

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«КАБАРДИНО-БАЛКАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
ИМ. Х.М. БЕРБЕКОВА»

*На правах рукописи*

**Ржевская Елена Викторовна**

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

Специальность 02.00.06 – высокомолекулярные соединения

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Научный руководитель:  
доктор химических наук, профессор  
Хаширова Светлана Юрьевна

Нальчик – 2019 г.

## Список сокращений

ПАЭС	полиарилэфирсульфон
ПСФ	полисульфон
ПЭС	полиэфирсульфон
ПФС <sub>н</sub>	полифениленсульфон
АБС	акрилобутадиенстирол
ПЛА	полилактид
ПФС <sub>д</sub>	полифениленсульфид
ПЭКК	полиэфиркетонкетон
УВ	углеродное волокно
СВ	стекловолокно
ПКМ	полимерный композитный материал
ПТР	показатель текучести расплава
A <sub>р</sub>	ударная вязкость по Изоду
$\sigma_{рт}$	предел текучести при растяжении
$\varepsilon_{рр}$	относительное удлинение при разрыве
E <sub>изг</sub>	модуль упругости при изгибе
E <sub>р</sub>	модуль упругости при растяжении
$\sigma_{изг}$	прочность при изгибе
$\sigma_{рм}$	прочность при растяжении
$\sigma_{рр}$	прочность при разрыве
КИ	кислородный индекс
ТГА	термогравиметрический анализ
T <sub>с</sub>	температура стеклования
ДСК	дефференциальная сканирующая калориметрия
T <sub>пл</sub>	температура плавления
T <sub>н.д.</sub>	температура начала деструкции
ПСФ <sub>н</sub> УВ	полисульфон содержащий 30 % УВ
ПСФ <sub>н</sub> СВ	полисульфон содержащий 30 % СВ
ОФС <sub>н</sub>	олигофениленсульфон
пл.	пластификатор

## Содержание

Введение .....	5
Глава 1. Обзор литературы .....	11
1.1 Полиариленэфирсульфоны .....	11
1.2 Угленаполненные композиционные материалы на основе полиариленэфирсульфонов .....	14
1.3 Стеклонаполненные композиционные материалы на основе полиариленэфирсульфонов .....	23
1.4 Возможности применения угле- и стеклонаполненных композитов в 3D-печати .....	30
1.5 Выводы к обзору литературы .....	35
Глава 2. Экспериментальная часть .....	37
2.1 Объекты исследования .....	37
2.2 Методика получения композитов .....	37
2.3 Методы исследования композитов на основе полифениленсульфона .....	38
2.3.1 Исследование реологических свойств .....	38
2.3.2 Механические испытания .....	39
2.3.3 Исследование термических свойств .....	42
2.3.4 Исследование огнестойкости .....	43
2.3.5 Растровая электронная микроскопия .....	44
2.4 3D-печать полифениленсульфона и композитов на его основе .....	44
Глава 3. Обсуждение результатов .....	45
3.1 Влияние концентрации и длины волокон на физико-химические и реологические свойства композитов на основе полифениленсульфона ..	45
3.1.1 Исследование влияния концентрации и длины волокон на реологические свойства полифениленсульфона .....	45
3.1.2 Влияние концентрации и длины волокон на физико-механические свойства полифениленсульфона .....	47

3.1.3 Термические свойства композитов с углеродными и стек- лянными волокнами на основе полифениленсульфона . . . . .	59
3.1.4 Огнестойкость полифениленсульфона и композитов на его основе с угле- и стекловолокнами . . . . .	65
3.1.5 Апробация волокнонаполненных композитов на основе по- лифениленсульфона в 3D-печати . . . . .	69
3.2 Исследование пластифицирующей способности олигофенилен- сульфона . . . . .	72
3.2.1 Влияние олигофениленсульфона на свойства ненаполненно- го полифениленсульфона . . . . .	73
3.2.2 Реологические свойства угле- и стеклонаполненных компо- зитов полифениленсульфона с пластификатором . . . . .	79
3.2.3 Исследование влияния пластификатора на механические свойства угле- и стеклонаполненных композитов полифенилен- сульфона . . . . .	81
3.2.4 Термические свойства пластифицированных композитов по- лифениленсульфона с углеродными и стеклянными волокна- ми . . . . .	85
3.2.5 Изучение влияния пластификатора на термоокислительную стабильность угле- и стеклонаполненных компози- тов полифениленсульфона . . . . .	89
3.2.6 Огнестойкость пластифицированных композитов полифени- ленсульфона с угле- и стекловолокнами . . . . .	95
3.3 Применение высоконаполненных композитов на основе полифени- ленсульфона в 3D-печати . . . . .	96
Заключение . . . . .	100
Список литературы . . . . .	102



## Введение

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 исследование 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 перспективных 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 влияния 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 высоконаполненных композитах на основе полифениленсульфона, обеспечивающих оптимальные свойства 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, огнестойких свойств полифениленсульфона и определены оптимальные размеры частиц и концентрации наполнителей, обеспечивающие получение волокнонаполненных композитных материалов для применения в 3D-печати.

Исследована пластифицирующая эффективность 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», хроматографе «ЦВЕТ-800»; испытания на физико-механические свойства проведены на универсальной испытательной машине GT-TCS 2000 в соответствии с требованиями ГОСТ (модули упругости по ГОСТ 9550-81, предельную прочность и относительное удлинение определяли при разрыве по ГОСТ 11262-80 и изгибе по ГОСТ 4648-2014, ударную вязкость – 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 углеродных волокон 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, обеспечивающие 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 углеродных и стеклонанонаполненных 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 как задач научного исследования, так и 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 компози-

ционные 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.

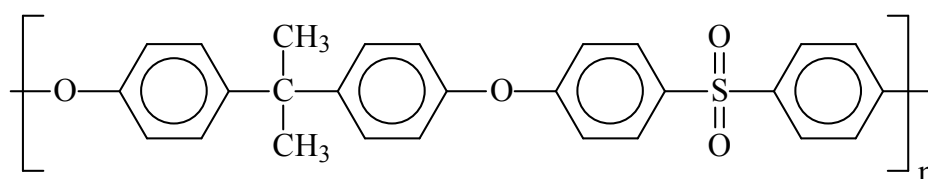
## Глава 1. Обзор литературы

### 1.1 Полиариленэфирсульфоны

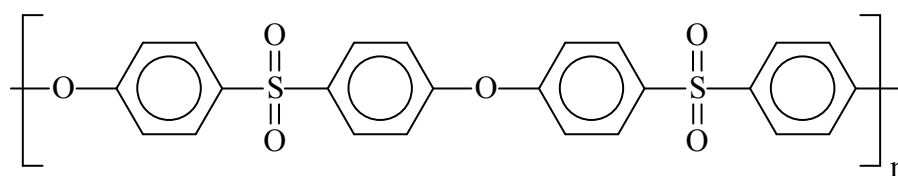
В последние годы суперконструкционные термостойкие термопластичные смолы, такие как полиариленэфирсульфоны (ПАЭС), получили признание как матрицы современных композиционных материалов для аэрокосмической техники, включая военные самолеты и ракеты [1]. Техническая ценность этого класса полимеров существенно, а иногда и полностью определяется их механическими свойствами. Ароматические полиэфирсульфоны не имели бы большого технического значения, если бы их высокая теплостойкость, хорошие диэлектрические характеристики, отличная радиационная стойкость и другие достоинства не сочетались с высокой прочностью и гибкостью. Вместе с тем рост мирового спроса на суперконструкционные полимеры и композиты на их основе обусловлен активной заменой металлов полимерными материалами в таких промышленных отраслях, как строительство, автомобилестроение, электротехника и электроника, а также динамичным развитием аддитивных технологий [2-5].

Полиариленэфирсульфоны – это гетероцепные полимеры, содержащие в основной цепи повторяющиеся группы  $-SO_2$ . На сегодняшний день в промышленности производят три типа ароматических полиэфирсульфонов под следующими традиционными названиями: полисульфон (ПСФ, выпускается под торговыми названиями Udel, Ultrazon S), полиэфирсульфон (ПЭС, Ultrazon E) и полифениленсульфон (ПФСн, Radel) [6].

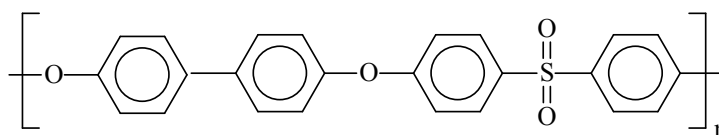
Структурные формулы ПАЭС:



Полисульфон



Полиэфирсульфон



Полифениленсульфон

ПАЭС – твердые аморфные прозрачные термопластичные полимеры от светло-желтого до коричневого цвета и молекулярной массой 30 000-60 000 г/моль. ПАЭС растворяются в некоторых хлорсодержащих углеводородах, диметилформамиде, диметилацетамиде, диметилсульфоксиде, N-метилпирролидоне, диоксане, тетраметиленоксиде, сульфолане. Они обладают стойкостью к радиоактивному излучению и химической стойкостью (устойчивы в растворах щелочей, слабых растворах минеральных кислот, слабых и насыщенных растворах минеральных солей, алифатических углеводородах, моторных и дизельных топливах, растительных и нефтяных маслах, поверхностно-активных веществах). Частично набухают в карбоновых кислотах, простых и сложных эфирах, кетонах, альдегидах, ароматических углеводородах [7]. ПАЭС – негорючи. Для них также характерны низкое водопоглощение, высокая стабильность размеров (низкий коэффициент линейного теплового расширения, отсутствие коробления вследствие кристаллизации, низкая ползучесть даже при высокой температуре).

Применяют ПАЭС в качестве конструкционных материалов для изготовления изделий инженерно-технического назначения, работающих длительное время в экстремальных условиях (при температурах от –100 до +200 °С, под нагрузкой, в агрессивных средах) без ухудшения физико-механических и электрических характеристик. Основные свойства ПАЭС приведены в таблице 1 [8].



Таблица 1 – Свойства ПАЭС [8]

Показатель	ПСФ	ПЭС	ПФСн
Плотность, г/см <sup>3</sup>	1,25	1,37	1,29
Температура стеклования, °С	190	230	220
Предел текучести при растяжении, МПа	75	84	82
Модуль упругости при растяжении, МПа	2480	2410	2140
Относительное удлинение, %	50-100	40-80	6,5
Ударная вязкость по Изоду (с надрезом), кДж/м <sup>2</sup>	69	85	85
Деформационная теплостойкость (нагрузка 1,85 МПа), °С	174	200	204
Коэффициент линейного расширения, °С <sup>-1</sup>	$5,6 \times 10^{-5}$	$5,5 \times 10^{-5}$	$4,9 \times 10^{-5}$
Удельное электрическое сопротивление, Ом×см	$5,0 \times 10^{16}$	$5,6 \times 10^{16}$	$7,7 \times 10^{16}$
Кислородный индекс, %	30	38	34

При этом следует отметить, что температура начала термического разложения – выше 400 °С, т.е. на 40-60 °С выше температуры переработки. Перерабатывают ПАЭС экструзией и литьем под давлением, реже – прессованием при 300-380 °С. Однако в связи с ускоренным темпом развития аддитивных технологий в настоящее время ПФСн находит применение в качестве полимерного материала для переработки 3D-печатью методом послойного нанесения расплавленной полимерной нити [9].

Области применения ПАЭС весьма разнообразны. В частности, они используются в качестве газоразделительных и протонообменных мембран [10-16], покрытий [17-19], микроэлектронных устройств [20, 21], тонких пленок [22, 23] и топливных элементов [24-27]. ПЭС широко используется в качестве матрицы в термопластичных композитах, которые проявляют механические и термические свойства, сопоставимые с характеристиками композита полиэфирэфиркетона [28, 29]. Однако его более жесткая цепь и более высокая цена ограничивают его применение. Полисульфон является популярным поли-

мерным материалом благодаря своей термостабильности, механической прочности и химической инертности. Это один из немногих биологически совместимых материалов, которые могут противостоять всем методам стерилизации (пар, этиленоксид, гамма-излучение и др.).

## **1.2 Угленаполненные композиционные материалы на основе полиариленэфирсульфонов**

Полимерные композиты, наполненные углеродным волокном, представляют собой класс высокоэффективных и облегченных материалов, в которых углеродные волокна оказывают армирующее действие на полимерную матрицу для улучшения механических, электрических и термических характеристик [30]. Они нашли широкое применение в аэрокосмической, автомобильной, бытовой отраслях из-за высокого отношения прочности к весу, высоких физико-механических и других специальных свойств [31]. Анализ современного состояния мирового рынка полимерных материалов также показал, что рынок углепластиков является одним из самых динамично растущих отраслевых рынков. По данным исследовательской компании «Markets and Markets» глобальный рынок углепластиков уже к 2020 году достигнет отметки в 35,74 млрд. долл. На долю терморезистивных композитов данного вида приходится порядка 75 % от общего объема материалов на базе углеродного волокна. При этом в дальнейшей обозримой перспективе наиболее высокие темпы роста будут отмечаться именно в сегменте углепластиков на базе термопластичных полимеров [32-41].

Свойства полимерных композитов определяются не только природой полимерной матрицы, но и наполнителя. Углеродное волокно, используемое в качестве наполнителя, изготавливается из полиакрилонитрила (ПАН), вискозы и смолы. Волокна-предшественники нагревают и растягивают для создания высокопрочных волокон. Первые высокоэффективные углеродные волокна на рынке были изготовлены из вискозы. Углеродные волокна на основе

ПАН являются самыми универсальными и широко используемыми. Они имеют широкий диапазон свойств, в том числе отличную прочность - до 7000 МПа и высокую жесткость. Смоляные волокна, изготовленные из нефтяных или каменноугольных смол, имеют высокую жесткость и применяются в космических аппаратах. Хотя они прочнее, чем стекло или арамидные волокна, углеродные волокна не только менее ударопрочны, но и подвергаются гальванической коррозии в контакте с металлом. Изготовители преодолевают эту проблему, используя барьерный материал или слой, часто стекловолоконно/эпоксидную смолу [42-44].

Как было отмечено ранее, в связи с тем, что ПАЭС обладают комплексом ценных эксплуатационных свойств, они находят широкое применение в качестве термопластичных матриц для изготовления композиционных материалов. Несмотря на ряд преимуществ, ПСФ имеет некоторые недостатки, такие как высокая температура переработки (300-350 °С) и низкая адгезия к углеродным волокнам. Хорошо известно, что реализация механических свойств волокон в композитах в основном зависит от межфазного взаимодействия между наполнителями и полимерной матрицей [45, 46]. Химическая инертность поверхности УВ и низкая адгезия к полимеру ограничивает использование углеволокон в качестве эффективных наполнителей. Для решения этой проблемы и улучшения сродства матрицы к УВ применяются различные методы модификации поверхности волокна, такие как термическая или химическая [47-49], функционализация полимерной матрицы [50], плазменная обработка [51-53], нанесение нанотрубок [54-56] и другие.

С точки зрения экологической безопасности наиболее эффективным является плазменный метод модификации [57-60]. Воздушная плазменная обработка способствует увеличению шероховатости УВ и увеличению концентрации –СО групп на поверхности УВ (рисунок 1) [61]. Для получения композитного материала ПСФ плавят и вытягивают вдоль УВ с последующим плавлением при 320 °С. Это способствует как химическому связыванию, так и механическому воздействию на границе раздела фаз, что повыша-

ет межслоевую прочность композита на сдвиг.

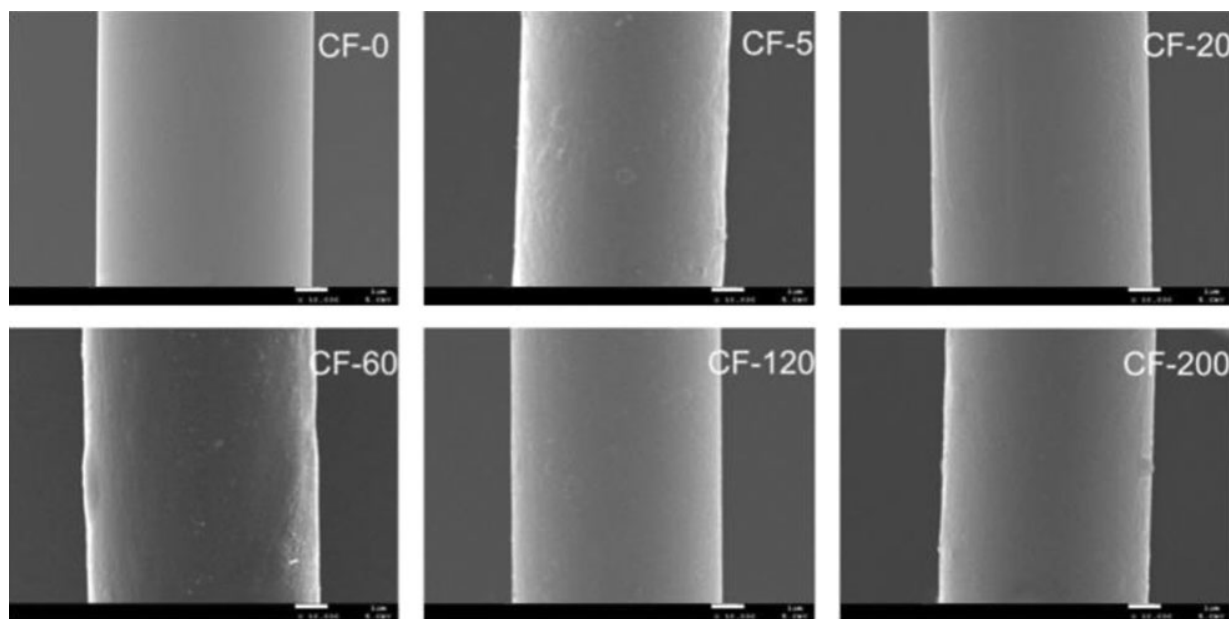


Рисунок 1 – СЭМ изображение УВ, обработанных под напряжением 1,0 кВт в различные промежутки времени [61]

В работах [62-66] проведено исследование термической модификации поверхности волокна, т.е. упрочнение композиционных материалов нагреванием под давлением при температуре, которая соответствует температурному интервалу между температурой стеклования и температурой плавления полимерной матрицы. Показано, что как прочность, так и ударная вязкость заметно повышались для обработанных композитов.

Кроме того, с целью увеличения шероховатости поверхности УВ применяют химический метод модификации УВ – оказывают воздействие на волокно окисляющими агентами, которые способствуют образованию на поверхности функциональных групп [67]. Наиболее часто используемым методом является обработка волокон азотной кислотой [68-70] с целью прививки функциональных групп на поверхность УВ, что приводит к лучшей механической совместимости с полимерной матрицей в результате увеличения удельной площади поверхности и поверхностной энергии [71-76].

Относительно новым подходом к совмещению неорганических волокон

с полимерной матрицей является облучение углеволокна  $\gamma$ -лучами. В статье [77] представлены результаты изучения влияния гамма-излучения на физико-механические свойства угленасыщенного полисульфона. Вследствие наличия в макромолекулах ПСФ и в углеродных волокнах большого количества ароматических колец и двойных связей, обеспечивающих высокую радиационную стойкость композита, облучение проводилось до больших значений поглощенных доз ( $10^9$  рад). Как показали проведенные исследования, при облучении дозами  $10^3$  и  $10^4$  рад число межмолекулярных поперечных связей невелико, и их можно рассматривать как микродефекты, создающие локальные зоны концентрации напряжения, которые могут служить центрами образования трещин при нагрузке. С увеличением поглощенной дозы до  $10^5$  рад количество поперечных связей увеличивается, и трехмерная сеть формируется с возможным увеличением адгезии матрицы к композиту. В результате образования связей между макромолекулами полисульфона и УВ наблюдается повышение упруго-прочностных свойств композита. Снижение прочности и модуля упругости при дозе  $10^6$  рад связано с возникновением в материале значительных внутренних напряжений, которые уменьшаются при дальнейшем облучении ( $10^7$  рад) вследствие усиления процессов пробоя. Наиболее напряженные связи начинают разрушаться в первую очередь, что приводит к снижению уровня внутренних напряжений и соответствующему повышению механических характеристик. Для доз  $10^8 - 10^9$  рад процессы разрушения в композите начинают в значительной степени доминировать над процессами сшивания, вследствие чего предел прочности и модуль упругости уменьшаются. Следует отметить, что изменение предела прочности и модуля упругости (от максимальных до минимальных значений) не превышает 17 и 10 % соответственно. Это означает, что структурные превращения под действием гамма-излучения не оказывают существенного влияния на механические свойства углепластика. Таким образом, можно сделать вывод о высокой радиационной стойкости композиционного материала.

Еще одним перспективным способом модификации УВ является их об-

работка углеродными нанотрубками (УНТ) [78-80]. Для более равномерного распределения УНТ по поверхности УВ предварительно проводят процесс их смешения в ацетоне под действием ультразвука. Время, в течение которого проводят это смешение, составляет 2 часа. Затем проводят удаление растворителя сушкой на воздухе [81]. В результате чего удается достичь возрастания модуля упругости при изгибе на 5 %, а ударной вязкости в 1,5 раза.

Несмотря на большое количество методов получения волокнонаполненных композитов, одной из самых перспективных считается технология получения композиционных материалов на основе препрегов [82-84].

В работе [85] предложен новый метод получения композиционных материалов на основе полисульфона, армированного высокомодульными углеродными волокнами с использованием пропитки УВ полимерным растворителем. Схема получения композитного материала показана на рисунке 2.

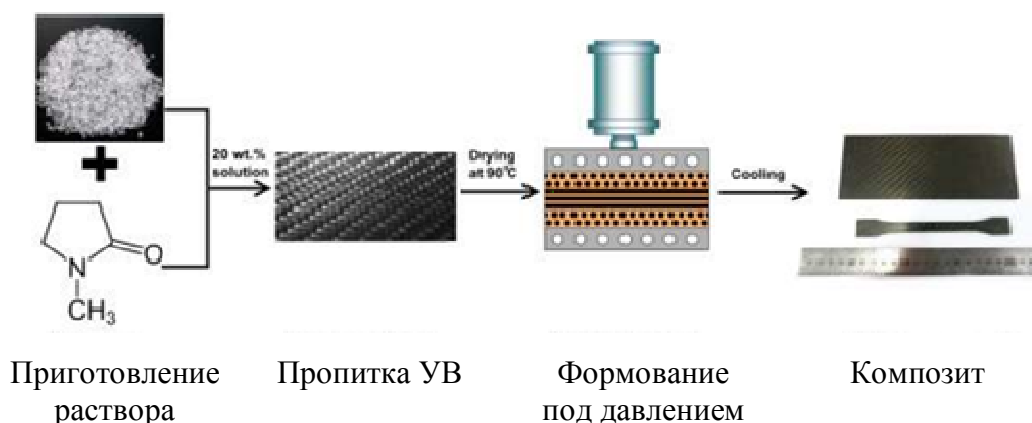


Рисунок 2 – Схема изготовления композитов на основе полисульфона

С целью обеспечения равномерного распределения полимерной матрицы на поверхности ткани УВ был использован способ пропитки УВ 20 мас.% раствором полимера в N-метилпирролидоне. После пропитки ткань высушивали при 90 °С. Соотношение волокон к полимеру в композитах варьировалось следующим образом: 50 мас.% УВ и 50 мас.% ПСФ, 60 мас.% УВ и 40 мас.% ПСФ, 70 мас.% УВ и 30 мас.% ПСФ. Препреги, полученные после сушки, формовали прессованием под давлением 10 МПа при температуре

340 °С и затем охлаждали на воздухе. Для улучшения межфазного взаимодействия между компонентами в композите применяли модификацию поверхности УВ путем термического окисления при 300, 400 и 500 °С.

Анализ результатов показывает, что модификация поверхности УВ оказывает существенное влияние на механические свойства полученных композитов. Максимальные значения предела прочности (1047 МПа) и модуля Юнга (70,9 ГПа) были получены при температуре термического окисления 500 °С. Как отмечают авторы данного исследования, улучшение механических свойств композитов связано с усилением межфазного взаимодействия между полимером и армирующими волокнами, а более высокий уровень адгезии к композитам, армированным модифицированными волокнами, приводит к улучшению упруго-прочностных свойств композитов. Известно, что модификация УВ может привести к увеличению концентрации кислорода на их поверхности, что означает увеличение количества кислородсодержащих функциональных групп, таких как гидроксильные (–ОН), карбонильные (–С=О) и карбоксильные (–СООН) группы [86, 87]. Эти функциональные группы способствуют образованию химических связей между УВ и полимером, что приводит к образованию прочной границы раздела в композитах.

Как показали данные сканирующей электронной микроскопии (рисунок 3 а), разработанный метод получения армированных УВ композитов позволяет хорошо пропитывать углеродные ткани полимером. Полимерное связующее проникает не только между отдельными нитями ткани, но и между нитями углеродных волокон. Тем не менее, для композитов, усиленных УВ, характерен довольно низкий уровень межфазного взаимодействия. Модификация поверхности УВ способствует улучшению межфазного взаимодействия в композитах, и даже после разрушения отдельные нити могут быть покрыты тонкой непрерывной пленкой полимера (рисунок 3 б). Наблюдаемое улучшение адгезии обеспечивает высокие механические свойства композитов, армированных модифицированным УВ.





полимерных ассоциатов. Затем подвижность полимерных ассоциатов увеличивается при температуре выше температуры плавления эпоксидной смолы.

В статье [91] приведены результаты исследования композиционных материалов на основе ПФСн с УВ и выявлено, что добавление 10 - 20 % эпоксидного олигомера снижает температуру обработки термопластов, улучшает смачиваемость и пропитку волокон расплавленной матрицей, увеличивает адгезию волоконно-матричной структуры.

Авторами исследована зависимость свойств [92, 93] угленаполненных композитов ПСФ от степени удаления адсорбционной воды с поверхности УВ перед пропиткой. Показано также, что приготовление 6 % раствора ПСФ для получения качественных препрегов является наиболее оптимальным. Кроме того, доказано, что оптимальными свойствами обладает композит, высушенный согласно режиму: сушка в течение 12 часов при комнатной температуре на воздухе и сушка в течение 20 часов при температуре 165 °С в вакууме.

Таким образом, можно сделать вывод, что метод получения УВ-препрегов из растворов имеет ряд технологических проблем, а именно: удаление растворителей, высокое содержание летучих веществ, увеличенное время сушки. Следует отметить, что присутствие большого количества растворителей приводит к пористости материала и, как следствие, снижению физико-механических свойств композиционных материалов [94, 95].

Перспективным методом регулирования структуры межфазного слоя, направленным на увеличение адгезионного взаимодействия на границе раздела фаз матрица/наполнитель, является использование аппретов [96]. Аппреты – вещества, влияющие на структуру, свойства и протяженность межфазного слоя, который многократно увеличивает площадь контакта волокнистого наполнителя со связующим. Для производства конструктивных ПКМ с заданными эксплуатационными характеристиками необходимо целенаправленно подбирать аппретирующий состав для армирующего волокна с учетом вязкости связующего, его молекулярной массы, физико-химических свойств,

размеров и структуры пор в наполнителе [97].

В качестве пропитывающих составов для УВ возможно использование водных растворов, содержащих метакриловую кислоту, диэтиленгликоль и бензосульфокислоту. Однако следует отметить, что существенным недостатком данного метода является гидрофобность поверхности УВ, вследствие чего аппретирующий раствор распределяется крайне неравномерно, что в свою очередь приводит к неполной конверсии в процессе сополимеризации. Кроме того, выделяющаяся в результате вода приводит к образованию пустот, которые отрицательно сказываются на физико-механических свойствах композиций [98].

Также известен синтез связующего для обработки УВ путем взаимодействия тетранитрила ароматической тетракарбоновой кислоты и ароматического бис-о-цианамина при температуре 170-180 °С [99]. Полученный в результате синтеза порошок наносят на УВ. Недостатком данного метода является то, что порошкообразные связующие недостаточно полно покрывают поверхность волокон.

В таблице 2 приведены свойства промышленно выпускаемой марки угленаполненного композиционного материала на основе полисульфона (30 % УВ) (Thermocomp GC006XXZ PSU (SABIC Innovative Plastics)) [100].

Таблица 2 – Свойства Thermocomp GC006XXZ PSU [100]

Показатель	SABIC
Прочность на разрыв, МПа	137
Прочность на растяжение, МПа	104
Прочность при изгибе, МПа	191
Модуль упругости при растяжении, ГПа	35,16
Модуль упругости при изгибе, ГПа	16,13
Ударная вязкость по Изоду, без надреза, кДж/м <sup>2</sup>	23

Таким образом, можно сделать вывод, что получение композиционных материалов на основе ароматических полиэфирсульфонов и УВ с повышенными эксплуатационными свойствами зависит от многих факторов: от природы волокна, способа его активации, межфазного взаимодействия между наполнителями и полимерной матрицей и др.

### **1.3 Стеклонаполненные композиционные материалы на основе полиариленэфирсульфонов**

Стеклонаполненные полимерные композиционные материалы сравнительно давно применяются в различных отраслях промышленности. Композиты из стекловолокна имеют более высокую ударную вязкость и превосходную чистоту поверхности, по сравнению с другими армированными волокном композитными материалами и поэтому широко используются в промышленности.

Основными фирмами, выпускающими стеклонаполненные композиционные материалы на основе ПАЭС, являются Solvay, Basf, SABIC. Свойства стеклонаполненных композитов приведены в таблице 3 [101-103].

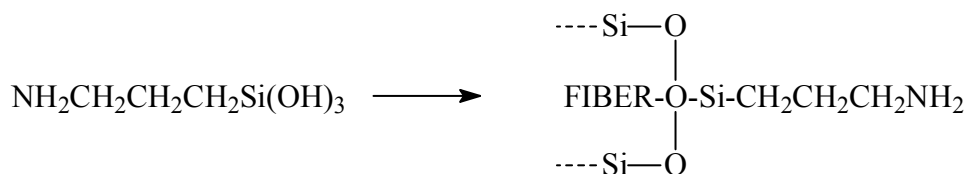
Как известно, основная проблема, связанная с созданием стеклонаполненных композитов, как и в случае с УВ (раздел 1.2) заключается в проявлении низкой межфазной адгезии между СВ и термопластичной матрицей, что отрицательно сказывается на свойствах композитов. Для решения этой проблемы применяют различные связующие агенты.

Так, авторами [104] с целью увеличения адгезии волокна к полимерной матрице предложен способ обработки волокон 3-аминопропилтриэтоксисилановым связующим. В качестве полимерной матрицы в работе выступал полиэфирсульфон (ПЭС). 3-аминопропилтриэтоксисилан смешивали с этанолом и водой в соотношении 6:4 и выдерживали в течение 1 часа, при этом для завершения гидролиза силана необходимо было поддержание pH раствора между 3-4 путем добавления уксусной кислоты.

Таблица 3 – Свойства стеклонаполненных композитов на основе ПАЭС [103]

Марка	Прочность при изгибе, МПа	Модуль упругости при изгибе, ГПа	Ударная вязкость по Изоду, с надрезом, кДж/м <sup>2</sup>
Udel PSU GF-110 (Solvay) (ПСФ+10 % СВ)	128	3,79	48
Udel PSU GF-120 (Solvay) (ПСФ+20 % СВ)	148	5,52	53
Udel PSU GF-130 (Solvay) (ПСФ + 30 % СВ)	154	7,58	69
Thermocomp PSUGF003 (SABIC Innovative Plastics) (ПСФ+15% СВ)	-	4,8	45
Thermocomp PSU GF004 (SABIC Innovative Plastics) (ПСФ+20 % СВ)	153	6,5	10
Thermocomp PSUGF006 (SABIC Innovative Plastics) (ПСФ + 30 % СВ)	165	8,9	8
Thermocomp PES JF002 (SABIC Innovative Plastics) (ПЭС + 10 % СВ)	155	4,08	10
Thermocomp PES JF004 (SABIC Innovative Plastics) (ПЭС+20 % СВ)	175	5,9	5
Thermocomp PES (ПЭС) JF006 (SABIC Innovative Plastics) 30% СВ	192	8,2	9
Victrex PES 430P (ПЭС) (Victrex) 30 % СВ	137	8,4	8
Ultrason S 2010 G6 PSU (BASF) (ПСФ + 30 % СВ)	125	8,9	8

Механизм взаимодействия [104] соответствует схеме:



Действие связующего в композите обусловлено образованием водородных связей между аминогруппами, присоединенными к СВ, обработанному триметиленовой группой силана, и сульфоновой ( $-\text{SO}_2$ -группой) в матрице ПЭС (рисунок 4).

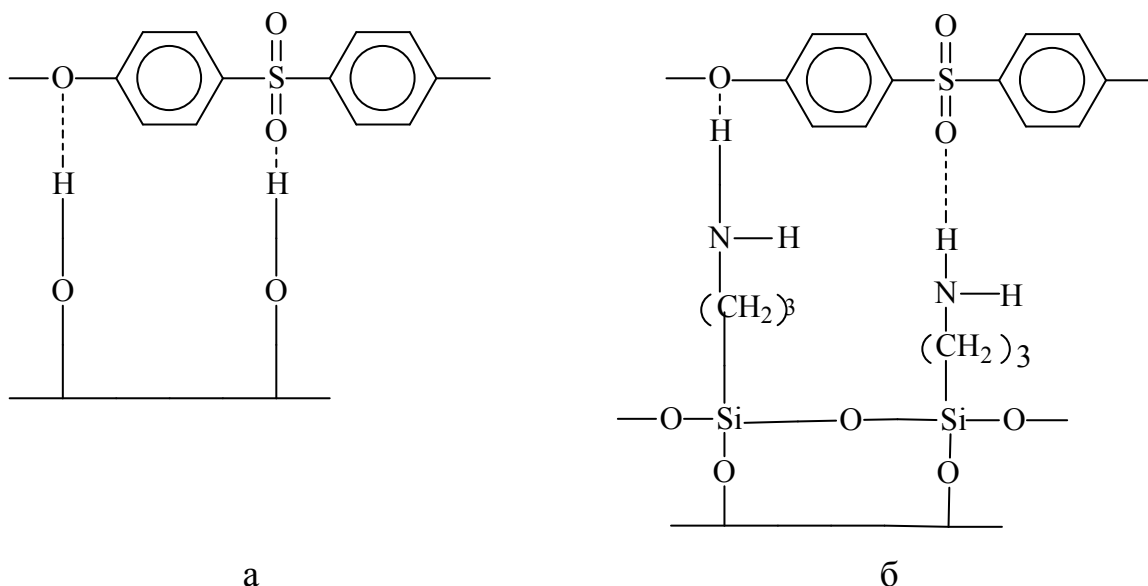


Рисунок 4 – Схематическое изображение межфазного взаимодействия для необработанного СВ (а) и СВ, обработанного силаном (б) [104]

В межфазном взаимодействии между волокном и полимерной матрицей наряду с водородной связью участвуют силы притяжения Ван-дер-Ваальса и гидродинамическое взаимодействие, устанавливаемое между полимерными цепями матрицы ПЭС и длинной гидрофобной цепью полимеризованного силана.

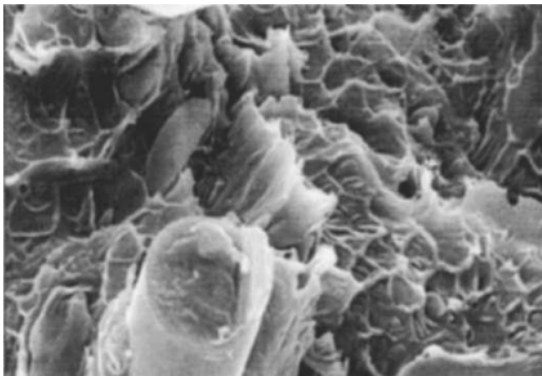
Результаты исследования полученных таким образом композитов пока-

зывают, что применение силановых связующих приводит к повышению прочностных характеристик и к снижению ударной вязкости ПЭС.

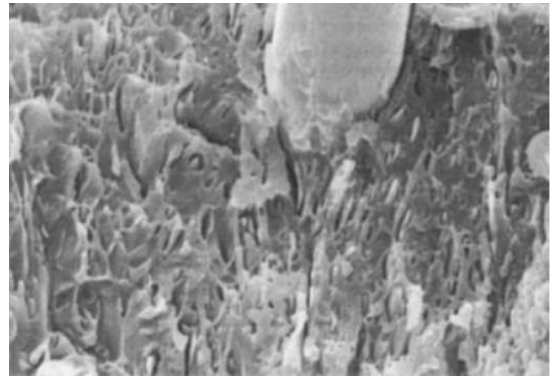
Несмотря на то, что стеклонаполненные композиты на основе ПЭС имеют множество преимуществ, их основным недостатком является увеличение вязкости расплава по сравнению с чистым полимером, что ухудшает их технологичность.

Для решения этой проблемы было предложено использовать жидкокристаллические полимеры, которые способствуют снижению вязкости расплава, усиливают СВ, предотвращая их разрыв, увеличивают физико-механические характеристики [105-107]. Термопластичные матрицы, армированные как жидкокристаллическими полимерами (ЖКП), так и неорганическими волокнами, называются «гибридными композитами *in situ*». В работе [108] представлены данные по исследованию свойств тройных композитов на основе полиэфирсульфона, армированного стекловолокном и модифицированного жидкокристаллическим сополиэфиром (полуароматический сополиэфир на основе полигидроксибензойной кислоты и полиэтилентерефталата 80/20 по массе). Композиты были получены литьем под давлением при различных температурах (295 °С, 305 °С и 330 °С) и при содержании ЖКП до 20 %. На рисунке 5 представлены результаты исследования всех образцов методом СЭМ. Как видно из рисунка, поверхность разрушения смесей была неровной, поскольку сосуществовали как когезионные, так и адгезивные трещины в дополнение к деформированным и недеформированным зонам в матрице.

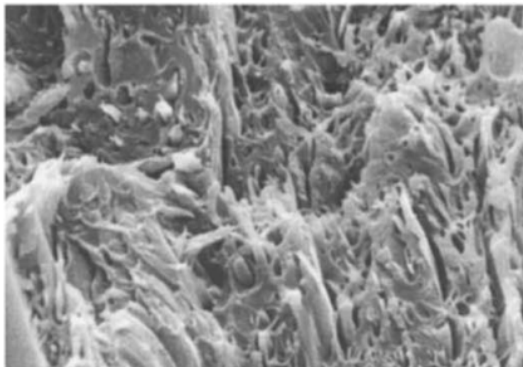
Исследования физико-механических свойств стеклонаполненных композиционных материалов показали, что композит, полученный при 330 °С с 5 % содержанием ЖК полимера, обладает высокой технологичностью и максимальными физико-механическими свойствами.



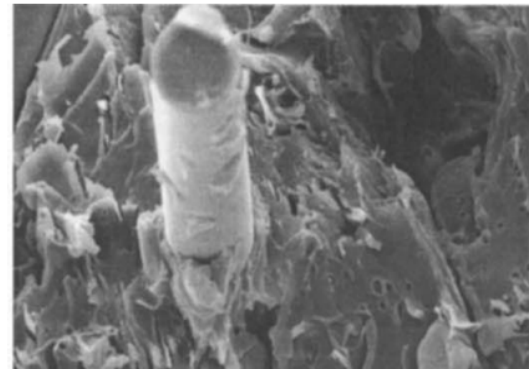
95/5 при 295 °C



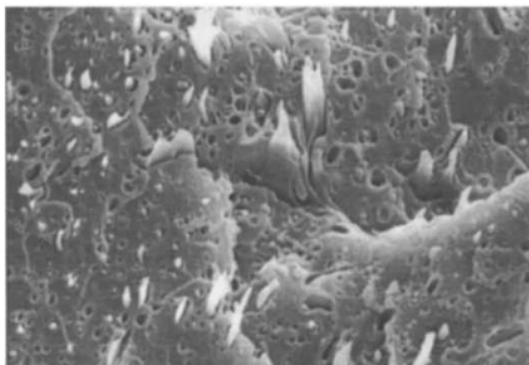
95/5 при 305 °C



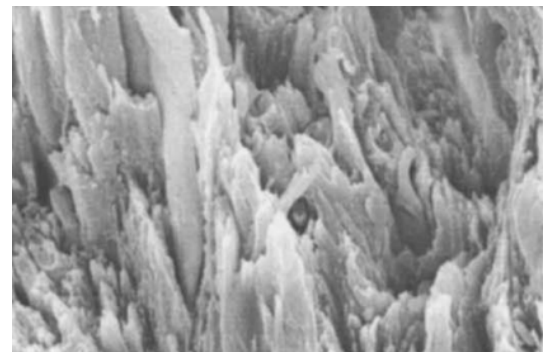
95/5 при 330 °C



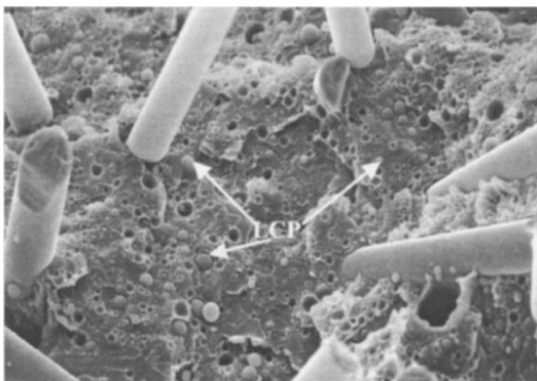
90/10 при 295 °C



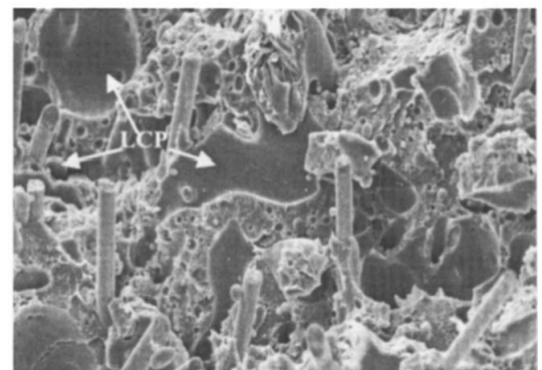
90/10 при 330 °C



80/20 при 330 °C



90/10 при 330 °C



80/20 при 330 °C

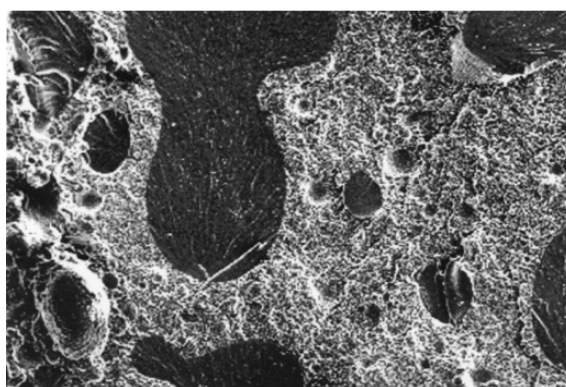
Рисунок 5 – Микрофотографии СЭМ композитов [108]

Наиболее широко в качестве связующих для получения как угле-, так и стеклопластиков используют различные эпоксидные полимеры. Благодаря таким характеристикам, как высокая прочность, малая усадка при отверждении, низкая вязкость, способствующая хорошей совместимости с волокнами, они нашли широкое применение в качестве связующих для высокопрочных армированных пластиков [109].

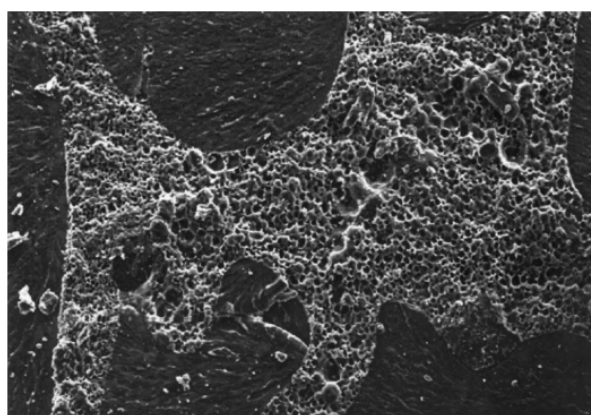
В работе [110] представлены исследования трехкомпонентных композиционных материалов полисульфон/эпоксидная смола/стекловолокно. Показано, что самой оптимальной рецептурой является эпокси-10 % ПСФ/СВ. При этом разработанный композиционный материал обладает минимальным количеством микродефектов (рисунок б) и приводит к росту механических свойств на 10 %.



а



б



в

Рисунок 6 – Микрофотографии СЭМ эпокси-5 % ПСФ/СВ (а), эпокси-10 % ПСФ/СВ (б) и эпокси-15 % ПСФ/СВ (в) [110]



В работе [111] авторами представлены результаты исследования по повышению устойчивости ПЭС к растворителям путем добавления наночастиц и изучению возможности применения нанонаполненных ПЭС в качестве матрицы в композитах из непрерывного стекловолокна. В качестве нанонаполнителей для матрицы ПЭС были использованы диоксид кремния (Aerosil R380) и графит (TG-741). Выбор аэросила обусловлен его большой площадью поверхности и гидрофильностью, благодаря чему он совместим с группами  $-SO_2$  макромолекул ПЭС. Нанокompозиты были получены смешением в смесителе при  $320\text{ }^\circ\text{C}$  с последующим прессованием и получением пленок толщиной  $500\text{ }\mu\text{m}$ . Полученная нанокompозитная матрица была использована для дальнейшего армирования стекловолокнами методом пленочного штабелирования. Нанокompозитная пленка ПЭС, содержащая восемь слоев стекловолокна, была подвергнута горячему прессованию (3 мин при  $360\text{ }^\circ\text{C}$  и 3 бар, 10 мин при  $360\text{ }^\circ\text{C}$  и 15 бар, скорость охлаждения  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$  при 15 бар). Средняя толщина композитных пластин составила  $1,8\text{ }\text{mm}$ .

СЭМ-анализ поверхностей композитов показал хорошую межфазную адгезию, показано, что после разрушения образца тонкий полимерный слой все еще покрывал стеклянное волокно (рисунок 7 а).

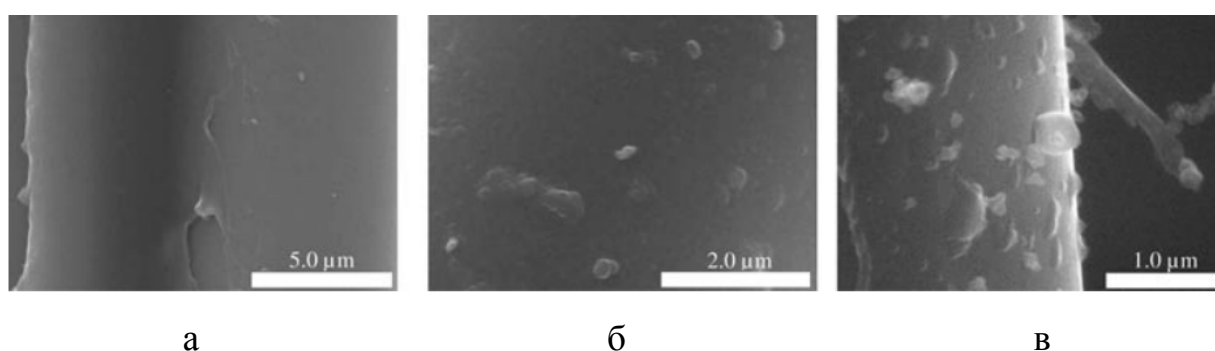


Рисунок 7 – Микрофотографии СЭМ композитов: ПЭС (а), ПЭС + 1 % R380 (б), ПЭС + 1 % TG-741 (в) [111]

Поверхность волокон в композите также имела слой полимерного покрытия, в который были встроены агломераты частиц диоксида кремния и графитовые пластинки (рисунок 7 б и 7 в). Выявлено [111], что присутствие

частиц диоксида кремния или графита на границах раздела фаз волокно / матрица не приводит к снижению адгезионных свойств на поверхности раздела, поскольку механические свойства композитов были улучшены (таблица 4).

Таблица 4 – Механические свойства композитов с непрерывного стекловолокна

Образец	Модуль упругости при изгибе, ГПа	Предел прочности при изгибе, МПа
ПЭС	15,353±0,760	309,2±13,4
ПЭС+0,5 % R380	17,392±1,313	319,4±16,4
ПЭС+1,0 % R380	17,075±1,197	308,9±20,0
ПЭС+2,5 % R380	17,232±1,696	295,9±42,5
ПЭС+0,5 % TG-741	18,020±1,036	316,1±21,5
ПЭС+1,0 % TG-741	18,423±1,210	318,6±19,4
ПЭС+2,5 % TG-741	17,380±0,652	358,5±22,6

Как показали проведенные исследования, во всех композитах из стекловолокна, приготовленных с нанонаполненной матрицей ПЭС, была достигнута хорошая пропитка, за исключением композитов с матрицами ПЭС + 1 % R380 и PES + 2,5 % R380, что связано с их высокой вязкостью матрицы.

#### **1.4 Возможности применения угле- и стеклонанополненных композитов в 3D-печати**

Аддитивные технологии все больше внедряются в высокотехнологичные отрасли промышленности: оборонную, авиакосмическую, медицинскую, машиностроительную и электротехническую [112-116]. По данным Wohlers Associates, к 2020 г. объем мирового рынка аддитивных технологий может достичь 21 млрд. долл., а к 2025 году – 52 млрд. долл. Благодаря аддитивным технологиям стало возможным получать объекты любой степени сложности и геометрии при сокращении длительности цикла изготовления изделия, тру-

доемкости, материалоемкости и энергоемкости, повышении экологичности производства [117].

Усилия российских ученых и технологов в основном сосредоточены на освоении аддитивных технологий, использующих металлические порошки. При этом в мире для 3D-печати применяют всего 1,4 % металлических порошков от общего объема используемых материалов, в то время как термопластов – более 40 %. Это обуславливает необходимость разработки высокопрочных и высокомодульных полимерных композиционных материалов для 3D-печати, способных заменить металлы.

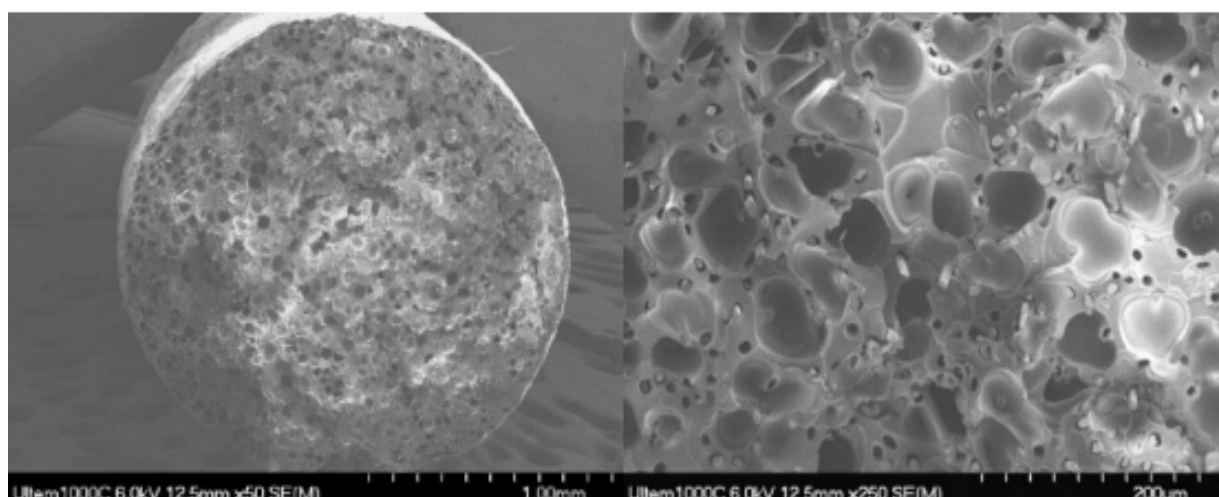
При этом промышленно производимые композитные нити для 3D-печати в основном получают на основе стандартных пластиков, термические и механические свойства которых не позволяют использовать их для деталей, эксплуатирующихся при повышенных температурах и нагрузках. Вместе с тем, существует высокая потребность рынка в разработке высокопрочных отечественных высоконаполненных композиционных материалов, способных применяться в аддитивных технологиях.

Существует несколько производителей материалов для 3D-печати из углепластика, которые используют различные матричные материалы с различной степенью армирования. ColorFabb (Нидерланды) производит ХТ-CF20, материал, где в качестве матрицы выступает полиэтилентерефталат, модифицированный гликолем, который содержит 20 % измельченного углеродного волокна. Недостаток данного материала – низкая температура стеклования, равная 80 °С [118].

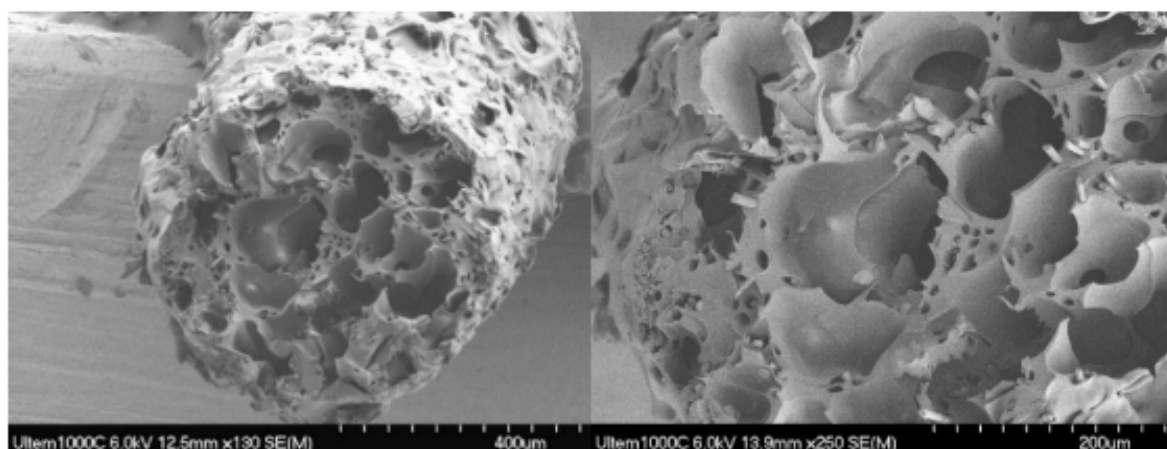
Компания Proto-pasta (США) производит угленаполненную нить для 3D-печати на основе полилактида. Теплостойкость данного материала достаточно низкая (до 120 °С). Компания U3print (Болгария) производит угленаполненный полилактид и полиуретан, стойкий к истиранию [119].

Компания Stratasys (США), которая является лидером в отрасли FDM-печати, промышленно производит только угленаполненный полиамид [120]. В одной из работ [121], принадлежащей Stratasys, были получены и опробо-

ваны в 3D-печати экспериментальные образцы композиционного материала на основе полиэфиримида с содержанием 10 % дискретных УВ. Введение дискретных углеродных волокон в полиэфиримид приводит к получению пористых нитей, причем высокая пористость сохраняется и после печати (рисунок 8).



Филамент до печати после сушки



Филамент после FDM-печати

Рисунок 8 – Микрофотографии СЭМ филаментов из композиционного материала на основе полиэфиримида с содержанием 10 % дискретных УВ [121]

Авторы связали это с выделением различных газов из-за высокой температуры переработки, однако основной причиной является физическое разрушение полимерной матрицы жесткими волокнами. Данный факт приводит

к снижению массы вытекающего из сопла экструдера полимерного материала, что в свою очередь приводит к низкой плотности напечатанного образца по сравнению с аналогичным образцом, полученным методом литья под давлением. И как следствие, результаты механических испытаний полученных образцов, оказались неудовлетворительными.

Компания 3 Dynamic Systems (Великобритания) производит угленаполненный композит на неизвестной полимерной матрице [122], однако, судя по температуре переработки (215 °С), температура эксплуатации данного композита не превышает 120 °С. Встречаются данные о разработке композиционных материалов на основе полиэфирэфиркетона и полиэфиримида компанией Arevo Labs (США), однако ничего неизвестно об их свойствах и промышленном производстве [123].

Большинство публикаций, имеющих в открытом доступе, посвящено получению композитных материалов для 3D-печати на основе таких полимеров, как акрилонитрилбутадиенстирол (АБС) [124], полилактид (ПЛА) [125] и т.д., описанию методов получения волокнонаполненных нитей для печати на основе стандартных и инженерных пластиков, в числе которых также упоминаются и некоторые высокотемпературные.

В работах [126-130] с целью улучшения механических свойств АБС были разработаны угле- и стеклоннаполненные композиционные материалы на его основе для 3D-печати. Авторами [126] было исследовано влияние ориентации волокон и пористости на свойства напечатанных деталей из армированного углеродным волокном АБС. Показано, что образовавшиеся в процессе печати пустоты ухудшают механические свойства печатных композитов. Отмечено, что введение в АБС УВ до 40 % позволяет увеличить прочность на растяжение и модуль упругости на 115 % и 700 % соответственно. Еще в одной работе авторами [131] изучено влияние содержания углеродных волокон на качество печати методом FDM и на механические свойства композитов на основе АБС. Было отмечено, что наилучшая печать наблюдалась при наполнении АБС волокном в количестве 5 масс. %. Более высокое наполне-

ние волокном ухудшало качество печатных деталей из-за более высокой пористости и увеличения текучести расплава композита.

Ряд исследований посвящен 3D-печати композитов на основе непрерывных волокон, где в качестве полимерной матрицы использован ПЛА [132-135]. Было отмечено [133], что механические свойства композитов ПЛА с непрерывным волокном зависят от толщины слоя осаждения, температуры разжижения, интервала между слоями и скорости печати. В работе [135] был сделан вывод о том, что улучшение механических свойств композитов ПЛА с непрерывным волокном 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 [132,133].

В работе [136] исследована возможность 3D-печати композитов на основе полифениленсульфида (ПФСд) и полиэфиркетонкетона (ПЭКК). Были получены нити с различным содержанием УВ (рисунок 9).

Однако из полученных филаментов не удалось напечатать 3D-изделия вследствие их высокой жесткости.

Также в работе [137] для 3D-печати были опробованы нити из угленаполненного полифениленсульфида с различной концентрацией наполнителя, которые были получены из промышленных композитных марок, предназначенных для переработки методом литья под давлением, однако было выявлено, что данные материалы не адаптированы к 3D-печати – укладка нити оказалась невозможной.

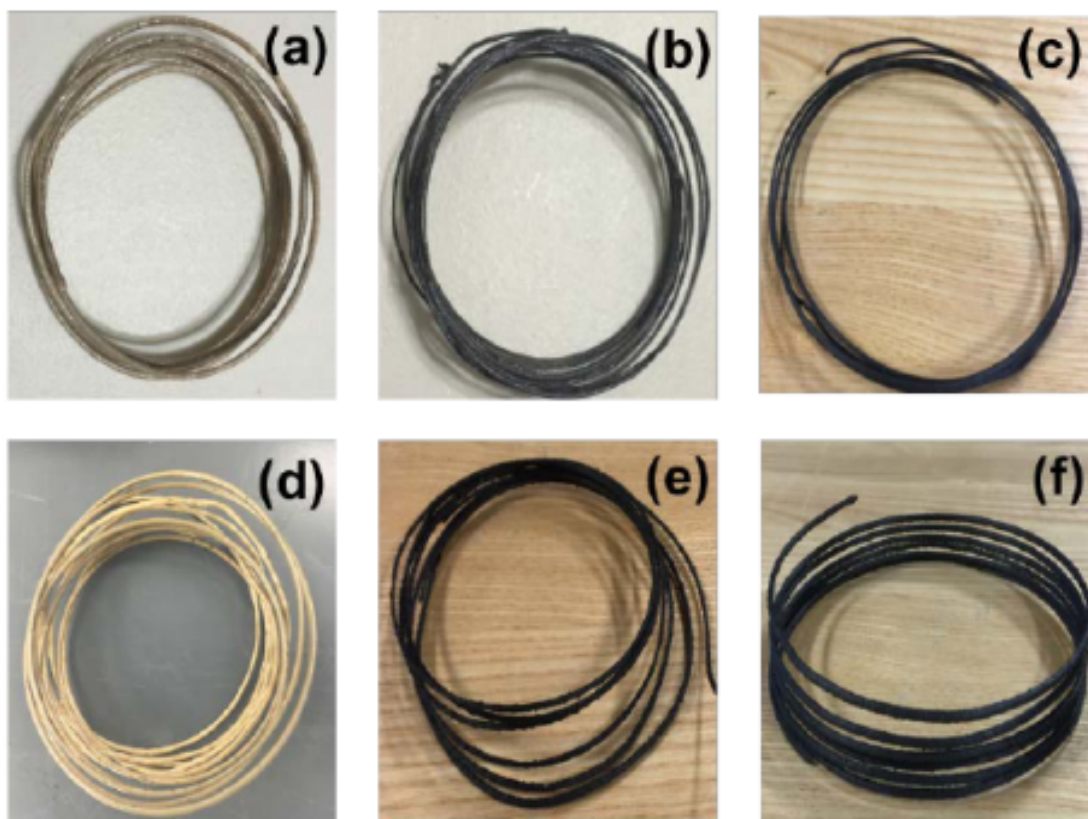


Рисунок 9 – Филаменты ПФСд (a), 40 мас.% УВ ПФСд (b), 50 мас.% УВ ПФСд (c), ПЭКК (d), 30 мас.% УВ ПЭКК (e), 40 мас.% УВ ПЭКК (f) [136]

### 1.5 Выводы к обзору литературы

В целом критический аналитический обзор мировой литературы в области исследований выявил круг вопросов, которые к настоящему времени остаются малоисследованными и нерешенными. Так, при разработке угле- и стеклонаполненных композиционных материалов на основе полиариленэфирсульфонов остается актуальным вопрос подбора пластификатора, позволяющего повысить адгезионное взаимодействие между термопластичной матрицей и волокнами. Кроме того, весьма ограничена информация касательно влияния концентрации и линейных размеров, угле- и стекловолокон на свойства полифениленсульфона.

Что касается применения угле- и стеклонаполненных полимерных материалов в аддитивных технологиях, то определены основные проблемы, ко-

торые заключаются в следующем:

- для существенного повышения физико-химических свойств полимерного материала необходимо получение высоконаполненных композитов. В свою очередь, высокий процент наполнения вызывает существенное повышение вязкости расплава, что затрудняет его переработку. Для композитов, предназначенных для литья под давлением, эту проблему можно решить повышением температуры, скорости впрыска и давления, однако в аддитивной технологии послойного наплавления расплавленной полимерной нити возможно только несущественное повышение температуры, так как в виду отсутствия давления на расплав, обусловленного спецификой метода, полимер перерабатывается при температурах, близких к температуре разложения. Дальнейшее повышение температуры может вызвать интенсивный процесс деструкции;
- композиционный материал должен обладать хорошими реологическими свойствами, которые обеспечат высокую текучесть расплава при температурах печати, отчего в свою очередь, будут зависеть степень сплавления слоев, а, следовательно, и все механические свойства напечатанного изделия.

Таким образом, необходима оптимизация реологических свойств композиционного материала с помощью разработки пластифицирующих добавок, обладающих сродством с матричным материалом. На сегодняшний день неизвестны пластификаторы для суперкострукционных полимеров, которые могли бы применяться при температурах переработки выше 350 °С, а в случае 3D-печати - выше 400°С.

Указанные выше проблемы и анализ научно-технической литературы говорят об актуальности данной диссертационной работы, ввиду недостатка научных знаний не только в России, но и, судя по открытым зарубежным источникам, в мире в области разработки и применения в 3D-печати высоконаполненных композитов на основе суперкострукционных полимеров, в частности, полифениленсульфона.



## **Глава 2. Экспериментальная часть**

### **2.1 Объекты исследования**

В качестве полимерной матрицы для разработки композиционных материалов использован ПФСн, синтезированный в Центре прогрессивных материалов и аддитивных технологий Кабардино-Балкарского государственного университета по методике [138].

Характеристическая вязкость ПФСн составляла 0,4-0,45 дл/г, молекулярная масса – 44 000-60 000 г/моль (ММ определена с помощью гелепроникающей хроматографии).

В работе использовались молотые УВ и СВ со средней длиной волокна 0,2 мм и рубленные УВ и СВ со средней длиной волокна 3 мм производства фирмы R&G, Германия. Диаметр волокон составлял 7 мкм.

Углеродные и стеклянные волокна были предварительно подвергнуты термической обработке при 420 °С в течение 5 часов с целью удаления апретов с низкой термостойкостью.

В качестве пластификатора использовался олигофениленсульфон (ОФСн) на основе 4,4'-дигидроксидифенила и 4,4'-дихлордифенилсульфона, синтезированный в Центре прогрессивных материалов и аддитивных технологий Кабардино-Балкарского государственного университета по методике [138], с характеристической вязкостью 0,17 дл/г и молекулярной массой 15 000 г/моль [9].

### **2.2 Методика получения композитов**

Композиты получали смешиванием в расплаве на двухшнековом экструдере Twin Tech Screw 10 mm фирмы «Twin Tech» (Великобритания) с пятью зонами нагрева при максимальной температуре 355 °С и скорости вращения шнеков 60 мин<sup>-1</sup>.

Перед формованием ПФСн и композиты на его основе сушились в течение 6 часов в сушильном шкафу «УТ-4660V» под вакуумом при температуре 150 °С.

Формование композиционных материалов осуществлялось на литьевой машине марки «SZS-20» Haitai Machinery (Китай) при температуре расплава 390 - 400 °С и температуре формы 180 °С.

Перед испытаниями образцы ПФСн и композитов на его основе кондиционировались не менее 16 часов по ГОСТ 12423-66 при температуре 23 ± 2 °С.

## **2.3 Методы исследования композитов на основе полифениленсульфона**

### **2.3.1 Исследование реологических свойств**

*Показатель текучести расплава (ПТР)* определяли на капиллярном вискозиметре «ИИРТ-5» (Россия) по ГОСТ 11645-73. Образец загружали в нагретую до 350 °С рабочую камеру ИИРТ-5 и выдерживали в течение 5 минут до полного расплавления. После этого в камеру вводили поршень, нагруженный стандартной для испытуемого полимера нагрузкой 5 кг. Под действием этого усилия расплав выдавливался через стандартный капилляр диаметром 2,095 мм. (Стандартные условия определения ПТР: 350 °С и нагрузка 5 кг).

Для измерения показателя текучести расплава отбирались отрезки экструдированного материала, последовательно отсекаемые каждые 10 секунд. После охлаждения не менее трех полученных отрезков, полученных на каждом этапе отсекания, взвешивались каждый в отдельности с погрешностью не более 0,001 г. Масса отрезка определялась как среднее арифметическое результата взвешивания всех отрезков.

ПТР определялся по формуле:

$$ПТР = \frac{600 \cdot m}{t}, \text{ г/(10 мин)}, \quad (1)$$

где  $m$  – средняя масса экструдированных отрезков, г;

$t$  – время вытекания одного отрезка, с.

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

### 2.3.2 Механические испытания

Образцы для механических испытаний были получены методом литья под давлением и 3D-печатью методом послойного нанесения расплавленной полимерной нити.

**Ударную вязкость по Изоду** полимерной матрицы и композитов определяли испытанием стандартных образцов, имеющих размеры 4×10×80 мм на приборе Gotech Testing Machine GT-7045-MD (Тайвань) согласно ГОСТ 19109-84. Энергия маятника составляла 11 Дж.

**Определение модуля упругости и прочности при изгибе** проводили на универсальной испытательной машине Gotech Testing Machine GT-TCS 2000 (Тайвань) на стандартных образцах в виде брусков 4×10×80 мм.

Определение модуля упругости при изгибе по методу А производилось по ГОСТ 9550-81. Прочность при изгибе определялась по ГОСТ 4648-2014.

Модуль упругости при изгибе ( $E_{изг}$ ) в МПа вычислялся по формуле:

$$E_{изг} = \frac{L_v^3 \cdot (F_2 - F_1)}{4 \cdot b \cdot h^3 (z_2 - z_1)} \quad (2)$$

где  $L_v$  – расстояние между опорами, мм;

$F_2$  – нагрузка при величине относительной деформации 0,3 %, Н;

$F_1$  – нагрузка при величине относительной деформации 0,1 %, Н;

$b$  – ширина образца, мм;

$h$  – толщина образца, мм;

$z_2$  – прогиб образца, соответствующий относительной деформации 0,3 %, мм;  
 $z_1$  – прогиб образца, соответствующий относительной деформации 0,1 %, мм.

Прочность при изгибе (изгибающее напряжение)  $\sigma_{изг}$  (МПа) вычисляли по формуле:

$$\sigma_{изг} = \frac{3 \cdot F \cdot L}{2 \cdot b \cdot h^2}, \quad (3)$$

где  $F$  – прилагаемая нагрузка, Н;

$L$  – расстояние между опорами, мм;

$b$  – ширина образца, мм;

$h$  – толщина образца, мм.

Относительную деформацию при изгибе ( $\varepsilon_{изг}$ ) в процентах вычисляли по формуле:

$$\varepsilon_{изг} = \frac{600 \cdot s \cdot h}{L^2}, \quad (4)$$

где  $s$  – прогиб, мм;

$h$  – толщина образца, мм;

$L$  – расстояние между опорами, мм.

**Определение модуля упругости при растяжении** проводили на универсальной испытательной машине Gotech Testing Machine GT-TCS 2000 (Тайвань). Согласно ГОСТ 11262-80 испытательная машина обеспечивала скорость растяжения образца  $(1,0 \pm 0,5)$  % в минуту и измерение модуля упругости при растяжении ( $E_p$ ) с погрешностью не более 0,002 мм.

Определение  $E_p$  производилось по ГОСТ 9550-81.

Модуль упругости при растяжении ( $E_p$ ) в МПа вычисляли по формуле

$$E_p = \frac{(F_2 - F_1) \cdot l_0}{A_0 \cdot (\Delta l_2 - \Delta l_1)}, \quad (5)$$

где  $F_2$  – нагрузка, соответствующая относительному удлинению 0,3 %, Н;

$F_1$  – нагрузка, соответствующая относительному удлинению 0,1 %, Н;

$l_0$  – расчетная длина образца, мм;

$A_0$  – площадь начального поперечного сечения образца, мм<sup>2</sup>;

$\Delta l_2$  – удлинение, соответствующее нагрузке  $F_2$ , мм;

$\Delta l_1$  – удлинение, соответствующее нагрузке  $F_1$ , мм.

За результат испытания принимали среднее арифметическое значение всех параллельных измерений.

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

Значение прочности при растяжении ( $\sigma_{pm}$ ) вычисляли по формуле:

$$\sigma_{pm} = \frac{F_{pm}}{A_0} \quad (6)$$

где  $F_{pm}$  – максимальная нагрузка при испытании на растяжение, Н;

$A_0$  – начальное поперечное сечение образца, мм<sup>2</sup>.

Значение прочности при разрыве ( $\sigma_{pp}$ ) вычисляли по формуле:

$$\sigma_{pp} = \frac{F_{pp}}{A_0} \quad (7)$$

где  $F_{pp}$  – нагрузка, при которой образец разрушился, Н;

$A_0$  – начальное поперечное сечение образца, мм<sup>2</sup>.

Значение предела текучести при растяжении ( $\sigma_{pt}$ ) вычисляли по формуле:

$$\sigma_{pt} = \frac{F_{pt}}{A_0} \quad (8)$$

где  $F_{pt}$  – растягивающая нагрузка при достижении предела текучести, Н;

$A_0$  – начальное поперечное сечение образца, мм<sup>2</sup>.

Относительное удлинение при разрыве  $\epsilon_{pp}$  в процентах вычисляли по формуле:

$$\varepsilon_{pp} = \frac{\Delta l_{op}}{l_0} \cdot 100 \quad (9)$$

где  $\Delta l_{op}$  – изменение расчетной длины образца в момент разрыва, мм;

$l_0$  – начальная расчетная длина образца, мм.

За результат испытания принимали среднее арифметическое значение не менее пяти определений.

**Твердость по Шору.** Измерение твердости по Шору (шкала D) проводилось на твердомере Hildebrand модели «OS-2» (Германия) согласно ГОСТ 24621-91.

Измерялись значения максимальной твердости (1 секунда) и твердости после прохождения процессов релаксации (15 секунд) пребывания образца под нагрузкой.

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.

### 2.3.3 Исследование термических свойств

**Термогравиметрический анализ** полимеров проводили согласно ГОСТ 29127-91 на дериватографе «TGA 4000» фирмы «Perkin Elmer» (США) на воздухе. Скорость подъема температуры составляла 10 °С/мин. Исследования проводились в диапазоне от 30 до 850 °С.

**Дифференциальная сканирующая калориметрия** проводилась согласно ГОСТ Р 55135-2012 на приборе «DSC 4000» фирмы «Perkin Elmer» (США) в воздушной среде в диапазоне от 25 до 250 °С. Скорость сканирования при нагревании составляла 10 °С/мин. За результат анализа принимали значения температуры стеклования, полученные при втором нагревании образца.

**Теплостойкость разработанных композитов** изучена методом определения температуры размягчения термопластов по Вика на лабораторной

установке в воздушной среде и на приборе Gotech Testing Machines (Тайвань) модели «HV-3000-D3» в жидкой среде. Образцы для определения температуры размягчения вырезались из готовых отлитых брусков размером 10×10 мм и высотой 4 мм. Теплостойкость измерялась по ГОСТ 15088-2014 по методу А50 – нагрузка 10 Н, скорость повышения температуры 50 °С/ч.

*Исследование термической деструкции* полифениленсульфона и композитов на их основе проведено *методом газовой хроматографии* на хроматографе «ЦВЕТ-800» (Россия).

Анализ содержания газообразных продуктов (H<sub>2</sub>, СО, и СО<sub>2</sub>) проводился при термической деструкции при следующих режимах хроматографирования:

- объемный расход газа-носителя (аргона) – 30 мл/мин;
- температура детектора – 160 °С;
- температура испарителя – 100 °С;
- температура термостата колонок – 100 °С;
- ток детектора – 80 мА.

Для проведения пиролиза образцов была использована специальная приставка [139]. Нагрев образцов осуществлялся со скоростью 50 °С/мин при закрытом гидрозатворе. Образец выдерживался 20 минут при температуре 350 °С.

### **2.3.4 Исследование огнестойкости**

Горение образцов определялось по ГОСТ 28157-89 в камере UL-94 для определения стойкости к горению (Италия). Испытания проводились на образцах в форме брусков.

Определение кислородного индекса образцов проводилось согласно ГОСТ 21793-76 на приборе фирмы «Noselab ats» (Италия).

Кислородный индекс (КИ) в процентах вычисляли по формуле:

$$КИ = \frac{V_k}{V_k + V_a} \cdot 100, \quad (10)$$

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 принимали среднее арифметическое не менее трех определений кислородного индекса.

### **2.3.5 Растровая электронная микроскопия**

Электронные микрофотографии были получены на электронном микроскопе «Tescan Vega 3» (Чехия).

### **2.4 3D-печать полифениленсульфона и композитов на его основе**

3D-печать полифениленсульфона и композитов на его основе осуществляли методом послойного нанесения расплавленной полимерной нити (FDM) на промышленном 3D-принтере фирмы Stratasys марки «Fortus 400mc» при следующих условиях:

- температура экструдера (фильеры) 416-420 °С;
- температура камеры 225 °С.

Образцы печатались с ориентацией 0 градусов при значениях воздушного зазора между растрами (нитьями, филаментами) в образце равными - 0,07.

Для 3D-печати методом FDM использовали филамент диаметром 1,75 мм, полученный на двухшнековом экструдере Twin Tech Screw 10 mm (Великобритания).



## **Глава 3. Обсуждение результатов**

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

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. %. Композиты получали экструдированием и литьем под давлением.

#### **3.1.1 Исследование влияния концентрации и длины волокон на реологические свойства полифениленсульфона**

О реологических свойствах волокнонаполненных композиционных материалов судили по показателю текучести расплава (ПТР). На рисунке 10 приведен график зависимости ПТР от концентрации и длины УВ. Из рисунка видно, что введение в ПФСн 10 % УВ не приводит к заметному снижению ПТР. Дальнейшее повышение концентрации наполнителей существенно снижает ПТР, причем данная тенденция практически одинакова как для композитов с более длинными (3 мм), так и короткими (0,2 мм) волокнами при 20 %-ом содержании УВ. При введении в ПФСн 30 и 40 % УВ наблюдаются значительные различия вязкостей расплавов. В случае использования волокон длиной 0,2 мм ПТР снижается менее выражено и монотонно: значение ПТР для концентраций 20, 30, 40 % находятся в интервале от 10 до 15 г/10 мин. Однако для композитов, содержащих 30 и 40 % УВ длиной 3 мм, вязкость расплава заметно возрастает, так как частицы большей длины существенно затрудняют течение расплава.

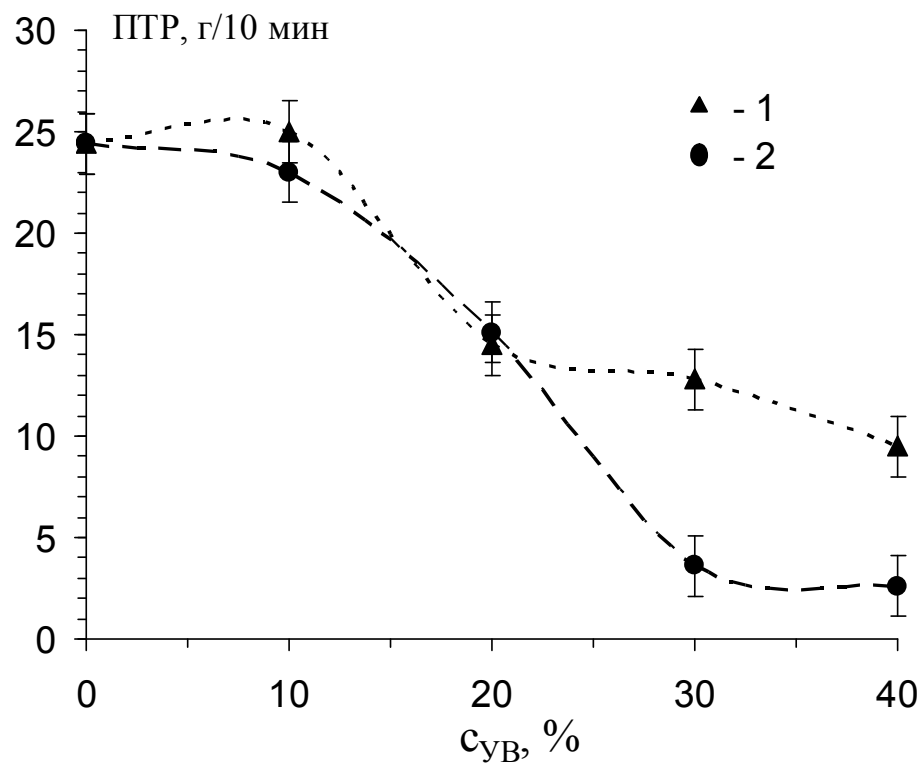


Рисунок 10 – Зависимость показателя текучести расплава (ПТР) композитов на основе ПФСн от концентрации УВ ( $c_{UV}$ ) с длиной 0,2 мм (1) и 3 мм (2)

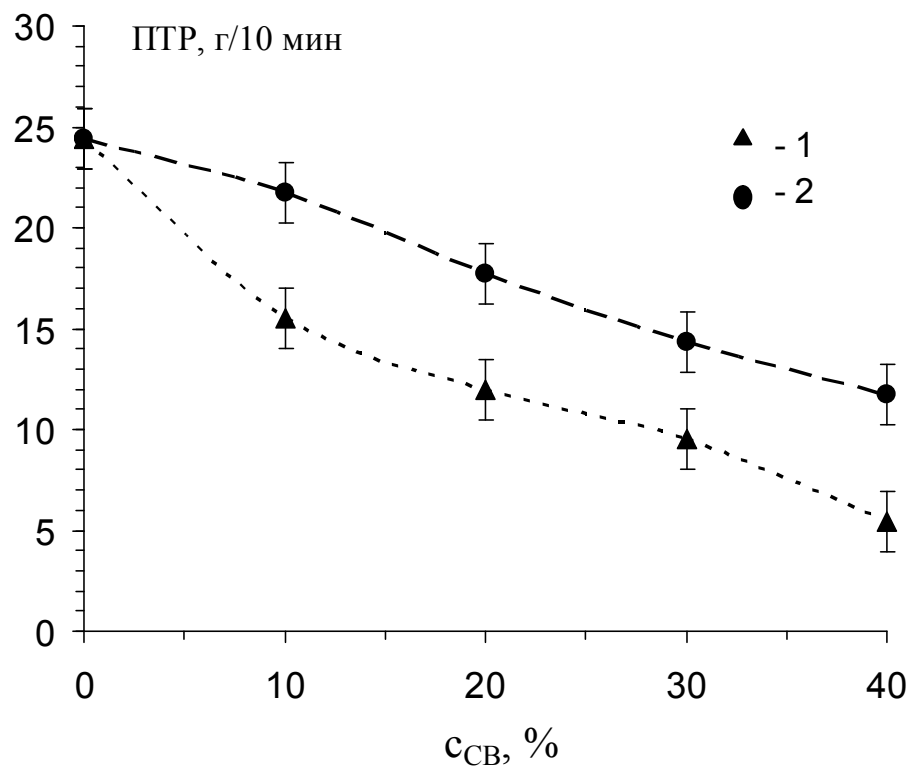


Рисунок 11 – Зависимость показателя текучести расплава (ПТР) композитов на основе ПФСн от концентрации СВ ( $c_{SV}$ ) с длиной 0,2 мм (1) и 3 мм (2)

Введение стеклянных волокон также сопровождается повышением вязкости расплава ПФСн. С увеличением концентрации СВ снижение ПТР происходит практически линейно (рисунок 11).

Таким образом, введение волокнистых наполнителей приводит к закономерному снижению показателя текучести расплава ПФСн. Жесткие недеформируемые частицы наполнителей препятствуют течению расплава полимера, повышая его вязкость [140]. 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 5 представлены результаты испытаний композиционных материалов с УВ.

Из таблицы видно, что введение волокнистых наполнителей приводит к существенному снижению ударной вязкости ( $A_p$ ) ПФСн. Известно, что ударная вязкость определяется прочностью и пластичностью полимерного материала, однако при введении уже 10 % УВ наблюдается снижение способности к деформациям (относительное удлинение при разрыве) более чем в 2 раза и исчезает предел текучести, что обусловлено неспособностью материала к пластическим деформациям. Такой эффект обусловлен высоким отношением формы волокнистых наполнителей и их высокой жесткостью и прочностью, что приводит к ограничению деформации полимерной матрицы.

Примечательно, что повышение концентрации как более длинных, так и коротких УВ практически не влияет на значение ударной вязкости без надреза. Данный факт, по-видимому, обусловлен отсутствием вклада в значение ударопрочности пластической деформации, т.е. ударная вязкость без надреза определяется только прочностью композита и сопротивлением распростра-

нению разрушения.

Таблица 5 – Механические свойства композитов на основе ПФСн и УВ

Состав	A <sub>p</sub> , кДж/м <sup>2</sup> , 11 Дж		E <sub>изг</sub> × 10 <sup>3</sup> , МПа	E <sub>p</sub> × 10 <sup>3</sup> , МПа	σ <sub>изг</sub> , МПа	σ <sub>pp</sub> , МПа	σ <sub>рт</sub> , МПа	ε <sub>pp</sub> , %
	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

Как было сказано выше, волокнистые наполнители благодаря высокому отношению продольных размеров к поперечным оказывают армирующее воздействие, повышая прочность и модуль упругости полимерного материала. Как видно из рисунка 12, модуль упругости при изгибе композита монотонно растет с повышением концентрации УВ. Композиты с содержанием длинных волокон (3 мм) имеют более высокие показатели физико-механических свойств, что обусловлено эффективной передачей напряжения и сопротивлением нагрузкам.

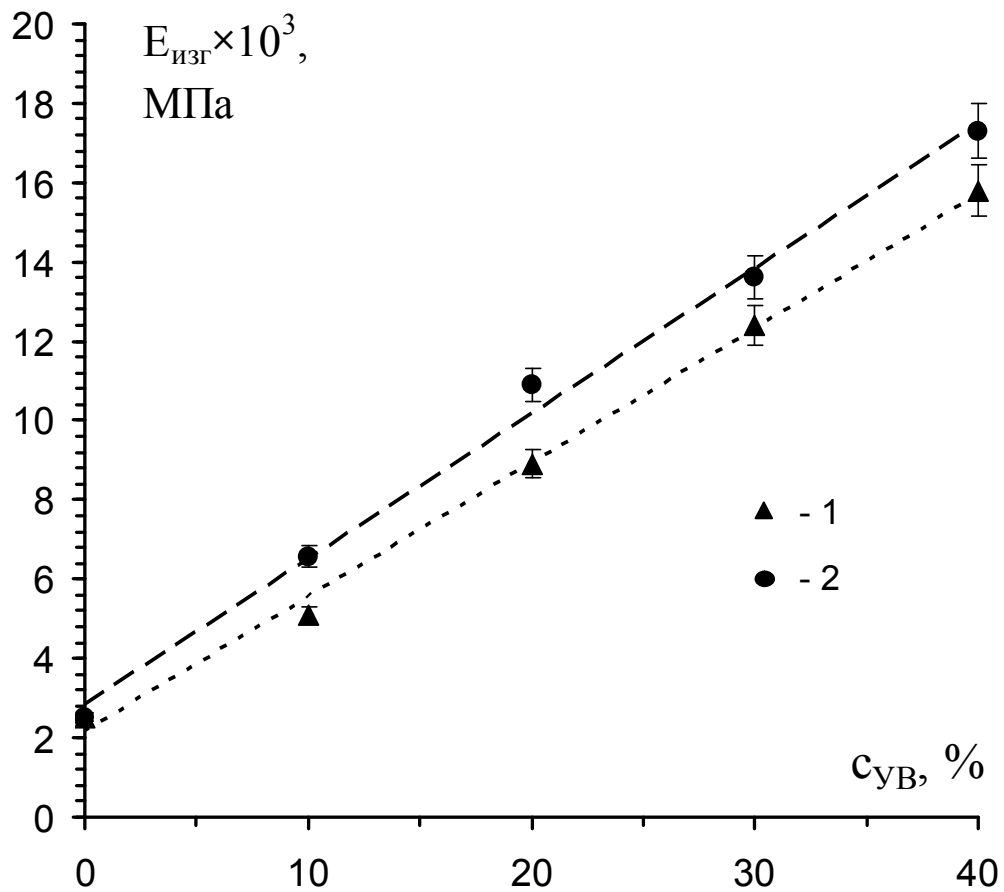


Рисунок 12 – Зависимость модуля упругости при изгибе ( $E_{изг}$ ) композитов на основе ПФСн от концентрации УВ ( $c_{УВ}$ ) с длиной 0,2 мм (1) и 3 мм (2)

Модуль упругости при растяжении также повышается с увеличением концентрации УВ (рисунок 13).

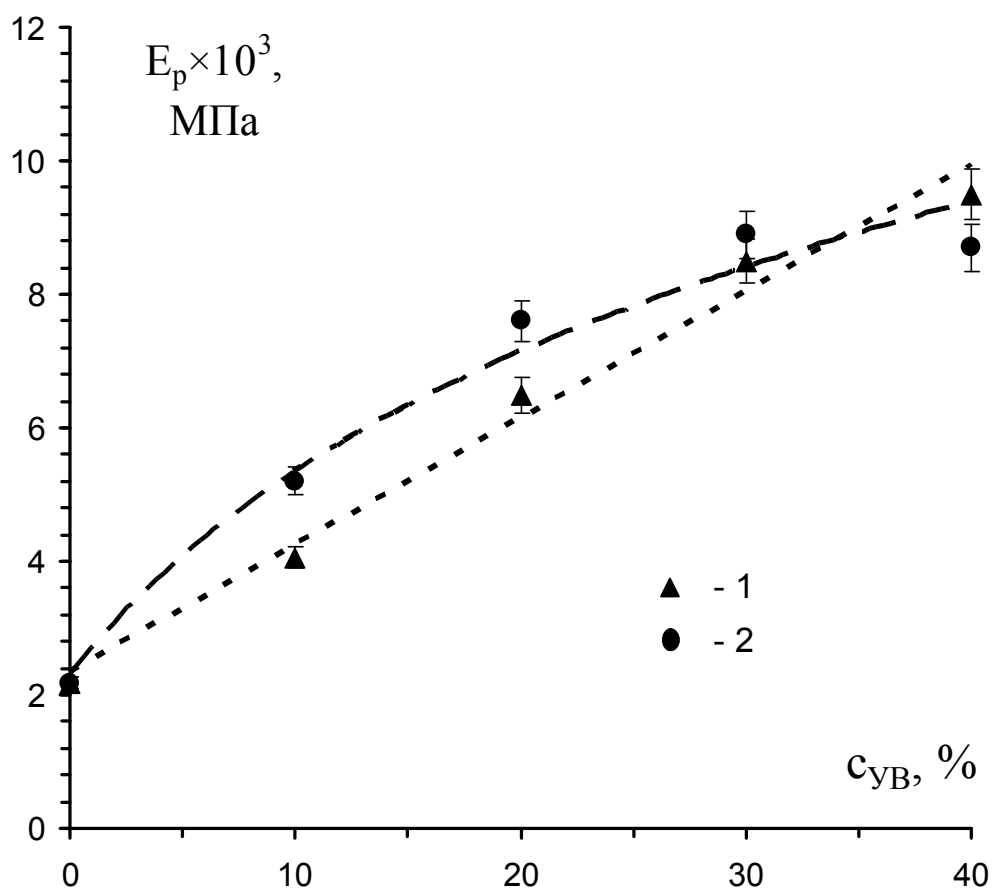


Рисунок 13 – Зависимость модуля упругости при растяжении ( $E_p$ ) композитов на основе ПФСн от концентрации УВ ( $c_{UV}$ ) с длиной 0,2 мм (1) и 3 мм (2)

Более низкое значение  $E_p$  у композита с содержанием 40 % УВ длиной 3 мм связано с высокой вязкостью его расплава, что приводит к недоливам образцов для испытаний. В целом повышение жесткости при изгибе при введении 40 % УВ составляет 500-600 %, а при растяжении около 330 %.

Также волокнистые наполнители значительно повышают предел прочности при растяжении и изгибе (рисунок 14).

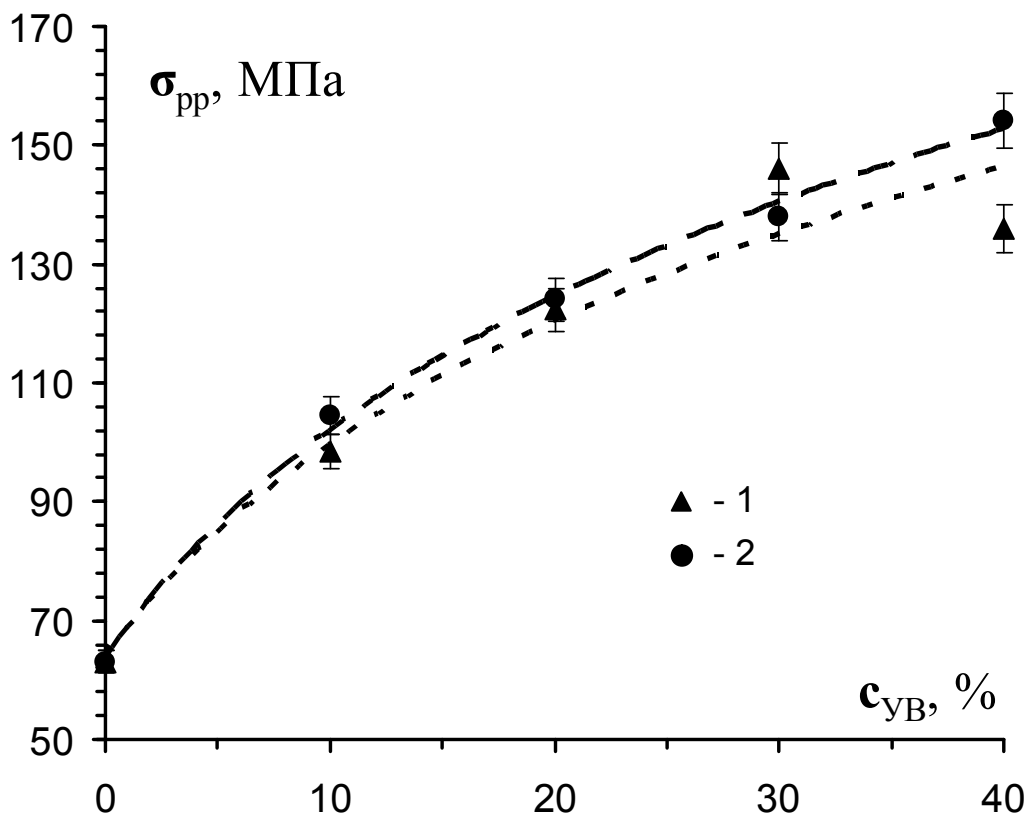


Рисунок 14 – Зависимость прочности при разрыве ( $\sigma_{pp}$ ) композитов на основе ПФСн от концентрации УВ ( $c_{УВ}$ ) с длиной 0,2 мм (1) и 3 мм (2)

Из рисунков 14 и 15 видно, что рост прочности как при разрыве, так и при изгибе достаточно выражен и, в первую очередь зависит от концентрации наполнителя. При этом не замечено существенной разницы между значениями предела прочности при разрыве композитов с УВ 0,2 и 3 мм. Разница более очевидна при испытаниях на изгиб – УВ с длиной 3 мм обеспечивают более высокие значения прочности (рисунок 15).

Прирост показателя прочности при разрыве при 40 %-ом содержании УВ составляет около 140 %, а при изгибе чуть более 200 %.

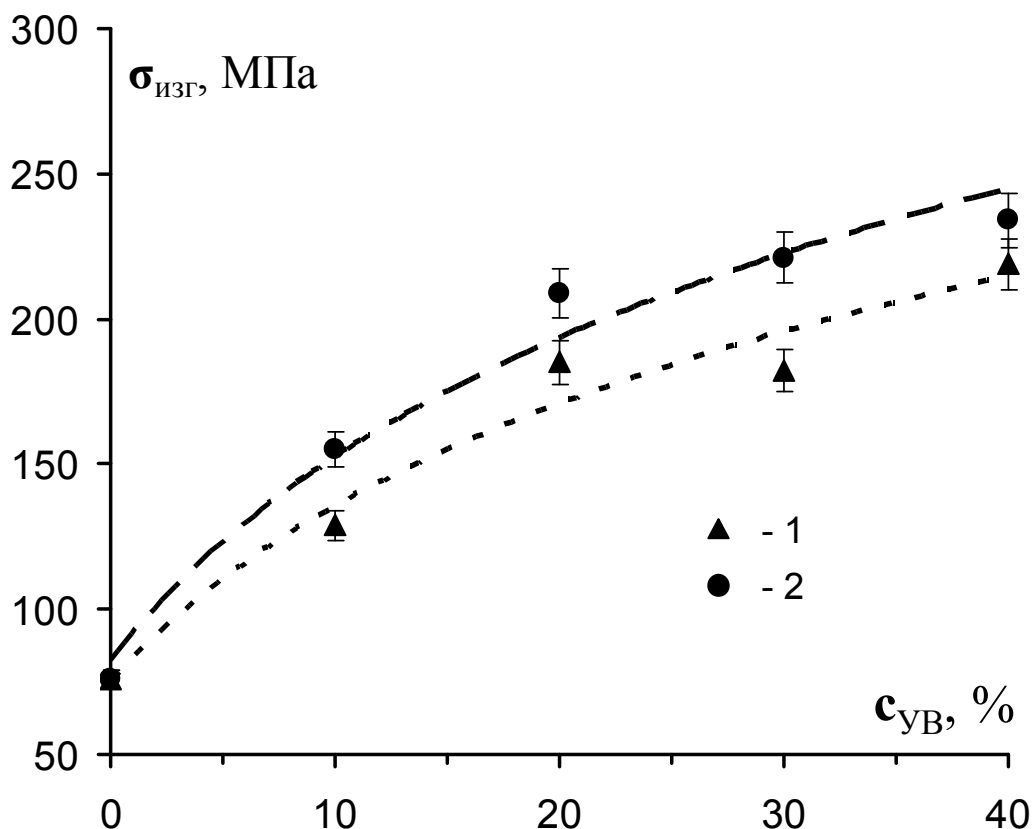


Рисунок 15 – Зависимость прочности при изгибе ( $\sigma_{изг}$ ) композитов на основе ПФСн от концентрации УВ ( $c_{УВ}$ ) с длиной 0,2 мм (1) и 3 мм (2)

Таким образом, выявлено, что модуль упругости, а также прочность как при разрыве, так и при изгибе повышаются пропорционально содержанию наполнителя. При этом оба вида волокон (0,2 и 3 мм) обеспечивают близкие значения физико-механических свойств композитов с небольшим преимуществом УВ 3 мм. Однако недостатком последних является, во-первых, меньшая технологичность при получении композитов: при смешивании с полимером волокна распушиваются и образуют подобие ваты (рисунок 16 б), что сильно затрудняет его загрузку для переработки в экструдер и регулирование диаметра нити; во-вторых, их повышенная вязкость расплава. При использовании УВ 0,2 мм смесь с полимером для экструзии представляет собой тонкодисперсный порошок (рисунок 16 а), который легко перерабатывается, а композиты имеют более высокую текучесть расплава.





а



б

Рисунок 16 – ПФСн+20 % УВ 0,2 мм (а) и ПФСн+20 % УВ 3 мм (б)

Результаты исследования влияния СВ различной длины частиц и концентрации на механические свойства ПФСн представлены в таблице 6. Из таблицы видно, что введение СВ также 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, причем как с надрезом, так и без. Аналогично, как и при введении УВ, исчезает предел текучести и снижается относительное удлинение при разрыве. За исключением композитов с содержанием

10 % СВ 0,2 и 3 мм, где разница ударной вязкости довольно значительна, остальные композиты имеют близкие значения ударопрочности независимо от длины волокон.

Таблица 6 – Механические свойства композитов на основе ПФСн и СВ

Состав	$A_p$ , кДж/м <sup>2</sup> , 11 Дж		$E_{изг} \times 10^3$ , МПа	$E_p \times 10^3$ , МПа	$\sigma_{изг}$ , МПа	$\sigma_{pp}$ , МПа	$\sigma_{рт}$ , МПа	$\epsilon_{pp}$ , %
	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

Испытание полученных композитов на основе ПФСн и СВ показало, что, как и в случае с УВ, модуль упругости при изгибе и растяжении растет пропорционально содержанию наполнителя (рисунки 17 и 18).

Разница свойств в зависимости от длины волокон более наглядно наблюдается при испытаниях на изгиб – введение СВ с длиной 3 мм более существенно повышает модуль упругости.

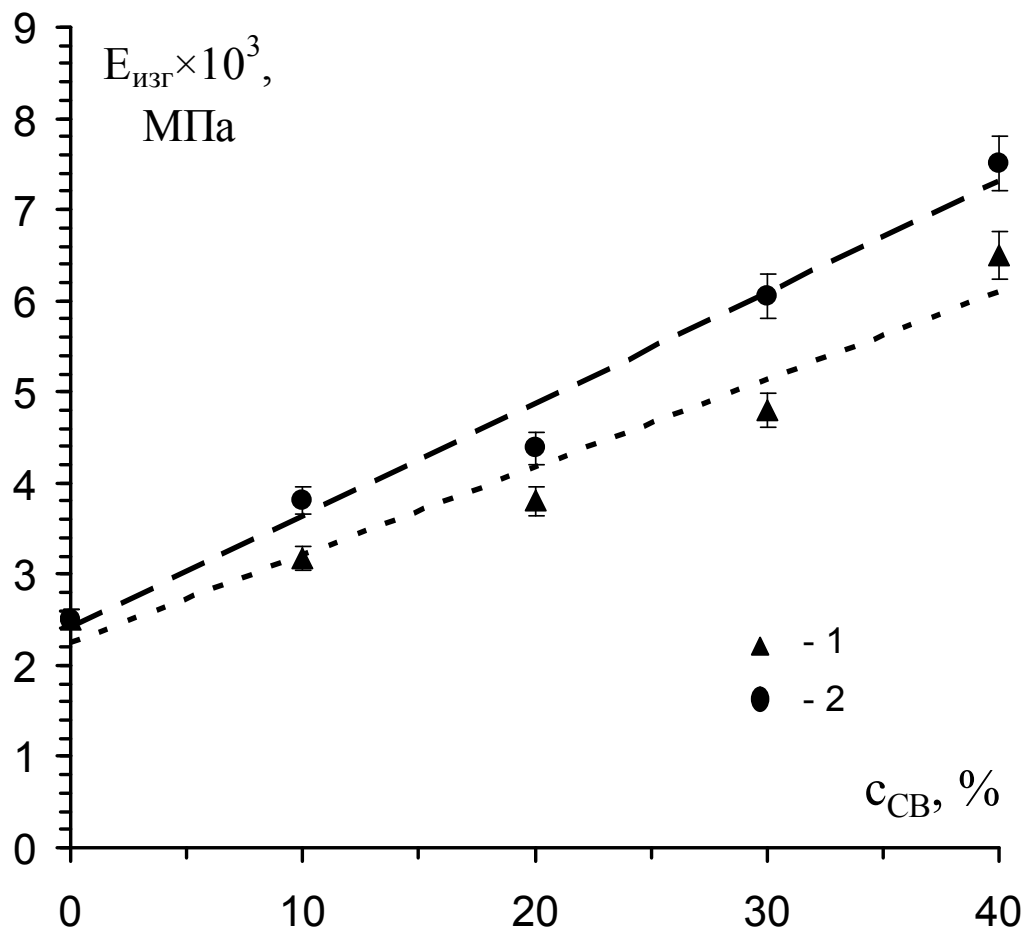


Рисунок 17 – Зависимость модуля упругости при изгибе ( $E_{изг}$ ) композитов на основе ПФСн от концентрации СВ ( $c_{СВ}$ ) с длиной 0,2 мм (1) и 3 мм (2)

При испытаниях на растяжение различие также имеется, но менее значительное. Однако в сравнении с УВ прирост модуля упругости при введении СВ гораздо ниже: при 40 %-ом содержании модуль изгиба выше соответствующего значения исходного ПФСн всего на 160 и 200 % в случае СВ 0,2 и 3 мм соответственно; при растяжении – на 130 % в обоих случаях. Для сравнения напомним, что при введении 40 % УВ, модуль изгиба повышался до 600 %, а растяжения до 330 %.

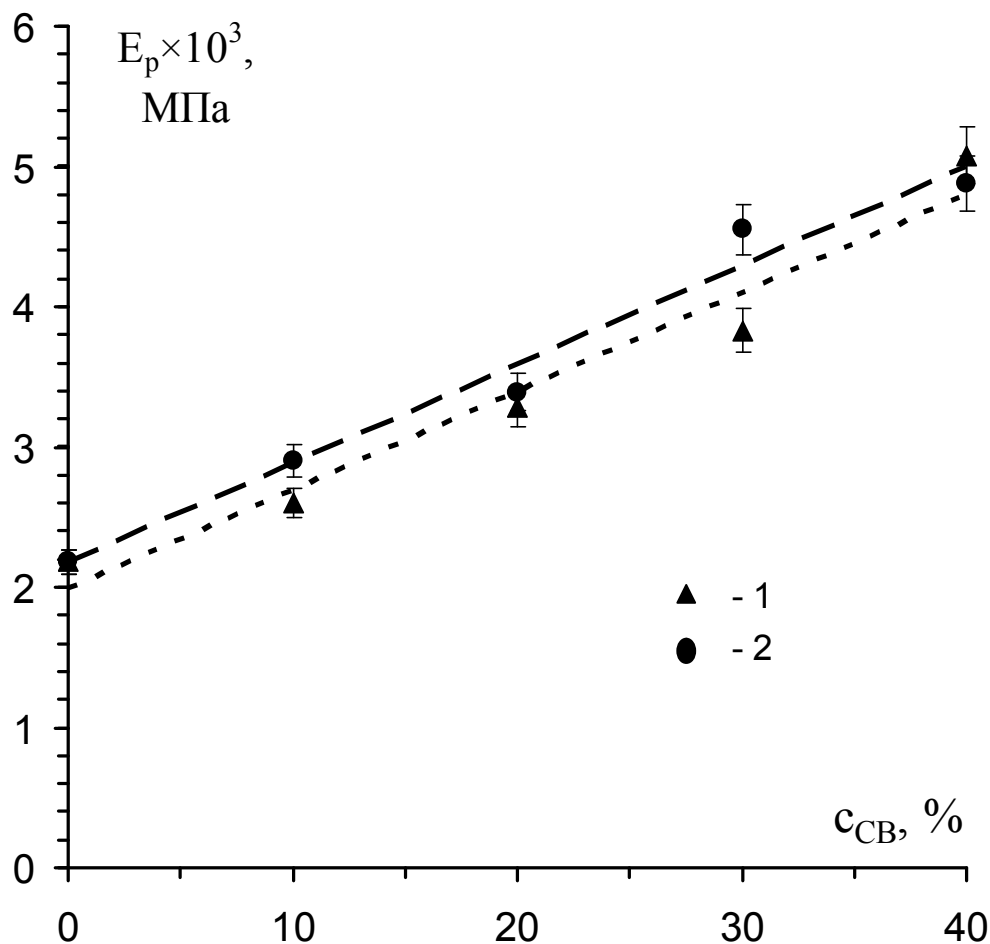


Рисунок 18 – Зависимость модуля упругости при растяжении ( $E_p$ ) композитов на основе ПФСн от концентрации СВ ( $c_{CB}$ ) с длиной 0,2 мм (1) и 3 мм (2)

Введение СВ приводит к повышению предела прочности при растяжении и изгибе (рисунки 19 и 20). При содержании 10 % СВ значения прочности практически не зависят от длины волокон, однако дальнейшее повышение концентрации показывает более существенное армирующее действие волокон длиной 3 мм, и чем выше концентрация, тем разница более очевидна.

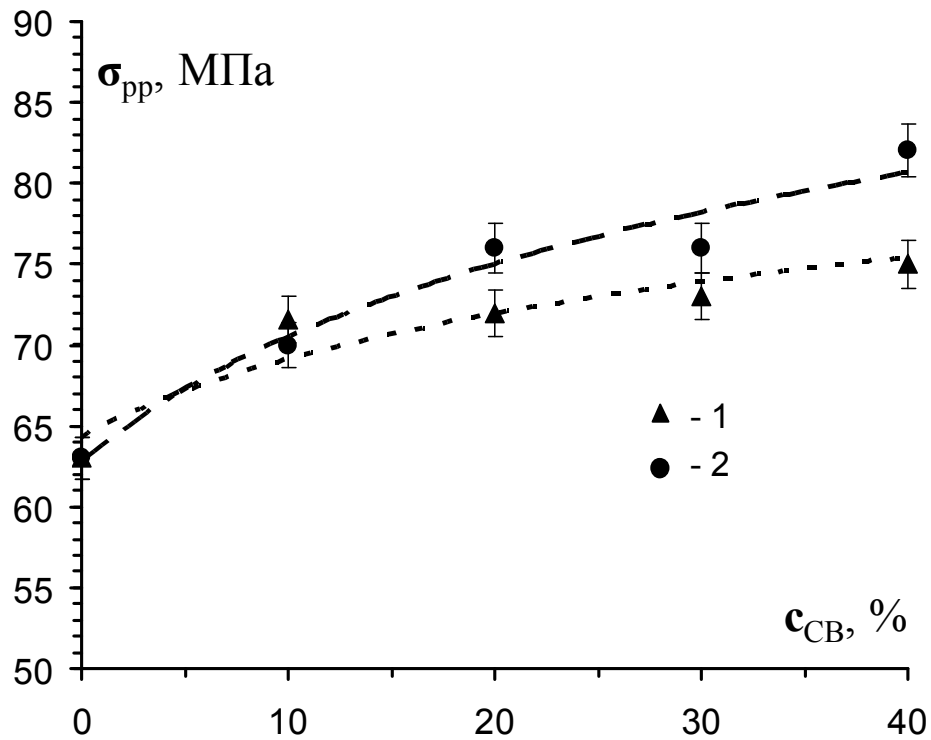


Рисунок 19 – Зависимость прочности при разрыве ( $\sigma_{pp}$ ) композитов на основе ПФСн от концентрации СВ ( $c_{CB}$ ) с длиной 0,2 мм (1) и 3 мм (2)

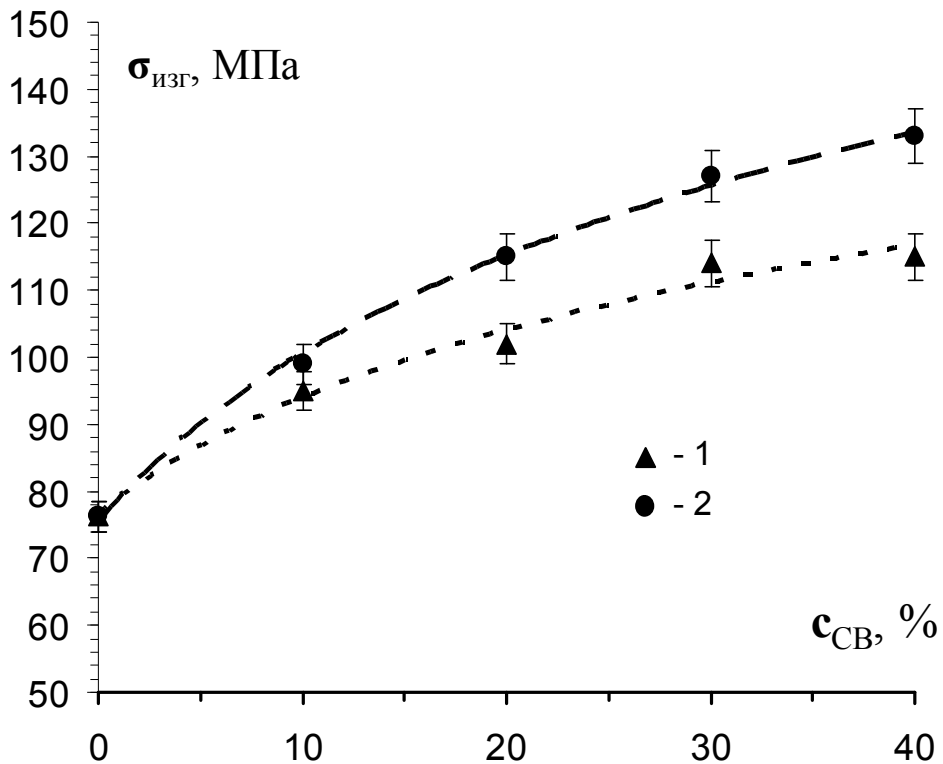


Рисунок 20 – Зависимость прочности при изгибе ( $\sigma_{изг}$ ) композитов на основе ПФСн от концентрации СВ ( $c_{CB}$ ) с длиной 0,2 мм (1) и 3 мм (2)

Рост прочности при растяжении при введении 40 % СВ 0,2 и 3 мм составил 19 и 30 % соответственно (для УВ в среднем 140 %); рост прочности при изгибе 62 и 87 % (для УВ около 200 %).

Таким образом, выявлено, что введение СВ также приводит к снижению пластичности и повышению упруго-прочностных характеристик, однако последнее, происходит 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 длинными волокнами (СВ 3 мм) [140-142].

Исследована твердость образцов композитов с содержанием до 40 масс. % УВ различной длины (0,2 мм и 3 мм) по Шору, по шкале D. Из таблицы 7 видно, что с увеличением содержания УВ твердость композитов незначительно возрастает. Максимально твердость повышается на 9 % при содержании 40 масс. % УВ длиной 3 мм.

Таблица 7 – ДюрOMETрия композитов на основе ПФСн и УВ

Состав	Твердость по Шору (шкала D)	
	Макс.(1 с.)	Релакс. (15 с.)
ПФСн	76,4	74,8
УВ 0,2 мм		
ПФСн + 10 %	79,0	77,6
ПФСн + 20 %	81,9	80,6
ПФСн + 30 %	80,9	79,4
ПФСн + 40 %	83,3	81,9
УВ 3 мм		
ПФСн + 10 %	80,1	78,7
ПФСн + 20 %	81,8	80,2
ПФСн + 30 %	82,7	81,2
ПФСн + 40 %	83,6	82,1

Аналогичные исследования были проведены с композитами на основе

ПФСн и СВ. В таблице 8 приведены результаты исследования твердости по Шору.

Таблица 8 – Дюрометрия композитов на основе ПФСн и СВ

Состав	Твердость по Шору (шкала D)	
	Макс.(1 с.)	Релакс. (15 с.)
ПФСн	76,4	74,8
СВ 0,2 мм		
ПФСн + 10 %	79,4	77,8
ПФСн + 20 %	79,1	77,7
ПФСн + 30 %	79,0	77,5
ПФСн + 40 %	79,8	78,3
СВ 3 мм		
ПФСн + 10 %	77,9	75,7
ПФСн + 20 %	80,0	78,4
ПФСн + 30 %	80,5	79,0
ПФСн + 40 %	80,7	79,5

Из таблицы 8 видно, что с увеличением содержания СВ также наблюдается незначительное возрастание твердости, как и в случае с УВ. Максимально твердость повышается на 6 % при содержании 40 масс. % СВ длиной 3 мм, что связано с тем, что жесткие наполнители, значительно превосходящие по твердости полимер, повышают твердость композита [143].

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

Теплостойкость композитов является важным параметром, характеризующим формоустойчивость материала при высоких температурах, а также его эксплуатационные свойства. В таблице 9 представлены результаты исследования теплостойкости по Вика ПФСн и композитов, содержащих до 40 масс. % УВ и СВ в жидкой и в воздушной среде.

Таблица 9 – Температура размягчения по Вика композитов с УВ и СВ

Состав	Температура размягчения по Вика, °С	
	в жидкой среде	в воздушной среде
ПФСн	212	232
УВ 0,2 мм		
ПФСн + 10 %	221	239
ПФСн + 20 %	219	237
ПФСн + 30 %	218	234
ПФСн + 40 %	219	252
УВ 3 мм		
ПФСн + 10 %	220	233
ПФСн + 20 %	221	241
ПФСн + 30 %	223	237
ПФСн + 40 %	222	242
СВ 0,2 мм		
ПФСн + 10 %	211	224
ПФСн + 20 %	217	234
ПФСн + 30 %	216	232
ПФСн + 40 %	215	225
СВ 3 мм		
ПФСн + 10 %	216	227
ПФСн + 20 %	217	214
ПФСн + 30 %	220	219
ПФСн + 40 %	220	247

Из таблицы 9 видно, что при введении в ПФСн УВ длиной 0,2 и 3 мм теплостойкость значительно повышается, в то же время она практически не зависит от концентрации наполнителя. Разброс температур в воздушной и жидкой среде связан с неравномерным прогревом образцов на воздухе из-за



чего значения температуры размягчения значительно выше.

Незначительно более высокие значения теплостойкости имеют композиты с УВ длиной 3 мм, так как способность материала сохранять форму при тепловых нагрузках в значительной степени зависит от модуля упругости, который определяет его сопротивляемость деформациям. Таким образом, композиты с УВ длиной 3 мм, имеющие более высокие значения модуля упругости, также демонстрируют более высокую теплостойкость.

Из таблицы 9 видно, что с увеличением содержания СВ также наблюдается тенденция к повышению теплостойкости, однако по теплостойкости стеклонаполненные композиты немного уступает угленаполненным, что связано с их более низким значением модуля упругости [144].

Композиционные материалы на основе ПФСн с УВ и СВ были исследованы методом термогравиметрического анализа (ТГА). Термостойкость оценивалась по температурам потери 2, 5 и 10 % массы. Из результатов исследования зависимости термостойкости полученных композитов от длины и концентрации углеродных и стеклянных волокон (таблица 10) видно, что с увеличением содержания УВ происходит значительное повышение термостойкости.

В случае композитов ПФСн с СВ температуры деструкции также повышаются (таблица 10), однако такого существенного изменения термостойкости как с УВ не наблюдается.

Таблица 10 – ТГА композиционных материалов на основе ПФСН с УВ и СВ

Состав	T <sub>2%</sub> , °C	T <sub>5%</sub> , °C	T <sub>10%</sub> , °C
ПФСН	504	529	550
УВ 0,2 мм			
ПФСН + 20 %	513	549	571
ПФСН + 30 %	536	562	580
ПФСН + 40 %	544	566	583
УВ 3 мм			
ПФСН + 20 %	516	554	575
ПФСН + 30 %	510	550	574
ПФСН + 40 %	525	558	579
СВ 0,2 мм			
ПФСН + 20 %	508	538	560
ПФСН + 30 %	511	539	562
ПФСН + 40 %	508	538	560
СВ 3 мм			
ПФСН + 20 %	515	547	567
ПФСН + 30 %	514	543	566
ПФСН + 40 %	517	545	564

На рисунке 21 приведены термограммы ПФСН и композитов на его основе с 30 % УВ и СВ с длиной волокна 0,2 мм. Видно, что УВ значительно повышает температуру потери массы. Композит со СВ образует коксовый остаток при 750 °C, соответствующий содержанию наполнителя в образце. ПФСН и ПФСН + 30 % УВ почти не имеют коксового остатка, в связи с тем, что УВ взаимодействует с кислородом с образованием оксидов (СО и СО<sub>2</sub>). Подтверждением последнего служат данные ТГА на воздухе УВ и СВ (рисунок 22).

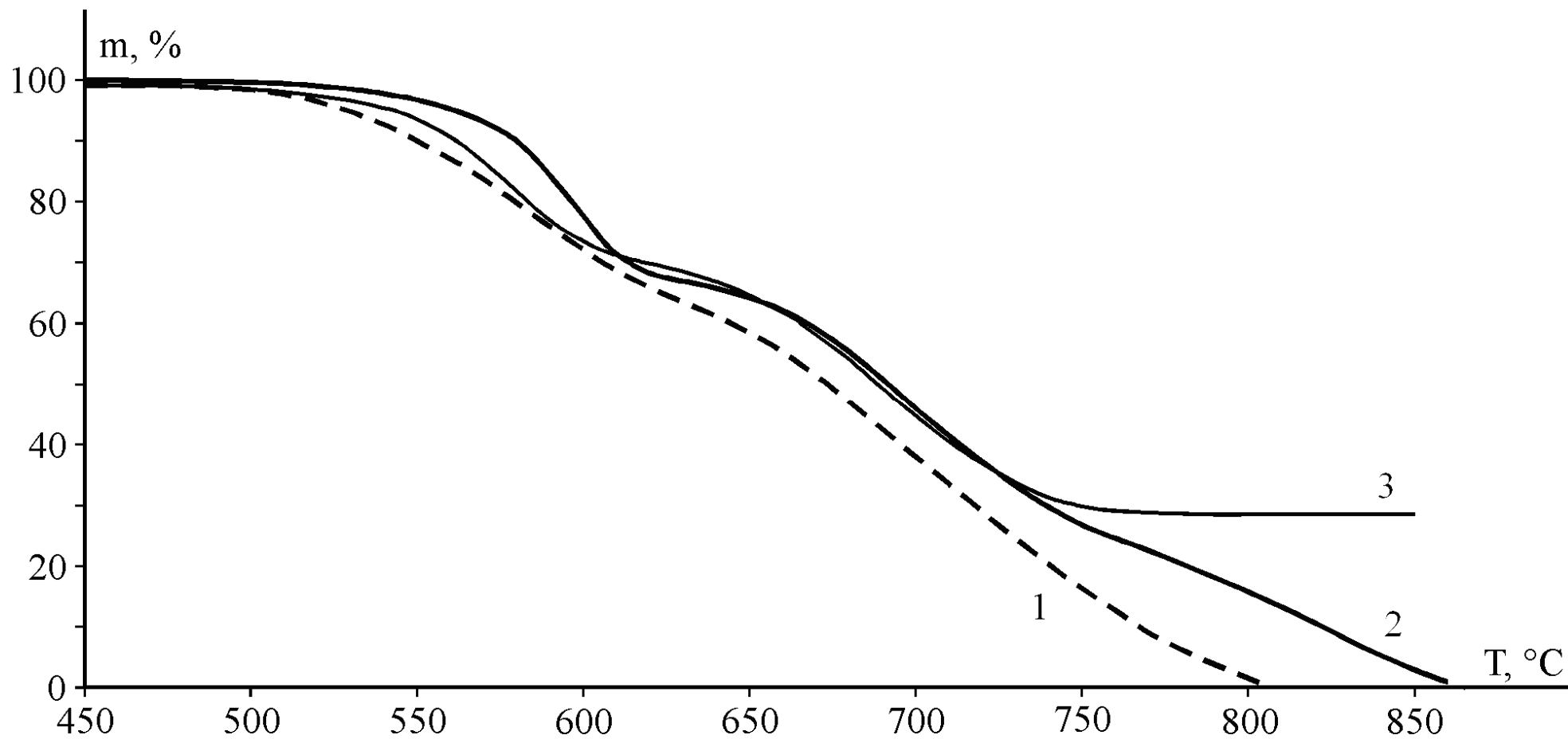


Рисунок 21 – Термогравиметрические кривые: ПФСн (1), ПФСн + 30 % УВ (2) и ПФСн + 30 % СВ (3)

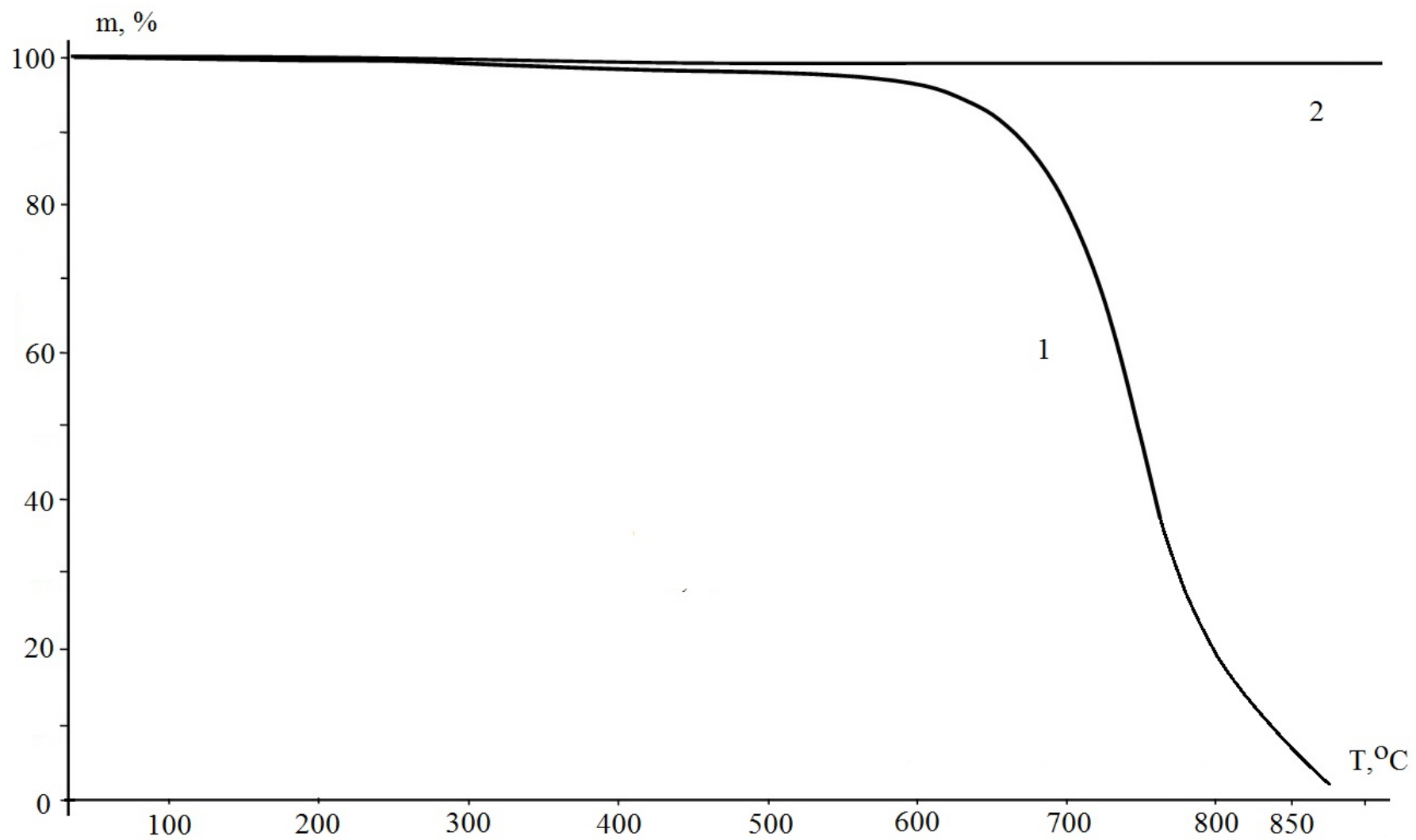


Рисунок 22 – Термогравиметрические кривые: УВ (1) и СВ (2)

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

Результаты изучения огнестойкости композитов по методу кислородного индекса и стандарту UL-94 показали, что все образцы после поджога и выноса из пламени горелки затухали (рисунок 23), что говорит о негорючести данных материалов и соответствии их категории V0.



а



б

Рисунок 23 – Фотография брусков ПФСн + 30 % УВ 0,2 мм (а) и ПФСн + 30 % СВ 0,2 мм (б) после испытания

В таблице 11 приведены данные кислородного индекса ПФСн и его композитов с УВ и СВ.

Таблица 11 – Кислородный индекс композитов с УВ и СВ

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

\*Примечание ПФСн имеет КИ = 48,8 %

Из таблицы 11 видно, что введение наполнителей приводит к некоторому повышению кислородного индекса, причем наиболее высокими значениями характеризуются композиты с УВ независимо от линейных размеров частиц наполнителя.

Таким образом, проведенные исследования термических свойств композитов с УВ и СВ показали, что наиболее высокими значениями термо- и теплостойкости, а также огнестойкости, которые в большей степени зависят от концентрации, чем от линейных размеров, обладают композиты с УВ.

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, по-видимому, является результатом большей адгезии полимера к УВ, что

обусловлено их более развитой шероховатой поверхностью (рисунок 24), в то время как поверхность СВ является гладкой (рисунок 25).

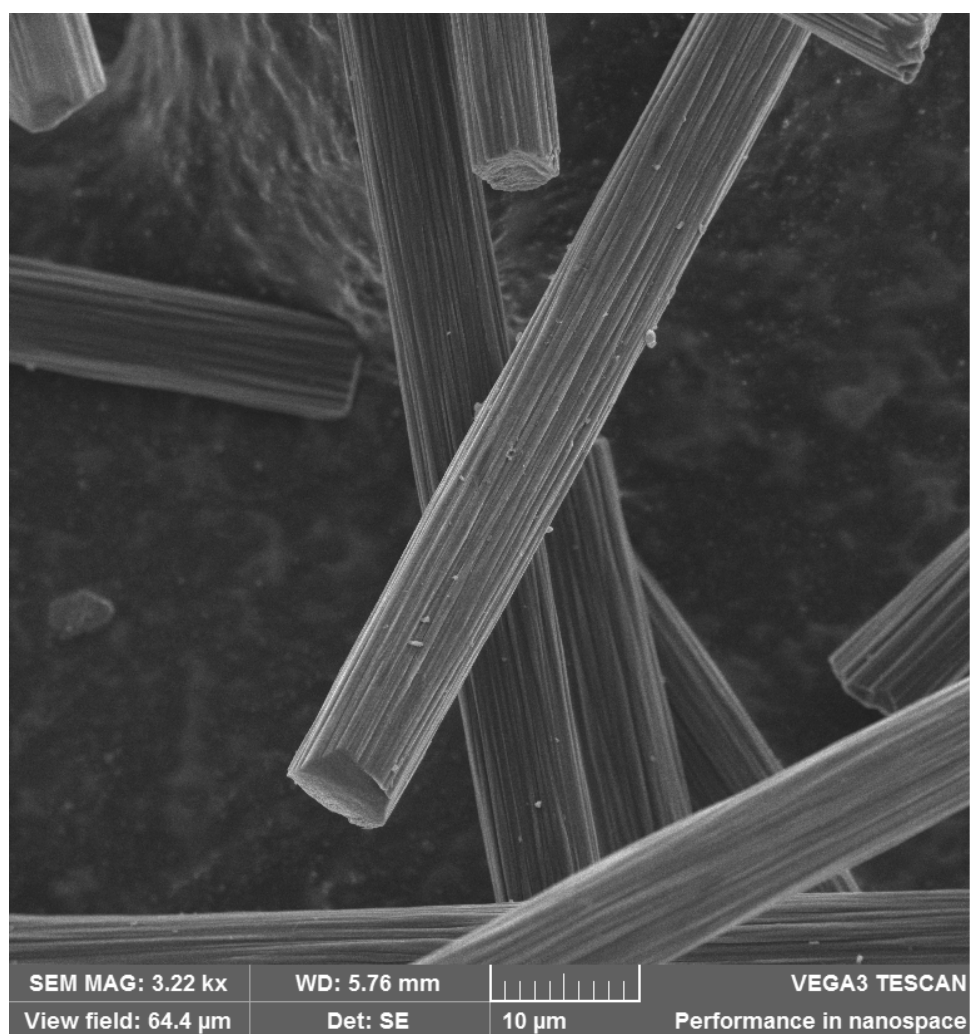


Рисунок 24 – Микрофотография УВ 0,2 мм

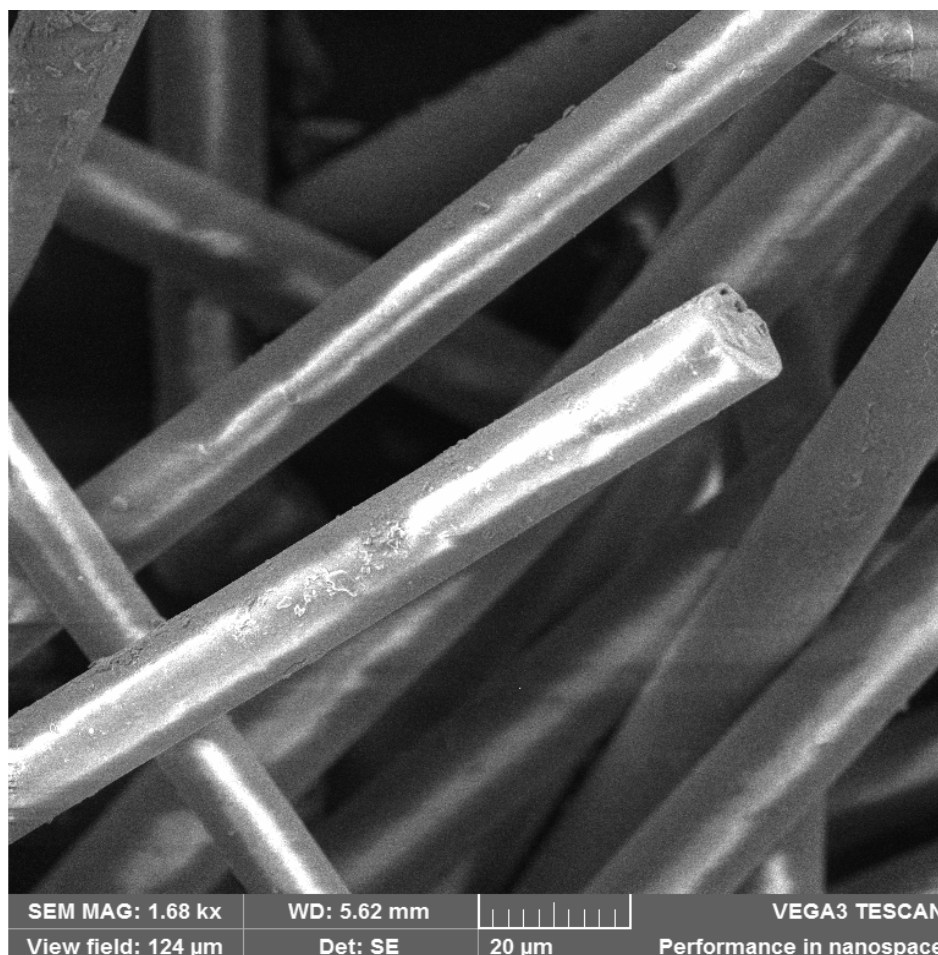


Рисунок 25 – Микрофотография УВ 0,2 мм (а) и СВ 0,2 мм (б)

Это подтверждают данные дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) (рисунок 26).

В таблице 12 представлены температуры стеклования ПФСн и композитов с волокнами по результатам анализа кривых ДСК.

Таблица 12 – Температура стеклования ПФСн и композитов с УВ и СВ

Состав	ПФСн	ПФСн + 20 % УВ	ПФСн + 20 % СВ
$T_c, ^\circ\text{C}$	214,7	214,7	210,6

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.

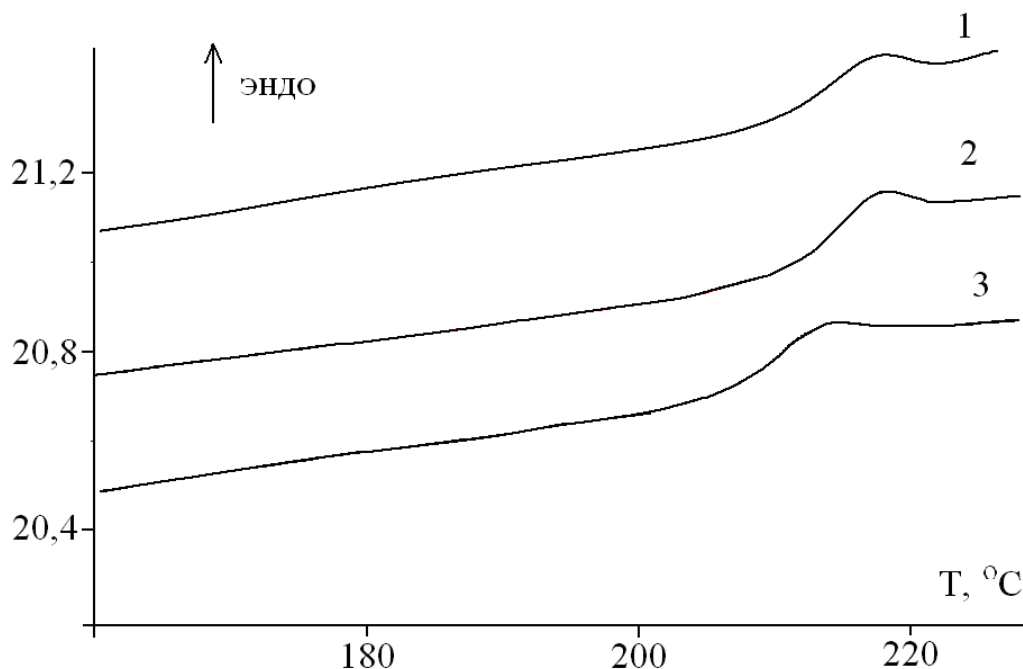


Рисунок 26 – Кривые ДСК ПФСН(1), ПФСН + 20 % УВ 0,2 мм (2) и ПФСН + 20 % СВ 0,2 мм (3)

### 3.1.5 Апробация волокнонаполненных композитов в 3D-печати

Как было показано выше, композитные материалы с содержанием волокнистых наполнителей характеризуются достаточно высокими упругопрочностными свойствами и представляют интерес для 3D-печати методом FDM. Исходя из этого, были проведены работы по апробации угленаполненных композитов в печати.

Для печати композиционных материалов были получены филаменты соответствующего диаметра (1,75 мм), наполненные УВ. Исследование физико-механических свойств, напечатанных образцов показало (таблица 13), что напечатанные образцы из волокнонаполненных композитов существенно

уступают по свойствам литевым образцам. В среднем модуль упругости напечатанных образцов ниже модуля литевых на 30 % как при изгибе, так и при растяжении, а прочность – на 40-45 %.

Таблица 13 – Механические свойства отлитых и напечатанных композитов на основе ПФСн с УВ

Состав	$A_p$ , кДж/м <sup>2</sup> (б/н)	$E_{изг}$ $\times 10^3$ , МПа	$E_p$ $\times 10^3$ , МПа	$\sigma_{pp}$ , МПа	$\sigma_{рт}$ , МПа	$\epsilon_{pp}$ , %
Литевые						
ПФСн	н/р	2,5	2,2	72,0	87,0	17,0
ПФСн + 5 % УВ	53,0	3,3	3,0	92,3	-	10,0
ПФСн + 10 % УВ	29,0	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

Исследование образцов волокнонаполненных филаментов и напечатанных образцов показало высокую пористость получаемых для печати нитей (рисунок 27) и слабое сцепление между ними в образце (рисунок 28) [145].

Было установлено, что порообразование в филаментах не связано с выделением газов, так как использование предварительно высушенных и необработанных СВ приводит к такому же эффекту. Очевидно, это результат физического разрыхления полимерной матрицы из-за большой длины волокон и отсутствия достаточного давления при экструзии и печати данных композитов, тогда как при литье в результате высокого давления образцы спрессовываются и получают монолитными.

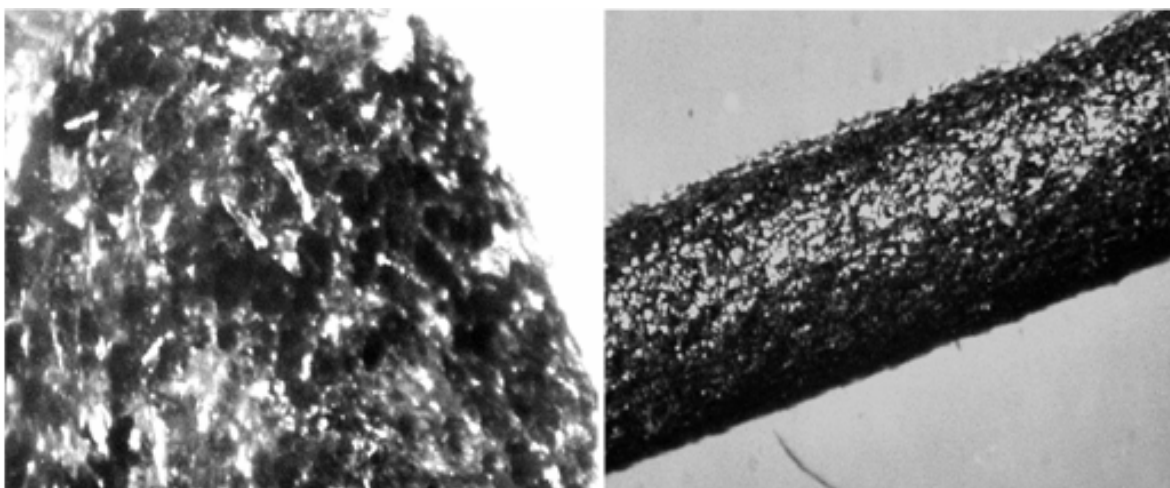


Рисунок 27 – Филамент ПФСн с содержанием УВ

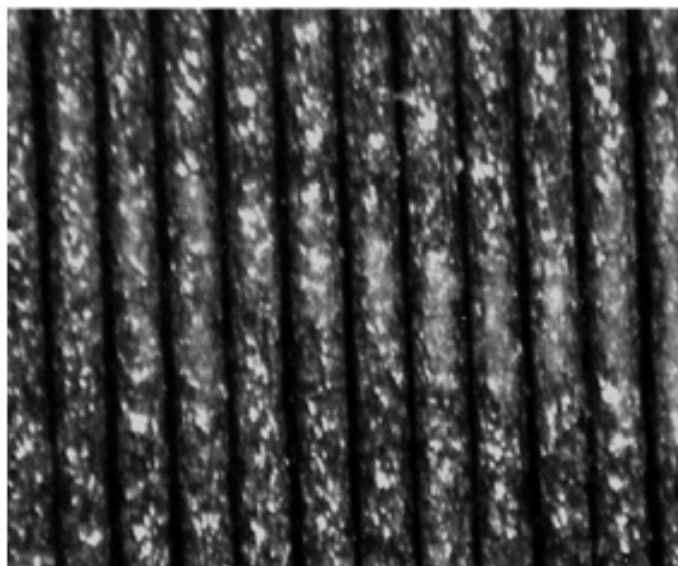


Рисунок 28 – Напечатанный образец ПФСн с УВ

Таким образом, как известно из литературных источников и показали проведенные исследования, для существенного повышения механических свойств полимерного материала необходимо получение высоконаполненных композитов (до 40 %). В свою очередь, такой процент наполнения вызывает значительное повышение вязкости расплава, что затрудняет переработку полимерного материала. Для композитов, предназначенных для литья под давлением, эту проблему можно решить повышением температуры, скорости впрыска и давления, однако в аддитивной технологии послойного нанесения расплавленного полимерного филамента возможно только несущественное

повышение температуры. Ввиду небольшого давления на расплав, обусловленного спецификой метода, полимер перерабатывается при температурах, близких к температуре разложения. Дальнейшее повышение температуры может вызвать интенсивный процесс деструкции. Повышение давления также невозможно. Исходя из этого, композиционный материал уже должен обладать хорошими реологическими свойствами, которые обеспечат высокую текучесть расплава при температурах печати, от чего в свою очередь, будут зависеть степень сплавления слоев и, следовательно, все механические свойства напечатанного изделия.

### **3.2 Исследование пластифицирующей способности олигофениленсульфона**

Введение УВ и СВ, как было показано, наряду с увеличением механических характеристик приводит к значительному повышению вязкости расплава и снижению технологичности. 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 [146]. 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 (полиэфирные пластификаторы) [147] имеют низкие термические свойства (температуры кипения, вспышки и т.д.) [148] и применяются в основном для стандартных или инженерных пластиков [149].

Для пластификации высокотемпературных полимеров, в частности, ПФСн, помимо совместимости, химической инертности и прочих требований пластификаторы должны обладать высокими температурами кипения и раз-

ложения [150], так как температуры переработки ПФСн лежат выше 340 °С, что делает промышленно производимые пластификаторы непригодными для этих целей.

В связи с этим разработка пластифицирующего агента, обладающего необходимой термостойкостью и совместимостью с ПФСн, который мог бы применяться для снижения вязкости расплава высоконаполненных композитов, являлось важной задачей.

С этой целью был синтезирован олигомер на основе 4,4'-дигидроксидифенила и 4,4'-дихлордифенилсульфона с молекулярной массой около 15000 г/моль (ОФСн) и исследована его пластифицирующая способность в угле- и стеклонеполненных композитах полифениленсульфона.

### **3.2.1 Влияние олигофениленсульфона на свойства ненаполненного полифениленсульфона**

Олигофениленсульфон (ОФСн) [9, 138, 139, 151] – это аморфный термопластичный материал с температурой стеклования 150 °С (рисунок 29) и температурой начала деструкции 472 °С (рисунок 30).

Для изучения пластифицирующей способности, на первом этапе, ОФСн вводился в чистый ненаполненный ПФСн в количестве 5, 10, 20, 30, 40 масс. %.

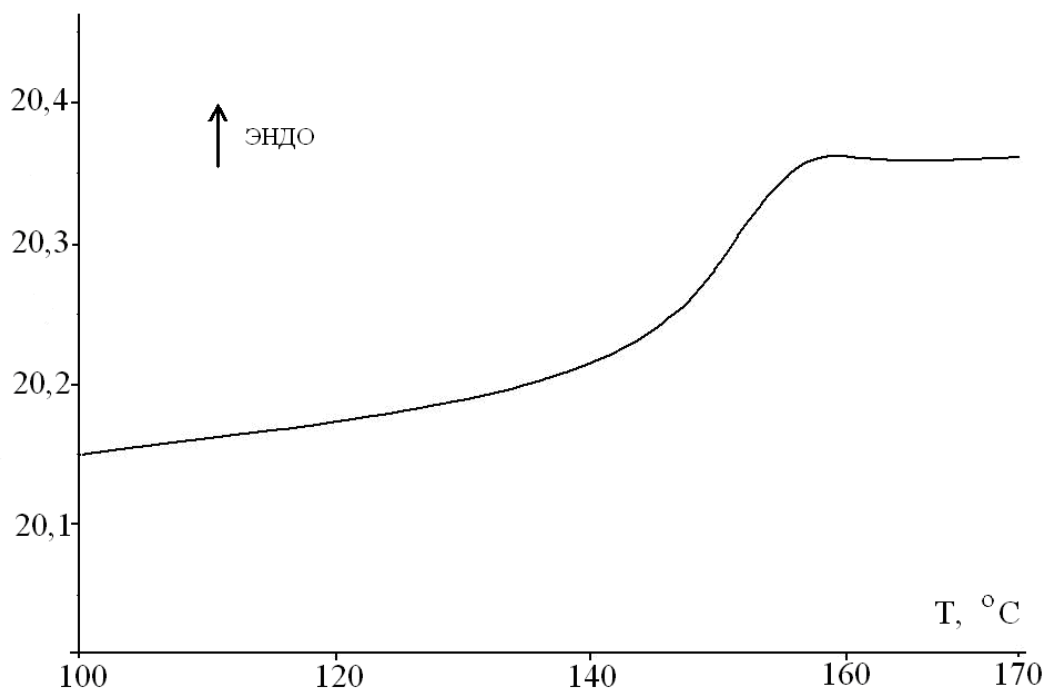


Рисунок 29 – Кривая ДСК олигофениленсульфона (ОФСн)

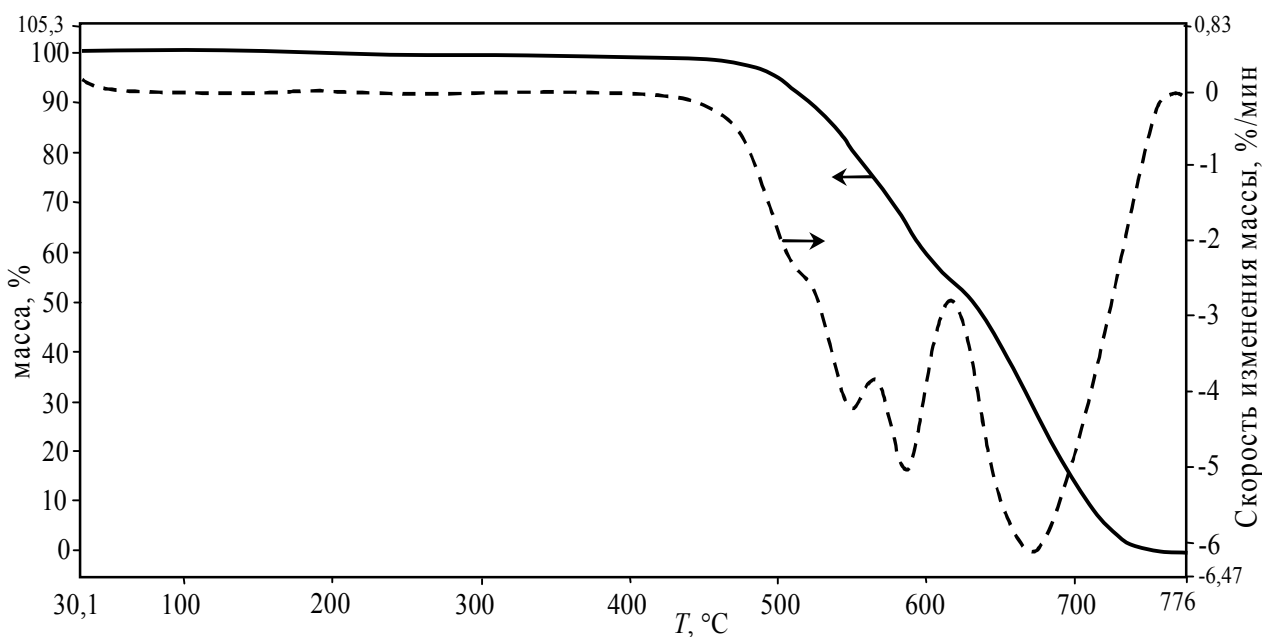


Рисунок 30 – Кривая ТГА олигофениленсульфона (ОФСн)

Исследования методом ДСК (рисунок 31) показали, что с увеличением содержания ОФСн до 20 % происходит равномерное снижение температуры стеклования ( $T_c$ ) полимерной матрицы, а при достижении 30 %-ой концентрации наблюдается более резкое и значительное падение  $T_c$  (рисунок 32).

Аналогичный характер изменения свойств мы наблюдаем и на графике зависимости ПТР от содержания ОФСн, где до 20 % происходит равномерное повышение текучести расплава, затем более резкое ее возрастание при достижении 30 %-ой концентрации (рисунок 33). Для образца с содержанием 40 % ОФСн снижение  $T_c$  ниже значения исходного ПФСн на 26,3 °С, а ПТР выше на 645 %.

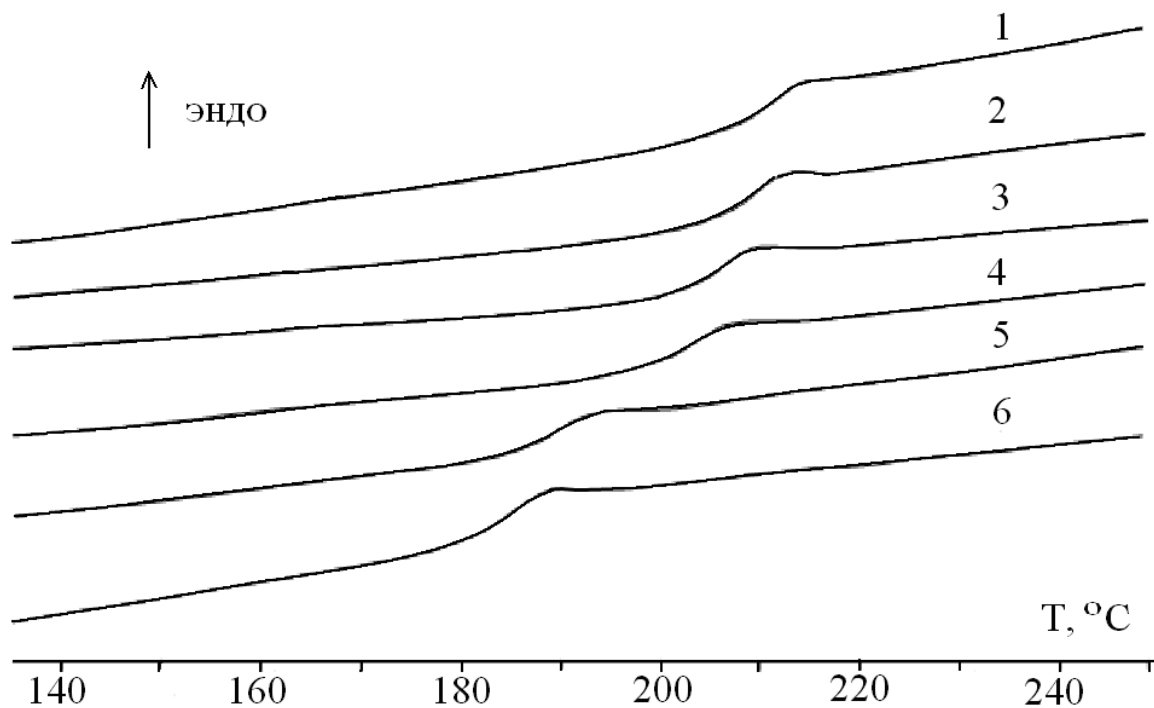


Рисунок 31 – Кривые ДСК ПФСн (1) и ПФСн с различным содержанием олигофениленсульфона (ОФСн): 5 (2), 10 (3), 20 (4), 30 (5), 40 (6) %

Исследование физико-механических свойств пластифицированных композитов показало (таблица 14), что с увеличением содержания ОФСн до 20 % происходит равномерное снижение ударной вязкости и относительного удлинения. При достижении 30 %-ой концентрации вновь наблюдается резкое падение указанных свойств. При этом модуль упругости при изгибе и растяжении обнаруживает тенденцию к повышению, за счет увеличения содержания жесткоцепного олигомера [138]. Прочность при разрыве и предел текучести при растяжении остаются на уровне исходного полимера при со-

держании пластификатора ОФСн до 20 %, а при достижении 30 % пластифицирующего агента прочность значительно снижается, при этом предел текучести уже не обнаруживается, что говорит о том, что материал теряет способность к пластическим деформациям.

Таблица 14 – 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

Таким образом, при введении ОФСн, с одной стороны, наблюдаем, снижение температуры стеклования, что говорит о снижении межмолекулярного взаимодействия и повышении гибкости цепи, с другой – повышение модуля упругости и снижение пластичности, что отличается от действия классических пластификаторов, введение которых приводит к повышению деформируемости и ударной вязкости [152]. Исходя из этого, можно предположить, что данный олигомер выступает в роли «антипластификатора», что характерно для жесткоцепных полимеров и пластификаторов с высокой температурой стеклования, содержащих полярные атомы [153, 154].



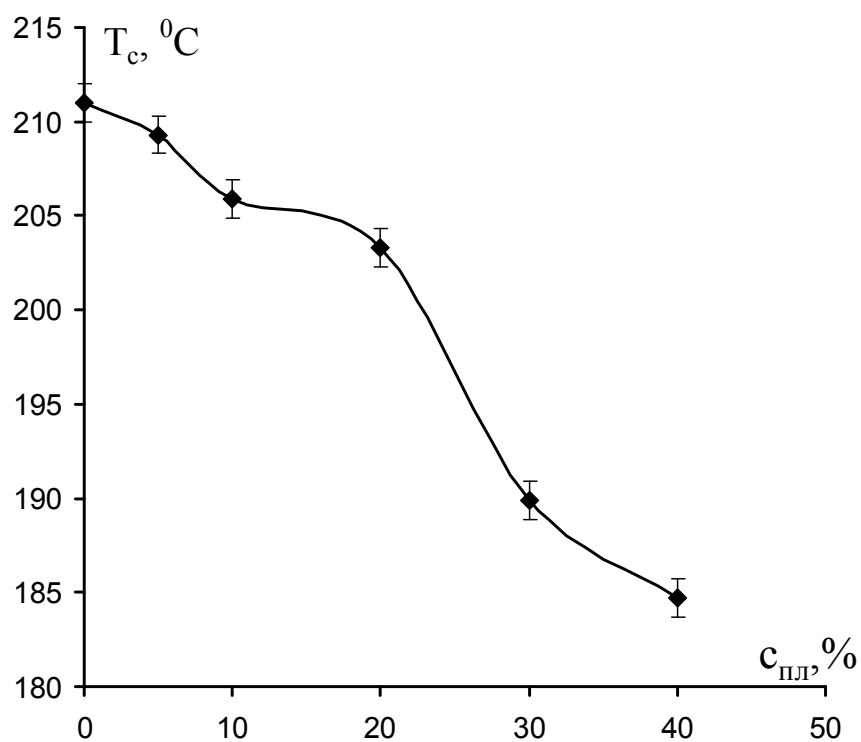


Рисунок 32 – Зависимость температуры стеклования ( $T_c$ ) от концентрации пластификатора ( $c_{пл}$ )

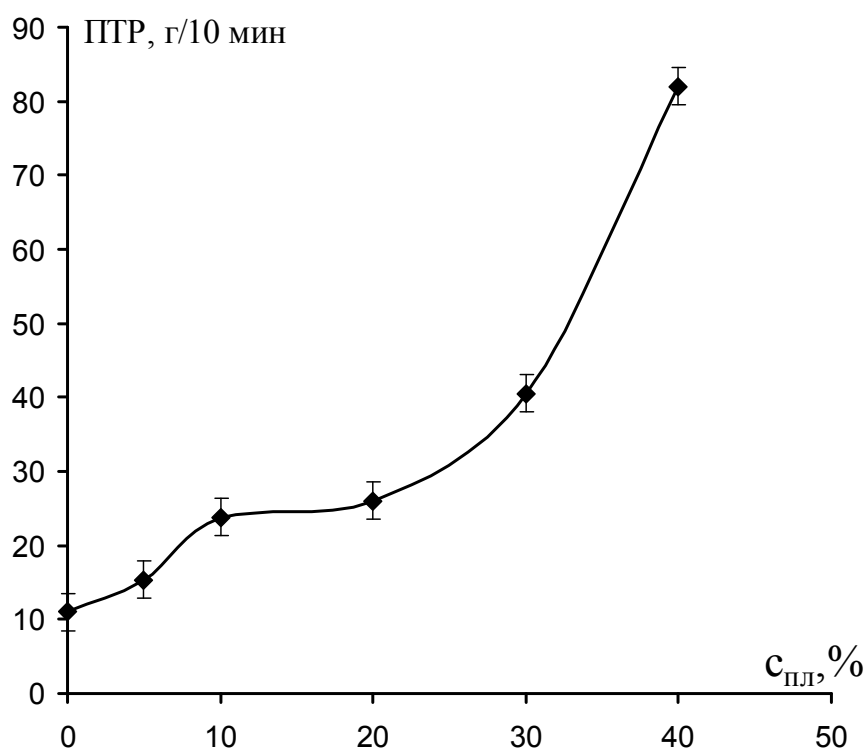


Рисунок 33 – Зависимость показателя текучести расплава (ПТР) от концентрации пластификатора ( $c_{пл}$ )

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 34).

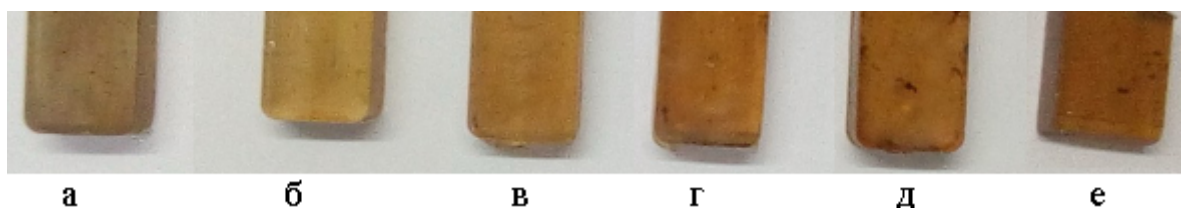


Рисунок 34 – Снимки отлитых образцов: ПФСн (а), ПФСн + 5 (б), 10 (в), 20 (г), 30 (д), 40 (е) масс. % ОФСн

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 обычных температурах, в отличие от традиционных пластификаторов, ОФСн переходит в стеклообразное состояние, что обуславливает высокие значения модуля упругости и прочности композитов с его содержанием. Таким образом, он выступает как временный пластификатор [152], 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. Поэтому в данном случае говорить о меж- или внутримолекулярной (молекулярной) пластификации не совсем корректно, т.к. пластификатор работает только в расплаве, где в целом отсутствуют какие-либо структурные элементы. Благодаря сродству молекул ОФСн с макромолекулами полимера при охлаждении они

могут совместно образовывать структуры ближнего порядка, подобно молекулярным пластификаторам, однако из-за высокой температуры стеклования ОФСн (150 °С) эффект пластификации при обычных температурах отсутствует.

Резкое снижение  $T_c$  и механических свойств, а также повышение ПТР при достижении 30 %-ой концентрации ОФСн, по-видимому обусловлено тем, что при данной массовой концентрации мольное содержание ОФСн превышает мольное содержание полимера, что приводит к подобию инверсии фаз в двухфазных системах, т.е. пластификатор становится непрерывной фазой и основным компонентом, несущим нагрузку.

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

### **3.2.2 Реологические свойства угле- и стеклонаполненных композитов полифениленсульфона с пластификатором**

Для исследования влияния пластификатора (ОФСн) на свойства композитов на основе полифениленсульфона, были использованы составы с содержанием 30 % углеродных и стеклянных волокон с длиной 0,2 мм. Выбор данных составов обусловлен, во-первых, тем, что при данных концентрациях наполнителей существенно повышается вязкость расплавов, во-вторых, композиты обладают достаточно высокими физико-механическими свойствами. 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 композитов как с УВ, так и с СВ (рисунок 35). При этом наблюдается практически линейная зависимость ПТР от содержания пластификатора.

Введение 10 % ОФСн в композит с УВ приводит к повышению ПТР на 100 %, а при его 20 %-ой концентрации ПТР превосходит значение исходного композита на 430 %.

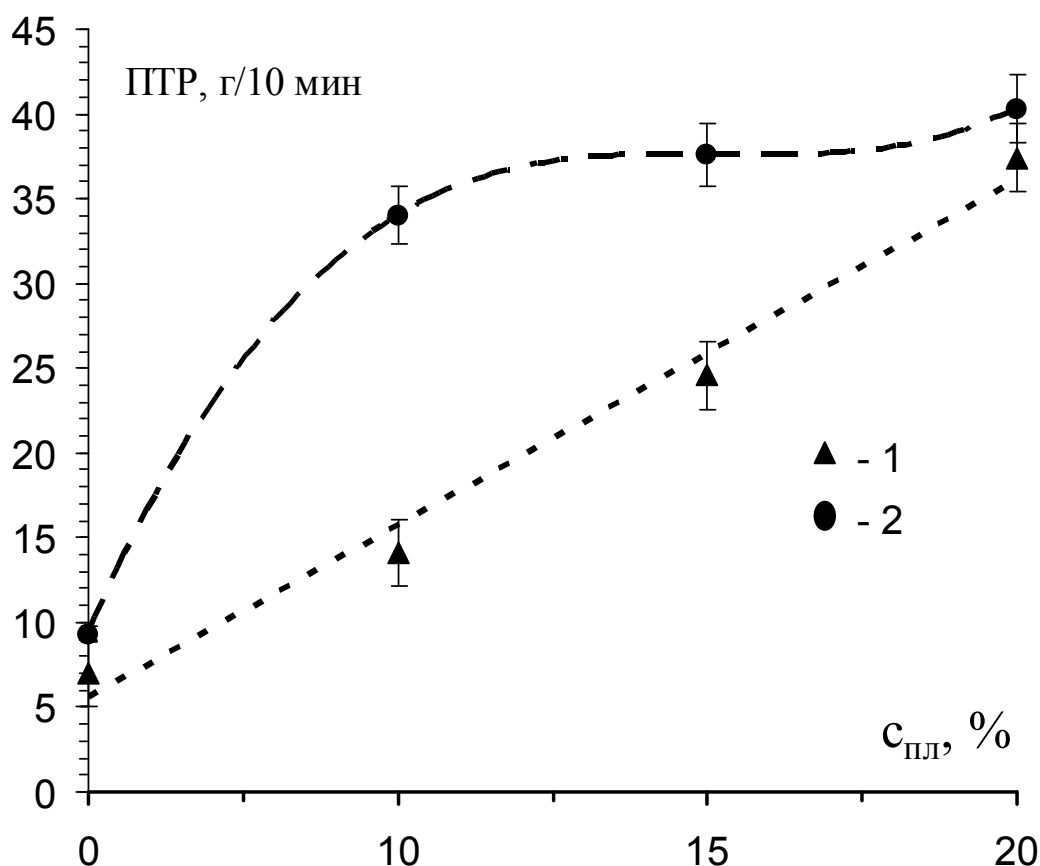


Рисунок 35 – Зависимость показателя текучести расплава (ПТР) композитов на основе ПФСн содержащих 30 % УВ 0,2 мм (1) и 30 % СВ 0,2 мм (2) от концентрации пластификатора (с<sub>пл</sub>)

При введении 10 % ОФСн в композит с СВ происходит резкое повышение ПТР (примерно на 190 %), затем наблюдается более плавный рост. При 20 %-ой концентрации ОФСн ПТР выше исходного стеклонаполненного

композита в среднем на 330 %.

Таким образом, синтезированный олигомер на основе 4,4'-дигидроксифенила и 4,4'-дихлордифенилсульфона оказался достаточно эффективным временным пластификатором для угле- и стеклонаполненных композитов на основе ПФСн. Разница в изменении вязкости расплава угле- и стеклонаполненного композита заключается лишь в более заметном повышении ПТР для стеклонаполненного композита, уже при малых концентрациях, в отличие от композита с углеродными волокнами, где повышение ПТР происходит монотонно с увеличением содержания ОФСн. Большая хрупкость СВ и меньшая адгезия к полимеру приводит к более значительному пластифицирующему эффекту [151, 155].

### **3.2.3 Исследование влияния пластификатора на механические свойства угле- и стеклонаполненных композитов полифениленсульфона**

В таблице 15 представлены механические свойства композитов с содержанием 30 % УВ и СВ в зависимости от концентрации пластификатора. Как видно из таблицы 15, введение в композит в качестве пластификатора синтезированного олигомера приводит к снижению ударной вязкости и относительного удлинения при разрыве, однако модуль упругости при изгибе и растяжении сохраняется и даже несколько повышается, как и в случае с ненаполненным ПФСн.

Таблица 15 – Механические свойства угле- и стеклонаполненных композитов с различным содержанием ОФСн

Состав	$A_p$ , кДж/м <sup>2</sup> (11 Дж)		$E_{изг} \times 10^3$ , МПа	$E_p \times 10^3$ , МПа	$\sigma_{pp}$ , МПа	$\sigma_{изг}$ , МПа	$\epsilon_{pp}$ , %
	б/н	с/н					
ПФСнУВ (ПФСн + 30 % УВ 0,2 мм)	42,0	9,1	11,8	7,4	120,0	207	3,8
ПФСнУВ+10 % ОФСн	34,9	8,3	13,6	8,4	121,0	195	3,4
ПФСнУВ+15 % ОФСн	30,0	7,2	14,7	8,8	124,0	170	2,8
ПФСнУВ+20 % ОФСн	16,0	6,6	14,1	8,4	97,0	129	1,9
ПФСнСВ (ПФСн + 30 % СВ 0,2 мм)	21,8	6,2	5,5	4,3	71,7	117	3,2
ПФСнСВ+10 % ОФСн	17,3	4,8	6,0	4,5	65,7	111	2,7
ПФСнСВ+15 % ОФСн	15,5	4,3	5,9	4,6	61,4	89	2,2
ПФСнСВ+20 % ОФСн	10,2	3,3	5,8	4,5	41,2	66	1,2

Для наглядного представления снижения ударной вязкости приведены графики (рисунки 36 и 37).

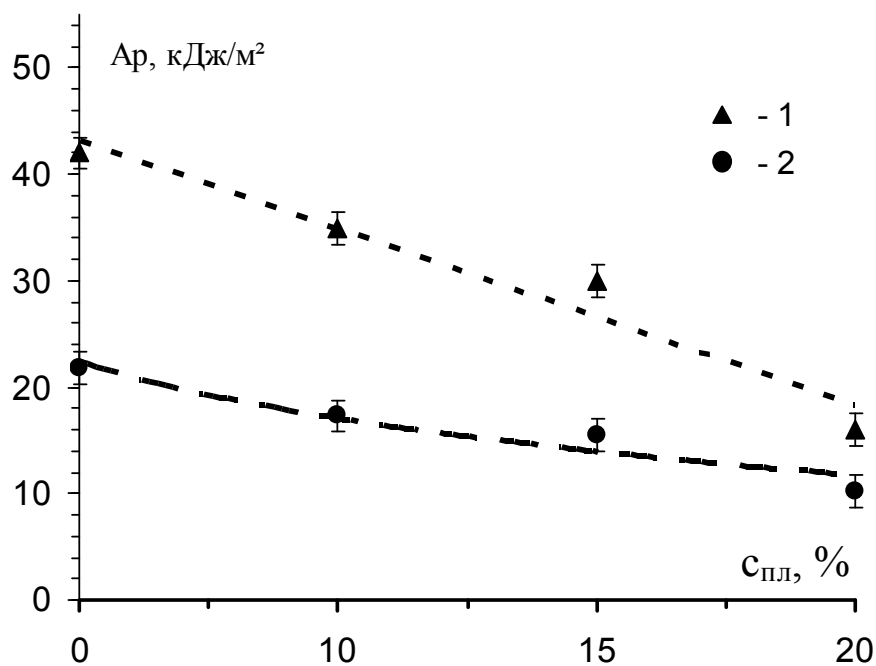


Рисунок 36 – Зависимость ударной вязкости по Изоду  $A_p$  без надреза композитов на основе ПФСн содержащих 30 % УВ 0,2 мм (1) и 30 % СВ 0,2 мм (2) от концентрации пластификатора ( $c_{пл}$ )

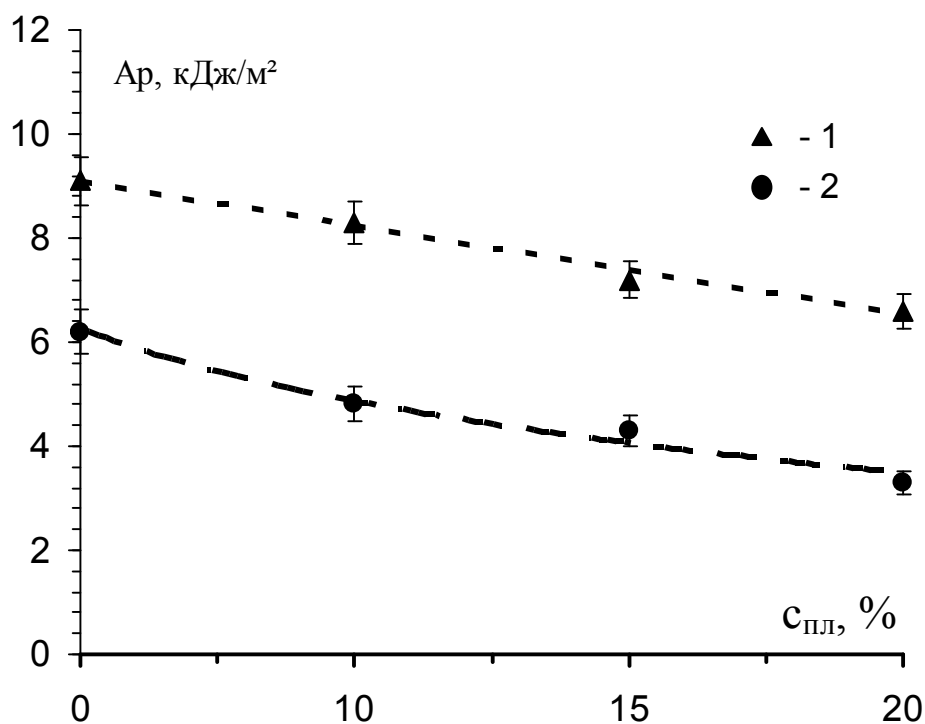


Рисунок 37 – Зависимость ударной вязкости по Изоду  $A_p$  с надрезом композитов на основе ПФСн содержащих 30 % УВ 0,2 мм (1) и 30 % СВ 0,2 мм (2) от концентрации пластификатора ( $c_{пл}$ )

Из рисунков 36 и 37 видно, что ударная вязкость угле- и стеклонанополненных композитов с увеличением содержания пластификатора уменьшается как без надреза, так и с надрезом. Однако, как видно из графиков, у композитов, содержащих УВ, наблюдается практически линейная зависимость снижения ударной вязкости от содержания пластификатора.

Введение пластификаторов также сопровождается снижением предела прочности при растяжении и изгибе (рисунки 38 и 39). При 10 %-ой концентрации пластификатора потеря прочности незначительна, однако дальнейшее повышение его содержания приводит к существенному снижению указанных свойств.

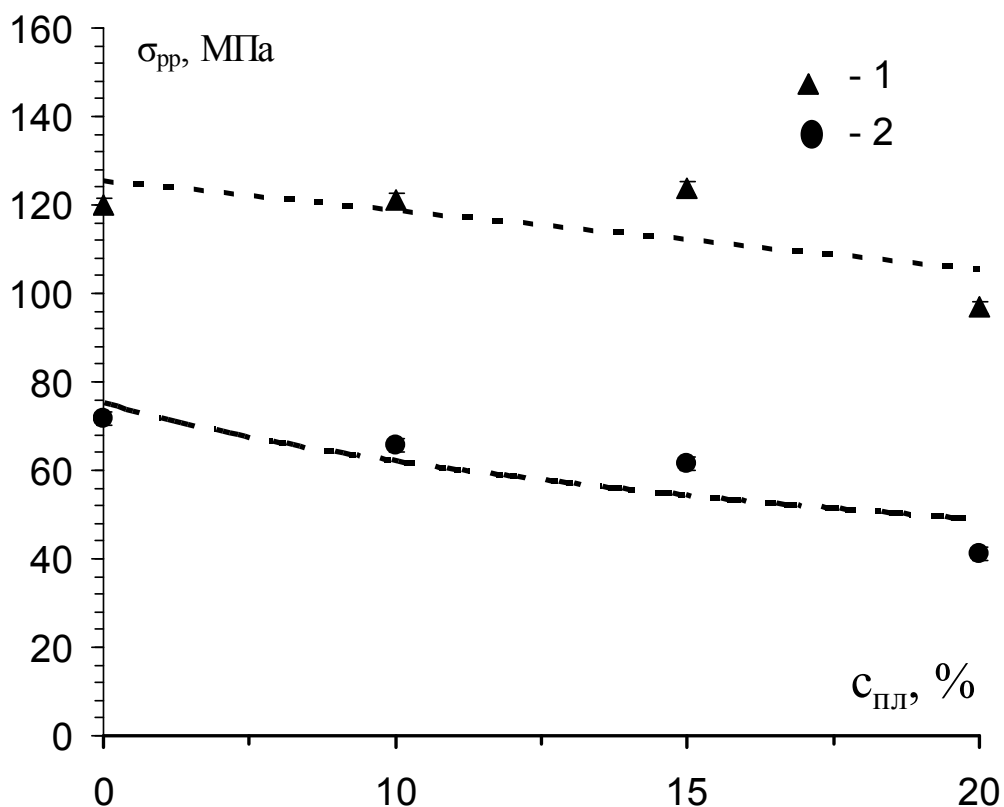


Рисунок 38 – Зависимость прочности при разрыве  $\sigma_{pp}$  композитов на основе ПФСн содержащих 30 % УВ 0,2 мм (1) и 30 % СВ 0,2 мм (2) от концентрации пластификатора ( $c_{плл}$ )

Таким образом, использованный пластификатор приводит к значительному улучшению технологичности при переработке композитов, при этом, сохраняются их модули упругости. При использовании его в количестве не более 10 масс. %, снижение прочностных свойств – незначительно [156-158].



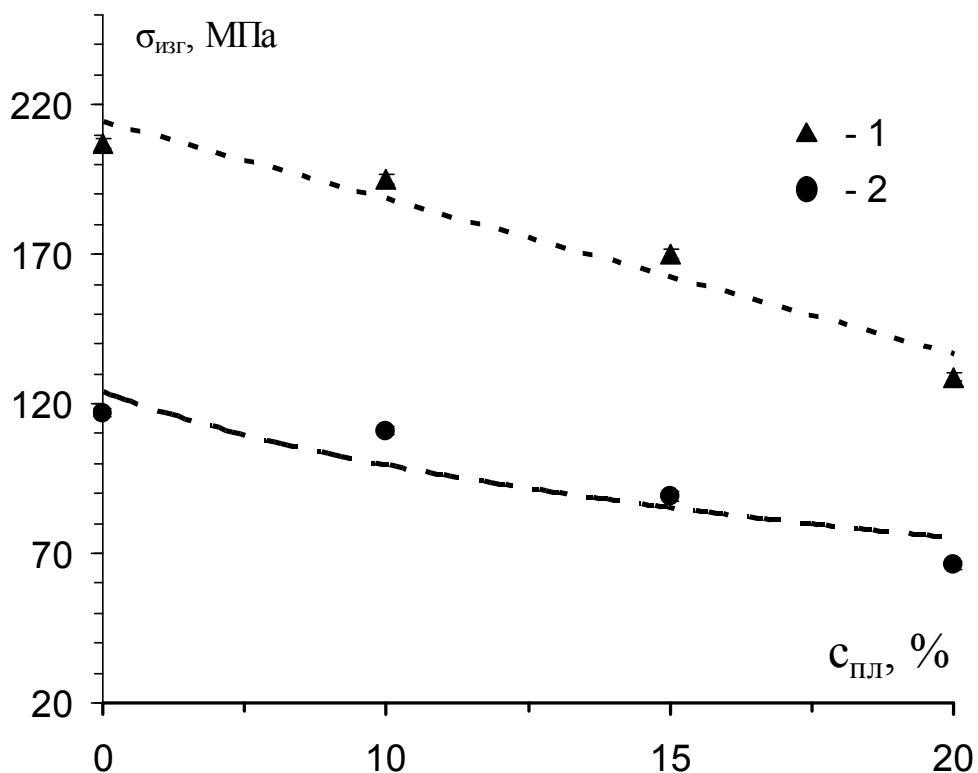


Рисунок 39 – Зависимость прочности при изгибе  $\sigma_{изг}$  композитов на основе ПФСн содержащих 30 % УВ 0,2 мм (1) и 30 % СВ 0,2 мм (2) от концентрации пластификатора ( $c_{пл}$ )

### 3.2.4 Термические свойства пластифицированных композитов полифениленсульфона с углеродными и стеклянными волокнами

Было проведено исследование тепло- и термостойкости композитов с различным содержанием пластификатора.

В таблице 16 приведены результаты исследования влияния различных концентраций пластификатора на температуру размягчения по Вика композитов на основе ПФСн с 30 % УВ и СВ.

Таблица 16 – Данные температур размягчения по Вика угле- и стеклонаполненных композитов с различным содержанием ОФСн

Состав	Температура размягчения по Вика, °С	
	в жидкой среде	в воздушной среде
ПФСнУВ (ПФСн + 30 % УВ 0,2 мм)	218	234
ПФСнУВ + 10 % ОФСн	217	229
ПФСнУВ + 15 % ОФСн	208	216
ПФСнУВ + 20 % ОФСн	201	211
ПФСнСВ (ПФСн + 30 % СВ 0,2 мм)	216	232
ПФСнСВ + 10 % ОФСн	205	213
ПФСнСВ + 15 % ОФСн	197	211
ПФСнСВ + 20 % ОФСн	196	208

Из таблицы видно, что с увеличением содержания пластификатора термостойкость композитов ПФСн с УВ и СВ понижается.

Методом ТГА было проведено исследование термостойкости композитов с различным содержанием ОФСн. Как видно из представленных в таблице 17 данных, с повышением содержания ОФСн незначительно снижается термостойкость полученных композитов. Стоит отметить, что и пластификатор, и полученные композиты в целом обладают высокой термостойкостью (выше 450 °С). При этом композиты с УВ более термостойки, чем композиты с СВ.

Дополняют картину термогравиметрические кривые потери массы некоторых композиционных материалов на воздухе (рисунок 40).

Для композитов, исходной матрицы и пластификатора потеря массы протекает в две стадии. На первой стадии скорость потери массы несколько выше. Дальнейшее повышение температуры приводит к полному выгоранию композитов (750-850 °С). Исключение составляют стеклонаполненные композиционные материалы (кривая 3), для которых остается коксовый остаток в количестве около 30 %.

При температурах, предшествующих началу интенсивных потерь массы (250-350 °С), наблюдалось некоторое увеличение массы образцов. Оно незначительно (0,1 - 0,2 %) и может быть связано только с поглощением кислорода композитами. Поэтому представляло интерес более подробно исследовать термоокислительную стабильность композитов при этих условиях.

Таблица 17 – Термостойкость волокнонаполненных композитов с различным содержанием ОФСн

Состав	T <sub>2%</sub> , °С	T <sub>5%</sub> , °С	T <sub>10%</sub> , °С
ОФСн	472	500	523
ПФСнУВ (ПФСн + 30 % УВ 0,2 мм)	536	562	582
ПФСнУВ+10 % ОФСн	536	562	580
ПФСнУВ+15 % ОФСн	523	550	574
ПФСнУВ+20 % ОФСн	518	547	572
ПФСнСВ (ПФСн + 30 % СВ 0,2 мм)	511	542	562
ПФСнСВ+10 % ОФСн	506	540	560
ПФСнСВ+15 % ОФСн	493	533	558
ПФСнСВ+20 % ОФСн	482	530	556

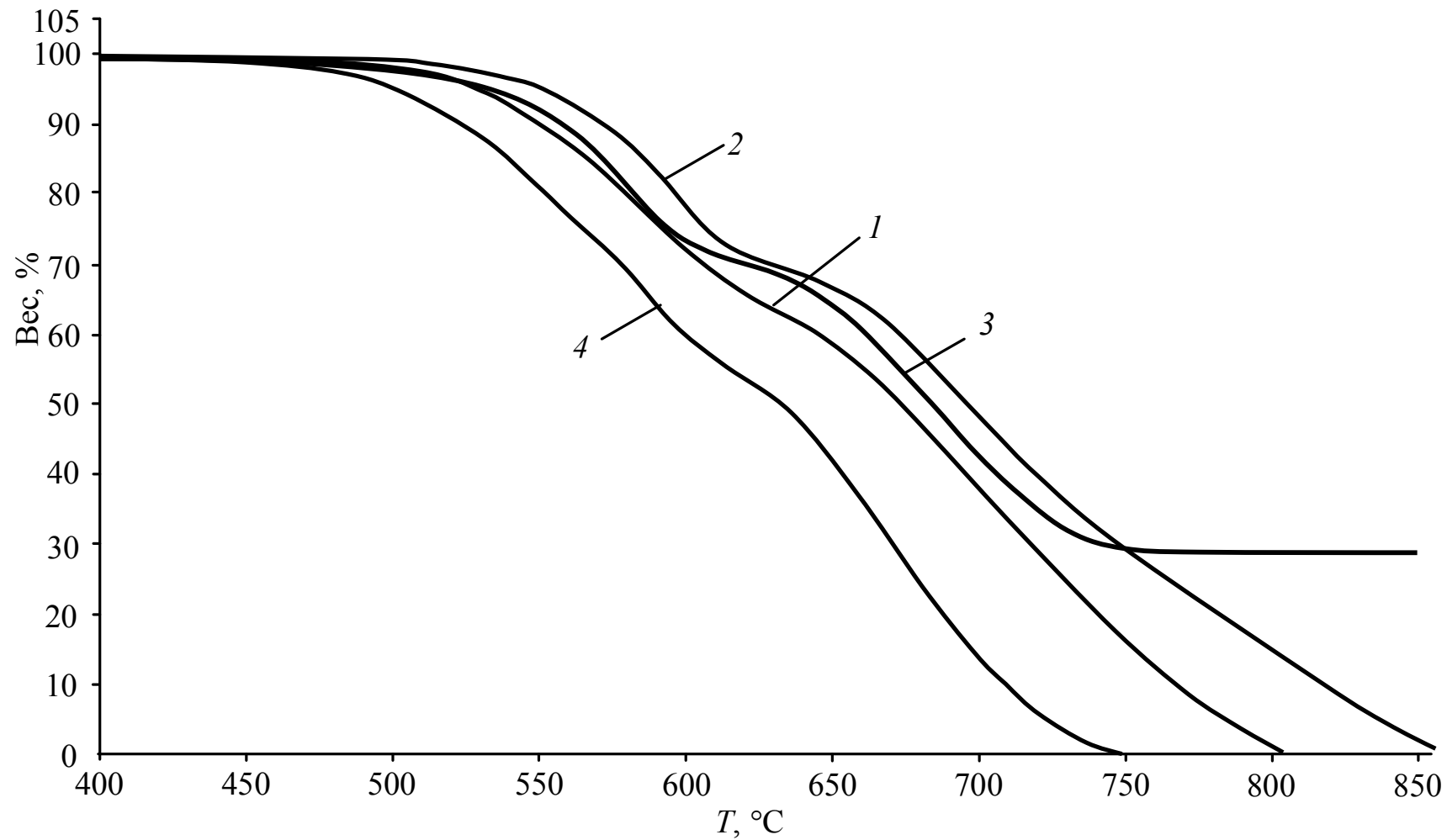


Рисунок 40 – Термогравиметрические кривые: ПФСн (1); ПФСнУВ + 20 % пластификатор (2); ПФСнСВ + 20 % пластификатор (3); пластификатор (ОФСн) (4)

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

Термоокислительная деструкция композитов изучалась при температуре 350 °С и времени пиролиза 20 мин с помощью пиролитической газовой хроматографии (см. экспериментальную часть). Сразу следует отметить, что при данных режимах пиролиза сколько-нибудь заметных количеств серосодержащих газов (SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S) обнаружено не было.

На рисунке 41 представлены кривые поглощения кислорода композитами, которые отличаются между собой процентным содержанием пластификатора. Видно, что композиты со стекловолокнами заметно больше поглощают кислород по сравнению с композитами, содержащими в себе углеволокна. Как говорилось выше, вероятно, это связано с более слабой адгезией полимера со стекловолокнами, что создаёт свободный объем, способствующий диффузии кислорода вглубь полимерной матрицы.

Использованный нами метод [139] позволяет, кроме изучения поглощения O<sub>2</sub>, одновременно анализировать образующиеся в процессе окисления газообразные продукты, среди которых были обнаружены водород и диоксид углерода. На рисунке 42 представлены кривые выделения водорода. Выход водорода заметно больше для композитов, наполненных стекловолокнами. При относительно низких температурах (350 °С) речь не может идти о разрушении основной полимерной цепи матрицы, поэтому выход H<sub>2</sub> связан лишь с процессами структурирования.

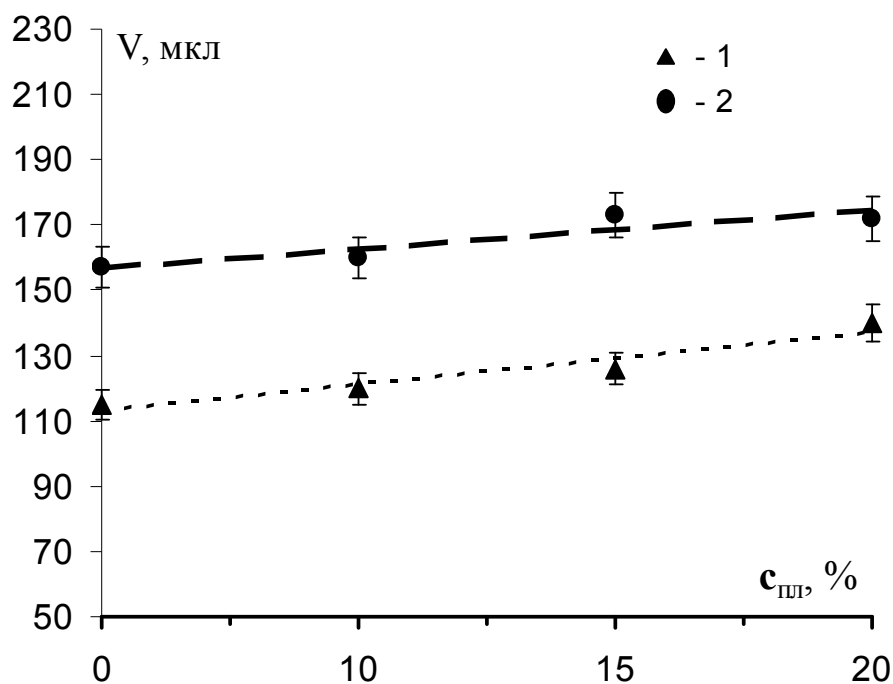


Рисунок 41 – Зависимость поглощения  $\text{O}_2$  ( $V$ ) композитов на основе ПФСн содержащих 30 % УВ 0,2 мм (1) и 30 % СВ 0,2 мм (2) от концентрации пластификатора ( $c_{\text{пл}}$ )

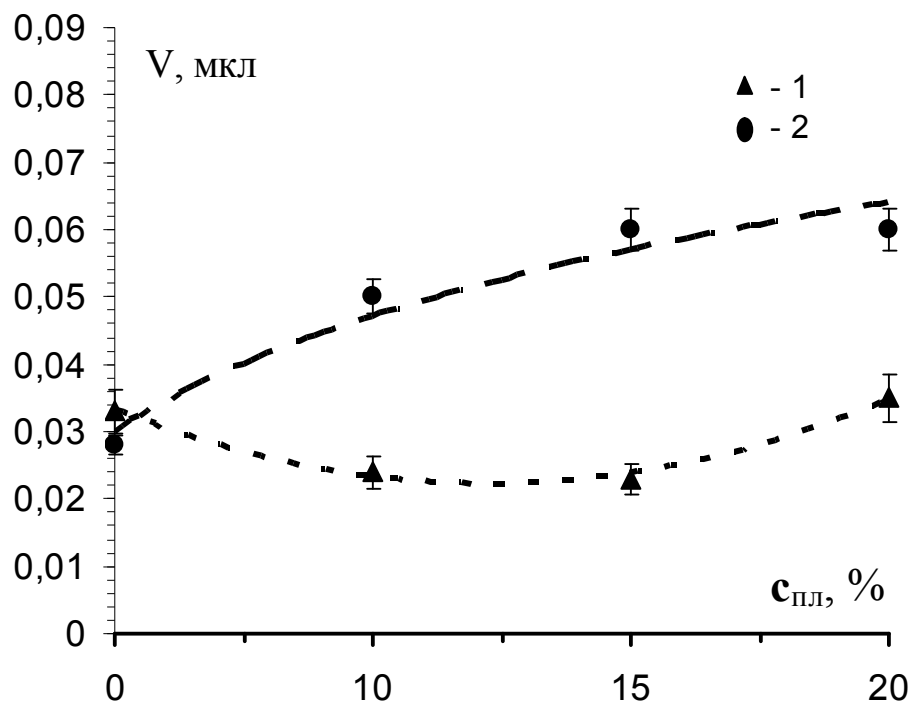


Рисунок 42 – Зависимость образования  $\text{H}_2$  ( $V$ ) композитов на основе ПФСн содержащих 30 % УВ 0,2 мм (1) и 30 % СВ 0,2 мм (2) от концентрации пластификатора ( $c_{\text{пл}}$ )

На рисунке 43 представлены кривые образования  $\text{CO}_2$  композитами с УВ, содержащими до 20 масс. % пластификатора. Лучшие результаты, как и в случае ТГА, показали композиты с углеволокнами. Ранее (рисунок 41) было показано, что композиты со стекловолокнами поглощают больше кислорода, чем композиты с УВ. Это сказалось и на кривых  $\text{CO}_2$ .

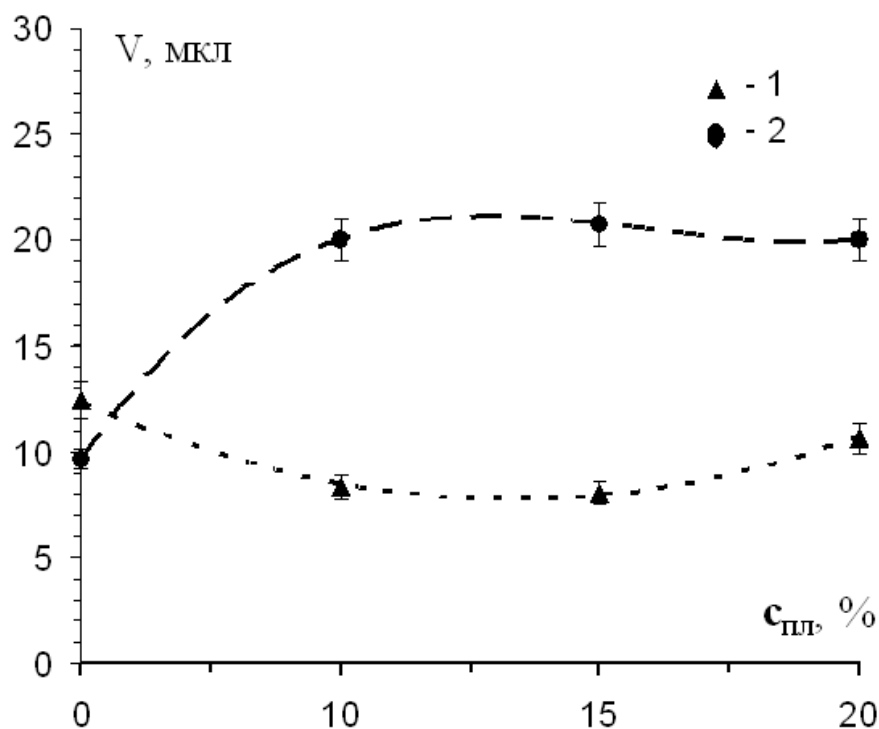


Рисунок 43 – Зависимость образования  $\text{CO}_2$  (V) композитов на основе ПФСн содержащих 30 % УВ 0,2 мм (1) и 30 % СВ 0,2 мм (2) от концентрации пластификатора ( $c_{\text{пл}}$ )

Мы предполагаем, что источник образования диоксида углерода — это либо дефекты структуры матрицы и используемого пластификатора, либо остаточные продукты термодеструкции эпоксидных смол, которыми были обработаны наполнители. Поэтому при переработке таких композитов в изделия велика вероятность образования дефектов в виде пустых полостей.

Более детально было исследовано влияние природы наполнителя и пластификатора на показатель текучести расплава в зависимости от времени пиролиза композитов при температуре 350 °С.

На рисунке 44 представлена зависимость от времени пиролиза ПТР ПФСн и композитов на его основе, наполненных углеволокнами.

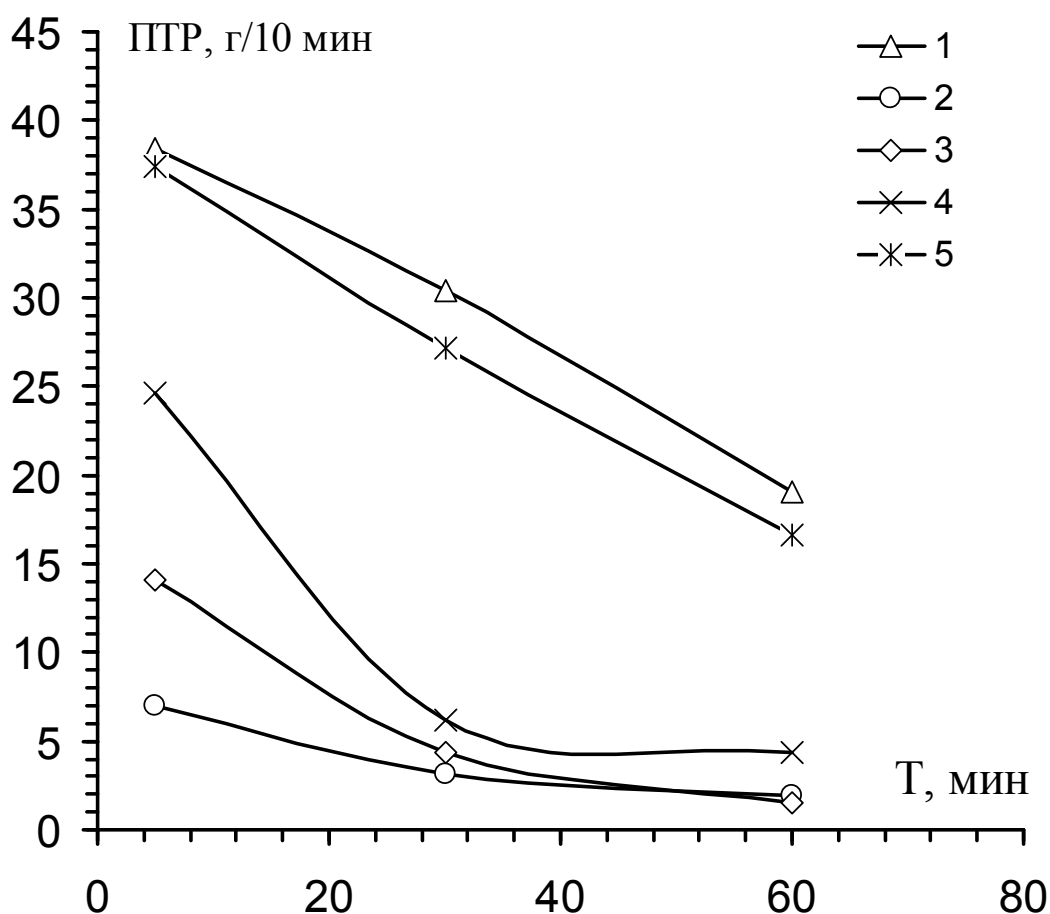


Рисунок 44 – Зависимость показателя текучести расплава (ПТР) от времени термостатирования (Т) ПФСн (1), ПФСн с наполнением 30 % УВ 0,2 мм (2), ПФСнУВ + 10 % пл. (3), ПФСнУВ + 15 % пл. (4) и ПФСнУВ + 20 % пл. (5)

Из графика 44 следует, что введение в ПФСн углеволокон снижает ПТР композита практически в 8 раз, а добавление пластификатора повышает и при его содержании в 20 % ПТР становится близким к значению для исходного ПФСн.

Снижается ПТР всех образцов и с течением времени. ПТР пластифицированных композитов лежит в интервале между ПТР исходной матрицы и непластифицированных наполненных УВ и СВ композитов (рисунки 44 и 45).



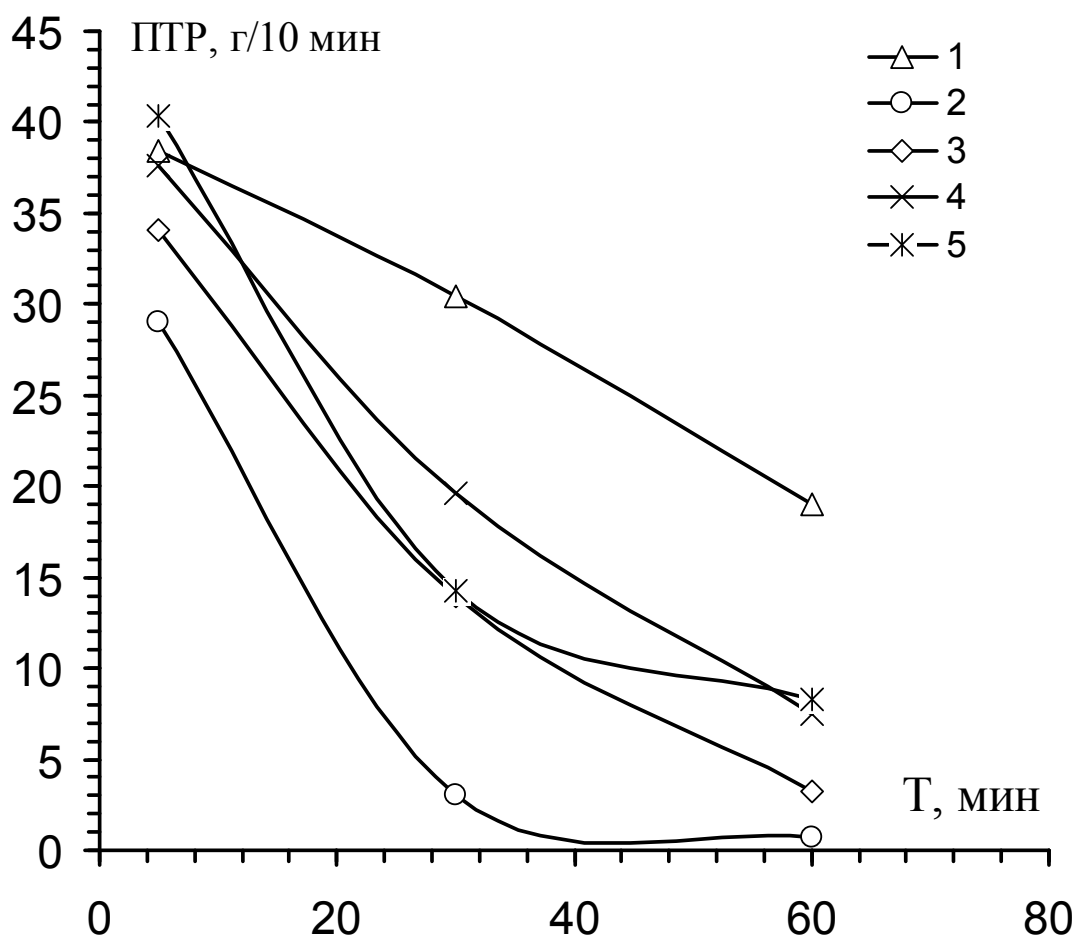


Рисунок 45 – Зависимость показателя текучести расплава (ПТР) от времени термостатирования (Т) ПФСн (1), ПФСн с наполнением 30 % СВ 0,2 мм (2), ПФСнСВ + 10 % пл. (3), ПФСнСВ + 15 % пл. (4) и ПФСнСВ + 20 % пл. (5)

Как видно из рисунка 45, введение в ПФСн в качестве наполнителя стекловолокон снижает ПТР композита в два раза. Более выраженное повышение ПТР с добавлением пластификатора для стеклонеполненных композитов в отличие от угленеполненных связано с более низкой адгезией полимерной матрицы к СВ.

Термическая стабильность композиционных материалов также исследовалась на хроматографе с пиролитической приставкой. Отличие заключалось в том, что вместо подачи кислорода через третью газовую линию в ячейку подавался инертный газ, используемый для анализа газообразных

продуктов деструкции на газовом хроматографе (в данном случае – аргон).

Термогравиметрический анализ показал, что начало потерь массы всех композитов лежит в интервале температур от 500 до 570 °С. Представляло интерес изучить состав выделяющихся газообразных продуктов термической деструкции композитов при температурах, предшествующих указанным выше температурам. Это связано с тем, что, нагрев образцов при термогравиметрических исследованиях осуществляется со скоростью подъема температуры 10 °С/мин. Такой метод позволяет определить температурный интервал интенсивных потерь массы, не устанавливая, при каких температурах, начинается газовыделение.

Предварительными исследованиями были определены температуры, при которых наблюдаются заметное газообразование. В нашем случае была выбрана температура пиролиза 450 °С при времени термостатирования 30 мин. Были исследованы два композита, в состав которых входит 30 % наполнителя (углеволокна или стекловолокна) и 20 % пластификатора.

Состав композитов и количества образовавшихся газообразных продуктов приведены в таблице 18.

Таблица 18 – Состав композитов и количества образовавшихся газообразных продуктов

Композиты	Состав газообразных продуктов V, мкл			
	H <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>
ПФС <sub>н</sub> УВ + 20 % ОФС <sub>н</sub>	0,07	0,53	-	6,74
ПФС <sub>н</sub> СВ + 20 % ОФС <sub>н</sub>	0,15	1,25	-	10,29

\*Примечание: ПФС<sub>н</sub>УВ – это ПФС<sub>н</sub> + 30 % УВ (0,2 мм); ПФС<sub>н</sub>СВ – это ПФС<sub>н</sub> + 30 % СВ (0,2 мм).

Выход обнаруженных газообразных продуктов термической деструкции в разы меньше у композитов с УВ и ОФС<sub>н</sub>. Не лучшим образом ведут себя композиты, в которых в качестве наполнителя использовались стекло-

волокна.

При исследованных режимах термической и термоокислительной стабильности композиционных материалов сколько-нибудь заметных разрушений основной полимерной цепи матрицы не наблюдается. Она остается стабильной, сохраняя все свои термомеханические свойства.

Таким образом, одновременное введение в композит наполнителя и пластификатора приводит к увеличению показателя текучести расплава при всех временах пиролиза. Композиты со стекловолокнами заметно больше поглощают кислород по сравнению с композитами с углеволокнами, что может приводить к уменьшению сроков эксплуатации изделий из них. Уменьшение показателя текучести расплава с течением времени пиролиза связано лишь с процессами разветвления и сшивания матрицы и не связано с разрушением основной полимерной цепи.

### **3.2.6 Огнестойкость пластифицированных композитов полифениленсульфона с угле- и стекловолокнами**

В таблице 19 приведены результаты исследования огнестойкости по методу кислородного индекса пластифицированных композитов ПФСн с УВ и СВ. Из таблицы видно, что добавление пластификатора в композиты ПФСнУВ практически не влияет на КИ, для всех композитов кислородный индекс выше 50 %.

Таблица 19 – Кислородный индекс композитов с УВ и СВ

Состав	КИ, %
ПФС <sub>н</sub> УВ (ПФС <sub>н</sub> + 30 % УВ 0,2 мм)	52,3
ПФС <sub>н</sub> УВ + 10 % ОФС <sub>н</sub>	51,4
ПФС <sub>н</sub> УВ + 15 % ОФС <sub>н</sub>	52,1
ПФС <sub>н</sub> УВ + 20 % ОФС <sub>н</sub>	52,3
ПФС <sub>н</sub> СВ (ПФС <sub>н</sub> + 30 % СВ 0,2 мм)	50,8
ПФС <sub>н</sub> СВ + 10 % ОФС <sub>н</sub>	50,2
ПФС <sub>н</sub> СВ + 15 % ОФС <sub>н</sub>	51,0
ПФС <sub>н</sub> СВ + 20 % ОФС <sub>н</sub>	51,3

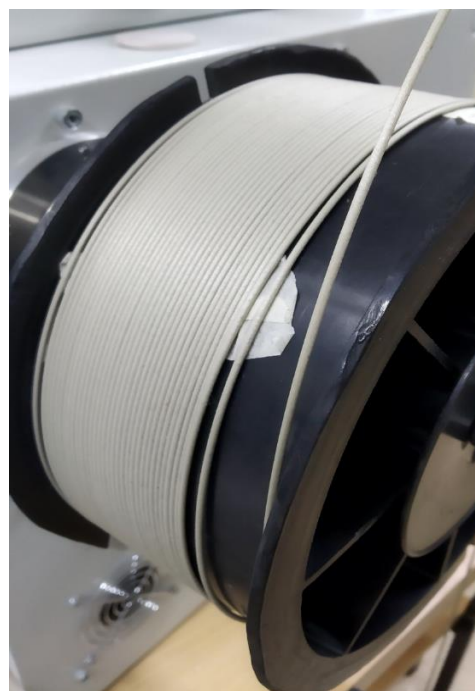
### 3.3 Применение высоконаполненных композитов на основе полифениленсульфона в 3D-печати

Использование разработанного пластификатора позволило получить высоконаполненные филаменты с содержанием до 35 % УВ и СВ (рисунок 46), из которых были напечатаны образцы для испытаний при следующих режимах: температура печати 416-420 °С; температура камеры 225 °С; ориентация растров 0 градусов; зазор между растрами -0,073 мм.

На рисунках 47 и 48 приведены фотографии напечатанных образцов угле- и стеклонаполненных композитов ПФС<sub>н</sub> с содержанием пластификатора (до 15 %).



а



б

Рисунок 46 – Образцы высоконаполненных филаментов: ПФС<sub>н</sub>УВ + ОФС<sub>н</sub> (а) и ПФС<sub>н</sub>СВ + ОФС<sub>н</sub> (б)



Рисунок 47 – Напечатанные образцы: ПФС<sub>н</sub>УВ + ОФС<sub>н</sub>

Введение пластификатора в состав композита и подбор оптимальных концентраций компонентов позволило обеспечить необходимые реологические свойства материала и, как видно на снимках, повысить межрастровое сцепление нитей [159-161] (рисунок 49).





Рисунок 48 – Напечатанные образцы: ПФСнСВ + ОФСн



а



б

Рисунок 49 – Снимки напечатанных образцов: ПФСнУВ + ОФСн (а);  
ПФСнСВ + ОФСн (б)

В таблице 20 приведены свойства напечатанных композитов с УВ и СВ на основе ПФСн с пластификатором.

Таблица 20 – Физико-механические свойства напечатанных образцов ПФСн  
и волокнонаполненных композитов на его основе

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

Как видно из таблицы 20, напечатанные образцы композиционных материалов 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 взаимо-



действие 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 растров 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 сохранением высоких физико-механических свойств и термостойкости композитов.

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

## Список литературы

1. Garcia, M. Processability, morphology and mechanical properties of glass fiber reinforced poly(ether sulfone) modified by a liquid crystalline copolyester / M. Garcia, J.I. Eguiazaball, J. Nazabal // Journal of Polymer composites. – 2003. – V. 24. – № 6. – P. 686-96.
2. Бюллер, К.-У. Тепло- и термостойкие полимеры / К.-У. Бюллер, Л.М. Болотина. – М.: 1984. – 245 с.
3. Николаев, А.Ф. Технология пластических масс / А.Ф. Николаев. – Л.: Химия, 1977. – 368 с.
4. Коршак, В.В. Технология пластических масс / В.В. Коршак. – М.: Химия, 1985. – 560 с.
5. Штейнберг, Е.М. Применение и производство полисульфона. Обзор / Е.М. Штейнберг, Е.А. Сергеева, Л.А. Зенитова, И.Ш. Абдуллин // Вестник Казанского технологического университета. – 2012. – V. 15. – № 20. – С. 168-171.
6. Альдперн, В.Д. Сульфоновые полимеры фирмы SOLVAY. Свойства и применение / В.Д. Альдперн, З.Г. Каграманов // Пластические массы. – 2006. – № 11. – С. 3-6.
7. Polysulfone Chemical Compatibility Chart [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.industrialspec.com/images/files/polysulfone-chemical-compatibility-chart-from-ism.pdf>.
8. Salamone, J.C. Poly(ether sulfone)s (properties, applications and trends) / J.C. Salamone, A. Ticktin, K. Elbel-Wiser // Polymeric Materials Encyclopedia. – 1996. – P. 5936-5946.
9. Курданова, Ж.И. Синтез и свойства полифениленсульфона и его сополимеров для применения в аддитивных технологиях: дис. на соискание ученой степени канд. хим. наук: 02.00.06 / Курданова Ж.И. – Нальчик, 2017. – 126 с.
10. Le-Clech, P. Impact of aeration, solids concentration and membrane charac-

- teristics on the hydraulic performance of a membrane bioreactor / P. Le-Clech, B. Jefferson, S.J. Judd // *Journal of Membrane Science*. – 2003. – V. 218. – P. 117-129.
11. Ueda, T. Effects of aeration on suction pressure in a submerged membrane bioreactor / T. Ueda, K. Hata, Y. Kikuoka, O. Seinoet // *Water Research*. – 1997. – V. 31. – P. 489-494.
12. Saleem, A. High performance thermoplastic composites: Study on the mechanical, thermal, and electrical resistivity properties of carbon fiber-reinforced polyetheretherketone and polyethersulphone / A. Saleem, L. Frommann, A. Iqbal // *Journal of Polymer Composites*. – 2007. – V. 28. – P. 785-796.
13. Tyszler, D. Reduced fouling tendency of ultrafiltration membrane in wastewater treatment by plasma modification, / D. Tyszler, R.G. Zytner, A. Batsch, A. Brügger, S. Geissler, H. Zhou, D. Klee, T. Melin // *Desalination*. – 2006. – V. 189. – P. 119-129.
14. Kochana, J. Polyelectrolyte-modified polyethersulfone ultrafiltration membranes for wastewater treatment applications / J. Kochana, T. Wintgens, J.E. Wongb, T. Melina // *Desalination and Water Treatment*. – 2009. – V. 9. – P. 175-180.
15. Riggs, D.M. Graphite Fibers and Composites / D.M. Riggs, R.J. Shuford, R.W. Lewis, G. Lubin / *Handbook of Composites*. – Boston: Springer, 1982. – P. 196-271.
16. Barth, C. Asymmetric poly-sulfone and polyethersulfone membranes: effects of thermodynamic conditions during formation on their performance / C. Barth, M.C. Gonclaves, A.T.N. Pires, J. Roeder, B.A. Wolf // *Journal of Membrane Science*. – 2000. – V. 169. – № 2. – P. 287-299.
17. Locatelli, F. Efficiency in hemodialysis with polyethersulfone membrane (DIAPES) / F. Locatelli, S. Di Filippo, C. Manzoni // *Contributions to nephrology*. – 2003. – № 138. – P. 55-58.
18. Mocé-Llivina, L. Comparison of polyvinylidene fluoride and polyether sulfone membranes in filtering viral suspensions / L. Mocé-Llivina, J. Jofre,

- M. Muniesa // *Virological Methods*. – 2003. – V. 109. – № 1. – P. 99-101.
19. Hunter, A. Attachment and proliferation of osteoblasts and fibroblasts on biomaterials for orthopaedic use / A. Hunter, C.W. Archer, P.S. Walker, G. Blunn // *Biomaterials*. – 1995. – V. 16. – № 4. P. 287-295.
20. Hutmacher, D.W. Scaffolds in tissue engineering bone and cartilage / D.W. Hutmacher // *Biomaterials*. – 2000. – V. 21. – № 24. – P. 2529-2543.
21. Rose, F.R. Bone tissue engineering: Hope vs. hype / F.R. Rose, R.O. Oreffo // *Biochemical and Biophysical Research Communications*. – 2002. – V. 292. – № 1. – P. 1-7.
22. 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. – V. 11. – № 10. – P. 1085-1104.
23. Gupta, S. Therapeutic potential of hepatocyte transplantation / S. Gupta, J.R. Chowdhury // *Seminars in Cell and Developmental Biology*. – 2002. – V. 13. – № 6. – P. 439-446.
24. Kinasiewicz, A. 3D Matrigel culture improves differentiated functions of HepG2 cells in vitro / A. Kinasiewicz, J. Kawiak, A. Werynski // *Biocybernetics and Biomedical Engineering*. – 2006. – V. 26. – № 4. – P. 47-54.
25. Flynn, L. Fiber templating of poly(2-hydroxyethylmethacrylate) for neural tissue engineering / L. Flynn, P.D. Dalton, M.S. Shoichet // *Biomaterials*. – 2003. – V. 24. – № 23. – P. 4265-4272.
26. Blacher, S. Image analysis of the axonal ingrowth into poly(D,L-lactide) porous scaffolds in relation to the 3D porous structure / S. Blacher, V. Maquet, F. Schils, D. Martin, J. Schoenen, G. Moonen, R. Jerome, J.P. Pirard // *Biomaterials*. – 2003. – V. 24. – № 6. – P. 1033-1040.
27. Dodla, M. Anisotropic scaffolds facilitate enhanced neurite extension in vitro / M. Dodla, R. Bellamkonda // *Journal of Biomedical Materials Research Part A*. – 2006. – V. 78. – № 2. – P. 213-221.
28. Searle, O.B. Victrex® poly(ethersulfone) (PES) and Victrex®

poly(etheretherketone) (PEEK) / O.B. Searle, R.H. Pfeiffer // Journal of Polymer Engineering & Science. – 1985. – V. 25. – № 8. – P. 474-476.

29. Saleem, A. High performance thermoplastic composites: Study on the mechanical, thermal, and electrical resistivity properties of carbon fiber-reinforced polyetheretherketone and polyethersulphone / A. Saleem; L. Frommann, A. Iqbal // Journal of Polymer Composites. – 2007. – V. 28. – № 6. – P. 785-796.

30. Chawla, K.K. Carbon Fiber Composites / K.K. Chawla // Journal of Composite Materials. – New York: Springer, 1998. – P. 252-277.

31. Park, S.-J. Carbon Fiber-Reinforced Polymer Composites: Preparation, Properties, and Applications / S.-J. Park, M.-K. Seo // Journal of Polymer Composites. – 2012. – V. 1. – P. 135-183.

32. Riggs, D.M. Graphite Fibers and Composites / D.M. Riggs, R.J. Shuford, R.W. Lewis, G. Lubin / Handbook of Composites. – Boston: Springer, 1982. – P. 196-271.

33. Diaz, J. Developments to manufacture structural aeronautical parts in carbon fiber reinforced thermoplastic materials / J. Diaz, L. Rubio // Journal of Materials Processing Technology. – 2003. – V. 143. – № 1. – P. 342-346.

34. Mrazova, M. Advanced composite materials of the future in aerospace industry / M. Mrazova // Incas Bulletin. – 2013. – V. 5. – № 3. – P. 139-150.

35. Taleb, L. Carbon fiber fabric reinforced PPS laminates: Influence of temperature on mechanical properties and behavior / L. Taleb // Journal of Advances in Polymer Technology. – 2011. – V. 30. – № 2. – P. 80-95.

36. Cao, J. Effect of thermal cycling on carbon fiber-reinforced PPS composites / J. Cao, L. Chen // Journal of Polymer Composites. – 2005. – V. 26. – P. 713–716.

37. 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 // Journal of Polymer Composites. – 2009. – V. 30. – P. 1016-1026.

38. Vieille, B. Carbon fiber fabric reinforced PPS laminates: Influence of temperature on mechanical properties and behavior / B. Vieille, J. Aucher, L. Taleb // Journal of Advances in Polymer Technology. – 2011. – V. 30. – P. 80-95.

39. 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 // *Journal of Material and Design*. – 2012. – V. 35. – P. 707-719.
40. De Baere, I. Comparison of different setups for fatigue testing of thin composite laminates in bending / I. De Baere, W. Van Paepegem, J. Degrieck // *International Journal of Fatigue*. – 2009. – V. 31. – P. 1095-1101.
41. 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 // *Journal of Polymer Testing*. – 2009. – V. 28. – P. 324-330.
42. Carbon Fiber [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.compositesworld.com/zones/carbon-fiber>.
43. Blundell, D.J. Crystalline morphology of the matrix of PEEK carbon fiber aromatic polymer composites, II. Crystallization behaviour. / D.J. Blundell, B.N. Osborn // *Journal of Sampe Q*. – 1986. – V. 17. – № 1. – P. 1-17.
44. Chand, S. Review Carbon fibers for composites / S. Chand // *Journal of materials science*. – 2000. – V. 35 – P. 1303-1313.
45. Sharma, M. Carbon fiber surfaces and composite interphases/ M. Sharma, S. Gao, E. Mäder, H. Sharma, L.Y. Wei, J. Bijwe // *Journal of Composites Science and Technology*. – 2014. – V. 102. – P. 35-50.
46. Moosburger-Will, J. Interphase formation and fiber matrix adhesion in carbon fiber reinforced epoxy resin: influence of carbon fiber surface chemistry / J. Moosburger-Will, J. Jäger, J. Strauch, M. Bauer, S. Strobl, F.F. Linscheid, S. Horn // *Journal of Composite Interfaces*. – 2017. – V. 24. – P. 691-710.
47. Severini, F. Surface properties of a high modulus unsized carbon fiber modified by aqueous ammonia were studied / F. Severini, L. Formaro, M. Pegoraro, L. Posca // *Journal of Carbon*. – 2002. – V. 40. – P. 735-741.
48. Vaz, C.M. Use of coupling agents to enhance the interfacial interactions in starch-EVOH/hydroxylapatite composites / C.M. Vaz, R.L. Reis, A.M. Cunha //

Biomaterials. –2002. – V. 23. – P. 629-635.

49. Stepashkin, A.A. Surface treatment of carbon fibers-fillers for polymer matrixes. / A.A. Stepashkin, D.I. Chukov, V.V. Cherdyntsev, S.D. Kaloshkin // Inorganic Materials: Applied Research. – 2014. – V. 5. – P. 22-27.

50. Salavagione, H. J. Importance of covalent linkages in the preparation of effective reduced graphene oxide-poly(vinyl chloride) nanocomposites / H.J. Salavagione, G. Martínez // Macromolecules. – 2011. – V. 44. – № 8. – P. 2685-2692.

51. Silva, L.L.G. Atmospheric plasma treatment of carbon fibers for enhancement of their adhesion properties / L.L.G. Silva, A.L. Santos, P.A.P. Nascente, K.G. Kostov // Journal of Physics: Conference Series (JPCS). – 2014. – V. 511. – P. 319-324.

52. Zhao, Y. Effect of atmospheric plasma treatment on carbon fiber/epoxy interfacial adhesion. / Y. Zhao, C. Zhang, X. Shao, Y. Wang, Y. Qiu // Journal of Adhesion Science and Technology. – 2011. – V. 25. – P. 2897-2908.

53. Rhee, K.Y. Bonding analysis of carbon/epoxy composites with viscoelastic acrylic adhesive / K.Y. Rhee, S.J. Park, D. Hui, Y. Qiu // Journal of Composites. Part B Engineering. – 2012. – V. 43. – P. 2395-2399.

54. Alian, A.R. Interfacial and mechanical properties of epoxy nanocomposites using different multiscale modeling schemes / A.R. Alian, S.I. Kundalwal, S.A. Meguid // Journal of Composite Structures. – 2015. – V. 131. – P. 545-555.

55. Kundalwal, S.I. Effect of carbon nanotube waviness on active damping of laminated hybrid composite shells / S.I. Kundalwal, S.A. Meguid // Journal of Acta Mechanica. – 2014. – V. 226. – № 6. – P. 2035-2052.

56. Kundalwal, S.I. Shear lag analysis of a novel short fuzzy fiber-reinforced composite / S.I. Kundalwal, M.C. Ray // Journal of Acta Mechanica. – 2014. – V. 225. – № 9. – P. 2621-2643.

57. 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 // Journal of Mechanics composite materials. – 2010. – V. 46. – P. 251-256.

58. Chen, Z. Coating and functionalization of carbone fibres using tree-step plasma treatment / Z. Chen // *Journal of Plasma Processes and Polymers*. – 2013. – V. 10. – P. 1100-1109.
59. Liu, Z. Modification of carbone fiber by air plasma and its adhesion with BMI resin / Z. Liu // *RSC Advances*. – 2014. – V. 4. – P. 26881-26887.
60. Li, W. Effect of plasma modification on the mechanical properties of carbone fiber/phenolphthalein polyaryletherketone composites / W. Li // *Journal of Polymer Composites*. – 2013. – V. 34. – P. 368-375.
61. 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.
62. Han, K. Simultaneously boosting toughness and tensile strength for polyamide 6 / montmorillonite nanocomposite by a pressure-induced flow field / K. Han // *Macromolecular Science: Part B*. – 2014. – V. 53. – № 10. – P. 1601-1608.
63. Qian, H. Markedly improving mechanical properties for isotactic polypropylene with large-size spherulites by pressure-induced flow processing / H. Qian, S. Zhu, Y. Ma // *Journal of Polymer*. – 2013. – V. 54. – № 3. – P. 1177-1183.
64. Zhang, S. Toughening plastics by crack growth inhibition through unidirectionally deformed soft inclusions / S. Zhang, S. Zhu, K. Han // *Journal of Polymer*. – 2013. – V. 54. – № 21. – P. 6019-6025.
65. 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 Journal*. – 2013. – V. 3. – № 29. – P. 11738-11744.
66. 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-Materials Science Edition*. – 2017. – V. 32. – P. 1318-1322.
67. Fukunata, A. Anodic surface oxidation for pitch-based carbon fibers and the interfacial bond strengths in epoxy matrices / A. Fukunata, S. Ueda // *Journal of Composites Science and Technology*. – 2000. – № 60. – P. 249-254.



68. Wang, S. Influence of heat treatment on physical-chemical properties of PAN based carbon fibers / S. Wang, Z.H. Chen, W.J. Ma, Q.S. Ma // *Ceramics International Journal*. – 2006. V. 32. – P. 291-295.
69. Li, R. Application of plasma technologies in fiber-reinforced polymer composites: a review of recent developments / R. Li, L. Ye, W. Mai // *Journal of Composites A*. – 1997. – V. 28. – P. 73-86.
70. Jang, J. The effect of surface treatment on the performance improvement of carbon fiber/polybenzoxazine composites / J. Jang, H. Yang // *Journal of Materials Science*. – 2000. – V. 35. – P. 2297-2303.
71. Sellitti, C. Surface characterization of graphitized carbon fibers by attenuated total reflection Fourier transform infrared spectroscopy / C. Sellitti, J.L. Koenig, H. Ishida // *Journal of Carbon*. – 1990. – V. 28. – № 1. – P. 221-228.
72. Wu, Z. Nitric acid oxidation of carbon fibers and the effects of subsequent treatment in refluxing aqueous NaOH / Z. Wu, C.U. Pittman, S.D. Gardner // *Journal of Carbon*. – 1995. – V. 33. – № 5. – P. 597-605.
73. Michael, Q.T. Carbon fibre reinforced poly(vinylidene fluoride): impact of matrix modification on fibre/polymer adhesion / Q.T. Michael, K.C.H. Kingsley, K. Gerhard, M.S.P. Shaffer, A. Bismarck // *Journal of Composites Science and Technology*. – 2008. – № 68. – P. 1766-1776.
74. Rand, B. Surface characteristics of carbon fibres from PAN / B. Rand, R. Robinson // *Journal of Carbon*. – 1977. – № 15. – P. 257-263.
75. Su, F. Tribological and mechanical properties of the composites made of carbon fabrics modified with various methods / F. Su, Z. Zhang, K. Wang, W. Jiang, W. Liu // *Journal of Composites A*. – 2005. – № 36. – P. 1601-1607.
76. Zhang, X.R. The effect of fiber oxidation on the friction and wear behaviors of short-cut carbon fiber/polyimide composites / X.R. Zhang, X.Q. Pei, Q.H. Wang // *Journal of Express Polymer Letters*. – 2007. – V. 1. – № 5. – P. 318-325.
77. Arkhipov, A.A. Change in the structure and properties of carbon fiber-reinforced plastic with a polysulfone matrix under the effect of gamma irradiation / A.A. Arkhipov, V.P. Korkhov, V.V. Pudnik, Yu.P. Rodin // *Journal of Mechanics*

of Composite Materials. – 1993. – V. 28. – № 6. – P. 591-596.

78. Sandler, J. Carbon-nanogber-reinfrbcd poly(etherether ketone) composites / J. Sandler, P. Werner, M.S.P. Shaffer, V. Demchuk, V. Altstadt, A.H. Windle // Journal of Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. – 2002. – № 33. – P. 1033-1039.

79. Puglia, D. Analysis of the cure reaction of carbon nanotubes/epoxy resin composites through thermal analysis and raman spectroscopy / D. Puglia, L. Valentini, J.M. Kenny // Journal of Applied Polymer Science. – 2003. – V. 88. – P. 452-458.

80. 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 // Journal of Polymer Science. – 2004. – P. 118-142.

81. Zhang, K. Effect of aminatedpolyphenylene 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 // Journal of Composites Science and Technology. – 2014. – V. 98. – P. 57-63.

82. 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.

83. 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.

84. 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.

85. Chukov, D. Novel carbon fibers reinforced composites based on polysulfone

matrix / D. Chukov, S. Nematulloev, A. Stepashkin, A. Maksimkin, D. Zherebtsov, V. Tcherdyntsev // MATEC Web of Conferences. – 2018. – V. 242. – P. 1-4.

86. Boudou, J.P. Oxygen plasma modification of pitch-based isotropic carbon fibres / J.P. Boudou, J.I. Paredes, A. Cuesta, A. Martínez-Alonso, J.M.D. Tascón, // Journal of Carbon.– 2003. – V. 41. – № 1. – P. 41-56.

87. Fu, R. Studies on the structure of activated carbon fibers activated by phosphoric acid / R. Fu, L. Liu, W. Huang, P. Sun // Journal of Applied Polymer Science. – 2003. – V. 87. – № 14. – P 2253-2261.

88. Yumitori S., Wang D., Jones F. The role of sizing resins in carbon fibre in forced polyethersulfone (PES). / S. Yumitori, D. Wang, F. Jones // Journal of Composites. – 1994. – V. 7. – P. 698-705

89. 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. – V. 4. – P. 1967-1984

90. Li, G. Novel carbon fiber/epoxy composite toughened by electrospun polysulfone nanofibers / G. Li, P. Li, Y. Yu, X. Jia, Sh. Zhang, Ryu S. Yang, // Materials Letter. – 2008. – V. 62. – P. 511-514

91. Friedrich, K. Fundamental aspects in manufacturing of thermoplastic composite materials / K. Friedrich, F. Hauptert, M. Hou, V. Klinkmüller // Journal of Technology for Design and Fabrication of Composite Materials and Structures. – 1995. – V. 14. – P. 333-348.

92. Hartwig, G. Interlaminar shear strength of carbon-fibre reinforced thermoplastics polycarbonate and polysulfone / G. Hartwig, H. Jager, S. Knaak / Nonmetallic materials and composites at low temperatures. – New York: Springer, 1986. – P. 167-175.

93. Plueddemann, E.P. Surface chemistry of silanes at the interface / E.P. Plueddemann / Silane Coupling Agents MA. – Boston: Springer, 1991. – P. 79-114.

94. Zheng, L. Modified continuous carbon fiber-reinforced poly (phthalazinone

ether sulfone ketone) composites by blending polyetherimide and poly (ether sulfone) / L. Zheng, G. Liao, T. Gu, Y. Han, X. Jian // Journal of Polymer Composites. – 2009. – P. 1842-1847.

95. Mukhopadhyay, S. Physical Modification of Natural Fibers and Thermoplastic Films for Composites – A Review / S. Mukhopadhyay, R. Figueiro // Journal of Thermoplastic Composite Materials. – 2009. – V. 22. – № 2. – P. 135-162.

96. Ткачук, А.И. Термопластичные связующие. Настоящее и будущее / А.И. Ткачук, Т.А. Гребенева, Л.В. Чурсова, Н.Н. Панина // Труды ВИАМ. – 2013. – № 13. – С. 1-11.

97. Chang, H.W. Wettability of Reinforcing Fibers / H.W. Chang, R.P. Smith, S.K. Li, A.W. Neumann / Molecular Characterization of Composite Interfaces. – Berlin: Springer, 1985. – P. 413-421.

98. Патент РФ № 2054015. Головкин Г.С., Шибанов А.К., Степанова М.И., Антонов В.В. Способ аппретирования углеродного волокна для производства полисульфонового пластика, 1996. Бюл. №31.

99. 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.

100. SABIC Innovative Plastics LNP Thermocomp GC006XXZ PSU [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [http://www.lookpolymers.com/polymer\\_SABIC-Innovative-Plastics-LNP-Thermocomp-GC006XXZ-PSU.php](http://www.lookpolymers.com/polymer_SABIC-Innovative-Plastics-LNP-Thermocomp-GC006XXZ-PSU.php).

101. Delaware Composites Design Encyclopedia: Processing and Fabrication Technology. – CRC Press, 1990. – Т. 3. – 238 p.

102. Ultrason® S 2010 G6 Polysulfone (PSU) [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.plasticsportal.com/products/dspdf.php?type=iso&param=Ultrason+S+2010+G6>.

103. LNP™ THERMOCOMP™ Compound Plastic Materials Supplied by SABIC [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.sabic.com/en/products/specialties/lnp-compounds/lnp-thermocomp-compound>.

104. Патент Великобритании № 1371686. Gallucci R.R. High modulus

poly(ether sulfone) compositions with improved impact, 2002.

105. Aciemo, D. Processing and Properties of Liquid Crystalline Polymers and LCP Based Blends / D. Aciemo, F.P. La Mantia. – Toronto: ChemTec Publishing, 1993. – 229 p.

106. Aciemo, D. Rheology and processing of liquid crystal polymers / D. Aciemo, A.A. Comer. – London: Chapman & Hall, 1996. – V. 2. – 317 p.

107. Schultz, D.H. Polymers as Rheology Modifiers / D.H. Schultz, J.E. Glass. – Washington: ACS Symposium. – 1991. – V. 462. – 505 p.

108. Garcia, M. Processability, Morphology and Mechanical Properties of Glass Fiber Reinforced Poly(Ether Sulfone) Modified by a Liquid Crystalline Copolyester / M. Garcia, J.I. Eguiaz, J. Nazbal // Journal of Polymer Composites. – 2003. – V. 24. – № 6. – P. 686-696.

109. 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 // Journal of Composites Science and Technology. – 2014. – V. 98. – P. 57-63.

110. Brantseva, T.V. Modification of epoxy resin by polysulfone to improve the interfacial and mechanical properties in glass fibre composites. III. Properties of the cured blends and their structures in the polymer/fibre interphase / T.V. Brantseva, Yu.A. Gorbatkina, V. Dutschk, K. Schneider, M.L. Kerber // Journal of Adhesion Science Technology. – 2004. – V. 18. – № 11. – P. 1309-1323.

111. Aurilia, M. Nanofilled polyethersulfone as matrix for continuous glass fibers composites / M. Aurilia, L. Sorrentino, L. Sanguigno, S. Iannace // Mechanical Properties and Solvent Resistance Advances in Polymer Technology. – 2010. – V. 29. – № 3. – P. 146-160.

112. Kroll, E. Enhancing aerospace engineering students' learning with 3D printing wind-tunnel models / E. Kroll, D. Artzi // Rapid Prototyping Journal. – 2011. – № 17. – P. 393-402.

113. 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.

114. Публичный аналитический доклад по развитию новых производственных технологий. Сколтех, 2014. – 203 с. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://isicad.ru/ru/pdf/ReportSkolkovo2014.pdf>.

115. Зленко М.А., Нагайцев М.В., Довбыш В.М. Аддитивные технологии в машиностроении. – М. – 2015. – 220 с.

116. Котельников, Г.П. Применение 3D-моделирования и аддитивных технологий в персонифицированной медицине / Г.П. Котельников, А.В. Колсанов, А.Н. Николаенко, Н.В. Попов и др. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://eesg.ru/uploads/media/17-1-body.pdf#page=20>.

117. 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.

118. For exceptional accuracy, finish and performance, choose Carbon Fiber [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.prototype.com/collections/new-releases-favorites/products/high-temp-carbon-fiber-pla-composite?variant=12470439492>.

119. 3D Printer Materials and Filament [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.stratasys.com/materials>.

120. Chuang, K.C. Additive manufacturing and characterization of ULTEM polymers and composites / K.C. Chuang, J.E. Grady, R.D. Draper / NASA CAMX Conference Proceedings. – Dallas: TX, 2015. – P. 1-16.

121. 3D Carbon Fiber Filament [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.bioprintingsystems.com/carbon-fibre-3d-printer-filament.html>

122. A Revolution in Manufacturing [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://arevolabs.com>.

123. Tekinalp, H.L. Highly oriented carbon fiber–polymer composites via additive manufacturing / H.L. Tekinalp, V. Kunc, G.M. Velez-Garcia, C.E. Duty, L.J. Love, A.K. Naskar, C.A. Blue, S. Ozcan // Journal of Composites Science and Technology. – 2014. – P. 144-150.

124. Tian, X. Interface and performance of 3D printed continuous carbon fiber reinforced PLA composites / X. Tian, T. Liu, Ch. Yang, Q. Wang, D. Li // *Journal of Composites: Part A*. – 2016. – V. 88. – P. 198-205.
125. Ultra-Performance 3D Printing Filament [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.3dxtech.com>.
126. 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 // *Journal of Composites Science and Technology*. – 2014. – № 105. – P. 144-150.
127. Ning, F. Additive manufacturing of carbon fiber reinforced thermoplastic composites using fused deposition modeling / F. Ning, W. Cong, J. Qiu, J. Wei, S. Wang // *Journal of Composites Part B: Engineering*. – 2015. – № 80. – P. 369-378.
128. Love, 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. – V. 17. – № 29. – P. 1893-1898.
129. 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.
130. 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.
131. 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.
132. Klift, V.D. 3D printing of continuous carbon fibre reinforced thermo-plastic (CFRTP) tensile test specimens / V.D. Klift1, Y. Koga, A. Todoroki, M. Ueda, Y. Hirano, R. Matsuzaki // *Open Journal of Composite Materials*. – 2015. – V. 1. – № 6. – P. 18-27.

133. Tian, X. Interface and performance of 3D printed continuous carbon fiber reinforced PLA composites / X. Tian, T. Liu, Ch. Yang, Q. Wang, D. Li // *Journal of Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. – 2016. – № 88. – P. 198-205.
134. 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.
135. 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.
136. Kishore, V. Additive Manufacturing of High Performance Semicrystalline Thermoplastics and Their Composites / V. Kishore, X. Chen, C. Ajinjeru, A.A. Hassen // *Solid Freeform Fabrication 2016: Proceedings of the 27th Annual International*. – 2016. – P. 906-915.
137. Kishore, V. Additive manufacturing of high performance semicrystalline thermoplastics and their composites / V. Kishore, X. Chen, Ch. Ajinjeru, H.A. Arabi, J. Lindahl, J. Failla, V. Kunc, Ch. Duty // *An Additive Manufacturing Conference: Proceedings of the 26th Annual International. Solid Freeform Fabrication Symposium*. – 2016. – P. 1-10.
138. Шахмурзова, К.Т. Исследование влияния молекулярной массы на физико-химические свойства полифениленсульфонов / К.Т. Шахмурзова, Ж.И. Курданова, А.А. Жанситов, А.Э. Байказиев, В.А. Гучинов, С.Ю. Хаширова // *Известия КБГУ*. – 2016. – Т. 6. – № 3. – С. 64-67.
139. Шабаев, А.С. Новый метод исследования термической деструкции полисульфонов / А.С. Шабаев, А.А. Жанситов, Ж.И. Курданова, С.Ю. Хаширова, А.К. Микитаев // *Высокомолекулярные соединения: Б*. – 2017. – Т. 59. – № 2. – С. 168-176.
140. Слонов, А.Л. Исследование влияния геометрических характеристик углеродных волокон на свойства полифениленсульфона / А.Л. Слонов,



А.А. Жанситов, Е.В. Ржевская, Д.М., Хакулова, Э.В. Хакяшева, С.Ю. Хаширова // Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения: материалы XIV Международной научно-практической конференции. – Нальчик: 2018. – С. 187-192.

141. Слонов, А.Л. 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.

142. Slonov, A.L. 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.

143. 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.

144. 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.

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

146. Михайлин, Ю.А. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы / Ю.А. Михайлин. – СПб.: Профессия, 2006. – 624 с.

147. Барштейн, Р.С. Пластификаторы для полимеров / Р.С. Барштейн, В.И. Кирилович, Ю.Е. Носовский. – М.: Химия, 1982. – 200 с.

148. Козлов, П.В. Физико-химические основы пластификации полимеров /

- П.В. Козлов, С.П. Панков. – М.: Химия, 1982. – 224 с.
149. Калинин Э. Л., Саковцева М. Б. Эффективное литье под давлением полимерных материалов со смазками // Полимерные материалы. – 2014. – № 7. – С. 12-26.
150. Кербер, М.Л. Физические и химические процессы при переработке полимеров / М.Л. Кербер, А.М. Буканов, С.И. Вольфсон – СПб.: Научные основы и технологии, 2013. – 318 с.
151. Слонов, А.Л. 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.
152. Власов, С.В. Основы технологии переработки пластмасс / С.В. Власов, Л.Б. Кандырин, В.Н. Кулезнев. – М.: Химия, 2004. – 600 с.
153. Перепечко, И.И. Акустические методы исследования полимеров / И.И. Перепечко. – М.: Химия, 1973. – 296 с.
154. Тагер, А.А. Физикохимия полимеров / А.А. Тагер. – М.: Химия, 1978. – 544 с.
155. Беев, А.А. Угленасыщенные полимерные композиты на основе высокотемпературного термопластичного связующего / А.А. Беев, Д.А. Беева, И.В. Мусов, Е.В. Ржевская, С.Ю. Хаширова // Химические волокна. – 2018. – № 6. – С. 66-68.
156. Слонов, А.Л. 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.
157. Slonov, A.L. Mechanical properties of polyphenylene sulfone obtained by the

3D-printing method / A.L. Slonov, A.A. Khashirov, A.A. Zansitov, E.V. Rzhetskaya, I.V. Musov, S.Yu Khashirova // Material Science Forum. – 2018. – V. 935. P. 21-26.

158. Слонов, А.Л. 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.

159. 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.

160. Slonov, A.L. 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.

161. 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.