

*На правах рукописи*

**Хакулова Диана Мухамедовна**

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

**02.00.06 – высокомолекулярные соединения**

**АВТОРЕФЕРАТ**

**диссертации на соискание ученой степени**

**кандидата технических наук**

**Нальчик – 2018 г.**

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

- Научный руководитель:** **Хаширова Светлана Юрьевна**  
доктор химических наук, профессор
- Официальные оппоненты:** **Вольфсон Светослав Исаакович**  
доктор технических наук, профессор, Казанский национальный исследовательский технологический университет, заведующий кафедрой «Химии и технологии переработки эластомеров»  
**Устинова Татьяна Петровна**  
доктор технических наук, профессор, Энгельсский технический институт (филиал) федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Саратовский государственный технический университет им. Гагарина Ю.А.», профессор кафедры «Технологии и оборудование химических, нефтегазовых и пищевых производств»
- Ведущая организация:** **федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН)**

Защита диссертации состоится «21» декабря 2018 г. в 15:00 на заседании диссертационного совета Д 212.076.09 при ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова» по адресу: 360004, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173, ауд. № 203 главного корпуса.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова» по ссылке [www.kbsu.ru](http://www.kbsu.ru)

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

Автореферат разослан « \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2018 года

Ученый секретарь  
диссертационного совета

И.В. Долбин

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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

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

Перспективным для применения в FDM-технологии (метод послойного нанесения расплавленной полимерной нити) является полифениленсульфон и композиционные полимерные материалы на его основе, которые сочетают высокую термостойкость, механическую прочность, химическую стабильность, радиационную стойкость, биологическую совместимость и являются перспективными для использования в машиностроении, аэрокосмической, автомобильной, электронной и медицинской промышленности.

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

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

**Цель работы** заключалась в разработке композиционных материалов на основе полифениленсульфона с повышенными эксплуатационными и технологическими характеристиками для применения в аддитивных технологиях, изучении их

термических и физико-механических свойств.

Основные задачи работы заключались в следующем:

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

**Научная новизна работы.** Разработан новый эффективный способ получения композиционных материалов на основе полифениленсульфона с высокой ударной вязкостью и модулем упругости, основанный на особенностях распределения наполнителя в бинарной системе полифениленсульфон-поликарбонат.

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

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

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

Продемонстрирована возможность получения 3D-изделий из разработанно-

го композитного полифениленсульфона, не уступающих по свойствам литьевым образцам.

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

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

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

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

**Положения, выносимые на защиту:**

- результаты исследования влияния различных наполнителей на свойства полифениленсульфона;
- результаты исследования влияния различных полимерных добавок на свойства полифениленсульфона;
- результаты исследования влияния способа получения и состава композитных полифениленсульфонов на их физико-механические, термические, технологические свойства;
- результаты исследования деформационно-прочностных, термических

свойств и огнестойкости разработанных композиционных материалов;

- результаты апробации разработанных композитов в 3D-печати и свойства полученных 3D-изделий.

**Достоверность полученных результатов** подтверждается надежностью использованной совокупности физико-химических методов исследования, воспроизводимостью и согласованностью экспериментальных данных.

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

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

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

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

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

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

**Глава 1** посвящена обзору имеющихся в литературе способов синтеза и пе-

переработки материалов на основе полифениленсульфона. Особое внимание уделено исследованиям в области переработки полимерных и композиционных материалов, применимых в аддитивных технологиях. Сделаны выводы, обосновывающие цели и задачи исследований, поставленные в работе.

**Глава 2 (экспериментальная часть)** включает основные объекты исследования и их характеристики. Представлены методики получения полимерных и композиционных материалов. Приведены и охарактеризованы методы исследования, использованные в работе для изучения структуры, физико-механических свойств полученных материалов, методики получения и переработки композитов.

**Глава 3 (обсуждение результатов)** состоит из шести разделов, в которых изложены результаты проведенных экспериментальных исследований и их обсуждение.

### **3.1 Влияние различных наполнителей на свойства полифениленсульфона**

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

С целью выявления наиболее эффективного типа наполнителя были получены и исследованы композитные материалы на основе полифениленсульфона (ПФСн). В качестве полимерной матрицы использовался синтезированный в Лаборатории прогрессивных полимеров КБГУ ПФСн на основе 4,4'-дигидроксидифенила и 4,4'-дихлордифенилсульфона, с характеристической вязкостью 0,5 дл/г. В качестве наполнителей использовались: тонкодисперсный мел, марки М-1 (Россия), со средним размером частиц 0,8 мкм; тальк фирмы «Imerys», марки Luzenac А7С (Франция), со средним размером частиц 2 мкм; серебристый графит марки ГЛ-1 со средним размером частиц 20 мкм, скрытокристаллический графит марки ГЛС-3, со средним размером частиц 10 мкм; молотое углеродное волокно фирмы R&G (Германия), со средней длиной волокон 0,25-0,35 мм.

В таблице 1 представлены физико-механические свойства полученных композитов.

Таблица 1- Физико-механические свойства композитов на основе ПФСн (образцы получены методом литья под давлением)

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

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

Из таблицы 1 видно, что введение карбоната кальция в ПФСн приводит к снижению ударной вязкости и относительного удлинения, вместе с тем наблюдается повышение модуля упругости. С увеличением концентрации наполнителя указанные эффекты усиливаются. Такое воздействие является типичным для твердых наполнителей: препятствуя деформации полимерной матрицы, они повышают ее жесткость и снижают пластичность. Помимо этого, введение мела приводит к небольшому снижению предела текучести, что, по-видимому, связано с низким коэффициентом формы частиц наполнителя и невысокой адгезией к полимерной матрице относительно энергии когезии самого полимера.

При введении 10 % талька в ПФСн также наблюдается значительное повышение модуля упругости, кроме того, возрастает предел текучести и прочность при разрыве, что, очевидно, связано с пластинчатой формой частиц талька, которые оказывают армирующее действие. При 15 %-ом содержании талька модуль упругости при изгибе композита превосходит соответствующее значение исходного ПФСн на 62 %, модуль упругости при растяжении на 61 %, предел прочно-



сти при растяжении на 44 %. При этом наблюдается существенное снижение ударопрочности и отсутствие пластической деформации.

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

Добавление дискретных углеродных волокон (УВ), сопровождается существенным повышением модуля упругости и прочности ПФСн. Введение 5 % УВ приводит к резкому снижению ударной вязкости и потере пластичности (отсутствует предел текучести при растяжении), однако, в отличие от композитов с тальком, с увеличением концентрации УВ ударопрочность без надреза практически не меняется. У образцов с надрезом наблюдается равномерное повышение данного свойства. При введении 10 % УВ модуль упругости при изгибе возрастает в среднем на 100 %, а прочность при разрыве на 40 %, однако при этом существенно снижается ударопрочность, что является недостатком волокнонаполненных материалов.

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

Таким образом, проведенные исследования показали, что наиболее перспективными наполнителями являются тальк и УВ, которые обеспечивают значительное повышение физико-механических свойств ПФСн, исходя из чего, данные наполнители были выбраны для дальнейших работ.

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

Исследование термических свойств композитных материалов на основе ПФСн с различным содержанием талька показали, что введение талька не оказывает заметного влияния на температуру начала деструкции композитов, но при этом меняется характер кривой разложения (рисунок 1).

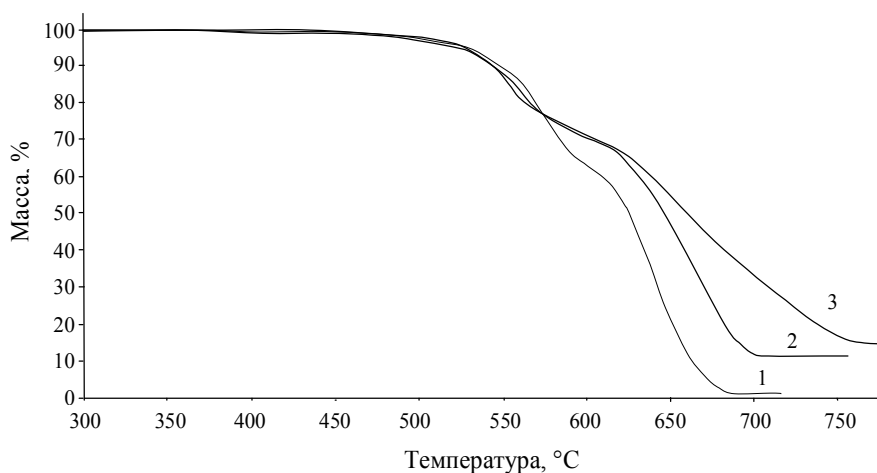


Рисунок 1 – Кривые термической деструкции на воздухе:  
1 – ПФСн; 2 – ПФСн+10 % талька; 3 – ПФСн+15 % талька.

Так, с повышением содержания талька второй этап деструкции смещается в область более высоких температур и пропорционально увеличивается коксовый остаток (таблица 2), что обусловлено высокой термостойкостью талька (около 900 °С).

Таблица 2 - Термические свойства композитов на основе ПФСн и талька

Состав	$T_c$ , °С	$T_{2\%}$ , °С	$T_{5\%}$ , °С	$T_{10\%}$ , °С	Кокс. остаток, %
ПФСн	219	491	526	544	-
ПФСн + 5 % талька	217	489	524	542	4,6
ПФСн + 10 % талька	215	485	526	547	11,0
ПФСн + 15 % талька	214	483	518	543	15,0

Температура стеклования композитов с увеличением содержания талька незначительно, но снижается (таблица 2, рисунок 2). Так, добавление 15 % талька снизило температуру стеклования ПФСн на 5 °С.

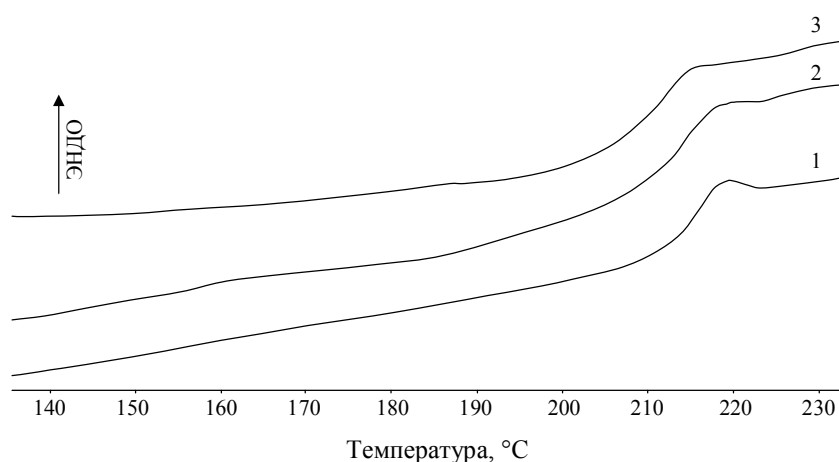


Рисунок 2 – Кривые ДСК: 1 – ПФСн; 2 – ПФСн+10 % талька;  
3 – ПФСн+15 % талька

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

### 3.1.3 Исследование термических свойств композиционных материалов на основе полифениленсульфона и углеродного волокна (УВ)

Проведенные исследования термических свойств полученных композиционных материалов на основе ПФСн и УВ приведены в таблице 3.

Таблица 3 - Термические свойства композиционных материалов на основе ПФСн и УВ

Образец	$T_c$ , °C	$T_{2\%}$ , °C	$T_{5\%}$ , °C	$T_{10\%}$ , °C
ПФСн	219	491	526	544
ПФСн+10 % УВ	219	506	542	563
ПФСн+20 % УВ	219	514	549	571

Из таблицы 3 видно, что введение УВ, в отличие от талька, не влияет на значение температуры стеклования ПФСн. При этом наблюдается весьма существенное повышение термостойкости – в среднем на 5 %.

### 3.2 Исследование полимер - полимерных композиционных материалов на основе полифениленсульфона

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

Исходя из этого, представляло интерес изучить влияние ударопрочного полистирола (УПС), акрилонитрилбутадиенстирола (АБС) и поликарбоната (ПК) на ударную вязкость ПФСн с целью выявления наиболее эффективного модификатора для дальнейшего получения одновременно жестких и ударопрочных композитов. В таблице 4 приведены свойства полученных полимер-полимерных композитов на основе ПФСн.

Таблица 4 - Механические свойства полимер-полимерных композитов на основе ПФСн (образцы получены литьем под давлением)

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

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

В случае использования УПС и АБС наблюдается их полная несовместимость с ПФСн: образцы материала получаются неоднородные, с расслоением уже в процессе экструзии, соответственно их содержание способствует лишь снижению ударной вязкости и охрупчиванию полимера. Как видно из таблицы 4, у образцов с АБС и УПС отсутствует предел текучести, что говорит о неспособности материала к пластическим деформациям.

Таким образом, установлена достаточно высокая эффективность ПК в роли модификатора ударной вязкости ПФСн, который был выбран для дальнейшей разработки трехкомпонентных композитов для 3D-печати.

### **3.3 Разработка композиционных материалов на основе полифениленсульфона, талька и поликарбоната**

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

Композиты получали 3 способами:

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

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

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

При этом качественный и количественный состав композитов оставался неизменным.

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

Результаты исследования физико-механических свойств композитов ПФСн/тальк/ПК, полученных различными способами, приведены в таблице 5.

Таблица 5 – Механические свойства композитов ПФСн/тальк/ПК, полученных различными способами (образцы получены литьем под давлением)

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

\*ПФСнТ – ПФСн наполненный 10 % талька

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

Такой, противоположный ожидаемому, эффект, по-видимому, является результатом образуемой фазовой структуры данного трехкомпонентного композита.

Введение наполнителя в смесь полимеров ПФСн/ПК, которая является термодинамически несовместимой, что подтверждается методом ДСК (наличие 2 пиков соответствующих стеклованию ПК и ПФСн, рисунок 3), может сопровождаться его концентрированием в большей степени в одной из фаз. Это зависит от сродства наполнителя с тем или иным компонентом или же от реологических свойств смешиваемых полимеров. При одновременной загрузке смеси из 3 компонентов в экструдер (способ 1), наполнитель, очевидно, концентрируется в фазе ПК, так как при температурах переработки текучесть его расплава существенно выше. Это сопровождается потерей его пластических свойств и снижением пластичности композита в целом.

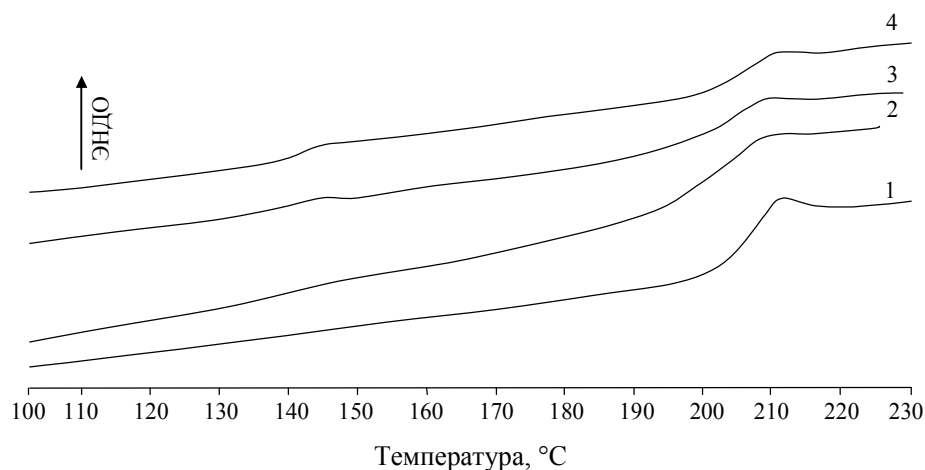


Рисунок 3 – Кривые ДСК: 1 – ПФСн; 2 – ПФСн+10 % ПК; 3 – ПФСн+20 % ПК; 4 – ПФСн+30 % ПК.

Последовательность введения компонентов может играть решающую роль в распределении наполнителя в бинарной системе, благодаря чему можно «принудительно» увеличить его содержание в той или иной фазе. Данный факт может существенно отражаться на механических свойствах композита. Исходя из этих соображений, композиты аналогичного состава были получены предварительной экструзией ПФСн совместно с наполнителем, с последующим введением ПК (способ 2). Это позволило сконцентрировать наполнитель в фазе ПФСн, и ПК смог реализовать свой потенциал как модификатор ударной вязкости. При достижении 20 %-ой концентрации ПК, образцы при испытаниях без надреза уже не разрушаются, как и исходный ПФСн.

Композиты, полученные предварительной экструзией ПК с тальком с последующим введением в ПФСн (способ 3), подтвердили суждение о механизме распределения наполнителя. Концентрирование наполнителя в ПК привело к получению образцов с низкой ударной вязкостью, причем повышение содержания ПК способствует большему охрупчиванию материала. Аналогичный эффект наблюдается при получении композитов способом 1, что подтверждает концентрирование наполнителя в фазе ПК. Снижение ударной вязкости с повышением концентрации ПК в случае трехкомпонентных систем можно объяснить тем, что сокращается доля ударопрочной полимерной матрицы за счет повышения содержания непластичного компонента (смеси ПК/тальк). Это приводит к эффектам, которые подобны наполнению пластичной матрицы жесткими добавками, соответственно с повышением их содержания способность к высокоскоростным деформациям снижается.

Таким образом, выявлено, что порядок введения компонентов в системе ПФСн/тальк/ПК играет решающую роль в формировании структуры и механических свойств композиционного материала. Концентрирование жесткого наполнителя в фазе ПК приводит к потере его модифицирующей способности, что сопровождается снижением ударной вязкости и пластичности композита в целом, причем с увеличением концентрации ПК указанные эффекты усиливаются. При направленном предварительном концентрировании наполнителя в фазе ПФСн, ПК вновь выступает как модификатор ударной вязкости, как и в случае с ненаполненным ПФСн.

### **3.3.2 Исследование термических свойств композитов на основе полифениленсульфона, талька и поликарбоната**

Проведены исследования термических свойств трехкомпонентных композитов ПФСн/тальк/ПК, полученных тремя вышеуказанными способами. Исследования методом ДСК подтвердили выводы об особенностях распределения наполнителя в двухфазной системе ПФСн/ПК (таблица 6).



Таблица 6 – Термические свойства трехкомпонентных композитов ПФСн/тальк/ПК, полученных различными способами

Состав	T <sub>c</sub> , °C
ПФСн +10 % талька+ 5 % ПК способ 1	206
ПФСн +10 % талька+ 5 % ПК способ 2	213
ПФСн +10 % талька+ 10 % ПК способ 1	202
ПФСн +10 % талька+ 10 % ПК способ 2	209
ПФСн +10 % талька+ 10 % ПК способ 3	200

Как видно из таблицы 6, композиты ПФСн/тальк/ПК, полученные способом 1 (при одновременной загрузке всех компонентов) имеют более низкие значения температуры стеклования (T<sub>c</sub>). Наиболее высокими значениями T<sub>c</sub> характеризуются композиты полученные способом 2, а композит полученный способом 3 имеет значение T<sub>c</sub>, близкое к композиту полученному способом 1 аналогичного состава, что подтверждает схожесть их фазовой структуры.

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

#### **3.4.1 Исследование физико-механических свойств композитов на основе полифениленсульфона, углеродного волокна и поликарбоната**

В данном разделе приведены результаты разработки композитов на основе ПФСн и УВ. Как и в случае с тальком композиты получали тремя способами.

Из таблицы 7 видно, что получение композитов ПФСн/УВ/ПК способом 1 не приводит к повышению ударной вязкости, как это наблюдалось и в случае композитов с тальком. Напротив, содержание ПК способствует повышению прочности и модуля упругости композита.

При введении в композитный состав ПК способом 2 повышение ударопрочности, в отличие от композита с тальком, происходит совсем незначительно, при этом он уступает композиту, полученному способом 1 по прочности и модулю упругости.

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

Таблица 7 – Физико-механические свойства композитов на основе ПФСн, УВ и ПК

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

\*ПФСнУВ – ПФСн наполненный 20 % УВ

Существенные различия в свойствах композитов полифениленсульфона с тальком и УВ, полученных различными способами, обусловлены тем, что введение волокнистого наполнителя приводит к значительному повышению вязкости расплава и действие высоких сдвиговых напряжений при переработке приводит к разрушению углеродных волокон. При переработке способом 2 УВ подвергаются двукратной экструзии, что увеличивает степень их разрушения. При переработке способом 3, также осуществляется двукратная экструзия, однако предварительно получаемый концентрат на основе ПК содержит около 60 % наполнителя, что также приводит к существенному повышению вязкости расплава и, как следствие, увеличению сдвиговых напряжений, что вызывает большее разрушение УВ.

В связи с этим мы наблюдаем высокие значения модулей упругости и прочности (таблица 7), а также низкие значения ударной вязкости композитов, полученных способом 1 (однократная экструзия), где волокнистый наполнитель меньше всего подвергается разрушению. Композиты, полученные способом 2, характеризуются средними значениями механических свойств: чуть более высокая ударная вязкость и, напротив, более низкие значения жёсткости и прочности по сравнению с композитом полученным способом 1, так как экструзия проходила дважды. Композиты, полученные способом 3, имеют самые высокие значения ударной вязкости и самые низкие упруго-прочностные свойства, так как произошло значительное разрушение частиц наполнителя.

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

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

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

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

Исследования термических свойств композитов показали (таблица 8), что введение УВ не приводит к изменению температуры стеклования ПФСн. Однако, введение ПК сопровождается снижением  $T_c$ , причем в равной степени независимо от способа введения. Также содержание ПК в композите приводит к снижению его термостойкости. При этом образцы композитов, полученных способом 3, обладают большей термостойкостью (таблица 8).

Таблица 8 - Термические свойства композитов на основе ПФСн, ПК и УВ

Образец	ПТР г/10мин	T <sub>c</sub> , °C	T <sub>2%</sub>	T <sub>5%</sub>	T <sub>10%</sub>
ПФСн	32,7	219	488	526	544
ПФСнУВ*	15,7	219	491	532	558
<b>Способ 1</b>					
ПФСнУВ + 15 % ПК	23,0	214	453	486	505
<b>Способ 2</b>					
ПФСнУВ + 15 % ПК	23,52	214	464	491	510
<b>Способ 3</b>					
ПФСнУВ + 15 % ПК	20,0	214	464	492	516

\*ПФСнУВ – ПФСн наполненный 20 % УВ

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

### **3.5 3D-печать композиционных материалов на основе полифениленсульфона**

Для исследования применимости разработанных композиционных материалов на основе ПФСн и талька в 3D-печати методом ПНРПН на специальном двушнековом экструдере была получена нить диаметром 1,75 мм. Печать образцов проводилась при продольной ориентации нитей (ориентация растров 0°) и воздушным зазором между ними -0,07 мм. Для проведения физико-механических испытаний были напечатаны стандартизированные бруски и лопатки.

Механические свойства напечатанных образцов из зарубежного PPSU и трехкомпонентных композитных материалов (ПФСн/тальк/ПК), полученных разработанным способом 2, приведены в таблице 9.

Таблица 9 – Сравнение физико-механических свойств разработанных композитов с зарубежным аналогом (образцы получены 3D печатью)

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

\*н/р – образец не разрушается

Как видно из таблицы 9, разработанный композит ПФСн/15 % тальк/ 15 % ПК превышает зарубежный аналог по модулю упругости при изгибе на 86 %, модулю упругости при растяжении на 87 %, сохраняя при этом высокую ударную вязкость.

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

### **3.6 Исследование огнестойкости композита полифениленсульфон – тальк**

Отличаясь комплексом ценных технологических и эксплуатационных свойств, востребованных при изготовлении изделий ответственного и стратегического назначения, к разрабатываемым композиционным материалам предъявляются повышенные требования пожаробезопасности, а именно: по нормам горючести, дымообразования, тепловыделения и теплостойкости. Результаты исследования основных показателей горючести композита ПФСн+10 % талька, полученных на кон-калориметре при внешнем тепловом потоке 50 кВт/м<sup>2</sup> приведены в таблице 10.

Таблица 10 – Сравнительные данные основных показателей горючести ПФСн и композита на его основе

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

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

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

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

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

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

1. Впервые разработаны и исследованы новые полимерные композитные материалы на основе полифениленсульфона с оптимальными физико-механическими, термическими, технологическими свойствами для применения в 3D-печати методом послойного нанесения расплавленной полимерной нити.

2. Проведено сравнительное исследование влияния наполнителей – мела, талька, графита, углеродного волокна на свойства полифениленсульфона. Показано, что наиболее эффективными наполнителями являются тальк и углеродные волокна. Так, при 15 %-ом содержании талька модуль упругости при изгибе композита превосходит соответствующее значение исходного ПФСн на 62 %, модуль упругости при растяжении на 61 %, предел прочности при растяжении на 44 %. При введении

10 % УВ модуль упругости при изгибе возрастает в среднем на 100 %, а прочность при разрыве – на 40 %.

3. Исследована эффективность акрилонитрилбутадиенстирола, ударопрочного полистирола и поликарбоната в качестве модификаторов ударной вязкости полифениленсульфона. Выявлено, что наиболее высоким показателем ударной вязкости обладают полимер-полимерные композиты полифениленсульфона с поликарбонатом.

4. Разработан эффективный способ получения композита с высокой ударной вязкостью и модулем упругости, основанный на особенностях распределения талька в бинарной системе полифениленсульфон-поликарбонат. Показано, что концентрирование наполнителя в фазе поликарбоната приводит к низким значениям ударной вязкости, тогда как его концентрирование в фазе полифениленсульфона с последующим введением поликарбоната приводит к получению ударопрочного и высокомодульного композита.

5. Выявлено, что в случае композитов на основе полифениленсульфона и углеродных волокон поликарбонат не оказывает модифицирующего действия на показатель ударной вязкости, однако повышает модуль упругости и прочность композита. Показано, что вторичная переработка композитов с содержанием углеродных волокон в отличие от талька приводит к разрушению частиц наполнителя и снижению армирующего действия.

6. Показано, что введение талька в полифениленсульфон повышает его огнестойкость. Так, скорость тепловыделения композита с 10 % содержанием талька ( $50,70 \text{ кВт/м}^2$ ) значительно ниже, чем для полифениленсульфона ( $107,5 \text{ кВт/м}^2$ ), как и выделяемое количество теплоты (интегральная область под кривой скорости тепловыделения).

7. На основании проведенных исследований были разработаны композиционные материалы на основе полифениленсульфона сочетающие повышенные упругопрочностные, технологические свойства и ударную вязкость. Установлено, что 3D-изделия из разработанных композитов не уступают по свойствам литьевым и превосходят зарубежный аналог. Экспериментальные образцы композитного полифениленсульфона успешно прошли апробацию для 3D-печати крупногабаритных сложных тонкостенных изделий.

## **Список работ, опубликованных автором по теме диссертации**

### **Статьи в журналах списка ВАК**

1. Хакулова, Д.М. Синтез полисульфонов в условиях негомогенной поликонденсации / А.А.Беев, А.К.Микитаев, К.Т.Шахмурзова, Ж.И.Курданова, Р.А.Черкесова, А.Т.Цурова, Д.М.Хакулова, А.Х.Саламов // Известия КБГУ. – 2016. – Т. 6. – № 1. – С. 12-15.
2. Хакулова, Д.М. Исследование влияния наполнителей различной природы на свойства полисульфонов и определение возможности применения композитов на их основе в 3D-печати / А.Л.Слонов, А.А. Жанситов, И. В. Мусов, Е.В. Ржевская, Д.М. Хакулова, А.А Хаширов, С.Ю. Хаширова // Пластические массы – 2018. - № 7-8 – С. 34 -37.
3. Хакулова, Д.М. Исследование 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 // Химические волокна – 2018 – № 4. – С. 97–101
4. Хакулова, Д.М. Разработка композиционного материала на основе полифениленсульфона / А.Л. Слонов, А.А. Жанситов, В.И. Курданова, И.В. Мусов // Химические волокна. – 2018 – № 5. – С.90-95

### **Материалы Всероссийских и Международных конференций**

1. Хакулова, Д.М. Разработка композиционных материалов для 3D-печати на основе полифениленсульфона / А.Л. Слонов, А.А. Жанситов, Д.М. Хакулова, Ж.И. Курданова, И.В. Мусов, С.Ю. Хаширова // Материалы XIV международной научно-практической конференции «Новые полимерные композиционные материалы». – Нальчик. – 2018. – С. 197-202.
2. Хакулова, Д.М. Исследование влияния геометрических характеристик углеродных волокон на свойства полифениленсульфона / А.Л. Слонов, А.А. Жанситов, Е.В. Ржевская, Л.Х. Кучменова, И. В. Мусов, Д.М. Хакулова, Э.В. Хакаяшева, С.Ю. Хаширова // Материалы XIV международной научно-практической конференции «Новые полимерные композиционные материалы». – Нальчик. – 2018. – С. 187-192.

### **Патент на изобретение**

1. Патент № 2661154 РФ. Способ получения полисульфонов / Шахмурзова К.Т., Курданова Ж.И., Байказиев А.Э., Хаширова С.Ю., Жанситов А.А., Хакулова Д.М. 2018.