

PACS: 72.80.Tm

Г.С. Баронин¹, А.М. Столин², В.М. Дмитриев¹, А.Г. Дивин¹, Д.Е. Кобзев¹,
П.В. Комбарова¹, А.К. Разинин¹

СРАВНИТЕЛЬНЫЕ СТРУКТУРНО-МЕХАНИЧЕСКИЕ,
ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ И ДИФфуЗИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ
КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИСУЛЬФОНА,
ПОЛУЧЕННЫХ ЖИДКО- И ТВЕРДОФАЗНОЙ ЭКСТРУЗИЕЙ

¹Тамбовский государственный технический университет
ул. Советская, 106, г. Тамбов, 392000, Россия
E-mail: BaroninGS@yandex.ru

²Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН
ул. Институтская, 8, г. Черноголовка, 142432, Россия

Статья поступила в редакцию 26 сентября 2010 года

Путем сравнительного изучения молекулярно-релаксационных, структурно-механических, теплофизических и массо-теплообменных характеристик композитов на основе полисульфона (ПСФ), полученных жидкофазной (ЖФЭ) и твердофазной (ТФЭ) экструзией, выявлены закономерности формирования молекулярно-топологического строения и свойств аморфно-кристаллического полимера псевдосетчатого строения в результате переработки в твердой фазе. Экспериментальные результаты объяснены с позиций научных представлений, полученных вследствие анализа данных термомеханической спектроскопии (ТМС), оценки удельной скорости поглощения энергии полимером методом дифференциальной сканирующей калориметрии, влагопоглощения и других физико-химических методов изучения технологического процесса ТФЭ ПСФ-композитов.

Ключевые слова: полисульфон, жидкофазная и твердофазная экструзия, молекулярно-топологическое строение, термомеханическая спектроскопия, дифференциальная сканирующая калориметрия, углеродные нанотрубки

Введение

Полисульфоны принадлежат к группе теплостойких и суперконструкционных аморфно-кристаллических материалов. ПСФ применяется для изготовления изделий инженерно-технического назначения, работающих практически без ухудшения физико-механических и других характеристик. Все полисульфоны перерабатывают в вязкотекучем состоянии при температуре 593–693 К. Технологический процесс отличается длительным технологическим циклом и высокой энергоемкостью [1].

Твердофазные технологии переработки полимеров в изделия, основанные на развитии пластической деформации материала в условиях высокого гидроста-

тического давления, относятся к энергосберегающим [2]. Возможность использования этих технологий для переработки полимерных систем на основе ПСФ требует разработки новых технологических подходов и методов исследований структуры материала и особенностей нового технологического процесса [3].

Настоящая работа посвящена изучению особенностей структуры, молекулярно-релаксационных, механических, теплофизических и диффузионных характеристик ПСФ-композитов, полученных способами ЖФЭ и ТФЭ.

1. Экспериментальная часть

Основные характеристики ПСФ определены ГОСТ 5689–79.

Физико-химические показатели ПСФ

Внешний вид	твердый аморфный прозрачный термопластичный полимер от светло-желтого до коричневого цвета
Молярная масса	$(30-60) \cdot 10^3$
Плотность, kg/m^3	1140
Показатель текучести расплава, $\text{g}/10 \text{ min}$	1.5–5.0
Разрушающее напряжение при растяжении, МПа	58.7
Относительное удлинение при разрыве, %	50–100
Ударная вязкость по Шарпи, kJ/m^2	6–6.9
Теплостойкость по Вика, К	458
Температура текучести, К	465

В качестве модифицирующих ПСФ-добавок использовали углеродные нанотрубки (УНТ) «Таунит» в виде наномасштабных нитевидных образований поликристаллического графита с поперечным размером частиц 40–100 nm производства ООО «Нанотехцентр», г. Тамбов [4].

Характеристики углеродного наноматериала «Таунит»

Наружный диаметр, nm	8–100
Длина, μm	10–20
Общий объем примесей (в т.ч. аморфный углерод), %	1.6
Насыпная плотность, g/cm^3	0.4
Эффективная (пикнометрическая) плотность, g/cm^3	1.6
Влажность, %	1.0
Обратимая сорбционная емкость по водороду, %	4.8
Удельная геометрическая поверхность, m^2/g	90–130
pH водной суспензии	7
Электропроводность, S/cm	10^0-10^1
Термостабильность, К	до 973
Средняя удельная поверхность по азоту, m^2/g	139.663
Средний объем пор, cm^3/g	0.22
Средний размер пор, Å	69.61

Способ получения: газофазное химическое осаждение (каталитический пиролиз – CVD) углеводородов (C_nH_m) на катализаторах (Ni/Mg) при атмосферном давлении и температуре 853–923 К. Время процесса 10–80 min.

Смешение модифицирующих веществ УНТ с гранулированным ПСФ проводили предварительно в шаровой мельнице в течение 1 h при частоте вращения барабана 180 ω/min . Полимер перед переработкой в экструдере высушивали в вакуумной сушилке при температуре 373 К в течение 24 h. Полученный в экструдере пруток диаметром около 5 mm измельчали в роторной дробилке и обрабатывали в экструдере вторично. Перед вторичным экструдированием материал высушивали под вакуумом повторно при тех же режимах.

Приготовленные прутки ПСФ диаметром 0.005–0.006 m использовали в качестве образцов для ТФЭ и исследований структуры, механических, теплофизических и диффузионных свойств материала.

Экспериментальные исследования особенностей ТФЭ ПСФ-компози́тов проводили на экспериментальной установке с ячейкой высокого давления, разработанной в Тамбовском государственном техническом университете [2], а также на машине «Инстрон» в лаборатории пластического деформирования ИСМАН РАН (г. Черноголовка) при различных скоростях выдавливания в диапазоне $v = 2\text{--}200 \text{ mm/min}$.

Для изучения молекулярно-топологического строения, релаксационных и структурных характеристик компози́тов на основе ПСФ, полученных методами ТФЭ и ЖФТ, в работе использована методика ТМС, разработанная в Институте проблем химической физики РАН [5].

Термомеханические исследования проводили методом пенетрации в полимер кварцевого полусферического зонда (индентора). Образец твердого полимера с размерами $d/l = 5/5 \text{ mm}$ с двумя плоскопараллельными гранями помещали в термокамеру термоанализатора марки УИП-70м производства ЦКБ УП АН СССР. Охлаждали образец со скоростью сканирования температуры, равной 4–5 deg/min до температуры 123 К, выдерживали его при этой температуре в течение 10–15 min. Застеклованный полимер нагружали грузом 0.2 g и начинали нагрев камеры со скоростью повышения температуры, равной скорости ее понижения при замораживании полимера. С этого момента времени на двухкоординатном самописце (КСП-4) проводили запись двух функций: деформация–время и температура–время, необходимых для построения термомеханической кривой в координатах деформация–температура. Термомеханический анализ заканчивали при достижении температуры установившегося молекулярного течения исходного полимера и образцов после ТФЭ. По полученным экспериментальным зависимостям деформация–температура проводили молекулярно-топологический анализ исходного полимера и образцов после ТФЭ [5,8].

В основе ТМС-метода лежат два фундаментальных положения, характеризующих поведение макромолекул полимера, помещенного в переменное во времени температурное поле. Первое положение – сегментальная релаксация макромолекул начинается и заканчивается строго в соответствии с закономерностями Вильямса–Ландела–Ферри и Каргина–Слонимского [6,7]. Оно предполагает

их последовательный в порядке увеличения молекулярной массы полимергомологов переход в режим молекулярного течения в соответствии с уравнением

$$\lg M_i = \lg M_0 + A \frac{\Delta T}{(B + \Delta T)}, \quad (1)$$

где M_i и M_0 – молекулярные массы соответственно полимергомологов и сегмента Куна; ΔT – температурный интервал между температурой стеклования $T_{gl} = 228$ К (точка B) и температурой течения самого высокомолекулярного межузлового гомолога T_∞ (точка C на ТМК); A и B – коэффициенты. Молекулярная масса таких гомологов ПСФ пропорциональна величине $\Delta T = T_\infty - T_{gl}$ и может быть определена по универсальной калибровочной зависимости

$$\lg M_{\max} = 2.3 + \frac{11\Delta T}{100 + \Delta T}. \quad (2)$$

Второе положение ТМС заключается в том, что в момент достижения полимергомологом температуры текучести в нагруженном полимере за счет распада физической сетки и скачкообразного снижения модуля материала E происходит деформационный скачок ΔH_1 , пропорциональный весовой доле этих гомологов в полимере φ_i . Важным моментом термомеханического метода анализа ММР полимера является доказательство приближения состояния полимера в точке T_∞ (плато высокоэластичности) к равновесному состоянию. При этом суммарная деформация H_∞ при температуре T_∞ определяет величины равновесного модуля упругости E_∞ и соответствующей ему концентрации узлов в сетке полимера ν_l . Для полусферической формы наконечника зонда с радиусом R_0 между величиной H_∞ и соответствующими структурными параметрами установлена следующая закономерность:

$$E_\infty = \frac{3(1-\mu^2)P}{4R_0^{1/2}H_\infty^{3/2}}, \quad (3)$$

где μ – коэффициент Пуассона, P – нагрузка. Подставив данное уравнение в уравнение теории высокоэластичности

$$\nu_l = E_\infty / 3RT_\infty, \quad (4)$$

получаем уравнение для расчета величины концентрации физических узлов псевдосетчатого полимера:

$$\bar{M}_c = \frac{4R_0^{1/2}H_\infty^{3/2}RT_\infty d}{(1-\mu^2)P}, \quad (5)$$

в котором d – плотность полимера, R – газовая постоянная.

В соответствии с принципом последовательного завершения сегментальной релаксации межузловыми полимергомологами в переменном температурном поле в любой точке переходной области ТМК величина H_i является

суммарной деформацией всех межузловых цепей с молекулярной массой не выше M_{c_i} , которые завершили релаксацию при T_i и которым соответствует равновесный модуль E_i и усредненная масса M_{c_i} . Используя этот принцип, составляем систему уравнений локального усреднения, из последовательного решения которых находим молекулярные массы всех межузловых гомологов M_{c_i} . Подставив в уравнения усреднения масс

$$\bar{M}_{c_n} = \frac{1}{\sum_i^n \frac{\varphi_i}{M_{c_i}}} \text{ и } \bar{M}_{c_w} = \sum_i^n M_{c_i} \varphi_i \quad (6)$$

значения

$$M_{c_i} \text{ и } \varphi_i = \frac{H_{i+1} - H_i}{H_\infty}, \quad (7)$$

получаем первый и второй моменты молекулярно-массового распределения (ММР), а разделив второй ММР на первый, находим коэффициент полидисперсности K .

Таким образом рассчитываются все данные, необходимые для расчета M_{c_n} и M_{c_w} и построения функции распределения в координатах $\varphi_i - \lg M_{c_i}$. Их величины в зависимости от состава полимерной системы на основе ПСФ и технологии получения приведены в табл. 1 и 2.

Таблица 1

**Молекулярно-топологические характеристики полисульфонов
после жидко- и твердофазной экструзии**

Характеристики полисульфонов	ПСФ (ЖФЭ)		ПСФ (ТФЭ)	
	()	(⊥)	()	(⊥)
1	2	3	4	5
Аморфная блок-матрица псевдосетчатого строения				
T_{gl}, K	228	225	221	221
$\alpha_1 \cdot 10^5, deg^{-1}$	4.73	4.89	4.02	5.80
$\alpha_2 \cdot 10^5, deg^{-1}$	20.8	23.9	22.0	22.3
V_f	0.110	0.128	0.119	0.109
$M_{c_n} \cdot 10^{-3}$	639.2	616.8	566.9	682.4
$M_{c_w} \cdot 10^{-3}$	1022.8	1041.8	926.2	1192.2
K	1.60	1.69	1.63	1.75
T_∞, K	401	429	425	418
T_{yield}, K	–	–	436	–
φ_{am}	0.87	0.89	1.00	0.63
Кластерный блок-узел разветвления псевдосетки				
T_{cl}, K	401	–	–	–
$\alpha_{cl} \cdot 10^5, deg^{-1}$	8.01	–	–	–
$M_{cl} \cdot 10^{-3}$	125.9	–	–	–

Продолжение табл. 1

1	2	3	4	5
T_{yield} , К	436	–	–	–
φ_{cl}	0.13	0.00	0.00	0.00
Кристаллический блок-узел разветвления псевдосетки				
$T_{\text{melt}} - T'_{\text{melt}}$, К	–	439	–	429
$(\alpha_{\text{cr}} - \alpha'_{\text{cr}}) \cdot 10^5$, deg ⁻¹	–	215.1	–	714.3
$M_{\text{cr}} \cdot 10^{-3}$	–	6.2	–	7.9
φ_{cr}	0.00	0.11	0.00	0.37
T_{yield} , К	–	450	–	446
Усредненная по блокам молекулярная масса полисульфона				
$M_w \cdot 10^{-3}$	906.2	934.1	926.2	754.0
$M_n \cdot 10^{-3}$	599.2	26.5	566.9	20.6
K	1.51	35.2	1.63	36.6

Таблица 2

Молекулярно-топологическое строение системы 100 mass fr ПСФ + 1.0 mass fr УНТ после жидко- и твердофазной экструзии

Характеристики полисульфонов	ЖФЭ		ТФЭ			
			$\lambda_{\text{extr}} = 4.17$		$\lambda_{\text{extr}} = 2.78$	
	()	(⊥)	()	(⊥)	()	(⊥)
1	2	3	4	5	6	7
Аморфная блок-матрица псевдосетчатого строения						
T_{gl} , К	236	236	235	238	236	235
$\alpha_1 \cdot 10^5$, deg ⁻¹	6.01	4.27	4.43	4.35	5.39	3.90
$\alpha_2 \cdot 10^5$, deg ⁻¹	18.8	20.2	22.1	20.2	24.8	20.6
V_f	0.091	0.113	0.125	0.113	0.137	0.118
$M_{c_n} \cdot 10^{-3}$	782.2	443.2	502.8	304.0	547.7	332.4
$M_{c_w} \cdot 10^{-3}$	1251.5	731.2	798.8	504.0	871.5	527.8
K	1.56	1.65	1.59	1.66	1.59	1.59
T_{∞} , К	390	418	407	413	418	405
T_{yield} , К	–	–	429	–	425	–
φ_{am}	0.68	0.28	1.00	0.25	1.00	0.29
Кластерный блок-узел разветвления псевдосетки						
T_{cl} , К	390	–	–	–	–	–
$\alpha_{\text{cl}} \cdot 10^5$, deg ⁻¹	–6.67	–	–	–	–	–
$M_{\text{cl}} \cdot 10^{-3}$	251.2	–	–	–	–	–
T_{yield} , К	427	–	–	–	–	–
φ_{cl}	0.32	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Кристаллический блок-узел разветвления псевдосетки						
$T_{\text{melt}} - T'_{\text{melt}}$, К	–	425–451	–	429–446	–	418–431
$(\alpha_{\text{cr}} - \alpha'_{\text{cr}}) \cdot 10^5$, deg ⁻¹	–	606.6–606.6	–	400.0–497.6	–	493.8–740.7

Продолжение табл. 2

1	2	3	4	5	6	7
$M_{cr} \cdot 10^{-3}$	–	1.3–3.2	–	1.0–3.2	–	0.8–6.3
Φ_{cr}	0.00	0.40–0.32	0.00	0.16–0.59	–	0.14–0.57
T_{yield}, K	–	445–458	–	457	–	446
Усредненная по блокам молекулярная масса полисульфона						
$M_w \cdot 10^{-3}$	931.4	206.2	798.8	128.1	871.5	156.7
$M_n \cdot 10^{-3}$	466.6	2.6	502.8	2.9	547.7	3.8
K	2.0	79.3	1.59	44.2	1.59	41.2

При температуре выше T_{∞} аморфная фракция ПСФ переходит в высокоэластическое состояние, в котором расширение полимера с ростом температуры происходит за счет увеличения свободного объема полимера V_f и характеризуется величиной коэффициента линейного термического расширения α_2 . Взаимосвязь величин α_1 , α_2 и V_f с температурой стеклования T_{gl} установлена уравнением Симха–Бойера [7]:

$$V_z = 3(\alpha_2 - \alpha_1)T_{gl}. \quad (8)$$

А теперь рассмотрим критерии аморфности и кристалличности блоков в аморфно-кристаллическом ПСФ.

Определение количественного содержания кристаллической фракции в аморфно-кристаллическом полимере методом ТМС основано на оценке величины суммарной термомеханической деформации в переходной области ТМК аморфного блока H_{∞} и деформации расширения при плавлении кристаллического полимера H_{cr} . При этом следует иметь в виду, что если первый тип деформации (пенетрация зонда) носит чисто локальный характер и не зависит от размера анализируемого образца, то в случае расширения при плавлении кристалла необходимо учитывать толщину образца. Следует сравнивать абсолютную термомеханическую деформацию H_{∞} с удельной деформацией расширения H_{cr}/H_0 , где H_0 – толщина образца анализируемого полимера. Именно с учетом этих величин в настоящей работе используется количественная взаимосвязь

$$\Phi_{cr} = H_{\infty}^{cr} / (H_{\infty}^{cr} + H_{\infty}^{am}). \quad (9)$$

Переход от застеклованного состояния к высокоэластическому аморфных полимеров, как и переход от кристаллического состояния к его плавлению у кристаллических, происходит также однотипно – не при одной температуре, а в температурных интервалах ΔT (см. кривые DO на рис. 1 и DC^* , D^*O на рис. 2). И при этой стадии термомеханический анализ кристаллических блоков ПСФ проводится аналогично анализу переходной области ТМК (кривая BC).

Разрушающее напряжение в условиях напряжений среза τ_{wed} образцов ПСФ, полученных ЖФЭ и ТФЭ, оценивали в испытательной машине УТС-101-5 с использованием специального приспособления типа «вилка» при скорости перемещения подвижного зажима машины 50 mm/min [3].

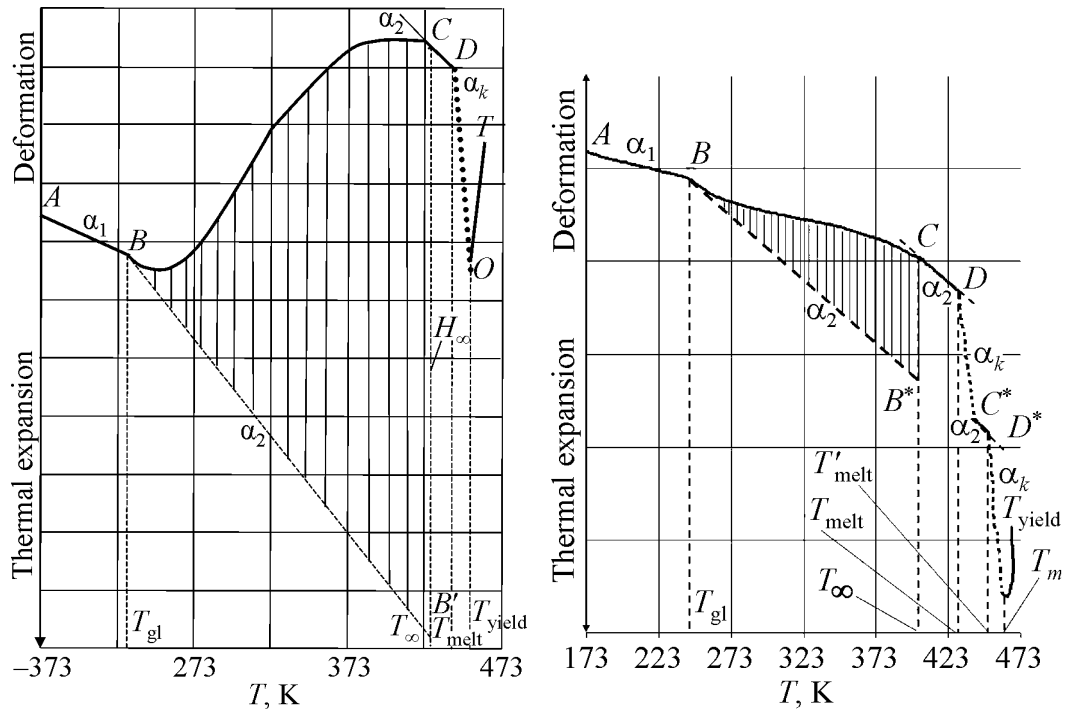


Рис. 1. Термомеханическая кривая ПСФ. Направление испытания перпендикулярно направлению жидкофазной экструзии, $T_{extr} = 693$ К

Рис. 2. Термомеханическая кривая полимерной системы ПСФ + 1 mass fr УНТ. Направление испытания перпендикулярно направлению жидкофазной экструзии, $T_{extr} = 693$ К

Испытания на микротвердость проводили на отечественном приборе ПМТ-3. Нагружение осуществляли грузами 0.01 и 0.1 kgf. Измеряли длину отпечатка и подсчитывали величину твердости H_{μ} как отношение нагрузки к площади отпечатка:

$$H_{\mu} = \frac{P}{F} = \frac{2P \sin \frac{\alpha}{2}}{d^2} = \frac{1.854}{d^2}, \quad (10)$$

где α – угол при вершине между противоположными гранями четырехгранной с квадратным основанием пирамиды, $\alpha = 136^{\circ}$; P – нагрузка, kgf; d – длина диагонали, mm.

Для исследования теплофизических свойств полимерных композитов на основе ПСФ применяли модернизированный дифференциальный сканирующий калориметр фирмы Perkin-Elmer марки DSC-2. Прибор подключен к персональному компьютеру через многофункциональную плату сбора данных NI USB-6009. Программное обеспечение в этом случае выполняет функцию визуализации и обработки экспериментальных результатов. Прибор позволяет задавать скорость нагрева с чувствительностью от 20 до 0.1 mkal/s и программировать требуемое изменение средней температуры держателей образца в диапазоне от 998 до 323 К. Программная скорость нагрева и охлаждения держателей образца от 0.3112 до 320 deg/min. В работе оценивали

удельную скорость поглощения энергии образцом полимера в $J/(s \cdot kg)$ при скорости нагрева держателей образца 20 deg/min.

Для оценки температурной области работоспособности изделий, полученных ТФЭ, использовали метод построения диаграммы изометрического нагрева [3].

Ударную вязкость с надрезом определяли на копре с максимальной энергией молота 0.49 J при цене деления шкалы прибора $9.8 \cdot 10^{-4}$ J. Температура испытания – 295 K. Образцами служили цилиндрические прутки диаметром 5–6 mm и длиной 80 mm. Глубина надреза составляла 0.5 диаметра прутка. Ударную вязкость a_n с надрезом (в килоджоулях на метр квадратный) рассчитывали как среднее арифметическое данных испытаний 10–12 образцов со средней квадратичной ошибкой не более 5%.

2. Молекулярно-топологическое строение полисульфона и композитов на его основе

Полисульфоны относятся к потенциально кристаллизующимся полимерам [1], поэтому любое однонаправленное воздействие на его расплав может приводить к формированию в его структуре при охлаждении кристаллической фазы. При этом большая ось, возникающая при ЖФЭ кристаллитов, должна быть ориентирована вдоль направления потока расплава из экструзионной головки. В зависимости от степени ориентации кристаллитов ПСФ его топологическая структура может быть полностью изотропной или анизотропной.

В настоящей работе анализ термомеханических испытаний ПСФ-композитов показан на примере исходного ПСФ и полимерной системы ПСФ + 1 mass ff УНТ. Из приведенной на рис. 1 термомеханической кривой (ТМК) ПСФ, измеренной при взаимно перпендикулярной ориентации векторов испытания и направления ЖФЭ, выявлена его аморфно-кристаллическая структура псевдосетчатого строения. В температурном интервале от –373 до –318 K полимер застеклован и расширяется при нагревании с постоянной скоростью (прямая *AB*), характеризуемой коэффициентом линейного термического расширения α_1 . При $T_{gl} = 228$ K в нем начинается сегментальная релаксация межузловых цепей и формирование переходной области (кривая *BC*). Из ее анализа определены молекулярные характеристики межузловых цепей псевдосетки ($M_{av,n}$ и $M_{av,w}$) и их коэффициент полидисперсности $K = M_{av,w}/M_{av,n}$. При температуре T_{∞} завершается формирование переходной области, а сам ПСФ переходит в термостабильное состояние сетчатой структуры (плато высокоэластичности, прямая *CD*).

В этой области он расширяется при нагревании также с постоянной скоростью, характеризуемой коэффициентом линейного расширения α_2 . При температуре в точке *D* (T_{melt}) начинается плавление его кристаллической фазы, протекающей со скоростью α_k , и заканчивается при температуре в точке *O* с переходом полимера в состояние молекулярного течения (кривая *OT*). Молекулярно-релаксационные и количественные характеристики топологических блоков в реальной структуре ПСФ приведены в табл. 1. Анализ полученных результатов реальной топологической структуры ПСФ показал,

что химическая структура как макромолекул ПСФ в целом, так и межузловых цепей, в частности, в обоих структурных единицах должна быть одинаковой, что отразилось на величине T_{gl} . В обоих вариантах термомеханического анализа она практически одинакова, как и величина свободного объема V_f , свидетельствующая о жесткоцепном их характере.

Реальная топологическая структура ПСФ после ТФЭ не отличается от обнаруженной и охарактеризованной выше его структуры после ЖФЭ. Она также имеет аморфно-кристаллическую структуру псевдосетчатого строения. Его термомеханическая кривая аналогична кривой, приведенной на рис. 1. Снятые непосредственно из нее и рассчитанные из анализа переходной области молекулярно-релаксационные и количественные характеристики приведены в табл. 1. Из нее следует, что ПСФ после ТФЭ отличается от жидкофазной в основном степенью кристалличности – она почти в три раза выше ЖФЭ ($\varphi_{cr} = 0.11$, а для ТФЭ $\varphi_{cr} = 0.37$). Иницилируя процесс кристаллизации полимера, ТФЭ чистого ПСФ естественным образом сепарирует фрагменты его макромолекул по степени межцепного взаимодействия, повышая таким образом молекулярную подвижность межузловых цепей псевдосетки, что проявляется в величине их T_{gl} . Она снижается, правда незначительно, в сравнении с аналогичной величиной ЖФЭ-полимера.

Термомеханическая кривая полимерной системы ПСФ + 1 mass fr УНТ типична для топологически полиблочного полимера псевдосетчатого строения его матричного аморфного блока (рис. 2). Сегментальная релаксация межузловых цепей в псевдосетке аморфного блока начинается при $T_{gl} = 236$ К, (точка *B* на ТМК) и заканчивается при $T_{\infty} = 418$ К. Их молекулярная масса рассчитывается из анализа ТМК (кривая *BC*). Среднечисленная $M_{av,n}$ и средневесовая $M_{av,w}$ молекулярные массы межузловых цепей составляют соответственно 443200 и 731200. Коэффициент полидисперсности $K = M_{av,w}/M_{av,n} = 1.65$, их весовая доля $\varphi_{am} = 0.28$.

Узлами разветвления аморфного блока являются кристаллиты ПСФ с температурой начала плавления $T_{melt} = 425$ К (точка *D* на ТМК), коэффициентом теплового расширения $\alpha_i = 606.6 \cdot 10^{-5} \text{ deg}^{-1}$, молекулярной массой закристаллизованных фрагментов $M_i = 1300$ и весовой долей $\varphi_i = 0.4$ (табл. 2).

Другим типом узлов являются высокотемпературный кристаллический блок ($T_{melt} = 451$ К (точка *D'*); $\alpha_i = 606.6 \cdot 10^{-5} \text{ deg}^{-1}$; $M_i = 3200$; $\varphi_i = 0.32$) и полиассоциативные структуры – кластеры, молекулярно-релаксационные характеристики которых наиболее полно проявляются при соосной ориентации векторов испытания в режиме ТМА и ЖФЭ (табл. 2). Сегментальная релаксация кластерного блока начинается при температуре $T_{cl} = 390$ К (точка *C'*) и заканчивается началом молекулярного течения при $T_{yield} = 427$ К. Молекулярная масса этих цепей $M_{cl} = 251200$ и весовая доля $\varphi_{cl} = 0.32$.

В табл. 1, 2 через V_f обозначен относительный свободный объем полимера, рассчитанный по формуле Симха–Бойера [2], λ_{extr} – экструзионное отношение или степень деформации в режиме ТФЭ ПСФ-композитов [3].

С целью получения информации о возможном протекании при традиционной технологии переработки ПСФ изотропных–анизотропных превращений топологической структуры, связанных с ориентацией продольной оси кристаллитов вдоль потока его расплава и фиксации ее после охлаждения, проведен анализ полимера при взаимно перпендикулярной ориентации векторов термомеханического нагружения и ЖФЭ.

При анализе полученных экспериментальных данных установлено, что полимерный композит ПСФ + 1 mass fr УНТ в процессе переработки через стадию расплава лишь незначительно (не более 10%) изменяет свою степень изотропности.

Общий анализ исходного ПСФ при взаимно перпендикулярной ориентации векторов показал, что существенные изменения произошли в количественном содержании межузловых цепей матричного аморфного блока, явившегося результатом массопереноса части этих цепей в структуру более жесткоцепных блоков в процессе ТФЭ, в данном случае – в кристаллический блок псевдосетчатого строения. В процессе ТФЭ доля межузловых цепей аморфного блока при взаимно перпендикулярном направлении векторов ТМА уменьшилась с $\varphi_{\text{ам}} = 0.89$ до $\varphi_{\text{ам}} = 0.63$ при увеличении доли кристаллической фазы при аналогичном ТМА с $\varphi_{\text{кр}} = 0.11$ до $\varphi_{\text{кр}} = 0.37$, что свидетельствует о массопереносе части цепей полимера в результате повышения молекулярной подвижности и иницирования процесса кристаллизации при обработке давлением в твердой фазе.

Присутствие в ПСФ-композите наноразмерного углерода в обоих технологических вариантах переработки (ЖФЭ и ТФЭ) существенно изменило молекулярно-релаксационные характеристики цепей в его топологических блоках. При аморфно-кристаллическом характере структуры в нем сформировались две кристаллические модификации с различной плотностью упаковки цепей в кристаллах и соответственно с различной температурой начала их плавления. Суммарная степень кристалличности связующего в сравнении с исходным ПСФ возросла почти в семь раз после ЖФЭ и в два раза – после ТФЭ. Заметно изменилось в присутствии УНТ и межузловое взаимодействие в межузловых цепях псевдосетки связующего – температура их стеклования повысилась почти на десять градусов после переработки полимерной системы ПСФ + 1 mass fr УНТ как при ЖФЭ, так и при ТФЭ (табл. 1 и 2).

3. Структурно-механические, теплофизические и диффузионные характеристики полисульфона и композитов на его основе

При оценке механических показателей в условиях определения ударной вязкости с надрезом, микротвердости и прочностных свойств образцов ПСФ-нанокompозитов после ТФЭ по сравнению с образцами, полученными ЖФЭ, показано резкое (в 1.5–2.5 раза) повышение прочностных характеристик материала в направлении, перпендикулярном ориентации в режиме ТФЭ, которое связано с изменением молекулярно-топологической структуры и релаксационных характеристик ПСФ-композита после обработки в твердой фазе (рис. 3–5).

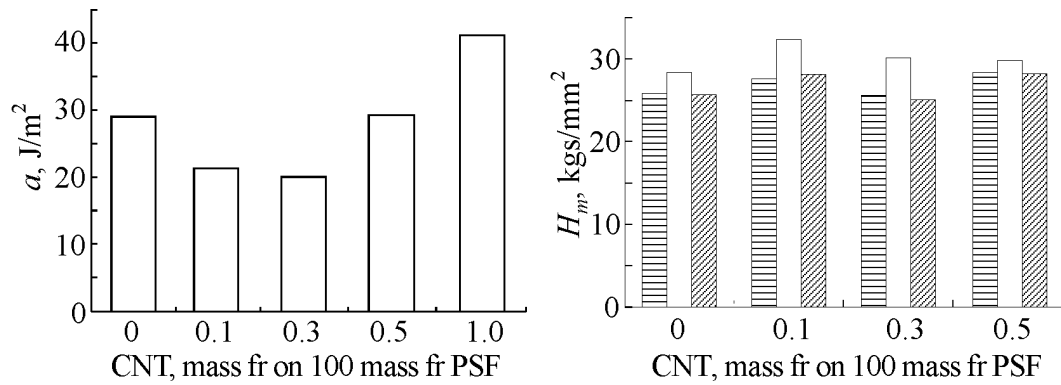


Рис. 3. Диаграмма изменения ударной вязкости с надрезом системы ПСФ + УНТ, полученной жидкофазной экструзией, $T_{extr} = 583$ К

Рис. 4. Концентрационные зависимости микротвердости ПСФ-нанокompозита: \square – жидкофазный образец, \square , \square – направление индентирования соответственно параллельно и перпендикулярно направлению ориентирования образца в режиме плунжерной экструзии ТФЭ. Степень деформации $\lambda_{extr} = 1.52$ и $T_{extr} = 461$ К

Резкое повышение прочностных характеристик композитов на основе ПСФ связано с ужесточением полимерной системы в результате увеличения степени кристалличности вдвое за счет твердофазной обработки давлением и в семь раз – за счет введения нанокремниевых модификаторов УНТ. С последним связано существенное повышение межцепного взаимодействия в межузловых цепях, выражающееся в повышении T_{gl} на 10 deg, величины деформационной теплостойкости T_m (рис. 6), полученной в режиме отжига, и величины удельной скорости поглощения энергии полимерной системой в условиях теплофизических измерений.

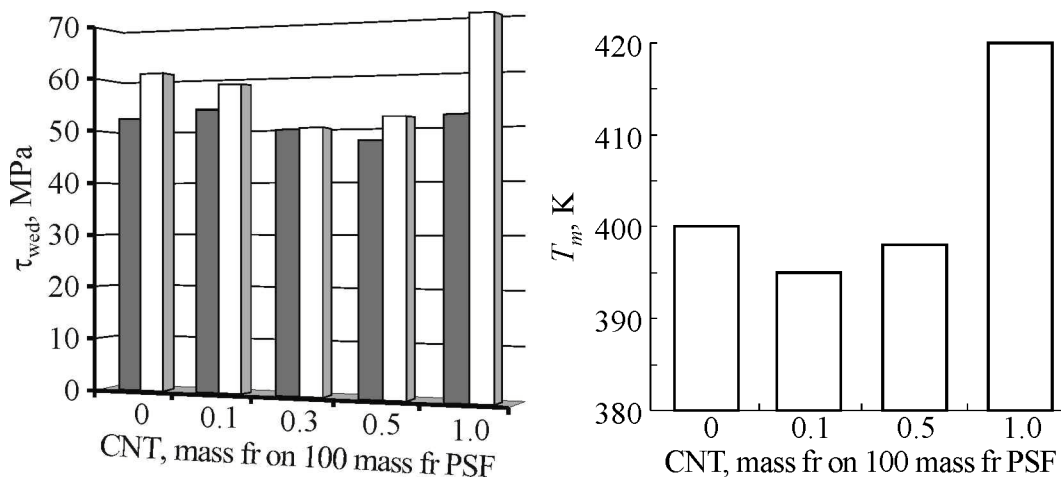


Рис. 5. Диаграмма изменения прочности в условиях среза τ_{wed} ПСФ-композитов, полученных ЖФЭ (■) и ТФЭ (□) при $\lambda_{extr} = 2.07$, $T_{extr} = 461$ К

Рис. 6. Зависимости величины деформационной теплостойкости T_m образцов композиций ПСФ + УНТ от содержания УНТ в полимерной матрице, полученных ТФЭ при степени деформации $\lambda_{extr} = 2.07$ и $T_{extr} = 461$ К

Установлено, что введение в полимерную матрицу ПСФ малых добавок УНТ в количестве 0.1–0.3 mass fr снижает величину ударной вязкости с 30 до 20 J/m². Дальнейшее увеличение концентрации модифицирующей добавки повышает значение ударной вязкости на 40% при содержании 1 mass fr УНТ (см. рис. 3).

Известно, что измерение микротвердости материала производится при приложении весьма малых нагрузок, что делает этот метод удобным при испытании полимеров и композитов на их основе. Микротвердость расширяет область изучения свойств полимерных нанокомпозитов, в первую очередь в связи с их физической и структурной неоднородностью. При анализе концентрационной зависимости микротвердости от содержания нанодобавок выявлено, что при небольшом содержании модифицирующей добавки (0.1–0.5 mass fr на 100 mass fr полимера) наблюдается существенный рост величины микротвердости. При этом установлено, что данная характеристика композиционного материала зависит от направления индентирования образца в процессе эксперимента по отношению к направлению ориентации экструдата в результате ТФЭ (рис. 4). Средняя величина микротвердости в продольном сечении выше, чем в поперечном, что связано с формированием ориентированной структуры ПСФ-композита после обработки в твердой фазе.

Оценивая прочностные показатели в условиях напряжений среза полимерных композитов, прошедших ТФЭ, в сравнении с ЖФЭ-полимером, следует отметить существенное повышение прочностных характеристик материала в направлении, перпендикулярном ориентации структуры полимера (рис. 5).

Для оценки качественных и количественных эксплуатационных показателей полимерных композиционных материалов, помимо прочностных свойств, выделяют температуру деформационной теплостойкости композита [3]. Полученные экспериментальные результаты позволяют констатировать, что методы физической модификации структуры и свойств ПСФ-композитов с использованием небольших добавок наноразмерного углеродного материала УНТ дают возможность достигать высоких значений деформационной теплостойкости готовых изделий и образцов за счет формирования новой молекулярно-топологической структуры и направленной анизотропии материала в условиях ТФЭ (рис. 6).

На рис. 7 представлены термограммы матрицы ПСФ и композитов ПСФ + УНТ, полученные на модернизированном дифференциальном сканирующем калориметре DSC-2. Из приведенных экспериментальных данных следует, что введение наноразмерного модификатора УНТ в матрицу ПСФ вызывает существенное повышение удельной скорости поглощения энергии полимерной системой ПСФ + УНТ в сравнении с исходным, не наполненным ПСФ, связанным с повышением межцепного взаимодействия и степени кристалличности полимера.

Для определения диффузионных свойств образцов ПСФ-композитов используется зональный метод, относящийся к методам нестационарного режима,

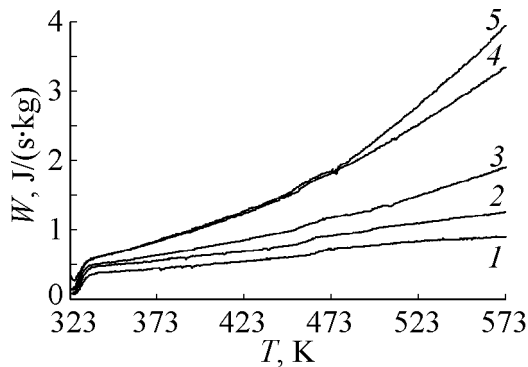


Рис. 7. Температурная зависимость удельной скорости поглощения энергии образцов исходного ПСФ (1) и композитов на его основе с добавлением на 100 mass fr ПСФ модифицирующих веществ УНТ, mass fr: 2 – 0.1, 3 – 0.3, 4 – 0.5, 5 – 1

позволяющий решать как прямые, так и обратные задачи диффузии [3,9]. Согласно этому методу для расчета концентрационной зависимости диффузии влаги в полимерах снимается кривая кинетики изотермической сушки во всем диапазоне изменения концентрации в условиях, исключающих внешнелдиффузионное сопротивление.

Исследование диффузионных свойств полимерных нанокомпозитов на основе ПСФ показало, что введение даже незначительных количеств добавок УНТ существенно влияет на сорбционные свойства полимерных композиционных материалов, в том числе и на максимальное влагопоглощение. Полученные данные (рис. 8,а) свидетельствуют об уменьшении максимального влагопоглощения жидкофазным полимерным композитом ПСФ + УНТ с увеличением концентрации модифицирующей добавки, что объясняется сильно выраженными гидрофобными свойствами углеродного наноматериала. При этом обработка давлением в режиме ТФЭ позволяет на 40% снизить количество содержащейся влаги в полимерном композите, не содержащем УНТ (рис. 8,б). Увеличение максимального влагопоглощения ПСФ-композитом после обработки в режиме ТФЭ с повышением концентрации модифицирующей добавки объясняется внесением некоторого количества дефектов в структуру ориентированного образца.

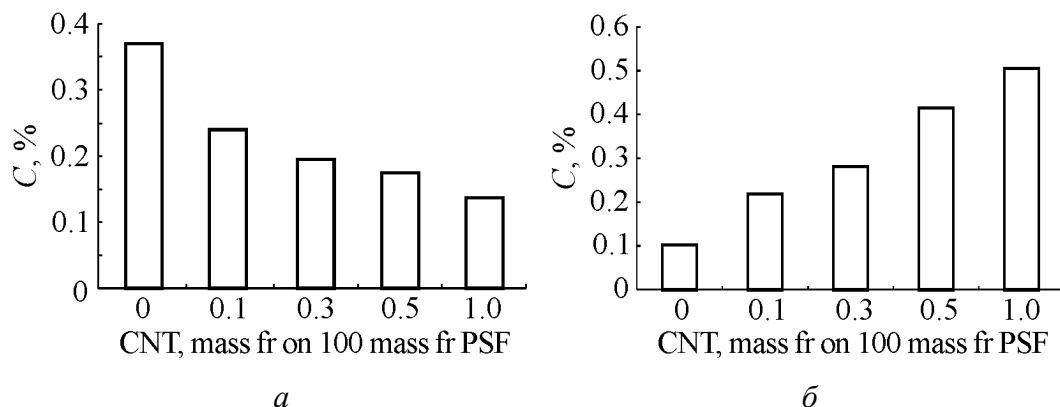


Рис. 8. Зависимость максимального влагопоглощения полимерного жидкофазного (а) и твердофазного (б) композита ПСФ + УНТ при температуре 363 К от содержания УНТ

Выводы

1. Методом ТМС проведено сравнительное исследование молекулярно-топологического строения ПСФ-композита после ЖФЭ и ТФЭ при различном содержании углеродного наноразмерного модификатора УНТ в режиме плунжерной твердофазной экструзии. При обоих способах переработки в материале обнаружена топологически трехблочная аморфно-кристаллическая структура псевдосетчатого строения. В каждом блоке определены их молекулярно-релаксационные и структурные характеристики.

2. В процессе ТФЭ обеспечивается анизотропная структура полисульфона, отличающаяся от жидкофазного степенью кристалличности, которая в три раза выше. Существенные изменения произошли в количественном содержании межзловых цепей аморфного блока, явившегося результатом массопереноса части этих цепей в структуру кристаллического блока.

3. Присутствие в ПСФ-композите наноразмерного углерода в обоих технологических вариантах переработки (ЖФЭ и ТФЭ) существенно изменило молекулярно-релаксационные характеристики цепей в его топологических блоках в результате повышения межцепного взаимодействия в межзловых цепях, выражающегося в повышении T_{gl} на 10 deg, величины деформационной теплостойкости T_m и величины удельной скорости поглощения энергии полимерной системой в условиях теплофизических измерений.

4. В полимерной системе ПСФ + УНТ сформировались две кристаллические модификации с различной плотностью упаковки цепей в кристаллах и соответственно с различной температурой начала их плавления. Суммарная степень кристалличности полимерной системы ПСФ + 1 mass fr УНТ в сравнении с исходным ПСФ возросла почти в семь раз после ЖФЭ и в два раза – после ТФЭ.

5. При изучении структурно-механических показателей и усадочных процессов ПСФ-композитов после ТФЭ по сравнению с образцами, полученными ЖФЭ, показано существенное повышение прочностных характеристик материала, величины микротвердости и теплостойкости, которое связано с формированием молекулярно-топологической структуры материала с повышенной степенью кристалличности после обработки в твердой фазе.

6. Полученные результаты теплофизических исследований и диффузионных свойств ПСФ-композитов коррелируют с данными механических и структурных исследований методом ТМС и связаны с формированием новой молекулярно-топологической структуры материала в результате физической модификации с использованием небольших добавок углеродного наноматериала и направленной анизотропии полимерной системы в условиях ТФЭ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках аналитической ведомственной Программы «Развитие научного потенциала высшей школы», код проекта РНП.2.2.1.1.5207; Минобрнауки по проекту «Исследование композиционных материалов с целью создания теоретических и технологических основ наукоемких твердофазных технологий. Фундаментальное исследование».

дование» на 2008–2010 гг., в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы, ГК №П1485 и Американского фонда гражданских исследований и развития (CRDF) в соответствии с Российско-американской Программой «Фундаментальные исследования и высшее образование» (BRNE), проект «НОЦ-019 Твердофазные технологии».

1. Ю.А. Михайлин, Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы, Профессия, СПб. (2006).
2. Г.С. Баронин, М.Л. Кербер, Е.В. Минкин, Ю.М. Радько, Переработка полимеров в твердой фазе. Физико-химические основы, Машиностроение, Москва (2002).
3. Г.С. Баронин, А.М. Столин, М.Л. Кербер, В.М. Дмитриев, Переработка полимеров и композитов в твердой фазе: Учебное пособие, Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, Тамбов (2009).
4. А.Г. Ткачев, И.В. Золотухин, Аппаратура и методы синтеза твердотельных наноструктур, Машиностроение, Москва (2007).
5. Ю.А. Ольхов, С.М. Батулин, В.И. Иржак, Высокомолекулярные соединения **A38**, 849 (1996).
6. M.Z. Williams, R.F. Landel, J.D. Ferry, J. Chem. Phys. **77**, 3701 (1962).
7. Дж. Ферри, Вязкоупругие свойства полимеров, Изд-во иностр. лит., Москва (1963).
8. Ю.А. Ольхов, В.И. Иржак, Высокомолекулярные соединения **B40**, 1706 (1998).
9. С.П. Рудобахта, Массоперенос в системах с твердой фазой, Химия, Москва (1980).

Г.С. Баронін, О.М. Столін, В.М. Дмитрієв, О.Г. Дівін, Д.Є. Кобзев, П.В. Комбарова, О.К. Разінін

ПОРІВНЯЛЬНІ СТРУКТУРНО-МЕХАНІЧНІ, ТЕПЛОФІЗИЧНІ Й ДИФУЗІЙНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ ПОЛІСУЛЬФОНУ, ОТРИМАНИХ ЖИДКО- І ТВЕРДОФАЗНОЮ ЕКСТРУЗІЄЮ

Шляхом порівняльного вивчення молекулярно-релаксаційних, структурно-механічних, теплофізичних і масстеплообмінних характеристик композитів на основі полісульфону (ПСФ), отриманих жидкофазною (ЖФЕ) та твердофазною (ТФЕ) екструзією, виявлено закономірності формування молекулярно-топологічної будови й властивостей аморфно-кристалічного полімеру псевдосітчастої будови в результаті переробки в твердофазному стані. Експериментальні результати пояснено з позицій наукових вистав, отриманих унаслідок аналізу даних термомеханічної спектроскопії (ТМС), оцінки питомої швидкості поглинання енергії полімером методом диференційної скануючої калориметрії, вологопоглинання й інших фізико-хімічних методів вивчення технологічного процесу ТФЕ ПСФ-композитів.

Ключові слова: полісульфон, жидкофазна і твердофазна екструзія, молекулярно-топологічна будова, термомеханічна спектроскопія, диференційна скануюча калориметрія, вуглецеві нанотрубки

G.S. Baronin, A.M. Stolin, V.M. Dmitriev, A.G. Divin, D.E. Kobzev, P.V. Kombarova, A.K. Razinin

COMPARATIVE STRUCTURAL-MECHANICAL, THERMO-PHYSICAL AND DIFFUSION CHARACTERISTICS OF POLYSULFONE COMPOSITES PRODUCED BY METHOD OF SOLID- AND LIQUID-PHASE EXTRUSION

On the basis of comparative analysis of molecular relaxation, structural-mechanical, thermo-physical and mass-heat transfer properties of polysulfone-based (PSF) polymer composites produced by liquid-phase (LPE) and solid-phase (SPE) extrusion, common regularities of formation of molecular-topological structure and properties of an amorphous-crystalline polymer of pseudo-mesh structure as a result of its processing in solid phase have been revealed. The obtained experimental results are explained in view of thermo mechanical spectroscopy (TMS), estimation of the specific rate of energy absorption by the polymer by differential scanning calorimetry, moisture absorption and other physical and chemical methods of PSF SPE technological process investigation.

Keywords: polysulfone, liquid phase and solid-state extrusion, molecular-topological structure, thermo mechanical spectroscopy, differential scanning calorimetry, carbon nanotubes

Fig. 1. Thermo-mechanical curve of PSF. The direction of the test is normal to the direction of liquid-phase extrusion, $T_{extr} = 693$ K

Fig. 2. Thermo-mechanical curve of the polymer system of PSF + 1 mass fr carbon nanotubes (CNT). The direction of the test is normal to the direction of liquid-phase extrusion, $T_{extr} = 693$ K

Fig. 3. The profile of the abrasion impact strength of PSF + CNT received via liquid phase extrusion, $T_{extr} = 583$ K

Fig. 4. Concentration dependence on the micro hardness of PSF-nanocomposite: \equiv – liquid phase sample, the direction of indentation is parallel (\square) and perpendicular (▨) to the direction of orientation of the sample in ram extrusion mode SPE. The degree of deformation $\lambda_{extr} = 1.52$ and $T_{extr} = 461$ K

Fig. 5. Diagram of strength changes in shear τ_{wed} of PSF-composites obtained by liquid phase (\blacksquare) and solid phase extrusion (\square) at $\lambda_{extr} = 2.07$, $T_{extr} = 461$ K

Fig. 6. The dependence of the deformation heat resistance of T_m of samples composed from the PSF + CNT in relation to CNT content in the polymer matrix obtained by SPE at the degree of deformation $\lambda_{extr} = 2.07$ and $T_{extr} = 461$ K

Fig. 7. Temperature dependence of the specific rate of energy absorption for the original PSF (1) and PSF with modifying CNT added per 100 mass fr: 2 – 0.1, 3 – 0.3, 4 – 0.5, 5 – 1

Fig. 8. CNT content dependence of the maximal moisture absorption for the PSF + CNT liquid-phase (a) and solid-phase (b) polymeric composite at the temperature of 363 K