

3. BASF Aerospace Materials, Safety sheets, 2013
 4. ГОСТ 11012-69 "Пластмассы Методы испытания на абразивный износ", 01.01.1988
 5. International Standard ISO 4649, Rubber, vulcanized or thermoplastic - Determination of abrasion resistance using a rotating cylindrical drum device, 2010.

6. Гумен В.Р., Князкина И.В., Колбая В.Г., Коврига В.В. Исследование связи между естественной кратностью вытяжки и абразивной износостойкостью в полиэтиленах, Трение и Износ, статья в печати.

УДК 53.082.63

Влияние конформационных дефектов в боковой и основной цепях на поляризованность органосилоксанов при фазовых переходах первого рода

Н.Н. МАТВЕЕВ, В.В. САУШКИН, Н.С. КАМАЛОВА, Н.Ю. ЕВСИКОВА

ФГБОУ ВО "Воронежский государственный лесотехнический университет имени Г.Ф. Морозова", Воронеж, Россия
 nmvt@vgltu.vrn.ru

С привлечением методов дифференциальной сканирующей калориметрии, токов термостимулированной деполяризации и диэлектрической спектроскопии изучено влияние нерегулярностей в полимерных цепях на процессы кристаллизации и плавления, а также на скорость и глубину кристаллизации. Показано, что регистрируемые поляризационные эффекты связаны с фазовыми переходами первого рода, а вводимые дефекты в основную или боковую цепь могут существенно изменять скорость кристаллизации.

Ключевые слова: органосилоксаны, конформационные дефекты, неоднородное температурное поле, поляризация, скорость кристаллизации.

Using the methods of differential-scanning calorimetry, thermally stimulated depolarization currents, and dielectric spectroscopy, the effect of irregularities in polymer chains on crystallization and melting processes, as well as on the rate and depth of crystallization, was studied. It is shown that the detected polarization effects are associated with phase transitions of the first kind, and the introduced defects in the main or side chains can substantially change the rate of crystallization.

Keywords: organosiloxans, conformational defects, inhomogeneous temperature field, polarization, crystallization speed.

Любые нерегулярности в полимерных цепях – звенья иного химического состава или микроструктуры, точки разветвлений, межцепные поперечные связи – оказывают существенное влияние на процессы кристаллизации и плавления. При этом, как правило, наблюдается уменьшение скорости и глубины кристаллизации, усиление дефектности кристаллической фазы и понижение равновесной температуры плавления [1, 2].

При изучении процессов кристаллизации в органосилоксанах, содержащих различное количество винильных, фенольных, этильных и других групп [3,4], показано, что введение таких групп в полимерную цепь может существенно изменить развитие процесса [5]. Например, введение (до 0,1 %) модифицированных метилвинилсилоксановых звеньев в состав полидиметилсилоксана (ПДМС) образует каучук, скорость кристаллизации которого больше скорости кристаллизации исходного ПДМС. В работе [6] показано, что образцы каучука СКТВ-12 (ПДМС + 0,5 % метилвинильных звеньев) имеют более высокую скорость кристаллизации, чем ПДМС и большую (до 60 %) степень кристалличности. Полупериод кристаллизации $\tau_{0,5}$ линейного ПДМС равен 85 мин, а у СКТВ-1 $\tau_{0,5} = 60$ мин.

Условия протекания процесса кристаллизации оказывают влияние на величину температурного коэффициента поляризации [7]

$$\gamma = p + \alpha P_k \quad (1)$$

где p – пироэлектрический коэффициент; α – скорость направленной кристаллизации; P_k – спонтанная поляризованность кристаллической фазы. Как в экспериментах с чистым ПДМС для наблюдения ориентационной поляризованности

в процессе кристаллизации, образцы СКТВ-1 подвергались воздействию неоднородного температурного поля с градиентом $\Delta T = (10^4-10^5)\text{К/м}$ [8]. Термограммы плотностей токов поляризации и деполяризации показаны на рис. 1.

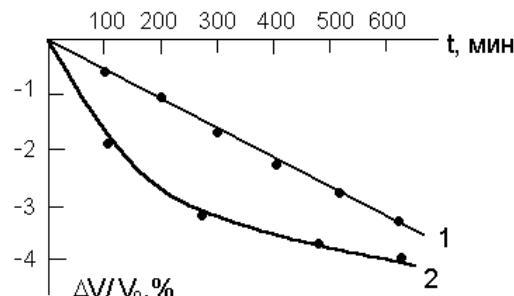


Рис. 1. Кинетика кристаллизации при температуре $T = 222$ К [6].
 1 – ПДМС; 2 – СКТВ-1.

Охлаждение СКТВ-1 ниже температуры 213 К сопровождается появлением поляризационного тока, причем кроме основного максимума зависимости $j(T)$ при $T = 203$ К наблюдается еще один максимум при $T = 199$ К, отвечающий за вторую стадию кристаллизации. При нагревании закристаллизованного СКТВ-1 с той же скоростью $\beta_1 = \beta_2 = (0,05 \pm 0,01)\text{К/с}$ наблюдаются токи деполяризации, связанные с плавлением при $T_1 = 222$ К и $T_2 = 230$ К. Отметим, что на термограммах дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) (рис. 2) локальные экстремумы, свидетельствующие о двухстадийном процессе кристаллизации и плавлении образцов СКТВ-1, не обнаружены. Возможно, это связано с более высокой скоростью изменения температуры при калориметрических изме-

рениях $\beta = (0,08 \pm 0,01) \text{К/с}$. Кроме того, известно [9], что метод поляризационных токов (аналог метода ТСД) более чувствителен к определению температур фазовых переходов, чем метод ДСК.

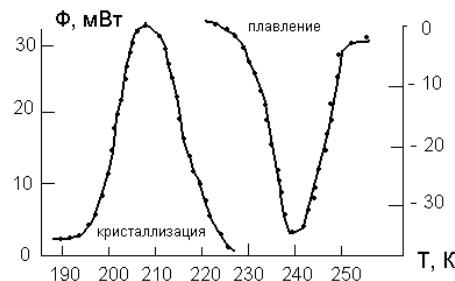


Рис. 2. Термограммы ДСК при кристаллизации и плавлении СКТВ-1.

Поляризованность ПДМС (и соответствующий ей пироэлектрический коэффициент γ), как показал эксперимент [10], увеличивается с ростом градиента температуры ∇T по толщине образца. Для образцов СКТВ-1 увеличение ∇T от $1,2 \cdot 10^4 \text{ К/м}$ до $7,7 \cdot 10^4 \text{ К/м}$ приводит к расширению температурного интервала поляризационного тока с (200–209) К до (190–213) К. При этом положения основного и локального экстремумов на зависимости плотности поляризационных токов от температуры $j(T)$ не зависят от величины ∇T . Температурные зависимости поляризованности СКТВ-1 при разных градиентах температур показаны на рис. 3.

Мгновенное значение поляризованности может быть определено численным интегрированием зависимости $j(T)$

$$P = \beta^{-1} \int_{T_1}^{T_2} j(T) dT \quad (2)$$

Если температура изменяется по линейному закону, то температурный коэффициент поляризации имеет вид:

$$\gamma = \beta^{-1} j(T). \quad (3)$$

Скорость направленной кристаллизации [5]

$$\alpha = \nabla T \frac{h}{T_K^2}, \quad (4)$$

где h – эффективная толщина образца; T_K – температура, соответствующая максимальной скорости кристаллизации.

Зависимости максимальной поляризованности P_{\max} и максимального коэффициента поляризации γ_{\max} от градиента температуры ∇T представлены на рис. 4 и 5.

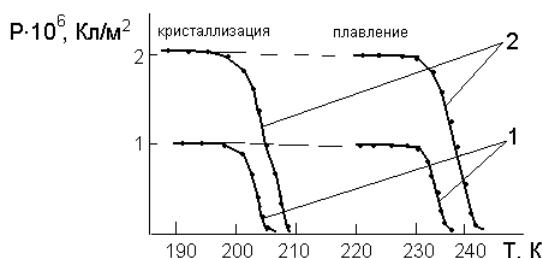


Рис. 3. Температурные зависимости поляризованности при кристаллизации и плавлении СКТВ-1 для различных значений градиента температуры ∇T . 1 – $T = 1,2 \cdot 10^4 \text{ К/м}$; 2 – $T = 7,7 \cdot 10^4 \text{ К/м}$.

Из представленных графиков видно, что и поляризованность, и коэффициент поляризации у СКТВ-1 всегда больше, чем у чистого ПДМС, что объясняется более высокой скоростью кристаллизации модифицированного полимера. Тот факт, что для СКТВ-1 и ПДМС при нулевом градиенте температуры поляризация P не равна нулю (см. рис. 5) свидетельствует о наличии у кристаллической фазы пироэлектрических свойств.

Часто для увеличения морозостойкости каучуков используются различные способы изменения строения полимерной

цепи, приводящие к подавлению кристаллизации в исходных материалах. Одной из наиболее низких скоростей кристаллизации обладает полиметилфенилсилоxановый каучук (ПМФС) [6]. Исследования этого полимера в экспериментах по предложенной методике [11] показали на термограммах поляризационных токов и токов ТСД отсутствие процессов, связанных с дипольной ориентацией в электрическом и неоднородном температурном полях.

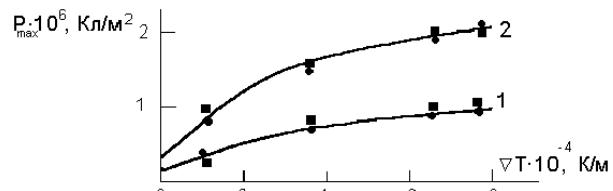


Рис. 4. Зависимость максимальной поляризованности P_{\max} от градиента температуры ∇T при кристаллизации: 1 – ПДМС; 2 – СКТВ-1; ■ – кристаллизация; • – плавление.

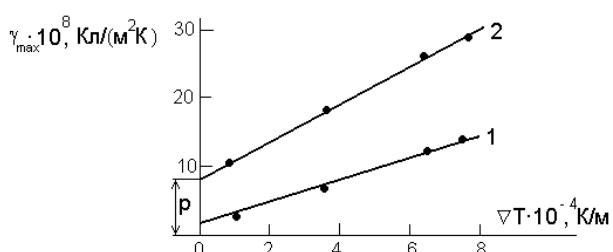


Рис. 5. Зависимость максимального коэффициента поляризации γ_{\max} от градиента температуры ∇T 1 – ПДМС; 2 – СКТВ-1.

На рис. 6 представлена полученные методом диэлектрической спектроскопии температурные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ' и тангенса угла диэлектрических потерь $\operatorname{tg}\delta$ для образцов ПДМС. Максимум на зависимости $\operatorname{tg}\delta(T)$, наблюдаемый на частоте 1 кГц при $T = (178 \pm 1)$ К, соответствует процессу расстекловывания ПМФС. Эффективная энергия активации процесса дипольно-сигментальной подвижности, определенная из зависимостей $\lg f_{\max}(1/T)$, равна $E_a = 193 \text{ Кдж/моль..}$

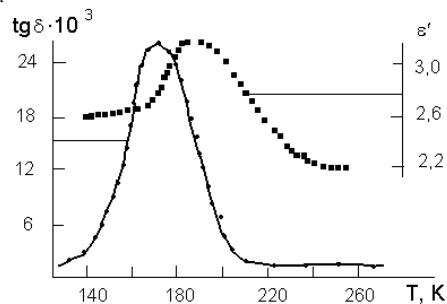


Рис. 6. Температурные зависимости $\operatorname{tg}\delta$ и ϵ' для ПМФС-каучука при частоте электрического поля $f = 1 \text{ кГц}$.

Как видно из сравнения зависимостей $\epsilon'(T)$ для ПДМС [5] и ПМФС, положение максимума ϵ' , соответствующее температуре стеклования, у ПМФС смешено на $\Delta T = 20 \text{ К}$ в сторону более высоких температур. Вместе с тем, при температуре выше температуры стеклования на зависимости $\epsilon'(T)$ для ПМФС не обнаружено диэлектрического гистерезиса, что указывает на отсутствие фазовых переходов, связанных с кристаллизацией ПМФС.

Заключение

Экспериментальные данные убедительно показывают, что регистрируемые поляризационные эффекты связаны с фазовыми переходами первого рода, а вводимые дефекты в основную или боковую цепь могут существенно изменять скорость кристаллизации.

Работа выполнена при поддержке гранта "Точки роста" Воронежского государственного лесотехнического университета за 2017 год.

Литература

1. Вундерлих Б. Физика макромолекул. Т. 3. - М.: Мир, 1984. - 484 с.
2. Вундерлих Б. Физика макромолекул. Т. 1. - М.: Мир, 1976. - 624 с.
3. Матвеев Н.Н., Сидоркин А.С. Термополяризация кремнийорганических полимеров при переходах кристаллизация-плавление // Физика твердого тела. - 1994. - Т. 36.-№ 9.- С. 2791-2794.
4. Матвеев Н.Н., Сидоркин А.С. Пироэлектрические свойства полимерных материалов при фазовых переходах кристаллизация-плавление // Физика твердого тела.-1994.-Т. 36.-№ 89.- С. 2440-2443.
5. Матвеев Н.Н., Постников В.В., Саушкин В.В. Поляризационные эффекты в кристаллизующихся полимерах. Воронеж : ВГЛТА. (2000). 170 с.
6. Физические свойства эластомеров / Под ред. Марей А.И. - Л.: Химия, 1975. - 136 с.
7. Клинских А.Ф., Матвеев Н.Н. Поляризационный эффект при кристаллизации полярных пироэлектриков // Высокомол. соединения. - 1995.-Т. 37.-№ 2.- С.320-323.
8. Матвеев Н.Н., Евсикова Н.Ю., Камалова Н.С., Коротких Н.И. Роль кристаллитов целлюлозы в поляризации биологического композита древесины в неоднородном температурном поле // Известия Российской академии наук. Серия физическая.-2013.-Т.77.-№8.-С.1185.
9. Гороховатский Ю.А. Основы термодеполяризационного анализа. - М.: Наука, 1981. - 174 с.
- 10.Воищев В.С., Матвеев Н.Н., Валецкий П.М., Коршак В.В. Исследование зависимости спонтанной поляризации от градиента температуры в полидиметилсилоксане // Доклады Академии наук СССР. 1985. - №6. -С.1390-1390.
- 11.Матвеев Н.Н., Воищев В.С., Мордвинов В.В., Болгов А.Т., Никитин Л.Н. Пироэлектрический эффект в композиции полидиметилсилоксан + белая сажа в области фазовых переходов первого рода // Пластические массы. - 1992. - № 3. - С. 34-35.

УДК 678.742

Исследование влияния наполнителей различной природы на свойства полисульфона и определение возможности применения композитов на их основе в 3D печати

*A.Л. СЛОНОВ, А.А. ЖАНСИТОВ, И.В. МУСОВ, Е.В. РЖЕВСКАЯ,
Д.М. ХАКУЛОВА, А.А. ХАШИРОВ, С.Ю. ХАШИРОВА*

Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова (КБГУ)
azamat.slonov@yandex.ru

В работе приведены результаты исследования влияния наполнителей минерального и органического происхождения на механические свойства полисульфона на основе 4,4'-дигидроксидифенила и 4,4'-дихлордифенилсульфона. Показано, что введение жестких наполнителей сопровождается повышением модуля упругости и снижением пластичности полимерной матрицы, при этом интенсивность указанных эффектов зависит от концентрации, формы и размеров частиц вводимых добавок. Выявлено, что композиты с использованием талька и дискретных углеродных волокон характеризуются более высокими механическими свойствами, однако наибольшую технологичность в качестве материалов для 3D печати методом FDM, на данном этапе исследований, показывают тальконаполненные композиты.

Ключевые слова: полисульфон, композиционные материалы, тальк, углеродные волокна, 3D печать.

Research of influence of fillers different nature on the properties of polysulfone and the definition of possibility of applying the composites on their base in the 3D printing

The results of studies of the effect of excipients mineral and organic origin of the mechanical properties of polysulfone based on 4,4'-dihydroxy-diphenyl and 4,4'-dichlorodiphenylsulfone. It has been shown that the introduction of hard fillers is accompanied by increased modulus and reduced ductility of the polymer matrix, the intensity of these effects depends on the concentration, shape and particle size additives. It was revealed that the composites with talc and discrete carbon fibers are characterized by higher mechanical properties. Their test as materials for FDM 3D printing method shows the highest suitability composites with talk for this technology.

Keywords: polysulfone, composite materials, talc, carbon fibers, 3D printing.

Полисульфоны (ПСФ) – представляют собой большую группу теплостойких полимеров конструкционного и диэлектрического назначения, обладающих комплексом высоких механических свойств и сохраняющих работоспособность в широком интервале температур [1]. Они находят применение в различных отраслях промышленности, как сырье для высококачественных и ответственных деталей.

Непрерывное развитие производства, а также внедрение новых технологий предъявляет все более высокие требования к полимерным материалам. Исходя из этого, становится необходимым получение материалов с улучшенными свойствами, которые бы отвечали современным запросам и могли

перерабатываться нетрадиционными способами, в частности, уже широко применяющимися в наше время, методами 3D печати.

Наиболее доступным и эффективным путем повышения свойств полимерных материалов является получение композитов на их основе с использованием различных добавок как органического, так и минерального происхождения [2]. При этом можно также достичь существенного удешевления дорогостоящих термопластов, к которым относится и ПСФ.

С целью выявления наиболее эффективного типа наполнителя были получены и исследованы композитные материалы на основе ПСФ. В качестве полимерной матрицы использо-