

УДК 678.6

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОРИСТОСТИ ВОЛОКНОНАПОЛНЕННЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИФЕНИЛЕНСУЛЬФОНА**Чеченов И.З., Слонов А.Л., Теунова К.Х., Ржевская Е.В., Мусов Х.В.,
Афаунов Ш.А., Локьяева З.А., Хаширова С.Ю.***ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарский государственный университет имени Х.М. Бербекова»,
Нальчик, e-mail: azamatslonov@yandex.ru*

Представлены результаты исследования пористости волокнонаполненных композиционных материалов на основе полифениленсульфона ПФСн). В качестве полимерной матрицы для композиционных материалов использован синтезированный ПФСн на основе 4,4'-дигидроксидифенила и 4,4'-дихлордифенилсульфона; в качестве армирующих наполнителей – молотое (0,2 мм) и рубленое (3 мм) углеродное волокно (УВ), которое вводили путем экструдирования в количестве до 40 мас. %. Обнаружено, что с увеличением содержания наполнителей пористость композитов растет, причем композиты с молотыми волокнами обладают более высокой пористостью, а показатель текучести расплава композитов незначительно снижается при превышении содержания наполнителей в 10 мас. %. В общем, с увеличением ПТР пористость имеет тенденцию к незначительному увеличению, что говорит о меньшей пористости композитов с более высокой вязкостью расплава. Волокнонаполненные полимерные нити, в отличие от дисперсно-наполненных, имеют рельефную поверхность, а поверхность среза или скола характеризуется высокой пористостью и неоднородностью. Порообразование является результатом физического разрыхления полимерной матрицы жесткими волокнами, которые, при выходе из экструзионной фильерной головки релаксируют и, ориентируясь, локально разрывают полимерный расплав. При этом, чем меньше длина волокна, тем большим модулем упругости и большим сопротивлением деформациям на сдвиг и на изгиб при переработке оно обладает, чем, по-видимому, объясняется большее разрыхление и порообразование в композитах с короткими волокнами.

Ключевые слова: полифениленсульфон, углеродные волокна, пористость

INVESTIGATION OF THE POROSITY OF FIBER-FILLED COMPOSITES BASED ON POLYPHENYLENESULFONE**Chechenov I.Z., Slonov A.L., Teunova K.Kh., Rzhevskaya E.V., Musov Kh.V.,
Afaunov Sh.A., Lokyaeva Z.A., Khashirova S.Yu.***Kabardino-Balkarian State University named after Kh.M. Berbekov, Nalchik,
e-mail: azamatslonov@yandex.ru*

The results of a study of the porosity of fiber-filled composites based on polyphenylenesulfone (PFS) are presented. As the polymer matrix for composite materials, synthesized PPS on the basis of 4,4'-dihydroxydiphenyl and 4,4'-dichlorodiphenylsulfone was used, as the reinforcing fillers – ground (0.2 mm) and chopped (3 mm) carbon fiber (HC), which was introduced by extrusion in an amount of up to 40 wt. %. It is found that the porosity of composites increases with the increase in the content of fillers, while composites with ground fibers have a higher porosity, and the melt flow index of composites decreases insignificantly when the content of fillers exceeds 10 wt. %. In general, with an increase in MFR, porosity tends to slightly increase, which indicates a lower porosity of composites with a higher melt viscosity. polymer filaments with high fiber content, unlike dispersed-filled fibers, have a relief surface, and the cut or cleaved surface is characterized by high porosity and heterogeneity. Pore formation is the result of the physical loosening of the polymer matrix by rigid fibers that, when exiting the extrusion die head, relax and, orienting themselves, locally break the polymer melt. Moreover, the smaller the length of the fiber, the greater the modulus of elasticity and the greater resistance to shear and bending deformation during processing, it has, than, apparently, more loosening and pore formation in composites with short fibers is explained.

Keywords: polyphenylenesulfone, carbon fibers, porosity

Полифениленсульфон (ПФСн) – аморфный термопласт со структурой гетероцепного полимера, сохраняющий работоспособность при повышенных температурах (до +220 °С). ПФСн обладает высокой химической и радиационной стойкостью, огнестойкостью, низким водопоглощением и малой усадкой при формовании [1–3].

В качестве армирующих наполнителей для ПФСн широкое применение находят углеродные волокна (УВ), которые придают материалу высокие механические свойства, повышенную теплостойкость и абляционную стойкость [4, 5]. При этом введение волокнистых наполнителей, как

правило, вызывает изменения в структуре полимера. В частности, наполнение сопровождается появлением внутренних пор. Так как поры относятся к объемным дефектам, то они могут влиять на прочностные и технологические свойства материала. Особенно это важно при использовании композитов в качестве материалов для 3D-печати методом FDM, где от пористости нитей зависит качество печати. В связи с этим целью данной работы является исследование зависимости пористости композиционных материалов на основе ПФСн от содержания волокнистых наполнителей и их размеров.

Материалы и методы исследования

В работе использовались молотые (0,2 мм) и рубленые (3 мм) УВ производства фирмы R&G, Германия. Углеродные волокна были предварительно подвержены термической обработке при 420 °С в течение 5 часов для удаления низкотемпературного аппарата.

В качестве полимерной матрицы для композиционных материалов использовался синтезированный ПФСн на основе 4,4'-дигидроксидифенила и 4,4'-дихлордифенилсульфона, с характеристической вязкостью около 0,4 дл/г [6–8].

Композиты получали смешиванием на высокоскоростном смесителе, а затем в расплаве на двухшнековом экструдере марки TwinTechScrew10 mm фирмы TwinTech (Великобритания) с пятью зонами нагрева при максимальной температуре 355 °С и скорости вращения шнеков 60 об/мин.

Композиционные материалы после экструдирования отливались на литьевой машине марки SZS-20 фирмы HaitaiMachinery (Китай) при температуре расплава 390–400 °С и температуре формы 180 °С.

Пористость материалов измерялась по формуле

$$P = \left(1 - \frac{\rho_v}{\rho_t}\right) \cdot 100\%, \quad (1)$$

где ρ_t – истинная плотность материала, кг/м³;

$$\rho_v = m/V, \quad (2)$$

где m – масса образца с порами, кг; V – объем образца с порами, м³.

Объем образца определяется по ГОСТ 15139-69 методом гидростатического взвешивания при использовании аналитических весов, подвесок и рабочей жидкости (дистиллированная вода). В день проведения испытаний измерялась температура рабочей жидкости и делалась поправка на плотность.

Результаты исследования и их обсуждение

Композиты на основе ПФСн были получены введением 10, 20, 30 и 40 % молотых

и рубленых УВ. Образцы композитов кондиционировались согласно ГОСТ 12423.

Из рис. 1 видно, что с увеличением содержания УВ пористость композитов повышается. По-видимому, это происходит по причине агрегирования частиц наполнителя, что приводит к ухудшению их смачиваемости полимерным расплавом. Также видно, что образцы с содержанием волокон длиной 0,2 мм имеют более высокие значения пористости, чем образцы, наполненные волокнами длиной 3 мм.

Для объяснения экспериментальных данных необходимо понять механизм образования пор. Волокнонаполненные полимерные нити (рис. 2, а), в отличие от дисперсно-наполненных (рис. 2, б), имеют рельефную поверхность, а поверхность среза или скола характеризуется высокой пористостью и неоднородностью, которая заметна даже невооруженным глазом (рис. 2, б).

Аналогичные проблемы были описаны в работе [9], где авторы связали пористость с выделением различных газов, однако, по-видимому, образование пор в нитях лишь в малой степени связано газовыделением, так как вводимые УВ предварительно отжигаются при температуре 420 °С. Исследование УВ до и после отжига методом термогравиметрического анализа (ТГА) (рис. 3) показывает, что исходное волокно теряет около 1,5 % массы начиная с 275 °С, что соответствует паспортным данным относительно содержания заводского аппарата (рис. 3, кривая 1), тогда как для отожженного УВ потеря массы начинается только выше 500 °С (рис. 3, кривая 2).

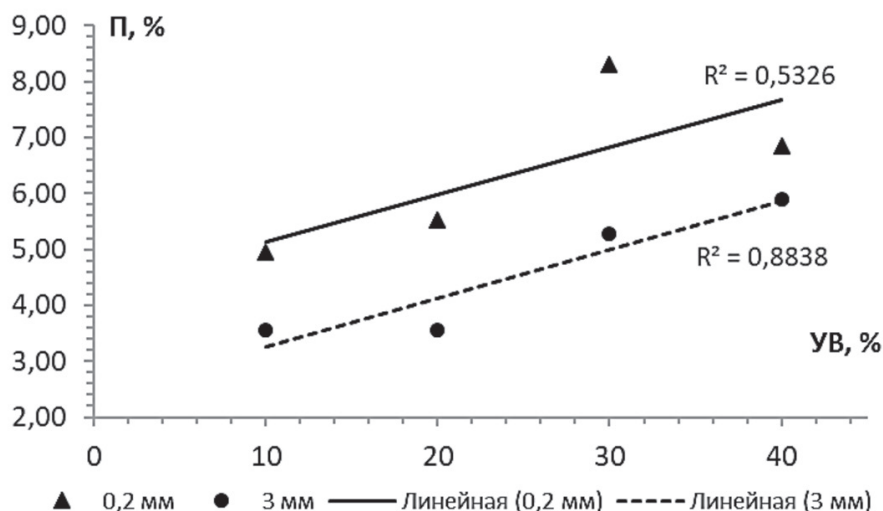


Рис. 1. Зависимость пористости от содержания УВ

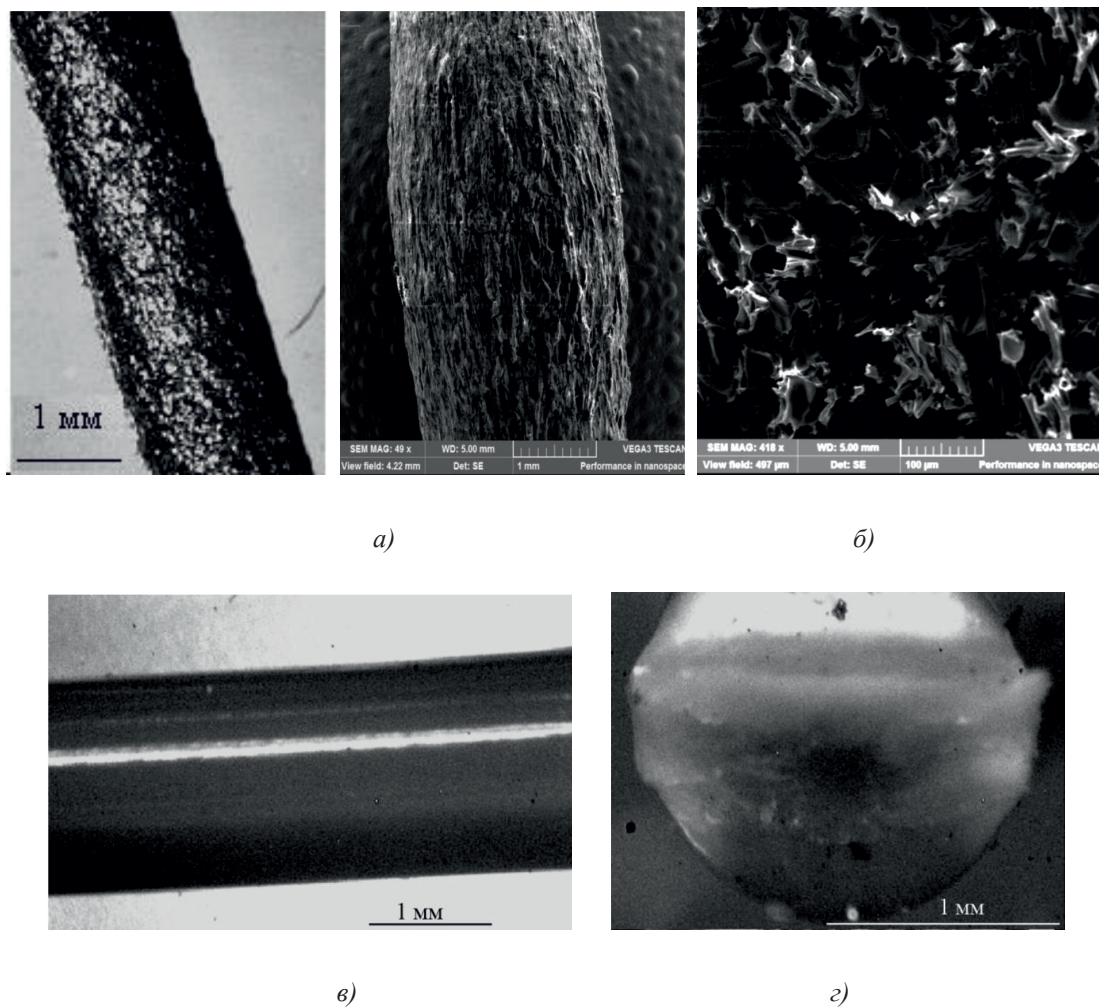


Рис. 2. Поверхность нити с содержанием UV (а) и талька (в);
срез нити с содержанием UV (б) и талька (г)

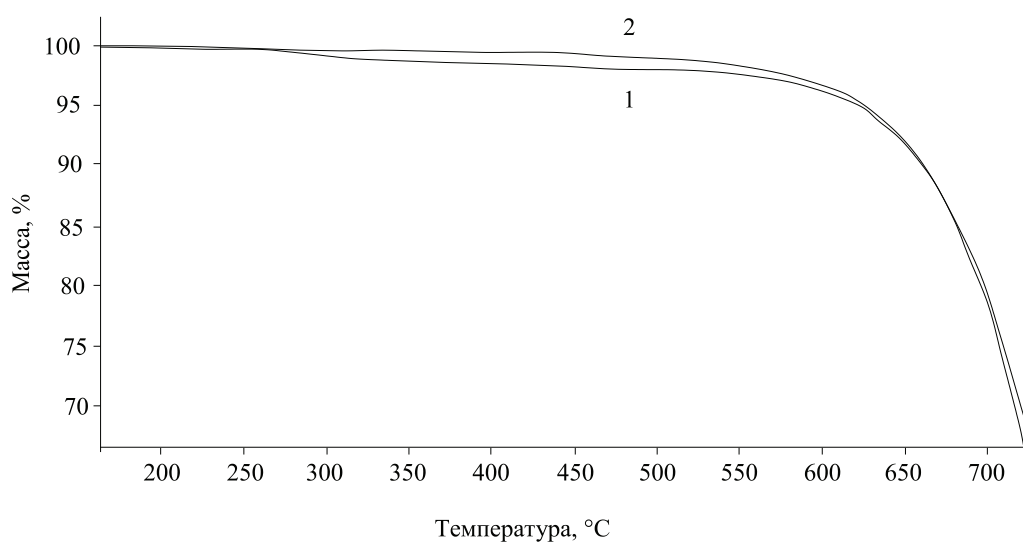


Рис. 3. Кривые ТГАУВ 0,2 мм: 1 – исходное; 2 – отожженное

Скорее всего, порообразование является результатом физического разрыхления полимерной матрицы жесткими волокнами, которые при выходе из экструзионной фильерной головки релаксируют и, ориентируясь, локально разрывают полимерный расплав. При этом, чем меньше длина волокна, тем большим модулем упругости и большим сопротивлением деформациям на сдвиг и на изгиб при переработке оно обладает, чем, по-видимому, объясняется большее разрыхление и порообразование в композитах с короткими волокнами (0,2 мм). Волокна с длиной 3 мм в меньшей степени концентрируют напряжения, могут деформироваться при переработке и в большей степени ориентироваться. Нельзя также не учитывать тот факт, что высокие сдвиговые напряжения, возникающие при наполнении полимера волокнами, приводят

к их разрушению при переработке методом экструзии [10]. Несмотря на это, для композитов с содержанием волокон с длиной 3 мм, по всей видимости, сохраняется длина, которая в среднем превосходит исходный размер волокон с длиной 0,2 мм, о чем свидетельствуют данные по реологии данных композитов.

Исследование влияния концентрации и длины волокнистых наполнителей на реологические свойства показало, что с увеличением содержания УВ показатель текучести расплава (ПТР) значительно снижается, при этом более низким ПТР обладают композиты с содержанием волокон длиной 3 мм. Полученные результаты (рис. 4) закономерны и говорят о снижении подвижности расплава из-за наличия жестких недеформируемых частиц, при этом чем больше длина частиц, тем более затрудняется течение расплава.

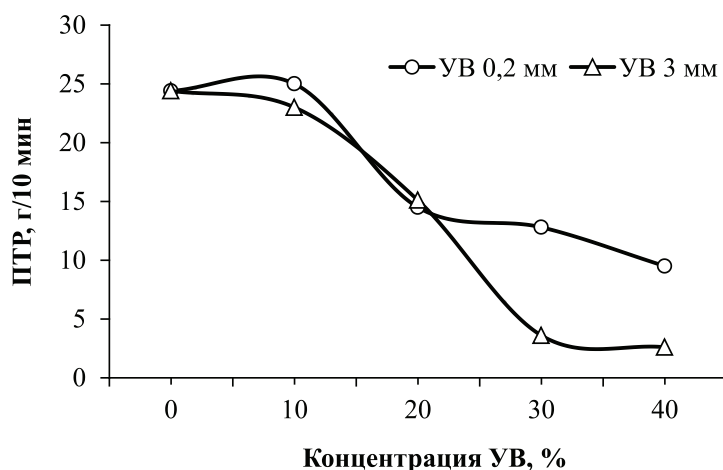


Рис. 4. Зависимость ПТР ПФСн от концентрации и длины УВ

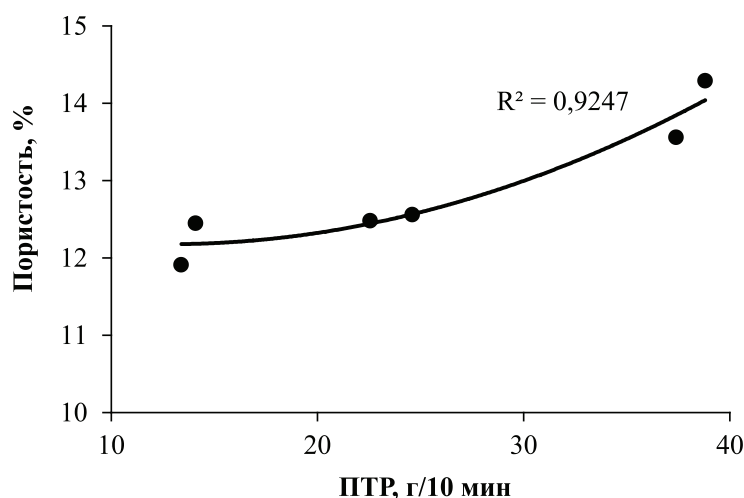
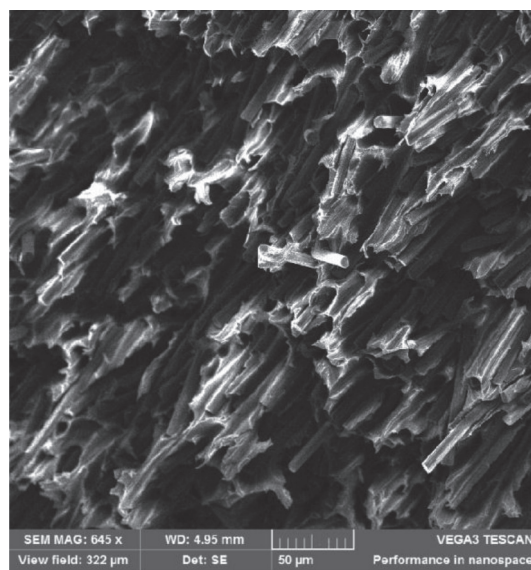
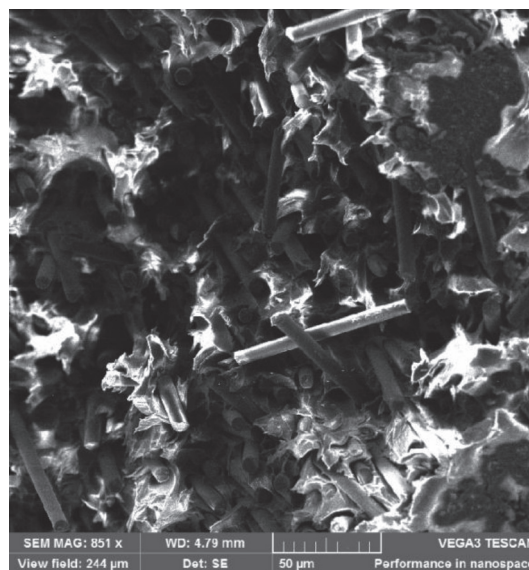


Рис. 5. График зависимости пористости композитов с УВ от значения ПТР



а)



б)

Рис. 6. Электронные снимки разрушенных образцов с содержанием УВ: а – 0,2 мм; б – 3 мм

Для выявления влияния текучести расплава на пористость были получены композиты с различными ПТР на основе ПФСн с УВ с длиной волокон 0,2 мм. Концентрация УВ для всех образцов составляла 30%. Вязкость расплава регулировалась за счет введения в состав композита различных концентраций высокотемпературного пластификатора.

Исследование зависимости пористости композитов от ПТР показало, что с увеличением ПТР пористость имеет тенденцию к незначительному увеличению, что говорит о меньшей пористости композитов с более высокой вязкостью расплава (рис. 5).

Исходя из описанного выше механизма порообразования, повышение пористости композитов с увеличением ПТР, по-видимому, обусловлено более низким сопротивлением разрыву и разрыхлению менее вязкого расплава полимера жесткими частицами наполнителя. Высокая вязкость расплава, а также меньшая жесткость волокон длиной 3 мм, вероятно, обуславливает более низкую пористость данных композитов.

Электронные снимки разрушенных образцов показывают достаточно высокую степень ориентации частиц наполнителя и наличие пустот, однако по данным снимкам затруднительно сделать определенные выводы о разности степени пористости (рис. 6).

Таким образом, проведенные исследования показывают, что угленаполненные композиты характеризуются определенной степенью пористости, которая обусловлена

физическими свойствами волокон. Повышение содержания волокнистых наполнителей приводит к увеличению пористости. Композиты с рублеными волокнами (3 мм), а также с большей вязкостью расплава характеризуются меньшей пористостью.

Список литературы

1. Михайлин Ю.А. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы / Ю.А. Михайлин. – СПб.: Профессия, 2006. – 624 с.
2. Tasselli F., Jansen J.C., Tocci E., Bazzarelli F., Bernardo P., Luis P., Degrive J., Drioli E., Van der Bruggen B. Preparation of solvent stable polyphenylsulfone hollow fiber nanofiltration membranes. *Journal of Membrane Science*, 2011, vol. 384, P. 89–96.
3. Kiani S., Mousavi S.M., Saljoughi E., Shahtahmassebi N. Novel High Flux Nanofibrous Composite Membrane Based on Polyphenylsulfone Thin Barrier Layer on Nanofibrous Support. *Fibers and Polymers*, 2017, Vol. 18, No. 8, pp. 1531–1544.
4. Кац Г.С. Наполнители для полимерных композиционных материалов / Г.С. Кац, Д.В. Милевски. – М.: Химия, 1981. – 736 с.
5. Пол Д.Р., Бакнелл К.Б. Полимерные смеси. Том II: Функциональные свойства. Пер. с англ. под ред. В.Н. Кулезева. – СПб.: Научные основы технологии, 2009. – 606 с.
6. Исследование синтеза и свойств сополисульфонов с кардовыми фрагментами / Ж.И. Курданова [и др.] // Пластические массы. – 2017. – № 7–8. – С. 23–26.
7. Shabaev A.S., Zhansitov A.A., Kurdanova Zh.I., Khashirova S.Yu., Mikitaev A.K. New Method of Investigation of Polysulfone Thermal Destruction. *Polymer Science, Series B*, 2017, vol. 59, No. 2, P. 216–224.
8. Zhansitov A.A., Khashirova S.Yu., Slonov A.L., Kurdanova Zh.I., Shabaev A.S., Khashirov A.A., Mikitaev A.K. Development of technology of polysulfone production for 3D printing. *High Performance Polymers*, 2017, vol. 29, No. 6, P. 724–729.
9. Кербер М.Л. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология: учеб пособие / М.Л. Кербер, В.М. Виноградова, Г.С. Головкин [и др.]; под ред. А.А. Берлина. – СПб.: Профессия, 2008. – 560 с.
10. Chuang K.C., Grady J.E., Draper R.D. Additive manufacturing and characterization of Ultem polymers and composites. *NASA / CAMX Conference Proceedings*. Dallas, TX, October 26–29, 2015.