

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

Шериф Галал Имад Галал

Композиционные материалы на основе высокотемпературных термопластичных полимеров, армированных стеклянными волокнами

2.6.17 Материаловедение

Автореферат диссертации
на соискание ученой степени кандидата технических науки

Научный руководитель
кандидат технических науки

Чуков Дилюс Ирекович

Москва, 2022

ОБЩЕЕ ОПИСАНИЕ РАБОТЫ

Актуальность проблемы

Ввиду растущей потребности промышленных отраслей в материалах, обладающих высокими удельными свойствами при умеренной стоимости, композиты на основе полисульфонов нашли широкое применение в различных отраслях промышленности. Материалы на основе полисульфонов широко используются благодаря своим высоким удельным характеристикам и возможности их вторичной переработки. Их преимущества, включающие в себя быстроту обработки, возможность вторичной переработки продукции, хорошую стойкость к микротрещинам, высокую трещиностойкость, возможности повторного формования материалов при высоких температурах, обуславливают перспективность их использования во многих отраслях промышленности. Неармированные полисульфоны имеют невысокую ударопрочность, низкие значения прочности на расслаивание и вязкости разрушения, что существенно ограничивает область их применения. Использование стеклянных волокон (СВ) в качестве наполнителя для термопластичных полимеров зарекомендовало себя как эффективный метод улучшения свойств матричного полимера. Поведение СВ в составе полимерных композитов во многом обусловлено функциональными свойствами поверхности раздела матрица/СВ.

Основной проблемой при получении композитов на основе полисульфонов является высокая вязкость расплава, что затрудняет производство композитов традиционными методами, такими как литье под давлением и экструзия. Высокие температуры перехода в расплавленное состояние, наряду с низким индексом текучести расплава, практически исключают технологическую возможность использования метода пропитки тканевых наполнителей расплавом полимера. Эта проблема может быть решена путем получения раствора на основе полисульфонов с использованием полярных растворителей, пропитыванием тканей таким раствором с последующим удалением растворителя с помощью сушки. Полученные таким образом слои пропитанной ткани (препреги), могут быть использованы для изготовления композитов. С другой стороны, аппреты на поверхности стекловолокон (которые обычно состоят из пленкообразователя, связующего вещества, эмульгаторов и антистатических агентов) приводят к плохой смачиваемости и низким адсорбционным свойствам стекловолокна, а также недостаточной адгезии на границе раздела «волокно-матрица», что приводит к значительному снижению механических характеристик композитов.

Следовательно, для обеспечения высоких механических и теплофизических показателей таких композиционных материалов необходимо обеспечить высокую адгезию полимерной матрицы к стекловолокну. Для достижения этой цели необходимо разработать подходы и способы, обеспечивающие как эффективную пропитку стеклотканей полимером, так и оптимизацию адгезии на границе раздела путем формирования химических связей между компонентами композита. Решение этих задач имеет безусловную научную и практическую значимость.

Цель работы.

Целью диссертационной работы является разработка композиционных материалов на основе высокотемпературных инженерных термопластов класса полисульфонов – полисульфона

(ПСФ) иполиэфирсульфона (ПЭС), армированных стеклянными волокнами, обладающих прочным межфазным взаимодействием «полимер/волокно». Поставленная цель обуславливает необходимость разработки как метода формирования композиционного материала, так и способов обработки поверхности стекловолокон. При этом необходимо выявить и описать механизмы межфазного взаимодействия в исследуемых композиционных материалах и определить пути достижения максимального уровня адгезии исследуемых полимеров к стекловолокну.

Задачи работы.

- 1) Разработать оптимальный метод формования композитов на основе ПСФ и ПЭС, армированных стекловолокном.
- 2) Определить оптимальные условия термической и химической обработки стеклянных волокон и исследовать влияние обработки на химический состав и микроструктуру стеклотканей.
- 3) Установить влияние обработки стеклянных волокон на механические и термомеханические свойства композитов.

Основные положения, выносимые на защиту.

- 1) Предложенный метод пропитки стеклянных волокон для получения армированных стеклотканью композитов на основе полимеров с высокой вязкостью расплава (ПСФ и ПЭС), позволяет успешно пропитывать ткани, обеспечивая равномерное распределение полимера по поверхности стекловолокон.
- 2) Удаление аппретирующего состава с поверхности стеклоткани приводит к повышению адгезии между ПСФ/ПЭС и стеклотканью.
- 3) Обработка стеклоткани силанами позволяет формировать дополнительные химические связи, усиливающие межфазную адгезию.
- 4) В композитах, армированных обработанными стеклотканями, образуется прочная граница раздела волокно-матрица, за счет ковалентных связей в случае термической обработки стекловолокон, и за счет формируемой функциональными группами взаимопроникающей сетки в межфазном пространстве в случае химической обработки.
- 5) Армированием ПСФ/ПЭС модифицированными стеклотканями получены композиционные материалы с улучшенными, по сравнению с композитами, армированными необработанной стеклотканью, механическими и теплофизическими свойствами.

Научная новизна.

Впервые проведены комплексные структурные, механические и термомеханические исследования композиционных материалов на основе аморфных термопластов (ПСФ и ПЭС), армированных стеклотканью. Исследовано влияние термической и химической обработки на химический состав и микроструктуру стеклянных тканей, а также влияние этих обработок на механические и теплофизические свойства композитов. Было установлено, что химическая обработка стеклотканей силанами привела к значительному улучшению межфазного взаимодействия между полимерной матрицей и стеклотканями, что объясняется образованием формируемой функциональными группами взаимопроникающей сетки на поверхности стеклотканей. Усиление межфазного взаимодействия повышает механические и теплофизические свойства полученных композитов. Использованный способ пропитки и

химическая обработка волокон позволяют получать высокопрочные термостойкие композиты на основе ПСФи ПЭС, армированных стеклотканью.

Практическое значение работы.

- 1) Разработан растворный метод формирования композиционных материалов на основе высокотемпературных инженерных термопластичных полимеров, армированных стеклотканью, обеспечивающий высокий уровень механических и теплофизических свойств композита.
- 2) Показано, что исходные стеклоткани содержат несовместимый с используемым термопластами аппрет, что негативно влияет на механические и термомеханические характеристики композитов.
- 3) Установлены оптимальные режимы обработки поверхности стеклотканей, позволяющие обеспечить прочное межфазное взаимодействие между СВ и полимерной матрицей.
- 4) Разработанные композиционные материалы могут быть широко использованы в качестве альтернативы некоторым более дорогим композитам на основе термопластичных полимеров во многих областях применения, например, в качестве защитных пластин для днища автомобилей, бамперных балок, элементов пола и конструкций спинок сидений в автомобильной промышленности, кроме того, они могут использоваться для изготовления элементов крыла и оперения самолетов, включая передние кромки основных крыльев, руль направления и рули высоты.

Апробация работы.

Основные результаты исследования по теме диссертации были представлены на международных научных конференциях "The 10th International Conference on Key Engineering Materials (ICKEM 2020) прошедшая в Мадриде, Испания 26-29 марта, 2020 г.; 10-я Евразийская научно-практическая конференция "Прочность неоднородных структур ПРОСТ-2020/21", 20-22 апреля 2021 г., НИТУ "МИСиС", г. Москва, Россия.

Публикации.

По основной теме работы было опубликовано 5 статей в рецензируемых журналах, индексируемых Web of Science и Scopus.

Структура и объем диссертации.

Во введении описана актуальность темы исследования, показана степень ее проработки, определены цель и задачи исследования, выполнение которых необходимо для ее достижения, сформулированы научная новизна, практическая значимость работы, положения, выносимые на защиту.

Первая глава представляет собой обзор литературных источников, анализируется основная информация о методах упрочнения ПСФи ПЭС, о влиянии химического состава поверхности стекловолокна на механические и термомеханические характеристики композитов; рассматриваются возможные пути повышения межфазной адгезии между полимером и волокнами и влияние межфазной адгезии на свойства композитов.

Во второй главе описываются материалы и методы исследования. В качестве матричных материалов были использованы гранулы полисульфона (ПСФ) торговой марки Ultrason S2010 и порошок полиэфирсульфона (ПЭС) торговой марки Ultrason E2010 производства Basf (Германия).

Армирующими элементами являлись стеклоткани марки Т-23 производства НПО "Стеклопластик" (Россия) с модулем упругости 350 ГПа и средним пределом прочности 3,2 ГПа. Были получены композиты с различным массовым соотношением волокна к полимеру (50/50, 60/40 и 70/30 масс.%).

Раствор полимера был получен путем растворения ПСФ или ПЭС в N-метил-2-пирролидоне. Раствор готовили в массовой концентрации 20% в течение 24 ч с использованием магнитной мешалки.

Модификация поверхности стеклянных волокон осуществлялась с помощью термической и химической обработки. Термическая обработка проводилась путем нагревания стеклоткани в воздушной атмосфере при температуре 350°C в течение 1 ч для удаления органического аппретирующего состава, нанесенного на ее поверхность. Химическая обработка проводилась с использованием двух силанов (аминоэтиламинопропилтриметоксисилана (Силан 6020) и аминопропилтриэтоксисилана (Силан 6011)). Силаны были разбавлены до 1 масс.% с использованием дистиллированной воды. Силанольная группа обычно нестабильна в присутствии воды, но она стабильна в слабокислом растворе. Для ее стабилизации была использована уксусная кислота, pH раствора составлял от 3,5 до 5. Затем силаны подвергались гидролизу в течение 30 мин с использованием магнитной мешалки на средней скорости, термообработанные стекловолокна погружались в гидролизированный силановый раствор на 30 мин. После этого волокна высушивались при 110°C в течение 30 мин с последующей выдержкой в течение 24 ч при комнатной температуре.

Исходные, термически обработанные и силанированные стеклоткани пропитывали раствором полимера, затем сушили при температуре 150 °C в течение 5 ч. для удаления растворителя, а затем формовали объемные композиционные материалы термопрессованием при температуре 340 °C для композитов на основе ПСФ и 350 °C для композитов на основе ПЭС, под давлением 10 МПа. Химическая структура тканей и композитов до и после обработки исследовалась с помощью ИК-Фурье спектрометра Nicolet 380 (спектральный диапазон 4000-450 см⁻¹, разрешение 1 см⁻¹) и спектрометра ULVAC-PHI Versa Probe II (XPS) с монохроматическим излучением AlK α ($h\nu = 1486,6$ эВ). Исследование микроструктуры поверхностей разрушения испытанных композитов проводилось с помощью растрового электронного микроскопа (VEGA 3 TESCAN) с использованием детектора обратно рассеянных электронов.

Оценка механических свойств композитов до и после обработки при растяжении, изгибе и межслоевом сдвиге проводилась на универсальной испытательной машине Zwick Z020. Испытания на растяжение проводились в соответствии с ISO 527:2009 и использованием образцов размерами 110x10x2 мм, а для испытаний на изгиб были изготовлены образцы размерами 110x10x2 мм, расстояние между зажимами при испытаниях составляло 80 мм (в соответствии с ISO 14125:1998). Для испытаний на сдвиговую прочность были получены образцы размерами 110x10x4 мм (в соответствии с ASTM D 3846). Испытания на растяжение, изгиб и сдвиг проводились при скорости 10, 10 и 1,3 мм/мин, соответственно, при комнатной температуре. Испытывалось не менее 6 образцов каждого состава. Оценка теплофизических свойств композитов до и после обработки была проведена с использованием динамического механического анализа (ДМА) и испытаний на температуру теплового прогиба (HDT). Для испытаний DMA использовался динамический механический анализатор (DMAQ800) с

образцами размером $2 \times 2 \times 45$ мм. Измерения проводились с использованием двойного кантеilverного зажима при частоте 1 Гц и деформации 0,1%, в диапазоне температур от 30 до 220 °C; скорость нагрева составляла 2 °C/мин. Испытания HDT проводились с использованием тестера Instron CEAST 6910 HDT/Vicat. Образцы размером $80 \times 10 \times 4$ мм были испытаны при нагрузке 1,8 МПа и расстоянии между зажимами 64 мм (ISO 75). Значение максимального прогиба в испытании HDT было установлено на уровне 1 мм.

Третья глава описывает результаты исследования влияния термической и химической обработки стеклянных волокон на химические свойства и микроструктуру их поверхности. На рис. 1 показаны снимки СЭМ поверхности разрушения композитов, армированных необработанными и обработанными стеклянными волокнами. Поверхность исходных СВ (рис. 1.а) была гладкой после разрушения, что является показателем плохого межфазного взаимодействия между матричным полимером (ПСФ и ПЭС) и армирующим веществом (стеклоткань). Это может быть связано с деградацией аппрета на поверхности стекловолокон в процессе термопрессования при температуре 340-350 °C, что препятствует формированию внутримолекулярных водородных связей между полимером и гидроксильной группой на поверхности стекловолокна, как показано на рисунке 2а. Кроме того, удаление аппрета способствует улучшению смачиваемости стекловолокна раствором полимера, за счет чего повышается физическая (обеспечиваемая ван-дер-ваальсовыми силами) адгезия полимера к волокну.

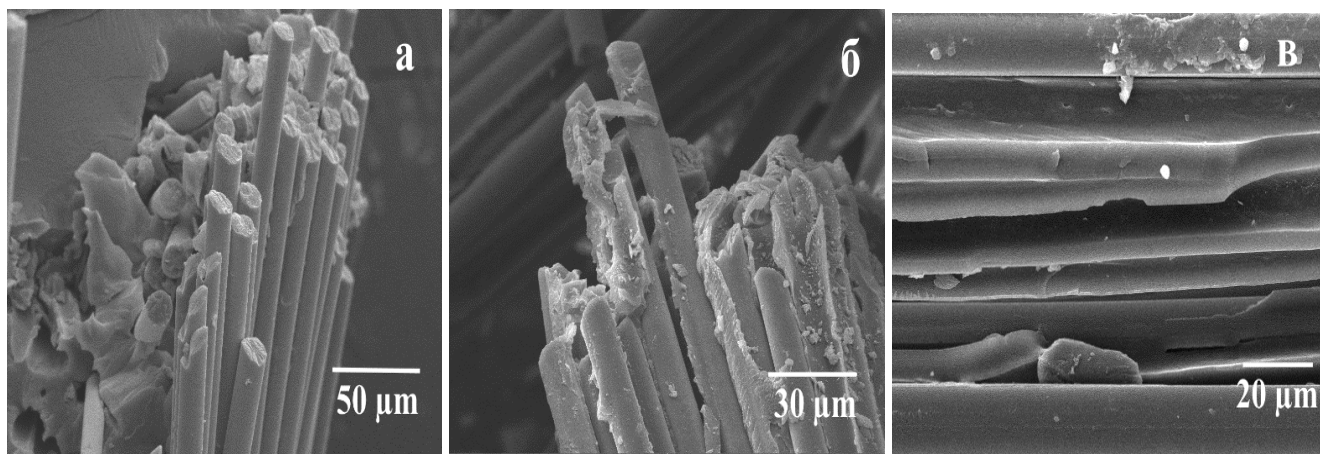


Рис. 1 Поверхности разрушения исходных (а), (б) предварительно термообработанных и (в) силанированных композитов СВ/ПЭС

На рисунке 1.б показано, что на поверхности предварительно термически обработанных волокон присутствуют прилипшие к поверхности волокон частицы полимера. Их наличие связано с образованием полимерных мостиков между полимером и волокнами, что говорит о хорошей адгезии между полимером и волокнами. Этому увеличению межфазной адгезии способствовало удаление покрытия с поверхности стеклоткани, что увеличило количество способных связываться с полимером ОН групп, как это показано на рисунке 2б. Повышению адгезии способствует удаление с поверхности стеклоткани аппрета, который может препятствовать взаимодействию между полимером и тканью. Экспериментально установлено, что оптимальным

режимом термической обработки исследуемых СВ для удаления аппретирующего состава, с точки зрения прочности получаемых композитов, является нагрев до 150 °С выдержкой в течение 1 часа.

После химической обработки на поверхности волокон образовались олигомерные силоксановые цепочки (светлые участки на рис. 1в). Образование таких цепочек действует как дополнительные участки поверхности СВ, образующие химическую связь с полимером. Первоначально силановые связующие агенты взаимодействуют с поверхностью стекла посредством водородной связи с гидроксильными группами поверхности стекла. Затем при сушке или отверждении образуется ковалентная связь с подложкой с сопутствующей потерей воды. Впоследствии образуются сети силоксановых связей, создающие на поверхности взаимопроникающую сеть (ВПС), которая может диффундировать в полимерную матрицу при формировании композита, как показано на рис. 2в.

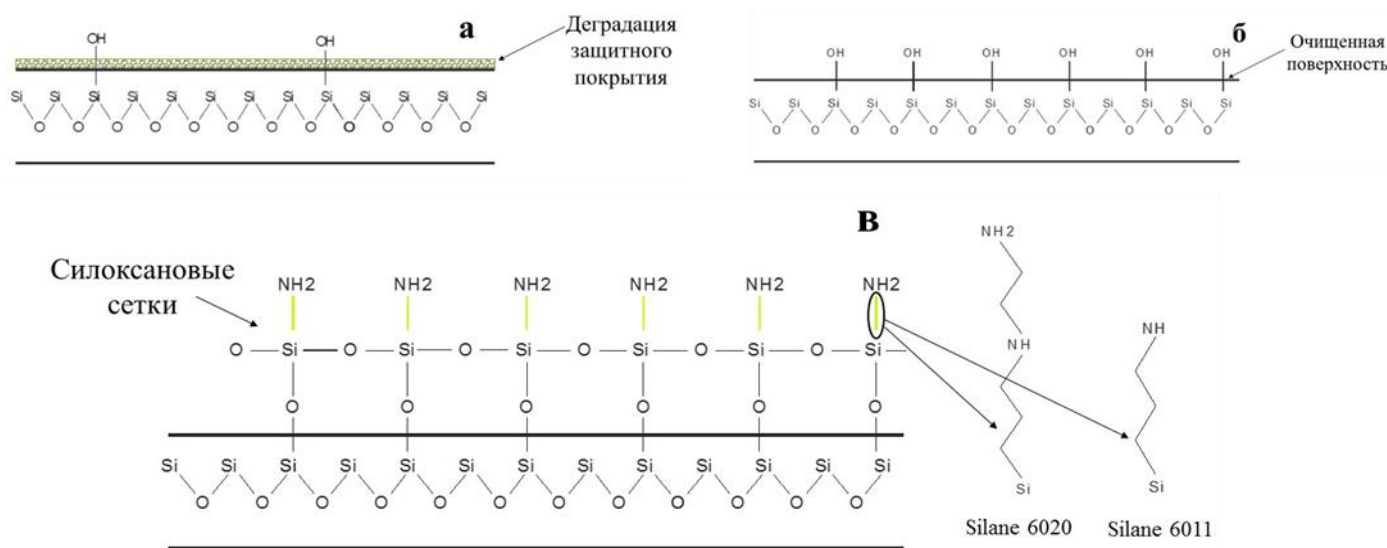


Рисунок 2. Схематическое изображение химической структуры поверхности исходных (а), предварительно нагретых (б) и силанизированных (в) волокон.

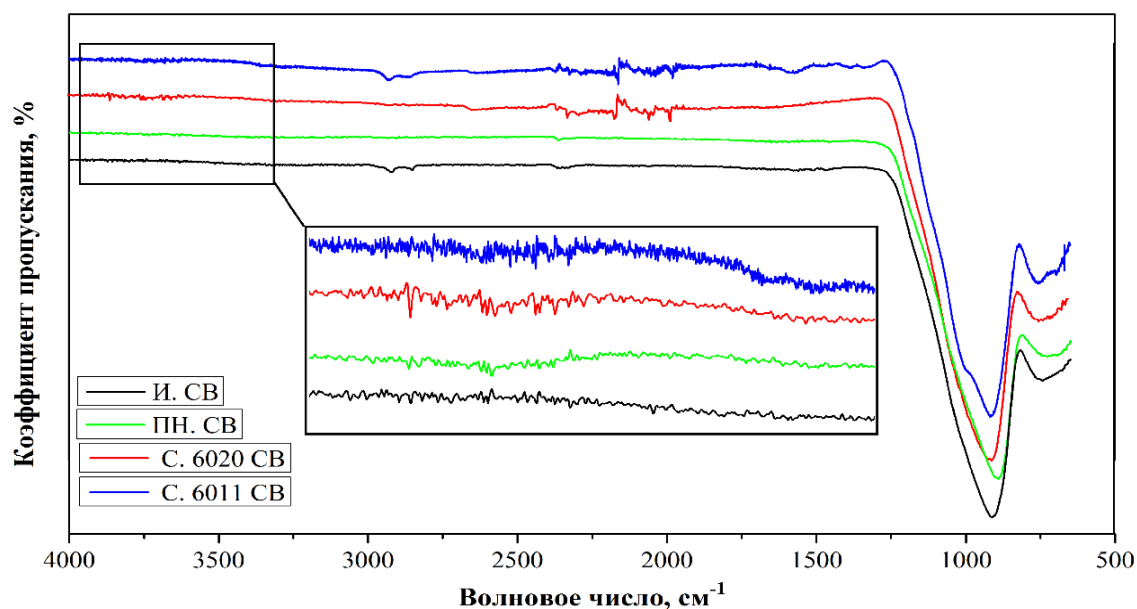


Рисунок 3. ИК-Фурье спектры исходного, термически обработанного и силанированного стекловолокна.

Для изучения влияния обработки СВ на химическую структуру стеклоткани её поверхность была исследована методом ИК-Фурье спектроскопии, результаты показаны на рисунке 3. Поскольку пик, соответствующий оксидкремния ($1100\text{--}900\text{ см}^{-1}$), в стекловолокне является наиболее интенсивным, он перекрывает все возможные пики при волновых числах менее 1200 см^{-1} . Так как в случае исследуемых стеклянных волокон аппретирующий состав имеет парафиновую основу, в спектрах исходных СВ наблюдаются пики в районе $2969\text{--}2831\text{ см}^{-1}$, что соответствует наличию колебаний в С-Н связи у CH , CH_2 и CH_3 групп. В спектрах термообработанной стеклоткани не наблюдалось никаких пиков до 2200 см^{-1} , то есть аппрет в результате термообработки был удален.

ИК-Фурье спектроскопия подтвердила наличие полисилоксановых молекулярных цепей, которые создают активные NH_2 функциональные группы на поверхности СВ после химической обработки силанами. Эти аминные N-H участки силанированных СВ можно заметить при увеличении диапазона $3500\text{--}3300\text{ см}^{-1}$, как показано на врезке к рисунку 3. На ИК-Фурье спектрах можно обнаружить пики при $2959\text{--}2842\text{ см}^{-1}$, соответствующие колебаниям С-Н связи у CH , CH_2 , и CH_3 групп, относящиеся к группе CH_2 в составе силанов. Колебательный пик О-С-О хорошо различим при $2170\text{--}2110\text{ см}^{-1}$. Пик при 1240 см^{-1} относится к асимметричному колебанию связей $-\text{Si-O-Si}-$ и/или $-\text{Si-O-C}-$, которые имеют достаточно сильное поглощение, чтобы затруднить обнаружение других пиков в этом диапазоне. Пик при 920 см^{-1} соответствует асимметричному колебанию связи $-\text{Si-C}-$. Результаты ИК-Фурье спектроскопии согласуются с результатами СЭМ при оценке изменений, происходящих на поверхности СВ при термической и химической обработках.

Для более подробного исследования влияния обработок на химический состав поверхности СВ были проведены исследования методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). На рисунке 4 представлены РФЭС спектры исходных,

термообработанных и силанированных стекловолокон. На поверхности исходной стеклоткани наблюдаются кремний, углерод и кислород, как показано на рисунке 4. Кроме того, был обнаружен углерод, входящий в состав органического аппрета. Кальций и натрий являются компонентами неорганического стекловолокна, присутствие этих элементов в спектрах РФЭС говорит о том, что толщина аппрета составляет менее 10 нм (глубина зондирования РФЭС).

Было установлено, что термическая обработка приводит к заметному изменению элементного состава поверхности тканей. В исследуемых волокнах аппрет, нанесенный на поверхность СВ при производстве, имеет парафиновую основу. В исходном СВ было обнаружено достаточно высокое содержание углерода (73,54 ат. %). Термическая обработка стеклоткани приводит к снижению концентрации углерода на поверхности до 60,32 ат. %. В то же время концентрация кислорода увеличилась с 15,11 до 18,72 ат. %, что вызвано неполным удалением аппретирующего состава при температуре обработки (350°C). Предположительно, часть аппрета не деградировала до конца и превратилась в оксиды. Для анализа области C1s был использован спектр высокого разрешения, показанный на рисунке 5. Каждый спектр был разделен на множество субспектров, что позволило определить точное содержание различных функциональных групп на поверхности СВ. C1s спектр поверхности исходных волокон в основном соответствует парафиновому аппрету, что типично для СВ. После термической обработки было обнаружено резкое изменение формы спектра C1s, интенсивность пика C-C/C-H уменьшилась при значительном увеличении пиков C-O и C-OH/C=O. Кроме того, содержание кремния на поверхности увеличилось, что указывает на то, что аппретирующее покрытие было в значительной степени удалено с поверхности стекловолокна во время термической обработки, что подтверждает эффективность этого метода для удаления компонентов аппрета.

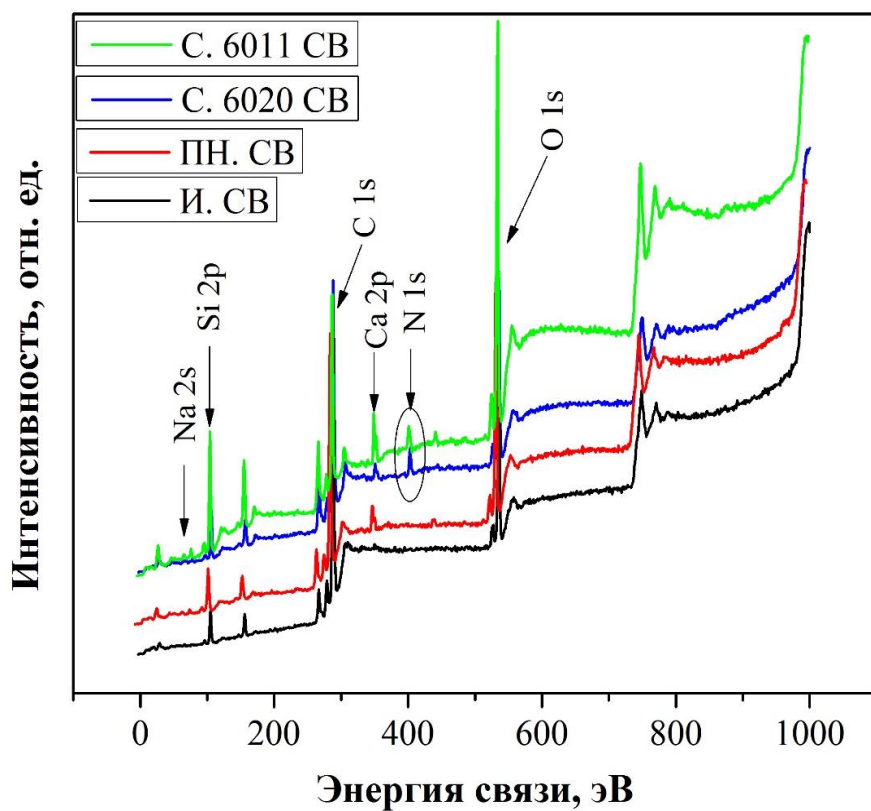


Рисунок 4. РФЭС-спектры исходных, предварительно термообработанных и силанированных волокон.

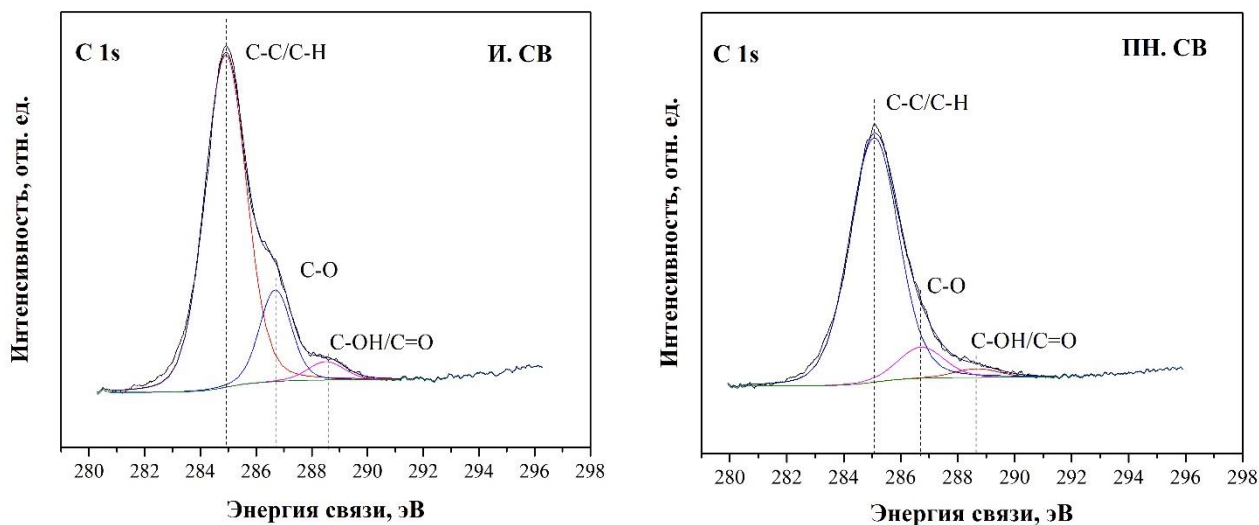


Рисунок 5. Рентгеновские спектры высокого разрешения C1s исходных и предварительно термообработанных стекловолокон.

Ожидалось, что химический состав поверхности стекловолокна изменится после химической обработки силанами. Отчетливый пик N(1s) при 400,23-402 эВ для обработанных аминосиланом СВ указывает на хорошую адгезию аминосилановых связующих к поверхности

СВ. Увеличение содержания углерода в силанированных СВ было обусловлено связями CH_2 , содержание которые в силане 6020 выше, чем в силане 6011. Увеличение содержания Si обусловлено химической связью между СВ и силанами, то есть в присутствии силанов на поверхности СВ происходит формирование связей Si-O-Si . Содержание Si было ниже в СВ, силанированных силаном 6020, поскольку более длинные CH_2 цепочки силана 6020 перекрывают Si, который расположен на поверхности волокон. Представленные на рисунке 6 спектры N1s позволяют выявить особенности химических связей, образуемых силанами 6020 и 6011 на поверхности СВ. Было выявлено два пика химической связи с участием протонированных аминогрупп с высокой энергией связи и непротонированных аминогрупп с низкой энергией связи. Образование протонированной аминогруппы при 402 эВ обусловлено реакцией между полярными группами NH/NH_2 , присутствующими в силанах, и группами OH , присутствующими на поверхности СВ, в результате чего образуются функциональные группы $\text{NH}^+/\text{NH}_2^+$. Окружающие OH группы ограничивали подвижность этих протонированных аминов и, следовательно, их способность реагировать с полимерной матрицей. В случае силана 6020 большинство аминных групп находилось в протонированном состоянии (пик при 402 эВ), в этом случае их было больше, чем непротонированных аминных групп (пик при 400,23), представляющих собой свободные аминогруппы, ориентированные в направлении от поверхности СВ, то есть для этого силана большинство аминогрупп вступили в реакцию с СВ. Напротив, в СВ, обработанных силаном 6011, было обнаружено большое количество непротонированного амина, то есть в этом случае на поверхности СВ присутствует много свободных аминогрупп. Эти свободные аминогруппы способны легко реагировать с функциональными группами полимерной матрицы, поскольку они не ингибируются окружающими полярными молекулами. Это объясняет выявленный исследованиями существенно более высокий положительный эффект обработки СВ силаном 6011 на физико-механические и теплофизические характеристики композитов, чем при использовании силана 6020.

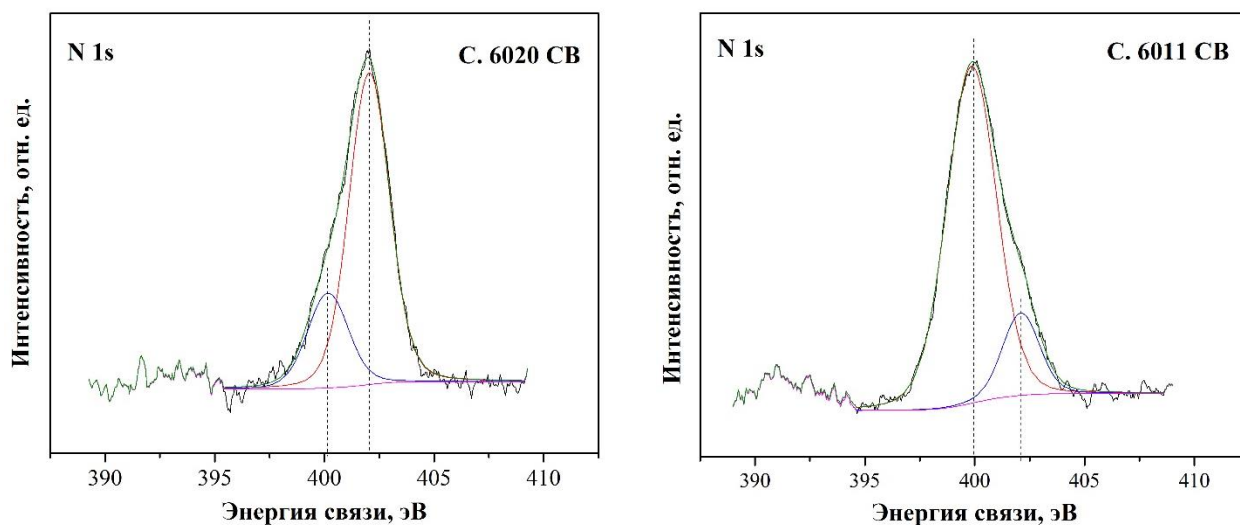


Рисунок 6. Рентгеновские спектры высокого разрешения N1s стеклотканей, обработанных силанами 6020 и 6011, соответственно.

В четвертой главе представлены результаты исследования влияния модификации поверхности СВ на механические и теплофизические характеристики композитов на основе ПСФ и ПЭС. Исследование механических и теплофизических характеристик композитов проводилось с целью выявления эффекта как удаления аппрета с поверхности стеклоткани термической обработки, так и эффекта последующей химической обработки поверхности СВ с использованием двух типов силанов.

Прочность при межслоевом сдвиге (ILSS) является важным показателем межфазного взаимодействия между волокном и полимером. Испытания на сдвиг были проведены для композитов, армированных исходными и обработанными стекловолокнами. На рисунке 7 показаны значения ILSS для композитов, армированных исходными, предварительно термически обработанными и силанированными стекловолокнами с различным соотношением волокна к полимеру. Значения ILSS для композита, армированного исходными СВ, невысоки и практически не зависят от соотношения волокно/полимер в композите. Такое поведение объясняется слабой адгезией между полимером и СВ из-за деградации аппретана парафиновой основе в процессе термопрессования. Это подтверждается и морфологией поверхности разрушения композита с исходными СВ, показанной на рисунке 8а; видно, что при разрушении композита происходит вырывание СВ из объема полимерной матрицы, что указывает на слабую адгезию в композитах с исходными СВ и объясняет низкие значения механических свойств при растяжении и изгибе для композитов, армированных исходными СВ. После того, как аппрет был удален путем термической обработки волокон, композиты с предварительно термически обработанными СВ показали увеличение прочности на сдвиг до значений 49,5 и 57 МПа для композитов ПСФ70/30 и ПЭС 70/30, соответственно. Улучшение межфазного взаимодействия при термообработке можно объяснить увеличением способности полимера создавать прочные ковалентные связи с обработанной поверхностью СВ после удаления покрытия, препятствующего адгезии, в дополнение к улучшению физической адгезии полимера к стекловолокну. Улучшение адгезии матрицы к поверхности предварительно термически обработанных СВ подтверждается микрофотографией на рисунке 8б. После химической обработки СВ силанами для композитов наблюдалось дальнейшее увеличение значений ILSS. Композиты на основе ПСФ (70/30) показали ILSS 56,1 и 64 МПа для СВ, модифицированных силанами 6020 и 6011, соответственно, ILSS для композитов на основе ПЭС составила 65 и 69,7 МПа при той же степени наполнения волокном. Прирост ILSS обусловлен химической связью, обусловленной образованием межмолекулярной водородной связи между компонентами, помимо физической связи, образующейся за счет взаимопроникающей сетки (ВПС) на границе раздела фаз, которая проявляется в виде микрообъемов полимерной матрицы, сформированной на поверхности СВ, как показано на рисунке 8в и г. Таким образом, формирующиеся на поверхности СВ в результате силанирования аминные группы образуют межмолекулярную водородную связь с полимерной матрицей, тем самым повышая прочность межфазного взаимодействия. На основе полученных результатов можно сделать вывод, что силан 6011 обладает большим числом доступных открытых участков связи, которые могут соединяться с молекулами полимера, по сравнению с силаном 6020.

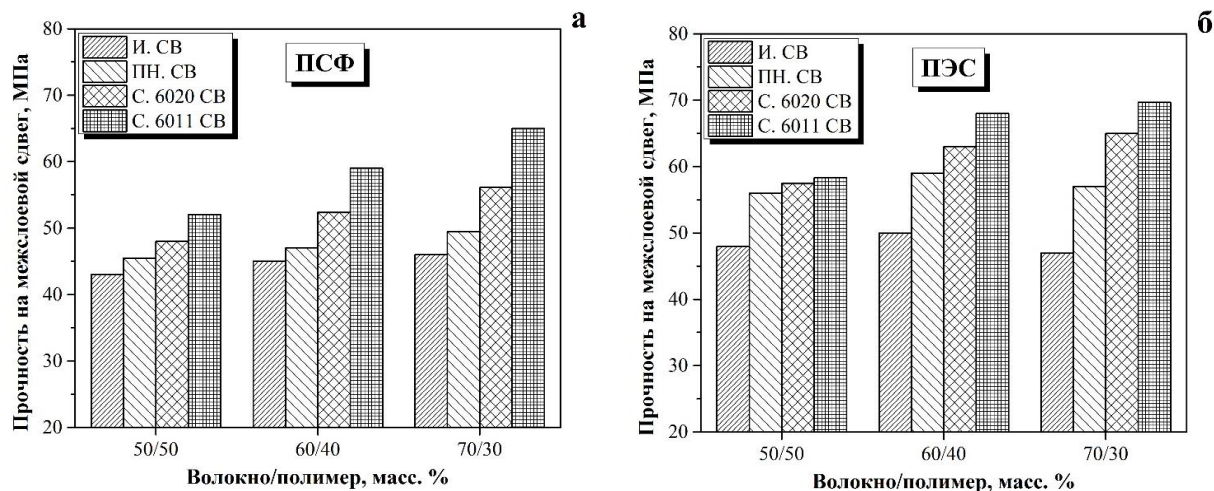


Рисунок 7. Прочность на межслоевой сдвиг композитов на основе ПСФ (а) и ПЭС (б), армированных исходными, термообработанными и силанированными волокнами с различным соотношением волокно/полимер.

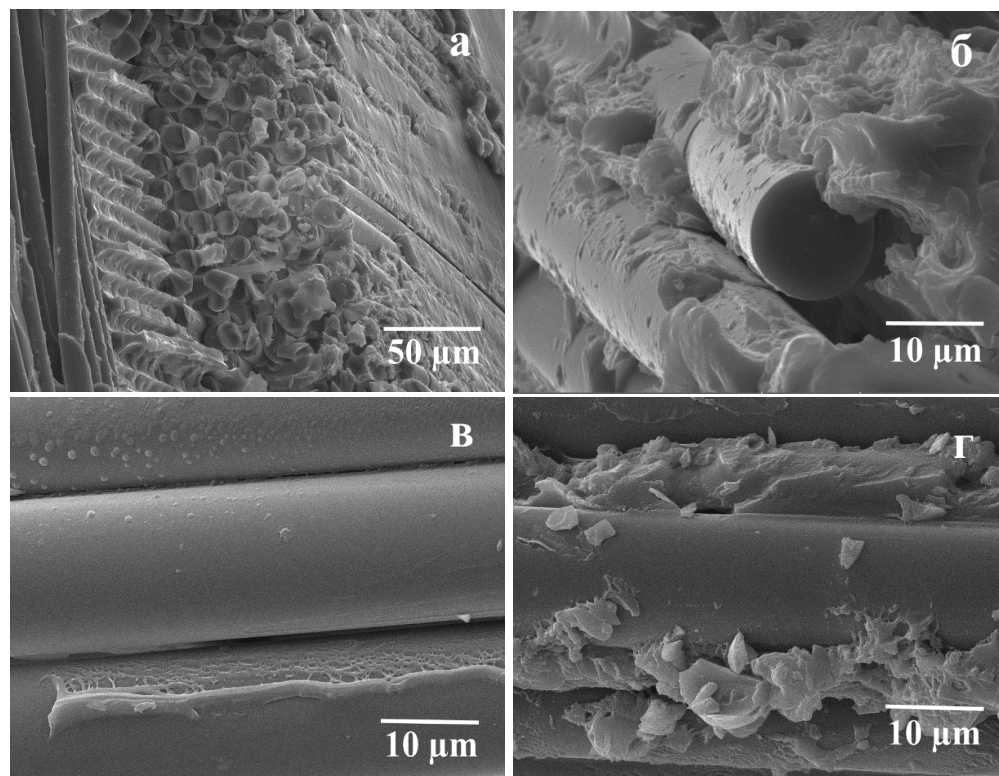


Рисунок 8. Структура композитов на основе ПЭС (70/30), армированного исходными (а), предварительно термообработанными (б), и модифицированными силаном 6020 (в) и силаном 6011 (г) волокнами

Хорошо известно, что в полимерных композитах содержание армирующего наполнителя является одним из основных факторов, влияющих на механические свойства. Содержание волокна сильно влияет на жесткость, прочность и другие эксплуатационные свойства композита. Более высокое содержание стекловолокна приводит к снижению относительной деформации при

разрушении, так как стекловолокно имеет гораздо более высокую жесткость и меньшую пластичность. Значения прочности при растяжении и модуля Юнга композитов на основе ПСФ и ПЭС, армированных исходными и термообработанными СВ с различным массовым соотношением волокна к полимеру приведены на рис. 9 и 11(а и б), соответственно. Прочность при растяжении исходных композитов была относительно низкой из-за слабой адгезии между полимером и волокном, как показано на рис. 12а. Отслаивание матрицы от волокна из-за слабой адгезии приводит к снижению эффективности передачи нагрузки от матрицы к волокну, что, в свою очередь, приводит к низкой прочности при растяжении. Термическая обработка СВ приводит к значительному увеличению прочности при растяжении по сравнению с композитами, армированными исходными СВ. Это увеличение составило от 7 до 13 % для композитов на основе ПСФ, армированных термообработанными СВ. Максимальный предел прочности при этом достигается у композитов с соотношением волокно/полимер 70/30 и составляет 590 МПа. Для композитов на основе ПЭС рост составил от 10 до 17,8 % и максимальная прочность при растяжении достигала 650 МПа для композитов того же состава, армированных термообработанными СВ.

Кроме того, модуль Юнга увеличился на 11-17 % для композитов на основе ПСФ и на 22-43% для композитов с матрицей из ПЭС. Максимальные значения составили 30 и 33 ГПа для наполненных термообработанным СВ композитов 70/30 ПСФ и ПЭС по сравнению с 26 и 23 ГПа для композитов того же состава, но армированных исходными волокнами. Это можно объяснить тем, что термическая обработка СВ предотвращает отслаивание матрицы от волокна. Высокая адгезия матрицы к термообработанным СВ хорошо видна на представленных на рис. 12(б) микрофотографиях поверхности излома композита, что свидетельствует об улучшении межфазного взаимодействия и значительном повышении эффективности равномерной передачи нагрузки от матрицы к волокну. Следует отметить, что после термической обработки наблюдалось хрупкое разрушение поверхностей композитов. Таким образом, проведенные испытания подтвердили улучшение адгезии на границе волокно-полимер в результате удаления парафинового аппрета путем термической обработки. Причиной такого повышения является усиление взаимодействия между функциональными группами, расположенными на поверхностях СВ и молекулами ПСФ и ПЭС. Взаимодействие между этими функциональными группами способствует реализации двух механизмов усиления адгезии. Первый из этих механизмов - улучшение смачиваемости волокон за счет удаления аппрета, что способствует более однородной пропитке волокон матричным полимером, как показано на рис. 12(б). Второй механизм - улучшение физического и химического взаимодействия на границе раздела волокно-полимер, что обеспечивает эффективную передачу нагрузки между матрицей и армирующим волокном.

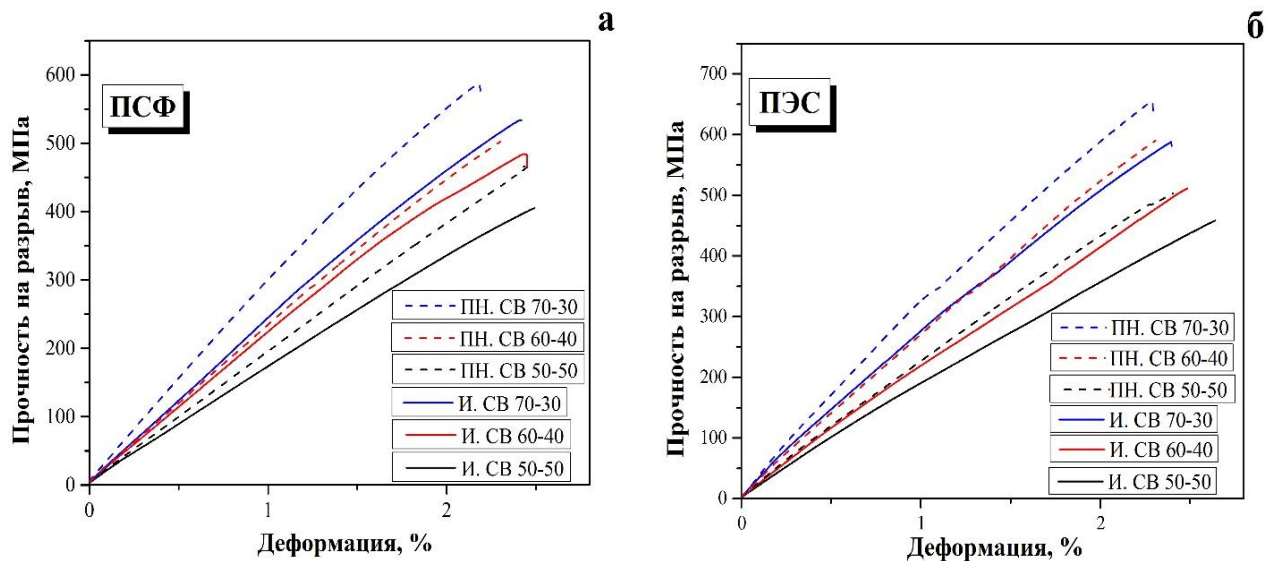


Рисунок 9. Прочность при растяжении композитов на основе ПСФ(а) и ПЭС(б), армированных исходными, термообработанными и силанированными СВ с различным соотношением волокна к полимеру.

Было показано, что композиты со степенью наполнения стекловолоном 70 масс.% имеют наиболее высокие механические характеристики и наименьшее удлинение при разрыве. На рис. 10(а и б) показаны типичные кривые напряжение-деформация для композитов, армированных исходными, предварительно термообработанными и силанированными стеклотканями со степенью наполнения 70 масс.%. Композиты, армированные силанированными СВ, демонстрируют самую высокую прочность при растяжении. Так, прочность при растяжении для композитов, армированных стекловолокнами, обработанными силанами 6020 и 6011, составила 628 и 680 МПа соответственно, что на 19 и 28 % больше, чем прочность композитов, армированных исходными СВ (530 МПа). Для композитов на основе ПЭС, армированных волокнами, обработанными силанами 6020 и 6011, предел прочности составил 690 и 735 МПа, соответственно, что на 19 и 27 % больше, чем у композитов, армированных исходными СВ (581 МПа).

Модуль Юнга композитов на основе ПСФ, армированных волокнами, обработанными силаном 6011, более чем в 1,5 раза выше, чем у композитов с исходными волокнами. Для композитов на основе ПЭС, армированных теми же волокнами, модуль Юнга был примерно в 2 раза выше, чем для композитов, армированных необработанным СВ. Максимальные значения модуля Юнга составили 39,1 и 43,5 ГПа для наполненных обработанными силаном 6011 СВ композитов 70/30 ПСФ и ПЭС, соответственно, при том, что для таких же композитов, наполненных необработанным СВ, модуль Юнга составляет 26 и 23 ГПа, соответственно. Улучшение механических свойств в результате силанирования обусловлено повышением уровня адгезии между компонентами. Как показано на микрофотографиях (рис. 11 в и г), силанированные СВ имеют более шероховатую поверхность, кроме того, как было показано выше, на поверхности силанированных СВ присутствуют реакционноспособные нитрильные

группы, что благоприятствует межфазному взаимодействию между СВ и полимером. Увеличение адгезии обусловлено различными механизмами, включая увеличение гидрофильности, ковалентную связь и формируемые функциональными группами взаимопроникающие сетки в зависимости от типа используемого силана. Композиты, армированные обработанными силаном 6011СВ, продемонстрировали лучшую прочность на разрыв благодаря образованию водородных и ковалентных связей, которые обеспечивают наивысший уровень адгезии среди возможных механизмов улучшения межфазного взаимодействия при модификации силанами. Полученные данные хорошо согласуются с данными по ILSS композитов, армированных силанированным СВ.

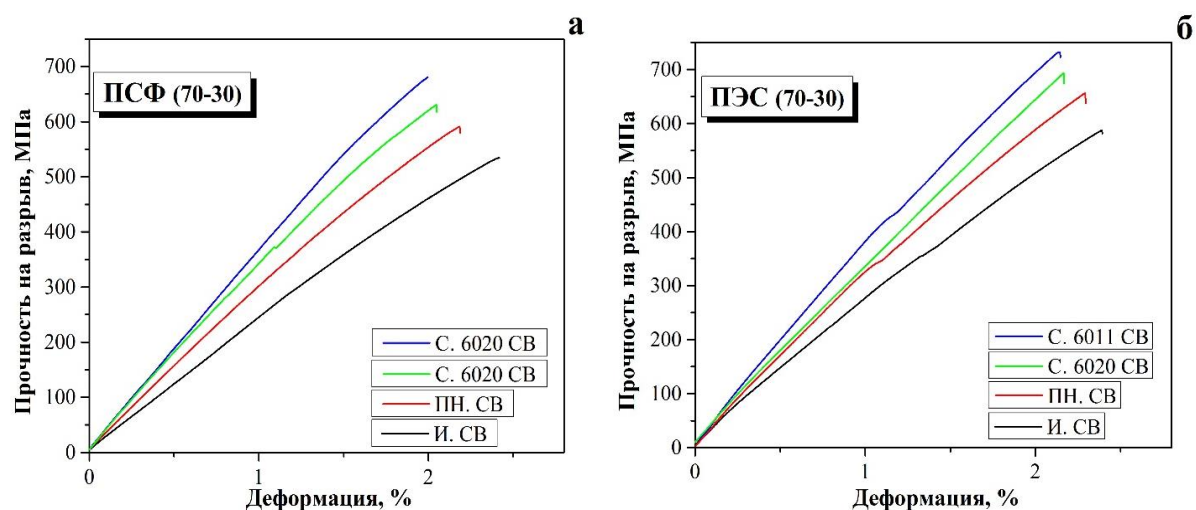


Рисунок 10. Прочность при растяжении композитов на основе ПСФ (а) и ПЭС (б), армированных исходными, термообработанными и силанированными СВ, с соотношением волокно/полимер 70/30 масс. %.

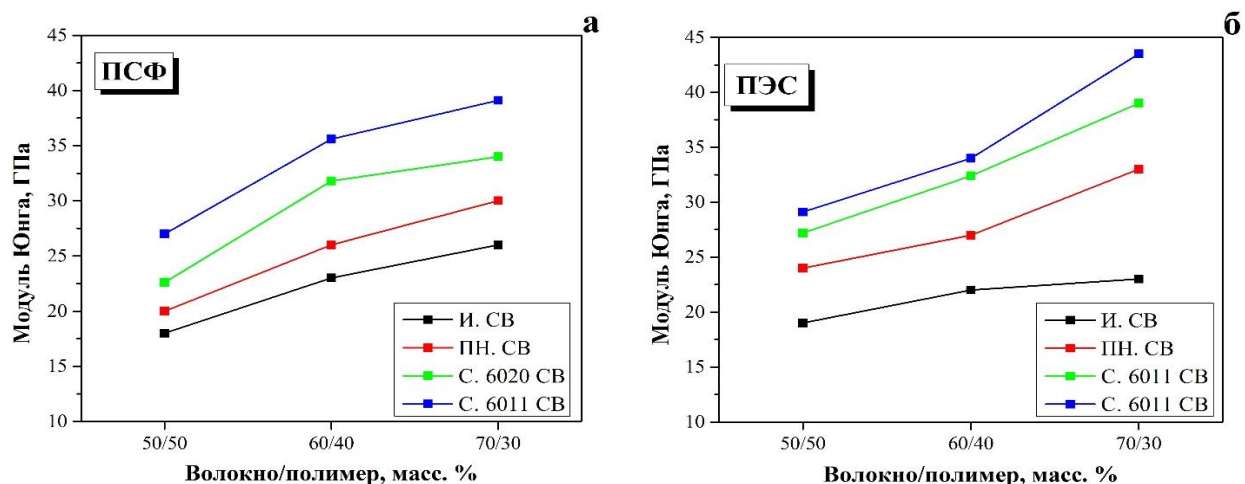


Рисунок 11. Значения модуля Юнга композитов на основе ПСФ (а) и ПЭС (б), армированных исходными, термообработанными и силанированными СВ с различным соотношением волокно/полимер.

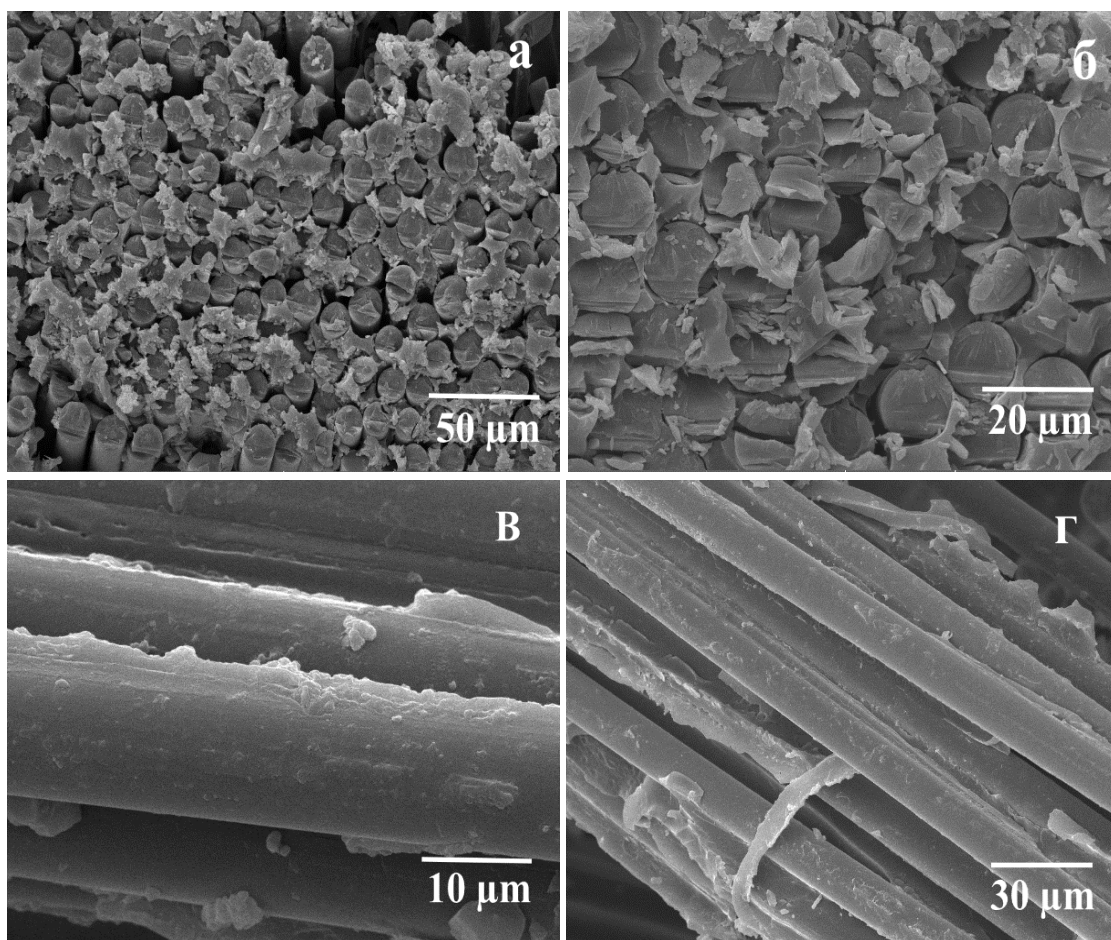


Рисунок 12. Структура композитов на основе ПСФ (70/30), армированных исходными (а), термообработанными (б), силанированными силаном 6020 (в) и 6011 (г) СВ.

Прочность при изгибе часто используется для оценки межфазного взаимодействия в продольном или поперечном направлении волокна. Испытание на изгиб проводилось для оценки жесткости и прочности на изгиб композитов. Сравнение значений прочности при изгибе для композитов на основе ПСФ и ПЭС, армированными волокнами с различными обработками представлено на рисунке 13. Была выявлена тенденция к увеличению прочности при изгибе при использовании термообработанных СВ. Это увеличение для композитов на основе ПСФ, армированных термообработанными волокнами, составило от 19,5 до 22 % по сравнению с композитами, армированными исходными СВ. Максимальная прочность при изгибе составила 550 МПа для композитов 70/30. Для материалов на основе ПЭС, армированных теми же волокнами, рост составил от 18 до 42 %, при этом максимальная прочность так же наблюдалась для композитов со степенью наполнения 70 масс.% и составила 603 МПа. СЭМ-анализ поверхностей разрушения показал образование микрочастиц на поверхности СВ (рис. 8б). Их образование может являться свидетельством образования прочных связей между поверхностью СВ и полимером в локальных областях СВ с повышенной реакционной способностью. Испытания на межслоевой сдвиг указывают на то, что прочность этих связей выше, чем у композитов, армированных исходными СВ. Таким образом, использование термообработанного

СВ улучшает межфазное взаимодействие между полимером и СВ за счет удаления парафинового аппрета, что сопровождается увеличением механических свойств получаемых композитов.

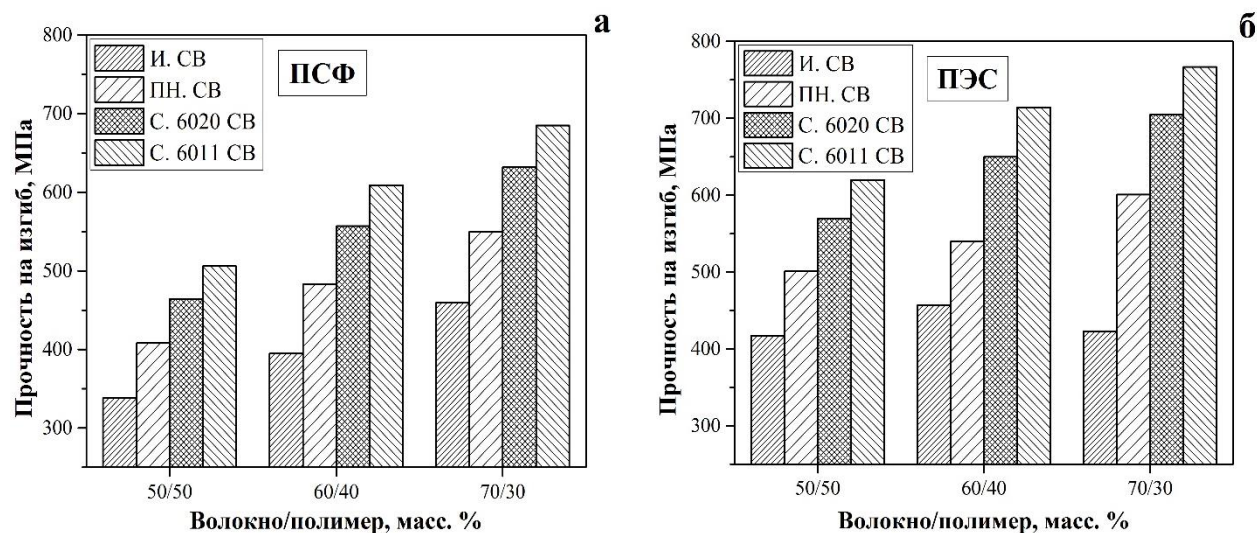


Рисунок 13. Прочность при изгибе композитов на основе ПСФ (а) и ПЭС (б), армированных исходными, термообработанными и силанированными СВ с различным соотношением волокно/полимер.

С другой стороны, композиты на основе ПСФ, армированные силанированными волокнами, демонстрировали прочность на изгиб на 37-41% и 49-54% больше для композитов, армированных СВ, обработанными силанами 6020 и 6011, соответственно, чем для композитов с исходными СВ. Для композитов на основе ПЭС, армированных СВ после модификации силанами 6020 и 6011 увеличение достигло 37-67% и 49-81%, соответственно. Улучшение прочности композита на изгиб можно объяснить несколькими механизмами. Силановое покрытие делает поверхность стекловолокна гидрофильной, что позволяет улучшить смачиваемость и обеспечивает равномерную пропитку полимерным раствором. Во-вторых, формируемые функциональными группами взаимопроникающие сетки, образующиеся между полимером и силанированным СВ, могут повысить прочность межфазной связи. В-третьих, Si-OH, образующийся при гидролизе силановых аппретирующих агентов, может взаимодействовать с -OH на поверхности волокна и реагировать друг с другом, образуя прочные связи -Si-O-Si-, которые усиливают межфазное взаимодействие между полимером и СВ.

Теплофизические характеристики и термическая стабильность термопластичных полимеров и композитов на их основе имеют большое практическое значение, определяя области и границы их практического применения. Для анализа теплофизических характеристик композитов были проведены исследования методом ДМА. На рис. 14 и 15 (а, б, в и г) показаны модуль упругости (E') и кривая тангенса угла потерь композитов на основе ПСФ и ПЭС, армированных исходными, термообработанными и силанированными СВ. Модуль упругости характеризует меру упругой реакции композита, а $\tan \delta$ равен отношению модуля потерь (E'') к модулю упругости (E'), являясь характеристикой вязкоупругих свойств материала. Этот метод термического анализа, позволяющий измерять механические характеристики

материала во время его периодической деформации, и дает возможность определить тепловое поведение материала при циклических нагрузках.

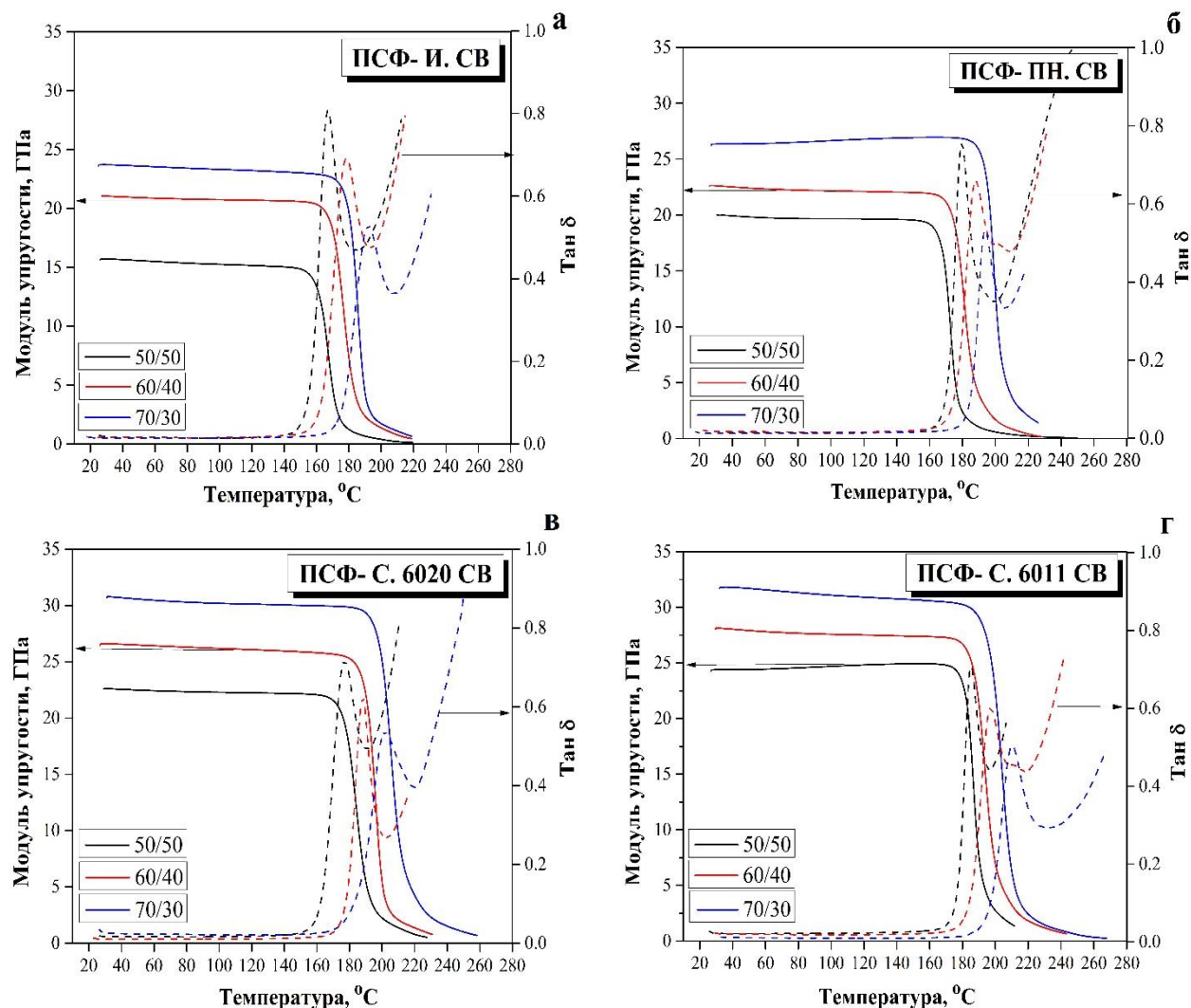


Рисунок 14. Модуль упругости и $\tan \delta$ композитов на основе ПСФ, армированных исходными (а), термообработанными (б), силанированными в силане 6020 (в) и в силане 6011 (г) СВ, с различным соотношением волокно/полимер.

Значения модуля упругости оставались на плато в диапазоне температур вплоть до температуры стеклования (T_g), а в районе T_g , который является зоной перехода от стеклообразного к полностью вязкому состоянию, наблюдается резкое снижение величины модуля. Было показано, что модуль упругости для всех композитов растет с увеличением содержания СВ, что связано с увеличением жесткости и термостойкости композитов с увеличением содержания СВ в композитах. Согласно результатам, полученным для композитов, армированных термообработанными волокнами, модули упругости для композитов на основе ПСФ и ПЭС (70/30) составили 26 и 28,8 ГПа, что ожидаемо больше модуля упругости для композитов с исходными СВ. Термическая обработка СВ привела к повышению термостабильности за счет увеличения жесткости композита и улучшения межфазного

взаимодействия. Также было показано, что термическая обработка СВпозволила сдвинуть температуру пика $\tan\delta$ в сторону более высоких температур (на 6-18 °С, по сравнению с композитами, армированными исходными волокнами). Это объясняется тем, что армирование предварительно термически обработанными волокнами уменьшает свободный объем и снижает подвижность полимерных цепей из-за сильного межфазного взаимодействия между СВи полимером. Усиление межфазного взаимодействия между волокнами и матрицей означает, что подвижность цепей уменьшается еще больше, что приводит к повышению температуры пика $\tan\delta$.

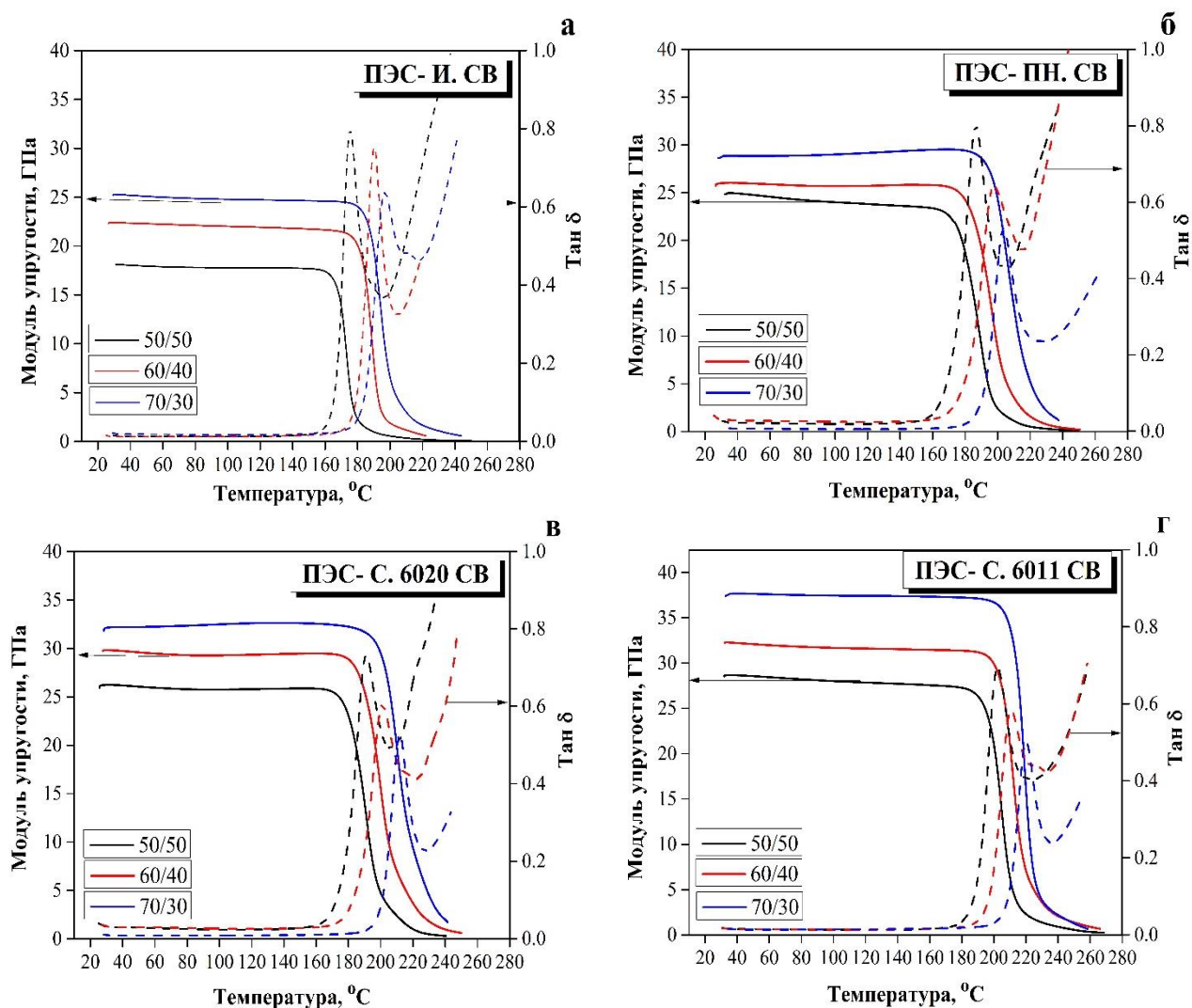


Рисунок 15. Модуль упругости и $\tan\delta$ композитов на основе ПЭС, армированных исходными (а), термообработанными (б), силанированными в силане 6020 (в) и в силане 6011 (г) СВ, с различным соотношением волокно/полимер.

Влияние химической обработки СВ на модули упругости и $\tan\delta$ композитов на основе ПСФ и ПЭС показано на рис. 14и 15(в и г), соответственно. Было обнаружено заметное увеличение значений модуля упругости по сравнению с композитами, армированными исходными и предварительно термически обработанными СВ при

одинаковых степенях наполнения. Это увеличение обусловлено различными механизмами, включая увеличение гидрофильности, ковалентную связь, межмолекулярное сплетение и взаимодействие вторичных связей в зависимости от типа силанового связующего. Для композитов с силаном 6011 водородная связь и образование ковалентных связей увеличивают прочность межфазной границы раздела. Этот силан, как и силан 6020, имеет структуру первичного амина, который образует особенно прочные водородные связи с карбоксильными и гидроксильными концевыми группами и реагирует с гидроксильными концевыми группами ПСФ и ПЭС. Повышенная прочность межфазной связи между силанированными СВ и полимером, ограничивая движение сегментов молекулярной цепи ПЭС, повышает модуль упругости и способность материала накапливать энергию. Хорошо известно, что амплитуда пика $\tan\delta$ уменьшается при улучшении межфазного взаимодействия между наполнителем и матрицей. Поэтому пиковое значение $\tan\delta$ одного и того же испытуемого материала может характеризовать его внутреннюю структуру и особенности межфазного взаимодействия в материале. Полученные результаты показывают, что максимум $\tan\delta$ уменьшался при химической обработке СВ как результат улучшения адгезионного взаимодействия.

Более того, температура стеклования (T_g), которая определялась как температура пика $\tan\delta$, силанированных композитов увеличилась по сравнению с композитами с исходными СВ, как показано в таблице 1. Уменьшение показателя $\tan\delta$ означает, что подвижность полимерных цепей уменьшилась из-за увеличения связи между волокном и полимером. Улучшение, достигнутое благодаря использованию силанированных СВ, повысило термическую стабильность, что увеличило T_g композитов.

Таблица 1 Значения T_g и HDT исходных (И.), предварительно нагретых (ПН.) и силанированных (С.) композитов на основе ПСФ и ПЭС.

Волокномасс. %		ПСФ				ПЭС			
		И.	ПН.	С. 6020	С. 6011	И.	ПН.	С. 6020	С. 6011
50	T_g	173	185	196	205	200	218	230	237
	HDT	168	181	190	199	185	200	217	221
60	T_g	185	194	207	217	215	228	235	243
	HDT	177	186	198	210	207	217	228	235
70	T_g	192	198	211	224	220	233	240	247
	HDT	180	192	205	215	215	227	235	240

Проектирование изделий требует знания температуры теплового прогиба материала (heat deflection temperature - HDT), которая характеризует термическую стабильность (отсутствие значительной деформации) материала при эксплуатации под воздействием нагрузки. Испытания HDT для композитов, армированных исходными, термически обработанными и силанированными СВ, были проведены для изучения деформационного поведения композитов

при воздействии температуры. Максимальный прогиб был установлен на уровне 1 мм. На рисунках 16и 17(а,б) показаны значения HDT для композитов на основе ПЭС, армированных исходными и обработанными силаном 6011 СВ. Значения HDT для всех композитов приведены в Таблице 1. Видно, что прогиб остается близким к нулю вплоть до температур, близких к T_g , в то время как выше T_g происходит его резкое увеличение. HDT для композитов, армированных термообработанными СВ, увеличилась на 8-13 и 11-15 °С для композитов на основе ПСФ и ПЭС, соответственно, по сравнению со значениями HDT композитов, армированных исходными СВ. Таким образом, HDT увеличивается в результате улучшения жесткости и термической стабильности материала. Значение прогиба работает как индикатор термической стабильности. Композиты, армированные СВ после обработки в силане 6020 продемонстрировали увеличение HDT на 21-25 и 20-22 °С для композитов на основе ПСФ и ПЭС, соответственно (таблица 1). Наилучшие значения HDT были получены для композитов, армированных СВ после обработки в силане 6011, повышение значений температуры теплового прогиба относительно HDT для композитов, наполненных необработанным СВ, составило 30-35 и 24-36 °С для композитов на основе ПСФ и ПЭС, соответственно. Это улучшение было связано в основном со структурными характеристиками разветвленных цепей, образовавшихся на поверхности СВ в процессе силанирования. Эти разветвленные цепи сильно влияют на межфазную адгезию между СВ и полимером, что приводит к повышению термостабильности композитов.

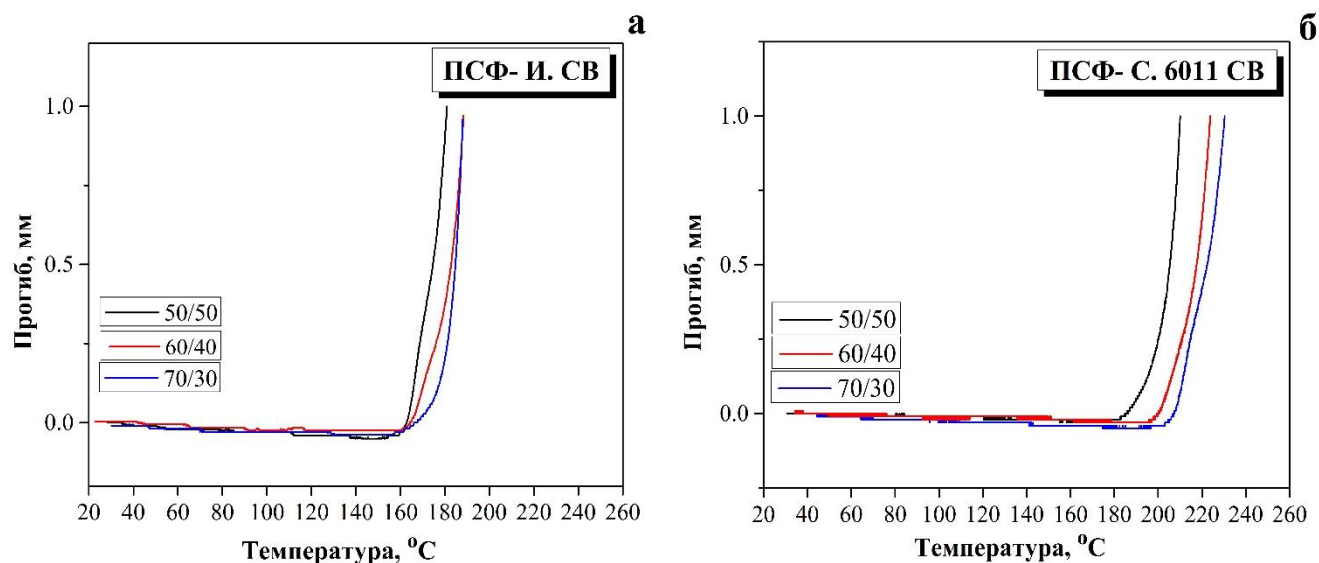


Рисунок 16. Значения температуры теплового прогиба композитов на основе ПСФ, армированных исходными (а) и (б) силанированными силаном 6011 с различными соотношениями волокна к полимеру.

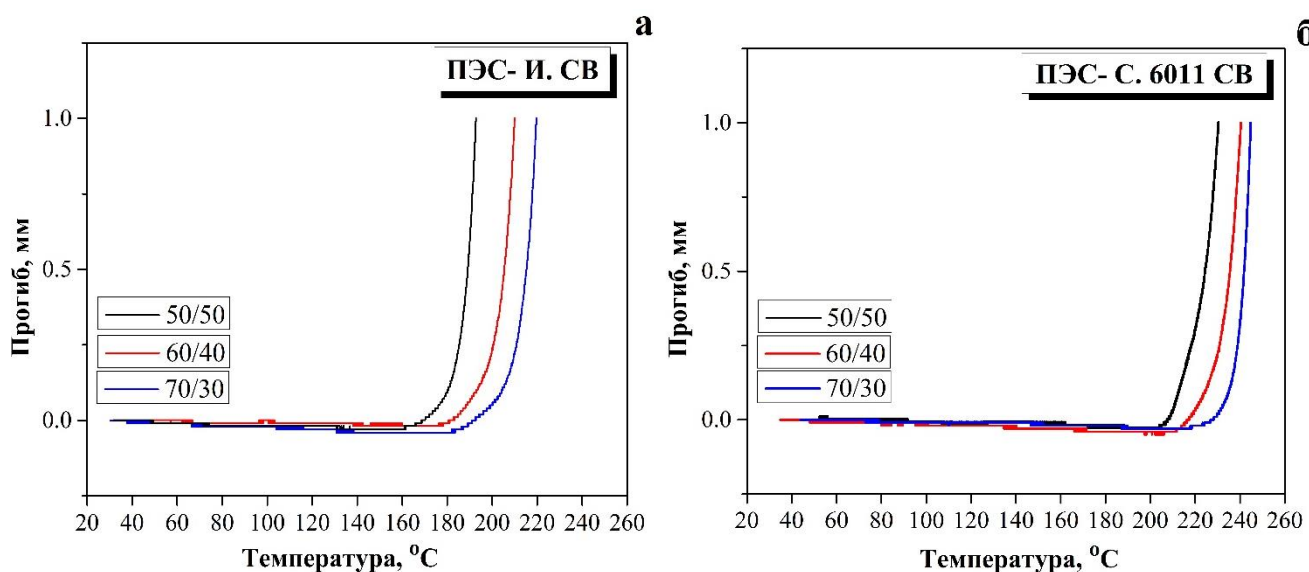


Рисунок 17. Значения температуры теплового прогиба композитов на основе ПЭС, армированных исходными (а) и (б) силанированными силаном 6011 с различным соотношением волокно/полимера.

Помимо всех вышеперечисленных причин улучшения механических и термических свойств, одним из факторов, влияющих на поведение полисульфонов, остается химическая структура, что объясняет более высокие свойства композитов на основе полиэфирсульфона, по сравнению с полисульфовыми композитами. Более высокое содержание ароматических соединений в полиэфирсульфоне приводит к более высокой термостойкости и жесткости. Наличие эфирной связи обеспечивает некоторую гибкость, что приводит к более высокой прочности.

Выводы.

- 1) Разработаны подходы и способы термической обработки стекловолокна, обеспечивающие, с одной стороны, максимальное удаление аппрета с поверхности, и сохранение достаточного уровня механических свойств волокна – с другой стороны. Показано, что оптимальным режимом термической обработки стекловолокна является обработка при температуре 350 °C в течение 1 часа.
- 2) Разработаны подходы и способы химической обработки стекловолокна с использованием силановых связующих агентов (силан 6020 и силан 6011). Показано, что силан 6011 как поверхностное связующее обладает большим числом доступных открытых участков связи, которые могут соединяться с молекулами полимера, по сравнению с силаном 6020.
- 3) Показано, что оптимальным способом формирования композита, с точки зрения качества пропитки стекловолокна полимером и адгезии полимера к волокну, является растворный метод, тогда как расплавный метод не обеспечивает равномерной пропитки стекловолокна полимером из-за высокой вязкости расплава полимера.
- 4) Исследованы механические и теплофизические свойства композитов на основе полисульфона и полиэфирсульфона, армированных стекловолокном, в зависимости от

соотношения волокна и полимера в композите. Установлено, что соотношение волокна и полимера 70/30 масс. % позволяет достичь наилучших механических и теплофизических свойств для композитов, армированных как предварительно термообработанными, так и силанированными СВ.

- 5) Установлено что термическая обработка СВ приводит к улучшению механических характеристик композитов на 10-20 % по сравнению с композитами, армированными исходными волокнами, тогда как химическая обработка СВ силанами позволяет повысить механические характеристики в 1.5 раза по сравнению с композитами, армированными исходными волокнами.
- 6) Установлено, что использование силановых связующих агентов позволило повысить термическую стабильность композитов, обеспечив устойчивость механических свойств композитов вплоть до 200 °С.
- 7) Выявлены механизмы, обеспечивающие улучшение межфазного взаимодействия между стекловолокном и полимерной матрицей после термической и химической обработки СВ. Показано, что повышение адгезии происходит как за счет равномерного распределения полимера на поверхности СВ, так и за счет улучшения смачиваемости волокон полимером. Было обнаружено, что в результате обработки поверхности СВ силанами в межфазной области образовалась взаимопроникающая сеть, обеспечивающая химическую связь между функциональными группами на поверхности СВ и полимерной матрицей. Установлено, что более эффективное улучшение характеристик композитов при использовании силана 6011 по сравнению с силаном 6020 связано с длинными цепочками CH_2 в структуре силана 6020, которые ограничивают адгезию, а также образованием большого количества свободных аминогрупп на поверхности СВ, обработанных силаном 6011. Показано, что при обработке силаном 6011 на поверхности СВ образуется значительное количество функциональных непротонированных аминогрупп NH/NH_2^+ , такие свободные аминогруппы, ориентированные в направлении от поверхности СВ, формируют прочные связи с матричным полимером.
- 8) Полученные результаты указывают на возможность применения разработанных композитов в качестве конструкционных материалов для изготовления нагруженных элементов корпусов в авиационной технике и в автомобилестроении..

Опубликованные работы по теме диссертации

(В журналах, индексируемых в Scopus и Web of Science)

- [1] G. Sherif, D. Chukov, V. Tcherdyntsev, and V. Torokhov, "Effect of formation route on the mechanical properties of the polyethersulfone composites reinforced with glass fibers," *Polymers*, vol. 11, no. 8, 2019. <https://doi.org/10.3390/polym11081364>
- [2] D. Chukov, S. Nematullov, V. Torokhov, A. Stepashkin, G. Sherif, and V. Tcherdyntsev, "Effect of carbon fiber surface modification on their interfacial interaction with polysulfone," *Results in Physics*, vol. 15, no. July, pp. 0–3, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2019.102634>

- [3] V. G. Torokhov, A. A. Stepashkin, M. Y. Zadorozhnyy, D. D. Zharebtsov, and G. Sherif, "Structure and Properties of Polysulfone Filled with Modified Twill Weave Carbon Fabrics," *Polymers*, vol. 12, pp. 13–15, 2020. <https://doi.org/10.3390/polym12010050>
- [4] G. Sherif, D. I. Chukov, V. V. Tcherdyntsev, V. G. Torokhov, and D. D. Zharebtsov, "Effect of glass fibers thermal treatment on the mechanical and thermal behavior of polysulfone based composites," *Polymers*, vol. 12, no. 4, pp. 1–11, 2020. <https://doi.org/10.3390/polym12040902>
- [5] D. Chukov, V. Torokhov, G. Sherif, and V. Tcherdyntsev, "Thermal treatment as an effective method of carbon/glass fibers surface modification for high-performance thermoplastic polymer matrix composites," *Mater. Today Proc.*, vol. 33, pp. 2027–2031, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.08.331>

Тезисы докладов

- 1) Galal Sherif, Dilyus Chukov, and Victor Tcherdyntsev, Assessment of the mechanical performance of polyethersulfone and polysulfone composites reinforced with thermal treatment glass fibers //The 10th International Conference on Key Engineering Materials (ICKEM 2020), 26-29 March 2020, Madrid, Spain.
- 2) Valerii Torokhov, Dilyus Chukov, Dmitry Zharebtsov and Galal Sherif, Development of carbon fiber reinforced composite materials, based on polyethersulfone matrix // The 10th International Conference on Key Engineering Materials (ICKEM 2020), 26-29 March 2020, Madrid, Spain.
- 3) Галал И. Шериф, Дилюс И. Чуков и Виктор В. Чердынцев, Влияние термической обработки стекловолокна на свойства композитов на основе полисульфона //X-я Евразийская научно-практическая конференция "Прочность неоднородных структур ПРОСТ-2020/21", 20-22 апреля 2021 г., НИТУ "МИСиС", г. Москва, Россия.