

Параметры разных типов структур и физико-механические характеристики полимерных композитов на основе полисульфона со стекловолокном

Parameters of different types of structures and physical-mechanical characteristics of composites based on domestic polysulfone

А.Б. БАРАНОВ, И.Д. СИМОНОВ-ЕМЕЛЬЯНОВ, Т.И. АНДРЕЕВА

A.B. BARANOV, I.D. SIMONOV-EMEL'YANOV, T.I. ANDREEVA

«МИРЭА – Российский технологический университет» (Институт тонких химических технологий имени М. В. Ломоносова)
Moscow Technological University (Institute of Fine Chemical Technologies)
qsefdesx@gmail.com

В статье впервые рассмотрены вопросы построения структур дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов (ДНПКМ) на примере стеклонаполненных композитов на основе полисульфона отечественной марки ПСФ-190 с учетом обобщенных параметров дисперсной структуры и их классификации по структурному принципу.

Впервые установлено, что комплекс физико-механических характеристик ДНПКМ на основе ПСФ-190 + СВ определяется структурой и обобщенными параметрами. Приведены зависимости физико-механических характеристик ДНПКМ от обобщенного параметра дисперсной структуры (Θ) и установлено, что для средне-наполненных дисперсных систем ($\Theta = 0,60-0,45$ об.д.) в ДНПКМ при содержании короткого стеклянного волокна 0,14–0,18 об.д. достигаются максимальные физико-механические характеристики. Разработаны составы отечественных стеклонаполненных полимерных композиционных материалов на основе отечественного ПСФ-190 с заданными типами решеток, структур и обобщенными параметрами, которые по комплексу эксплуатационных свойств практически не уступают зарубежным аналогам.

Ключевые слова: термопласты, полисульфон, композиционные материалы, эксплуатационные характеристики, обобщенные параметры структуры

Using the glass-filled composites based on polysulfone domestic brand PSF-190 as an example, the problems of constructing of structure of dispersed-filled polymer composite materials (DFPCM) are considered for the first time. The generalized parameters of disperse structures and their classification according to the structural principle are taken into account.

It was established for the first time that the complex of physical-mechanical characteristics of DFPCM based on PSF-190 + glass fiber is determined by the structure, type of lattice, packaging, and generalized parameters. The dependences of the physico-mechanical characteristics of DFPCM on the generalized parameter of the dispersed structure (Θ) are given. It has been established that for medium-filled disperse systems ($\Theta = 0,60-0,45$ v.f.) maximum physico-mechanical characteristics of the DFPCM are achieved at a content of short glass fiber of 0,14–0,18 v.f.

The compositions of domestic glass-filled polymeric composite materials based on domestic PSF-190 with specified types of lattices, structures and generalized parameters, which are practically not inferior to foreign analogues by a set of operational properties, have been developed.

Keywords: thermoplastics, polysulfone, composite materials, performance characteristics, generalized structure parameters

DOI: 10.35164/0554-2901-2020-3-4-4-7

Полисульфоны (ПСФ) являются аморфными термопластичными материалами конструкционного назначения с высокими теплофизическими и диэлектрическими свойствами, отечественная технология производства которых разработана в АО «Институт пластмасс» (г. Москва).

Для повышения комплекса физико-механических и улучшения электрофизических характеристик в теплостойкие полимеры класса полисульфонов (ПСФ) вводят волокнистые наполнители разной природы, что позволяет существенно расширить их марочный ассортимент и области применения.

Комплекс физико-механических свойств дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов (ДНПКМ) определяет их структура и ее параметры, которые рассматриваются с позиций теории построения решеток и упаковок дисперсной фазы (модель Шкловского – Де Жена) [1], а также описания в терминах обобщенных параметров при делении полимерной матрицы на три функциональные составляющие в монолитных полимерных дисперсиях [2].

В настоящей статье впервые приводятся данные по исследованию физико-механических свойств стеклонаполненных полимерных материалов на основе отечественной марки ПСФ-190 с

разными типами структур, составы которых рассчитаны с учетом обобщенных параметров на основе классификации ДНПКМ по структурному принципу [3].

Обобщенные параметры структуры ДНПКМ учитывают не только содержание дисперсной фазы наполнителя, а также упаковку (φ_m), размер (d) и форму (k_c) частиц, что позволяет получать более корректные зависимости свойств от структуры и состава композитов, а также сравнивать разные композиционные материалы между собой.

В качестве объектов исследования были выбраны: отечественный полисульфон марки ПСФ-190 (АО «Институт пластмасс») с молекулярной массой 71000 г/моль, характеристической вязкостью 0,43 дл/г, ПТР – 10 г/10 мин [4] и ДНПКМ на его основе со стекловолокном (ПСФ-190 + СВ).

В качестве наполнителя использовали стеклоровинг фирмы Owens corning марки EC17-1200 (США) с линейной плотностью 2180 текс, диаметром элементарной нити 13 мкм и количеством нитей в ровинге ~ 360 шт.

Содержание наполнителя (короткие стеклянные волокна) для введения в ПСФ-190 рассчитывали, исходя из создания ДНПКМ с разными типами структур, согласно классификации дисперсных

систем по структурному принципу: разбавленные (РС), низко-наполненные (ННС), средне-наполненные (СНС) и высоконаполненные (ВНС).

Содержание СВ в ДНПКМ на основе ПСФ-190 с разной структурной организацией составило: для разбавленных систем – 0,09 об.д.; для низко-наполненных – 0,135 об.д.; для средне-наполненных – 0,185, 0,21 и 0,25 об.д.; для высоконаполненных – 0,285 об.д.

Наполнитель вводили в расплав ПСФ в заданную зону экструдера по непрерывной схеме при 310°C, регулируя его содержание в ДНПКМ путем изменения скорости подачи стеклянного волокна. В экструдере происходит дробление непрерывных волокон до дисперсного состояния. Экспериментально была определена длина стеклянного волокна ~ 350 мкм, что превышает его критическую длину в ПСФ-190 (~ 220 мкм).

Для дробленого стеклянного волокна по известной методике [5] было определено значение его максимальной упаковки (параметр φ_m), равное 0,36 об.д., что позволяет проводить расчеты по структурообразованию дисперсных систем при варьировании содержания дисперсной фазы.

Из полученных композиций отливали стандартные образцы на литейной машине фирмы Arburg 320 K при температуре расплава 300–330°C, давлении впрыска ~ 160 МПа, давлении подпитки ~ 95 МПа, температуре формы ~ 150°C и времени цикла ~ 20 с.

Для оценки комплекса эксплуатационных свойств ПСФ-190 и стеклонаполненных ДНПКМ на его основе были проведены физико-механические, теплофизические и электрофизические испытания.

Деформационно-прочностные характеристики и модуль упругости при растяжении и изгибе образцов полисульфона и ДНПКМ на его основе определяли согласно ГОСТ 11262 и ГОСТ 9550 на универсальной машине фирмы Zwick/Roell Z020.

Относительное удлинение при растяжении измеряли с помощью экстензометра Multixtens фирмы Zwick/Roell. Образцы испытывали при постоянной скорости перемещения подвижного зажима ~ 25 мм/мин.

Температуру изгиба под нагрузкой при напряжении 1,8 МПа по ISO 75 определяли на приборе Zwick/Roell HDT/Vicat S при скорости повышения температуры 120°C/час. Диэлектрическую прочность, тангенс угла диэлектрических потерь и диэлектрическую проницаемость измеряли на модифицированном измерителе добротности VM 560.

Результаты и обсуждение

Впервые в работе приводятся экспериментальные данные для дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов разных типов структур (РС, ННС, СНС, ВНС), представленные в обобщенных параметрах, которые учитывают не только содержание дисперсной фазы, а также упаковку, размер и форму частиц, что позволяет проводить их сравнение с другими ДНПКМ.

На рисунке 1 представлена зависимость разрушающего напряжения при растяжении (ГОСТ 11262) для ДНПКМ на основе ПСФ-190 + СВ от содержания СВ (φ_n) и обобщенного параметра Θ .

На рис. 1–4(б) представлены области ДНПКМ с разными типами структур – РС, ННС, СНС и ВНС – и соответствующие им характеристики материала.

На рис. 1 показано, что при формировании структуры средне-наполненных систем типа СНС-1 с $\Theta = 0,60–0,45$ об.д. достигаются максимальные значения разрушающего напряжения при растяжении – 115 МПа – и значение прочности возрастает ~ в 2 раза. Дальнейшее увеличение содержания коротких стеклянных волокон и уменьшение обобщенного параметра до $\Theta \approx 0,30$ об.д., т.е. в области средне-наполненных систем с пределом текучести (СНС-2), прочность при растяжении практически сохраняется на постоянном уровне. Только после перехода ДНПКМ к высоконаполненным системам (ВНС) с $\Theta \leq 0,20$ об.д. наблюдается резкое уменьшение значения прочности до ~ 70 МПа (в 1,5 раза).

На рис. 2 представлена зависимость изгибающего напряжения при разрушении (ГОСТ 4846-71) ДНПКМ на основе ПСФ-190 от содержания СВ и обобщенного параметра Θ .

Аналогичные результаты получены при исследовании ДНПКМ на основе ПСФ-190 + СВ на изгиб. Установлено (рис. 2), что разрушающее напряжение при изгибе ДНПКМ в области средне-наполненных систем (СНС-1 и СНС-2) с $0,60 \geq \Theta \geq 0,30$ об.д. достигает

своего максимального значения ~ 160 МПа, при этом прочность при изгибе возрастает в ~ 2 раза. При переходе ДНПКМ к высоконаполненным системам (ВНС) с $\Theta \leq 0,20$ об.д. прочность при изгибе резко снижается до 95 МПа (в ~ 1,4 раза).

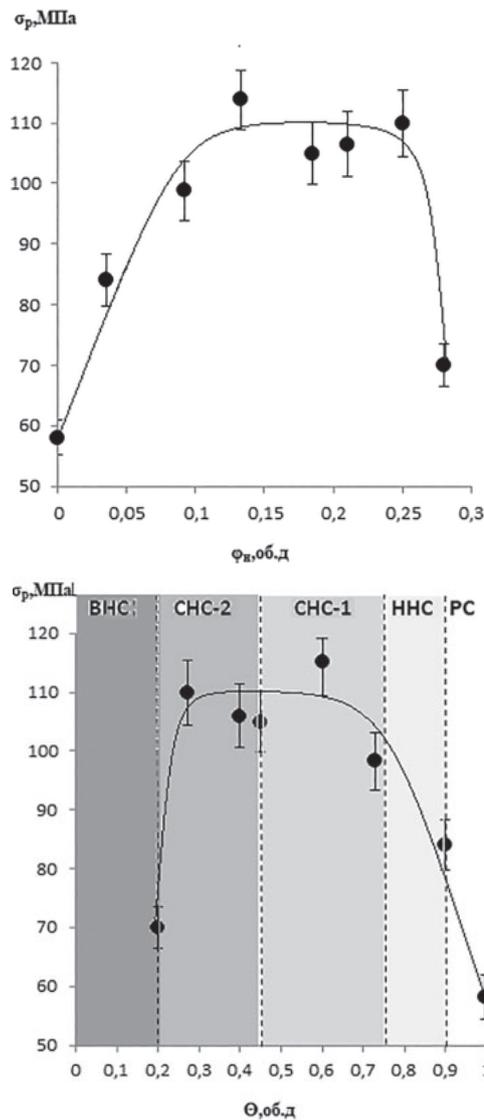


Рис. 1. Зависимость разрушающего напряжения при растяжении ДНПКМ на основе ПСФ-190 + СВ от содержания СВ (а) и обобщенного параметра Θ (б).

Для стеклонаполненных ДНПКМ на основе ПСФ-190 с содержанием коротких стеклянных волокон до $\varphi_n = 0,25$ об.д. модуль упругости при растяжении и изгибе возрастает ~ в 6–7 раз и описывается линейной функцией:

$$E_p = 4,9 \cdot 10^3 \varphi_n + 2300$$

$$E_{изг} = 4,7 \cdot 10^3 \varphi_n + 2200$$

На рис. 3 приведена зависимость относительного удлинения при разрыве (ϵ_p) для ДНПКМ на основе ПСФ-190 + СВ от содержания СВ (φ_n) и обобщенного параметра Θ .

На кривой рис. 3 можно выделить три характерные области: 1 – структура относится к РС и ННС ($\Theta \geq 0,75$ об.д.); 2 – переходная область со структурой СНС-1 (до предела текучести) с $0,75 \geq \Theta \geq 0,45$ об.д. и 3 – структура СНС-2 (с пределом текучести) и ВНС ($\Theta \geq 0,45 - 0,20$ об.д.)

Резкое снижение деформации ДНПКМ происходит в 1 – области РС и ННС – с 10 до 2,5% (в 4 раза). При увеличении содержания стеклянных волокон более 0,1 об.д. и уменьшении обобщенного параметра Θ до 0,45 об.д. (2 – область) деформация дисперсной СНС снижается с 2,5 до 1,0%, и при переходе к СНС-2 и высоконаполненным системам она продолжает уменьшаться до 0,5%.

Теплостойкость и работоспособность ДНПКМ при повышенных температурах можно определить по зависимости температуры при трехточечном изгибе под постоянной нагрузкой 1,8 МПа от содержания СВ.

Таблица 1. Эксплуатационные характеристики стеклонаполненных ДНКМ на основе ПСФ + СВ.

Характеристики	ПСФ-190	ПСФ-190 + 4 об.% СВ (9 масс.%)	ПСФ-190 + 9 об.% СВ (22 масс.%)	ПСФ-190 + 13,5 об.% СВ (32 масс.%)	ПСФ-190 + 18,5 об.% СВ (43 масс.%)	ПСФ-190 + 21 об.% СВ (50 масс.%)	ПСФ-190 + 25 об.% СВ (60 масс.%)	Udel GF-120 8 об.% СВ (20 масс.%)	Udel GF-130 13 об.% СВ (30 масс.%)
Физико-механические									
Разрушающее напряжение при растяжении, МПа	55	85	95	115	105	105	110	95	105
Модуль упругости при растяжении, МПа	2600	4100	6300	9200	12000	11000	15000	6000	7000
Разрушающее напряжение при изгибе, МПа	80	115	150	165	155	160	160	150	155
Модуль упругости при изгибе, МПа	-	4100	6500	8200	13000	10000	14500	5500	7500
Относительное удлинение при разрыве, %	10	4,5	3	2	1	1	1,0	3	2
Электрофизические									
Электрическая прочность, кВ/мм	24	24	23	23	23	23	23	19	19
Тангенс угла диэлектрических потерь при частоте 10 ⁶ Гц	0,0062	0,0038	0,0036	0,0051	0,0055	0,0052	0,0036	-	-
Диэлектрическая проницаемость при частоте 10 ⁶ Гц	-	3,2	3,6	4,0	3,8	4,4	3,6	3,3	3,5
Теплофизические									
Температура изгиба под нагрузкой при напряжении 1,8 МПа, °С	163	174	181	182	181	180	182	180	181

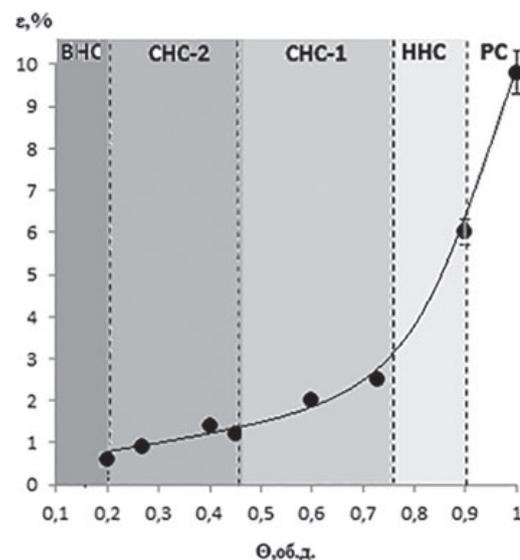
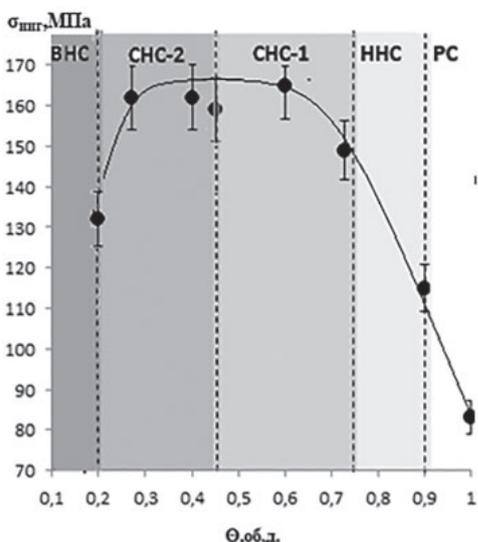
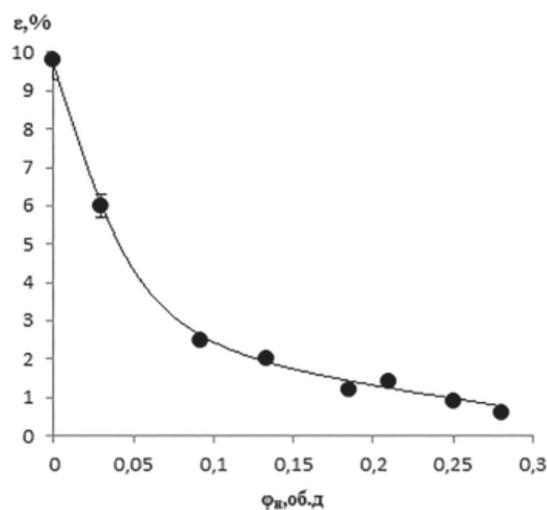
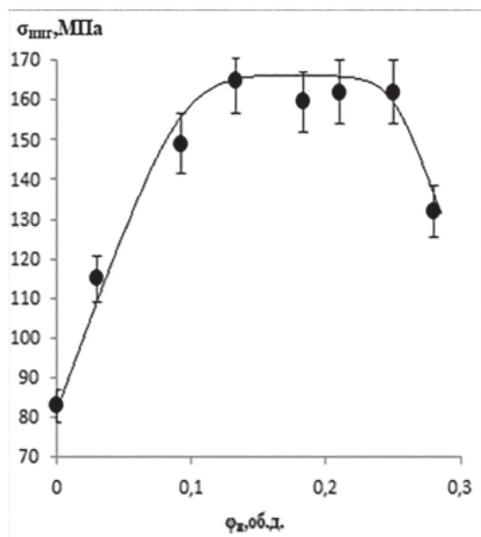


Рис. 2. Зависимость разрушающего напряжения при изгибе ДНКМ на основе ПСФ-190 + СВ от содержания СВ (а) и обобщенного параметра Θ (б).

Рис. 3. Зависимость относительного удлинения при разрыве ДНКМ на основе ПСФ-190 + СВ от содержания СВ (а) и обобщенного параметра Θ (б).

На рис. 4 приведена зависимость температуры трехточечного изгиба под нагрузкой 1,8 МПа ДНПКМ на основе ПСФ-190 + СВ от содержания СВ (а) и обобщенного параметра Θ (б).

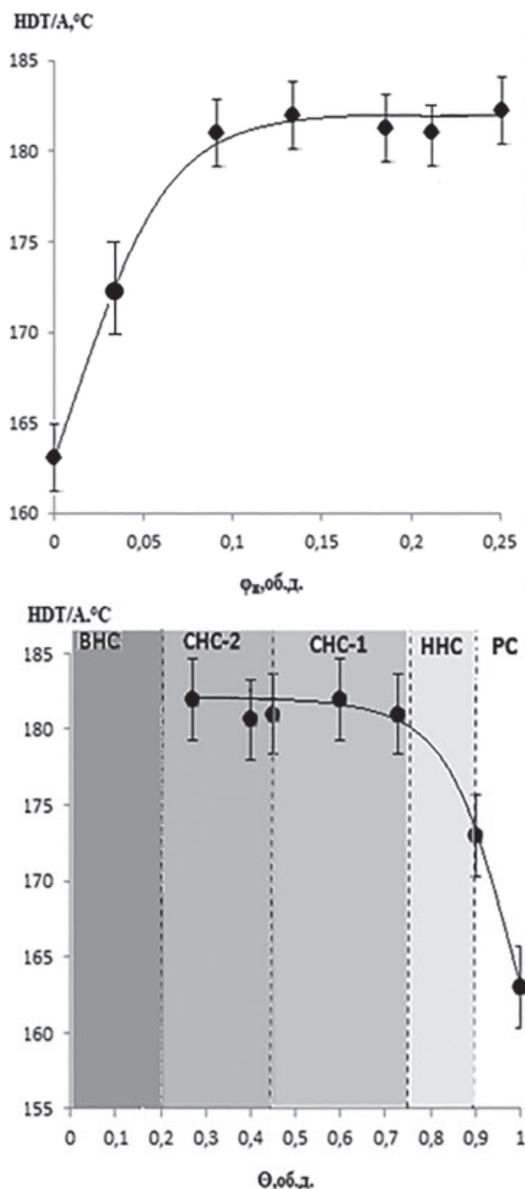


Рис. 4. Зависимость температуры изгиба под нагрузкой 1,8 МПа ДНПКМ на основе ПСФ-190 + СВ от содержания СВ (а) и обобщенного параметра Θ (б).

Температура изгиба под нагрузкой при переходе ДНПКМ от РС, ННС ($\Theta \leq 0,90$ об.д.) к СНС-1 ($\Theta \leq 0,75$ об.д.) повышается с 163 до 183°C (на 20°C), а затем практически не изменяется при формировании структуры СНС-2 (с пределом текучести) и ВНС с $\Theta \leq 0,45-0,20$ об.д.

В таблице 1 представлены характеристики литьевых стеклонаполненных ДНПКМ на основе полисульфона марки ПСФ-190, а также зарубежных аналогов – стеклонаполненные ПСФ марок Udel GF-120 и GF-130 (Solvay, Бельгия).

Из проведенных исследований и построения зависимостей свойств ДНПКМ на основе ПСФ-190 + СВ от обобщенного параметра Θ , учитывающих классификацию дисперсных систем по структурному принципу и типы структур, следует, что максимальные физико-механические, электрофизические и теплофизические характеристики достигаются при формировании средне-наполненных систем (СНС-1 и СНС-2) с $\Theta \approx 0,60-0,45$ об.д. и содержании короткого стекловолокна $\varphi_n = 13,5-18,5$ об.% при его максимальной упаковке – $\varphi_m = 0,36$ об. д.

Разработанные отечественные ДНПКМ на основе ПСФ-190 + СВ практически не уступают по своим характеристикам зарубежным аналогам (таблица 1).

Алгоритм создания ДНПКМ с заданными свойствами на основе полимерных матриц разной природы с коротким стекловолокном представлен ниже:

- экспериментально по известным методикам для конкретного дисперсного наполнителя – короткого стекловолокна (СВ) – определяют параметр максимальной упаковки – φ_m об.д. (по насыпной плотности, по кривой уплотнения, по трем концентрациям) [4];
- определяют тип оптимальной структуры (СНС) и, соответственно, обобщенный параметр $\Theta = 0,60-0,45$ об.д.;
- по установленному значению обобщенного параметра Θ при известном параметре φ_m для исследуемого наполнителя рассчитывают содержание наполнителя в объемных единицах ($\varphi_{об.н.}$, об.д.) из формулы:

$$\Theta = (\varphi_m - \varphi_n) / \varphi_m$$

- определяют содержание ($\varphi_{масс.н}$) дисперсного наполнителя (СВ) при известной плотности волокна (ρ_n) и полимерной матрицы (ρ_p) в массовых единицах (масс.д. или масс.%) по соотношению:

$$\varphi_{масс.н} = \varphi_{об.н} / [\varphi_{об.н} (1 - \rho_p / \rho_n) + \rho_p / \rho_n], \text{ масс.д.}$$

- проектирование состава ДНПКМ с заданным типом структуры (РС, ННС, СНС и ВНС) и обобщенным параметром Θ – по рассчитанному значению содержания наполнителя (φ_n) определяют объемную долю полимерной матрицы (φ_p): $\varphi_p = 1 - \varphi_n$.

Можно решить и обратную задачу: при известном содержании дисперсного наполнителя в ДНПКМ в массовых единицах следует провести пересчет на объемные единицы по формуле:

$$\varphi_{об.н.} = (\rho_p / \rho_n) / [(1/\varphi_{масс.н}) + (\rho_p / \rho_n) - 1], \text{ об.д.,}$$

- затем определить максимальную упаковку дисперсного наполнителя (φ_m), рассчитать значение обобщенного параметра Θ и определить тип дисперсной структуры.

Таким образом, в рамках программы импортозамещения разработаны новые стеклонаполненные полимерные композиционные материалы на основе отечественного ПСФ-190, по свойствам не уступающие зарубежным аналогам, структура которых оптимизирована и построена с учетом обобщенных параметров и классификации ДНПКМ по структурному принципу.

Литература

1. Эфрос А.Л. / Физика и геометрия распорядка // М.: Наука, 1982. с. 209–218.
2. Симонов-Емельянов И.Д. / Построение структур в дисперсно-наполненных полимерах и свойства композиционных материалов. // Пластические массы, 2015, № 9–10, С. 29–36.
3. Баранов А.Б., Симонов-Емельянов И.Д., Суриков П.В. Влияние реологических добавок на текучесть расплавов полисульфона. Пластические массы, 2017, №3–4, С. 40–42.
4. Баранов А.Б., Пексимов О.Е. и др. / Исследования технологических характеристик материалов на основе полисульфона // Тонкие химические технологии, 2016, том 11, №5, С. 87–90.
5. Симонов-Емельянов И.Д., Шембель Н.Л. и др. / Методы определения технологических свойств наполнителей и полимерных материалов. // Москва, 2014, С.75–80.
6. Трофимов А.Н., Зарубина А.Ю., Симонов-Емельянов И.Д. / Структур, обобщенные параметры и реологические свойства эпоксидных сферопластиков // Пластические массы, 2014, №11–12, С. 3–9.