

УДК 678.6

ТЕРМИЧЕСКАЯ И ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ПЛАСТИФИЦИРОВАННЫХ ВОЛОКНОПОЛНЕННЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИФЕНИЛЕНСУЛЬФОНА

© 2020 г. А. С. Шабает¹, А. А. Жанситов¹, *, Ж. И. Курданова¹,
Л. Х. Кучменова¹, С. Ю. Хаширова¹

¹Кабардино-Балкарский государственный университет
им. Х.М. Бербекова, г. Нальчик, Россия

*E-mail: azamat-z@mail.ru

Поступило в редакцию 31.05.2018 г.

После доработки 23.07.2019 г.

Принято к публикации 24.12.2019 г.

Методами термогравиметрического анализа и газовой хроматографии изучено влияние пластификации на термические свойства угле- и стеклонаполненных композитов на основе полифениленсульфона. Установлена связь между составом композитов и природой волокнистых наполнителей, а также влияние состава на термические и термоокислительные свойства материалов.

DOI: 10.31857/S0040364420020179

ВВЕДЕНИЕ

Развитие современной техники способствует разработке новых полимерных материалов с высокими значениями теплофизических свойств. К их числу относятся полифениленсульфоны (ПФСн). Вопросы, связанные с химическими превращениями полисульфонов (ПСФ) под действием высоких температур (выше 400°C), были подробно изучены ранее в работах [1–6], в которых были обнаружены различные газообразные и жидкие продукты термодеструкции. В работах [7–9] исследования проводились в более широком интервале температур, что позволило при более низких температурах (300–400°C) изучить процессы “сшивания”, а при более высоких – установить основные механизмы разложения. Однако теплофизические свойства композитных материалов на основе ПФСн, обладающих повышенной термостойкостью, высокими физико-механическими, диэлектрическими показателями, радиационной стойкостью, огнестойкостью, практически не исследовались. Кроме того, их применение в перспективных отраслях науки и техники ограничивается трудностью переработки, связанной с высокой вязкостью расплава, особенно в случае волокнонаполненных композитов. Пластификация суперконструкционных полимеров для повышения их технологичности зачастую приводит к снижению значений их теплофизических свойств. При этом в литературе практически отсутствуют данные, которые могут

стать основой для выбора предельно допустимого содержания пластификатора в суперконструкционных полимерах и композитах на их основе для сохранения устойчивости в заданном температурном диапазоне.

В настоящей работе изучено влияние пластификатора на термическую устойчивость угле- и стеклонаполненных композитов на основе высокотемпературного термопласта – полифениленсульфона.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследования проводились на композитах на основе полифениленсульфона, синтезированного в Центре прогрессивных материалов и аддитивных технологий при КБГУ, с 30%-ным содержанием углеродных (УВ) и стеклянных (СВ) волокон с длиной 0.2 мм фирмы R&G (Германия). Выбор данных составов обусловлен, во-первых, тем, что при данных концентрациях наполнителей существенно повышается вязкость расплавов, во-вторых, композиты обладают повышенными физико-механическими свойствами. В качестве пластификатора использовался предварительно синтезированный по методике, приведенной в работе [10], олигомер на основе 4,4'-дигидроксидифенила и 4,4'-дихлордифенилсульфона с молекулярной массой около 15000 г/моль. Пластификатор и наполнители вводились в полимерную матрицу смешиванием в расплаве на экструдере марки “TWINTECH SCREW 10 mm L/D = 3” (Великобритания) с пя-

Таблица 1. Термостойкость волокнонаполненных композитов с различным содержанием пластификатора

Состав	$T_{2\%}, ^\circ\text{C}$	$T_{5\%}, ^\circ\text{C}$	$T_{10\%}, ^\circ\text{C}$
ПФСн	504	529	550
ПФСнСВ (ПФСн + 30% СВ)	511	542	562
ПФСнСВ + 10% пластификатора	506	540	560
ПФСнСВ + 15% пластификатора	493	533	558
ПФСнСВ + 20% пластификатора	482	530	556
ПФСнУВ (ПФСн + 30% УВ)	536	562	582
ПФСнУВ + 10% пластификатора	536	562	580
ПФСнУВ + 15% пластификатора	523	550	574
ПФСнУВ + 20% пластификатора	518	547	572

Примечание. Нижние индексы обозначают температуры, при которых наблюдалась потеря 2%, 5% и 10% веса образца при нагревании.

тью зонами нагрева, со скоростью вращения шнека 60 об./мин и прямой подачей ингредиентов через бункер. Температуры в зонах нагрева варьировались от 200 до 355°C.

Термогравиметрические исследования проводились на приборе TGA 4000 фирмы “Perkin Elmer” на воздухе и в инертной среде (скорость потока в обоих случаях – 20 мл/мин) со скоростью подъема температуры 10°C/мин.

Анализ основных газообразных продуктов термической и термоокислительной деструкции выполнен на газовом хроматографе “Цвет-800” по методике, описанной в [11]. Термоокислительная стабильность композитов изучалась при температуре 350°C, термическая стабильность – при 450°C. Время термостатирования в обоих случаях составляло 30 мин. Нагрев образцов осуществлялся со скоростью 50°C/мин при закрытом гидрозатворе. Для всех композитов навеска составляла 60 мг.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Термогравиметрический анализ показал (табл. 1), что температура начала потери массы на воздухе всех композитов лежит в интервале от 480 до 540°C.

С повышением содержания пластификатора термостойкость композитов снижается (табл. 1). При этом композиты с УВ более термостойки, чем композиты с СВ.

Так как нагрев образцов при термогравиметрических исследованиях осуществляется со скоростью роста температуры 10 град./мин, этот метод не позволяет определить реальную температуру начала термодеструкции образцов и начала газовыделения. Поэтому необходимо более подробно изучить методом газовой хроматографии состав выделяющихся газообразных продуктов термической деструкции композитов при температурах, предшествующих указанным выше.

Метод газовой хроматографии позволяет зафиксировать минимальное газовыделение или поглощение кислорода, даже если оно суммарно составляет 0.001% от массы образца.

Так как переработка в изделия, получение нити для 3D-печати, сама печать, измерение показателя текучести расплава данных композиционных материалов осуществляются на воздухе в интервале температур 320–400°C, для исследования термоокислительной стабильности выбрана температура 350°C.

Сразу следует отметить, что при данных режимах пиролиза сколько-нибудь заметных количеств серосодержащих газов (SO₂, H₂S) обнаружено не было.

На рис. 1 представлены кривые поглощения кислорода композитами, которые отличаются

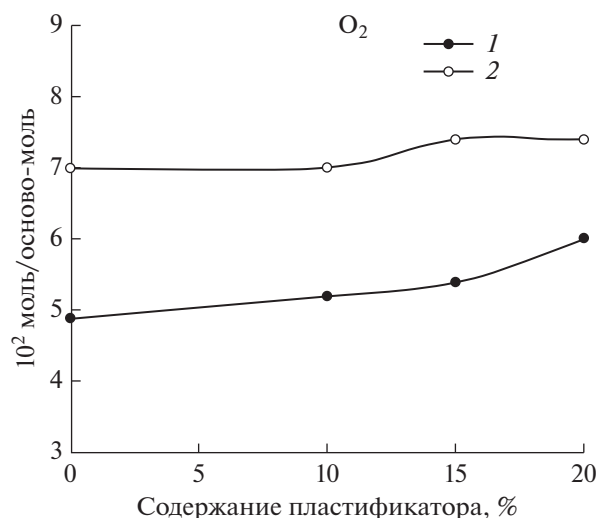


Рис. 1. Кривые поглощения кислорода композитами с углеволокнами (1) и стекловолокнами (2).

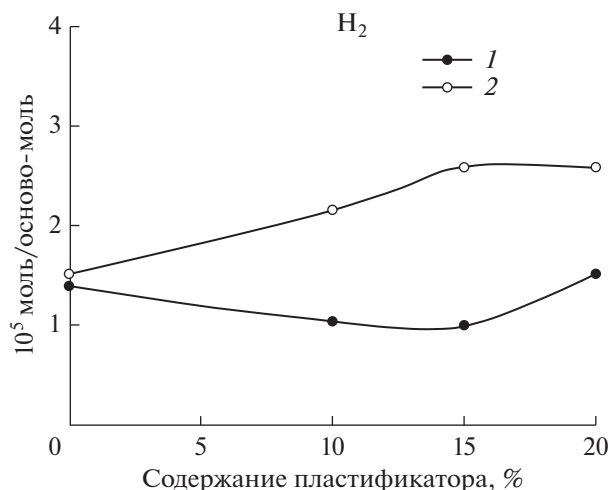


Рис. 2. Кривые выделения водорода композитами с углеволокнами (1) и стекловолокнами (2).

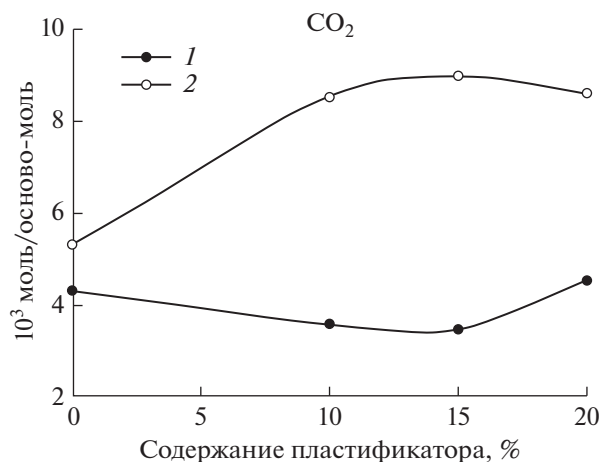
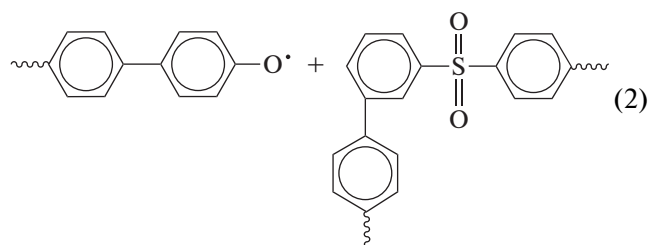
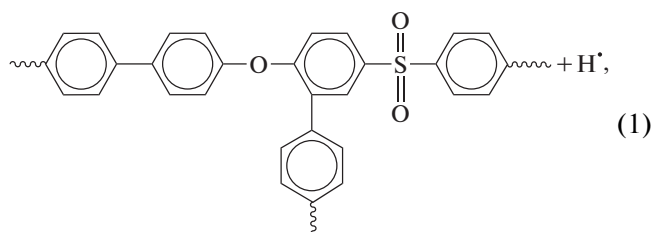


Рис. 3. Кривые выделения CO₂ композитами с углеволокнами (1) и стекловолокнами (2).

между собой процентным содержанием пластификатора. Композиты с СВ поглощают заметно больше кислорода по сравнению с угленаполненными композитами. С увеличением процентного содержания пластификатора количество поглощенного кислорода для обоих композитов меняется незначительно.

Использованный в данной работе метод [11] позволяет кроме изучения поглощения O₂ одновременно анализировать образующиеся в процессе окисления газообразные продукты, среди которых были обнаружены водород и диоксид углерода. На рис. 2 представлены кинетические кривые выделения водорода из стекло- и угленаполненных композитов в зависимости от содержания пластификатора.

Выход водорода для композитов, наполненных СВ, заметно больше (рис. 2, кривая 2) уже при содержании минимального количества пластификатора. При температуре исследования (350°C) речь не может идти о разрушении основной полимерной цепи матрицы, поэтому выход H₂ связан лишь с процессами структурирования, которые происходят при взаимодействии концевых гидроксильных групп с макромолекулой основной полимерной цепи:



Реакция (1) приводит к сшиванию, сопровождаемому выделением атомарного водорода, реакция (2) ответственна за разрушение основной полимерной цепи. При относительно низких температурах, как в рассматриваемом случае, реакции протекают преимущественно по схеме (1). Косвенным подтверждением протекания таких реакций служит некоторое увеличение количества выделяющегося водорода при введении пластификатора, с увеличением процентного содержания которого увеличивается и выход водорода. Дело в том, что в низкомолекулярном олигомере более подвижные концевые гидроксильные группы способны увеличивать интенсивность процессов сшивания.

Хотя количество образовавшегося водорода во всех случаях незначительно, не следует пренебрегать вкладом процессов структурирования в формирование физико-механических свойств готового изделия.

Несколько другая картина наблюдается в случае с образованием CO₂ в процессе термоокисления (рис. 3).

Не совсем понятен источник образования диоксида углерода. Это либо дефекты структуры матрицы и используемых пластификаторов, либо остаточные продукты термодеструкции эпоксидных смол, которыми были обработаны наполнители. Наилучшие результаты показали композиты с СВ, в которых небольшое количество угле-

Таблица 2. Состав композитов и объемы V образовавшихся газообразных продуктов

Композиты	V , мкл			
	H ₂	CO	CH ₄	CO ₂
ПФСн + СВ + 20% пластификатора	0.15	1.25	–	10.29
ПФСн + УВ + 20% пластификатора	0.07	0.53	–	6.74

кислого газа начинает выделяться только при содержании пластификатора в 20%. В образцах же со СВ выход диоксида углерода увеличивается более чем в два раза уже при содержании пластификатора, равном 10% (рис. 3, кривая 2). Поэтому при переработке пластифицированных стеклонеполненных высокотемпературных термопластов в изделия велика вероятность образования дефектов в виде полостей, которые непременно будут приводить к ухудшению физико-механических показателей.

Интересно отметить, что уменьшение количеств образовавшегося водорода и диоксида углерода для угленаполненных композитов наблюдается при добавлении 10 и 15% пластификатора (рис. 2 и 3). Обнаруженное явление свидетельствует о замедлении структурных превращений в угленаполненных композитах. За увеличение объема выделяющихся H₂ и CO₂ при добавлении пластификатора в количестве 20% (кривые 1, рис. 2, 3) отвечает уже сам пластификатор, который становится дополнительным источником газообразования.

Ранее авторами [12] было обнаружено, что в композитах, наполненных углеродными нанотрубками, появляются аномальные значения теплоемкости, которые объясняются дефектами в подсистеме наполнителя. Видимо, в настоящем случае пластификатор лучше смачивает УВ, и его введение в угленаполненные композиты способствует заполнению многочисленных дефектов наполнителя и формированию более упорядоченной структуры.

Термогравиметрический анализ показал, что начало потерь массы в инертной среде всех композитов лежит в интервале температур от 500 до 570°C. В связи с этим для анализа основных продуктов термической деструкции композитов выбрана температура 450°C, предшествующая началу интенсивных потерь массы (время пиролиза – 30 мин).

В табл. 2 приведены результаты исследования композитов, в состав которых входит 30% наполнителя (углеволокна или стекловолокна) и 20% пластификатора.

Как и в случае изучения термоокислительной стабильности, наилучшие результаты обнаружены у композиционного материала с УВ. Выход всех обнаруженных газообразных продуктов тер-

мической деструкции для них в разы меньше, чем для композитов с углеволокнами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные экспериментальные исследования показывают, что термическая устойчивость пластифицированных волоконнаполненных композитов зависит от природы наполнителя и количества введенного пластификатора. Выход всех обнаруженных газообразных продуктов деструкции, а также количества поглощенного кислорода для композитов с углеволокнами значительно меньше по сравнению со стеклонеполненными композитами. При исследованных температурно-временных режимах заметных разрушений основной полимерной цепи матрицы не наблюдается.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках соглашения № 14.577.21.0278 от 26 сентября 2017 г. (идентификатор проекта – RFMEFI57717X0278).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Fettes E.M., Devis F.O.* Polysulfones. Polyethers. Part 3. N.Y.–London: Interscience, 1962. P. 225.
2. *Gabler R.* Studika. Naye Polyphenilensulfone. Reaktionen an festen Polymeren // *J. Chimia.* 1974. V. 28. № 9. P. 567.
3. *Cudby M.E.A., Feasey R.G., Jennings B.E., Jones M.E.B., Rose J.B.* Synthesis of Poly(Arylene Sulphones) by Polycondensation of Arylsulphony Chlorides under Fridel Crafts Conditions // *Polymer.* 1965. V. 6. № 11. P. 589.
4. *Vogel H.A.* Polyarylsulfones: Synthesis and Properties // *Am. Chem. Soc. Polym. Prepr.* 1969. V. 10. № 1. P. 160.
5. *Hale W.F., Farnham A.G., Johnson R.N., Clendinning R.A.* Poly(Arylethers) by Nucleophilic Aromatic Substitution. 2. Thermal Stability // *J. Polym. Sci.: Part A-1: Polym. Chem.* 1967. V. 5. Iss. 9. P. 2399.
6. *Микитаев А.К., Коршак В.В., Шустов Г.Б.* Синтез и свойства галоидсодержащих полиарилатсульфоновых блок-сополимеров // *Высокомолек. соед. А.* 1982. Т. 24. № 12. С. 2558.
7. *Данилина Л.И., Телешов Э.Н., Праведников А.Н.* Термическая деструкция ароматических полисульфонов // *Высокомолек. соед. А.* 1974. Т. 16. № 3. С. 581.

8. Данилина Л.И., Телешов Э.Н., Праведников А.Н. О механизме термической деструкции ароматических полисульфонов // Докл. АН СССР. 1972. Т. 207. № 5. С. 1121.
9. Данилина Л.И., Муромцев В.Н., Праведников А.Н. Механизм образования фенола при термодеструкции ароматических полисульфонов // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 11. С. 2592.
10. Шахмурзова К.Т., Жанситов А.А., Курданова Ж.И., Байказиев А.Э., Гучинов В.А., Хаширова С.Ю. Исследование влияния молекулярной массы на физико-химические свойства полифениленсульфонов // Изв. Каб.-Балк. гос. ун-та. 2016. Т. 6. № 3. С. 64.
11. Shabaev A.S., Zhansitov A.A., Kurdanova Zh.I., Khashirova S.Yu., Mikitaev A.K. New Method of Investigation of Polysulfone Thermal Destruction // Polym. Sci. Series B. 2017. V. 59. № 2. P. 216.
12. Бабаев А.А., Алиев А.М., Теруков Е.И., Филиппов А.К. Теплофизические свойства полимерного композита на основе углеродных многостенных нанотрубок, полученного методом электроспиннинга // ТВТ. 2017. Т. 55. № 4. С. 513.