63	76,2	13,4
УВ 0,2 мм								
ПФСн + 10 %	41,0	7,5	5,1	4,1	129	99	-	6,0
ПФСн + 20 %	41,0	9,6	8,9	6,5	185	122	-	4,6
ПФСн + 30 %	38,3	10,5	12,4	8,5	182	146	-	4,1
ПФСн + 40 %	40,6	9,5	15,8	9,5	219	136	-	3,0
УВ 3 мм								
ПФСн + 10 %	39,8	9,3	6,6	5,2	155	105	-	5,0
ПФСн + 20 %	36,5	8,5	10,9	7,6	209	124	-	4,0
ПФСн + 30 %	38,0	8,5	13,6	8,9	221	138	-	3,8
ПФСн + 40 %	36,0	9,3	17,3	8,7	234	154	-	3,5

Исследование механических свойств композитов показало, что введение волокнистых наполнителей приводит к снижению ударной вязкости ПФСн. Уже при введении в ПФСн 10 % УВ наблюдается снижение способности композита к квазистатическим деформациям более чем в 2 раза, при этом также исчезает предел текучести. Как видно из таблицы, модуль упругости как при изгибе, так и при растяжении монотонно растет с повышением концентрации УВ. Композиты с содержанием волокон длиной 3 мм имеют несколько более высокие значения, что обусловлено более эффективной передачей напряжения. В целом, повышение жесткости при изгибе в композитах с содержанием 40 % УВ составляет 500 – 600 %, а при растяжении около 330 %.

Также волокнистые наполнители повышают предел прочности при растяжении и изгибе. Из таблицы видно, что рост прочности в первую очередь зависит от концентрации наполнителя. При этом не замечено существенной разницы между значениями прочности композитов с УВ различной длины. Разница более очевидна при испытаниях на изгиб: УВ с длиной 3 мм обеспечивают

более высокие значения прочности. При 40 %-ом содержании УВ рост прочности при разрыве составляет около 140 %, а при изгибе чуть более 200 %.

Таким образом, выявлено, что за счет высокого отношения продольных размеров к поперечным, наполнители оказывают армирующее воздействие на материал, повышая его прочность и модуль упругости. При этом оба вида волокон обеспечивают близкие значения физико-механических свойств с небольшим преимуществом УВ с длиной частиц 3 мм.

Проведено аналогичное исследование влияния СВ различной длины и концентрации на свойства ПФСн. В таблице 2 представлены результаты испытаний композиционных материалов с СВ.

Таблица 2 – Механические свойства композитов с СВ

Состав	A_p , кДж/м ² , 11 Дж		$E_{изг} \times 10^3$, МПа	$E_p \times 10^3$, МПа	$\sigma_{изг}$, МПа	σ_{pp} , МПа	$\sigma_{рт}$, МПа	ϵ_{pp} , %
	б/н	с/н						
ПФСн	н/р	43,0	2,5	2,2	76	63	76,2	13,4
СВ 0,2 мм								
ПФСн + 10 %	80,8	9,6	3,2	2,6	95	72	71,5	8,2
ПФСн + 20 %	36,0	8,2	3,8	3,3	102	72	-	4,4
ПФСн + 30 %	25,3	6,2	4,8	3,8	114	73	-	3,2
ПФСн + 40 %	14,0	5,1	6,5	5,1	115	75	-	2,3
СВ 3 мм								
ПФСн + 10 %	43,4	8,2	3,8	2,9	99	70	-	5,7
ПФСн + 20 %	36,8	7,3	4,4	3,4	115	76	-	4,6
ПФСн + 30 %	27,2	5,8	6,1	4,6	127	76	-	3,2
ПФСн + 40 %	19,7	6,0	7,5	4,9	133	82	-	2,2

Из таблицы 2 видно, что введение СВ приводит к снижению ударной вязкости ПФСн, при этом, в отличие от УВ, где ударопрочность практически не зависит от концентрации, с увеличением содержания СВ происходит монотонное снижение данного свойства. При этом композиты имеют близкие значения ударопрочности независимо от длины волокон. Модуль упругости при изгибе и растяжении растет пропорционально содержанию наполнителя с небольшим преимуществом свойств композитов с СВ длиной 3 мм. При 40 %-ом содержании модуль изгиба выше соответствующего значения исходного ПФСн на 160 и 200 % в случае с СВ 0,2 и 3 мм соответственно, а при растяжении – на 130 % в обоих случаях. Введение СВ также приводит к повышению предела прочности при растяжении и изгибе. Более высокие свойства демонстрируют композиты с волокнами длиной 3 мм – в среднем на 17 % при 40 %-ой концентрации.

Таким образом, выявлено, что введение СВ также приводит к снижению пластичности и повышению упруго-прочностных характеристик, однако гораздо в меньшей степени, чем при использовании УВ. При этом разница свойств при использовании СВ различной длины более значительна. Более высокими физико-механическими свойствами обладают композиты с содержанием волокон длиной 3 мм.

3.1.3 Термические свойства композитов с углеродными и стеклянными волокнами на основе полифениленсульфона

Для определения термостойкости композитов на основе ПФСН было проведено их исследование методом термогравиметрического анализа (таблица 3). Термостойкость оценивалась по температурам потери 2, 5 и 10 % массы.

Таблица 3 – Результаты исследования термических свойств композитов на основе ПФСН с УВ и СВ

Состав	T _{2%} , °C	T _{5%} , °C	T _{10%} , °C	T _{размяг} по Вика, °C
ПФСН	504	529	550	212
УВ 0,2 мм				
ПФСН + 10 %	508	536	563	221
ПФСН + 20 %	513	549	571	219
ПФСН + 30 %	536	562	580	218
ПФСН + 40 %	544	566	583	219
УВ 3 мм				
ПФСН + 10 %	511	546	566	220
ПФСН + 20 %	516	554	575	221
ПФСН + 30 %	510	550	574	223
ПФСН + 40 %	525	558	579	222
СВ 0,2 мм				
ПФСН + 10 %	506	534	557	211
ПФСН + 20 %	508	538	560	217
ПФСН + 30 %	511	539	562	216
ПФСН + 40 %	508	538	560	215
СВ 3 мм				
ПФСН + 10 %	512	539	562	216
ПФСН + 20 %	515	547	567	217
ПФСН + 30 %	514	543	566	220
ПФСН + 40 %	517	545	564	220

Из таблицы 3 видно, что с увеличением содержания УВ происходит значительное повышение термостойкости. В случае композитов ПФСН с СВ температуры деструкции также повышаются (таблица 3), однако такого существенного изменения термостойкости как с УВ не наблюдается.

Теплостойкость композитов является важным параметром, характеризующим формоустойчивость материала при высоких температурах, а также его эксплуатационные свойства. Из таблицы 3 видно, что введение наполнителей существенно повышает теплостойкость ПФСН. Более высокие значения теплостойкости композитов, как в случае УВ, так и СВ, обеспечивают волокна длиной 3 мм, что связано с более высокими значениями модуля упругости композитов, который определяет сопротивляемость материала деформациям при тепловых нагрузках. По теплостойкости стеклонаполненные композиты немного

уступают угленаполненным, что связано с их более низкими упруго-прочностными свойствами.

3.1.4 Огнестойкость полифениленсульфона и композитов на его основе с угле- и стекловолокнами

Результаты определения огнестойкости композитов показали, что все образцы являются самозатухающими (рисунок 2) и соответствуют категории V0.



Рисунок 2 – Образцы композитов после испытания на огнестойкость: ПФСн + 30 % УВ 0,2 мм (а); ПФСн+30 % СВ 0,2 мм (б)

В таблице 4 приведены полученные значения кислородного индекса ПФСн и его композитов с УВ и СВ.

Таблица 4 – Кислородный индекс композитов ПФСн с УВ и СВ

Состав	КИ, %	Состав	КИ, %
УВ 0,2 мм		СВ 0,2 мм	
ПФСн + 10 %	51,7	ПФСн + 10 %	52,7
ПФСн + 20 %	52,2	ПФСн + 20 %	51,2
ПФСн + 30 %	52,3	ПФСн + 30 %	50,8
ПФСн + 40 %	52,6	ПФСн + 40 %	51,1
УВ 3 мм		СВ 3 мм	
ПФСн + 10 %	51,2	ПФСн + 10 %	50,9
ПФСн + 20 %	52,7	ПФСн + 20 %	50,8
ПФСн + 30 %	52,8	ПФСн + 30 %	50,8
ПФСн + 40 %	52,9	ПФСн + 40 %	50,8

*Примечание без наполнителя ПФСн имеет КИ = 48,8.

Из таблицы 4 видно, что введение наполнителей приводит к незначительному повышению кислородного индекса. Здесь также композиты с УВ демонстрируют более высокие значения КИ независимо от линейных размеров частиц наполнителя. Более заметное повышение показателей для композитов с УВ в испытаниях на термо- и огнестойкость, где одним из главных факторов, помимо химической структуры полимера, являются диффузионные процессы, связанные с возможностью проникновения кислорода к полимерной матрице, очевидно, является результатом большей адгезии полимера к УВ, что обусловлено более развитой шероховатой поверхностью УВ, в то время как поверхность СВ является гладкой (рисунок 3).

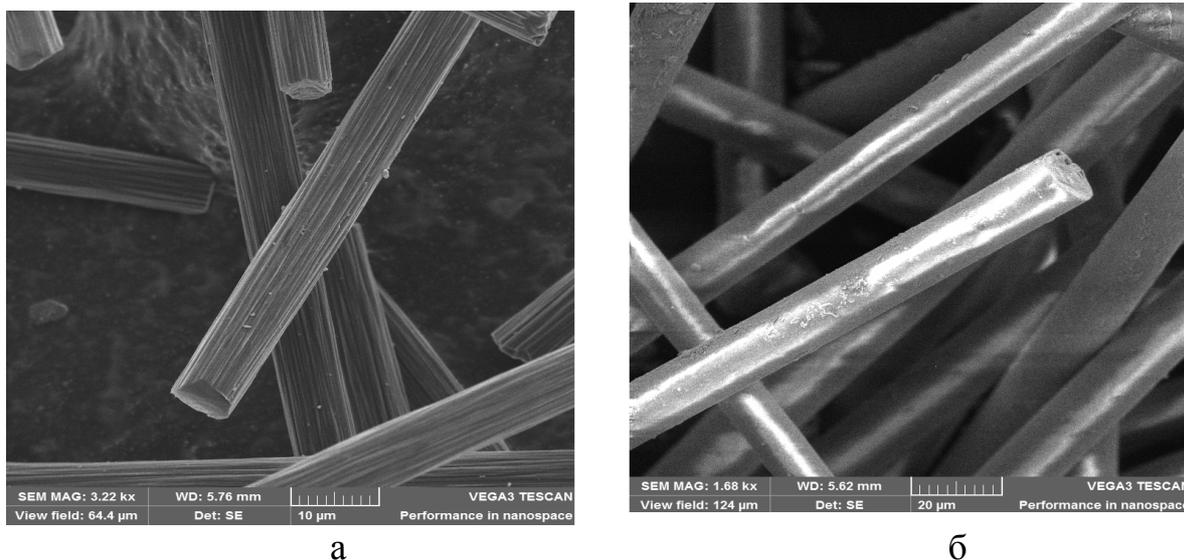


Рисунок 3 – Микрофотографии УВ 0,2 мм (а) и СВ 0,2 мм (б)

Это подтверждают данные дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) (рисунок 4).

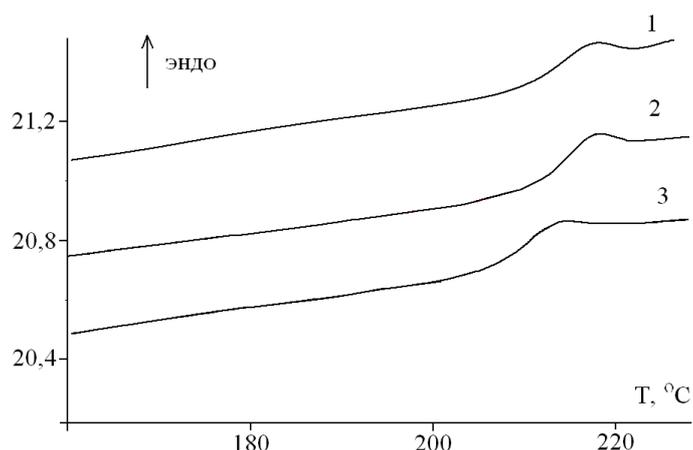


Рисунок 4 – Кривые ДСК: ПФСн (1), ПФСн+20 % УВ (2) и ПФСн+20 % СВ (3)

Результаты ДСК показывают, что в отличие от УВ, введение СВ приводит к значительному снижению температуры стеклования (T_c). Снижение T_c свидетельствует о повышении сегментальной подвижности полимера, что является результатом низкого адгезионного взаимодействия макромолекул с поверхностью СВ. Это приводит к облегчению доступа кислорода на границе раздела фаз и в конечном итоге к более низким показателям термо- и огнестойкости стеклонаполненных композитов.

3.1.5 Апробация волоконнаполненных композитов в 3D-печати

Для апробации композиционных материалов на основе ПФСн в 3D-печати методом FDM были получены нити соответствующего диаметра (1,75 мм), наполненные 5 и 10 % УВ. Исследование механических свойств показало (таблица 5), что напечатанные образцы (рисунок 5) из волоконнаполненных композитов ПФСн существенно уступают по свойствам литевым об-

разцам. В среднем модуль упругости напечатанных образцов ниже модуля литевых на 30 % при изгибе и растяжении, а прочность – на 40-45 %.

Таблица 5 – Механические свойства отлитых и напечатанных композитов на основе ПФСн с УВ

Состав	$A_p, \text{кДж/м}^2$ (б/н)	$E_{изг} \times 10^3,$ МПа	$E_p \times 10^3,$ МПа	$\sigma_{pp},$ МПа	$\sigma_{pt},$ МПа	$\varepsilon_{pp}, \%$
Литьевые						
ПФСн	н/р	2,5	2,2	72,0	87,0	17,0
ПФСн + 5 % УВ	53	3,3	3,0	92,3	-	10,0
ПФСн + 10 % УВ	29	4,6	3,5	99,7	-	7,5
Напечатанные						
ПФСн	н/р	2,3	2,0	79,0	-	9,0
ПФСн + 5 % УВ	36,3	2,4	1,9	55,0	-	8,0
ПФСн + 10 % УВ	29,6	3,4	3,0	54,0	-	3,5

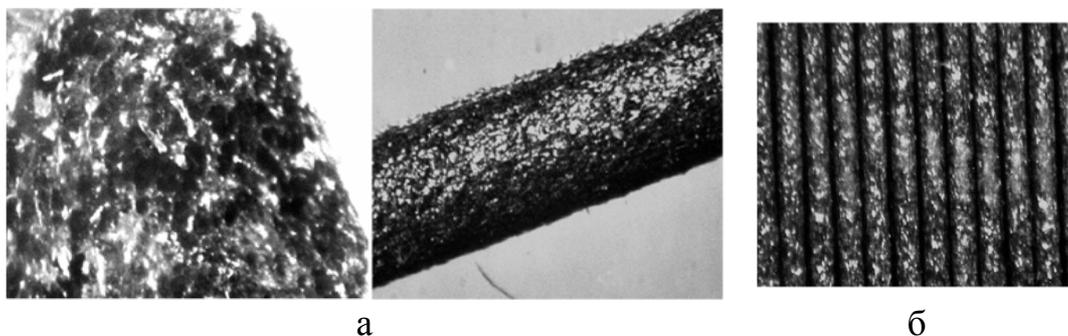


Рисунок 5 – Нить ПФСн с содержанием УВ (а) и напечатанный образец ПФСн с УВ (б)

Исследование волокнонаполненных нитей и напечатанных образцов показало высокую пористость получаемых для печати нитей (рисунок 5 а) и слабое сцепление между ними в образце (рисунок 5 б), что в первую очередь связано с высокой вязкостью расплава. Это приводит к плохой передаче напряжения и как следствие низким механическим свойствам.

3.2. Исследование пластифицирующей способности олигофениленсульфона

Введение в полифениленсульфон УВ и СВ, как было показано, наряду с увеличением механических характеристик приводит к значительному повышению вязкости расплава и снижению технологичности при переработке. Особенно это ощутимо при переработке методом 3D-печати, где предъявляются более высокие требования к реологическим свойствам материала. В 3D-печати от текучести расплава материала зависит прочность сцепления филаментов в образце и как следствие его механические свойства. Исходя из этого, при создании высоконаполненных материалов остро стоит проблема пластификации, т.е. снижения вязкости расплава при переработке.

Применяемые в промышленности пластификаторы и смазки, такие как диэфирные, фосфорсодержащие пластификаторы, а также сложные полиэфирные имеют низкие термические свойства (температуры кипения, вспышки и т.д.), что делает их непригодными для ПФСн и композитов на его основе, температуры переработки которых лежат выше 340 °С. В связи с этим поиск пластифицирующего агента, обладающего необходимой термостойкостью и совместимостью с ПФСн, который мог бы применяться для снижения вязкости расплава высоконаполненных композитов, являлся важной задачей.

Для решения этой задачи исследована пластифицирующая способность олигомера на основе 4,4'-дигидроксидифенила и 4,4'-дихлордифенилсульфона (ОФСн) с ММ ~15000 г/моль, синтезированного в Центре прогрессивных материалов и аддитивных технологий КБГУ, в угле- и стеклонеполненных композициях ПФСн.

3.2.1 Влияние олигофениленсульфона на свойства ненаполненного полифениленсульфона

Исследование влияния различных концентраций (от 5 до 40 %) ОФСн на основные свойства ненаполненного ПФСн методом ДСК (рисунок 6) показали, что с увеличением содержания ОФСн до 20 % происходит равномерное снижение температуры стеклования полимера (T_g). При достижении 30 %-ой концентрации пластификатора наблюдается более резкое и значительное падение T_g (рисунок 7 а).

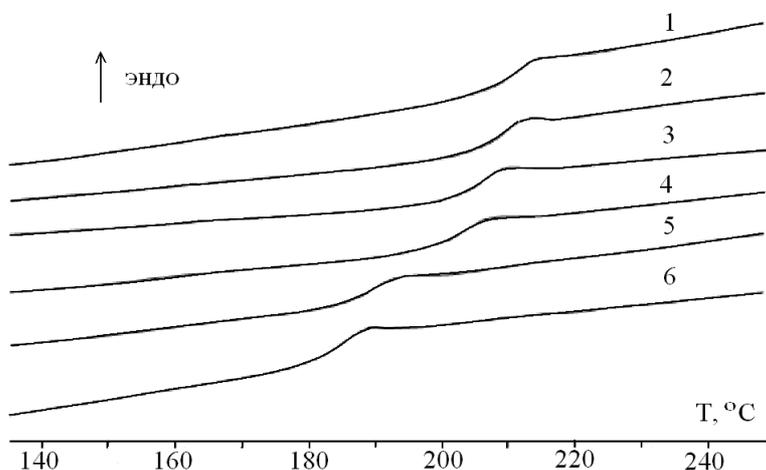


Рисунок 6 – Кривые ДСК ПФСн (1) и ПФСн с различным содержанием ОФСн: 5 % (2), 10 % (3), 20 % (4), 30 % (5), 40 % (6)

Аналогичный характер изменения свойств наблюдается и на графике зависимости ПТР от содержания ОФСн (рисунок 7 б), видно, что введение пластификатора до 20 % приводит к равномерному повышению текучести расплава, затем при достижении 30 %-ой концентрации более резко возрастает. Для образца с содержанием 40 % олигомера температура стеклования ниже значения исходного ПФСн на 26,3 °С, а ПТР выше на 645 %.

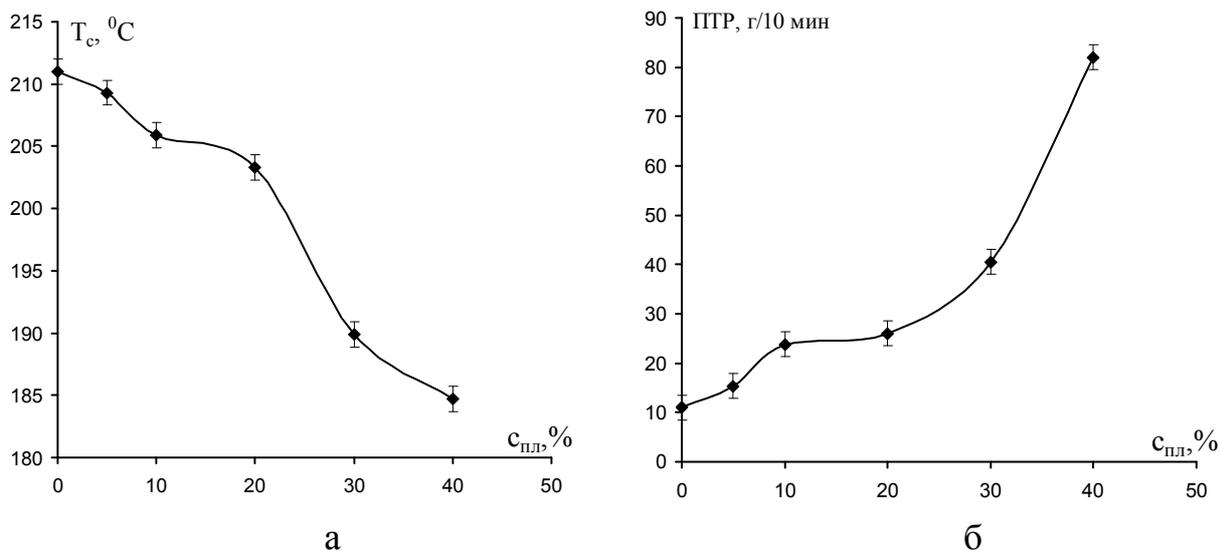


Рисунок 7 – Зависимость T_c (а) и ПТР (б) ПФСн от концентрации ОФСн

Исследование физико-механических свойств, пластифицированных композитов показало (таблица 6), что с увеличением содержания ОФСн до 20 % происходит равномерное снижение ударной вязкости и относительного удлинения, при этом сохраняются прочность при разрыве и предел текучести при растяжении. Однако при достижении 30 %-ой концентрации пластифицирующего агента вновь наблюдается резкое падение указанных свойств. При этом модуль упругости при изгибе и растяжении обнаруживает тенденцию к повышению, за счет увеличения содержания жесткоцепного олигомера.

Для объяснения наблюдаемых изменений свойств изучен механизм пластификации. Можно утверждать, что полимер и используемый для него ОФСн являются термодинамически совместимыми, так как имеют аналогичные химические структуры и различаются только по молекулярной массе. Это также подтверждается тем, что на кривых ДСК имеются только одиночные пики стеклования независимо от концентрации ОФСн и тем, что образцы отлитых смесей остаются оптически прозрачными во всем концентрационном диапазоне (рисунок 8). При температурах выше температуры стеклования более короткие и подвижные молекулы пластификатора могут проникать в межмолекулярное пространство ПФСн, что приводит к облегчению движения макромолекул полимера друг относительно друга и повышению ПТР. Однако, из-за высокой температуры стеклования, при комнатной температуре ОФСн находится в стеклообразном состоянии, что обуславливает высокие значения модуля упругости и прочности композитов с его содержанием. Следовательно, ОФСн выступает как временный пластификатор, повышая подвижность молекул именно при повышенных температурах, т.е. в высокоэластическом состоянии, что доказывается снижением температуры стеклования полимера, и в вязкотекучем, что проявляется в повышении текучести расплава.

Таблица 6 – Механические свойства ПФСн с различным содержанием ОФСн

Состав	$A_p, \text{кДж/м}^2$		$E_{\text{изг}} \times 10^3, \text{МПа}$	$E_p \times 10^3, \text{МПа}$	$\sigma_{pp}, \text{МПа}$	$\sigma_{pt}, \text{МПа}$	$\epsilon_{pp}, \%$
	б/н	с/н					
ПФСн	н/р	20,1	2,5	2,04	68	82,5	16,6
ПФСн + 5 % ОФСн	н/р	15,0	2,5	2,06	68	84,8	15,3
ПФСн + 10 % ОФСн	176,0	16,5	2,6	2,10	68	84,9	12,6
ПФСн + 20 % ОФСн	152,0	12,7	2,5	2,10	67	85,1	12,0
ПФСн + 30 % ОФСн	21,2	6,3	2,7	2,12	52	-	3,5
ПФСн + 40 % ОФСн	6,6	1,2	2,7	2,14	21	-	2,3



Рисунок 8 – Снимки отлитых образцов ПФСн (1) и ПФСн с различным содержанием ОФСн: 5 % (2), 10 % (3), 20 % (4), 30 % (5), 40 % (6)

Таким образом, данный олигомер обеспечивает достаточно эффективное пластифицирующее действие при переработке ПФСн, значительно повышая ПТР. Также к достоинствам использования ОФСн можно отнести сохранение упруго-прочностных свойств полимера при концентрациях до 20 %, что является положительным фактором при получении высокомодульных армированных композитов. При этом он отвечает ряду других требований к пластификаторам, а именно: имеет высокую термостойкость, термодинамическую совместимость с полимером и низкую летучесть.

3.2.2 Реологические свойства угле- и стеклонанополненных композитов с пластификатором

Для исследования влияния пластификатора (ОФСн) на свойства композитов были использованы составы с содержанием 30 % углеродных и стеклянных волокон с длиной 0,2 мм. Выбор данных составов обусловлен, во-первых, тем, что композиты обладают достаточно высокими физико-механическими свойствами, во-вторых, при данных концентрациях наполнителей существенно повышается вязкость расплавов. Пластификатор вводился в количестве 10, 15, 20 масс. % от содержания полимера в композите.

Исследование реологических свойств показало, что введение ОФСн приводит к значительному повышению ПТР (рисунок 9).

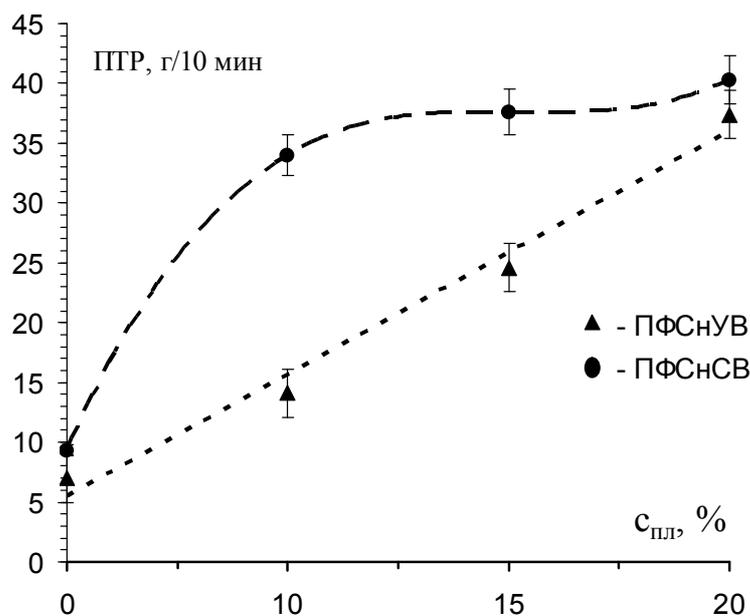


Рисунок 9 – Зависимость ПТР композитов ПФСнУВ и ПФСнСВ от содержания пластификатора

При 20 %-ой концентрации ОФСн ПТР превосходит значение исходного угленаполненного композита примерно на 430 %, а в случае стеклонеполненного – в среднем на 330 %.

3.2.3 Исследование влияния пластификатора на механические свойства угле- и стеклонеполненных композитов

В таблице 7 представлены механические свойства композитов с содержанием 30 % УВ и СВ в зависимости от концентрации пластификатора.

Таблица 7 – Механические свойства угле- и стеклонеполненных композитов на основе ПФСн с различным содержанием пластификатора

Состав	A _p , кДж/м ² (11 Дж)		E _{изг} × 10 ³ , МПа	E _p × 10 ³ , МПа	σ _{pp} , МПа	σ _{изг} , МПа	ε _{pp} , %
	б/н	с/н					
ПФСнУВ (ПФСн + 30 % УВ)	42,0	9,1	11,8	7,4	120,0	207	3,8
ПФСнУВ+10 %	34,9	8,3	13,6	8,4	121,0	195	3,4
ПФСнУВ+15 %	30,0	7,2	14,7	8,8	124,0	170	2,8
ПФСнУВ+20 %	16,0	6,6	14,1	8,4	97,0	129	1,9
ПФСнСВ (ПФСн + 30 % СВ)	21,8	6,2	5,5	4,3	71,7	117	3,2
ПФСнСВ+10 %	17,3	4,8	6,0	4,5	65,7	111	2,7
ПФСнСВ+15 %	15,5	4,3	5,9	4,6	61,4	89	2,2
ПФСнСВ+20 %	10,2	3,3	5,8	4,5	41,2	66	1,2

Из таблицы 7 видно, что увеличение содержания ОФСн в композитах с УВ и СВ приводит к равномерному снижению ударной вязкости и повышению модуля упругости при изгибе и растяжении, как это наблюдалось и в случае с ненаполненным ПФСн.

3.2.4 Термические свойства пластифицированных композитов с углеродными и стеклянными волокнами

Было проведено исследование тепло- и термостойкости композитов с различным содержанием пластификатора (таблица 8).

Таблица 8 – Термические свойства волокнонаполненных композитов на основе ПФСн с различным содержанием ОФСн

Состав	T _{размяг} по Вика, °C	T _{2%} , °C	T _{5%} , °C	T _{10%} , °C
ОФСн	-	472	500	523
ПФСнУВ	218	536	562	582
ПФСнУВ+10 %	222	536	562	580
ПФСнУВ+15 %	208	523	550	574
ПФСнУВ+20 %	201	518	547	572
ПФСнСВ	216	511	542	562
ПФСнСВ+10 %	205	506	540	560
ПФСнСВ+15 %	197	493	533	558
ПФСнСВ+20 %	196	482	530	556

Из таблицы 8 видно, что с увеличением содержания ОФСн тепло- и термостойкость композитов с УВ и СВ незначительно понижаются. Стоит отметить, что и пластификатор, и полученные композиты обладают высокой температурой деструкции (выше 450 °C). При этом композиты с УВ более термостойки, чем композиты с СВ.

3.2.5 Изучение влияния пластификатора на термоокислительную стабильность угле- и стеклонаполненных композитов

Термоокислительная стабильность композитов изучалась при температуре 350 °C и времени пиролиза 20 мин с помощью пиролитической газовой хроматографии. Следует отметить, что при данных режимах пиролиза каких-либо заметных количеств серосодержащих газов (SO₂, H₂S) обнаружено не было. На рисунке 10 представлены кривые поглощения кислорода, выделения водорода и образования диоксида углерода композитами, которые отличаются между собой процентным содержанием пластификатора.

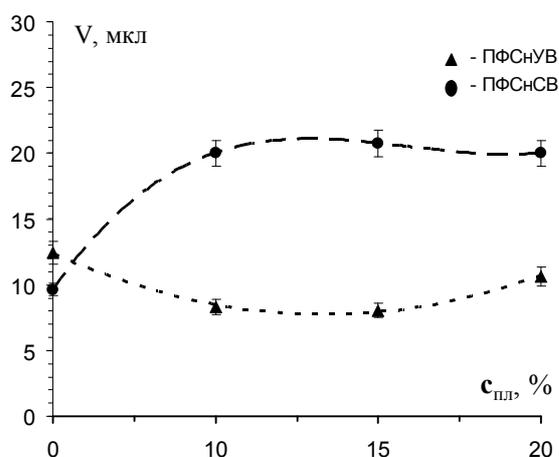
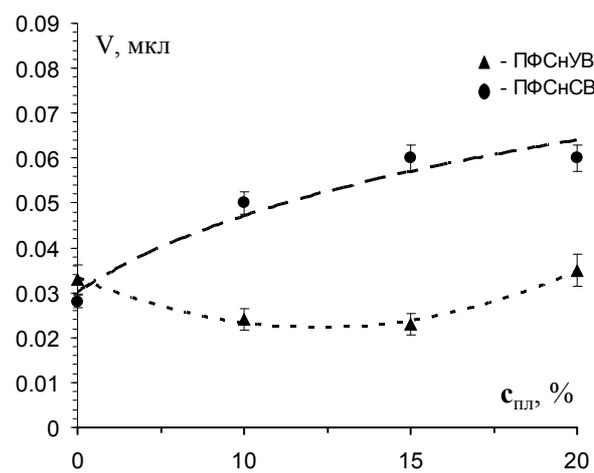
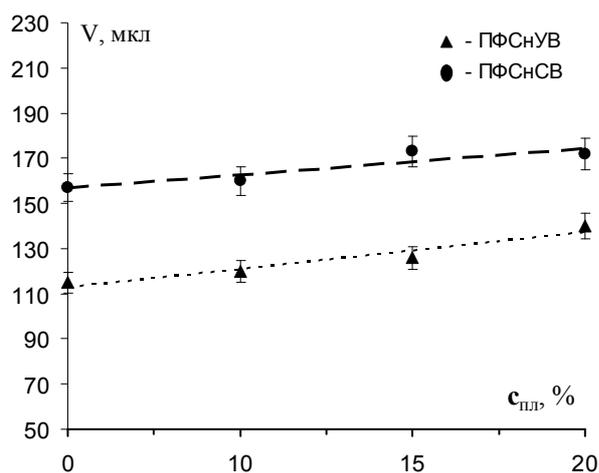


Рисунок 10 – Кривые поглощения O₂ (а), выделения H₂ (б) и образования CO₂ (в) для композитов ПФСнУВ и ПФСнСВ с различным содержанием пластификатора

в

Исследование показало, что композиты с СВ заметно больше поглощают кислород по сравнению с композитами, содержащими УВ. Как говорилось ранее, это связано с более слабой адгезией полимера с СВ, что создаёт свободный объём, способствующий диффузии кислорода вглубь полимерной матрицы. При введении ПФСн наблюдается снижение выделения водорода и углекислого газа для композита с УВ, в отличие от композита с СВ, что также объясняется более высокой адгезией и лучшим смачиванием УВ менее вязким расплавом. В целом композиты демонстрируют достаточно высокую термоокислительную стабильность.

3.3. Применение высоконаполненных композитов на основе полифениленсульфона в 3D-печати

Использование 15 % ПФСн в качестве пластификатора позволило получить высоконаполненные филаменты с содержанием до 35 % УВ и СВ (рисунок 11), из которых были напечатаны образцы для испытаний.



а



б

Рисунок 11 – Образцы высоконаполненных филаментов: ПФСнУВ + ОФСн (а) и ПФСнСВ + ОФСн (б)

Введение пластификатора в состав композита и подбор оптимальных концентраций позволили обеспечить необходимые реологические свойства материала и, как видно на снимках, повысить межрастровое сцепление в напечатанных образцах (рисунок 12).



а



б

Рисунок 12 – Напечатанные образцы: ПФСнУВ + ОФСн (а); ПФСнСВ + ОФСн (б)

В таблице 9 приведены свойства напечатанных композитов с УВ и СВ на основе ПФСн с пластификатором.

Таблица 9 – Физико-механические свойства напечатанных образцов

A_p , кДж/м ² (б/н)	$E_{изг} \times 10^3$, МПа	$\sigma_{изг}$, МПа	σ_{pp} , МПа	ϵ_{pp} , %	КИ, %	ρ , г/см ³	$T_{5\%}$, °С
ПФСн							
н/р	2,5	78,6	79,0	9,0	48,7	1,28	535
ПФСнУВ							
30	10,8	356,0	71,0	3,0	50,1	1,16	528
ПФСнСВ							
32	7,1	115,1	73,8	3,0	50,0	1,34	538

Как видно из таблицы 9, напечатанные образцы композиционных материалов оптимизированных рецептур характеризуются повышенными механическими свойствами, которые значительно превосходят свойства ненаполненного ПФСн. Также они обладают высокими значениями огне- и термостойкости.

Заключение

Анализ результатов комплексных исследований, посвященных разработке новых композиционных материалов для 3D-печати на основе полифениленсульфона с угле- и стекловолокнами, позволяет сделать **следующие выводы:**

1. Разработаны и изучены новые высоконаполненные угле- и стекловолокнами композитные полифениленсульфоны с оптимальными физико-механическими, термическими и технологическими свойствами для применения в 3D-печати методом послойного нанесения расплавленной полимерной нити.

2. Изучено влияние концентрации от 10 до 40 % и линейных размеров 0,2 и 3 мм угле- и стекловолокон на реологические, механические и термические свойства полифениленсульфона. Выявлено, что введение волокнистых наполнителей независимо от их линейных размеров приводит к понижению показателя текучести расплава и пластических свойств с существенным повышением упруго-прочностных свойств с незначительным преимуществом волокон большей длины (3 мм). Установлено, что свойства композитов с углеродными волокнами значительно превосходят свойства композитов со стеклянными волокнами.

3. Показано, что введение волокнистых наполнителей приводит к повышению теплостойкости полифениленсульфона. Наиболее высокие значения демонстрируют композиты с содержанием углеродных волокон с большей длиной, что связано с их более высоким модулем упругости.

4. Выявлено повышение термо- и огнестойкости композитов на основе полифениленсульфона с увеличением концентрации наполнителей независимо от их длины. Так, термостойкость полифениленсульфона повышается на 40 °С при 40 %-ом содержании наполнителя. Наиболее высокую термостойкость показывают композиты с углеродными волокнами, что связано с их более развитой поверхностью, обеспечивающей высокое адгезионное взаимодействие с полимерной матрицей.

5. Показано, что напечатанные методом послойного нанесения расплавленной полимерной нити образцы из непластифицированных волокнонаполненных композитов полифениленсульфона имеют низкие механические свойства, что связано с высокой пористостью и, главным образом, низким сцеплением растрогов из-за повышенной вязкости.

6. Выявлено, что введение в рецептуру композита олигофениленсульфона оказывает эффективное пластифицирующее действие. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии доказано, что олигофениленсульфон на основе 4,4'-дигидроксидифенила и 4,4'-дихлордифенилсульфона с молекулярной массой около 15 000 г/моль обладает термодинамической совместимостью с полимерной матрицей и выступает в качестве временного пластификатора при переработке.

7. Изучено влияние пластификатора-олигофениленсульфона на физико-механические свойства угле- и стеклонаполненных композитов на основе полифениленсульфона. Выявлено, что введение олигофениленсульфона в количестве до 15 % приводит к существенному пластифицирующему эффекту с со-

хранением высоких физико-механических свойств и термостойкости компози- тов.

8. С использованием выявленных закономерностей проведена оптимизация составов высоконаполненных пластифицированных композитов полифенилен- сульфона с углеродными и стеклянными волокнами и получены материалы, удовлетворяющие требованиям 3D-печати. Показано, что напечатанные образ- цы обладают хорошим межрастровым сцеплением и как результат высокими физико-механическими свойствами (~ в 2 раза увеличивается модуль упругости и ~ в 4,5 раза прочность).

Публикации в изданиях, рекомендованных ВАК

1. Ржевская, Е.В. Исследование пористости волокнонаполненных компози- тов на основе полифениленсульфона / И.З. Чеченов, А.Л. Слонов, К.Х. Теунова, Е.В. Ржевская, Х.В. Мусов, Ш.А. Афаунов, З.А. Локьяева, С.Ю. Хаширова // *Фундаментальные исследования*. – 2018. – № 6. – С. 30-34.

2. Ржевская, Е.В. Исследования влияния наполнителей различной природы на свойства полисульфона и определение возможности применения композитов на их основе в 3D-печати / А.Л. Слонов, А.А. Жанситов, И.В. Мусов, Е.В. Ржевская, Д.М. Хакулова, А.А. Хаширов, С.Ю. Хаширова // *Пластические массы*. – 2018. – № 7-8. – С. 34-37.

3. Ржевская, Е.В. Влияние длины и концентрации углеродных и стеклянных волокон на свойства полифениленсульфона / А.Л. Слонов, А.А. Жанситов, Е.В. Ржевская, Д.М. Хакулова, Х.Х. Сапаев, Р.А. Шетов, С.Ю. Хаширова // *Химические волокна*. – 2018. – № 4. – С. 98-102.

4. Ржевская, Е.В. Исследования механических свойств волокнонаполненных материалов на основе полифениленсульфона / Е.В. Ржевская, А.Л. Слонов, Х.В. Мусов, А.Ф. Тлупов, Ш.А. Афаунов, С.Ю. Хаширова // *Известия КБГУ*. – 2018. – Т. 8. – № 2. – С. 49-54.

5. Ржевская, Е.В. Угленаполненные полимерные композиты на основе вы- сокотемпературного термопластичного связующего / А.А. Беев, Д.А. Беева, И.В. Мусов, Е.В. Ржевская, С.Ю. Хаширова // *Химические волокна*. – 2018. – № 6. – С. 66-68.

Публикации в изданиях, индексируемых Web of Science и Scopus

1. Rzhevskaya, E.V. Study of the geometric characteristics of carbon fiber fillers on the properties of polyphenylene sulfone / A.L. Slonov, A.A. Zansitov, E.V. Rzhevskaya, D.M. Khakulova, E.V. Khakyasheva, S.Yu. Khashirova // *Material Science Forum*. – 2018. – V. 935. P. 5-10.

2. Rzhevskaya, E.V. Mechanical propertis of polyphenylen sulfone obtained by the 3D-printing method / A.L. Slonov, A.A. Khashirov, A.A. Zansitov, E.V. Rzhevskaya, I.V. Musov, S.Yu. Khashirova // *Material Science Forum*. – 2018. – V. 935. P. 21-26.

3. Rzhevskaya, E.V. Influence of the Length and Concentration of Carbon and Glass Fibers on the Properties of Polyphenylene Sulfone / A.L. Slonov, A.A. Zansitov, E.V. Rzhevskaya, D.M. Khakulova, K.K. Sapaev, R.A. Shetov, S.Yu. Khashirova // *Fibre Chemistry*. – 2018. – V. 50. – № 4. – С. 354-360.

4. Rzhetskaya, E.V. The influence of the 3D-printing technology on the physical and mechanical properties of polyphenylene sulfone / A.L. Slonov, A.A. Khashirov, A.A. Zansitov, E.V. Rzhetskaya, S.Yu. Khashirova // Rapid Prototyping Journal. – 2018. – V. 24. – № 7. – P. 1124-1130.

Публикации в материалах конференций

1. Ржевская, Е.В. Исследование теплостойкости волокнонаполненных материалов на основе полифениленсульфона / Е.В. Ржевская, И.В. Мусов, А.Л. Слонов // Перспектива-2018: материалы Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. – Нальчик: 2018. – Т. 1. – С. 170-174.

2. Ржевская, Е.В. Исследование влияния геометрических характеристик углеродных волокон на свойства полифениленсульфона / А.Л. Слонов, А.А. Жанситов, Е.В. Ржевская, Д.М., Хакулова, Э.В. Хакаяшева, С.Ю. Хаширова // Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения: материалы XIV Международной научно-практической конференции. – Нальчик: 2018. – С. 187-192.

3. Ржевская, Е.В. Физико-механические свойства образцов полифениленсульфона, полученного по технологии 3D-печати / А.Л. Слонов, А.А. Хаширов, А.А. Жанситов, Е.В. Ржевская, И.В. Мусов, С.Ю. Хаширова // Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения: материалы XIV Международной научно-практической конференции. – Нальчик: 2018. – С. 203-208.

4. Ржевская, Е.В. Композиционные материалы на основе полиэфиркетонов и полифениленсульфона / А.Л. Слонов, И.В. Мусов, Ж.И. Курданова, Е.В. Ржевская, А.А. Жанситов, С.Ю. Хаширова // Полимерные композиционные материалы и производственные технологии нового поколения: материалы III Всероссийской научно-технической конференции. – Москва: 2018. – С. 299-310.

5. Ржевская, Е.В. Исследование механических свойств композитов на основе полифениленсульфона при повышенных температурах / Е.В. Ржевская, Ж.И. Курданова, А.Л. Слонов, А.Ф. Тлупов, Х.В. Мусов, З.С. Хасбулатова // Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения: материалы XV Международной научно-практической конференции. – Нальчик: 2019. – С. 335-337.

Патент

Патент РФ № 2686916 Композиционный материал / Слонов А.Л., Мусов И.В., Жанситов А.А., Ржевская Е.В., Хаширова С.Ю. 06.05.2019. Бюл. № 13.