

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

На правах рукописи

Мохаммад Хуссом

Тепло-электропроводящие композиционные материалы на основе полисульфона,  
полученные по растворной технологии

Специальность 2.6.17 материаловедение

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель: к.т.н. Степашкин Андрей Александрович

Москва - 2025

## СОДЕРЖАНИЕ

|  |    |
|--|----|
| Глава 1: Аналитический обзор литературы.....   | 12 |
| 1.1 Композиционные материалы.....  | 13 |
| 1.2.1 Полисульфон.....   | 15 |
| 1.2.2 Применение полисульфона.....   | 17 |
| 1.2.3 Растворимость полисульфонов.....   | 18 |
| 1.2.4 Композиционные материалы на основе полисульфона.....                               | 19 |
| 1.3 Дисперсные наполнители.....  | 21 |
| 1.3.1 Графит.....  | 22 |
| 1.3.2 Углеродные волокна.....  | 24 |
| 1.3.3 Технический углерод.....   | 24 |
| 1.4 Тепло- и электрический перенос в композиционных материалах, теория перколяции.....   | 26 |
| 1.5 Влияние наполнителей на свойства композиционных материалов.....                      | 31 |
| 1.5.1 Содержание наполнителя в полимерных композиционных материалах.....                 | 31 |
| 1.5.2 Форма и размер частиц на свойства композиционных материалов.....                   | 33 |
| 1.6 Современные методы формирования полимерных композиционных материалов.....            | 36 |
| 1.6.1 Прессование полимерных композиционных материалов.....                              | 37 |
| Глава 2. Материалы и методы исследования.....  | 40 |
| 2.1 Аналитические методы исследования композиционных материалов.....                     | 40 |
| 2.1.1 Анализ структуры.....  | 40 |
| 2.1.2 Анализ морфологии поверхности.....   | 41 |
| 2.1.3 Тепловые характеристики композиционных материалов.....                             | 42 |
| 2.1.4 Определение упруго-прочностных характеристик композиционных материалов.....        | 44 |
| 2.1.5 Определение краевых углов смачивания.....  | 46 |
| 2.2. Материалы.....  | 46 |
| 2.2.1 Полисульфон (ПСФ).....   | 46 |
| 2.2.2 Природный графит.....  | 47 |
| 2.2.3 Искусственный графит.....  | 50 |
| 2.2.4 Терморасширенный графит.....   | 52 |
| 2.2.5 Технический углерод.....   | 55 |
| 2.2. Получение образцов композиционных материалов.....                                   | 57 |
| 2.2.1 Получение растворов полисульфона.....  | 57 |
| 2.2.2 Получение композиционных материалов.....   | 58 |
| Глава 3 Результаты изучения дисперсии наполнителей в полимерной матрице методом СЭМ..... | 61 |
| 3.1 Использование ПГ, ИГ и ТРГ в качестве наполнителя.....                               | 61 |

|         |   |     |
|---------|---|-----|
| 3.1.2   | Определение оптимальные условия прессования .....   | 61  |
| 3.2     | Использование технического углерода в качестве наполнителя .....  | 65  |
| 3.3     | Использование смеси природного с искусственным графитом в качестве наполнителя .....                              | 66  |
| 3.4     | Использование графита с техническим углеродом в качестве наполнителя .....  | 67  |
| 3.5     | Выводы по главе 3 .....   | 69  |
| Глава 4 | Измерение теплопроводности композиционных материалов на основе ПСФ .....  | 71  |
| 4.1     | Использование природного, искусственного и терморасширенного графита в качестве наполнителя .....                 | 71  |
| 4.1.1   | Измерение теплопроводности композиционного материала в зависимости от выбранных условий прессования .....         | 71  |
| 4.1.2   | Измерение теплопроводности композиционного материала с направлением нагрева параллельно графитовым частицам ..... | 75  |
| 4.1.3   | Изучение влияния плотности и пористости композиционного материала на теплопроводность .....                       | 77  |
| 4.2     | Использование технического углерода в качестве наполнителя .....  | 79  |
| 4.3     | Использование смеси природного с искусственным графитом в качестве наполнителя .....                              | 81  |
| 4.4     | Использование графита с техническим углеродом в качестве наполнителя .....  | 83  |
| 4.5     | выводы по главе 4 .....   | 87  |
| Глава 5 | Результаты определения электрических характеристик композиционного материала на основе ПСФ .....                  | 89  |
| 5.1     | Использование ПГ, ИГ и ТРГ в качестве наполнителя .....   | 89  |
| 5.2     | Использование технического углерода в качестве наполнителя .....  | 90  |
| 5.3     | Использование смеси природного с искусственным графитом в качестве наполнителя .....                              | 91  |
| 5.4     | Использование графита с техническим углеродом в качестве наполнителя .....  | 92  |
| 5.5     | Выводы по главе 5 .....   | 93  |
| Глава 6 | Физико-механические характеристики композиционных материалов на основе ПСФ .....                                  | 95  |
| 6.1     | Испытания на изгиб .....  | 95  |
| 6.1.1   | Системы ПГ+ПСФ, ИГ+ПСФ, ТРГ+ПСФ .....   | 95  |
| 6.1.2   | Система Технический углерод - полисульфон .....   | 97  |
| 6.1.3   | Система ИГ+ПГ+ПСФ .....   | 98  |
| 6.1.4   | Системы ТУ+графит+ПСФ .....   | 99  |
| 6.2     | Испытания на растяжение .....   | 101 |
| 6.2.1   | Системы ПГ+ПСФ, ИГ+ПСФ, ТРГ+ПСФ .....   | 101 |
| 6.2.2   | Система технический углерод - полисульфон .....   | 103 |
| 6.2.3   | Система ИГ+ПГ+ПСФ .....   | 104 |

|  |     |
|--|-----|
| 6.2.4 Системы ТУ+графит+ПСФ .....  | 105 |
| 6.3 Испытание на сжатие.....   | 107 |
| 6.3.1 Системы ПГ+ПСФ, ИГ+ПСФ, ТРГ+ПСФ .....                                      | 107 |
| 6.3.2 Система технический углерод - полисульфон .....                            | 109 |
| 6.3.3 Система ИГ+ПГ+ПСФ .....  | 110 |
| 6.3.4 Системы ТУ+графит+ПСФ .....  | 111 |
| 6.4. Выводы по главе 6 .....   | 115 |
| Глава 7 Определение угла смачивания композиционного материала на основе ПСФ..... | 119 |
| Выводы по главе 7 .....  | 126 |
| ВЫВОДЫ.....  | 127 |
| СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ .....  | 128 |
| ПРИЛОЖЕНИЕ А.....  | 141 |

## ВВЕДЕНИЕ

Благодаря привлекательному сочетанию физико-механических характеристик, тепловой и химической стойкости, малого веса и возможности проектировать в материале необходимое сочетание свойств, в том числе в различных направлениях, полимерные композиционные материалы находят широкое применение в авиационной, ракетно-космической технике, судостроении, машиностроении, в строительстве и горном деле. Композиционные материалы состоят из двух или более отдельных компонентов, которые синергетически взаимодействуют для улучшения общей производительности полученного материала.

Одной из новых областей, где композиционные материалы начинают применяться, является разработка систем хранения и накопления энергии, Системы накопления и хранения энергии обладают преимуществами перед обычными аккумуляторами обеспечивая высокую удельную мощность, высокую плотность тока, большее число циклов заряд-разряд. В настоящий момент одним из основных материалов, используемых в накопителях энергии в качестве пластин-токоъемников, является искусственный графит. Высокоплотный изотропный искусственный графит обладает хорошей электрической проводимостью, высокой теплостойкостью, прочностью на сжатие. В качестве недостатков можно отметить высокую стоимость, ограниченный размер выпускаемых графитовых блоков, что не позволяет изготавливать пластины большого размера, низкая трещиностойкость и ударная вязкость приводят к частым разрушениям пластин в процессе сборки и эксплуатации, окисление по границам зерен с последующим разрушением значительно снижает характеристики и ресурс работы накопителей энергии. Одним из решений, позволяющих создавать пластины больших размеров обладающих сочетанием высоких прочностных характеристик с высоким уровнем электрических свойств является разработка полимерматричных композиционных материалов, наполненных проводящими частицами. В качестве таких наполнителей рассматриваются углеродные нанотрубки, графен, электропроводящие марки технического углерода, углеродные волокна и другие виды наполнителей.

Обеспечение высокой электропроводности в полимерных композиционных материалах может быть достигнуто за счет наполнения проводящими частицами, их равномерного распределения в матрице, обеспечении эффективных контактов между частицами. В качестве электролитов могут выступать концентрированные растворы кислот, в том числе серной, поэтому для работы в агрессивных химических средах, при

повышенных температурах, необходимо использование полимеров с высокой тепловой и химической стойкостью. В настоящий момент для этих целей пытаются применять политетрафторэтилен, обладающий высокой химической и тепловой стойкостью. Недостатком данного полимера является то что при плавлении он не переходит в жидкотекучее состояние, что ограничивает технологии его переработки методами термического прессования. Высокая вязкость данного полимера не позволяет вводить в него и равномерно распределяет функциональные наполнители с использованием расплавных технологий. Смешение порошков данного полимера с размерами частиц порядка 30–40 мкм с функциональными наполнителями происходит в сухих смесителях, с последующим термическим прессованием, данный метод не обеспечивает получение высоконаполненных материалов с хорошей проводимостью.

Обеспечение химической и коррозионной стойкости материала ограничивает использование металлических наполнителей в композиционных материалах в качестве проводящих добавок. Металлы (такие как алюминий или нержавеющая сталь) обладают более высокой механической прочностью, высокой электропроводностью, однако часто являются более тяжелыми, подвержены коррозии и могут требовать дополнительной поверхностной обработки для улучшения проводимости.

Серьезной проблемой, возникающей при производстве композиционных материалов на основе термопластов, является высокая вязкость расплава, которую проявляют такие полимеры как полиэфирэфиркетоны, полифениленсульфиды, полиимиды и другие в расплавленном состоянии. Это создает трудности при использовании хорошо отработанных технологий переработки, таких как экструзионное введение наполнителей в расплав полимера с последующим литьем под давлением или термопрессованием изделий.

Снижение вязкости расплава возможно при увеличении температуры переработки до 300-350 оС, что создает ряд сложностей: предъявляются повышенные требования к технологической оснастке (литейные формы, шнеки, плунжеры и пр.), протекание процессов термоокислительной деструкции полимеров и наполнителей, что ведет к снижению характеристик готового материала, ограничение диапазонов концентраций вводимых наполнителей, не позволяет получать плотные проводящие сетки. Достижение высоких значений тепло и электропроводности возможно на высоконаполненных рецептурах, с реализуемыми степенями наполнения выше 30 масс. %, при больших степенях наполнения повышение вязкости расплава и затрудняет или делает невозможной переработку материала.

В рамках настоящего исследования предложено заменить процесс смешения и гомогенизации компонентов в расплаве на смешение в растворе полимера с последующим удалением растворителя, что позволяет существенно повысить тепло и электропроводность разрабатываемых материалов. Использование высоких степеней наполнения приводит к снижению механических характеристик получаемых материалов, поэтому необходимо установление зависимостей между структурой получаемых композиционных материалов, тепловыми, электрическими и физико-механическими характеристиками материалов в зависимости от содержания, типа и морфологии частиц используемых углеродных наполнителей.

Разработка растворной технологии пропитки делает возможным достижение высоких степеней наполнения функциональными наполнителями, позволяя превысить порог перкаляции и получить высокий уровень проводимости в термопластичных полимерах. Решение этой задачи имеет большое научное и практическое значение.

**Целью исследования** является разработка композиционных материалов с термопластичной матрицей на основе высокотемпературного химически стойкого термопласта полисульфона, обладающих высокими значениями тепло и электропроводности. В качестве инструмента, обеспечивающего достижение высокой тепло и электропроводности композиционных материалов на основе высокотемпературного химическистойкого термопласта полисульфона использована растворная технология, при которой в низковязкий раствор полимера вводятся функциональные наполнители. В качестве функциональных наполнителей рассмотрены технический углерод, природный, искусственный и терморасширенный графиты.

#### **Задачи исследования**

– Разработать растворную технологию получения высоконаполненных композиционных материалов на основе полисульфона (ПСФ), наполненных различными видами углеродных функциональных наполнителей, обеспечивающих высокие значения тепло- электропроводности;

- Выявить закономерности формирования структуры композиционных материалов на основе полисульфона, наполненного различными функциональными наполнителями, в зависимости от состава и параметров технологии получения;

- Определить влияние вида и концентрации функциональных наполнителей на формирование физико-механических и электрических в тепловых свойствах композитов.

### **Научная новизна**

Принцип растворения термопластичного матричного полимера с последующим удалением растворителя позволяет получать плотные высоконаполненные композиционные материалы, с содержанием упрочняющих и функциональных наполнителей до 70 масс. %.

Разработаны научные подходы к формированию композиционных материалов на основе непроводящего термопластичного полимера и функциональных углеродных наполнителей, обеспечивающие электро- и теплопроводность материала за счет перколяционных связей частиц наполнителей в структуре.

Получены композиционные материалы на основе термопластичного полимера – полисульфона содержащие 30–70 масс. % функциональных углеродных наполнителей. В разработанных полимерматричных композиционных материалах достигнуты значения электропроводности до 55.5 См/см и теплопроводности до 37.1 Вт/м.К.

Установлены закономерности формирования механических, тепловых, электрических свойств в зависимости от технологических параметров производства, вида, морфологии, и содержания функциональных углеродных наполнителей, введенных в термопластичную матрицу – полисульфон.

### **Практическая значимость**

В разработаны рецептуры полимерматричных композиционных материалов на основе полисульфона и углеродных наполнителей обладающие высокими значениями электропроводности и теплопроводности - 55.5 См/см и 37.1 Вт/м.К. соответственно.

Предложен метод получения полимерматричных композиционных материалов, содержащих до 70 масс. % углеродных функциональных и упрочняющих наполнителей

Установлены закономерности позволяющие управлять анизотропией теплопроводности и электропроводности композиционных материалов, получаемых по растворной технологии.

### **Достоверность результатов исследований**

Для обеспечения достоверности результатов было использовано сертифицированное и метрологически аттестованное высокоточное исследовательское оборудование, средства измерений, при проведении испытаний применялись аттестованные и стандартизованные методики выполнения измерений. Испытания проведены на представительных выборках образцов, выполнены испытания на сериях образцов, полученных в разное время для проверки воспроизводимости результатов. Проведен анализ полученных данных, показано, что полученные результаты не противоречат опубликованным в научной и технической литературе. Использование разнообразных методов исследований, в том числе дополняющих друг друга, представление и обсуждение результатов на научных и научно-технических конференциях различного уровня, публикация в рецензируемых научных журналах показывают достоверность и обоснованность полученных данных и сделанных на их основе выводов.

### **Положения выносимые на защиту**

1. Предложенный метод получения композиционных материалов на основе полисульфона, полученных с использованием растворной технологии с последующим термопрессованием, позволяет создавать структуры высоконаполненных композитов с заданными функциональными свойствами;
2. Закономерности формирования микроструктуры композиционных материалов в зависимости от вида и содержания используемых наполнителей;
3. Закономерности формирования тепловых, электрических и физико-механических свойств композиционных материалов на основе полисульфона в зависимости от вида и содержания функциональных углеродных наполнителей.
4. Рецептуры композиционных материалов на основе полисульфона обладающие наилучшим сочетанием тепло- электропроводности.

### **Апробация работы**

Результаты диссертационной работы представлены на 10 научных и научно-технических конференциях и опубликованы в виде тезисов докладов:

1. Теплопроводящие полимерные композиционные материалы на основе углероднаполненного полисульфона; Мохаммад Хуссом. В сборнике: 20-я Международная конференция «Авиация и космонавтика». Москва, 2021. С. 508.
2. Теплопроводящие полимерные композиционные материалы на основе полисульфона; Мохаммад Хуссом, Степашкин А. А. 14-я Международная конференция «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология». Москва. г.Троицк. 2022. С. 123–124.
3. Тепло-электропроводящие композиционные материалы на основе полисульфона; Мохаммад Хуссом, А. А. Степашкина; XI Научно-практическая конференция «Прочность неоднородных структур». г. Москва. 2023. С 142
4. Деформационное поведение микропластиков углеродное волокно-полисульфон; А. А. Степашкин, Х. Мохаммад, Е. Д. Макарова, Д. И. Чуков. XI Научно-практическая конференция «Прочность неоднородных структур». г. Москва. 2023. С 43.
5. Тепло-электропроводящие высоконаполненные композиционные материалы на основе полисульфона; Мохаммад Хуссом, Степашкин А. А. 15-я Международная конференция «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология». г. Москва. 2023. С. 252.253
6. Прочностные и деформационные характеристики композиционных материалов углеродное волокно термопластичный полимер полученных с использованием растворных технологий; Степашкин А. А., Мохаммад Хуссом, Олифирова Л.К., Макарова Е. Д., Чуков Д. И. 15-я Международная конференция «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология». г. Москва. 2023. С. 218. 219.
7. Исследование механических и электропроводных свойств композиционных материалов на основе полисульфона, наполненных наполнителями графитового типа; Мохаммад Хуссом, Степашкин А. А. 22-я Международная конференция «Авиация и космонавтика». Г. Москва. 2023. С 301–302.
8. Деформационное поведение микропластиков и монослоев термопластичных препрегов «углеродное волокно-полисульфон» Степашкин А. А., Олифирова Л.К., Хуссом Мохаммад, Макарова Е. Д., Борисова Е. А. г. Москва. 2023. С.312-3013.
9. Механические, электрические и тепловые свойства полимерного композиционного материала на основе полисульфона; Мохаммад Хуссом, А. А. Степашкин. LXVII Международная конференция «Актуальные проблемы прочности». г. Екатеринбург. 2024. С 229

10. Механические, электрические и термические свойства полимерного композиционного материала на основе полисульфона; Мохаммад Хуссом, А. А. Степашкин. LXVII Международная конференция «Актуальные проблемы прочности». г. Екатеринбург. 2024. С 229

### **Публикации**

По материалам диссертации опубликовано 7 научных статей в ведущих рецензируемых научных журналах, входящих в перечень Scopus и WoS, и 10 тезисов докладов, опубликованных в сборниках трудов российских и международных конференций.

### **Личный вклад автора**

Личный вклад автора в работу включает выбор и систематизацию информации из научной и научно-технической литературы по теме исследования, экспериментальную отработку методики получения высоконаполненных композиционных материалов, содержащих от 30 до 70 масс. % наполнителей в термопластичной матрице, изготовлении тестовых образцов, организации и проведения испытаний, обработки и анализа полученных результатов. Личный вклад автора в совместные статьи заключается в получении и обобщении основных экспериментальных результатов. Постановка задач, обсуждение научных результатов, выводов и положений, изложенных в работе, проводились совместно с научным руководителем Степашкиным А. А.

### **Структура и объем диссертации**

Текст работы содержит введение, аналитический обзор литературы, подробное описание материалов, методов и методик исследования и семь тематических глав с результатами исследования. Диссертация изложена на 141 страницах, включает 53 рисунка, 15 таблиц и 1 приложение. Библиографический список содержит 127 наименования.

### **Благодарности**

Автор выражает благодарность за вклад в формирование данной диссертации:

Коллективу НИЦ Композиционных материалов «МИСИС» и кафедры Физической Химии за доступ к измерительному оборудованию и консультации в процессе проведения исследований и подготовки диссертационной работы.

## Глава 1: Аналитический обзор литературы

Рынок электропроводящих полимерных материалов и композиционных материалов на их основе переживает быстрый рост благодаря развитию технологий хранения и накопления энергии и микроэлектроники. Интерес к таким материалам обусловлен сочетанием в них таких качеств как низкая плотность, отличные физико-механические характеристики привлекательные тепловые и электрические свойства. Эти материалы находят применение в таких новых областях, как создание биполярных пластин накопителей энергии, в устройствах защиты от электромагнитных помех (ЭМП) и ряде других. Растущий спрос на легкие интеллектуальные материалы в сочетании с достижениями в области органической электроники, нанотехнологий и электрохимии подпитывает мировой рынок электрически активных полимерных материалов [1].

Для создания таких материалов используются полимеры с повышенными проводящими свойствами и диспергированием проводящих фаз в диэлектрических полимерных матрицах. Комбинируя различные виды проводящих частиц или дисперсных фаз внутри полимера, можно создавать гибридные полимерные композиционные материалы. Это позволяет индивидуально проектировать свойства материала, контролируя размер, форму и морфологию дисперсных частиц и их взаимодействие с полимерами [2].

Достижения в области нанотехнологий за последние три десятилетия обеспечили беспрецедентный контроль над свойствами и характеристиками гибридных композиционных материалов, включающих в свою структуру наноразмерные наполнители. Для улучшения проводящих свойств в полимерные матрицы вводят микро/наночастицы проводящих углеродных материалов, графита и других наполнителей. Полимерные композиционные материалы являются важной темой исследований в материаловедении. Однако большинство исследований было проведено на композиционных материалах с армированием на основе непрерывных или дискретных волокон, а исследования полимерных композиционных материалов, армированных частицами, были ограничены. Хотя полимерные композиционные материалы, армированные частицами, имеют более низкие свойства, чем композиционные материалы, армированные волокнами, более совершенные методы обработки, такие как химическая обработка частиц, могут значительно улучшить их свойства. Кроме того, промышленные и бытовые отходы могут быть использованы в качестве частиц функциональных наполнителей для создания полимерных композиционных материалов с улучшенными

свойствами, являясь при этом экологически чистым решением для переработки отходов и защиты окружающей среды [3].

### 1.1 Композиционные материалы

Композиционный материал (КМ) представляет собой смесь двух или более составляющих материалов, которые остаются физически различимыми, но обладают свойствами, которые не могут быть достигнуты только с помощью использования отдельного составляющего их материала. Матрица и функциональные или армирующие наполнители являются основными составляющими композиционного материала. Матрица окружает частицы наполнителя и образует непрерывную фазу композиционного материала. Он защищает наполнитель от повреждений, обеспечивает сохранение геометрии изделия и перераспределяет нагрузку между армирующими элементами. С другой стороны, армирующие наполнители обладают превосходной прочностью и модулем упругости и способствует повышению несущей способности композиционного материала [4], [5].

В зависимости от типа материала матрицы существует четыре категории композиционных материалов: полимерматричные (ПКМ), металлматричные, керамоматричные композиционные материалы и углерод-углеродные композиционные материалы (УУКМ), которые в основном используются в передовых нишевых приложениях, где требуется высокая производительность при экстремальных температурах. Напротив, ПКМ обеспечивают хорошую прочность и модуль при более низкой стоимости, хотя их эффективность быстро снижается с ростом температуры [6] [7].

И термопластичная матрица, и применяемые наполнители влияют на свойства термопластичного композиционного материала. Матрица при этом обеспечивает такие свойства, как низкая плотность, высокая ударная вязкость, коррозионная стойкость и возможность вторичной переработки, а наполнитель обеспечивает высокую прочность и высокий модуль упругости, получение различных физических свойств [8]. По сравнению с традиционными металлическими материалами термопластичный ПКМ имеет следующие преимущества:

1. Высокая удельная прочность и модуль упругости.
2. Хорошая коррозионная и химическая стойкость.
3. Высокая ударная вязкость.

Превосходные свойства термопластичных ПКМ позволили расширить их использование в различных отраслях промышленности, включая авиацию,

автомобилестроение, химическое и энергетическое машиностроение, строительство, энергетику, в том числе возобновляемую [9].

В термопластичном композиционном материале, термопластичная матрица и наполнители выполняют различные функции. Матрица, которая имеет гораздо меньшую прочность и модуль, чем наполнитель, образует непрерывную фазу вокруг наполнителя. Ее основная роль заключается в передаче нагрузки на более прочный наполнитель, поскольку наполнитель лучше подходит для выдерживания значительных нагрузок. Матрица также защищает наполнитель от износа и истирания, обеспечивая долговечность композиционного материала. Кроме того, она удерживает наполнитель на месте, сохраняя форму композиционного материала. Учитывая их низкую тепло- и электропроводность, термопласты обеспечивают низкие проводящие характеристики в ПКМ [10], [11][12].

Термопластичные полимеры обладают широким спектром свойств: они могут быть аморфными или полукристаллическими, а их молекулярные структуры варьируются от линейных до разветвленных цепей. Разнообразные молекулярные структуры и функциональные группы в термопластах приводят к существенно различным механическим, тепловым и электрическим свойствам [13]. Распространенные термопласты, используемые в композиционных материалах, включают полипропилен (ПП), полиамид (ПА), полиэтилен (ПЭ), полиэфирэфиркетон (ПЭЭК), полисульфон (ПСФ) и полиэфирсульфон (ПЭС). Эти материалы различаются по структуре основной цепи, функциональным группам и длине молекулярной цепи, что приводит к различным физическим, химическим и тепловым свойствам, которые, в свою очередь, влияют на характеристики композитов, которые они образуют [14], [15].

## 1.2 Полимерные матрицы

Современные ПКМ, изготавливаются путем введения в полимерную матрицу армирующих волокон или частиц; матрица при этом выступает в качестве непрерывной фазы, которая связывает частицы наполнителя, перераспределяя нагрузки и защищая их от механических повреждений и воздействия окружающей среды. Механические свойства композиционного материала, такие как прочность, жесткость и долговечность, значительно улучшаются за счет армирующих волокон или частиц, поэтому ПКМ широко используются в строительной, автомобильной и аэрокосмической промышленности [16].

В ПКМ используются как терморезактивные, так и термопластичные полимеры. Терморезактивные матрицы, такие как эпоксидная смола и полиэфирные связующие, в

процессе полимеризации образуют сшитые структуры, при этом происходит окончательное закрепление формы изделий. Такие матрицы при обеспечении хорошей адгезии наполнителей позволяют получать материалы с отличными физико-механическими характеристиками. В то время как термопластичные матрицы можно расплавлять и повторно формировать многократно, что обеспечивает такие преимущества, как высокая ударопрочность и более простая обработка для сложных форм, частичный или полный ремонт поврежденных конструкций [17].

Легкость, высокое отношение прочности к весу и приспособляемость к конкретным требованиям применения ПКМ делают их высоко ценными. Они используются в конструкциях, таких как спортивные товары, автомобильные кузовные панели и авиационные детали, которые должны хорошо функционировать под высокими нагрузками. Благодаря адаптивности ПКМ, могут быть включены гибридные конструкции, которые объединяют несколько видов волокон или частиц для максимизации определенных качеств, таких как ударопрочность или термостойкость [18].

В целом, КМП представляют собой важнейший класс материалов, которые сочетают в себе технологичность производства, экономическую эффективность и исключительные эксплуатационные характеристики, что делает их неотъемлемой частью современных инженерных и конструкторских приложений.

### 1.2.2 Полисульфон

Полисульфоны относятся к современным «суперконструкционным» термопластам, способным работать при повышенных температурах, обладающих высокой химической стойкостью. Для развития новых применений полисульфона необходимо разрабатывать новые материалы на его основе. Одним из принятых и широко развитых подходов является смешивание его с другими полимерами, как термопластами, так и реактопластами. В этой главе представлен краткий обзор этих усилий и предложены новые направления для дальнейших исследований и разработок [19].

Общий термин «полисульфон» описывает целое семейство термопластичных полимеров, которые можно перерабатывать в расплаве. Полимеры известны своей прочностью и стабильностью при высоких температурах. Они содержат структурное звено арил-SO<sub>2</sub>-арил, определяющей особенностью которого является сульфоновая группа. В этой главе будут обсуждаться смеси полисульфоновых полимеров с другими полимерами, как термопластами, так и реактопластами, а также результаты, полученные при изучении таких смесей [20], [21].

Общая химическая структура полисульфона представлена на рисунке 1. Полисульфон аморфный полимер, имеющий температуру стеклования или  $T_g$  около  $185^\circ\text{C}$ . Благодаря присутствию ароматических колец в составе основных цепей полисульфона обычно обладают высокой жесткостью и прочностью. Изделия из полисульфона обладают отличными показателями прозрачности.

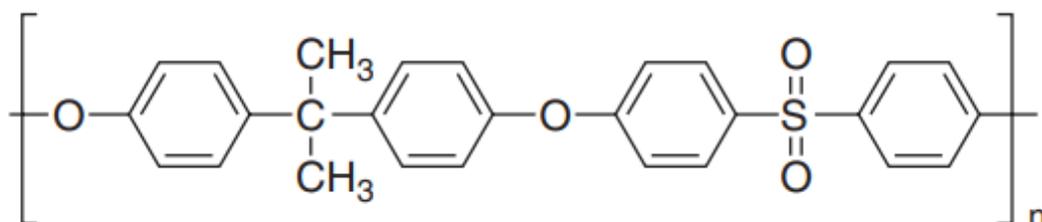


Рисунок 1. Структура полисульфонового полимера.

Полисульфон обладает высокой устойчивостью к минеральным кислотам, щелочам и электролитам. Устойчив к окислителям, поверхностно-активным веществам и углеводородным маслам. Он не устойчив к воздействию органических растворителей низкой полярности, таких как кетоны, хлорированные углеводороды и ароматические углеводороды. Он также стабилен в водных кислотах и основаниях, и во многих неполярных растворителях, растворим в дихлорметане, и метилпирролидоне [22].

Использование полисульфона позволяет легко производить мембраны с контролируемым размером пор до 40 нанометров включительно. Мембраны используются в таких областях, как гемодиализ, регенерация сточных вод, обработка продуктов питания и напитков, а также разделение газов. Кроме того, полисульфон можно армировать стекловолокнами для получения композиционных материалов. Кроме того, он используется в качестве диэлектрического материала в конденсаторах [23].

Полисульфоны обладают рядом преимуществ, включая высокую температуру стеклования ( $T_g$ ), прозрачность, превосходную жесткость и прочность, низкую воспламеняемость и изоляционные свойства, а также устойчивость к гидролизу. Их производственная стабильность имеет решающее значение для коммерциализации, поскольку их можно обрабатывать такими методами, как литье под давлением, экструзия, термоформование и выдувное формование. Например, PSU формируется при температуре  $325\text{--}400^\circ\text{C}$ , а PES обрабатывается при температуре  $360\text{--}400^\circ\text{C}$ . Ключевым преимуществом полисульфонов является их высокая термическая стабильность во время обработки расплава с превосходной устойчивостью к термическому окислению и

структурной деградации. Кроме того, они не выделяют токсичных побочных продуктов или запахов при нагревании [24], [25].

### 1.2.2 Применение полисульфона

Помимо механических, химических и электрохимических свойств, ароматические полимеры, такие как полиэфирэфиркетон (ПЭЭК), полисульфон (ПСФ), полиимиды, полибензимидазолы, полиоксидазолы и полифосфазены, также имеют более низкие производственные затраты [26].

Благодаря своим исключительным свойствам полисульфоны находят более широкое практическое применение. Их химическая инертность, высокая стабильность к воздействию высоких температур и окислению, низкая токсичность привели к одобрению в разных странах для использования при контакте с пищевыми продуктами, таких как графины и подносы. Как в кухонной утвари, так и в медицинской сфере устойчивость к стерилизации кипящей водой, паром и дезинфицирующими средствами имеет решающее значение. В частности, полисульфоновые мембраны обычно используются для гемодиализации в медицинских учреждениях [27], [28].

Переход к новой энергетической системе с водородом в качестве источника энергии окажет огромное влияние на человеческое общество [29]. Мембранный электролиз с полимерным электролитом — одна из высокоэффективных энергетических технологий получения водорода из воды, которая является, обещает большие перспективы. Преимущества мембранного электролиза с полимерным электролитом перед щелочным электролизом заключаются в меньших затратах энергии и более высоком выходе водорода экологической чистоты. Таким образом, мембранный электролиз с полимерным электролитом — это простая, устойчивая и экономичная технология производства водорода [30].

Высокая стойкость к окислению и гидролизу делает их пригодными для использования в сантехнике. Полисульфоны обладают высокой устойчивостью к воздействию хлора и отложениям кальция. Поэтому полисульфоны широко используются в бытовой сантехнике. Благодаря химической инертности полисульфоновая сантехника может применяться в химическом оборудовании [31].

Дифенилсульфонильный фрагмент придает высокую энергию диссоциации химическим связям, что приводит к хорошим характеристикам растяжения и защите от окислителей. Прочность химической связи полисульфона можно увеличить физически путем добавления стеклянных или углеродных волокон [32]. Поскольку все электроны

защищены за счет резонанса, полисульфоны очень устойчивы к большинству химических веществ. Это связано с дифенилсульфонильным фрагментом, который обеспечивает химическую стойкость за счет устойчивости к окислению. Однако из-за их ароматической эфирной основы они склонны к химическому разрушению на открытом воздухе, а добавление углерода, поверхностное покрытие или металлизация могут ограничить такие эффекты.

Большой объем полисульфонов используется в автомобильной промышленности. Полиэфирсульфон (ПЭС) используется из-за его термической и размерной стабильности, а также маслостойкости. Это важнейший компонент крышек аккумуляторных батарей, деталей карбюратора или системы впрыска топлива, а также систем циркуляции моторного масла. Детали из PES входят в состав масляных насосов, рамок фар, внутренних отражателей и ножевых предохранителей [33], [34]. Благодаря небольшому весу по сравнению с металлами полисульфоны все чаще используются при проектировании интерьеров самолетов, составляя значительную часть сотовых сэндвич-конструкций.

### 1.2.3 Растворимость полисульфонов

Сильная полярность групп и ароматическая основа полисульфонов ограничивают их растворимость в обычных растворителях. Наиболее часто используемые синтетические растворители, такие как NMP, DMAc и DMSO, которые являются высокополярными растворителями, в которых полисульфоны растворимы. Анилин и пиридин также являются эффективными растворителями для полисульфонов. ПСФ является типичным полисульфоном с относительно хорошей растворимостью, поскольку его основа содержит алифатическую изопропилиденовую группу. Менее полярные растворители, такие как дихлорметан, тетрагидрофуран, 1,4-диоксан, хлороформ и хлорбензол, могут растворять ПСФ [35].

Полисульфоны практически нерастворимы в воде, но способны поглощать влагу благодаря высокогигроскопичным сульфоновым группам. Влагопоглощение может создавать проблемы в ряде технических приложений.

Многочисленные растворители, такие как пиридин, анилин, N,N-диметилацетамид (DMA) и N-метилпирролидон (NMP), показывают растворимость для полисульфонов. Растворители, такие как 1,1,2-трихлорэтан и 1,1,2,2-тетрахлорэтан несут угрозу для экологии. Кроме того, ПСФ могут растворяться в менее полярных растворителях, таких как дихлорметан, 1,4-диоксан, тетрагидрофуран, хлороформ и хлорбензол [36].

#### 1.2.4 Композиционные материалы на основе полисульфона

Полисульфон (ПСФ) широко применяется при изготовлении мембран благодаря своим высоким эксплуатационным свойствам, включая тепловые и механические свойства, химическую стабильность, пленкообразующие свойства, что позволяет использовать его в широком спектре применений, особенно для разделения газов.

В последнее время значительные усилия были направлены на получение новых мембранных материалов, в этом направлении широкое распространение получили композиционные материалы. В основном это связано с двумя факторами: одним из них является отсутствие необходимости выбирать между проницаемостью и селективностью, характерным для чистых полимерных мембран, и, что более важно, они экономически более рентабельны. Композиционные материалы на основе полисульфона широко используются в качестве мембранных материалов из-за их выдающейся окислительной, термической и гидролитической стабильности [37], [38].

В качестве наполнителя для таких композиционных материалов графен предпочтительнее углеродных нанотрубок (УНТ) из-за его большой площади поверхности, гибкости, экономической эффективности и превосходных защитных свойств. Однако поддержание равномерного распределения графеновых листов в полимерной матрице, особенно при высоких концентрациях графена, и достижение прочной межфазной связи между графеновыми листами и полимерными цепями представляют собой значительную проблему для улучшения физико-химических свойств нанокomпозиционных материалов, содержащих графен. Чтобы преодолеть эту проблему, Чен и др. создали мембранный композитный материал, включающий оксид графена, функционализированный изоцианатами внутри полисульфоновой матрицы [39].

Полимеры, которые чаще всего используются в мембранах фильтров, — это ацетат целлюлозы, полиамид, полисульфон и полиэфирсульфон. Из них полисульфон (ПСФ) является особенно востребованным конструкционным термопластом из-за его высокой механической, термической и химической стабильности, а также замечательных пленкообразующих свойств и стабильным свойствам в широком диапазоне температур. Однако его низкая гидрофильность может привести к образованию отложений на поверхности мембраны; поэтому следует использовать различные виды обработки поверхности для преодоления этого недостатка. Обычно для повышения гидрофильности

поверхности применяют плазменные методы и сульфирование, однако последний прием приводит к снижению теплостойкости.

Чтобы повысить гидрофильность полисульфоновой мембраны, П. Анадао и др. изучали эффекты добавления графита к материалу мембран. Для создания композитной мембраны графит, который хорошо известен своими гидрофильными свойствами, был добавлен к смеси PSF/N-метил-2-пирролидона/воды. Рентгеновская дифракция, инфракрасная спектроскопия с преобразованием Фурье и сканирующая электронная микроскопия использовались для оценки структурных свойств мембраны и анализа ее морфологии с целью исследования влияния этого добавления [40].

В исследовании С. Нингарджу и др [41]. Изучено влияние нано наполнителей оксида графита на электрические свойства полимерных нанокомпозиционных материалов, где в качестве полимерной матрицы- были выбраны полисульфон (ПСФ) и поли(стирол-коакрилонитрил) (ПСАН). Целью исследования было создание проводящих полимерных нано композиционных материалов на основе полисульфона (ПСФ) и полистирол-коакрилонитрила (ПСАН). Были получены полимерные нанокомпозиты ПСФ/ГО и ПСАН/ГО с различным массовым процентом наноразмерного оксида графита и исследовано поведение их проводимости. Наночастицы оксида графита (ГО) получали модифицированным методом Хаммера. И главным было обсуждение роли кристалличности и свободного объема на электропроводность полимерных нано композиционных материалов ПСФ/ГО и ПСАН/ГО. При этом сделан вывод, что упорядоченные кристаллические области более благоприятны для проводимости носителей электрического заряда и ионов, чем неупорядоченные аморфные в полимерных нано композиционных материалов ПСФ/ГО и ПСАН/ГО. Полисульфон позволяет получать пористые структуры, для использования в качестве материала-подложки для композиционных мембран и мембран для ультрафильтрации. Он демонстрирует очень хорошую химическую и тепловую стабильность и превосходную пленкообразующую способность [42]. Кроме того, полисульфоновые пленки гидрофобны, однако гидрофобная поверхность может способствовать неспецифической адсорбции, приводящей к загрязнению поверхности электрода. Присутствие других компонентов внутри полисульфона может изменить гидрофобный характер пленки. Таким образом, полисульфон является привлекательным структурным материалом и изучается в качестве носителя для иммобилизации ферментов.

### 1.3 Дисперсные наполнители

Дисперсные наполнители широко используются при создании полимерных композиционных материалов. Эти наполнители имеют размер частиц от 7 нм до 50 мкм. В зависимости от размера частиц дисперсные наполнители классифицируются как крупные (диаметр  $> 40$  мкм), средние (диаметр от 10 до 40 мкм), высокодисперсные (диаметр от 1 до 10 мкм) и ультрадисперсные (диаметр  $< 1$  мкм). Цель введения наполнителя, необходимый уровень свойств материала, скорость седиментации и склонность частиц к агломерации, конструкция изделия (толщина стенки) и процесс формования оказывают влияние на выбор оптимального размера частиц наполнителя. В композиционных материалах процент распределенных наполнителей может варьироваться от нескольких процентов до 70–80% по весу. Хотя эти материалы обычно изотропны, асимметричная форма частиц может вызвать появление анизотропии свойств материала. Волокнистые наполнители более распространены в композиционных материалах, которые проявляют анизотропию [43].

Дисперсные наполнители характеризуются несколькими важными свойствами, включая способность смешиваться и равномерно распределяться в матрице, способность эффективно смачиваться расплавом или раствором, низкую тенденцию к агломерации частиц, однородный размер частиц и низкое содержание влаги. Эти характеристики имеют решающее значение для улучшения эффекта от распределенных наполнителей в композиционных материалах.

Дисперсные наполнители используются для улучшения электрических характеристик материалов. Например, технический углерод и графит играют важную роль в разработке электропроводящих композиционных материалов (КМ). Металлические порошки также важны, поскольку они добавляют электрические и магнитные характеристики этим композиционным материалам. Рубленые волокна могут повышать электропроводность, но ферриты используются в основном из-за их магнитных свойств в магнитных КМ. Сегнетоэлектрические порошки, такие как титанат бария, включаются в композиционные материалы для обеспечения определенных сегнетоэлектрических характеристик. Кроме того, полимеры в форме дисперсных частиц набирают популярность в качестве наполнителей, улучшая общие электрические характеристики композиционных материалов.

Было проведено множество исследований по включению теплопроводящих наполнителей в полимеры, где теплопроводящие наполнители соединяются друг с другом,

образуя непрерывную сетчатую структуру в полимерной матрице, чтобы решить проблему низкой теплопроводности полимерных материалов. Поскольку тепловая энергия может передаваться напрямую через эту сетчатую структуру с минимальным рассеянием фононов, собственная теплопроводность, структура и дисперсность теплопроводящих наполнителей являются важными факторами, определяющими общую теплопроводность полимерных композиционных материалов. До сих пор широко использовались три вида теплопроводящих наполнителей: керамические наполнители, такие как нитрид бора (значения теплопроводности 250–300 Вт/м.К), карбид кремния ( $\sim 75\text{--}125$  Вт/м.К) и оксид бериллия ( $\sim 250$  Вт/м.К), металлические наполнители, такие как золото ( $\sim 345$  Вт/м.К), медь ( $\sim 480$  Вт/м.К) и алюминий ( $\sim 200$  Вт/м.К); и углеродные наполнители, такие как графит ( $\sim 300\text{--}500$  Вт/м.К), углеродное волокно ( $\sim 2000$  Вт/м.К в осевом направлении и  $\sim 10\text{--}110$  Вт/м.К в поперечном направлении), углеродные нанотрубки ( $\sim 3000\text{--}6000$  Вт/м.К) и графен ( $\sim 1800\text{--}$  Вт/м.К)[44], [45].

### 1.3.1 Графит

Сегодня углерод продолжает играть важную роль не только как источник топлива в виде угля и кокса, но и в более продвинутых приложениях, таких как технический углерод, углеродные волокна, нановолокна и нанотрубки. Эти материалы служат наполнителями или армированием в определенных приложениях благодаря уникальной способности углерода образовывать различные гибридизированные структуры [46]. Графит, один из наиболее широко используемых углеродных наполнителей микронного размера в полимерных композиционных материалах, может быть получен естественным путем или произведен синтетически. При комнатной температуре энергетическое состояние углерода в графите находится на самом низком уровне. Структура графита состоит из плоскостей, образованных  $sp^2$ -гибридизованными атомами углерода, образующих гексагональные сетки. Сильные ковалентные связи удерживают атомы в пределах слоя, в то время как слабые силы Ван-дер-Ваальса связывают параллельные плоскости вместе. Такая анизотропная природа графита приводит к значительно более высокому модулю упругости вдоль плоскости слоев (1 ТПа) по сравнению с перпендикулярным направлением (36.4 ГПа) [47].

Человек также создал несколько других форм углеродных материалов: искусственный графит и синтетические алмазы, активированный уголь, кокс, углеродная сажа, углеродные и графитовые волокна, стекло углерод, алмазоподобный углерод и т. д.

Все эти различные формы углерода можно объяснить уникальными свойствами гибридизации углерода. Орбитальная конфигурация углерода в основном состоянии:  $1s^2 2s^2 2p^2$  [48], [49].

Слоистая структура графита является результатом  $sp^2$ -гибридизации атомов углерода, образуя три сигма-связи и одну  $\pi$ -связь в каждом атоме. Слои атомов удерживаются вместе слабыми силами Ван-дер-Ваальса по сравнению с сильными ковалентными связями внутри слоев. Исключительные свойства графита, такие как высокая удельная прочность, электропроводность, термостойкость и коррозионная стойкость, делают его идеальным нанонаполнителем в полимерных композиционных материалах. Его анизотропная природа обеспечивает эффективную тепло- и электропроводность в плоскости, а его способность легко скользить по слоям делает его полезным для смазок. [50] [51].

Графитовый порошок давно используется для улучшения трибологических свойств полимерных композитов из-за его способности расслаиваться под действием напряжения сдвига. Совсем недавно его стали включать в пластиковые композиты при высоких нагрузках для улучшения теплопроводности для теплопередачи или рассеивания в приложениях, где приемлема электропроводность. Хотя технический углерод часто предпочитают для производства электропроводящих полимеров, графит остается ключевым материалом в многофункциональных приложениях, требующих как электропроводности, так и других свойств, таких как смазка или теплопроводность [52].

Графитовые порошки подразделяются на две основные категории в зависимости от их происхождения: природный и искусственный графит. Природный графит формируется в течение миллионов лет под воздействием интенсивного давления и тепла на органические отложения. Природный графит добывают в виде руды с содержанием графита, как правило, от 3% до 20%, после чего проводится механическое измельчение. Затем для очистки графита используется флотационная обработка, позволяющая достигать чистоты углерода до 98%, а для достижения еще более высоких уровней применяются методы термической или химической очистки. Дальнейшие процессы измельчения или просеивания регулируют размер частицы [53].

Кристаллическая структура материала является основным отличием искусственного и природного графита. Напротив, природный микрокристаллический графит обычно имеет степень графитации менее 93%, тогда как чешуйчатый графит обычно имеет степень более 98% из-за более точного формирования кристаллов. Что касается искусственного графита, то температура во время процесса термообработки и сырье влияют на образование кристаллов. Вообще говоря, качество графита увеличивается с

увеличением температуры термообработки. В настоящее время искусственный графит часто имеет степень очистки менее 90% [54], [55].

Учитывая все обстоятельства, каждый тип графита имеет особые качества и области применения; какой из них выбрать, будет зависеть от конкретных потребностей и обстоятельств [56].

При пропускании электрического тока через графит он нагревается. Тем не менее, чешуйки натурального графита вызвали большой интерес в качестве теплопроводящих наполнителей из-за их геометрии и высокой теплопроводности (129 Вт/м К) [57], [58].

### 1.3.2 Углеродные волокна

Углеродные волокна, содержащие не менее 90% углерода, производятся путем термического преобразования органических волокон, таких как полиакрилонитрил, в элементарные волокна диаметром 5–10 микрон. Эти волокна известны своей высокой прочностью на разрыв, жесткостью, низкой плотностью и химической стойкостью. В сочетании с подходящими матричными материалами, такими как полимерные смолы, углеродные волокна позволяют создавать композитные изделия с исключительными механическими свойствами и высокой весовой эффективностью, превосходя металлы, такие как алюминий и другие армированные волокнами композиты [59].

Армированные углеродным волокном пластики более чем в 20 раз жестче дерева, в 4 раза жестче армированного стекловолокном пластика и в 2,5 раза прочнее алюминия. Хотя углеродное волокно химически стабильно и устойчиво к коррозии, эпоксидные смолы, используемые с ним, нуждаются в защите от ультрафиолета. Кроме того, его электропроводность, хотя и выгодна в некоторых областях применения, может привести к гальванической коррозии, особенно в судостроении, но выбор правильной схемы армирования может свести этот риск к минимуму [60].

В работе [61]. исследованы механические и тепловые свойства полиамидных композиционных материалов. Результаты показали, что значения теплопроводности могут достигать 1,95 Вт/м·К (без волокон), 2,1 Вт/м·К (углеродное волокно) и 1,88 Вт/м·К (стекловолокно). По сравнению с другими композиционными материалами, композит из углеродного волокна показал лучшие характеристики при растяжении и температуру изгиба под нагрузкой [61].

### 1.3.3 Технический углерод

Технический углерод (ТУ) — это коммерческая форма твердого углерода, производимая посредством процессов пиролиза, которые дают агрегаты частиц углерода с различными размерами, формами, пористостью и поверхностными свойствами. Обычно он содержит более 95% чистого углерода со следами кислорода, водорода и азота. Частицы ТУ размером от 10 до 500 нм образуют цепочечные агрегаты, которые определяют его структуру. Основным методом производства включает крекинг ароматических масел при высоких температурах, в результате чего получается технический углерод и хвостовой газ. Затем технический углерод охлаждают, разделяют, уплотняют и формуют в гранулы. Этот метод составляет более 98% мирового производства ТУ [62].

ТУ состоит из сферических частиц и широко используется благодаря своим превосходным электрическим свойствам, низкой стоимости и доступности. Он используется уже более века в различных отраслях промышленности, в частности в качестве армирующего наполнителя в автомобильных шинах и резиновых изделиях, а также в чернилах, красках, пластмассах и покрытиях [63], [64].

В настоящее время широко проводятся исследования проводящих композитов ТУ /полимер для использования в различных областях техники. Широко изучается использование различных типов полимерной матрицы с углеродной сажей, в частности, с точки зрения влияния на порог перколяции [65]. Кроме того, несколько исследователей изучали использование небольшого количества смешанного проводящего наполнителя ТУ /углеродных нанотрубок для снижения порога перколяции [66][67]. Сообщалось, что порог перколяции многих композитов соответствует содержанию проводящего наполнителя примерно 3–15 мас. %.

Модификацию ТУ осуществляли двумя подходами: модификацией в процессе (модификация ТУ *in situ* в реакторе) и посттехнологической модификацией (модификация поверхности ТУ). Считается, что наличие функциональных групп на поверхности углеродных наполнителей, таких как ТУ, способствует упрочнению резины и улучшает газобарьерные свойства полимерных композитов [68].

Полимерные композиты часто готовятся с использованием проводящих наполнителей, таких как углеродные нанотрубки, графен [69], металлы и сажа [70]. Этот метод позволяет полимерным продуктам приобретать проводящие качества, сохраняя при этом малый вес, широкий спектр механических свойств и доступность. Поэтому эти композиты используются в качестве электроактивных материалов и в электронике. Кроме того, наполнители улучшают механические характеристики полимеров, включая их механическую прочность и устойчивость к истиранию [71], [72].

Электрическую проводимость композитов, наполненных техническим углеродом, можно объяснить тем, что туннелирование электронов вызывает бесконтактный переход электронов между частицами ТУ на расстояниях не более 8–12 нм через диэлектрические слои полимера, что и приводит к появлению проводимости [73].

#### 1.4 Тепло- и электрический перенос в композиционных материалах, теория перколяции

Большинство полимеров имеют относительно низкую теплопроводность, что может вызвать серьезные трудности при их использовании в устройствах, например, нарушение отвода тепла, особенно в электронике. Предыдущие исследования показали, что плохая теплопроводность полимеров в основном связана с их аморфной структурой и слабыми межцепными взаимодействиями. В результате понимание процессов теплопереноса в проводящих полимерах имеет решающее значение для адаптации теплопроводности в этих материалах [74].

В основе теплопереноса в твердых телах лежат два вида механизмов проводимости: фононная проводимость, представляющая собой квантованные нормальные моды колебаний решетки; и свободная электронная проводимость, которая в основном наблюдается в проводниках. Для большинства полимеров фононный транспорт является доминирующим путем теплопроводности, поскольку в насыщенной системе у них практически нет свободных электронов. Поскольку они являются доминирующими носителями тепловой энергии, они быстро переносят тепло через фононы в кристаллической области. Однако из-за низкой кристалличности и серьезного рассеяния фононов на неупорядоченных молекулярных цепях полимеров теплопроводность в полимерах сильно затруднена, в результате чего теплопроводность большинства полимеров чрезвычайно низка [75].

Добавление наполнителей с высокой теплопроводностью в полимерную матрицу является более практичным и эффективным методом повышения теплопроводности, чем построение полимерных молекулярных цепей для повышения кристалличности. По сравнению с нативными полимерами, процесс, лежащий в основе теплопроводности в полимерных композиционных материалах, гораздо сложнее и все еще является предметом дискуссий. Теория перколяции и теория теплопроводящего пути в настоящее время являются наиболее широко признанными теориями [76].

Мы можем объяснить перенос тепла в полимерном композите с помощью теории теплопроводности. Теория путей теплопроводности основана на механизме, согласно которому пути теплопроводности соединяются посредством контакта наполнителей в полимерной матрице. При ограничении количества наполнителя на низком уровне частицы в матрице изолированы друг от друга без связи, что представляет собой систему «море-остров», как показано на рис. 2, а. Суммарная теплопроводность низка, преобладает вклад от полимерной матрицы с низкой теплопроводностью. При увеличении содержания наполнителей тепловой поток будет увеличиваться вместе с ростом возможного числа путей, что приведет к повышению теплопроводности как показано на рис. 2, б.

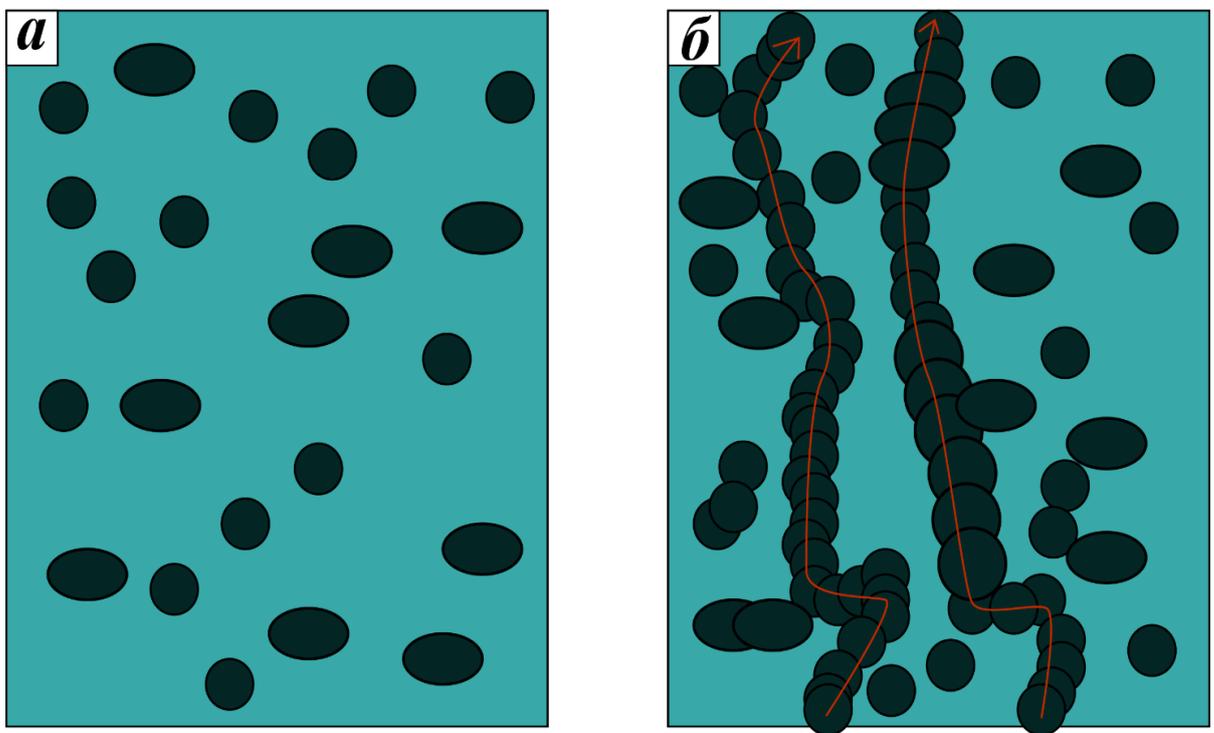


Рисунок 2. (а) Принципиальная схема «моря-острова» при малой степени наполнения; (б) Формирование пути передачи тепла при высокой степени наполнения.

Полимеры имеют низкую теплопроводность, обычно от 0.1 до 0.6 Вт/мК, что делает их полезными в качестве теплоизоляторов для различных электрических применений. Одним из способов повышения теплопроводности полимеров является использование наполнителей со сравнительно высокой теплопроводностью [77].

Однако улучшение, которого можно достичь, зависит не только от свойств наполнителя, но и от взаимодействия между полимерной матрицей и наполнителями [78]. Однако стоит отметить, что использование углеродных волокон может повлечь за собой

высокую стоимость и сложности в производстве композиционных материалов. Кроме того, оптимальные свойства композиционного материала зависят от правильного выбора типа углеродного волокна, его ориентации и количества в матрице полимера.

Тепло- и электрический перенос в композиционном материале зависят от многих факторов, таких как состав материала, его архитектура и свойства компонентов. В композиционных материалах, состоящих из различных компонентов, тепло- и электрический перенос может происходить по-разному в зависимости от того, какие компоненты обладают высокой тепло или электропроводностью. Например, в углеродных нанотрубках, которые могут использоваться в качестве компонентов композиционных материалов, электрический ток может переноситься с высокой скоростью, а тепло - с низкой скоростью. В то же время, в композиционных материалах, содержащих металлические частицы, тепло может переноситься быстрее, чем электрический ток. Для более точного описания тепло- и электрического переноса в композиционных материалах необходимо учитывать множество факторов, таких как размер и форма компонентов, их концентрация, температуру и давление, а также взаимодействие между компонентами [79].

Формирование тепловых и электрических путей в композиционном материале зависит от его структуры и свойств компонентов. В композиционных материалах, состоящих из различных компонентов, тепловые и электрические пути могут проходить по-разному в зависимости от того, какие компоненты являются теплопроводными или электропроводными.

Для формирования тепловых и электрических путей в композитном материале необходимо, чтобы в материале были присутствующие тепло и электропроводные наполнители, такие как металлические частицы или углеродные нанотрубки. Эти частицы могут образовывать электрические контакты между собой, обеспечивая электрическую проводимость материала [80].

Однако, формирование тепловых и электрических путей в композитном материале может быть ограничено концентрацией компонентов, их размером и формой, а также взаимодействием между компонентами. Поэтому, для оптимизации тепловых и электрических свойств композиционного материала, необходимо учитывать все эти факторы при его проектировании и изготовлении. Формирование теплового пути в композиционных материалах предполагает создание пути для прохождения тепла через материал. Этого можно добиться введением в композит наполнителя с высокой теплопроводностью [81].

Наполнители для композитов могут быть изготовлены из металлов (например, меди и алюминия), керамики (например, карбида кремния и оксида алюминия) или материалов на основе углерода (например, графена и углеродных волокон). Они также могут иметь форму частиц, волокон или листов. Они служат тепловыми мостами между различными областями композиционного материала, улучшая теплоперенос при разнице температур. Однородное распределение наполнителя, которое может быть достигнуто такими методами, как смешивание в расплаве или растворе, имеет важное значение для создания эффективных тепловых путей. Кроме того, часто бывает так, что более мелкие частицы наполнителя улучшают теплопроводность более успешно, чем более крупные [82].

Матрица композиционного материала также может оказывать влияние на тепловой путь в дополнение к материалу наполнителя. Некоторые матрицы, например теплопроводящие полимеры, могут повышать теплопроводность композиционного материала, создавая больше каналов для прохождения тепла.

В целом, формирование теплового пути в композиционных материалах важно для применений, где рассеивание тепла имеет решающее значение, например, в электронных устройствах или в высокотемпературных средах. Путем включения наполнителя с высокой теплопроводностью и оптимизации распределения наполнителя по всему композиту можно создать композитный материал с улучшенными свойствами теплопроводности и теплоотвода.

Теория перколяции используется для описания теплопроводности в композиционных материалах, где установлена трехмерная сетка проводящих фаз, резко меняющая теплопроводность. Критическим диапазоном содержания проводящей фазы является так называемый порог перколяции. Теория перколяции указывает на возможность достижения высокой теплопроводности при низкой загрузке наполнителя. Однако существование теории перколяции все еще остается дискуссионным, поскольку резкое изменение теплопроводности не является обычным явлением в обычных полимерных композиционных материалах, а точка перколяции слишком неясна, чтобы ее можно было определить. Большинство наполнителей демонстрируют значения теплопроводности, которые немного выше, чем у полимерной матрицы. Это приводит к незаметному изменению теплопроводности на пороге перколяции, особенно для некоторых наполнителей с низкой теплопроводностью. Таким образом, явления тепловой перколяции наблюдаются только в полимерных композиционных материалах, заполненных наполнителями, которые имеют чрезвычайно высокую теплопроводность [83].

Механические, тепловые, электрические и оптические свойства полимерной матрицы улучшаются за счет добавления полупроводниковых или металлических наполнителей. Кроме того, в последние десятилетия использование таких композитов быстро возросло из-за их формуемости и адаптивности; они использовались в антистатических приложениях, проводящих клеях и миниатюрных электронных устройствах [84]. С другой стороны, перенос тепла и электронов в этих системах представляет собой сложное явление, зависящее от многих факторов, таких как тепловые и электрические свойства матрицы и наполнителей, их концентрация, распределение, ориентация, размер, форма, а также на границе раздела матрица-наполнитель тепловое и электрическое сопротивление [85,86]

В такого рода композиционных материалах, по мере увеличения концентрации наполнителей, некоторые из физических свойств изменяются плавно, но как только достигается порог перколяции, свойства претерпевают существенные изменения из-за образования проводящих сеток [87]. Такая связность композиционных наполнителей описывается как перколяции, которая обычно проявляется при значительных различиях между физическими свойствами матрицы и наполнителей. Например, когда композиционный материал, образованный электроизоляционной матрицей, постепенно наполняется металлическими наполнителями, существует определенная их объемная доля, известная как порог перколяции, при которой композит становится электропроводящим.

Связанность элементов внутри сетевой структуры и то, как эта связанность влияет на макромасштабные характеристики системы, объясняются теорией перколяции. Изучение критических явлений, характеризующих внезапное изменение поведения системы во время установления связанной сетевой структуры, является основным направлением моделей перколяции. Электрическое поведение полимерных композиционных систем хорошо описывается моделями перколяции; увеличение содержания наполнителя обычно приводит к резкому переходу изолятор-проводник. Теория перколяции необходима для понимания поведения композиционных материалов, таких как полимерные композиционные материалы. Она описывает, как непрерывная проводящая сеть создается внутри композиционного материала проводящими наполнителями, которые распределены по всей изолирующей матрице. Теория перколяции объясняет, как проводящие наполнители, такие как графит, могут улучшить электро- и теплопроводность полимерного композиционного материала. Эффективная передача тепла или электричества становится возможной благодаря образованию проводящей сети, когда концентрация наполнителя превышает критическую точку, называемую порогом перколяции [88].

Чтобы определить зависимость порога перколяции, многочисленные исследования были сосредоточены на термических и электрических свойствах композитов [89]. Порог электрической перколяции найти легче, чем его тепловой аналог, поскольку из-за разницы теплопроводностей между матрицей и наполнителями он обычно не так высок, как для электрических. Это логично ввиду заметных различий в механизмах переноса заряда и тепла.

Известно, что электропроводность полимерного композиционного материала, наполненного нанокремнеземом, хорошо объясняется перколяционным поведением, основанным на эффекте туннелирования электронов, что указывает на быстрое улучшение электропроводности при определенном содержании наполнителя [90]. Учитывая это, создание однородной дисперсии проводящих наполнителей для максимизации эффекта туннелирования электронов рассматривается как наиболее важный физический фактор улучшения электропроводности полимерных композитов. С другой стороны, поскольку в теплопроводности полимерного композиционного материала, наполненного нанокремнеземом, преобладает перенос фононов, а не движение электронов, межфазное тепловое сопротивление, вызванное рассеянием фононов из-за несоответствия решеток между нанокремнеземным наполнителем и полимером, матрица признана важнейшим физическим фактором, вызывающим снижение теплопроводности полимерных композитов. Ким и др. В работе [91] сообщалось, что с увеличением длины МУНТ теплопроводность композиционного материала улучшалась за счет уменьшения эффекта межфазного термического сопротивления, вызванного уменьшением рассеяния фононов на конце наполнителя. Кроме того, авторы [92] обнаружили, что по мере увеличения латерального размера или толщины графеновых нанопластинок теплопроводность композиционного материала улучшалась, поскольку рассеяние фононов уменьшалось за счет уменьшения границы раздела между наполнителем и полимерной матрицей.

## 1.5 Влияние наполнителей на свойства композиционных материалов

### 1.5.1 Содержание наполнителя в полимерных композиционных материалах

Полимерные материалы обычно используются в электронных устройствах, трансформаторах высокого напряжения, кабельных наконечниках, а также втулках или

изоляции рентгеновских трубок. В этих приложениях полимеры подвергаются как механическим, так и тепловым нагрузкам, и их теплостойкость имеет решающее значение для общей производительности системы. Для модификации или увеличения теплопроводности в полимерную матрицу вводили неорганические частицы. Предыдущие исследования показали, что эффективная теплопроводность таких композиционных материалов определяется тепловыми свойствами компонентов, толщиной и особенностями межфазного слоя, соотношением геометрии и размеров наполнителя, а также объемным процентом наполнителя [93] [94].

Свойства композиционных материалов зависят от интерфейса, и свойств полимера и наполнителя, а также формы наполнителя. Приложенная нагрузка в основном передается наполнителем через интерфейс, поэтому прочная связь полимера и наполнителя имеет решающее значение для оптимальной производительности. Содержание и размер наполнителя также влияют на свойства композиционного материала — меньшие наполнители и меньшее содержание обычно повышают механическую и ударную прочность. Однако по мере уменьшения размера наполнителя и увеличения содержания вязкость системы может стать слишком высокой для переработки. Решением этой проблемы является модификация поверхности наполнителя для улучшения обрабатываемости при более высоких нагрузках наполнителя [95].

Содержание наполнителя в полимерных композиционных материалах может оказывать значительное влияние на их свойства и характеристики. Наполнитель может быть добавлен в композит с целью улучшения механических, термических, электрических или других свойств материала.

При увеличении содержания наполнителя в композите обычно происходит улучшение механических свойств материала, таких как прочность, жесткость и устойчивость к износу. Однако, при слишком высоком содержании наполнителя может произойти ухудшение других свойств, таких как термическая и электрическая проводимость [96].

Также важно помнить, что разные типы наполнителей могут по-разному влиять на свойства композиционного материала. Примеры наполнителей на основе углерода, которые могут улучшить электро- и теплопроводность материала, включают графен и углеродные волокна; с другой стороны, наполнители на керамической основе, которые могут улучшить тепловую стабильность материала, включают карбид кремния и оксид алюминия [97].

Содержание наполнителя может влиять на процесс изготовления композиционного материала. Слишком высокое содержание наполнителя может привести к трудностям при смешивании компонентов и формовании материала [98].

В своем исследовании С. Опуоха et al. рассмотрели, как содержание наполнителя повлияла на механические характеристики композиционного материала из полипропилена и порошка скорлупы ореха. Результаты выявили изменение прочности композиционного материала ПС-Пб при добавлении наполнителя. За исключением образца, который включал более 20 масс. % наполнителя, наполненные образцы имели более высокую прочность на разрыв, чем неизменный образец. Прочность на растяжение улучшалась при загрузке наполнителя до 15 масс. % перед началом ее снижения. Повышенная прочность на разрыв может быть связана с упрочняющим действием наполнителя, введенного в полимерную матрицу. Полимерный материал часто армируют наполнителем для повышения жесткости и прочности. Чем выше содержание наполнителя, тем прочнее полимерный композит, при условии, что идеальная загрузка наполнителя не превышена. Наилучший набор результатов был достигнут при содержании наполнителя 15 масс. %. Однако чрезмерное включение наполнителя может вызвать агломерацию в полимерной матрице, что приведет к снижению характеристик из-за сложности получения однородной дисперсии наполнителей [99].

Кроме того, М.Д.С. Хаджар и др. изучали, как концентрация наполнителя влияет на электропроводность полимерных пленок графита, наполненных полиэтиленоксидом и поливинилхлоридом. Результаты показали, что электропроводность полимерных пленок из графита, полиэтиленоксида и поливинилхлорида была улучшена при добавлении наполнителя. Электропроводность увеличивалась вместе с количеством графита в полимерных пленках, таких как полиэтиленоксид, поливинилхлорид и графит. По мере увеличения концентрации наполнителя в пленках образуются электропроводящие маршруты и сети. Видно, что при содержании графита примерно 15 мас. % электропроводность увеличивается. В этом случае внутри полимерной матрицы образуется бесконечный кластер частиц графита [100].

### 1.5.2 Форма и размер частиц на свойства композиционных материалов

Полимеры обычно являются электроизоляционными и немагнитными по своей природе. Оба этих качества можно регулировать, добавляя в полимер проводящие и/или магнитные наполнители. Проводящие композиционные материалы в основном

используются в корпусах для уменьшения электромагнитных и радиочастотных помех. Проводящие композиционные материалы используются для рассеивания электростатического заряда, маломощных резистивных нагревателей.

Наполнителем композиционного материала могут быть сферические или асимметричные частицы, такие как волокна или чешуйки. Чтобы понять особенности наполненного полимера, рассмотрим поведение отдельной частицы наполнителя во внешнем электрическом поле. В общем случае, форму частицы наполнителя можно выбрать как любой эллипсоид [101].

Большинство наполнителей имеют частицы разной формы. Пластинчатые, сферические, кубические, призматические пластинчатые и чешуйчатые. Более того, ни одна модель не может точно представить сложную геометрию множества частиц наполнителя. Доказано, что включение нескольких массовых процентов (масс. %) неорганических вспененных глинистых минералов, состоящих из слоистых силикатов, в полимерные матрицы приводит к значительному увеличению механических характеристик. Слоистые силикаты обычно имеют толщину около 1 нм и поперечный диаметр от 30 нм до нескольких микрон и более. Высокие коэффициенты формы слоистых силикатов считаются основной причиной улучшения механических характеристик дисперсно-полимерных нанокомпозитов [102].

Углеродные нанотрубки (УНТ), получили большой интерес в качестве армирующих наполнителей в полимерах. Механические характеристики армированных УНТ полимерных нанокомпозитов были предметом нескольких исследовательских проектов и научных публикаций. Добавление нескольких весовых процентов УНТ улучшило механические характеристики. И УНТ, и уложенные в стопку силикаты показали значительные соотношения сторон в этих исследованиях [103].

Полимерные композиционные материалы, имеющие частицы с небольшим соотношением сторон 1 или меньше, также интенсивно исследуются из-за их технической и научной значимости. Было проведено множество исследований для определения механических характеристик этих полимерных композиционных материалов с наполнителем из частиц. Жесткость или модуль Юнга можно быстро повысить путем добавления микро- или наночастиц, поскольку твердые неорганические частицы часто имеют значительно более высокую жесткость, чем полимерные матрицы. Однако прочность сильно зависит от передачи напряжений между частицами и матрицей. Для хорошо связанных частиц приложенное напряжение может эффективно передаваться частицам из матрицы [104].

Свойства композиционных материалов определяются механическими и физическими характеристиками составных частей и прочностью соединяющей их связи. Уникальное качество композиционных материалов состоит в том, что они привлекают внимание к преимуществам, а не к недостаткам составляющих их частей. Однако композиционные материалы обладают свойствами, которых нет ни у одной из составных частей вещества. Чтобы улучшить производительность, объединяются компоненты с противоположными, но взаимодополняющими свойствами. В полимерных композиционных материалах (ПКМ) расстояние между частицами наполнителя уменьшается, а их способность образовывать агломераты возрастает, поскольку быстро увеличивается их общая удельная поверхность и количество частиц при аналогичном объемном содержании [105].

Теплопроводность полимерных композитов зависит как от полимера, так и от наполнителей, хотя роль полимера часто упускается из виду из-за его более низкой проводимости. Однако при низком содержании наполнителя полимер становится ключевым барьером, ограничивающим проводимость. Добавление теплопроводящих наполнителей имеет решающее значение для повышения теплопроводности, при этом на результат влияют такие факторы, как тип наполнителя, загрузка, размер, форма и расположение. Непрерывная сеть наполнителя, обычно образующаяся при высокой загрузке наполнителя, важна, но может снизить технологичность, механическую прочность и увеличить затраты. Чтобы решить эту проблему, исследования сосредоточены на достижении высокой теплопроводности при более низком содержании наполнителя путем оптимизации пространственного расположения наполнителей, улучшения связанности и формирования проводящих путей. Это уравнивает проводимость с технологичностью и прочностью. Несферические наполнители могут обеспечивать анизотропную проводимость, но может возникнуть нежелательная ориентация, что приводит к разработке методов контроля выравнивания наполнителя для конкретных применений [106].

Размер частиц наполнителя существенно влияет на эксплуатационные характеристики полимерных композитов. Более мелкие частицы улучшают механические характеристики за счет увеличения площади поверхности, что приводит к лучшей адгезии на границе раздела между наполнителем и полимерной матрицей. Это улучшенное связывание приводит к большей жесткости, прочности и ударной вязкости. Когда размер частиц составляет менее 10 микрон, расстояние между частицами резко уменьшается в пределах определенного диапазона наполнения. Следовательно, более мелкие частицы требуют меньших дозировок для достижения расстояний, сопоставимых с их диаметром.

Церикола и др. [107] изучали электроды, изготовленные из частиц графита различных размеров и форм. Кроме того, Прието и др. создали композиты графитовые чешуйки-SiC/металл с диаметром частиц SiC от 13 до 170 мкм, наблюдая теплопроводность вдоль плоскостей чешуек от 294 до 390 Вт/м.К.

В работе [108] изучены механические характеристики минерала кремнезема в эпоксидных композиционных материалах в зависимости от формы частиц. В ходе исследования были изготовлены три различных вида форм частиц, были получены угловатые, кубические и вытянутые формы. Помимо формы частиц изменялась степень наполнения, а также исследовались механические и тепловые свойства. Используемые проценты наполнения составляли 15, 30 и 45 об. % частиц. Наилучшими механическими характеристиками, прочностью и модулем упругости обладали удлиненные частицы со степенью наполнения 45 об.%. При каждой степени наполнения композиты с удлиненными частицами имели большее удлинение при разрыве.

#### 1.6 Современные методы формирования полимерных композиционных материалов

Полимерные композиционные материалы (ПКМ) широко используются в различных отраслях благодаря своим желаемым свойствам и расширению области применения. Они завоевали значительную популярность в таких отраслях, как строительство, судостроение, авиакосмическая, автомобильная промышленность, а также в производстве конструкционных, фрикционных и антифрикционных деталей [109,110]. ПКМ имеют ряд преимуществ, таких как водо- и химическая стойкость, малый вес, механическая прочность и устойчивость к химикатам. Кроме того, большое разнообразие доступных типов ПКМ позволяет выбрать лучший композитный материал для удовлетворения определенных потребностей применения.

Технология производства полимерных композиционных материалов — это процесс производства полимерных изделий, воплощающих в себе качества материала и разработку новых материалов. Традиционная технология изготовления полимерных композиционных материалов состоит в основном из экструзии, литья под давлением, каландрирования, горячего прессования и других методов, которые имеют высокую воспроизводимость, позволяют наладить контроль процесса и производить высококачественные компоненты. Литая обработка обычно используется при производстве сложных поперечных сечений, конструктивных элементов и листов, что оптимизирует характеристики композиционных материалов и продлевает жизненный цикл продукции. Однако сложность продукта усложняет процесс формования [111].

Что касается термопластичных полимеров, в процессе нагрева происходит размягчение или плавление полимера, что позволяет придавать ему форму, формовать или сваривать в соответствии с желаемой геометрией. При нагревании термопластичного полимера выше точки плавления он становится вязкотекучим, и в нем можно легко сформировать желаемую форму. При охлаждении он снова затвердевает, сохраняя свою новую форму [112].

Резистивный нагрев с использованием обычных нагревательных элементов обычно используется в процессе производства полимерных композиционных материалов. Однако также можно использовать альтернативные методы, такие как индукционный нагрев, в котором применяется электромагнитная индукция для генерации тепла внутри проводящих материалов [113]. Эти методы нагрева способствуют созданию необходимого температурного режима для полимеризации или размягчения/плавления полимерной матрицы при производстве композитов [114].

#### 1.6.1 Прессование полимерных композиционных материалов

В промышленности используется несколько методов формования, каждый из которых предлагает уникальные преимущества в зависимости от конкретного применения и желаемой структуры композиционного материала [115].

Компрессионное формование является одним из наиболее распространенных методов производства изделий из пластмасс и полимерных композитов. С начала XX века метод компрессионного формования применяется для формования термореактивных порошков (например, фенольных) и резиновых смесей. С начала 1950-х годов листовое формование значительно расширилось в автомобильной и бытовой технике благодаря разработке новых соединений [116,117].

Компрессионное формование используется для термореактивных полимеров. Термореактивный материал может находиться в сыпучей гранулированной или жидкой форме. Материал помещается в разогретую форму, которая закрывается гидравлическим прессом. Типичный метод компрессионного формования использует температуру формы 180°C и 700 кПа с периодом отверждения 3 минуты. После затвердевания материала форму открывают и извлекают изделие. Компрессионное формование – это недорогой метод, позволяющий производить большие объемы продукции.

В последнее время некоторые инновационные изделия в энергетическом бизнесе были изготовлены с использованием компрессионного формования армированных полимеров. Отличным примером является токопроводящая пластина в топливном

элементе. Биполярная пластина является одним из наиболее важных компонентов топливного элемента. На его долю приходится около 60–80 масс. % общего веса топливного элемента и 30–50 масс. % всей его стоимости. Вес обычных металлических биполярных пластин стал существенной проблемой для электромобилей на топливных элементах. Для производства биполярных пластин термореактивные или термопластичные полимеры в сочетании с проводящими наполнителями (такими как графитовый порошок, углеродное волокно, углеродные нанотрубки, сажа или карбид) предлагают легкую замену металлическим деталям [118].

Многие предприятия используют экструдированные полимерные композиционные материалы в качестве конструкционных компонентов. Возможности их производства и применения постоянно растут. Одной из характеристик, которая отличает эти конструкционные материалы, является то, насколько технология производства продукта влияет на характеристики материала. Специфические свойства стеклопластиков во многом продиктованы техническими факторами [119]. Существует несколько способов прессования заготовки: прямое прессование, литье под давлением, прессование в процессе формования заготовки и т. д. На основе препрегов методом прямого горячего прессования производят слоистые ПКМ. В процессе прессования материал подвергается воздействию высоких температур и давлений. Под действием высокой температуры и давления смола, входящая в состав пропитанного наполнителя, разжижается и более тщательно пропитывает листы наполнителя, из которых состоит заготовка, связывая их между собой.

Параметры обработки играют решающую роль в определении свойств и межфазных характеристик композитов в процессе формования. Очень важно тщательно выбирать подходящие параметры обработки для получения оптимальных композиционных продуктов [120]. Среди важных параметров формования горячим прессованием особенно важны температура, давление и время нагрева, влияющие на механические свойства композитов. В различных исследованиях изучалось влияние температуры обработки на прочность на растяжение и изгиб различных композитов. Например, Очи [121] изучал однонаправленные композиты кенаф/PLA и определил 160°C как оптимальную температуру для достижения желаемой прочности на растяжение и изгиб. Бернارد и др. [122] исследовали композиты из волокнистого пластика и заметили новую тенденцию в параметрах обработки, включая температуру и скорость, которые повлияли на механические свойства композитов из длинного волокна кенафа.

Помимо температуры, давление обработки также играет решающую роль в определении прочности на изгиб и модулей сырых композитов. Такаги и Асано [123]

провели исследование сырых композитов и обнаружили, что увеличение давления формования приводит к повышению прочности на изгиб и модуля упругости.

Эти исследования подчеркивают важность понимания и оптимизации параметров обработки для достижения желаемых механических свойств и характеристик композиционных материалов. Тщательно выбирая и контролируя эти параметры, можно улучшить общее качество и характеристики изготавливаемых композитов.

При анализе механических свойств термопластичных композиционных материалов важно учитывать не только температуру, давление и время нагрева, но и другие факторы, такие как система охлаждения, время предварительного нагрева, рекристаллизация и время выдержки. Стоит изучить влияние этих дополнительных параметров процесса на механические свойства термопластичных композитов стекло/ПП. Для этого была принята экспериментальная стратегия, основанная на конструкции Бокса-Бенкена. Эту конструкцию выбрали из-за ее экономичности и простоты эксплуатации [124].

Полное понимание того, как различные параметры процесса влияют на механические характеристики композиционных материалов, может быть получено путем методического анализа эффектов этих параметров с использованием фреймворка Бокса-Бенкена. Используя этот метод, исследователи могут улучшить процесс производства композиционных материалов и оптимизировать параметры обработки для получения требуемых механических характеристик и свойств [125].

В целом, эта экспериментальная стратегия дает ценную информацию о взаимосвязи между параметрами процесса и механическими свойствами, тем самым способствуя разработке высококачественных и эффективных термопластичных композиционных материалов.

## Глава 2. Материалы и методы исследования

### 2.1 Аналитические методы исследования композиционных материалов

#### 2.1.1 Анализ структуры

##### 2.1.1.1 Рентгеновская дифракция (РФА)

Использование дифракции рентгеновских лучей (РФА) для характеристики кристаллических материалов является эффективным неразрушающим методом, позволяющим получать информацию о структуре, фазовом составе, предпочтительной ориентации кристаллитов (текстура) и оценивать такие параметры как средний размер зерна, кристалличность, наличие внутренних напряжений и дефектов. Рассеяние рентгеновского луча под определенными углами от каждого набора плоскостей решетки в образце приводит к появлению пиков дифракции рентгеновских лучей. Распределение атомов внутри решетки определяет интенсивность пиков. Рентгеновская дифракция — широко используемый неразрушающий метод исследования углеродных материалов. Его применяют для изучения фазового состава образцов, анализа качественного и количественного состава конкретных фаз, оценки структурных характеристик кристаллических углеродных материалов.

Рентгеноструктурный анализ обычно используется для исследования кристаллической структуры углеродных материалов, таких как графит. Этот метод позволяет установить размер кристаллитов, а также степень упорядоченности структуры. Степень кристалличности и размеры структурных элементов графита являются основными показателями его качества.

Для анализа структурного состава графитового порошка использовался рентгеновский дифрактометр (Rigaku, Япония) с вращающимся анодом в качестве источника излучения. Прибор имел диапазон напряжения 20–60 кВ, диапазон тока 10–200 мА и максимальную мощность 12 кВт. В качестве материала анода использовалась медь (Cu), а к отраженному от образца лучу применялся фокусирующий графитовый монохроматор.

В системе использовался горизонтальный гониометр  $\theta/2\theta$ , а образец был ориентирован вертикально. Радиус гониометра составлял 185 мм, а диапазон углов сканирования — от  $1^\circ$  до  $+145^\circ$  ( $2\theta$ ) в режиме связанных осей ( $\theta_s/\theta_d$ ). Поддерживались как непрерывный, так и пошаговый режимы сканирования со скоростью сканирования от  $0,5^\circ/\text{мин}$  и шагом сканирования -  $0,1^\circ$ .

### 2.1.1.2 Рамановская спектроскопия

Одним из наиболее эффективных методов исследования углеродистых материалов является рамановская спектроскопия. Это особенно полезно для изучения углеродных материалов  $sp^2$  или почти  $sp^2$ , таких как графит, углеродные нанотрубки и графен. Он предлагает подробную информацию о молекулярных взаимодействиях, фазовом и полиморфизме, кристалличности и химической структуре.

Последовательность пиков в спектре комбинационного рассеяния света представляет силу и местоположение длины волны комбинационного рассеяния света. Конкретное колебание химической связи представлено каждым пиком, который может включать в себя группы связей, такие как режим дыхания бензольного кольца, колебания полимерной цепи, режимы решетки и т. д., а также отдельные связи, такие как  $CC$ ,  $C=C$ ,  $NO$ ,  $CH$ , и т. д.

Используя спектрометр KР Thermo Scientific DXR (США) с лазерными источниками возбуждения на 532 нм и 780 нм, была исследована структура графитовых наполнителей. Максимальная мощность лазерного импульса источника 532 нм составила 10 мВт, а источника 780 нм — 24 мВт. При спектральном разрешении примерно  $2\text{ см}^{-1}$  спектры КР были получены в диапазоне  $100\text{--}3500\text{ см}^{-1}$ . Лазер фокусировался на поверхности образца с помощью объектива  $50\times$ . Для улучшения отношения сигнал/шум каждый спектр собирался с использованием 30-секундного периода интегрирования и усреднялся по трем накоплениям. Без какой-либо дальнейшей обработки образец был изготовлен в виде тонкого порошка, который равномерно распределялся на предметном стекле. Сигналы были получены с помощью термоэлектрически охлаждаемого ПЗС-детектора в типичной лабораторной обстановке.

### 2.1.2 Анализ морфологии поверхности

#### 2.1.2.1 Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ)

Для анализа размера и формы частиц графитовых наполнителей использовалась сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) с использованием Hitachi TM-1000 (Hitachi Ltd., Токио, Япония) и системы TESCAN VEGA COMPACT. Для наблюдений использовались ускоряющее напряжение 15 кВ и увеличение от  $500\times$  до  $10\,000\times$ . Для крепления образцов графитового порошка на алюминиевых основаниях использовалась двухсторонняя углеродная клейкая лента. Морфология поверхности была получена путем получения изображений в режиме высокого вакуума с детектированием вторичных

электронов (SE). Для максимального разрешения изображения рабочее расстояние поддерживалось на уровне около 10 мм.

#### 2.1.2.2 Измерение размер частиц

В соответствии с ISO 24235:2007, лазерный дифракционный гранулометрический анализатор Fritsch Analysette-22 Nanotech использовался для измерения распределения размеров частиц графитовых наполнителей. Размеры частиц от микро до макромасштабов могут быть точно проанализированы благодаря большому диапазону измерений от 0,01 до 2100 мкм. Поскольку он может анализировать по 110 каналам, это устройство обеспечивает быстрый, полностью автоматизированный анализ размеров частиц с превосходной точностью измерений, улучшая чувствительность и разрешение распределения размеров.

Для проведения измерений использовался метод мокрой дисперсии. Для стабилизации дисперсии в дистиллированную воду, которая служила дисперсионной средой, добавляли поверхностно-активные вещества. Для того чтобы частицы были достаточно рассеяны, чтобы отражать их фактическое распределение по размерам, поверхностно-активные вещества помогают предотвратить агрегацию частиц. Мощный ультразвуковой излучатель, установленный в диспергирующем блоке, обеспечивал равномерное суспендирование и эффективную агломерацию частиц.

Используя утвержденные референтные материалы, точность измерений была подтверждена, что гарантирует точность и последовательность результатов. Система идеально подходит как для исследований, так и для контроля качества благодаря своей конструкции, которая позволяет проводить непрерывные измерения с небольшим временем простоя между анализами.

#### 2.1.3 Тепловые характеристики композиционных материалов

##### 2.1.3.1 Измерение плотности полученных образцов

Для изучения тепловых свойств композиционного материала необходимо сначала измерить плотность образцов методом гидростатического взвешивания в соответствии с ISO 1183-1:2019. Гидростатическое взвешивание было выполнено с использованием аналитических весов AND GR 202 (точность  $\pm 0,0001$  г) с гидростатической насадкой для взвешивания AD-1653, работающей по закону Архимеда. Плотность образца определяли

путем его взвешивания на воздухе с точностью до 0,0001 г. После заполнения цилиндра 250 мл дистиллированной воды при температуре  $20 \pm 2$  °С образец после погружения в жидкость еще раз взвешивали. Плотность образца в г/см<sup>3</sup> рассчитывают по формуле

$$\rho = \frac{A}{A - B} \cdot \rho_0 \quad (1)$$

где  $\rho$ ,  $A$ ,  $B$  и  $\rho_0$  — плотность образца, г/см<sup>3</sup>, масса образца на воздухе, г, масса образца в воде, г и плотность дистиллированной воды, г/см<sup>3</sup> соответственно.

Форма и размеры образцов при использовании данного метода зависят от размеров рабочего объема приставки для гидростатического взвешивания, но должны быть не менее чем 1 см<sup>3</sup>.

### 2.1.3.2 Измерение теплопроводности полученного композиционного материала

Теплопроводность образцов, была измерена при помощи прибора для определения теплопроводности LFA 447 Nanoflash, производства компании Netzsch-Gerätebau GmbH, Германия. Этот прибор соответствует стандартам ASTM E1461 и использует ксеноновую вспышку для однократного воздействия на образец. Повышение температуры на противоположной стороне образца контролируется с помощью инфракрасного детектора. Теплопроводность можно рассчитать непосредственно путем анализа геометрических свойств кривой повышения температуры. измерения проводили на цилиндрических образцах диаметром 12.7 мм и толщиной 1.5 мм.

Теплопроводность определяли по формуле, показанной ниже:

$$\lambda = a \cdot \rho \cdot C_p \quad (2)$$

где  $\lambda$ ,  $a$ ,  $\rho$  и  $C_p$  — теплопроводность Вт/(м · К),

температуропроводность мм<sup>2</sup>/с,

плотность материала г/см<sup>3</sup>

теплоемкость Дж/(г · К) соответственно.

В соответствии со стандартом ISO 11357-4:2014 (Пластики. Дифференциальное сканирование) проведена экспериментальная оценка теплоемкости  $C_p$  композиционных материалов в диапазоне от 25 до 250 °С с использованием дифференциального сканирующего калориметра NETZSCH DSC 204 Phoenix F1 (Германия). Теплопроводность сапфира измеряли, используя его в качестве образца сравнения. Измерения проводили в среде аргона, использовались образцы диаметром 5 мм и массой 24–25 мг.

## 2.1.4 Определение упруго-прочностных характеристик композиционных материалов

### 2.1.4.1 Испытание на изгиб

Определение предела прочности и модуля упругости при изгибе при температуре 25 °С по ГОСТ 4648-71, ISO 178:2019 (Пластики. Определение характеристик изгиба). Напряжение изгиба для пластичных полимеров обычно рассчитывается при заданном прогибе.

С помощью высокоточной измерительной системы MultiXtens были проведены испытания на трехточечное изгиб при комнатной температуре на универсальной машине для испытаний на растяжение Zwick/Roell Z020 (Ульм, Германия). Испытания на изгиб проводились на образцах с размерами длина (L) - не менее 80 мм; ширина (b) -  $(10,00 \pm 0,50)$ ; толщина (h) -  $(4,00 \pm 0,20)$ . Испытания проводили со скоростью активного захвата 2 мм/мин до разрушения. толщина в пределах центральной трети не отличается более чем на 2: от своего среднего значения, а соответствующее максимальное отклонение ширины не более 3%.

### 2.1.4.2 Испытание на растяжение

Определение предела прочности и модуля упругости при температуре 25 °С для жестких пластмасс проводили по ГОСТ 11262 (ИСО 527-2) с использованием универсальной испытательной машины Zwick/Roell Z020 (Ульм, Германия)

Метод основан на растяжении испытуемого образца с заданной скоростью деформации. Непрерывные измерения нагрузки и удлинения образца производятся в процессе испытания или в момент разрушения образца, максимальной нагрузки.

Тип образца — лопатка (тип 2 по ГОСТ 11262), общей длиной не менее 150 мм и толщиной 4 мм. Скорость перемещения активного захвата — 2 мм/мин.

### 2.1.4.3 Испытание на сжатие

Определение предела прочности и модуля упругости при сжатии проводится в соответствии с требованиями ГОСТ 4651-2014 (ISO 604:2002) 25 °С. с использованием универсальной испытательной машины Zwick/Roell Z020 (Ульм, Германия).

Для определения предела прочности использованы образцы типа А размерами длина (L мм) -  $(10,00 \pm 0,50)$ ; ширина (b) -  $(10,00 \pm 0,50)$ ; толщина (h) -  $(4,00 \pm 0,20)$ .

Для определения модуля упругости использованы образцы, с размерами длина (L) - не менее  $(50,00 \pm 1,00)$ ; ширина (b) -  $(10,00 \pm 0,50)$ ; толщина (h) -  $(4,00 \pm 0,20)$ .

В процессе испытания образец был помещен между опорными площадками так, чтобы его центральная вертикальная ось совпадала с центральной осью поверхностей опорных площадок. Убедились, что торцы образца параллельны поверхностям опорных площадок, а затем настроили испытательную машину так, чтобы поверхности торцов испытуемого образца касались опорных площадок.

В процессе сжатия поверхности торцов образца могут скользить по опорным площадкам в разной степени. Это может привести к деформированию образца (Бочко образованию) различной степени.

Скорость испытания устанавливается в соответствии с п. 9.5 ГОСТ и для исследуемых материалов составила

-1 мм/мин - для измерения модуля упругости при сжатии (L=50 мм)

-1 мм/мин - для измерения напряжения при сжатии хрупких материалов (L=10 мм).

#### 2.1.4.4 Измерение электрического сопротивления и удельной электропроводности.

Использование четырехзондового метода для измерения удельного и поверхностного сопротивления является одним из способов оценки качества изготовленных пластин или функциональных слоев. Э Преимущество этого метода заключается в том, что он позволяет измерять удельное сопротивление в широком диапазоне форм и размеров образцов без необходимости создания омических соединений с образцом. Его применение к форме образца зависит от существования поверхности уровня, линейные размеры которой больше, чем у системы зондов.

С помощью потенциостата-гальваностата Р-20Х можно проверять электроды и электролиты — два компонента электрохимических устройств. Например, комплексное исследование и тестирование литиевых систем становится возможным благодаря наличию высоковольтного диапазона потенциалов 15 В, что позволяет контролировать окно стабильности электролита в очень широком диапазоне потенциалов.

Потенциостат Р-20Х может использоваться для широкого спектра коррозионных и электрокаталитических исследований и испытаний благодаря многочисленным диапазонам тока.

Потенциостат Р-20Х работает под управлением специализированного программного обеспечения ES8 которое используется для создания и конфигурирования

экспериментальной рабочей программы, запуска работы, отображения, просмотра и первичной обработки экспериментальных данных. Управление электрическим потенциалом или током между электродами и документирование реакции системы — изменение либо тока, либо потенциала — является основным принципом работы устройства. Гальваностат поддерживает определенный ток между рабочим и вспомогательным электродами, в то время как потенциостат поддерживает определенный потенциал между рабочим и опорным электродами. В качестве образцов использовались пластины композиционного материала размером 5\*4 см. Расчет параметров включает задание начального и конечного потенциала, скорости сканирования и времени удержания. Анализ проводится по форме вольтамперограмм и величине пиковых токов, что позволяет оценить электрохимические свойства материала.

### 2.1.5 Определение краевых углов смачивания

Измерение контактного угла смачивания полученных композиционных материалов проводили методом сидячей капли с помощью системы измерения контактного угла KRÜSS EasyDrop DSA20. В качестве тестовой жидкости использовали чистую воду. Метод основан на анализе формы капли жидкости, помещенной на поверхность образца, и позволяет оценить поверхностные свойства материала, в частности, ее гидрофильность или гидрофобность. Контактный угол определяли автоматически с помощью программного обеспечения системы путем анализа профиля капли и расчета угла между поверхностью образца и касательной на краю капли. Измерения проводили в соответствии с ГОСТ Р 58162-2018 (эквивалент ISO 19403-2:2017), регламентирующим порядок определения контактного угла жидкости на твердой поверхности.

## 2.2. Материалы

### 2.2.1 Полисульфон (ПСФ)

В качестве материала матрицы в работе использован полисульфон (ПСФ), марки Ultrason S2010 производства BASF Германия. ПСФ является высокопроизводительным аморфным термопластом, который широко используется во многих различных секторах из-за его замечательных механических качеств, которые включают пластичность, тепловую стабильность и высокую температуру стеклования ( $T_g$ ) 185 °C. В Из-за этих качеств ПСФ особенно хорошо подходит для использования для изготовления деталей

промышленного оборудования и медицинских приборов, где требуется устойчивость к высоким температурам [126]. Благодаря своим исключительным характеристикам (таблица 1) он широко используется в автомобильной, аэрокосмической и микроэлектронной промышленности, где росла потребность в высокотемпературных полимерах. Замечательные механические характеристики ПСФ, высокая Tg и термическая стабильность сделали его отличным вариантом для применений, требующих надежных, эластичных материалов в сложных условиях.

Таблица 1. Физические, тепловые и механические свойства ПСФ Ultrason S2010

| Свойство                    | Значение                | Единица           |
|-----------------------------|-------------------------|-------------------|
| Плотность                   | 1.23-1.24               | г/см <sup>3</sup> |
| Температура прессование     | 160                     | °С                |
| Температура стеклования     | 185                     | °С                |
| Прочность на сжатие         | 89.60±2.3               | МПа               |
| Прочность на растяжение     | 49±1.2                  | МПа               |
| Прочность на изгиб          | 122±4.2                 | МПа               |
| Теплопроводность            | 0.05                    | Вт/м. К           |
| Электрическое сопротивление | $\geq 1 \times 10^{13}$ | Ом·см             |

### 2.2.2 Природный графит

Природный графит ГЛ-1 (ГОСТ 5279–74), известный своей высокой тепло- и электропроводностью, хорошими смазочными свойствами и химической стабильностью, был выбран в качестве ключевого материала. Его выдающиеся характеристики в области терморегулирования и электротехники позволили ему широко использоваться в таких отраслях, как электроника, хранение энергии и системы смазки.

Показатели качества графита, следующие:

- Баланс по сетке №016, не более: 40%
- Зольность графита, не более: 13%
- Массовая доля влаги, не более: 1%

Размер, форма и распределение частиц наполнителя внутри полимерной матрицы были оценены с использованием анализа СЭМ и распределения размеров частиц для графита. Распределение размеров частиц наполнителя измерялось и исследовалось с помощью лазерного анализатора размера частиц и программного обеспечения Origin Lab,

Микроскоп Hitachi TM-1000 (сканирующая электронная микроскопия (СЭМ)) использовался для изучения морфологических и структуры искусственных и природных графитовых наполнителей. СЭМ-фотография позволила рассмотреть частицы в мельчайших подробностях и показала, как искусственный и природный графит различаются по размеру, форме и свойствам поверхности.

Структура природного графита четко видна на фотографии СЭМ. Как видно на рис. 3, частицы природного графита состоят из атомов углерода, расположенных на расстоянии 0.35 нм друг от друга в сотовой решетке. Графитовые чешуйки бывают разных размеров и в основном имеют форму призматических пластинок с четкими базальными плоскостями и диаметрами краев. Листы состоят из хорошо выровненных, тонких, двумерных графеноподобных слоев, что приводит к образованию больших гладких поверхностей. Измерение размера частиц в зависимости от изображений СЭМ показывает, что частицы природного графита, как правило, плоские, размером от 200 до 500 мкм и толщиной от 15 до 20 мкм. Согласно измерениям лазерной дифракции, природный графит, как показано на рисунке 2б, со следующими параметрами распределения: значения  $d_{10}$ ,  $d_{50}$  и  $d_{90}$  для наполнителя составили 21.6, 36.2 и 54.4 мкм соответственно, а средний объемный диаметр  $D [4.3]$  составил 36.9 мкм. Насыпная плотность составила  $0.464 \text{ г/см}^3$ , а плотность утряски —  $0.584 \text{ г/см}^3$ .

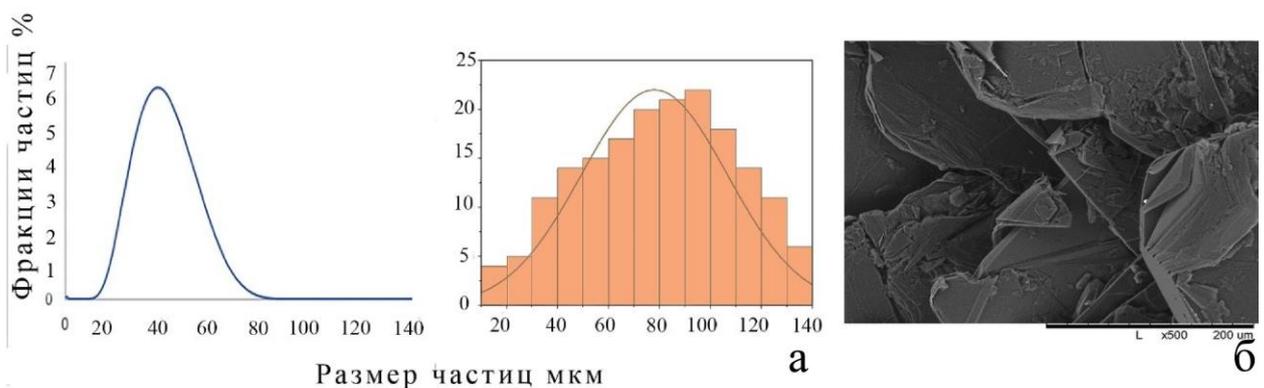


Рисунок 3. Определение размера частиц природного графита методами анализа СЭМ-изображений (а) и лазерной дифракции (б).

Рентгеноструктурный анализ (XRD) частиц природного графита, как показано на рисунке 4 (б), выявляет профиль дифракции, указывающий на высококристаллический и хорошо ориентированный углеродный материал. На дифракционной картине доминирует сильный и острый пик при  $2\theta = 29,2^\circ$ , соответствующий линии (002) графита, которое отражает упорядоченную укладку слоев графита. Этот пик характерен для

кристаллической структуры графита, что указывает на высокую степень ориентации в углеродных плоскостях. Измерено межплоскостное расстояние природного графита (d002) на уровне 0.302 нм, что дает больше доказательств кристаллической структуры материала и когерентного расположения атомов углерода. Кроме того, вторичный дифракционный пик, соответствующий отражению (004), обнаружен при  $2\theta = 55.5^\circ$ . Вместе эти пики показывают, что природный графит имеет четко определенную слоистую структуру и мало дефектов, подчеркивая как его высокую кристалличность, так и структурную целостность. Четко определенные дифракционные пики демонстрируют периодическую организацию графитовых слоев, что улучшает превосходные характеристики электро- и теплопроводности природного графита.

Как видно на рисунке 4 (а) спектр комбинационного рассеяния природного графита дает важную информацию о его микроструктуре и кристалличности. Пик G, обычно расположенный при  $1580\text{ см}^{-1}$ , и пик 2D, часто расположенный при  $2714.9\text{ см}^{-1}$ , являются основными характеристиками спектров комбинационного рассеяния. Эти пики показывают наличие организованных углеродных структур и типичны для графитовых материалов.

Пик G приблизительно при  $1580\text{ см}^{-1}$  связан с фоновой модой  $sp^2$ -гибридизованных атомов углерода, что указывает на графитизированную структуру графита. Этот пик заметен в природном графите и отражает высокую степень кристалличности и упорядоченное расположение атомов углерода в графитовых слоях. Двумерный пик около  $2714.9\text{ см}^{-1}$  является еще одной важной особенностью, часто показывающей плечо из-за межслоевых взаимодействий в структуре графита. Этот пик дает информацию о порядке укладки и межслоевой связи в графите, на которые влияют ван-дер-ваальсовы взаимодействия между графеновыми слоями.

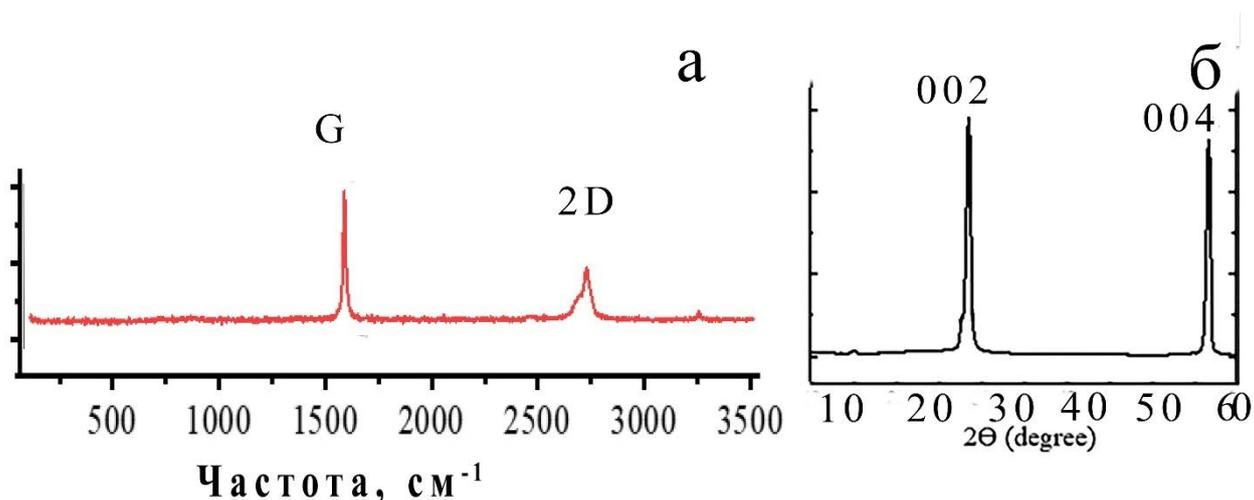


Рисунок 4. Спектры комбинационного рассеяния ПГ (а) и рентгеновской дифракции (б)

### 2.2.3 Искусственный графит

В этой работе в качестве наполнителя использовался искусственный графит ГМЗ, полученный с Московского электродного завода в России. Благодаря его выдающейся химической стабильности, превосходной электро- и теплопроводности, а также стойкости к высоким температурам, что действительно идеально подходит для некоторых жестких промышленных применений. Поскольку графит ГМЗ с его мелким размером частиц и стабильными характеристиками стал очень популярным в производстве. Этот материал очень важен для долговечности и теплоотводящих применений, так как он может сохранять структурную целостность даже в экстремальных условиях, сохраняя при этом надежную проводимость.

Как видно на рисунке 5 содержащем изображения искусственного графита, полученные с помощью, СЭМ. ИГ характеризуется мелкозернистой структурой с пористостью. Частицы имеют средний диаметр около 50 мкм и производятся путем прессования каменноугольного пека, пропитанного частицами кокса. Это привело к очень мелкой и нерегулярной морфологии. В отличие от более гладкой слоистой структуры природного графита, искусственный графит, по-видимому, менее организован с разрозненным, зернистым внешним видом с частицами, образующими случайный кластер небольших сферических форм. Поры не видны по всей структуре, что указывает на пористость материала, вызванную методом производства, что в значительной степени влияет на эксплуатационные характеристики материала за счет увеличения его площади поверхности. Эта зернистая и пористая архитектура повышает его функциональные свойства и делает его особенно подходящим для промышленных применений, где мелкий пористый графит полезен.

Согласно измерениям лазерной дифракции искусственный графит имеет классифицированные значения распределения размеров частиц  $d_{10} = 23.3$  мкм,  $d_{50} = 42.9$  мкм и  $d_{90} = 64.3$  мкм со средним насыпным диаметром ( $D [4.3]$ ) около 34.2 мкм, как показано на рисунке 5. Кроме того, насыпная плотность была определена как  $0.545$  г/см<sup>3</sup>, в то время как плотность утряски  $0.77$  г/см<sup>3</sup>, что подчеркивает его высоко компактную и, в то же время, пористую структуру.

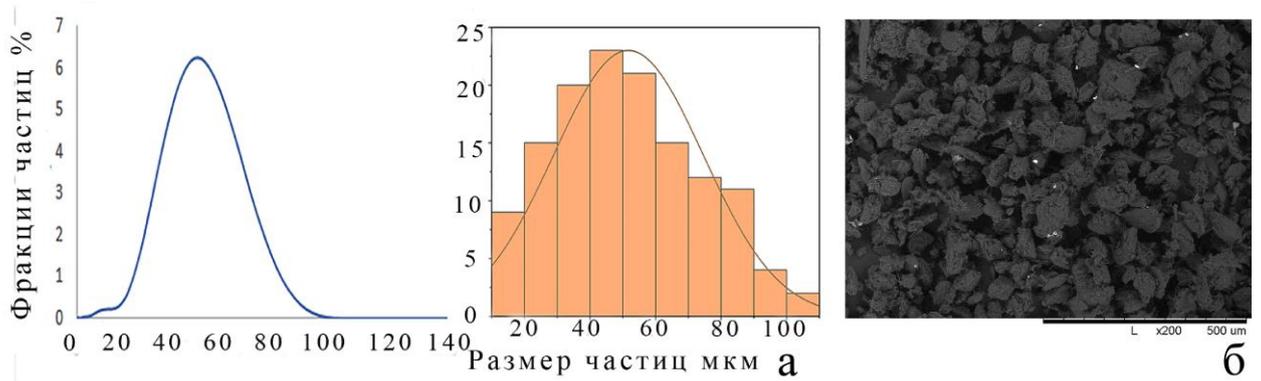


Рисунок 5. Определение размера частиц искусственного графита методами анализа СЭМ-изображений (а) и лазерной дифракции (б).

Исследование искусственного графита (ИГ) методом рентгеновской дифракции (XRD), как показано на рисунке 6(б), дает важную информацию о его кристаллической структуре. Пик (002) при  $2\theta = 29.5^\circ$ , соответствующий межплоскостному расстоянию ( $d_{002}$ ) 0.342 нм, является значимым компонентом дифракционной картины. ИГ имеет высокую степень кристалличности, но меньше, чем у природного графита. Наличие этих примесей способствует снижению степени графитизации, делая структуру ИГ более восприимчивой к изменениям или потенциальным отказам по сравнению с высокоупорядоченным природным графитом. Кроме того, еще один заметный пик наблюдается при  $2\theta = 55.5^\circ$ , что соответствует отражению (004). Эти дифракционные пики отражают слоистую структуру ИГ, но отклонения от идеального графитового порядка подчеркивают влияние дефектов на его кристалличность и общую структурную целостность. Это сравнительное снижение кристалличности отличает ИГ от природного графита, влияя на его электрические свойства. Спектр комбинационного рассеяния искусственного графита, представленный на рисунке 6 (а), показывает характерные пики, включая пик G, расположенный примерно при  $1580,2 \text{ см}^{-1}$ , пик D около  $1350 \text{ см}^{-1}$  и пик 2D около  $2714,9 \text{ см}^{-1}$ . Пик G указывает на колебательные моды в плоскости  $sp^2$ -связанных атомов углерода, что является признаком хорошо упорядоченных графитовых структур. Напротив, пик D соответствует дыхательным модам шестичленных углеродных колец и означает наличие структурных дефектов или беспорядка. Пик 2D, часто наблюдаемый в графитовых материалах, возникает из-за процесса рассеяния второго порядка и обеспечивает дальнейшее понимание структурных свойств материала.

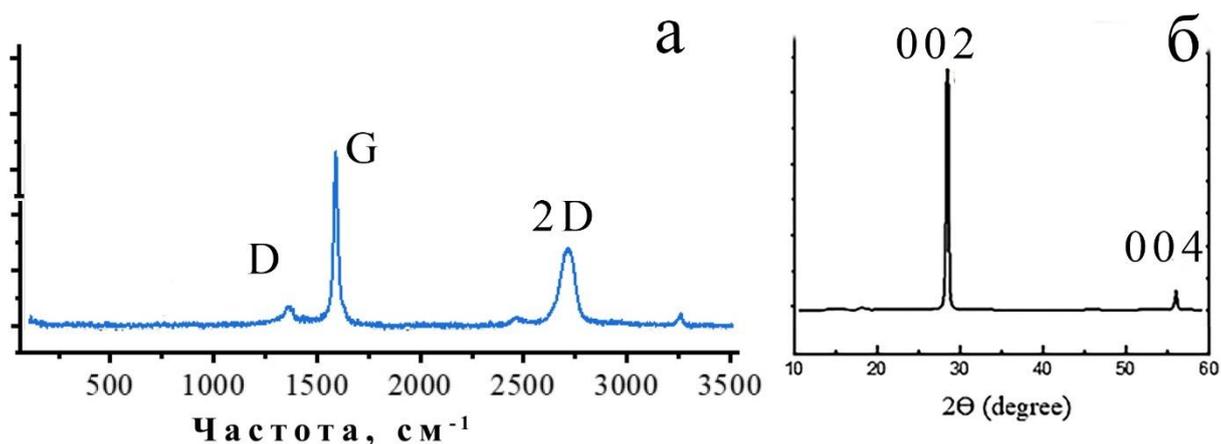


Рисунок 6. Спектры комбинационного рассеяния ИГ (а) и рентгеновской дифракции (б)

#### 2.2.4 Терморасширенный графит

Метод Хаммерса является наиболее широко используемым методом получения расширенного графита (ТРГ) из графита, и он был использован в этом исследовании. В этом подходе дихромат калия ( $K_2Cr_2O_7$ ) служит окислителем, а концентрированная серная кислота ( $H_2SO_4$ ) действует как интеркалирующая среда. Ключевые факторы, влияющие на структуру и свойства ТРГ, включают концентрацию окислителя и интеркалятора, а также размер частиц используемого графита. Общий процесс производства ТРГ проиллюстрирован на рисунке 7 [127].

Интеркаляция проводилась с использованием стандартной технологии для получения термически расширенного графита следующим образом. После заполнения стеклянного стакана 100 мл серной кислоты и при постоянном перемешивании в стеклянный стакан при комнатной температуре на 3 часа добавлялись образцы природного графита (3 г) и (5 г) дихромата калия ( $K_2Cr_2O_7$ ). При продолжении процесса перемешивания в раствор добавлялось 100 мл перекиси водорода для эффективного расслоения графита, и процесс окисления продолжался около 30 минут. Затем раствор фильтровали и промывали несколькими литрами дистиллированной воды до тех пор, пока значение рН соединения не становилось естественным. Кристаллическая структура чешуек графита состоит из сложенных друг на друга плоскостей атомов углерода, организованных в гексагональный узор. Внутри базальных плоскостей существует сильная ковалентная связь и слабая ван-дер-ваальсова связь между слоями. Графитовые интеркалированные соединения (ГИС) могут быть получены с использованием различных молекул, атомов и ионов, размещенных между углеродными плоскостями в

кристаллической структуре графита. Поэтому ГИС был приготовлен после добавления дистиллированной воды. Графитовые интеркалированные соединения были высушены в сушилке в течение 5 часов при 160 °С. На заключительном этапе Графитовые интеркалированные соединения подвернулись высокотемпературному термическому удару при температуре около 800 °С, что вызвало испарение ГИС, и это вызвало расширение объема в направлении с по сравнению с натуральными графитовыми чешуйками. В конце термической обработки был получен ТРГ.

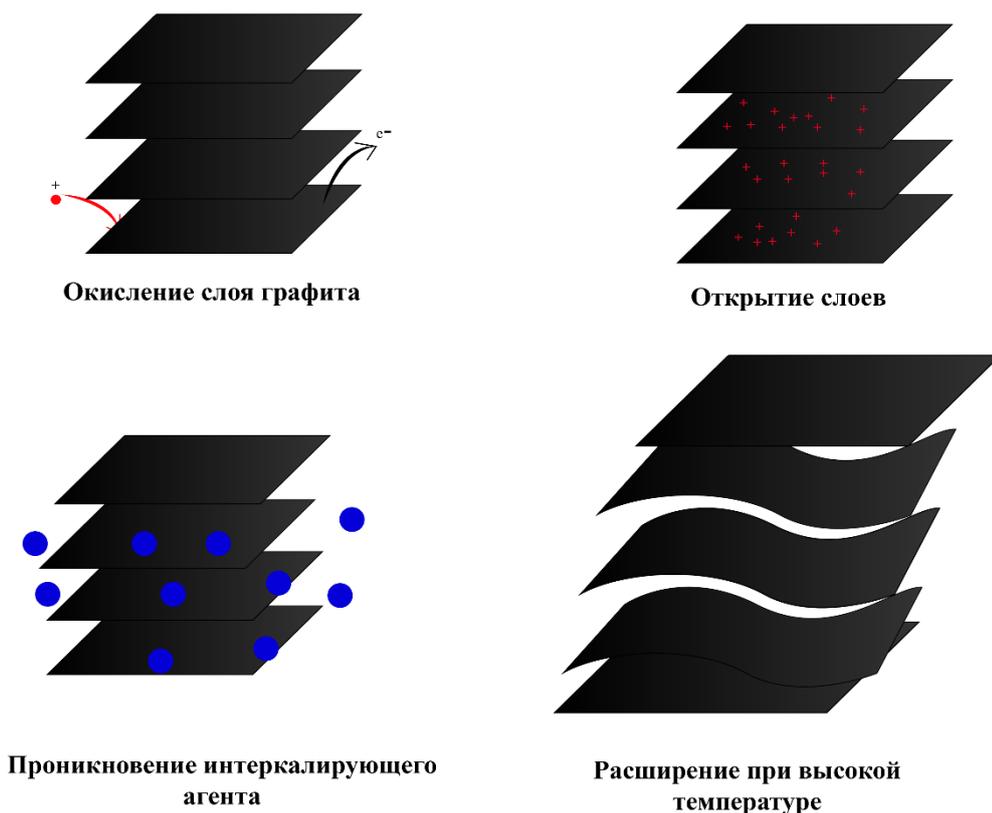


Рисунок 7. Схема получения образцов терморасширенного графита

Изображения термически расширенного графита (ТРГ), показанные на рисунке 8, показывают сложную структуру, состоящую из отдельных тонких пластинок, сложенных друг на друга. Двумерная морфология этой червеобразной формы в некоторой степени унаследована от исходных природных графитовых частиц. СЭМ показывает размеры частиц в диапазоне от 50 до 300 мкм, в среднем около 200 мкм. Это изменение размера частиц иллюстрирует расслоенные и расширенные формы ТРГ, которые существенно отличаются от своего предшественника — природного графита. Структура ТРГ близка к расслоенным слоям графена, которые характеризуются тонкими, гладкими и однородными хлопьями, которые подверглись некоторому разделению и частичной перестройке во время химической и термической обработки.

Нанопластины графита организованы в слои, что приводит к образованию «червеобразной» структуры с видимыми зазорами. Эта уникальная морфология обусловлена ковалентной связью атомов углерода в гексагональном расположении, которое нарушается слабыми силами Ван-дер-Ваальса. При воздействии высоких температур эти силы разрушаются, вызывая значительное расширение объема вдоль направления оси  $c$ , более чем в 100 раз от исходного размера.

Данные лазерной дифракции показывают, что ТРГ имеет распределение размеров частиц  $d_{10} = 22.6$  мкм,  $d_{50} = 39.0$  мкм и  $d_{90} = 69.2$  мкм, со средним насыпным диаметром ( $D [4.3]$ ) приблизительно 52.7 мкм, показанным на рисунке 8. Очевидно, что насыпная плотность была измерена на уровне  $0.503$  г/см<sup>3</sup>, в то время как плотность утряски была определена как около  $0.584$  г/см<sup>3</sup>, что снова подчеркивает расширенную и пористую природу.

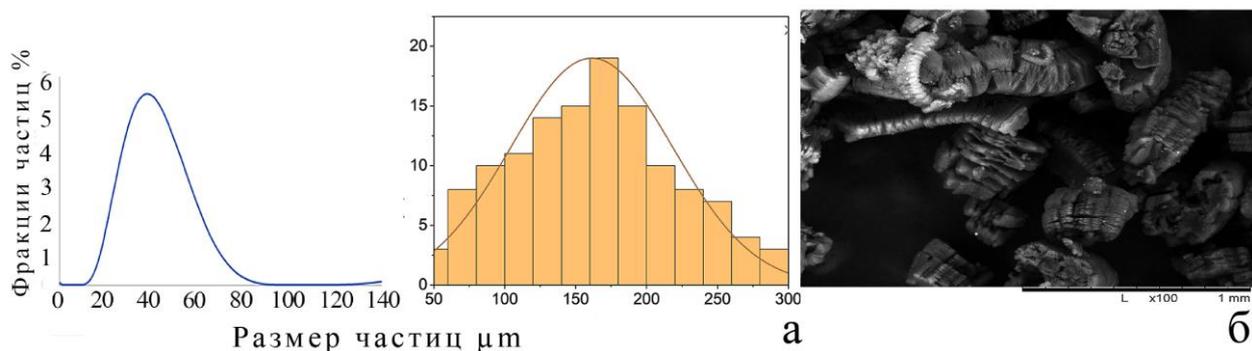


Рисунок 8. Определение размера частиц терморасширенного графита методами анализа СЭМ-изображений (а) и лазерной дифракции (б).

Рентгеноструктурный анализ (XRD) терморасширенного графита показывает структурные изменения после термической обработки и интеркаляции. На рисунке видны два пика: более острый пик (002) при  $2\theta = 28^\circ$  с  $d$ -расстоянием 0.321 нм и еще один пик при  $2\theta = 23.1^\circ$ , указывающий на начало формирования графенового листа (рис. 9 б). Эти пики предполагают, что базальные плоскости графита выровнены параллельно плоскости образца, что отражает деформированную структуру.

Пик при  $2\theta = 23.1^\circ$  имеет форму гало, что указывает на развитие графеновых слоев, а не на истинную аморфизацию. Процесс интеркаляции увеличивает межплоскостное расстояние, нарушая регулярную укладку графита. Ослабленный пик отражения при  $2\theta = 55.8^\circ$  дополнительно подтверждает эти структурные изменения, подчеркивая расширенную и рыхло упакованную природу ТРГ по сравнению с его исходным кристаллическим состоянием. Спектр комбинационного рассеяния ТРГ (рис. 9 а)

демонстрирует пик G примерно при  $1580,09 \text{ см}^{-1}$ , пик D около  $1344,43 \text{ см}^{-1}$  и пик 2D около  $2705 \text{ см}^{-1}$ . Примечательно, что пик 2D присутствует независимо от структурных дефектов материала, в то время как пик D, который означает наличие структурных дефектов, менее выражен в пиролитическом графите (ПГ) по сравнению с промышленным графитом (ИГ) и термически расширенным графитом (ТРГ). Это снижение интенсивности пика D для ПГ предполагает относительно более дефектную структуру в ИГ и ТРГ, подчеркивая различия в их кристалличности и плотности дефектов.

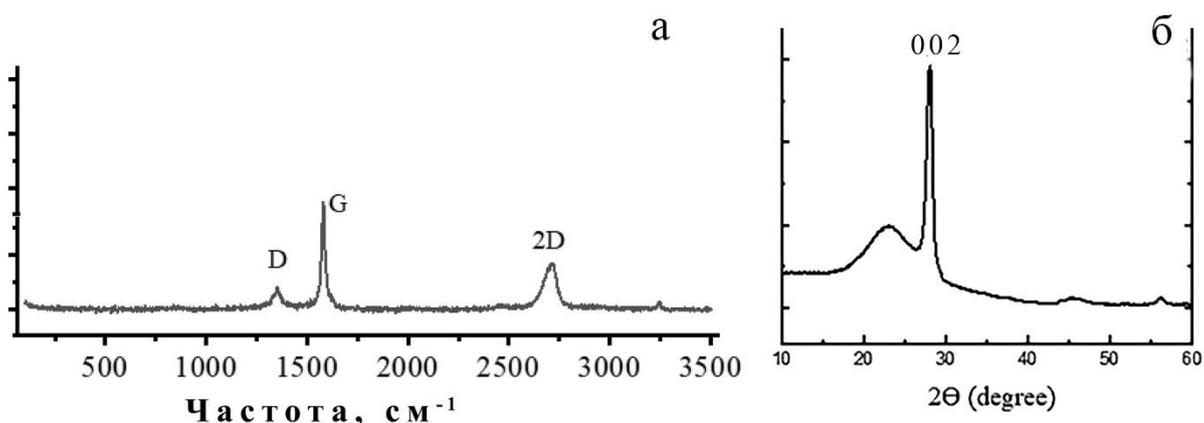


Рисунок 9. Спектр комбинационного рассеяния ТРГ (а) Рентгеновская дифракция (б)

### 2.2.5 Технический углерод

В этой работе в качестве наполнителя использовался технический углерод (ТУ) марки Р-234, полученный путем термоокислительного разложения жидкого углеводородного сырья. Этот класс технического углерода характеризуется высокой дисперсностью и четко определенными структурными характеристиками.

Технический углерод, также называемый сажой, представляет собой высокодисперсный углеродистый материал, образующийся в результате неполного сгорания или термического разложения углеводородов, присутствующих в промышленных и природных газах, в жидких нефтепродуктах и в углях. Он производится путем точного контроля температуры и условий окисления, что приводит к получению тонкодисперсного, высоко электропроводного и армирующего вещества, что делает его пригодным для различных промышленных применений. Фотографии ТУ, полученные с помощью, СЭМ, представлены на рисунке 10 демонстрируют очень сложную структуру, характеризующуюся агрегатами частиц углерода, связанных между собой

низкомолекулярными полимерными цепями и силами Ван-дер-Ваальса. Размер частиц обычно составляет от 1 до 5 мкм, образуя плотные кластеры, которые видны под микроскопом.

Лазерный дифракционный анализ показывает, что ТУ имеет распределение размеров частиц  $d_{10} = 2.2$  мкм,  $d_{50} = 5.9$  мкм и  $d_{90} = 11.6$  мкм со средним насыпным диаметром ( $D[4.3]$ ) приблизительно 6,5 мкм, что можно увидеть на рисунке 5, в то время как насыпная плотность была измерена на уровне  $0.42$  г/см<sup>3</sup>, в то время как плотность упаковки составила  $0.593$  г/см<sup>3</sup>, что указывает на тонкую дисперсию и уплотнение структуры.

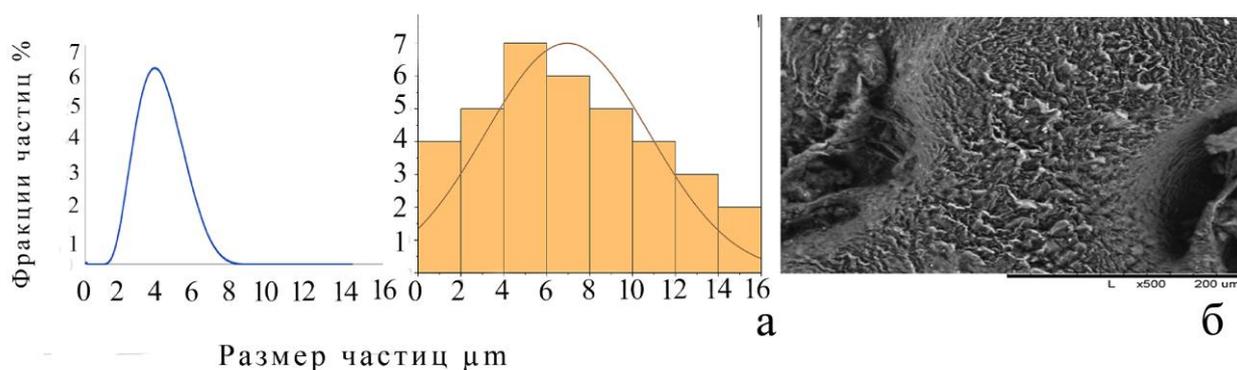


Рисунок 10. Определение размера частиц технического углерода методами анализа СЭМ-изображений (а) и лазерной дифракции (б).

Эта агрегированная структура обеспечивает превосходное диспергирование ТУ в отдельные частицы даже в сложных средах, таких как различные растворители, полимеры и резины. Анализ СЭМ показывает, что некоторые частицы имеют размер менее 0.1 мкм, что подчеркивает высокую дисперсионную способность сажи, что имеет решающее значение для создания эффективных проводящих сетей в композите. Общая морфология демонстрирует, как взаимосвязанная природа агрегатов способствует повышению электропроводности и усиливает свойства материала при включении в различные матрицы.

Анализ рентгеновской дифракции (XRD) технического углерода (рис. 11 б) показывает две широкие линии при  $2\theta = 24^\circ$  и  $2\theta = 44^\circ$ , соответствующие отражениям (002) и (004) структуры графита. Эти пики указывают на присутствие графитовых кристаллитов в техническом углероде с межплоскостным расстоянием 0.3074 нм. Широкий характер этих пиков и их положение предполагает низкую степень кристалличности и наличие неупорядоченных графитовых доменов, окруженных аморфными прослойками.

Рамановская спектроскопия технического углерода (рис. 11 а) выявляет ключевые структурные характеристики, подчеркивая его уровень кристалличности, плотность дефектов и общую графитовую природу. Спектр обычно демонстрирует заметные пики, связанные с колебательными модами атомов углерода, отражая сложную структуру материала. Значительная особенность наблюдается около  $1350\text{ см}^{-1}$ , известная как D-полоса, которая соответствует неупорядоченным областям внутри углеродной решетки. Эта полоса возникает из-за структурных дефектов, таких как края, вакансии и  $sp^3$ -гибридизованные атомы углерода, что указывает на высокую степень беспорядка, присущую техническому углероду.

Другой заметный пик появляется около  $1580\text{ см}^{-1}$ , идентифицированный как G-полоса, которая связана с колебательной модой в плоскости  $sp^2$ -гибридизованных атомов углерода внутри графитовых доменов. Наличие и интенсивность этой полосы отражают графитовую природу технического углерода, хотя она, как правило, менее выражена по сравнению с более кристаллическими формами углерода, такими как графит. Отношение интенсивностей D-полосы к G-полосе ( $I_D/I_G$ ) составляет 0.9, что свидетельствует о существенной неупорядоченности и низкой графитизации, характерных для технического углерода.

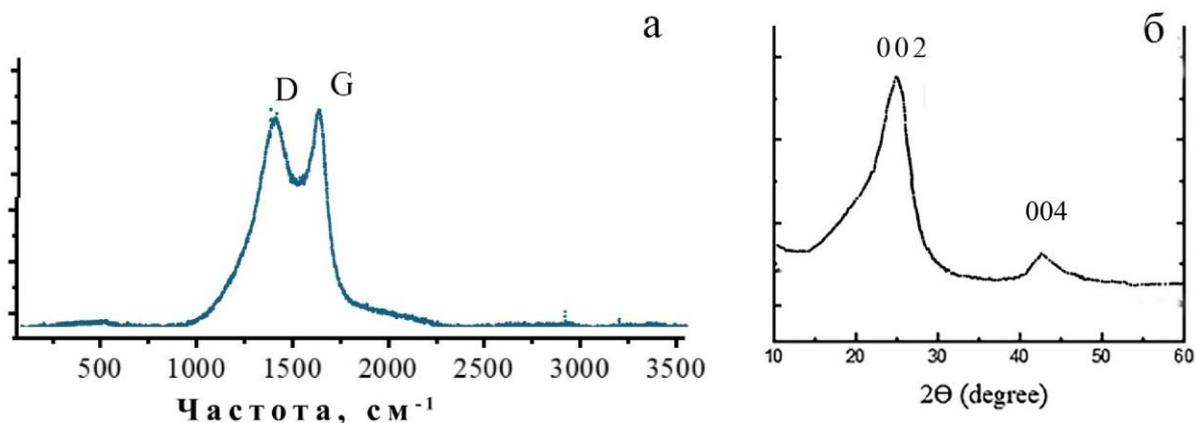


Рисунок 11. Спектры комбинационного рассеяния ТУ (а) и рентгеновской дифракции (б)

## 2.2 Получение образцов композиционных материалов

### 2.2.1 Получение растворов полисульфона

Наполнители часто смешиваются с полимерами с использованием процессов экструзионного смешивания; тем не менее, максимальное количество наполнения обычно составляет до 40 масс. %. Поскольку эти уровни наполнения часто опускаются ниже

порога перколяции, они мало влияют на проводимость полимерного материала. При использовании растворной технологии наполнитель первоначально пропитывается раствором полимера. Впоследствии путем сочетания сушки и удаления растворителя в процессе термического прессования изготавливаются образцы и изделия.

Такой подход к получению высоконаполненных композиций позволяет производить материалы с большим содержанием наполнителя, достигающим концентрации 70–80 масс. % .

Производство композиционных материалов с использованием методов на основе растворов часто использует полимеры с высокой вязкостью. Среди многочисленных преимуществ этой стратегии — низкая вязкость раствора. Это свойство облегчает проникновение полимера в композитный материал и равномерное распределение.

### 2.2.2 Получение композиционных материалов

Композиционные материалы были приготовлены с использованием полисульфона (ПСФ) в качестве матрицы и различных типов графитовых фильтров (ПГ, ИГ, ТРГ, ТУ) в качестве наполнителей. N-метил-2-пирролидон был полимерным растворителем, используемым для растворения полимеров. Композитный материал был изготовлен с использованием технологии растворения, которая является одним из наиболее широко используемых методов производства полимерных материалов. Полимеры растворяются в соответствующих растворителях во время процесса. Наполнитель и солюбилизированная полимерная матрица механически объединяются в начале процесса, а растворитель непрерывно перемешивается, отливается и испаряется или высушивается. Перед смешиванием с полимером наполнители сушили в течение двух часов при 115 °C для удаления влаги. 40% раствор полисульфона в n-метилпирролидоне (CAS: 872-50-4, молярная масса: 99,13 г/моль, объемная формула C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>NO) был объединен с наполнителем для изготовления композиционных материалов. Затем для перемешивания смеси использовалась цифровая верхняя мешалка IKA Eurostar, 20 (Германия). Смеси требовалось тридцать минут для гомогенизации при 300 об/мин.

Для удаления растворителя, полученные пресс-материалы сушили в сушильном шкафу BINDER при 135 °C в течение 8 часов. Наконец, образцы композиционных материалов были изготовлены с использованием стальных пресс-форм, и эти образцы были получены методом горячего прессования. На рисунке 12 представлена технологическая схема изготовления композитов и полимерного раствора.



Рисунок 12. Схема приготовления раствора полимера и композитов на основе полисульфона

Для приготовления образцов композиционного материала термическим прессованием были использованы три температурных режима и три различных давления (рисунок 13).

После помещения материалов в форму пресс-материал нагревался без приложения давления до выбранной температуры. После этого к образцу прилагали установленное давление в течение 20 минут, после чего охлаждали образец в форме, без приложения давления. С целью повышения качества образцов были изучены условия смешивания полимера с наполнителем, а также предварительной сушки и измельчение наполнителей.

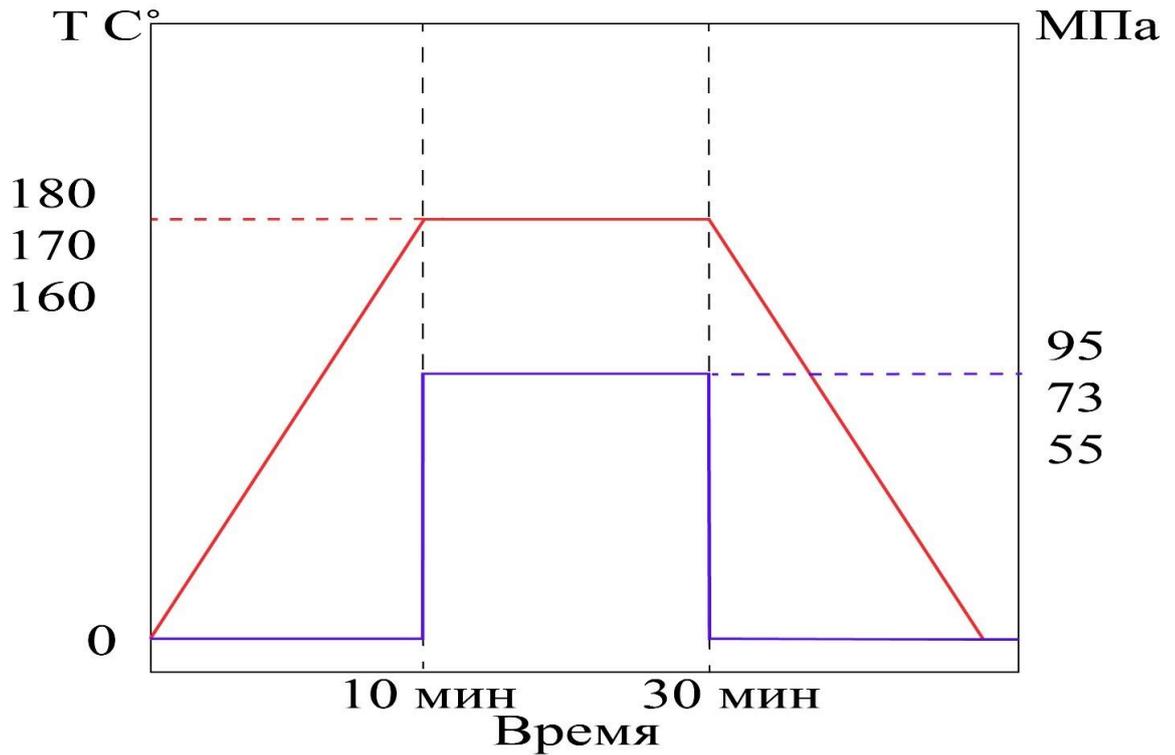


Рисунок 13. Блок-схема термопрессования образцов композиционных материалов

Было предположено, что можно получить композиционные материалы с улучшенными эксплуатационными характеристиками путем смешивания нескольких видов наполнителей с различными геометрическими характеристиками. Например, смесь двух графитовых наполнителей — природного и искусственного графитов. Это позволит получить материал с улучшенными свойствами и меньшей анизотропией проводимости.

Ожидается, что мелкие частицы сферической формы искусственного графита будут распределены среди более крупных частиц природного графита и образуют более эффективные пути передачи тепла и электричества в двух направлениях, как показано на рисунке 14.

Для этого использовали ТУ с ПГ и ИГ в качестве наполнителя с содержанием ТУ 2 и 4 масс. % от общего содержания наполнителя которое составляет 30 и 70 масс. %. Также было использовано ПГ + ИГ в качестве наполнителя с общей массе наполнителя 50 масс. %, начиная со 100 масс. % содержания ПГ с последующим увеличением содержания наполнителя ИГ на 10 масс. %, пока оно не станет 100 масс. % .

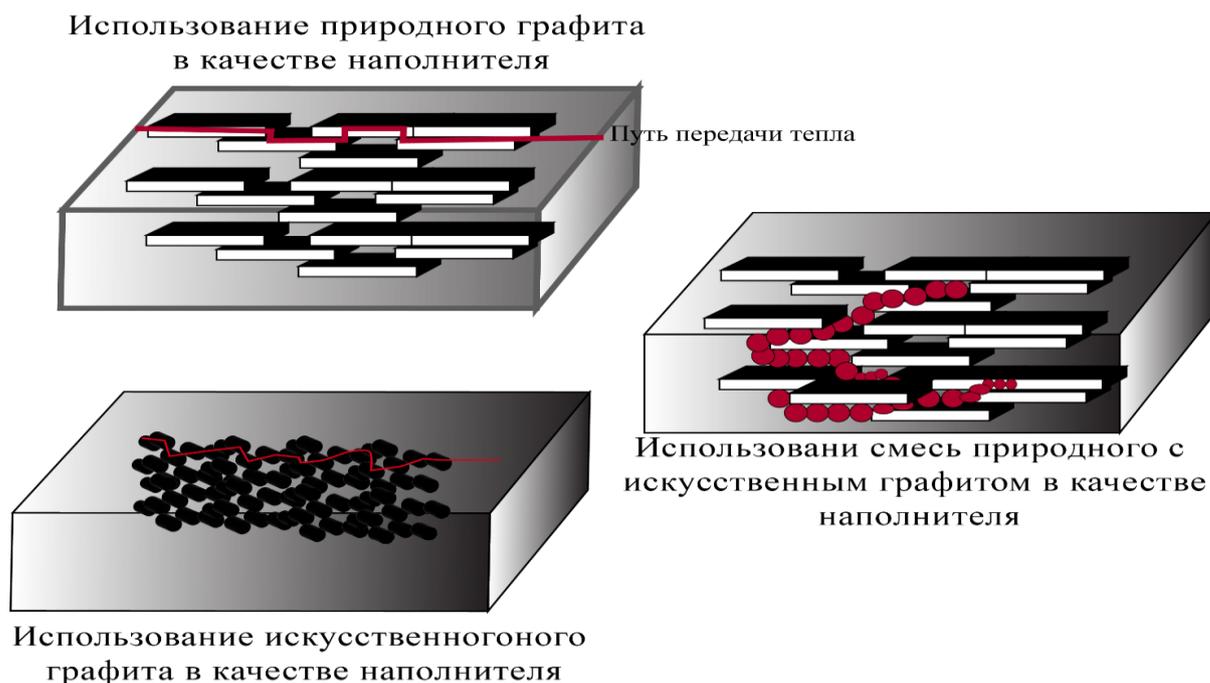


Рисунок 14. Образование тепловых путей в материале между частицами наполнителя с разным форм-фактором.

Для каждого типа наполнителя было приготовлено по 3 образца в виде дисков диаметром 12.7 мм и толщиной 2 мм. Для измерения электропроводности для каждого содержимого были приготовлены образцы длиной 20 мм и толщиной 2 мм. Для механических испытаний изготовили по 7 образцов для каждого содержания наполнителя размером 80\*10\*2 мм.

### **Глава 3 Результаты изучения дисперсии наполнителей в полимерной матрице методом СЭМ**

#### **3.1 Использование ПГ, ИГ и ТРГ в качестве наполнителя**

##### **3.1.2 Определение оптимальные условия прессования**

##### **3.1.2.1 Влияние температуры и давления прессования на дисперсионные свойства наполнителя в композите**

Дисперсия искусственного графита в полисульфоновой матрице представлена на рис. 15 (А, Г) Видно, что дисперсия ИГ очень хорошо смешивается с полимерной матрицей. Однако небольшие отверстия, которые мы обнаружили в композите, могут привести к

ухудшению его качества. Природный графит диспергируется в полимерной матрице хорошо также и мы можем наблюдать, что листы графита как будто были посажены в матрицу и создали массивную агломерацию с полимером (рис. 15 Б, Д). Добавление в матрицу ТРГ видно на рис.15 (В, Е). Видно, что ТРГ равномерно распределен по матрице, демонстрируя прочно связанные поверхности и слипшиеся участки расширенного графита. графит по отношению к полимерной матрице. В результате проводимость материала на границах раздела уменьшается. Все виды графитовых наполнителей образовывали крупные агломерации, что отражалось на свойствах композиционного материала.

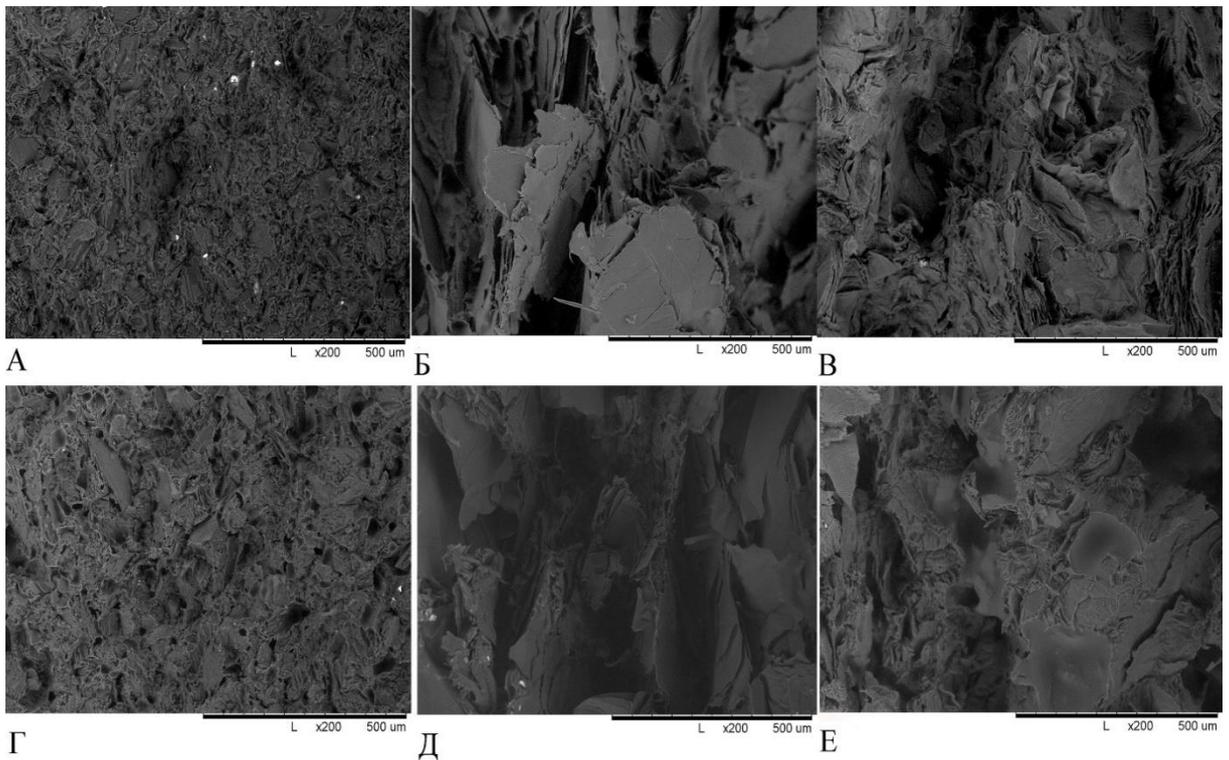


Рисунок 15. Поверхности разрушения композитов 50 масс. % ПСФ + 50 масс. % ИГ (А); 50 масс. % ПГФ + 50 масс. % ПГ (б); 50 масс. % ПСФ + 50 масс. % ТРГ (В); 30 масс. % ПСФ + 70 масс. % ИГ (Г); 30 масс. % ПСФ + 70 масс. % ПГ (Д); 30 масс. % ПСФ + 70 масс. % ТРГ (Е).

Фотографии СЭМ полученного композиционного материала при втором режиме прессования (рисунок 16) демонстрируют, насколько хорошо наполнитель был перемешан с матрицей, и демонстрируют, как давление и температура благоприятно повлияли на распределение наполнителя внутри полимера. Частицы ПГ хорошо видны в полимерной матрице, они обеспечивают превосходную теплопередачу по сравнению с 30- и 70-процентными дисперсиями ТРГ и ИГ в полисульфоновой матрице. Частицы природного графита накладываются друг на друга (рис. 16 а, г), образуя между собой большие

поверхности контакта, которые усиливают поток тепла и электричества в этом направлении. С увеличением концентрации ПГ в материале плотность перекрытия увеличивается, а толщина слоя полисульфона уменьшается. Дисперсия частиц улучшилась, и в материале наблюдается значительное уменьшение количества крупных пор по сравнению с предыдущими образцами. С увеличением содержания наполнителя количество перекрытий полимерных слоев между частицами графита уменьшается, что должно приводить к падению механических свойств материала.

Частицы ИГ хорошо диспергировались в матрице тоже, и объединяли с матрицей и образовали большие агломерации, это тенденция к образованию агломерации уменьшается по мере увеличении содержания ИГ.

Дополнительное измельчение частиц ТРГ уменьшило количество агрегатов, повысило равномерность распределения этих частиц внутри полимерной матрицы и приблизило структурный состав материала к материалам на основе ПГ. В результате были достигнуты значительные улучшения механических характеристик и теплопроводности. По мере снижения агломерации использование сфероидальных частиц искусственного графита позволяет создавать гомогенные материалы по мере увеличения содержания наполнителя (рис. 16 б, г). Тем не менее, по сравнению с природным графитом, точечные взаимодействия между частицами приводят к более низким значениям теплопроводности. Сравнивая эти результаты с более ранними результатами, мы видим, что использование формы другого типа привело к лучшему смешиванию наполнителя и матрицы, что уменьшило поры и агломерации, улучшило адгезию наполнителя и матрицы и уменьшило пористость образца, что улучшило механические свойства образца. качества. а также тепловые характеристики.

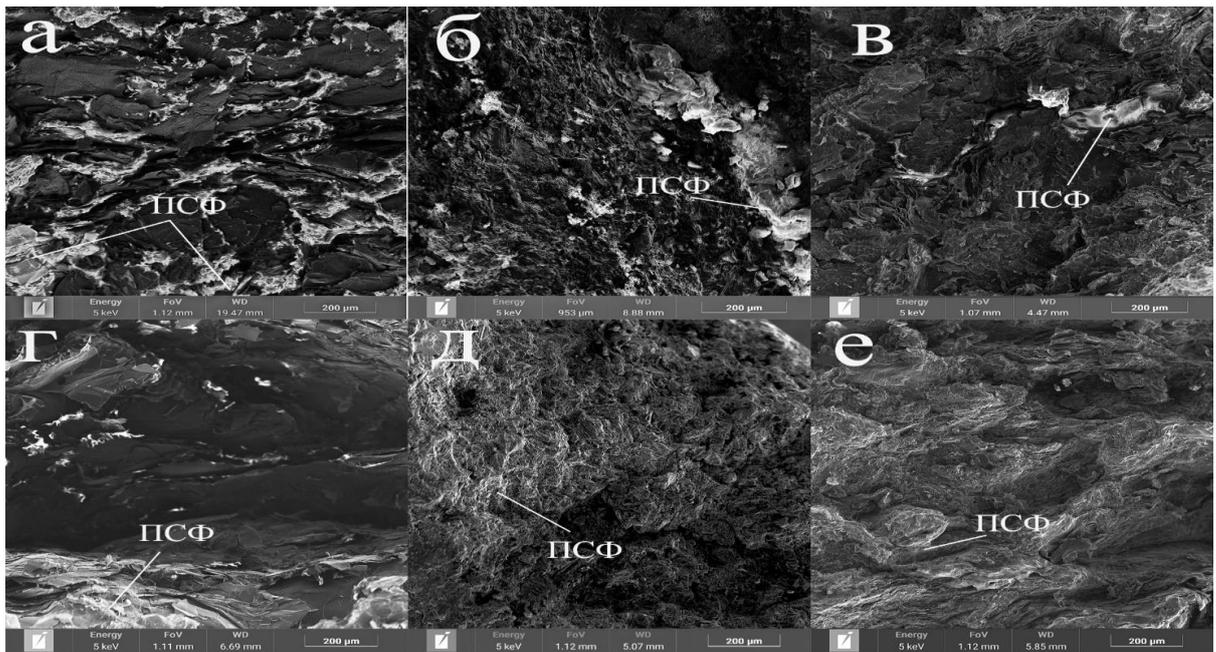


Рисунок 16 - Поверхности разрушения композитов 70 масс. % ПСФ + 30 масс. % ИГ (А); 70 масс. % ПГФ + 30 масс. % ПГ (б); 70 масс. % ПСФ + 30 масс. % ТРГ (В); 30 масс. % ПСФ + 70 масс. % ИГ (Г); 30 масс. % ПСФ + 70 масс. % ПГ (Д); 30 масс. % ПСФ + 70 масс. % ТРГ (Е).

Когда давление и тепло, применяемые в процессе формования, увеличиваются, мы замечаем, что частицы природного графита после воздействия высокого давления собираются друг на друге, и толщина полисульфоновых прослоек уменьшается, а плотность перекрытия увеличивается с увеличением содержания природного графита в материале, что приводит к лучшей теплоотдаче (рис. 17 а,г).

Толщина полисульфоновых прослоек уменьшается, а плотность перекрытия увеличивается по мере увеличения содержания ПГ в материале, что приводит к лучшей теплопередаче. Применение большего давления при подготовке образцов и применение более высокой температуры сделали полимер более текучим и позволили более эффективно распределить наполнитель в полимере. Как мы наблюдаем в отношении ИГ (рис. 17 Б, Д), который, как мы заметим позже, оказывает влияние на теплопроводность соединения. Также, что касается ТРГ (рис. 17 в,е), мы замечаем, что перекрытие частиц графита стало лучше, чем раньше, а интеграция наполнителя с полимером стала более

эффективной

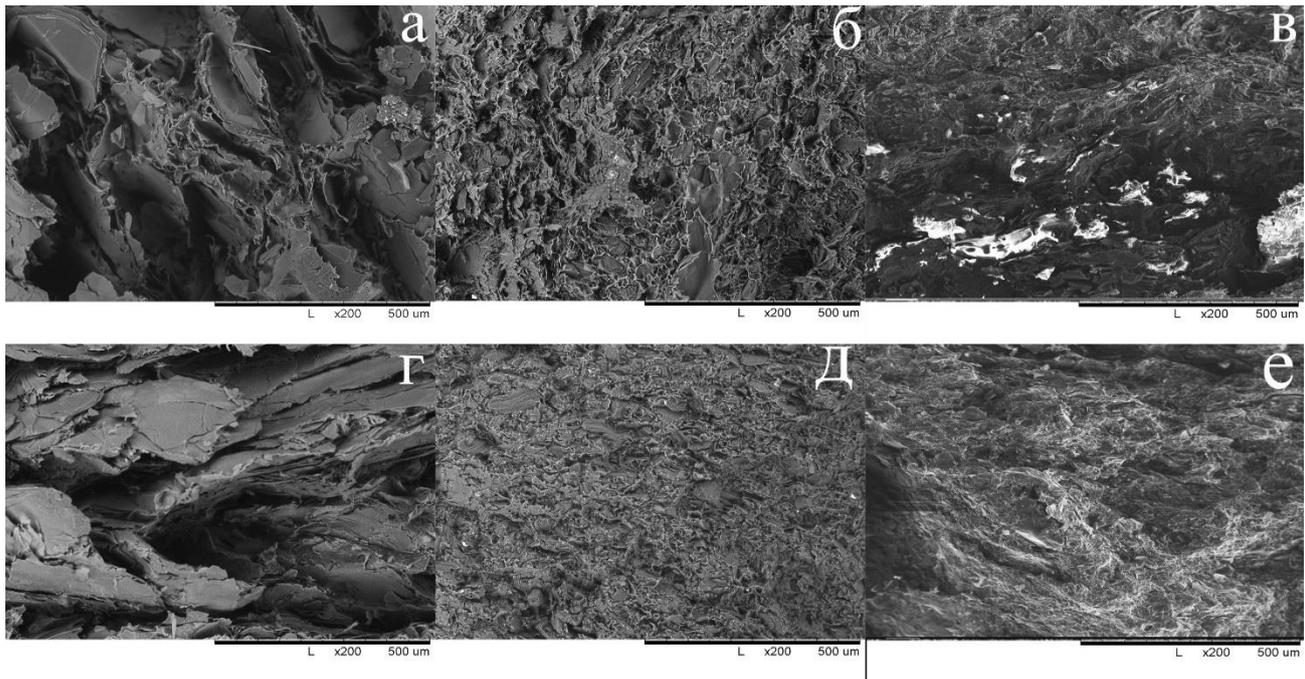


Рисунок 17. - Поверхности разрушения композитов 70 масс. % ПСФ + 30 масс. % ИГ (а); 70 масс. % ПГФ + 30 масс. % ПГ (б); 30 масс. % ПСФ + 70 масс. % ИГ (в); 30 масс. % ПСФ + 70 масс. % ПГ (г).

### 3.2 Использование технического углерода в качестве наполнителя

Технический углерод был использован в небольших количествах по сравнению с графитом из-за склонности этого материала к образованию агломерации при использовании в больших количествах. Композиционные материалы, наполненные техническим углеродом, были приготовлены по третьему режиму прессования, микроскопические изображения микросфер представлены на рисунке 18.

Даже при минимальной загрузке наночастиц (0,001–5 масс. %) можно достичь значительного эффекта усиления. Структурные модификации также могут наделять композит совершенно новыми полезными свойствами. Введение адекватного количества наноразмерного наполнителя достаточно для изменения критических физических свойств, таких как каталитическая активность в химических реакциях, а также магнитные и электромагнитные характеристики. Поскольку поверхностная энергия технического углерода аналогична поверхностной энергии многих полимеров, широко известно, что технический углерод имеет тенденцию эффективно диспергироваться в полимерах из-за его большого сродства к нескольким полимерам.

В отличие от наполнителей типа графита, фотографии СЭМ показывают, что агрегаты ТУ хорошо смешиваются с полимерной матрицей и исчезают внутри нее. Вместе эти частицы образуют на этих изображениях сферические или линейные агломераты. Традиционная островно-морская форма достигается за счет равномерного распределения частиц технического углерода по полимерной матрице.

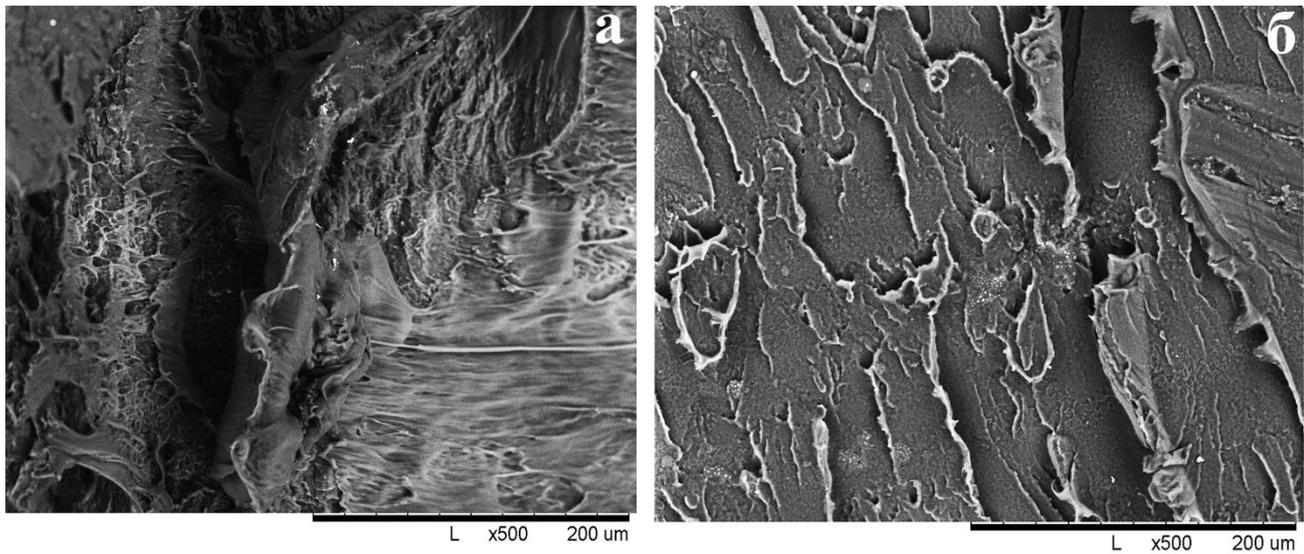


Рисунок 18. - Поверхности разрушения композиционного материала, наполненного 98 масс. % ПСФ+ 2 масс. % ТУ (а) и 96 масс. % ПСФ+ 4 масс. % ТУ

### 3.3 Использование смеси природного с искусственным графитом в качестве наполнителя

В полимерной матрице наблюдается дисперсия частиц искусственного и природного графита. Используя пропорциональность ИГ/ПГ как 30/70 масс. %, мы можем видеть на рис. 19 (а, б), что частицы природного графита являются основным элементом изображений СЭМ, в то время как частицы искусственного графита располагаются между частицами природного графита после объединения с матрицей. Такое накопление искусственного графита среди природного графита может отрицательно повлиять на характеристики композиционного материала. Из-за этих агломераций невозможно передать тепло и механическое напряжение. И композит имеет тенденцию приобретать свойства природного графита больше, чем искусственного графита. При увеличении количества искусственного графита в композиционном материале за счет природного графита мы замечаем уменьшение ориентации частиц природного графита, и

искусственный графит становится преобладающим в соединении, что влияет на механические и проводящие свойства соединения (рис. 19 (в,г)).

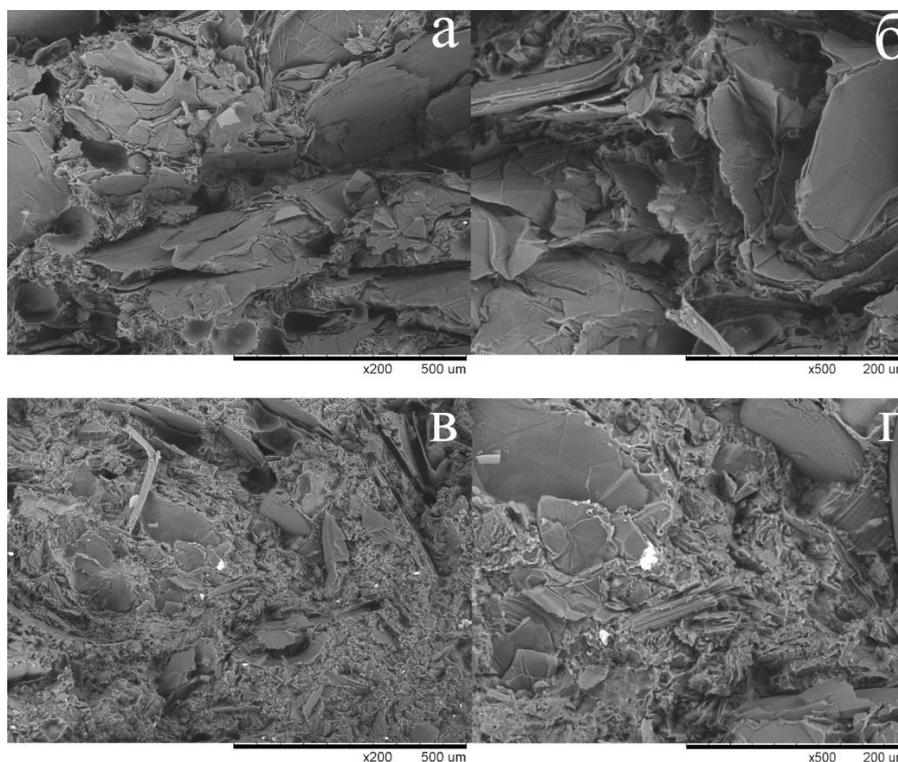


Рисунок 19. Поверхности разрушения композиционного материала на основе ПСФ, наполненного 50 масс. % ПСФ + 50 масс. % (ПГ+ИГ): 30 масс. % ИГ + 70 масс. % ПГ (а,б) и 70 масс. % ИГ + 30 масс. % ПГ (в,г)

### 3.4 Использование графита с техническим углеродом в качестве наполнителя

Высокое содержание технического углерода в композиционных материалах может вызвать ряд проблем, которые могут отрицательно повлиять на обработку и качество материала. Частицы технического углерода имеют тенденцию группироваться или агломерировать вместе, как и при высоких концентрациях. Эта агломерация может привести к неравномерному распределению композитной матрицы, что отрицательно скажется на ее механических свойствах и характеристиках.

Кроме того, высокое содержание технического углерода может значительно повысить вязкость композитной смеси. В результате обработка становится более сложной, особенно в ситуациях, когда важны характеристики текучести, таких как формование или экструзия. Поэтому для этой цели мы использовали эти содержания для технического углерода с 30 и

70 масс. % природного и искусственного графита, как показано на рис. 20 и 21, поскольку технический углерод улучшает механические характеристики и теплопроводность композиционных материалов при использовании 2 и 4 масс. %. Следовательно, в нем содержится 30 и 70 масс. % (ПГ+ТУ) и (ИГ+ТУ) от общей массы наполнителя.

Чтобы получить необходимые характеристики и характеристики композиционного материала, важно диспергировать гибридные частицы технического углерода и графита по всей полимерной матрице. Объединение графита с углеродной сажей для создания гибридных наполнителей может помочь сбалансировать различные характеристики композиционного материала, включая тепловую стабильность, механическую прочность и проводимость. Частицы технического углерода хорошо смешиваются с природным и синтетическим графитом в полимерной матрице, и мы не можем отличить частицы графита от частиц технического углерода, кроме как при изучении их тепловых и электрических свойств.

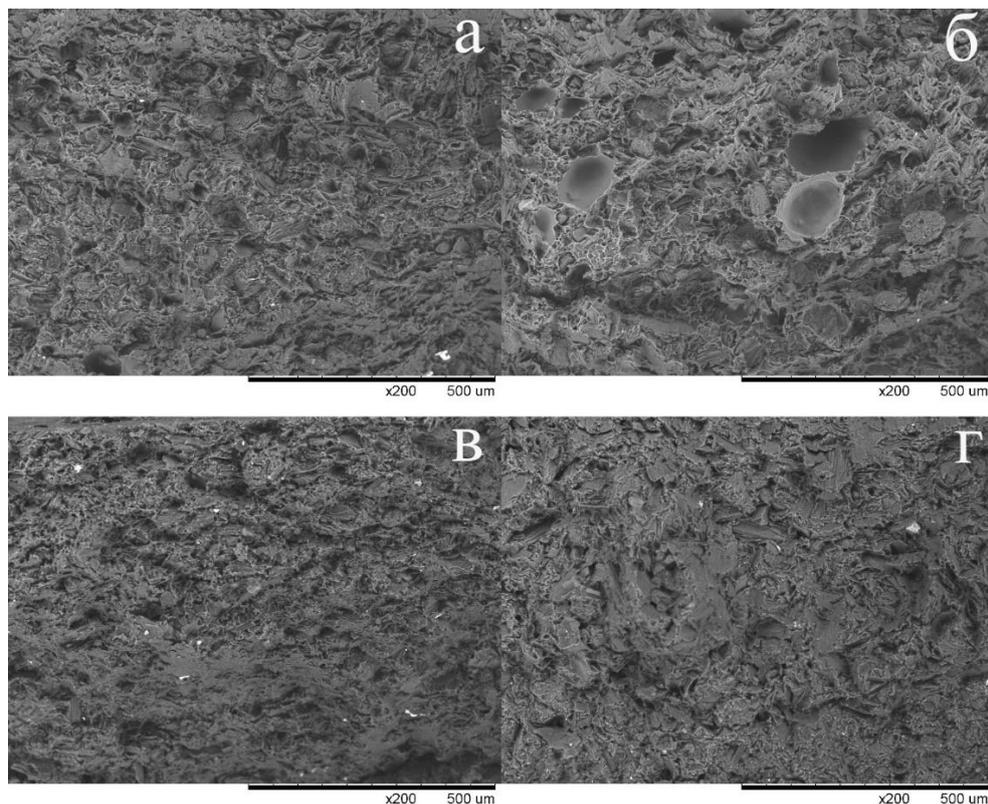


Рисунок 20. - Поверхности разрушения композиционного материала на основе ПСФ, наполненного: 28 масс. % ИГ + 2 масс. % ТУ (а); 26 масс. % ИГ + 4 масс. % ТУ (б); 68 масс. % ИГ + 2 масс. % ТУ (в) и 64 масс. % ИГ + 4 масс. % ТУ

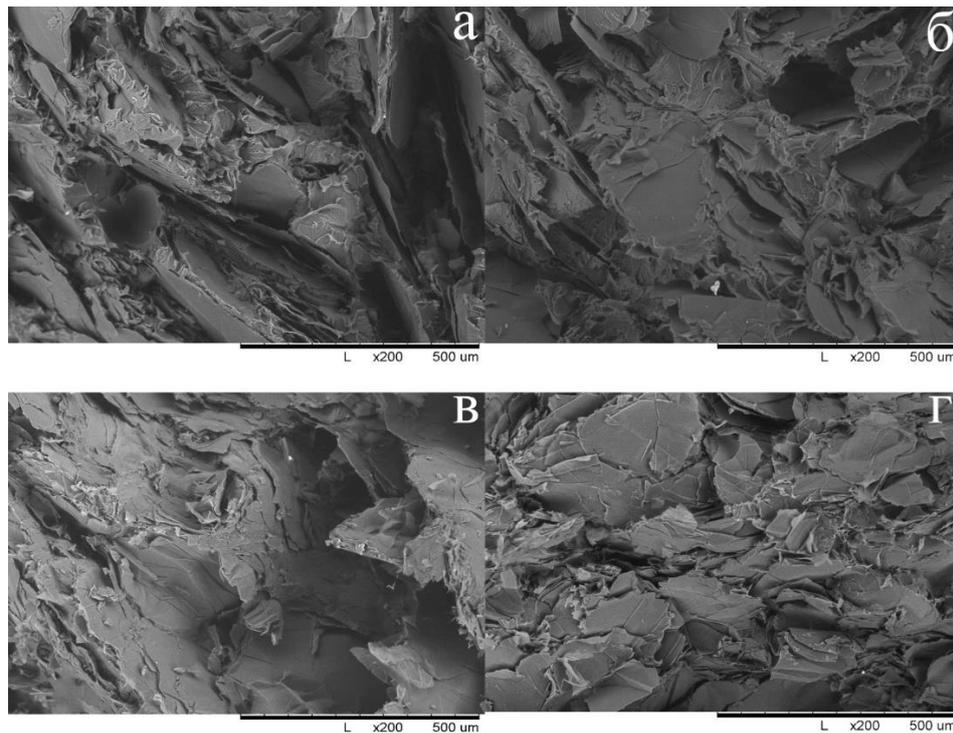


Рисунок 21. Поверхности разрушения композиционного материала на основе ПСФ, наполненного: 28 масс. % ПГ + 2 масс. % ТУ (а); 26 масс. % ПГ + 4 масс. % ТУ (б); 68 масс. % ПГ + 2 масс. % ТУ (в) и 64 масс. % ПГ + 4 масс. % ТУ

### 3.5 Выводы по главе 3

Увеличение температуры прессования до 180°C и давления прессования до 93 МПа обеспечивает получение высоконаполненных композиционных материалов на основе полисульфона с наиболее однородной структурой и обеспечивает получение материалов с наименьшей пористостью.

Увеличение температуры прессования за счет уменьшения вязкости расплава полимера способствует ориентации частиц пригодного графита и терморасширенного графита перпендикулярно направлению прессования и возникновению анизотропии тепло- электропроводности.

В композиционных материалах ПСФ + технический углерод при концентрациях выше 2 масс.% наполнителя наблюдается появление крупных агломератов, что приводит к снижению физико-механических и тепловых свойств материалов.

Процесс распределения частиц при термопрессовании становится более сложным при использовании смесей наполнителей ПГ и ИГ из-за их различных размеров частиц, форм и характеристик поверхности. Введение частиц искусственного графита в

природный графит приводит к появлению областей содержащих преимущественно частицы искусственного графита и возникновению разориентации в укладке пачек частиц природного графита, что приводит к снижению анизотропии свойств получаемых композиционных материалов.

## Глава 4 Измерение теплопроводности композиционных материалов на основе ПСФ

4.1 Использование природного, искусственного и терморасширенного графита в качестве наполнителя

4.1.1 Измерение теплопроводности композиционного материала в зависимости от выбранных условий прессования

В первом случае для оценки теплопроводности при различных температурах с использованием метода лазерной вспышки использовался LFA 447 Nanoflash. Цилиндрические образцы (диаметр 12.7 мм, толщина 2 мм) были сформированы методом горячего прессования при температуре 160 °С и давлении 55 МПа с целью измерения теплопроводности. При 25 °С ненаполненный полисульфон имеет теплопроводность около 0.05 Вт/м.К. Использование ПГ в качестве наполнителя с полисульфоном увеличило теплопроводность примерно в 100 раз и достигла 4.26 Вт/м. К. Сравнение теплопроводности композиционного материала на основе полисульфона с наполнением ИГ и ТРГ, которая достигла 2.3 Вт/м.К и 1.3 Вт/м.К соответственно как показано на рис. 22.

Благодаря большему размеру кристаллитов природного графита теплопроводность композиционного материала на основе полисульфона, наполненного ПГ, лучше, чем композиционного материала, наполненного ИГ и ТРГ. Следовательно, в отличие от других форм графита, его кристаллическая структура больше похожа на структуру идеального монокристаллического вещества.

Свойства несколько изменяются в результате расширения образца, что приводит к уменьшению теплопроводности с ростом температуры. Кроме того, с ростом температуры длина свободного пробега фононов сокращается, что приводит к падению теплопроводности. Причиной этого является ангармоническое рассеяние, обратно пропорциональное температуре.

Когда доля наполнителя увеличивается до 50 масс% ТРГ, рисунок 22 (в) показывает, что теплопроводность композиционного материала ПСФ/ТРГ заметно не увеличивается. Это связано с тем, что ТРГ создает значительные агломерации в матрице ПСФ с высокой концентрацией наполнителя. Структура, состоящая из таких агломератов, имеет ограниченную теплопроводность, поскольку частицы ТРГ имеют множество внутренних

дефектов. Кроме того, появление пор приводит к снижению теплопроводности этих композитов.

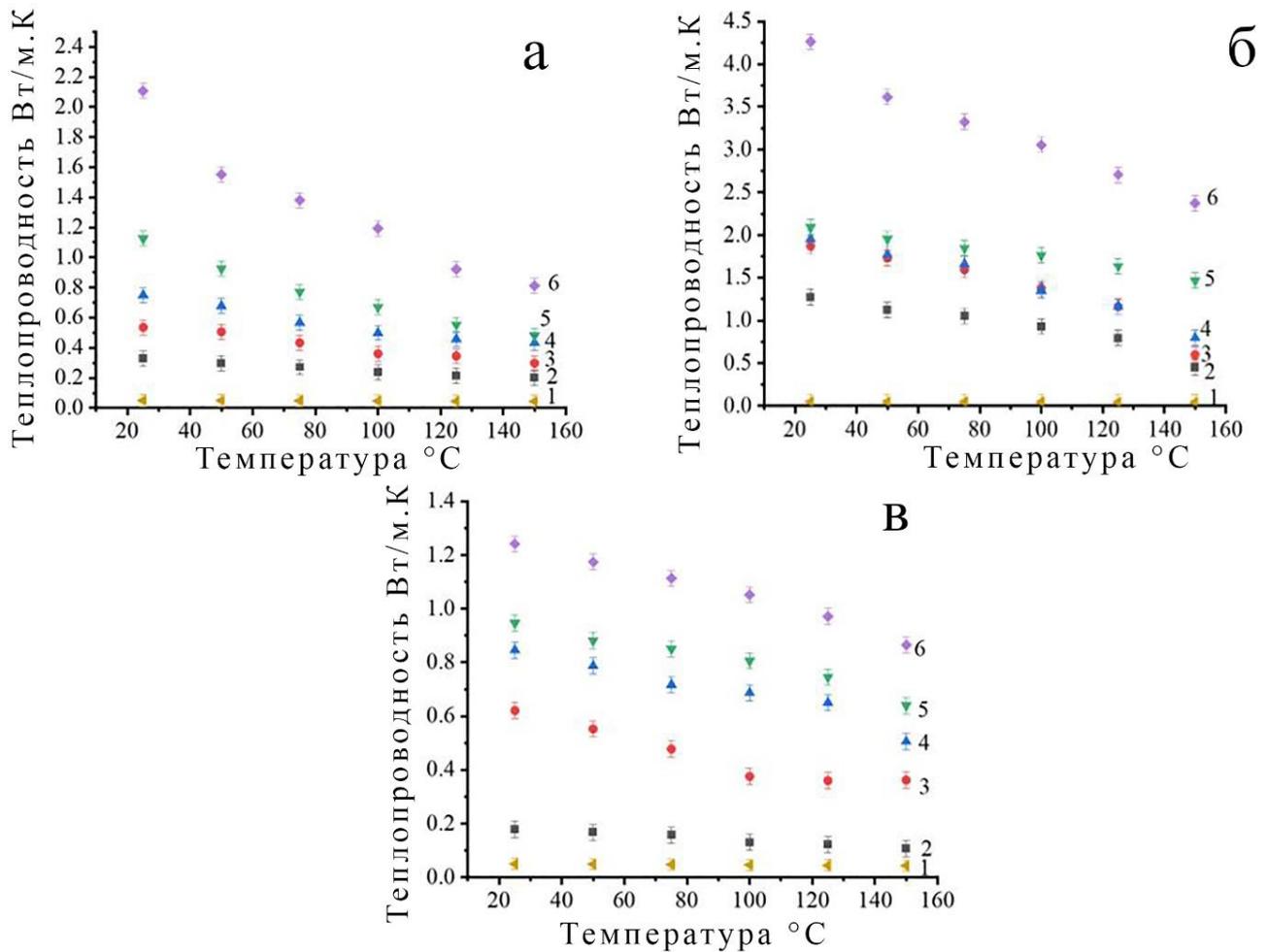


Рисунок 22. Температурные зависимости теплопроводности композиционного материала на основе ПСФ, наполненного 0 (1), 30 (2), 40 (3), 50 (4), 60 (5) и 70 (6) масс. % ИГ (а), ПГ (б) и ТРГ (в).

Влияние полисульфона, наполненного различным количеством графитового наполнителя, на температуру при 170 °С и 73 МПа показано на рисунке 23. Поскольку создание теплового пути в полимерной матрице приводит к теплопроводности, это уменьшает механизмы рассеяния фононов и улучшает фононные механизмы. передача. Как мы упоминали ранее, теплопроводность композиционного материала снижается при повышении температуры до 150 °С. Это явление вызвано скоростью фонон-фононного рассеяния, которая, по прогнозам, будет увеличиваться с температурой. Эта интерпретация соответствует более ранним исследованиям, которые предполагали, что повышение температуры увеличивает тепловые колебания атомов и молекул в

материале, что в свою очередь ухудшает подвижность электронов и фононов через композиционные пленки и снижает значения теплопроводности в плоскости. Это объяснение объясняет зависимость теплопроводности от температуры и температуропроводности.

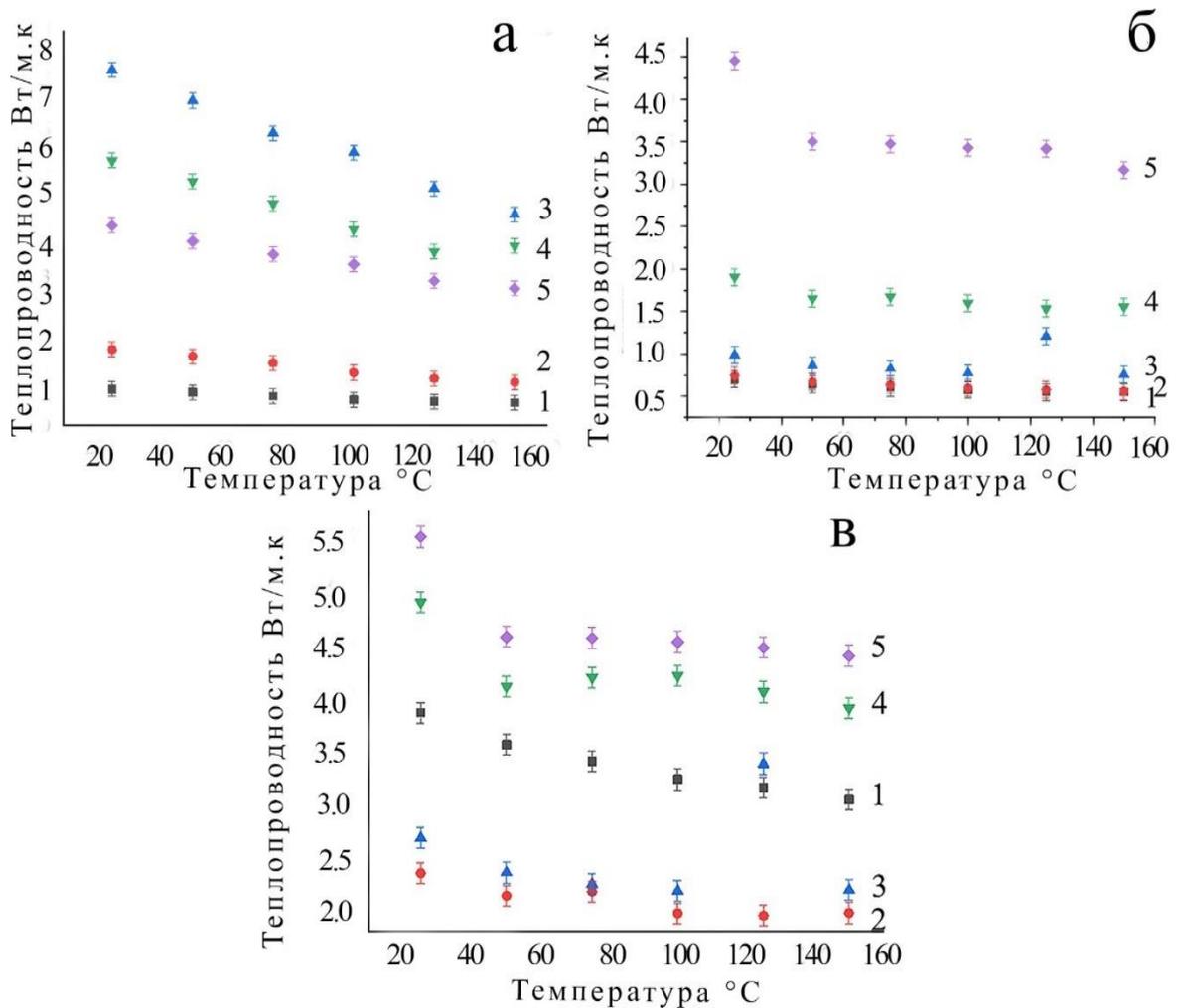


Рисунок 23. Температурные зависимости теплопроводности композиционного материала на основе ПСФ, наполненных 0 (1), 30 (2), 40 (3), 50 (4), 60 (5) и 70 (6) масс. % ПГ (а), ИГ (б) и ТРГ (в).

Как видно на рисунке 24, композит на основе ПСФ, наполненный 50 масс. % ПГ, 70 масс. % ИГ и 70 масс. % ТРГ, имел максимальную теплопроводность 7.35 Вт/м. К, 4.45 Вт/м. К и 5.05 Вт/м. К соответственно. Теплопроводность начала падать, когда содержание ПГ превысило 50% по массе; такое поведение можно объяснить дефектами пор композиционного материала, а также агрегацией ПСФ/Гр. Плотность начала падать по мере увеличения содержания наполнителя, а затем начала повышаться после нанесения

50% масс. ТРГ. Использование ТРГ в качестве наполнителя вызывает изменение теплопроводности, чем и объясняется это. Очевидно, что поры влияют на теплопроводность; тем не менее, теплопроводность увеличивается при уплотнении композиционного материала. Кроме того, в ТРГ и ИГ было больше пор и более крупные агломерации.

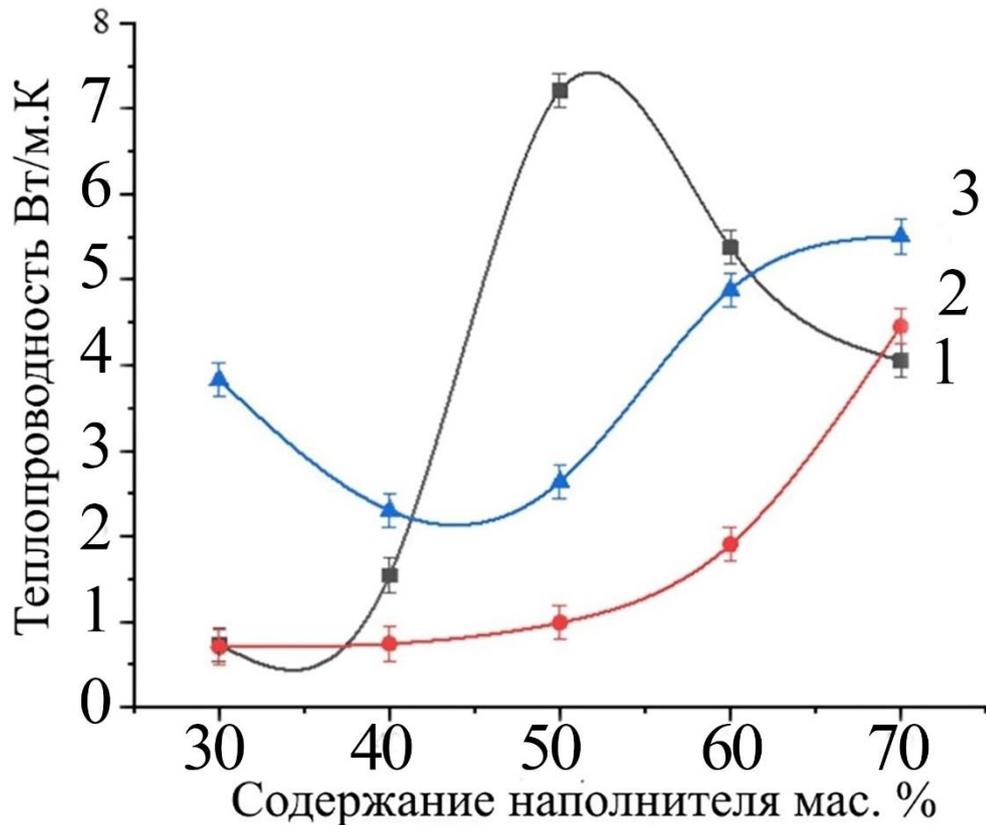


Рисунок 24. Зависимость теплопроводности материала от содержания наполнителя композиционного материала на основе ПГФ, наполненного ПГ (1); ИГ (2) и ТРГ (3) при 25 °С.

Для подготовки образцов применялись условия дополнительного прессования при температуре 180 °С и давлении 93 МПа с целью получения более плотного материала за счет увеличения площадей контакта между частицами графита. На рисунке 25 показана теплопроводность композиционного материала на основе ПСФ, наполненного графитом, при комнатной температуре.

Как обсуждалось ранее, более высокая теплопроводность композиционного материала, содержащего природный графит, объясняется более крупными площадями контакта между частицами, которые расположены в форме листа с высоким соотношением сторон и друг над другом, создавая больший путь для тепла. Передача. Частицы ИГ имеют сферическую форму и эти частицы соединены друг с другом точно, что объясняет

меньшую теплопроводность композиционного материала, наполненного ИГ. Для частиц ТРГ, как мы показали при структурном анализе, он имеет дефектную структуру, что влияет на его проводимость даже при больших площадях контакта между этими частицами, но склонность к образованию больших агломератов привела к снижению проводимости композиционного материала. И мы не заметили существенного изменения теплопроводности компаунда, наполненного ИГ и ТРГ, так как теплопроводность осталась в пределах полученного ранее диапазона.

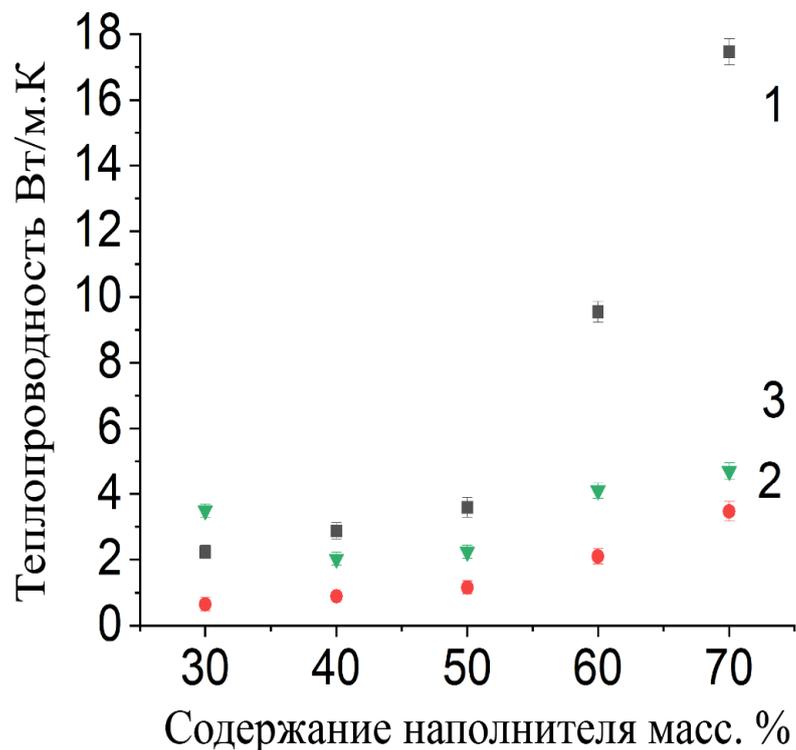
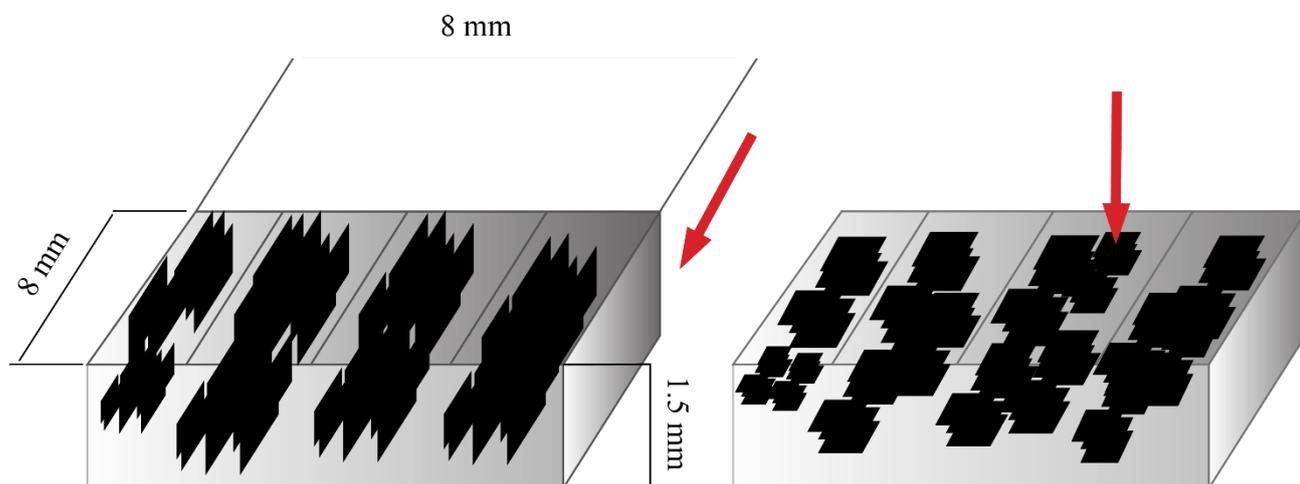


Рисунок 25 - Зависимость теплопроводности материала от содержания наполнителя композиционного материала на основе ПГФ, наполненного ПГ (1); ИГ (2), ТРГ (3) при 25°C.

4.1.2 Измерение теплопроводности композиционного материала с направлением нагрева параллельно графитовым частицам

Графит обладает очень высокой проводимостью вдоль своей базовой плоскости из-за прочных углерод-углеродных связей, обнаруженных внутри слоев. Тем не менее,

проводимость через плоскость или теплопроводность, перпендикулярная плоскостям, часто ниже из-за худшего межслоевого взаимодействия. Ориентация и межфазный контакт между частицами графита и окружающей полимерной матрицей могут влиять на теплопроводность композиционного материала, когда графит добавляется в полимерную матрицу. Рисунок 26 представляет собой иллюстративный рисунок, показывающий температурный тренд в образцах.



Направление нагрева параллельно  
графитовые листы

Направление нагрева перпендикулярно  
графитовые листы

Рисунок 26. Представление направления теплопередачи в образцах

На рисунке изображены сложенные друг на друга частицы природного графита, которые создают невероятно эффективные пути проводимости. Однако мы обнаружили, что при измерении теплопроводности в направлении, перпендикулярном направлению частиц графита, в отличие от измерения температуры в направлении, перпендикулярном направлению частиц графита, пути, образованные для передачи тепла, больше по площади, а адгезия между молекулами больше. На основе этой рекомендации теплопроводность была испытана в направлении, параллельном направлению выравнивания частиц графита. На рисунке 27 показаны результаты измерений.

Теплопроводность удвоилась до  $27.5 \text{ Вт/м}\cdot\text{К}$ , согласно нашим данным. Это иллюстрирует, насколько хорошо частицы натурального графита переносят тепло в обоих направлениях при использовании в качестве наполнителя. По сравнению с соединениями, наполненными натуральным графитом, мы обнаружили, что при использовании в качестве наполнителя ИГ теплопроводность не зависит от направления передачи тепла. Это связано с тем, что сферическая форма и меньший размер частиц искусственного графита позволяют теплопередаче происходить в любом направлении.

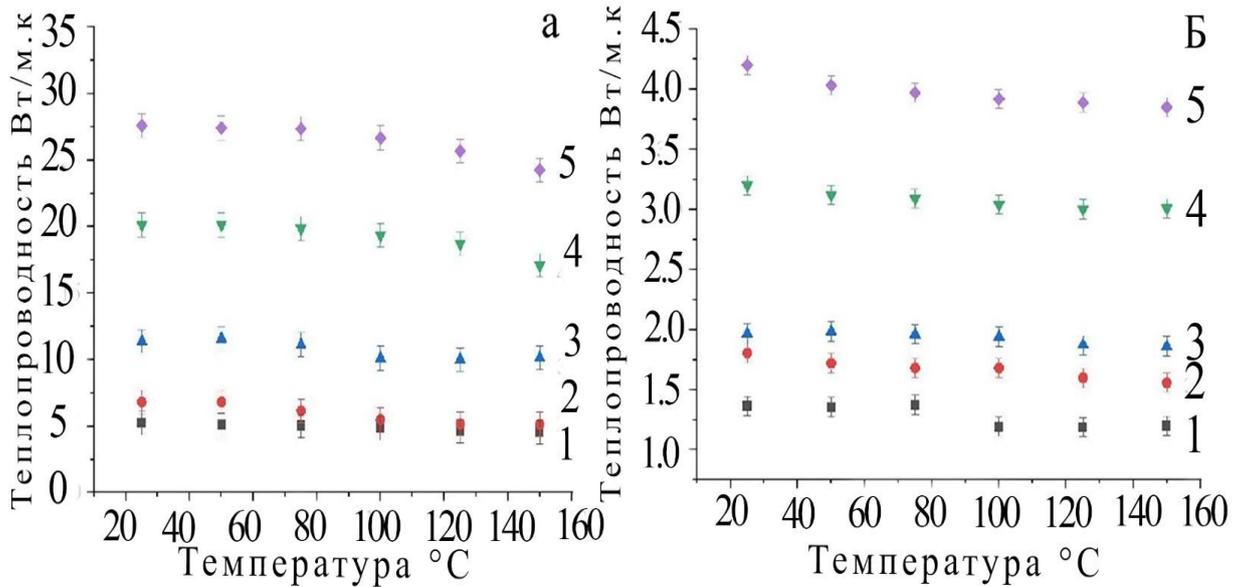


Рисунок 27. Зависимость теплопроводности от содержания наполнителя в композиционных материалах на основе ПСФ, наполненных 30 (1), 40 (2), 50 (3), 60 (4) и 70 (5) масс. % ПГ (а) ИГ (б) с направлением нагрева параллельно частицам графита

#### 4.1.3 Изучение влияния плотности и пористости композиционного материала на теплопроводность

Чтобы выяснить связь между теплопроводностью и плотностью материала, была исследована теплопроводность образцов с различным содержанием и плотностью наполнителя. Был проведен анализ связи между теплопроводностью и плотностью с использованием как можно большего количества образцов для достижения высокой статистической достоверности наличия связи между проводимостью и плотностью.

На рисунке 28 показано, как возможность образования проводящих мостиков между полимером и графитом приводит к увеличению теплопроводности вместе с плотностью материала. Выше  $1.5 \text{ г/см}^3$  наблюдалось значительное увеличение теплопроводности. В частности, в случае ПСФ/ПГ теплопроводность увеличивалась по мере увеличения плотности. Причиной этого повышения является твердая фаза, которая образуется в результате сочетания теплопроводящего ПСФ и Гр, которое становится все более важным для теплопроводности.

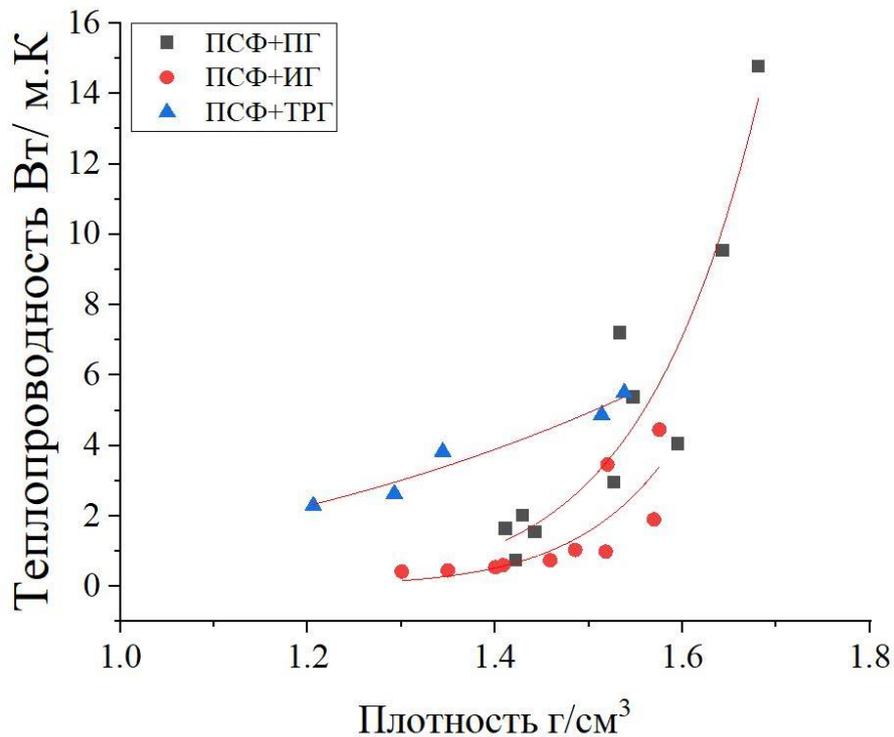


Рисунок 28. Зависимость теплопроводности от плотности композиционного материала на основе ПСФ, наполненных ПГ, ИГ и ТРГ.

По мере увеличения содержания наполнителя пористость композиционного материала, включающего ИГ, ПГ и ТРГ, увеличивается. А это вызвано деградацией структуры наполнителя и развитием агломератов, которые усиливаются с увеличением концентрации наполнителя. Фокус обостряется. Повышенная пористость в некоторых местах может быть следствием неравномерного распределения графита и технического углерода в наполнителях. Пористость композиционного материала можно увеличить с помощью правильно растворенного и распределенного наполнителя. Кроме того, можно полагать, что образование пустот или пор вызвано снижением давления прессования во время сжатия, что приводит к увеличению общей пористости композиционного материала.

С увеличением содержания наполнителя пористость композиционного материала, наполненного ПГ и ИГ, увеличивается, достигая 18.6 % и 19.6 % для ПГ и ИГ соответственно как показано на рис 29. За счет высокой пористости частиц ТРГ, возникающей при неполном разделении образующихся хлопьев при интеркаляции, композит, наполненный ТРГ, имеет большую пористость. Агломераты частиц распадаются при смешивании, а когда содержание ТРГ превышает 50 масс. %, дисперсия существующих частиц в отдельные графитовые чешуйки улучшается. Это приводит к заметному увеличению вязкости раствора полимера и увеличению напряжения сдвига.

Когда плотность материала приближается к плотности композиционного материала с ПГ и ИГ, его пористость начинает уменьшаться.

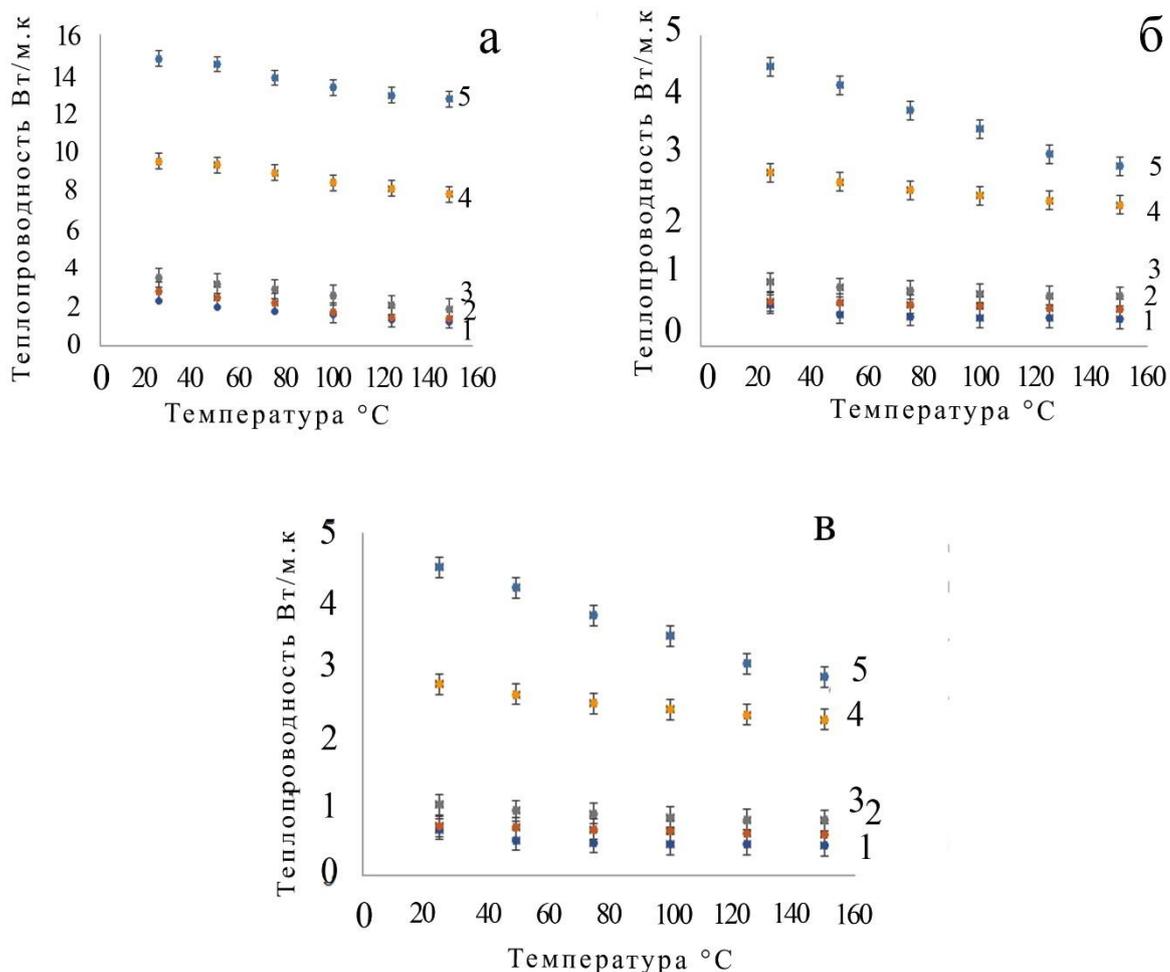


Рисунок 29. Температурные зависимости теплопроводности композиционного материала на основе ПСФ, наполненных 0 (1), 30 (2), 40 (3), 50 (4), 60 (5) и 70 (6) масс. % ПГ (а), ИГ (б) и ТРГ (в).

#### 4.2 Использование технического углерода в качестве наполнителя

В случае использования ТУ в качестве наполнителя (рис. 30), состоящего из мелких частиц элементарного углерода, не оказало влияния на теплопроводность композиционного материала. Это можно объяснить тем, что частицы технического углерода устанавливают точки контакта или соединения друг с другом, образуя тепловые барьеры. Эти места контакта препятствуют прямой передаче тепла, снижая общую теплопроводность. В результате несмотря на то, что углеродная сажа обладает собственной теплопроводностью, контактное сопротивление между частицами

ограничивает ее реальное влияние. При использовании ТУ в качестве наполнителя теплопроводность увеличилась в 5 раз с 0.05 Вт/ м.К для чистого полисульфона до 0.256 Вт/ м. К. при использовании 4 масс. % ТУ, затем теплопроводность начала снижаться до 0.202 масс. % с использованием 8 масс. %.

Теплопроводность композиционных материалов снижается с ростом концентрации технического углерода из-за неупорядоченной структуры этого материала, которая затрудняет теплопередачу. По мере увеличения концентрации ТУ увеличиваются зазоры между частицами и образуются агломерации, которые действуют как теплоизоляторы и снижают эффективность теплопередачи.

В отличие от графита, ТУ не повышает теплопроводность эффективно из-за структурных различий. Слоистая структура графита обеспечивает эффективную теплопередачу вдоль его плоскостей, что обеспечивает ему высокую теплопроводность. Напротив, неорганизованная структура ТУ затрудняет теплопередачу, что приводит к значительно более низкой проводимости.

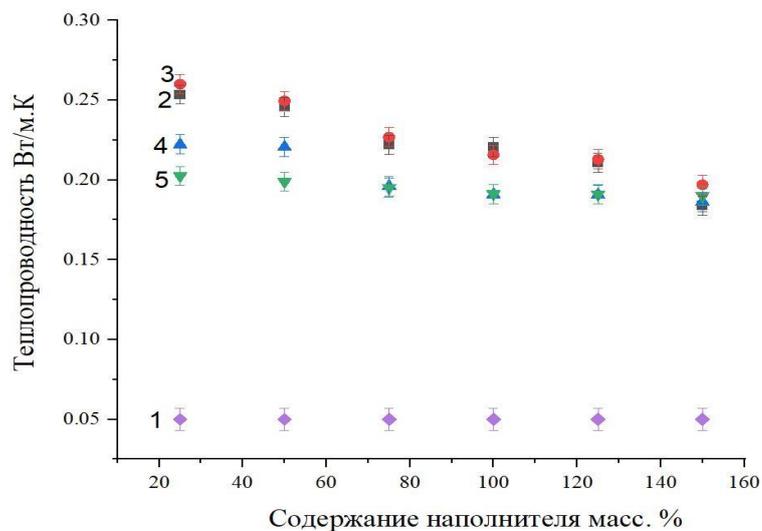


Рисунок 30. Зависимость теплопроводности от содержания наполнителя композиционного материала на основе ПГФ, наполненного 0 (1), 2(2), 4(3), 6(4), 8(5) масс. % ТУ.

При изучении зависимости теплопроводности от плотности (рис. 31) мы видим, что как плотность композиционного материала увеличивается выше 1.37 г/см<sup>3</sup> его теплопроводность резко увеличивается поскольку композит стал более плотным и менее пористым.

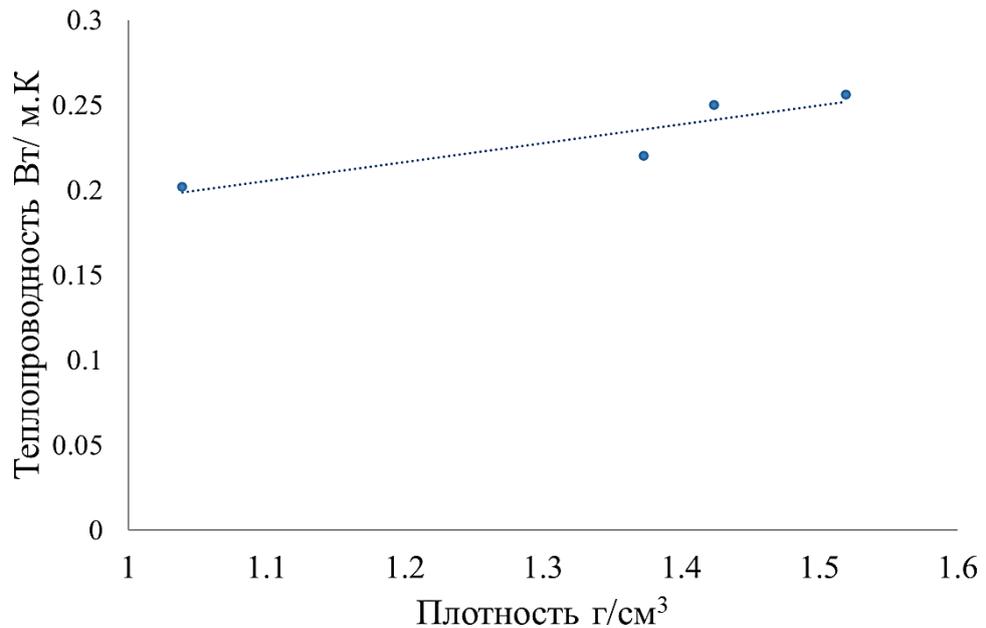


Рисунок 31. Зависимость теплопроводность от плотности композиционного материала наполненного ТУ

#### 4.3 Использование смеси природного с искусственным графитом в качестве наполнителя

Для изучения эффекта использования искусственного графита в качестве второго наполнителя с природным графитом, а также с учетом удельной проводимости и механических свойств композитов, наполненных ПГ и ИГ, мы приготовили композиционный материал с содержанием 50 масс. % (ПГ+ИГ) в качестве наполнителей. Мы начали с 0 масс. % ИГ + 100 масс. % ПГ общего масса наполнителя и увеличил его до 10 масс. % ИГ, пока не получим 0 масс. % ПГ и присваивают каждому образцу номер, начиная с 1 для 0 масс. % ИГ + 100 масс. ПГ %, до 11 для 100 масс. % ИГ+ 0 масс. %ПГ.

Результаты на рис. 32 и в таблице 2 показывают, что теплопроводность композиционного материала начала увеличиваться с 1.89 Вт/м. К, используя 100 масс. % ИГ+ 0 масс. % ИГ от общего содержания наполнителя (50 масс. %) (образец 1) – 2.9 Вт/м. К, 2.37 Вт/м. К, 2.39 Вт/м. К, 2.63 Вт/м. К для образцов 2, 3, 4, соответственно. Затем оно начало уменьшаться по мере того, как содержание ИГ начало увеличиваться. Это можно объяснить тем, что мелкие частицы ИГ начали образовывать агломераты в композите, что привело к увеличению расстояния между частицами ПГ что привело к уменьшению теплопроводности.

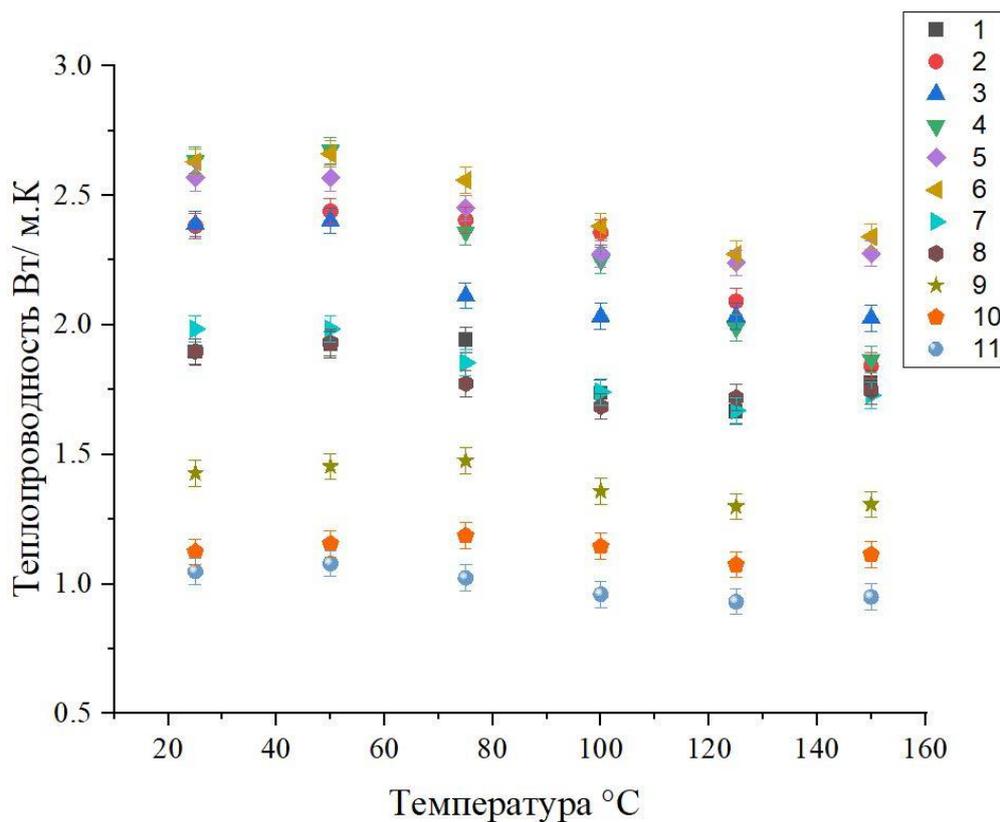


Рисунок 32. Теплопроводность в зависимости от содержания наполнителя в композиционном материале на основе ПСФ, наполненного ПГ+ИГ; 100 масс. % ПГ (1), 90 масс. % ПГ (2); 80 масс. % ПГ (3); 70 масс. % ПГ (4); 60 масс. % ПГ (5); 50 масс. % ПГ (6); 40 масс. % ПГ (7); 30 масс. % ПГ (8); 20 масс. % ПГ (9); 10 масс. % ПГ (10); 0 масс. % ПГ (11)

Таблица 2. Теплопроводность в зависимости от содержания наполнителя композиционного материала на основе ПСФ, наполненного ПГ+ИГ

| Содержание наполнителя масс. % | Теплопроводность Вт/м. К |
|--------------------------------|--------------------------|
| 0 масс. % ИГ + 100 масс. % ПГ  | 2.9                      |
| 10 масс. % ИГ + 90 масс. % ПГ  | 2.37                     |
| 20 масс. % ИГ + 80 масс. % ПГ  | 2.39                     |
| 30 масс. % ИГ + 70 масс. % ПГ  | 2.63                     |
| 40 масс. % ИГ + 60 масс. % ПГ  | 2.56                     |
| 50 масс. % ИГ + 50 масс. % ПГ  | 2.63                     |
| 60 масс. % ИГ + 40 масс. % ПГ  | 1.98                     |
| 70 масс. % ИГ + 30 масс. % ПГ  | 1.89                     |

|                               |      |
|-------------------------------|------|
| 80 масс. % ИГ + 20 масс. % ПГ | 1.43 |
| 90 масс. % ИГ + 10 масс. % ПГ | 1.12 |
| 100 масс. % ИГ + 0 масс. % ПГ | 1.04 |

На рисунке 33 показано, как возможность образования проводящих мостиков между полимером и графитом приводит к увеличению теплопроводности вместе с плотностью материала. Выше 1.43 г/см<sup>3</sup> наблюдалось значительное увеличение теплопроводности.

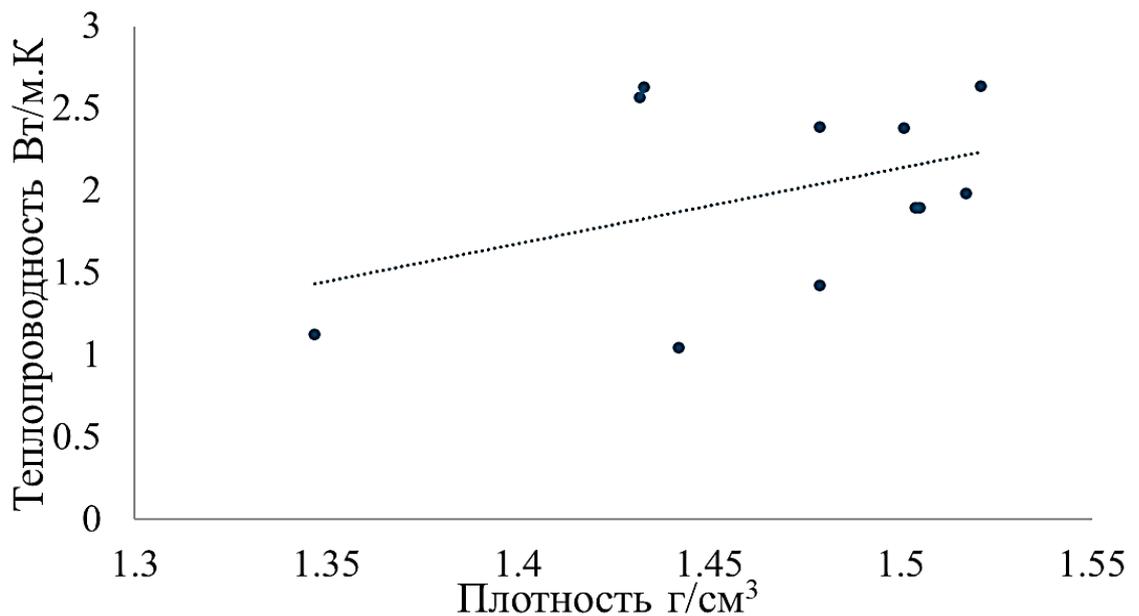


Рисунок 33. Зависимость теплопроводности от плотности композиционного материала на основе ПСФ, наполненного ПГ, ИГ

#### 4.4 Использование графита с техническим углеродом в качестве наполнителя

Вторичные наполнители привлекательны по нескольким причинам. За счет распределения или соединения первичных наполнителей или совместной работы с ними их основной целью в гибридном наполнителе является увеличение электропроводности. Как мы показали в наших предыдущих измерениях, агрегация наполнителей, например, является серьезной проблемой для проводящих композитов, наполненных углеродными наполнителями, такими как графит и ТУ. Это снижает механическую прочность и электропроводность композитов, а также приводит к неэффективному использованию наполнителя.

В целом, равномерное распределение основных наполнителей может снизить порог перколяции композиционного материала, одновременно улучшая его механическую прочность и электропроводность. Кроме того, проводящие вторичные наполнители могут действовать как проводящие мосты, перекрывая пространства, оставленные первичными наполнителями, снижая контактное сопротивление и увеличивая плотность проводящей перколяционной сети.

Теплопроводность композиционного материала с наполнением 30 и 70 масс. % природного графита – 1.2; 14.78 Вт/м. К соответственно, как показано на рис. 34 (а). Добавление 2 масс. % технического углерода, теплопроводность композиционного материала упала до 0.98 Вт/м. К, что можно объяснить тем, что частицы технического углерода не способствовали повышению проводимости композиционного материала, поскольку они занимали пространство между частицами природного графита и искажали их, что негативное влияние на формирование проводящих путей. Добавление 4 масс. % технического углерода в качестве второго наполнителя композиционного материала привело к повышению теплопроводности композиционного материала до тех пор, пока она не достигла 1.28 Вт/м. К, хотя увеличение было невелико, но очевидно, что частицы технического углерода могли образовывать дополнительные пути проводимости. Такая же ситуация была и при использовании 70 масс. % природного графита. В качестве теплопроводности добавление 2 масс. % технического углерода снизился с 14.78 Вт/м. К до 5.08 Вт/м. К, и оно начало увеличиваться при использовании 4 масс. % технического углерода до достижения 9.45 масс. Вт/м. К.

Использование технического углерода в качестве второго наполнителя вместо искусственного графита в качестве первого наполнителя в композите имеет тот же эффект, что и использование технического углерода в качестве второго наполнителя с природным графитом в качестве второго наполнителя. При добавлении 2 масс. % ТУ, теплопроводность снизилась с 0.68 до 0.46 Вт/м.К. %. Использование технического углерода в качестве второго наполнителя с 70 масс. % искусственного графита привело к повышению теплопроводности композиционного материала с 4.1 Вт/м. К, до 6.5 и 6.9 Вт/м. К с использованием 2 и 4 масс. % технического углерода, что можно объяснить тем, что малый размер частиц технического углерода соответствует размеру частиц искусственного графита, что привело к повышению теплопроводности композиционного материала.

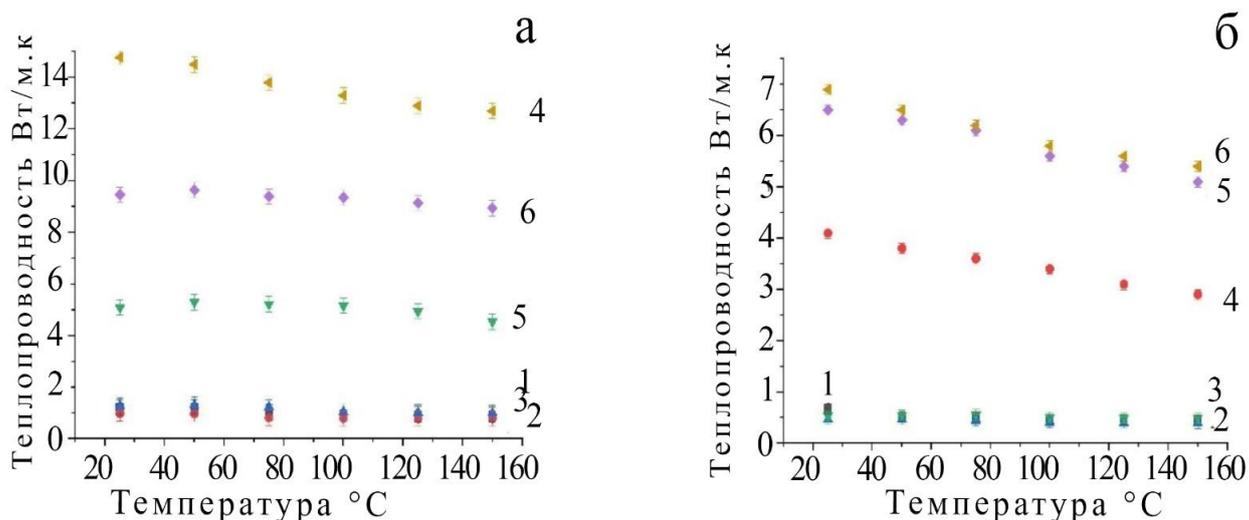


Рисунок 34. Зависимость теплопроводности от содержания наполнителя в композиционном материале на основе ПСФ, наполненного (а) 30 масс. % ПГ (1); 28 масс. % ПГ + 2 масс. % ТУ (2); 26 масс. % ПГ + 2 масс. % ТУ (3); 70 масс. % ПГ (4); 68 масс. % ПГ + 2 масс. % ТУ (5), 68 масс. % ПГ + 4 масс. % ТУ (6); (б) 30 масс. % ИГ (1); 28 масс. % ИГ + 2 масс. % ТУ (2); 26 масс. % ИГ + 2 масс. % ТУ (3); 70 масс. % ИГ (4); 68 масс. % ИГ + 2 масс. % ТУ (5), 68 масс. % ИГ + 4 масс. % ТУ (6).

Как мы уже видели, плотность композиционного материала влияет на его Теплопроводность (рис. 35). Объемная доля наполнителей в композитном материале, включая углеродную сажу и графит, имеет тенденцию увеличиваться с увеличением плотности. Это может привести к улучшению теплопроводности, поскольку наполнители формируют лучшие тепловые пути. Более того, меньшая пористость часто связана с большей плотностью композиционного материала, что может уменьшить количество воздушных зазоров в материале. Частицы наполнителя с более высокой плотностью могут упаковываться более плотно, улучшая пути теплопроводности и повышая теплопроводность.

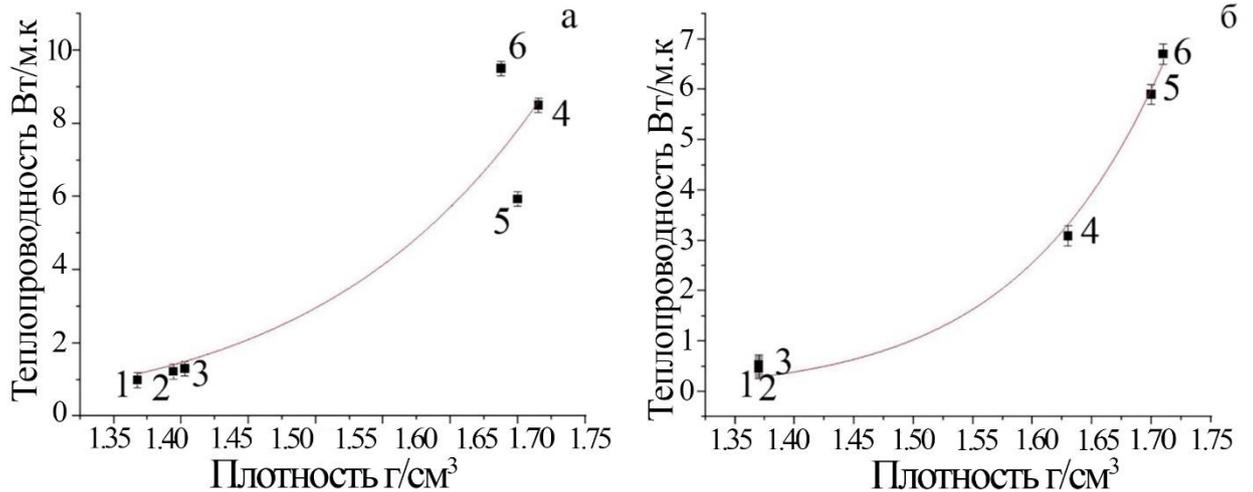


Рисунок 35. Зависимость теплопроводности от плотности композиционного материала на основе ПСФ, наполненного (а) 30 масс. % ПГ (1); 28 масс. % ПГ + 2 масс. % ТУ (2); 26 масс. % ПГ + 2 масс. % ТУ (3); 70 масс. % ПГ (4); 68 масс. % ПГ + 2 масс. % ТУ (5), 68 масс. % ПГ + 4 масс. % ТУ (6); (б) 30 масс. % ИГ (1); 28 масс. % ИГ + 2 масс. % ТУ (2); 26 масс. % ИГ + 2 масс. % ТУ (3); 70 масс. % ИГ (4); 68 масс. % ИГ + 2 масс. % ТУ (5), 68 масс. % ИГ + 4 масс. % ТУ (6).

При измерении теплопроводности композиционного материала с направлением нагрева параллельно графитовым частицам результаты представлены на рис. 36. Поведение технического углерода при использовании в качестве второго наполнителя частиц графита показывает, что при использовании 2 и 4 мас. % ТУ с 30 масс. % графита теплопроводность композиционного материала снижается из-за образования агломераций ТУ, которые снижают эффективность частиц графита в повышении теплопроводности. В качестве технического углерода использовали 70 масс. % графита, теплопроводность увеличилась, а наличие частиц ТУ между частицами графита образовало более эффективные пути передачи тепла.

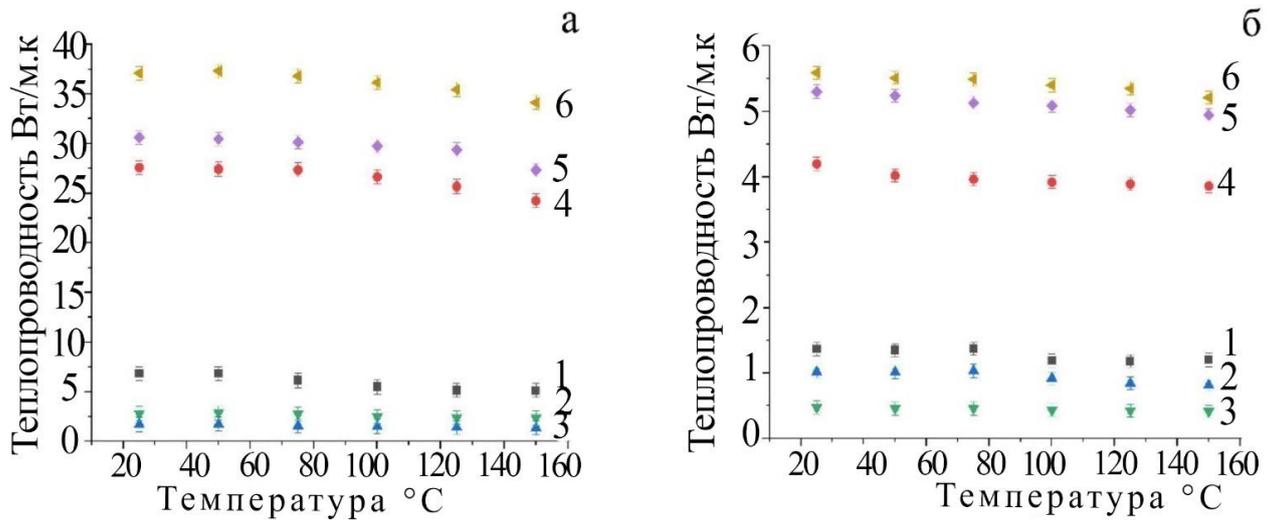


Рисунок 36. Зависимость теплопроводности от содержания наполнителя композиционных образцов на основе ПСФ, наполненных (а) 30 масс. % ПГ (1); 28 масс. % ПГ + 2 масс. % ТУ (2); 26 масс. % ПГ + 2 масс. % ТУ (3); 70 масс. % ПГ (4); 68 масс. % ПГ + 2 масс. % ТУ (5), 68 масс. % ПГ + 4 масс. % ТУ (6); (б) 30 масс. % ИГ (1); 28 масс. % ИГ + 2 масс. % ТУ (2); 26 масс. % ИГ + 2 масс. % ТУ (3); 70 масс. % ИГ (4); 68 масс. % ИГ + 2 масс. % ТУ (5), 68 масс. % ИГ + 4 масс. % ТУ (6) с направлением нагрева параллельно частицам графита

#### 4.5 выводы по главе 4

Теплопроводность композиционного материала увеличивается с ростом температуры и давления прессования, за счет увеличения плотности материала, уменьшения пористости и степени дефектности.

В материалах содержащих один наполнитель наибольшей теплопроводностью обладают материалы на основе природного графита, так при содержании 70 масс.% теплопроводность достигает значения 14 Вт/м.К. В то время как материалы на основе терморасширенного и искусственного графита показали значения теплопроводности в 2,5 раза меньше.

Композиционные материалы на основе природного графита показали высокую анизотропию теплопроводности, так в плоскости прессования теплопроводность в 2 раза выше чем в перпендикулярном направлении и составляет 27,5 Вт/м.К .

Использование в качестве наполнителей смесей натурального и искусственного графитов приводит к уменьшению анизотропии теплопроводности.

Совместное использование технического углерода с графитом позволяет в высоконаполненных смесях содержащих до 70 масс.% природного графита повысить теплопроводность до 37,1 при содержании технического углерода 2 масс.%

Использование технического углерода в качестве наполнителя в концентрациях выше 2 масс.% не целесообразно, так как происходит снижение теплопроводности при совместном использовании со всеми видами графитовых наполнителей.

## Глава 5 Результаты определения электрических характеристик композиционного материала на основе ПСФ

### 5.1 Использование ПГ, ИГ и ТРГ в качестве наполнителя

Дисперсия, форма и ориентация проводящих наполнителей в основной изоляционной матрице обычно определяют механические характеристики и проводимость композиционных материалов. Из-за микронного размера частиц наполнителя для достижения порога перколяции обычно необходимы относительно большие объемы наполнителя. Чрезмерное количество проводящего наполнителя может привести к неэффективным механическим характеристикам и нерациональному использованию материала.

В табл. 3 показано, как содержание наполнителя влияет на электропроводность композиционного материала ПСФ, наполненного ПГ, ИГ и ТРГ. Это указывает на то, что электропроводность стабильно возрастает при всех уровнях концентрации нагрузки. Наибольшая электропроводность композиционного материала, наполненного ПГ, ИГ и ТРГ, достигала 52.9 См/см, 3.846 См/см и 17 См/см соответственно.

На электропроводность углеродных композитов влияет размер их зерен и кристаллитов; следовательно, имеет смысл, что композиты с крупными чешуйчатыми наполнителями будут иметь лучшую проводимость. В изолирующей полимерной матрице проводящий канал образуется, когда проводящие частицы соприкасаются друг с другом при определенной концентрации частиц. Показано, что существует положительная корреляция между состоянием распределения проводящих частиц в матрице и вероятностью контакта с каждой проводящей частицей. Поскольку частицы в ПГ сжимались и образовывали агломерации, маленькие сферы не образовывали отличных проводящих каналов, в отличие от листов графита в ПГ, которые складывались друг на друга, образуя хорошие проводящие пути. Из-за структурного дефекта ТРГ, хотя и имеет высокую поверхностную долю и родственные ПГ взаимодействия, его электропроводность тем не менее ниже, чем у композитов ПГ.

По сравнению с ИГ и ТРГ листы ПГ имеют большую площадь поверхности и более систематическую дисперсную структуру внутри матрицы. Это объясняется способностью матрицы уплотнять листы, тем самым повышая их проводимость за счет более эффективного создания проводящих каналов графитовыми листами. Хотя дисперсия ТРГ

сравнима с дисперсией ПГ, структурные недостатки не позволяют ему иметь те же проводящие свойства, что и ПГ.

Таблица 3. Электропроводность композитов на основе ПГФ, наполненных ПГ, ИГ и ТРГ.

| Содержание наполнителя масс. % | Электропроводность См/см |               |             |
|--------------------------------|--------------------------|---------------|-------------|
|                                | ПСФ+ПГ                   | ПСФ+ИГ        | ПСФ+ТРГ     |
| 30                             | 0.0305±0.009             | 0.0005±0.0001 | 0.3010±0.08 |
| 40                             | 8±0.9                    | 0.0024±0.0016 | 2.5±0.1     |
| 50                             | 37.5±1.9                 | 0.013±0.002   | 4.8±0.6     |
| 60                             | 49.6±3.5                 | 0.4±0.01      | 5.5±0.7     |
| 70                             | 52.9±4.2                 | 3.846±0.2     | 17±1.9      |

## 5.2 Использование технического углерода в качестве наполнителя

Определение объемного удельного сопротивления при температуре 23 °С проводили четырехзондовым методом с использованием потенциостата-гальваностата марки П-20Х.

Рассмотрено, как связаны электропроводность композиционного материала и количество наполнителей ТУ в них. Электропроводность композиционного материала начинает быстро расти по мере увеличения концентрации частиц ТУ: от 1Е-11 без использования наполнителя до 0.09 с/см с использованием 8 масс. % ТУ. Причиной может быть развитие целой проводящей сети внутри полимерной матрицы.

Как известно, что нуль мерным наполнителям ТУ сложно создавать проводящие сети, и они делают это только при высокой концентрации наполнителя в матрице.

Благодаря своей высокой электропроводности и сферическим агломератам углеродная сажа является популярным наполнителем для улучшения электрических и термических характеристик композитов. Образуя каналы для электрического транспорта, частицы ТУ могут улучшить тепло- и электропроводность композиционного материала на основе полисульфона. Результат показывает, что электропроводность композиционного материала часто улучшается за счет увеличения концентрации ТУ. Это связано с тем, что лучшая проводимость материала становится возможной за счет более высокого содержания частиц ТУ. Однако важно иметь в виду, что большее количество добавок ТУ может достичь точки, когда они уже не будут значительно увеличивать теплопроводность.

В таблице 4 представлены результаты тепло- и электропроводности композиционного материала, содержащего ТУ.

Таблица 4. Тепло и электропроводность композиционного материала на основе ПСФ, наполненного ТУ.

| Содержание наполнителя масс. % | Электропроводность См/см |
|--------------------------------|--------------------------|
| 0 wt.%                         | 1E-11                    |
| 2 wt.%                         | 0.0408±0.01              |
| 4 wt.%                         | 0.0549±0.01              |
| 6 wt.%                         | 0.0648±0.01              |
| 8 wt.%                         | 0.09±0.02                |

### 5.3 Использование смеси природного с искусственным графитом в качестве наполнителя

Вопреки тому, что ожидается теоретически, поскольку частицы синтетического графита имеют малый размер по сравнению с частицами природного графита, ожидается, что они будут расположены между частицами природного графита и образовывать высокоэффективные пути проводимости. Однако при измерении электропроводности мы обнаруживаем, что электропроводность начала снижаться при смешивании между собой природного и синтетического графита. Результаты измерения электропроводности композиционного материала на основе ПСФ наполненного ПГ+ИГ представлены в таблице 5. И мы видим как резко электропроводность падает по мере увеличения содержания ИГ в композите.

Таблица 5. Электрические свойства композиционного материала на основе ПСФ наполненного ПГ+ИГ

| Содержание наполнителя масс. % | Электропроводность См/см |
|--------------------------------|--------------------------|
| 0 масс. % ИГ + 100 масс. % ПГ  | 37.5±1.9                 |
| 10 масс. % ИГ + 90 масс. % ПГ  | 0.143±0.001              |
| 20 масс. % ИГ + 80 масс. % ПГ  | 0.023±0.006              |
| 30 масс. % ИГ + 70 масс. % ПГ  | 0.284±0.08               |
| 40 масс. % ИГ + 60 масс. % ПГ  | 0.015±0.006              |
| 50 масс. % ИГ + 50 масс. % ПГ  | 0.0164±0.005             |

|                               |              |
|-------------------------------|--------------|
| 60 масс. % ИГ + 40 масс. % ПГ | 0.056±0.005  |
| 70 масс. % ИГ + 30 масс. % ПГ | 0.06±0.0002  |
| 80 масс. % ИГ + 20 масс. % ПГ | 0.13±0.0001  |
| 90 масс. % ИГ + 10 масс. % ПГ | 0.19±0.0002  |
| 100 масс. % ИГ + 0 масс. % ПГ | 3.846 ±0.002 |

#### 5.4 Использование графита с техническим углеродом в качестве наполнителя

Мы измерили электропроводность композиционного материала, наполненного ПГ+ТУ и ИГ+ТУ с различным количеством наполнителя, чтобы наблюдать влияние использования гибридных наполнителей в композитном материале. Результаты показаны в Таблице 6.

При использовании 30 масс. % ПГ+ТУ наполнителей мы видим, что электропроводность композиционного материала выросла в два раза. При использовании 70 масс. % ПГ+ТУ мы видим, что улучшение не столь значительно. Это связано с тем, что ТУ оказывает хорошо диспергированное влияние в матрице, а содержание ПГ в матрице уменьшилось. При использовании наполнителей ИГ+ТУ содержание ИГ в композите уменьшается, и увеличения электропроводности не наблюдается.

Таблица 6. Электрические свойства композиционного материала на основе ПСФ наполненного ПГ+ТУ и ИГ+ТУ

| Содержание наполнителя масс. % | Электропроводность См/см |
|--------------------------------|--------------------------|
| 30 масс. % ПГ                  | 0.0305±0.009             |
| 70 масс. % ПГ                  | 52.9±4.2                 |
| 30 масс. % ИГ                  | 0.0005±0.0001            |
| 70 масс. % ИГ                  | 3.846±0.2                |
| 28 масс. % ПГ +2 масс. % ТУ    | 0.07±0.01                |
| 26 масс. % ПГ +4 масс. % ТУ    | 0.14±0.01                |
| 68 масс. % ПГ +2 масс. % ТУ    | 53.2±4.3                 |
| 66 масс. % ПГ +4 масс. % ТУ    | 55.5±4.5                 |
| 28 масс. % ИГ +2 масс. % ТУ    | 0.0025±0.0005            |

|                             |               |
|-----------------------------|---------------|
| 26 масс. % ИГ +4 масс. % ТУ | 0.0009±0.0002 |
| 68 масс. % ИГ +2 масс. % ТУ | 2.2±0.16      |
| 66 масс. % ИГ +4 масс. % ТУ | 1.9±0.12      |

### 5.5 Выводы по главе 5

Электропроводность композиционных материалов обычно увеличивается с увеличением содержания графита. Из-за своей структуры графит является чрезвычайно проводящим веществом. Увеличение содержания графита увеличивает общую электропроводность композиционного материала за счет простого создания большего количества проводящих каналов внутри материала. Эта характеристика часто используется в различных устройствах, где электропроводность имеет решающее значение, включая батареи, проводящие материалы и электронику. При использовании 70 масс. % ПГ, ИГ и ТРГ в качестве наполнителя мы достигли 52.9, 3.84 и 17 См/см соответственно.

Углеродная сажа — это один из наполнителей, который можно добавлять в материал для повышения его электропроводности. Учитывая, что углеродная сажа — это форма углерода с огромной площадью поверхности, это делается для того, чтобы электроны могли проходить через материал. Когда частицы углеродной сажи включаются в композиты или полимеры, они могут образовывать проводящие каналы, которые повышают общую электропроводность материала. Когда требуется электропроводность, эта возможность оказывается полезной.

При объединении ИГ и ПГ и использовании их в качестве наполнителей в композитном материале электропроводность композиционного материала быстро снижалась по мере увеличения содержания искусственного графита по отношению к содержанию натурального графита до тех пор, пока содержание натурального графита не становилось ниже содержания искусственного графита, и электропроводность не начинала расти, поскольку пути, которые образовывались между синтетическим и натуральным графитом, теряли часть своей эффективности электропередачи. Так как электропроводность композиционного материала увеличивалась с 0.0408 до 0.09 См/см при использовании 2 и 8 масс. % ТУ соответственно.

Общая теплопроводность композиционного материала может снизиться в результате включения технического углерода, который имеет меньшую теплопроводность, чем графит. Эффективность теплопередачи снижается при наличии технического углерода,

поскольку он блокирует тепловые пути материала. Хорошо известно, что технический углерод обладает высокой электропроводностью. Электропроводность композиционного материала можно дополнительно повысить за счет добавления технического углерода в качестве дополнительного наполнителя. Проводящие пути частиц технического углерода могут улучшить общие электрические характеристики композиционного материала. В результате, по сравнению с материалом, полностью состоящим из графита, композит из графита и сажи, вероятно, будет иметь большую электропроводность, но меньшую теплопроводность.

## **Глава 6 Физико-механические характеристики композиционных материалов на основе ПСФ**

### **6.1 Испытания на изгиб**

#### **6.1.1 Системы ПГ+ПСФ, ИГ+ПСФ, ТРГ+ПСФ**

Испытания на трехточечный изгиб проведены с использованием универсальной испытательной машины Zwick/Roell Z020, с использованием образцов размером 80\*10\*3 мм. Запись прогиба образцов в процессе испытаний проводилась с использованием контактного датчика деформации MultiXtens.

Характерный вид диаграмм «нагрузка- прогиб» исследованных композиционных материалов на основе ПСФ представлен на рисунке 37.

Из полученных данных видно (рисунок 37), что предел прочности для чистого, не наполненного полисульфона на образцах полученных термопрессованием после удаления растворителя составляет 122 МПа, что соответствует паспортным данным и позволяет сделать вывод, что обработка растворителем с последующим термопрессованием не привела к изменению характеристик полимера.

Прочность высоконаполненных композиционных материалов, содержащих более 30 масс. % наполнителя, закономерно меньше, чем прочность чистого полимера и снижается примерно в 2 - 3 раза.

Каждая форма графита имеет особенное поведение с точки зрения изменения прочности на изгиб, модуля упругости и прогиба при разрушении. Используя в качестве наполнителей ПГ, ИГ и ТРГ, нам удалось достичь максимально возможной прочности на изгиб — 41.7 МПа, 55.9 МПа и 55.8 МПа соответственно.

Основной причиной уменьшения прочности и величины прогиба при изгибе является уменьшение толщины прослоек полимера между частицами наполнителя и нарушения в структуре материалов, такие как поры и недостаточно пропитанные полимером области.

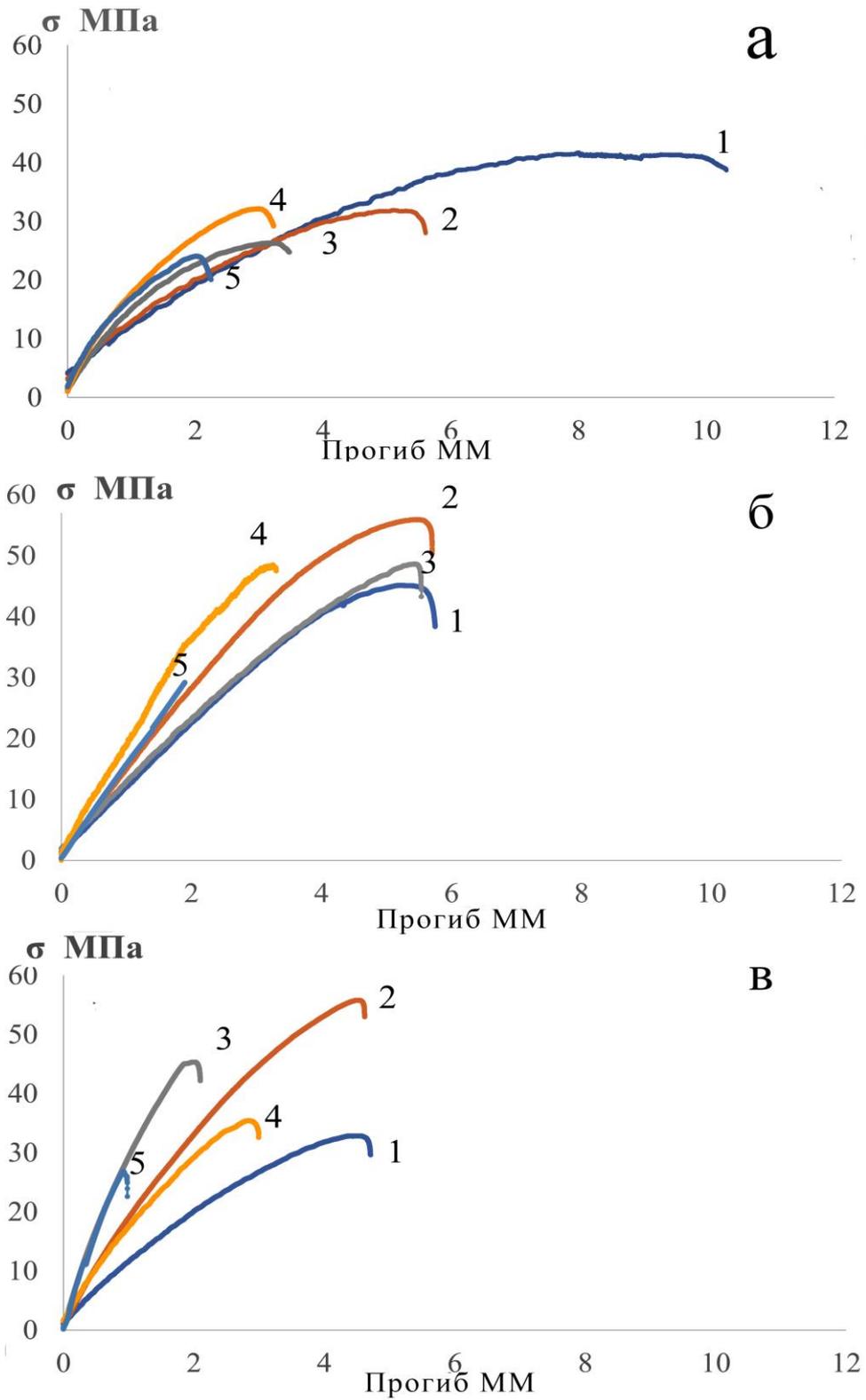


Рисунок 37. Характерные диаграммы нагрузка- прогиб композитов на основе ПСФ, наполненных 30 (1), 40 (2), 50 (3), 60 (4) и 70 (5) масс. % ПГ (а), ИГ (б) и ТРГ (в).

### 6.1.2 Система Технический углерод - полисульфон

Характерный вид диаграмм нагрузка – прогиб для образцов полисульфона наполненного частицами технического углерода представлены на рисунке 38.

Использование ТУ в количестве 2–8 масс. % существенно увеличивая теплопроводность и электропроводность композиционных материалов приводит к снижению прочностных характеристик.

Как видно из данных представленных на рисунке 38, при увеличении содержания ТУ от 2 до 8 масс. % прочность на изгиб и прогиб при разрушении материала снижаются. При этом материалы содержащие 2–4 масс. % можно считать практически равнопрочными. При увеличении концентрации ТУ в полисульфоне выше 4 масс. % наблюдается снижение модуля упругости образцов, что может быть дополнительным свидетельством образования крупных агрегатов наполнителя в структуре. Использование при получении композиционных материалов ТУ в концентрациях свыше 4 масс. % является не целесообразным.

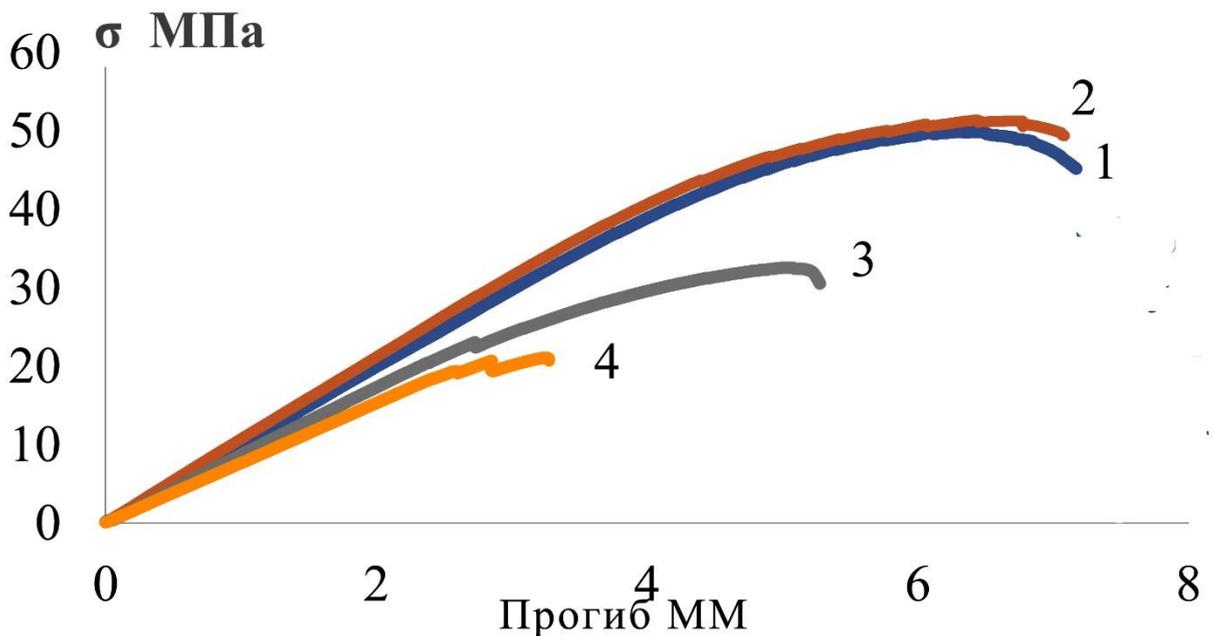


Рисунок 38. Характерные диаграммы нагрузка - прогиб композиционного материала на основе ПСФ, наполненного 2(1), 4 (2), 6 (3) и 8 (4) масс. % ТУ.

### 6.1.3 Система ИГ+ПГ+ПСФ

Характерные диаграммы нагрузка прогиб для вариантов с использованием смеси наполнителей представлены на рисунке 39.

Первоначально, при 100% ПГ (0% ИГ), предел прочности на изгиб составляет 26.3 МПа. При добавлении ИГ предел прочности сначала падает до минимума 18.3 МПа при 20% ИГ, что указывает на то, что при низких уровнях ИГ распределение наполнителя может быть неоптимальным для армирования этого композиционного материала, что приводит к худшим механическим свойствам. После этого момента по мере того, как содержание ИГ продолжает расти (выше 30%), прочность на изгиб начинает восстанавливаться и в итоге превосходит прочность композиционного материала наполненного ПГ. При 100% ИГ композит демонстрирует самую высокую прочность на изгиб при 48.6 МПа, подтверждая, что ИГ является более предпочтительным наполнителем для композиционного материала, чем ПГ.

Искусственный графит повышает механическую прочность благодаря мелкому размеру частиц и лучшей диспергируемости в полимерной матрице, что, в свою очередь, обеспечивает лучшую передачу нагрузки. Однако более низкая прочность при промежуточных концентрациях ИГ может быть следствием плохого взаимодействия частиц и неэффективного распределения напряжений. Это подтверждает предположение о том, что ИГ является более эффективным армирующим наполнителем по сравнению с ПГ, особенно при повышенных концентрациях, что делает его более подходящим для услуг, требующих более высокой механической прочности.

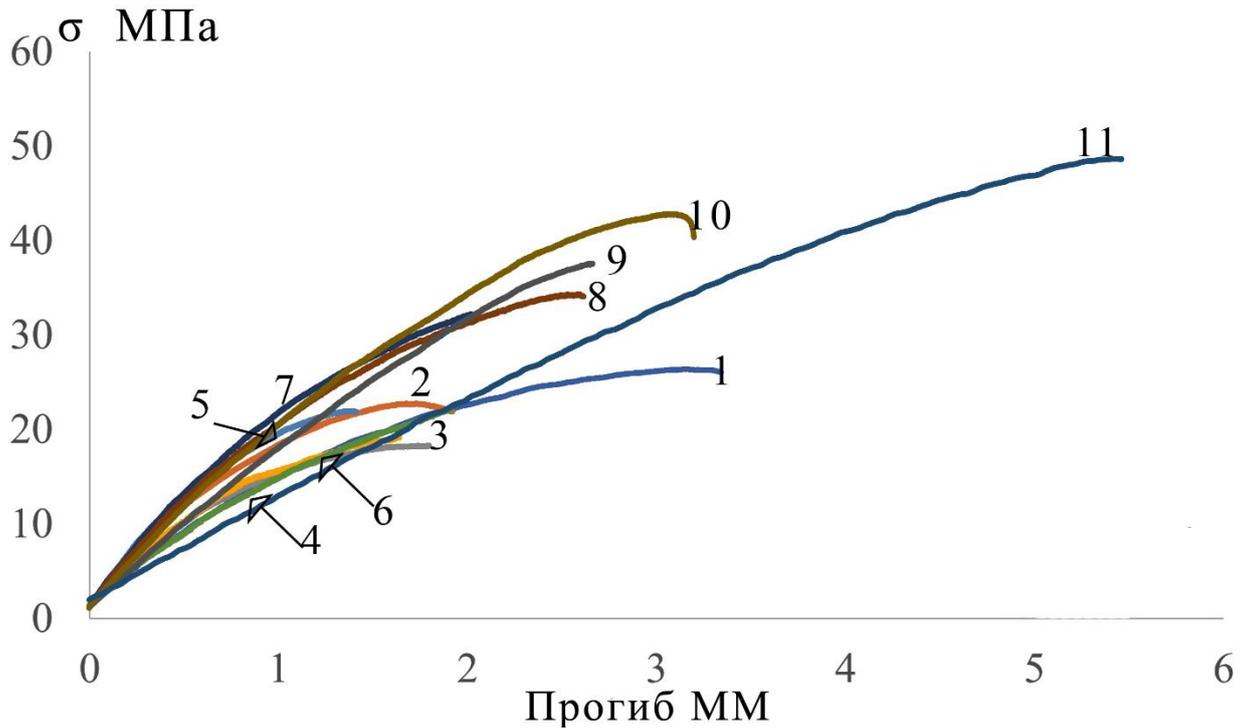


Рисунок 39. Характерные диаграммы нагрузка- прогиб композиционного материала на основе ПСФ, наполненного ПГ+ИГ; 100 масс. % ПГ (1), 90 масс. % ПГ (2); 80 масс. % ПГ (3); 70 масс. % ПГ (4); 60 масс. % ПГ (5); 50 масс. % ПГ (6); 40 масс. % ПГ (7); 30 масс. % ПГ (8); 20 масс. % ПГ (9); 10 масс. % ПГ (10); 0 масс. % ПГ (11)

#### 6.1.4 Системы ТУ+графит+ПСФ

Из данных, показанных на рисунке 40, мы можем наблюдать, что добавление технического углерода в качестве второго наполнителя совместно с графитом снижает прочность композиционного материала на изгиб. В случае 30 и 70 масс. % ПГ прочность на изгиб снижается с 41.7 до 24.1 МПа при использовании 2 и 4 масс. % ТУ. Аналогичное снижение произошло при объединении 30 и 70 масс. % ИГ с 2 и 4 масс. % ТУ. Причиной такого изменения является образование крупных агрегатов из частиц технического углерода. Наиболее существенное снижение прочности наблюдается в материалах ПГ+ТУ+ПСФ, снижение прочности на изгиб до 15 МПа в высоконаполненных композитах может ограничивать область их применения даже при высоких значениях теплопроводности.

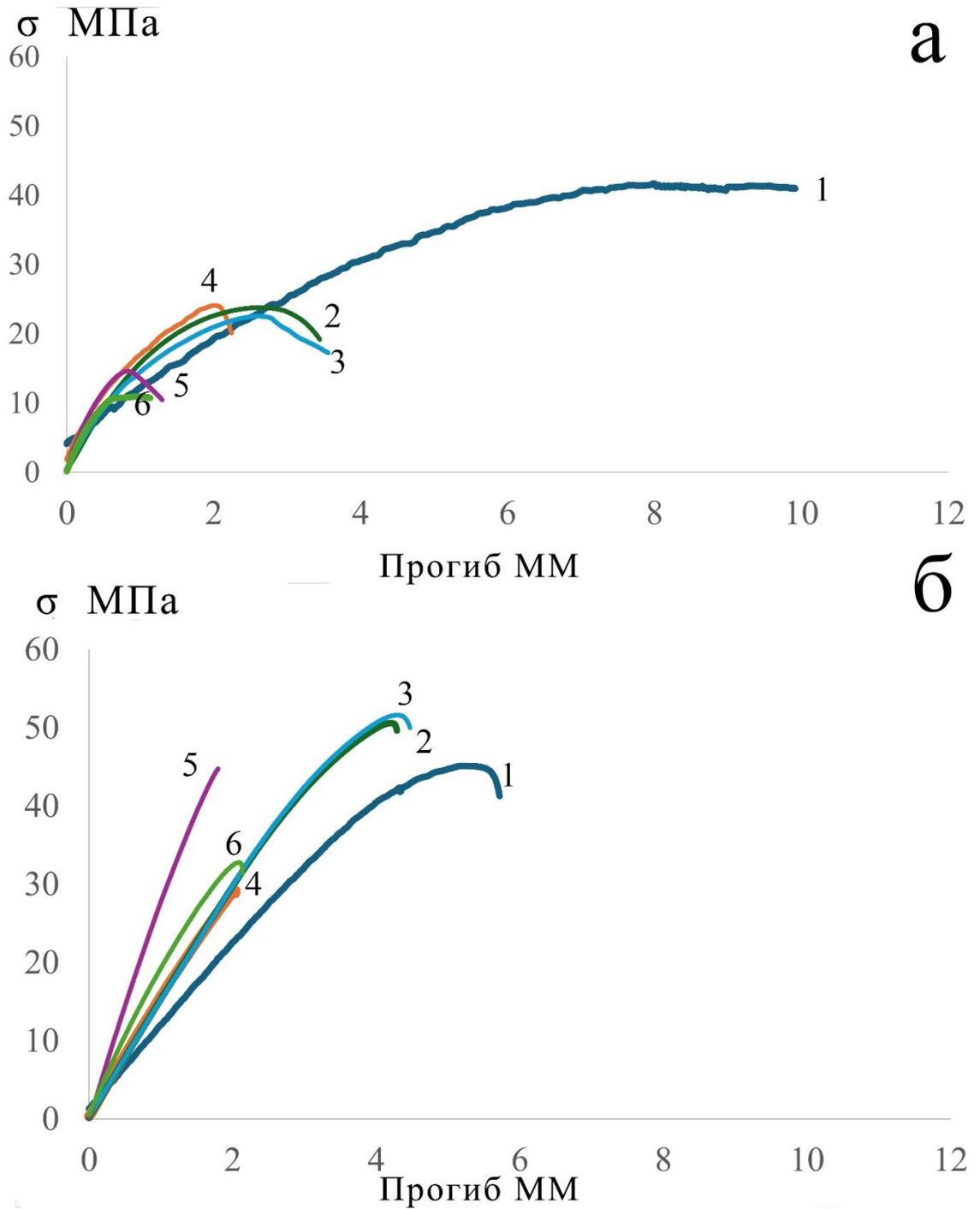


Рисунок 40. Характерные диаграммы нагрузка- прогиб композиционного материала на основе ПСФ, наполненного (а) 30 масс. % ПГ (1); 28 масс. % ПГ + 2 масс. % ТУ (2); 26 масс. % ПГ + 2 масс. % ТУ (3); 70 масс. % ПГ (4); 68 масс. % ПГ + 2 масс. % ТУ (5). 68 масс. % ПГ + 4 масс. % ТУ (6); (б) 30 масс. % ИГ (1); 28 масс. % ИГ + 2 масс. % ТУ (2); 26 масс. % ИГ + 2 масс. % ТУ (3); 70 масс. % ИГ (4); 68 масс. % ИГ + 2 масс. % ТУ (5). 68 масс. % ИГ + 4 масс. % ТУ (6).

## 6.2 Испытания на растяжение

### 6.2.1 Системы ПГ+ПСФ, ИГ+ПСФ, ТРГ+ПСФ

Испытания на растяжение, одни из основных видов механических испытаний, позволяют измерить прочность любого материала путем приложения контролируемого растягивающего усилия к тщательно подготовленному образцу.

На рисунке 41 представлены результаты испытаний на растяжение композитов на основе ПСФ, наполненных ПГ, ИГ и ТРГ. Изменения предела прочности композитов, наполненных ПГ, ИГ и ТРГ, имеет схожее поведение, как мы видим на графике.

Механические свойства полисульфона и графита сильно различаются, ПСФ пластичный полимер, тогда как графит хрупкий материал. С ростом содержания графитовых наполнителей происходит уменьшение толщины прослоек полимера между частицами, увеличивается пористость материала, в результате изменяется характер разрушения материала на хрупкий, происходит рост модуля упругости, пределы прочности и удлинения при разрыве уменьшаются с ростом концентрации наполнителей.

Прочность ПСФ снижается с 75 МПа для чистого полисульфона до 16.2 МПа, 25.7 МПа и 16.5 МПа для композиционного материала, наполненного 40 мас. % ПГ, ИГ и ТРГ соответственно. По сравнению с композиционными материалами, наполненными ПГ и ТРГ, небольшой размер частиц ИГ приводит к тому, что материал является более однородным, имеет меньше дефектов в структуре и имеет более высокую прочность на разрыв. Аналогичное поведение мы наблюдаем и при испытаниях на трехточечный изгиб.

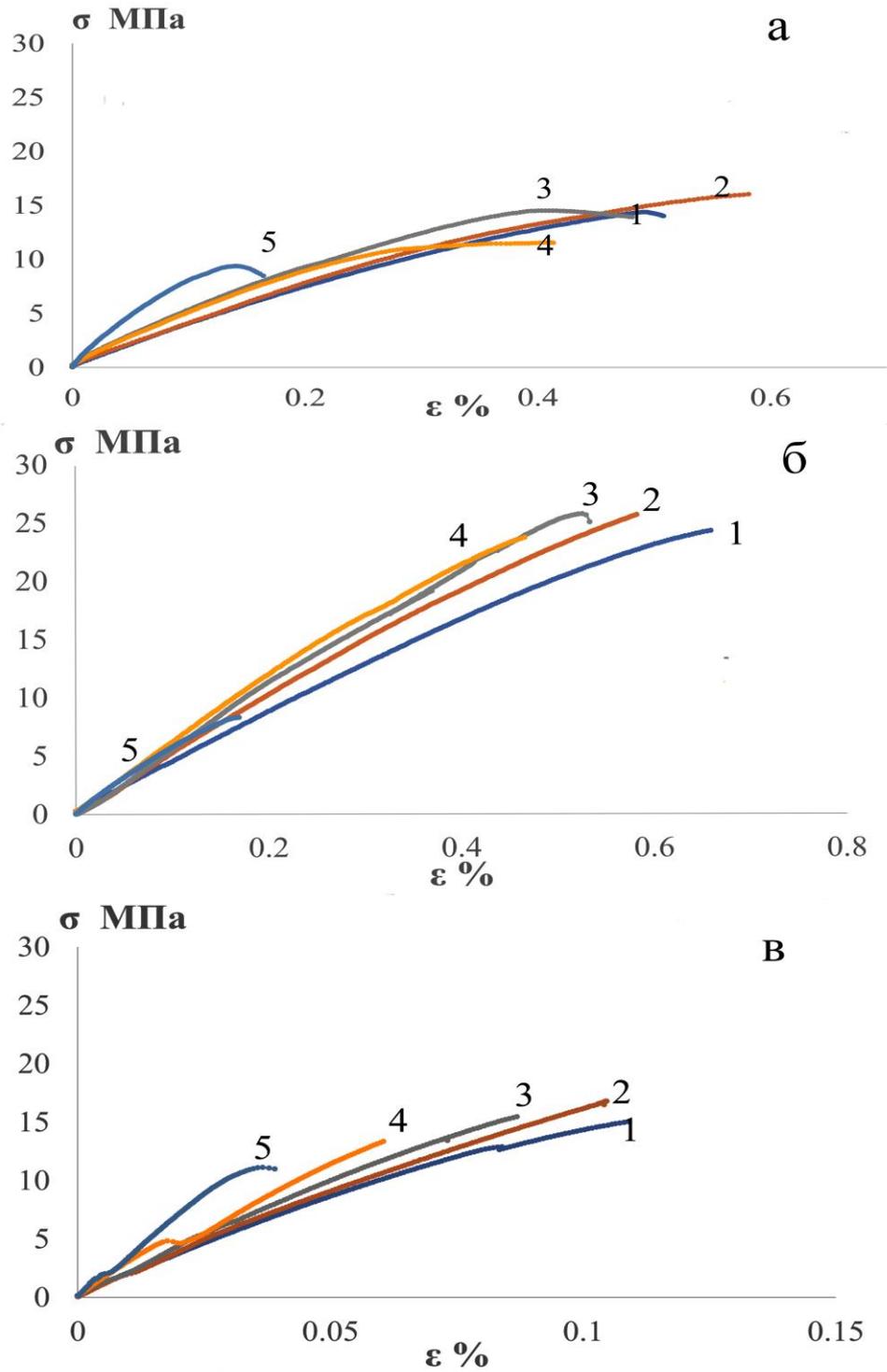


Рисунок 41. Характерные диаграммы нагрузка- деформация при испытании на растяжение композиционного материала на основе ПСФ, наполненного 30 (1). 40 (2). 50 (3). 60 (4) и 70 (5) масс. % ПГ, ИГ и ТРГ.

### 6.2.2 Система технический углерод - полисульфон

Рисунок 42 показывает результаты измерения прочности на изгиб для композиционного материал наполненного ТУ. По мере увеличения содержания ТУ в композите с 2 масс. % до 8 масс. % предел прочности снизился с 22.4 МПа до 13.5 МПа соответственно.

Из-за образования агломераций добавление большего количества черного углерода в композиционный материал может привести к снижению его прочности на разрыв. Поскольку частицы черного углерода имеют тенденцию группироваться или агломерироваться внутри полимерной матрицы, это может привести к тому, что участки материала станут более слабыми или подвергнутыми большому напряжению. Из-за плохой связи на границе раздела наполнитель-матрица, вызванной поверхностными контактами частиц черного углерода с полимерной матрицей, это также может привести к образованию микропустот или дефектов, которые служат местами разрушения при воздействии растягивающей нагрузки. Прочность композиционного материала на растяжение может снизиться из-за плохой межфазной адгезии, что может ограничить передачу нагрузки между двумя фазами.

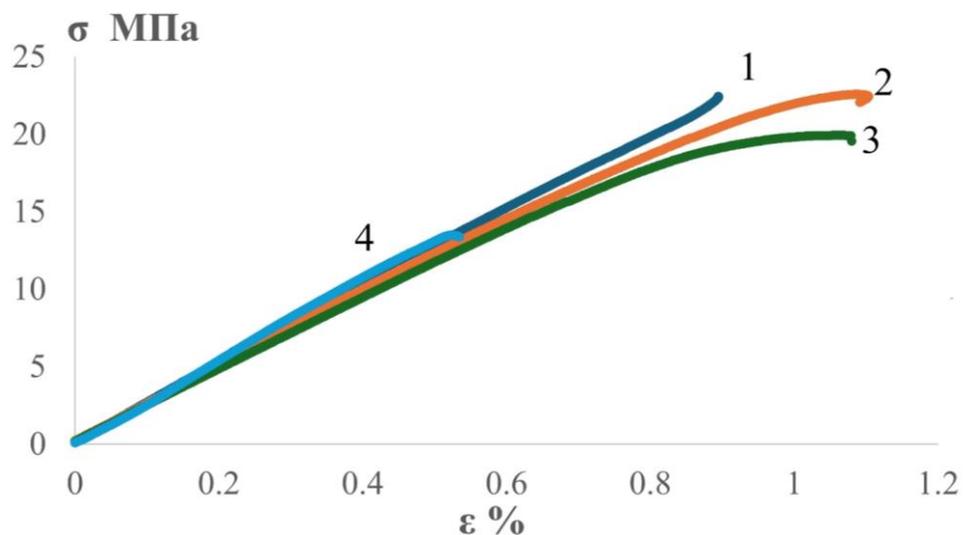


Рисунок 42. Характерные диаграммы нагрузка- деформация при испытании на растяжение композиционного материала на основе ПСФ, наполненного 2(1), 4 (2), 6 (3) и 8 (4) масс. % ТУ.

### 6.2.3 Система ИГ+ПГ+ПСФ

Исследованы образцы с соотношением от 0 масс. % ИГ + 100 масс. % ПГ и увеличивая содержание ИГ с шагом 10 масс. % ИГ, до 0 масс. % ИГ + 100 масс. % ПГ и присваивая каждому образцу номер, начиная с 1 для 0 масс. % ИГ + 100 масс. ПГ %, до 11 для 100 масс. % ИГ+ 0 масс. %ПГ.

Результаты на рисунке 43 показаны характерные диаграммы нагрузка — деформация при растяжении композиционного материала на основе полисульфона с различным соотношением ИГ и ПГ.

Образцы, содержащие 100% ПГ (0% ИГ) показывали средний предел прочности 14.5 МПа, в то время как с увеличением содержания ИГ % прочность остается практически неизменной; наблюдаемые, незначительны и лежат в пределах разброса экспериментальных данных, небольшое снижение отмечается между 10 и 40% ИГ. Это может потенциально быть результатом неравномерного распределения наполнителя или плохой адгезии между интерфейсами полимера и наполнителя. Однако предел прочности на растяжении увеличивается, когда содержание ИГ превышает 50%, достигая пикового значения 25.77 МПа при 100% ИГ, что в 1.7 раза больше, чем предел прочности на разрыв композиционного материала только с ПГ.

Это связано с тем, что искусственный графит обеспечивает улучшение прочности на растяжение по сравнению с натуральным графитом за счет заметно меньшего размера и лучшей дисперсии частиц, чем натуральный графит, что приводит к лучшему распределению напряжений в матрице. Это указывает на значительное увеличение при более высоких концентрациях ИГ, что связано с тем, что он образует лучшую несущую сеть и, следовательно, делает композит более устойчивым к растягивающим усилиям.

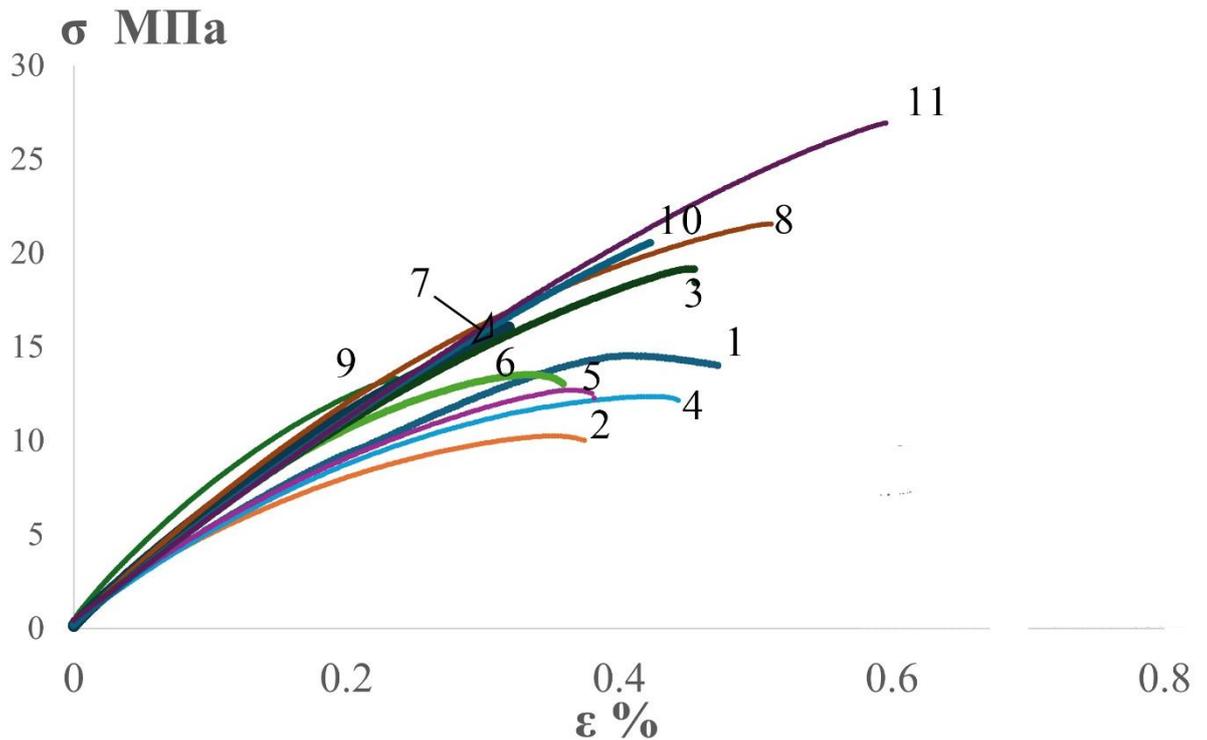


Рисунок 43. Характерные диаграммы нагрузка- деформация при испытании на растяжение композиционного материала на основе ПСФ, наполненного ПГ+ИГ; 100 масс. % ПГ (1), 90 масс. % ПГ (2); 80 масс. % ПГ (3); 70 масс. % ПГ (4); 60 масс. % ПГ (5); 50 масс. % ПГ (6); 40 масс. % ПГ (7); 30 масс. % ПГ (8); 20 масс. % ПГ (9); 10 масс. % ПГ (10); 0 масс. % ПГ (11)

#### 6.2.4 Системы ТУ+графит+ПСФ

Полученные результаты, представленные на рисунке 44, показывают, что использование технического углерода не оказало такого большого влияния на прочность композиционного материала на разрыв при добавлении 2 масс. % ТУ с 30 и 70 масс. % ПГ, прочность на разрыв составила 14.4; 9.4 МПа и стало 14.8; 10.1 МПа соответственно. И используя 4 масс. % ТУ, предел прочности при растяжении составил 13.7; 10.9 МПа. Небольшое улучшение мы заметили при использовании 2 и 4 масс. % ТУ с 70 масс. % ИГ, где предел прочности изменился с 8.29 МПа до 11.91; 12.47 МПа соответственно.

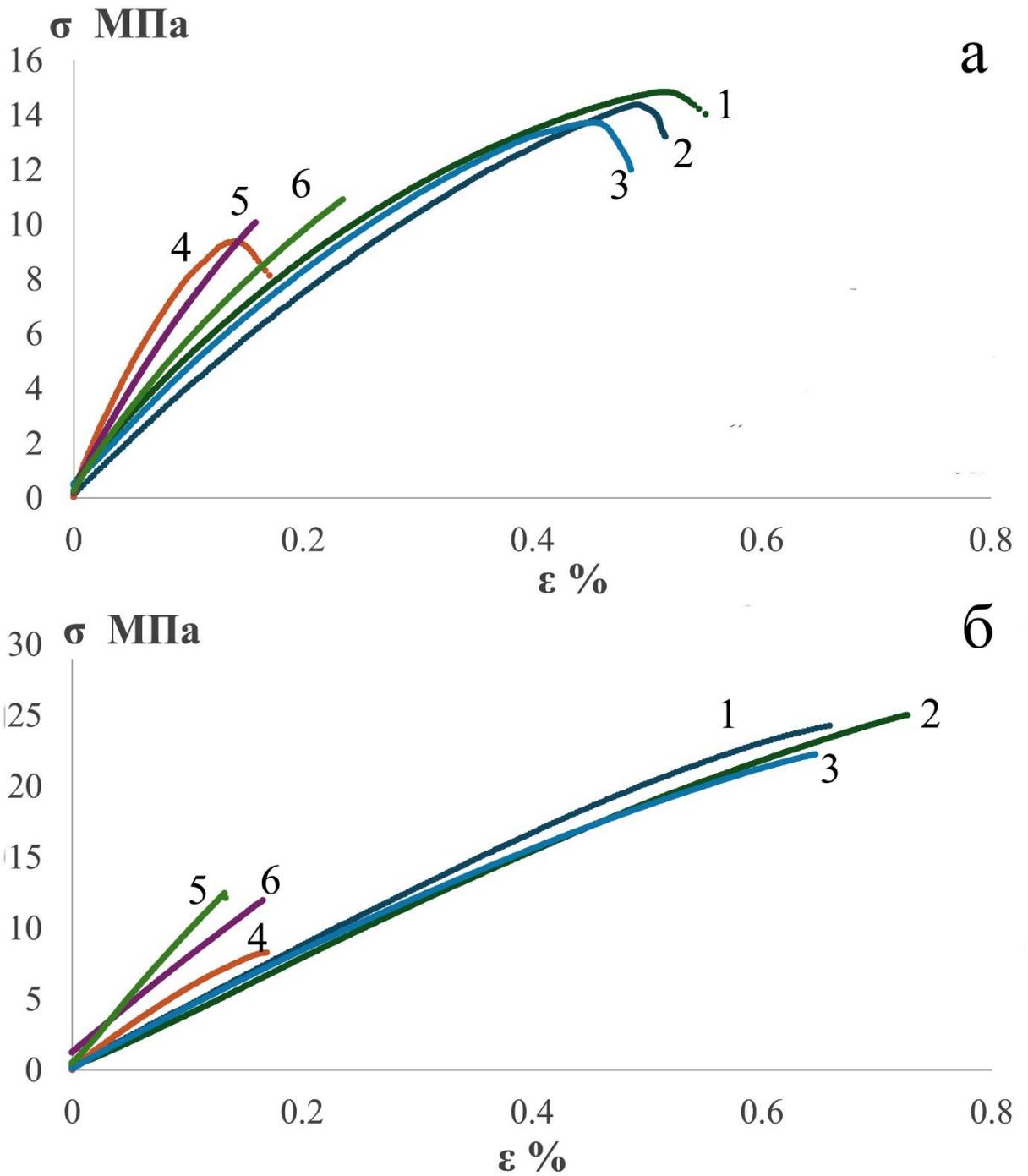


Рисунок 44. Характерные диаграммы нагрузка- деформация при испытании на растяжение композиционного материала на основе ПСФ, наполненного (а) 30 масс. % ПГ (1); 28 масс. % ПГ + 2 масс. % ТУ (2); 26 масс. % ПГ + 2 масс. % ТУ (3); 70 масс. % ПГ (4); 68 масс. % ПГ + 2 масс. % ТУ (5). 68 масс. % ПГ + 4 масс. % ТУ (6); (б) 30 масс. % ИГ (1); 28 масс. % ИГ + 2 масс. % ТУ (2); 26 масс. % ИГ + 2 масс. % ТУ (3); 70 масс. % ИГ (4); 68 масс. % ИГ + 2 масс. % ТУ (5). 68 масс. % ИГ + 4 масс. % ТУ (6).

### 6.3 Испытание на сжатие

#### 6.3.1 Системы ПГ+ПСФ, ИГ+ПСФ, ТРГ+ПСФ

Наилучшие результаты были получены, когда мы использовали ИГ в качестве наполнителя, как показано на рисунке 45. Микрофотографии СЭМ также могут быть использованы для объяснения этих результатов, поскольку они демонстрируют хорошую дисперсию между ПГ и матрицей, что способствует легкой передаче механических напряжений внутри композиционного материала. И ПГ, и ТРГ дали сопоставимые друг с другом результаты. Плохая дисперсия графита в матрице была отмечена, когда в качестве наполнителя использовался ПГ, а прочность на сжатие начала снижаться, когда количество наполнителя превысило 30 масс. %. Но из-за пористости ТРГ мы не смогли добиться тех же результатов, что и ИГ.

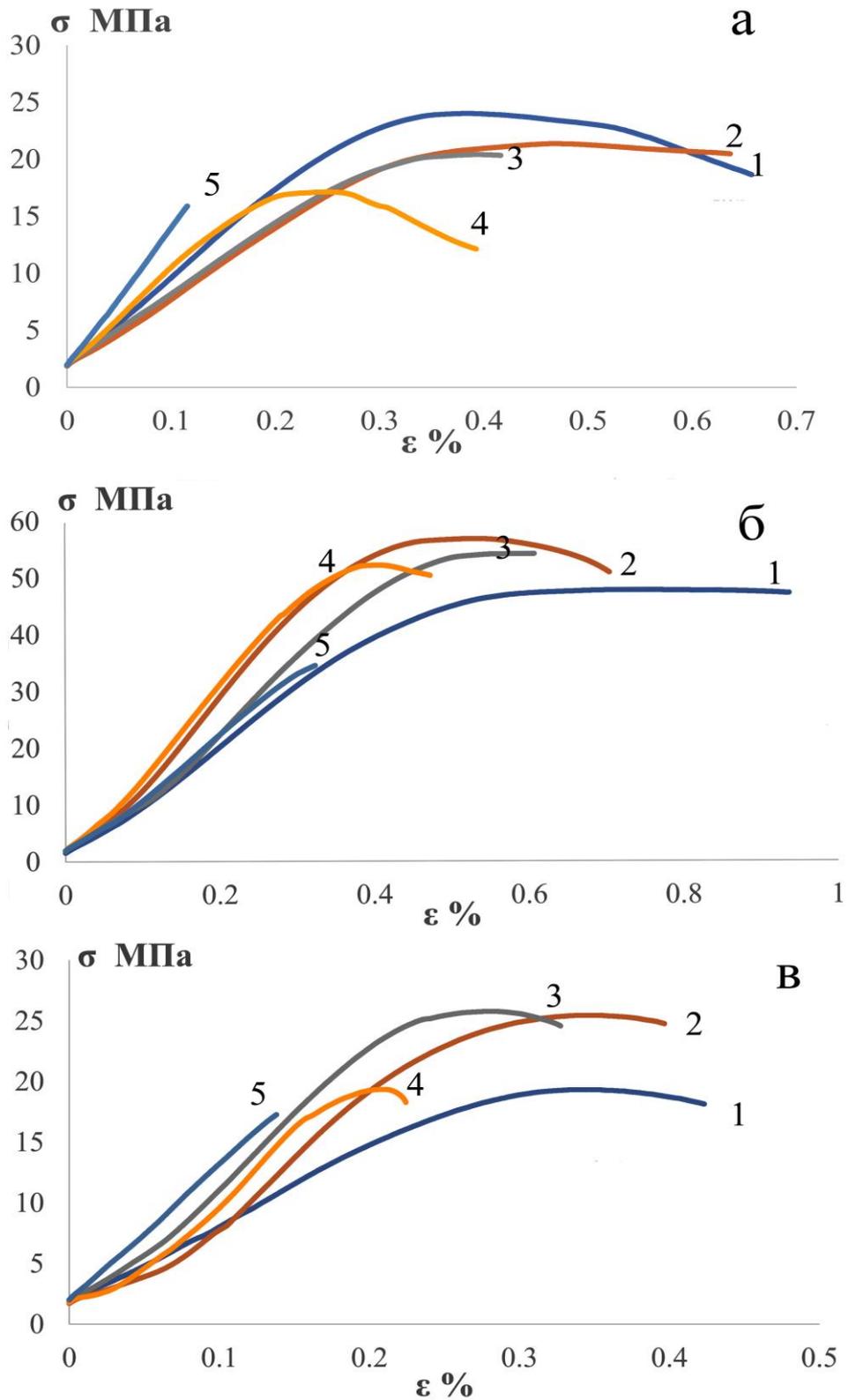


Рисунок 45. Характерные диаграммы нагрузка- деформация при испытании на сжатие композитов на основе ПСФ, наполненных 30 (1). 40 (2). 50 (3). 60 (4) и 70 (5) масс. % ПГ, ИГ и ТРГ.

### 6.3.2 Система технический углерод - полисульфон

На рисунке 46 показаны результаты испытаний на сжатие композиционного материала, наполненного ТУ. На рисунке показано, как прочность на разрыв композиционного материала возрастает примерно до 53.1 МПа при содержании ТУ до 4 масс. %. После этого она начинает снижаться, когда содержание ТУ превышает 4 масс. %, достигая 21.12 МПа при использовании 8 масс. %. Так увеличение содержания технического углерода в композиционном материале иногда может привести к снижению прочности на разрыв. Это явление возникает из-за таких факторов, как агломерация частиц технического углерода, которые могут создавать точки концентрации напряжений внутри материала, ослабляя общую структуру.

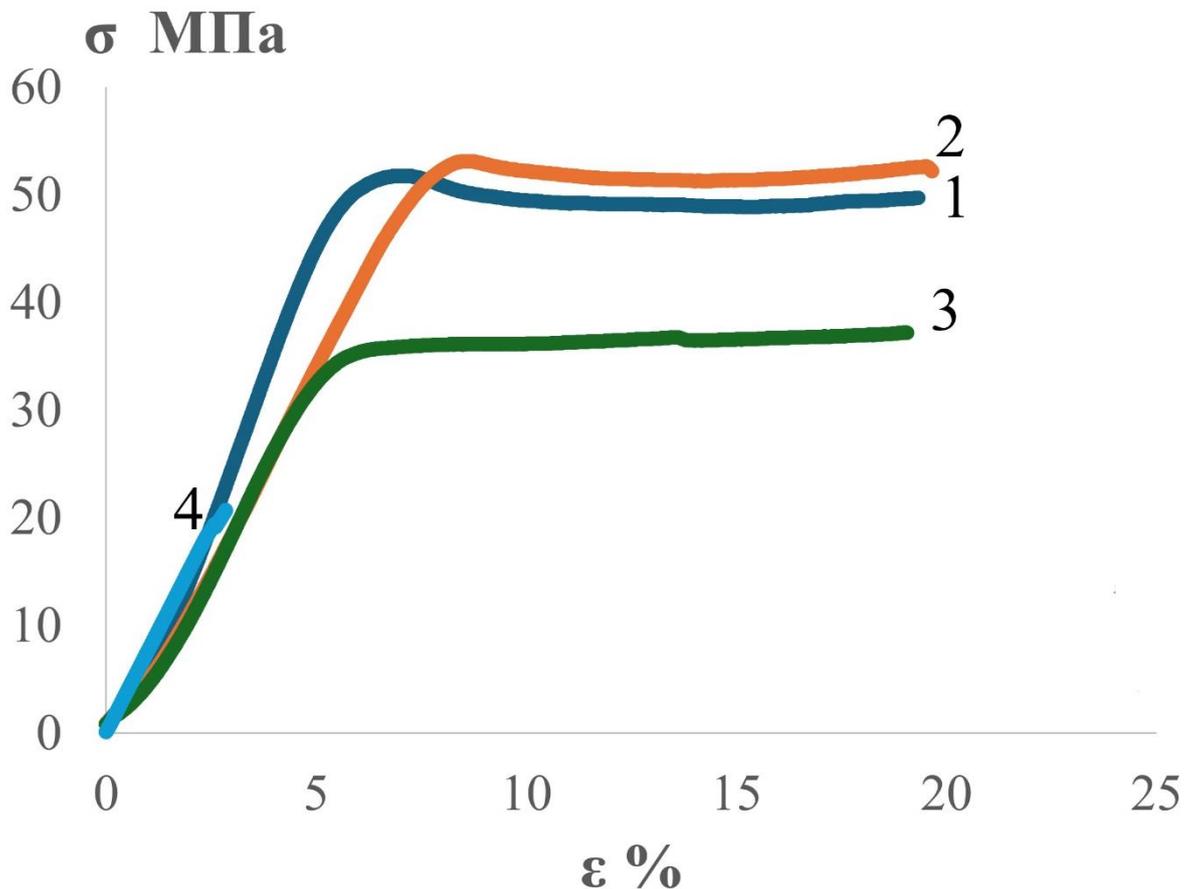


Рисунок 46. Характерные диаграммы нагрузка- деформация при испытании на сжатие композиционного материала на основе ПСФ, наполненного 2(1), 4 (2), 6 (3) и 8 (4) масс. % ТУ.

### 6.3.3 Система ИГ+ПГ+ПСФ

Образцы были изготовлены в форме прямоугольника размерами 80\*10 мм для измерения прочности на сжатие. Мы начали с 0 масс. % ИГ + 50 масс. % ПГ и увеличил его до 10 масс. % ИГ, пока не получим 0 масс. % ПГ и присваивают каждому образцу номер, начиная с 1 для 0 масс. % ИГ + 50 масс. % ПГ %, до 11 для 50 масс. % ИГ+ 0 масс. % ПГ.

Как видно, на рис. 47 композитный материал, наполненный 50 масс. % ПГ, имеет предел прочности на сжатие 20.4 МПа. Прочность на сжатие начала повышаться с увеличением содержания ИГ в композите, достигнув около 32.3 МПа на 50 масс. % ИГ. В полимерную матрицу можно добавлять искусственный графит в качестве наполнителя для и повышения его прочности на сжатие. В нашем случае использование 50/50 весового процента ПГ/ИГ в качестве наполнителя в композитном материале привело к снижению прочности на сжатие до 32.3 МПа, прежде чем начать расти до 56.1 МПа.

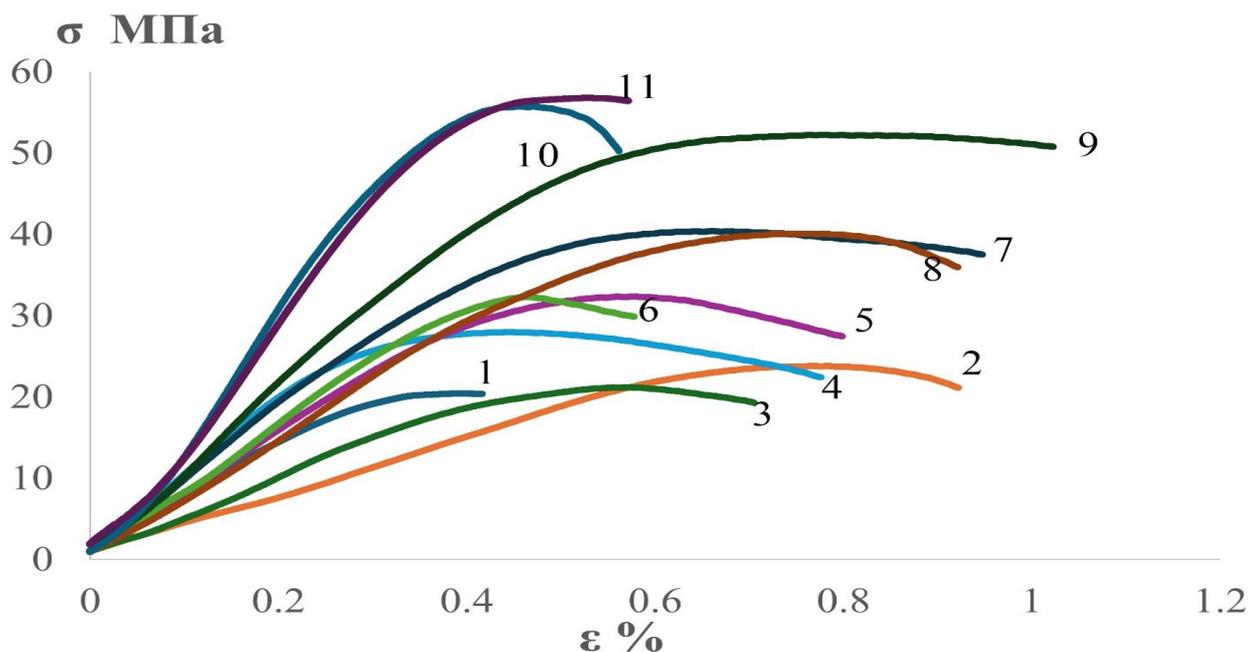


Рисунок 47. Характерные диаграммы нагрузка- деформация при испытании на сжатие композиционного материала на основе ПСФ, наполненного ПГ+ИГ; 100 масс. % ПГ (1), 90 масс. % ПГ (2); 80 масс. % ПГ (3); 70 масс. % ПГ (4); 60 масс. % ПГ (5); 50 масс. % ПГ (6); 40 масс. % ПГ (7); 30 масс. % ПГ (8); 20 масс. % ПГ (9); 10 масс. % ПГ (10); 0 масс. % ПГ

(11)

#### 6.3.4 Системы ТУ+графит+ПСФ

Прочность на сжатие композиционного материала с наполнением 30 и 70 масс. % ПГ составило 24.1 и 17.6 МПа соответственно (рис. 48). Как мы видели перед добавлением 2 масс. % ТУ привел к улучшению свойств композиционного материала и составил 36.3 МПа, при этом частицы ТУ спрессовались с частицами ПГ и образовали хорошие пути для передачи тепла и механической нагрузки. Добавление более 2 масс. %, если ТУ не оказывает большого влияния на свойства композиционного материала, при котором прочность на сжатие составила 28.9 МПа. Также добавление 2 и 4 масс. % ТУ к композиту, наполненному 70 масс. % ПГ как мы видим, не оказывает большого влияния на прочность на сжатие.

Использование ИГ в качестве наполнителя дает композиционному материалу лучшую устойчивость к нагрузкам по сравнению с использованием ПГ в качестве наполнителя, где испытание на сжатие составляло 47.7 и 34.5 МПа при использовании 30 и 70 масс. % ИГ. В случае использования ТУ с ИГ мы видим улучшение свойств композиционного материала благодаря совместимости между ТУ и частицами ИГ. Мы достигли прочности на сжатие около 56.3 МПа, используя 4 масс. % ТУ с 66 масс. % ИГ.

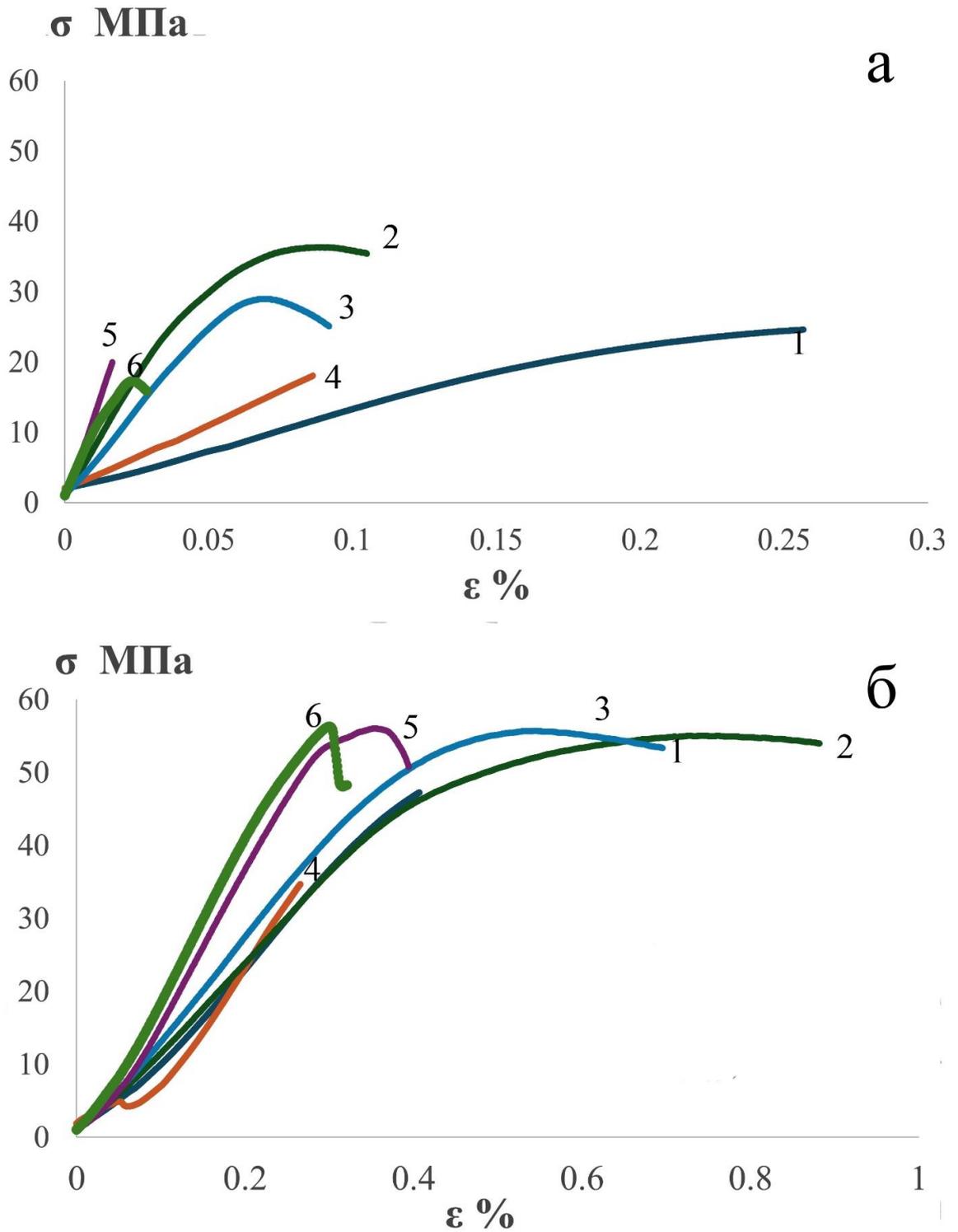


Рисунок 48. Характерные диаграммы нагрузка- деформация при испытании на сжатие композиционного материала на основе ПСФ, наполненного (а) 30 масс. % ПГ (1); 28 масс. % ПГ + 2 масс. % ТУ (2); 26 масс. % ПГ + 2 масс. % ТУ (3); 70 масс. % ПГ (4); 68 масс. % ПГ + 2 масс. % ТУ (5), 68 масс. % ПГ + 4 масс. % ТУ (6); (б) 30 масс. % ИГ (1); 28 масс. % ИГ + 2 масс. % ТУ (2); 26 масс. % ИГ + 2 масс. % ТУ (3); 70 масс. % ИГ (4); 68 масс. % ИГ + 2 масс. % ТУ (5), 68 масс. % ИГ + 4 масс. % ТУ (6).

Механические характеристики и модуль Юнга композиционного материала наполненного ПГ, ИГ и ТРГ в зависимости от содержания наполнителя представлены в таблицах 7 и 8.

При использовании ИГ в качестве наполнителя он лучше переносит механические нагрузки, чем при использовании ПГ и ТРГ. Это объясняется тем, что использование мелкозернистых наполнителей придает композиционным материалам большую плотность и долговечность, что создает возможность для наполнителя и полимера разделить механическую нагрузку. Компаунд, имеющий зазоры между наполнителем и полимером, получается при использовании наполнителя с крупными гранулами.

Следовательно, прочность композиционного материала также увеличивается за счет присутствия более мелких частиц. Композиты с лучшими механическими свойствами могут также быть результатом оптимизации частиц наполнителя с точки зрения количества, размера, распределения и формы. Причина изменения механических свойств заключается в том, что адгезия между полимером и наполнителем не всегда достаточно прочна, чтобы обеспечить канал для передачи механических напряжений между матрицей и наполнителем. С учетом пределов прочности ненаполненного ПСФ на изгиб, растяжение и сжатие, которые составляют 122 МПа, 75 МПа и 89.6 МПа соответственно, можно предположить, как мы обсуждали ранее, что добавление наполнителя графитового типа к полисульфону увеличивает хрупкость матрицы и повышает ее хрупкость. жесткость при одновременном снижении эластичности полимера.

По мере увеличения содержания наполнителя модуль молодости также увеличивался, что приводило к получению более хрупкого материала. Таблица 10 показывает, что, вообще говоря, модуль Юнга линейно возрастает с увеличением содержания наполнителя, что указывает на повышение жесткости композитов, армированных графитом.

Механические характеристики и модуль Юнга исследованных композитов в зависимости от содержания наполнителя для композиционного материала наполненного ТУ представлены в таблицах 9.

Глядя на результаты, мы можем предположить, что это правда, что добавление дополнительного технического углерода может вызвать снижение механических характеристик после того, как концентрация материала достигнет порога, известного как

порог перколяции или степень перколяции. Сеть частиц технического углерода в материале становится все более связанной за пределами этого порога просачивания, позволяя передавать тепло или электрические заряды. Но чрезмерное создание сети может также привести к развитию слабых мест в материале и оказать вредное воздействие на механические свойства, включая сжатие, прочность на растяжение и прочность на изгиб.

Композиционный материал может стать более гибким и менее устойчивым к деформации, если его модуль Юнга уменьшается. Это может произойти по ряду причин, включая изменения в структуре, содержании или обработке материала.

Очень важно помнить, что модуль Юнга материала играет решающую роль в прогнозировании его поведения под нагрузкой. Снижение модуля Юнга может повлиять на общие механические характеристики материала, включая его способность выдерживать нагрузки и сохранять стабильность размеров.

Подводя итог, можно отметить, что использование гибридных наполнителей в композиционных материалах, т. е. ПГ и ИГ может оказывать неблагоприятное воздействие на композитный материал, изначально наполненный натуральным графитом. Однако, как только в качестве первоначального наполнителя используется 50/50 ИГ/ПГ, механические свойства начинают улучшаться, как показывают таблицы 10.

Мы обнаружили, что добавление технического углерода в композиты, содержащие искусственный графит, улучшает их механические свойства, как следствие использования технического углерода в качестве второго графитового наполнителя. Технический углерод является распространенным армирующим наполнителем, используемым в композиционных материалах для повышения прочности, жесткости и ударопрочности. Его большая площадь поверхности и высокое соотношение сторон могут помочь улучшить механические качества и прочность материала. В таблицах 11 описаны основные результаты механических испытаний композиционного материала, наполненного ПГ+ТУ и ИГ+ТУ.

## 6.4. Выводы по главе 6

Высоконаполненные композиционные материалы, содержащие от 30 до 70 масс. % углеродных наполнителей имеют пределы прочности на растяжение, сжатие и трехточечный изгиб на уровне 20–50 % от прочности исходного полимера. Получаемые значения прочности сопоставимы с соответствующими значениями прочности чистых графитированных материалов, но превосходят последние с точки зрения величины деформации при разрушении. Что может обеспечивать термическое прессование и сборку крупногабаритных пакетов пластин.

При равных степенях наполнения наилучшие значения прочности показывают материалы, наполненные искусственным графитом.

Предельными степенями наполнения техническим углеродом по критерию обеспечения сохранения прочности не менее 12 МПа является 4 масс. %

Таблица 7. Механические свойства композиционного материала на основе ПСФ, наполненных ПГ, ИГ и ТРГ.

| Содержание наполнителя масс. % | Прочность на изгиб МПа |          |          | Прочность на растяжение МПа |          |          | Прочность на сжатие МПа |          |          |
|--------------------------------|------------------------|----------|----------|-----------------------------|----------|----------|-------------------------|----------|----------|
|                                | ПГ                     | ИГ       | ТРГ      | ПГ                          | ИГ       | ТРГ      | ПГ                      | ИГ       | ТРГ      |
| 0                              | 122±4.2                | 122±4.2  | 122±4.2  | 49±2.3                      | 49±2.3   | 49±2.3   | 89.6±3.1                | 89.6±3.1 | 89.6±3.1 |
| 30                             | 41.7±4.5               | 45.1±3.4 | 32.8±3.1 | 16.2±1.6                    | 19.2±1.6 | 15.1±1.4 | 24.1±1.8                | 47.7±2.3 | 19.3±1.8 |
| 40                             | 31.9±2.5               | 55.9±3.5 | 55.8±4.6 | 15.4±1.3                    | 25.6±1.8 | 16.5±1.6 | 21.4±1.7                | 54.7±2.7 | 25.4±1.8 |
| 50                             | 26.3±3.4               | 48.6±3.8 | 45.3±3.8 | 14.5±1.3                    | 25.8±1.8 | 15.5±1.5 | 20.4±1.8                | 56.1±2.8 | 25.8±1.8 |
| 60                             | 31.1±2.3               | 48.4±3.6 | 35.4±4.1 | 11.4±1.2                    | 23.3±1.7 | 14.1±1.2 | 17.1±1.6                | 52.1±2.6 | 19.3±1.7 |
| 70                             | 24.1±3.2               | 29.2±4.2 | 26.8±2.1 | 9.8±1.1                     | 8.9±1.1  | 11.1±1.2 | 17.6±1.3                | 34.5±2.2 | 17.2±1.6 |

Таблица 8. Модуль упругости композиционного материал на основе ПСФ, наполненного ПГ, ИГ и ТРГ.

| Содержание наполнителя масс. % | Прочность на изгиб   |         |              | Прочность на растяжение |         |         | Прочность на сжатие  |          |         |
|--------------------------------|----------------------|---------|--------------|-------------------------|---------|---------|----------------------|----------|---------|
|                                | Модуль упругости ГПа |         |              | Модуль упругости ГПа    |         |         | Модуль упругости ГПа |          |         |
|                                | ПГ                   | ИГ      | ТРГ          | ПГ                      | ИГ      | ТРГ     | ПГ                   | ИГ       | ТРГ     |
| 0                              | 2.6±0.1              | 2.6±0.1 | 2.6±0.1      | 2.3±0.1                 | 2.3±0.1 | 2.3±0.1 | 2.6±0.1              | 2.6±0.1  | 2.6±0.1 |
| 30                             | 5.3±0.3              | 3.8±0.2 | 3.9±0.1<br>8 | 3.7±0.2                 | 4.1±0.2 | 3.3±0.2 | 3.3±0.2              | 0.8±0.1  | 2.7±0.2 |
| 40                             | 5.8±0.3              | 4.5±0.3 | 5.1±0.3      | 4.6±0.2                 | 4.9±0.3 | 1.4±0.1 | 1.4±0.1              | 1.19±0.1 | 2.3±0.1 |
| 50                             | 6.5±0.4              | 4.6±0.3 | 6.9±0.5      | 5.3±0.3                 | 5.4±0.4 | 2.4±0.2 | 2.4±0.1              | 2.31±0.2 | 2.5±0.1 |
| 60                             | 7.3±0.5              | 7±0.5   | 7.8±0.5      | 9.7±0.6                 | 4.3±0.2 | 2.6±0.1 | 2.6±0.1              | 2.9±0.2  | 3.9±0.2 |
| 70                             | 8.4±0.2              | 3.2±0.1 | 9.7±0.9      | 4.1±0.2                 | 9.7±0.9 | 2.8±0.1 | 2.8±0.1              | 3.5±0.3  | 4.7±0.3 |

Таблица 9. Механические свойства композиционного материала на основе ПСФ, наполненного ТУ

| Содержание наполнителя масс. % | Прочность на изгиб МПа | Модуль упругости ГПа | Прочность на растяжение МПа | Модуль упругости ГПа | Прочность на сжатие МПа | Модуль упругости ГПа |
|--------------------------------|------------------------|----------------------|-----------------------------|----------------------|-------------------------|----------------------|
| 0                              | 122±4.2                | 2.6±0.1              | 49±2.3                      | 2.3±0.1              | 89.6±3.1                | 2.6±0.1              |
| 2                              | 49.9±2.6               | 2.3±0.09             | 22.5±1.5                    | 2.6±0.12             | 52.3±2.5                | 1.04±0.04            |
| 4                              | 51.4±3.2               | 2.4±0.09             | 22.6±1.6                    | 2.4±0.1              | 53.2±2.6                | 0.9±0.01             |
| 6                              | 32.6±1.9               | 1.8±0.05             | 19.9±1.4                    | 2.3±0.1              | 37.7±1.9                | 0.8±0.02             |
| 8                              | 21.3±1.2               | 1.3±0.04             | 13.5±1.2                    | 2.5±0.1              | 21.1±1.2                | 1.4±0.02             |

Таблица 10. Механические свойства композиционного материала на основе ПСФ, наполненного ПГ+ИГ

| Содержание наполнителя масс. % | Прочность на изгиб МПа | Модуль упругости ГПа | Прочность на растяжение МПа | Модуль упругости ГПа | Прочность на сжатие МПа | Модуль упругости ГПа |
|--------------------------------|------------------------|----------------------|-----------------------------|----------------------|-------------------------|----------------------|
| 0 масс. % ИГ + 100 масс. % ПГ  | 26.3±3.4               | 6.6±0.22             | 14.5±1.6                    | 5.3±0.31             | 20.4±1.9                | 2.4±0.15             |
| 10 масс. % ИГ + 90 масс. % ПГ  | 22.7±3.4               | 2.5±0.1              | 11.3±1.3                    | 4.3±0.29             | 23.7±1.9                | 0.8±0.1              |
| 20 масс. % ИГ + 80 масс. % ПГ  | 18.3±2.5               | 4.7±0.15             | 13.1±1.5                    | 5.3±0.31             | 21.2±1.8                | 0.7±0.09             |
| 30 масс. % ИГ + 70 масс. % ПГ  | 19±2.5                 | 5.3±0.20             | 12.3±1.5                    | 4.6±0.29             | 27.9±1.9                | 0.7±0.09             |
| 40 масс. % ИГ + 60 масс. % ПГ  | 21.9±2.6               | 5.8±0.23             | 12.7±1.5                    | 4.7±0.29             | 32.3±2.1                | 0.7±0.0              |
| 50 масс. % ИГ + 50 масс. % ПГ  | 22.1±2.6               | 4.3±0.2              | 13.5±1.7                    | 5.9±0.29             | 32.3±2.2                | 0.8±0.1              |
| 60 масс. % ИГ + 40 масс. % ПГ  | 32.2±2.8               | 6.2±0.3              | 16.1±1.9                    | 6.2±0.32             | 40.4±3.3                | 1.1±0.1              |
| 70 масс. % ИГ + 30 масс. % ПГ  | 34.3±3.1               | 5.4±0.23             | 21.5±2.1                    | 6.5±0.32             | 40.7±3.5                | 1.3±0.11             |
| 80 масс. % ИГ + 20 масс. % ПГ  | 37.5±3.21              | 5.1±0.25             | 19.1±1.9                    | 5.9±0.28             | 52.7±4.5                | 1.4±0.12             |
| 90 масс. % ИГ + 10 масс. % ПГ  | 42.7±3.5               | 4.2±0.2              | 20.5±2.0                    | 5.7±0.29             | 55.7±4.3                | 1.6±0.09             |
| 100 масс. % ИГ + 0 масс. % ПГ  | 48.6±3.8               | 4.5±0.22             | 25.8±2.6                    | 5.4±0.28             | 56.1±4.3                | 2.31±0.1             |

Таблица 11. Механические свойства композиционного материала на основе ПСФ, наполненного ПГ+ТУ и ИГ+ТУ

| Содержание наполнителя масс. % | Прочность на изгиб МПа | Модуль упругости ГПа | Прочность на растяжение МПа | Модуль упругости ГПа | Прочность на сжатие МПа | Модуль упругости ГПа |
|--------------------------------|------------------------|----------------------|-----------------------------|----------------------|-------------------------|----------------------|
| 28 масс. % ПГ +2 масс. % ТУ    | 23.7±2.6               | 4.2±0.1              | 14.8±1.1                    | 4.5±0.15             | 36.3±3.5                | 0.7±0.08             |
| 26 масс. % ПГ +4 масс. % ТУ    | 22.5±2.5               | 5.4±0.2              | 13.7±1.9                    | 4.1±0.134            | 28.9±2.2                | 0.5±0.05             |
| 68 масс. % ПГ +2 масс. % ТУ    | 14.5±2.1               | 3.5±0.15             | 10.1±1.3                    | 5.4±0.143            | 19.9±2.1                | 1.2±0.08             |
| 66 масс. % ПГ +4 масс. % ТУ    | 10.9±1.8               | 3.9±0.13             | 10.9±1.3                    | 5.2±0.142            | 17.3±1.9                | 0.9±0.02             |
| 28 масс. % ИГ +2 масс. % ТУ    | 50.3±4.5               | 3.8±0.112            | 25±2.5                      | 3.8±0.14             | 55±3.2                  | 1.2±0.12             |
| 26 масс. % ИГ +4 масс. % ТУ    | 51.6±5.6               | 3.9±0.14             | 22.5±2.4                    | 4.5±0.15             | 55.7±3.8                | 1.03±0.10            |
| 68 масс. % ИГ +2 масс. % ТУ    | 44.7±2.8               | 7.7±0.25             | 11.9±1.4                    | 6.6±0.18             | 56±3.6                  | 1.9±0.13             |
| 66 масс. % ИГ +4 масс. % ТУ    | 32.7±2.5               | 7.3±0.22             | 12.5±1.5                    | 7.5±0.21             | 56.3±3.2                | 1.9±0.12             |

## Глава 7 Определение угла смачивания композиционного материала на основе ПСФ

При осаждении капли жидкости на поверхность материала, за счет поверхностного натяжения жидкости и притяжения к поверхности капля принимает форму купола. Идеальная полусфера образуется, если капля маленькая и поверхностное натяжение жидкости сильное. Угол между касательной к поверхности жидкости и поверхностью твердого тела в этой точке известен как контактный угол (рисунок 49).

Низкое значение угла смачивания указывает на то, что материал является гидрофильным, а это означает, что молекулы воды имеют более высокое сродство к подложке. Термин «гидрофильный» относится к материалам, которые легко адсорбируют на поверхности молекулы воды, поскольку они содержат активные полярные функциональные группы.

Увеличение угла смачивания предполагает, что поверхность обладает меньшей избыточной энергией.



Рисунок 49. определение краевого угла смачивания капли воды с поверхностью композиционного материала.

Результаты измерения угла для композиционных материалов, содержащих ПГ, ИГ и ТРГ, результаты представлены на рисунке 50.

Угол смачивания чистого полисульфона составляет  $68^\circ$  при использовании ПГ, ИГ и ТРГ в качестве наполнителя отмечается увеличение краевых углов до  $106.3^\circ$ ,  $119^\circ$  и  $118^\circ$  соответственно, как показано в таблице 12.

Принято, что поверхность, которая отталкивает воду или является гидрофобной, характеризуется углом контакта с водой более  $90$  градусов. Капля воды имеет тенденцию скатываться с поверхности и образовывать шарики, а не впитывать ее, когда угол контакта

превышает 90 градусов. Гидрофобные свойства композиционных материалов улучшались с увеличением содержания наполнителей с 30 до 70 масс. % как представлено в таблице 12.

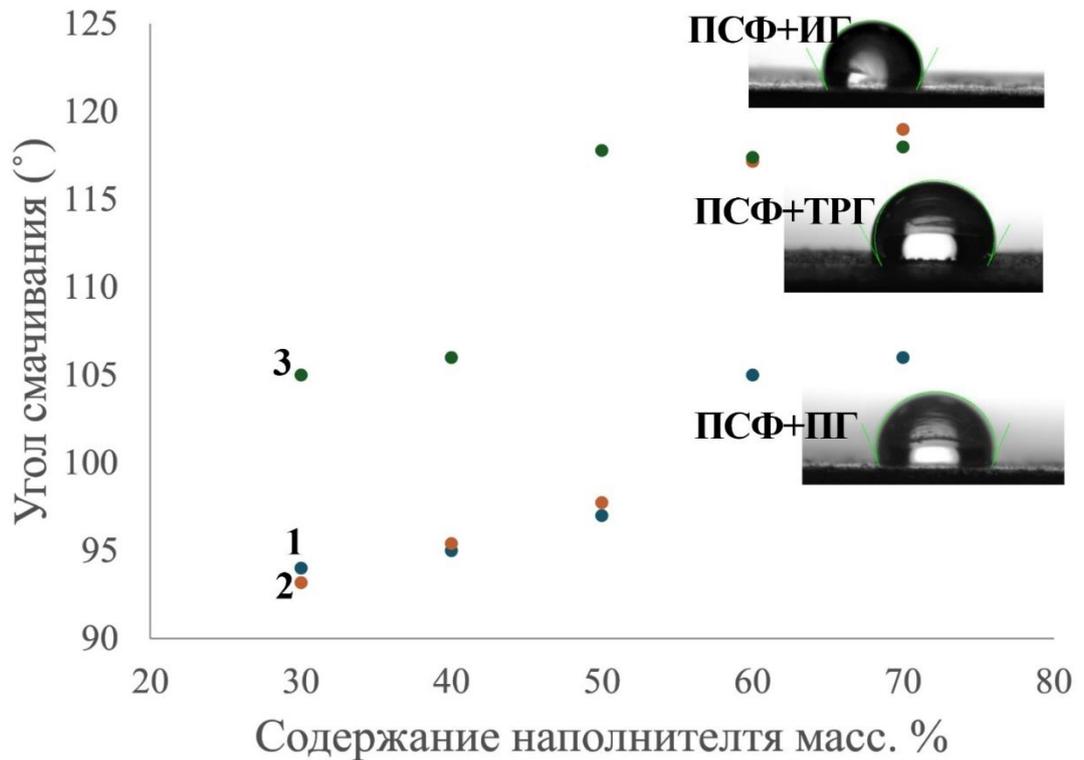


Рисунок 50. Угол смачивания композиционного материала на основе ПСФ наполненного ПГ, ИГ и ТРГ

Таблица 12. Значение угла смачивания композиционного материал наполненного ПГ, ИГ и ТРГ

| Содержание наполнителя масс. % | Угол смачивания ° |           |           |           |
|--------------------------------|-------------------|-----------|-----------|-----------|
|                                | ПСФ               | ПСФ+ПГ    | ПСФ+ИГ    | ПСФ+ТРГ   |
| 0                              | 68                | -         | -         | -         |
| 30                             | -                 | 96.5±3.8  | 93.2±3.8  | 105±4.1   |
| 40                             | -                 | 95.6±3.9  | 95.4±3.5  | 106±4.2   |
| 50                             | -                 | 97.8±3.9  | 97.7±3.5  | 117.8±4.6 |
| 60                             | -                 | 105.7±4.1 | 117.2±4.6 | 117.4±4.6 |
| 70                             | -                 | 106.3±4.1 | 119±4.6   | 118±4.6   |

Добавление 2 масс.% технического углерода в полисульфон приводит к увеличению угла смачивания с 68 до 96°. На рисунке 51 и таблице 13 представлены результаты

измерения угла смачивания водой материала ПСФ + ТУ, с содержанием технического углерода от 2 до 8 масс. %.

Угол контакта композиционного материала с водой уменьшается по мере увеличения концентрации технического углерода, поскольку технический углерод включает кислородсодержащие гидрофильные функциональные группы.

Мы получили угол смачивания  $96.6^\circ$ , когда использовали в композите 2 масс. % ТУ. По мере увеличения содержания ТУ в композите угол начал уменьшаться до  $86.5^\circ$  для композиционного материала, который содержал 8 масс. % ТУ.

Смачиваемость и поверхностная энергия композиционного материала могут быть изменены путем добавления технического углерода, причиной снижения краевого угла является образование крупных агломератов состоящих из частиц ТУ в полимерной матрице при степенях наполнения превышающих 2 масс. %

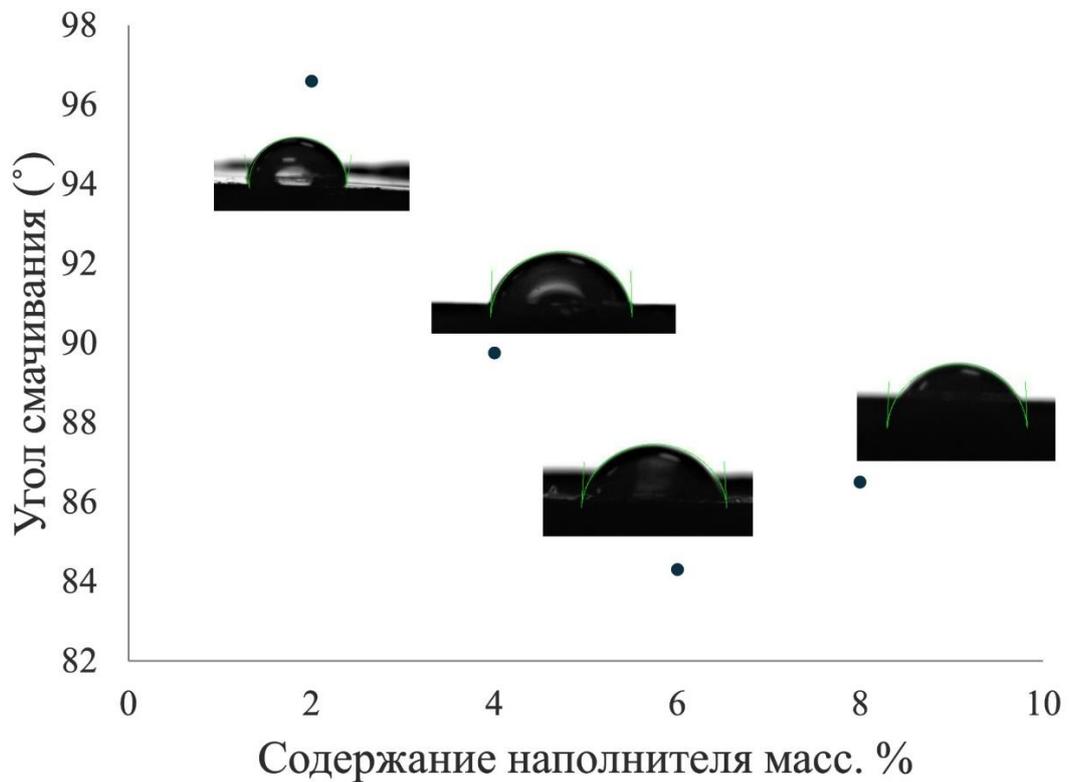


Рисунок 51. Угол смачивания композиционного материала на основе ПСФ наполненного ТУ

Таблица 13. Угол смачивания композиционного материала на основе ПСФ наполненного ТУ

| Содержание наполнителя масс. % | ПСФ    | ПСФ+ТУ   |
|--------------------------------|--------|----------|
| 0                              | 68±2.3 |          |
| 2                              | -      | 96.6±3.8 |
| 4                              | -      | 89.7±3.2 |
| 6                              | -      | 84.5±3.2 |
| 8                              | -      | 86.5±3.2 |

Как и в случае с предыдущими экспериментами по изучению эффекта совместного использования природного и искусственного графита в качестве наполнителей в композиционных материалах, отметим, что угол начинает увеличиваться при содержании 50 и более масс. % природного графита или искусственного графита и составляет около 97°. При смешивании природного и искусственного графита в составе наполнителя угол смачивания начал увеличиваться по мере увеличения содержания искусственного графита, пока мы не достигли угла 106°, используя 70/30 (ИГ/ПГ), затем он начал уменьшаться до 97°, если использовать 50% искусственного графита как видно из результатов представленных на рисунке 52 и в таблице 14.

Размеры частиц, форма и соотношение природного и искусственного графита могут различаться, что может повлиять на общие характеристики смачивания композиционного материала. Следовательно, в зависимости от уникальных характеристик каждой формы графита и того, как они взаимодействуют друг с другом в составе композиционного материала, добавление в материал комбинации природного и искусственного графита может оказывать различное влияние на угол контакта с водой.

Таким образом, сочетание природного и искусственного графита может помочь в создании необходимого краевого угла при контакте с водой. Возможно улучшить гидрофобные свойства композиционного материала и увеличить угол контакта с водой за счет оптимизации рецептуры и производственных параметров.

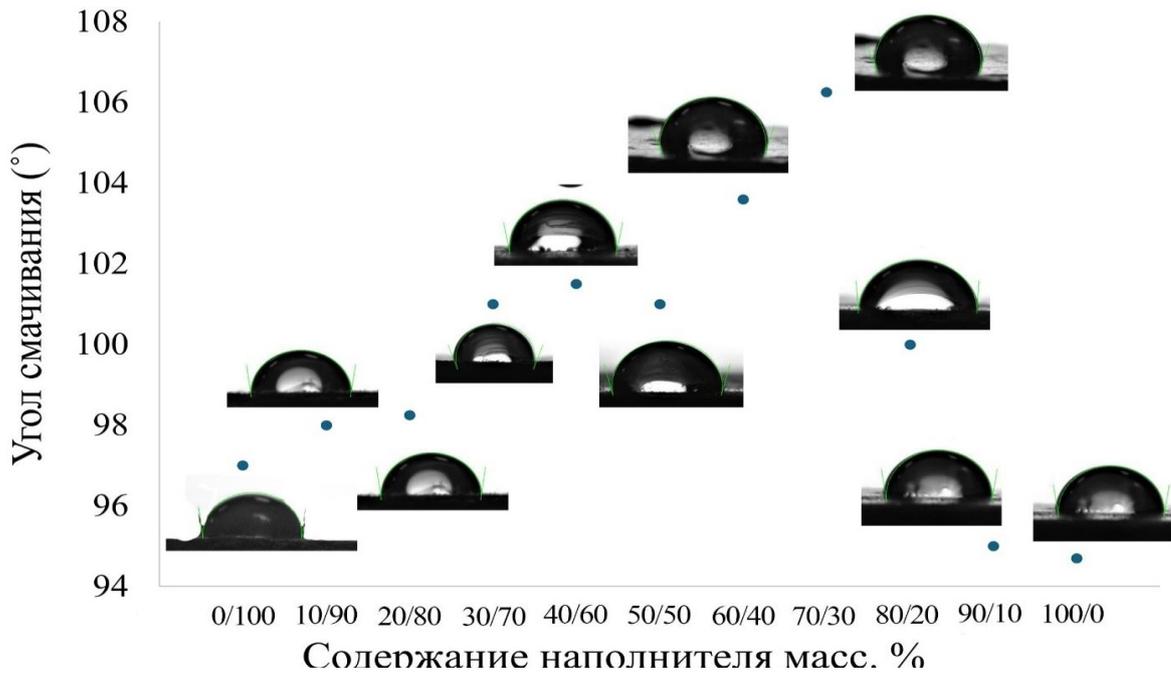


Рисунок 52. Угол смачивания композиционного материала на основе ПСФ наполненного  
ПГ +ИГ

Таблица 14. Угол смачивания композиционного материала на основе ПСФ наполненного  
ПГ +ИГ

| Содержание наполнителя масс. % | Угол смачивания (°) |
|--------------------------------|---------------------|
| 0 масс. % ИГ + 100 масс. % ПГ  | 97±4.5              |
| 10 масс. % ИГ + 90 масс. % ПГ  | 98±4.5              |
| 20 масс. % ИГ + 80 масс. % ПГ  | 98.25±4.5           |
| 30 масс. % ИГ + 70 масс. % ПГ  | 101±4.8             |
| 40 масс. % ИГ + 60 масс. % ПГ  | 101.5±4.8           |
| 50 масс. % ИГ + 50 масс. % ПГ  | 101±4.8             |
| 60 масс. % ИГ + 40 масс. % ПГ  | 103.6±4.9           |
| 70 масс. % ИГ + 30 масс. % ПГ  | 106.25±4.9          |
| 80 масс. % ИГ + 20 масс. % ПГ  | 100±4.3             |
| 90 масс. % ИГ + 10 масс. % ПГ  | 95±3.5              |
| 100 масс. % ИГ + 0 масс. % ПГ  | 94.7±3.5            |

Результаты совместного использования ТУ в качестве наполнителя с графитом представлены на рисунке 53 и таблице 15.

Тип и концентрация используемых наполнителей, материал матрицы и характеристики поверхности композиционного материала — это лишь некоторые из переменных, которые могут влиять на то, как ТУ влияет на угол смачивания. Исследования показали, что поверхностную энергию композиционного материала, содержащего два вида углеродных наполнителей можно повысить за счет добавления технического углерода, который снижает угол контакта.

Влияние ТУ при этом не однозначно, например добавление к 30 масс. % графита ТУ увеличило угол смачивания композиционного материала, но добавление к 70 масс. % наоборот привело к уменьшению угла смачивания композиционного материала.

Известно, что благодаря своей высокой поверхностной энергии и гидрофильным свойствам углеродная сажа способствует уменьшению углов смачивания. Уменьшенный угол контакта приводит к улучшению смачивания поверхности жидкости. По этой причине добавление технического углерода в композитный материал часто должно приводить к уменьшению угла смачивания, а не к увеличению. При сочетании технического углерода с другими наполнителями угол смачивания композиционного материала увеличивается. Это явление может быть вызвано множеством сложных взаимодействий между самими наполнителями, материалом матрицы, обработкой поверхности и параметрами обработки.

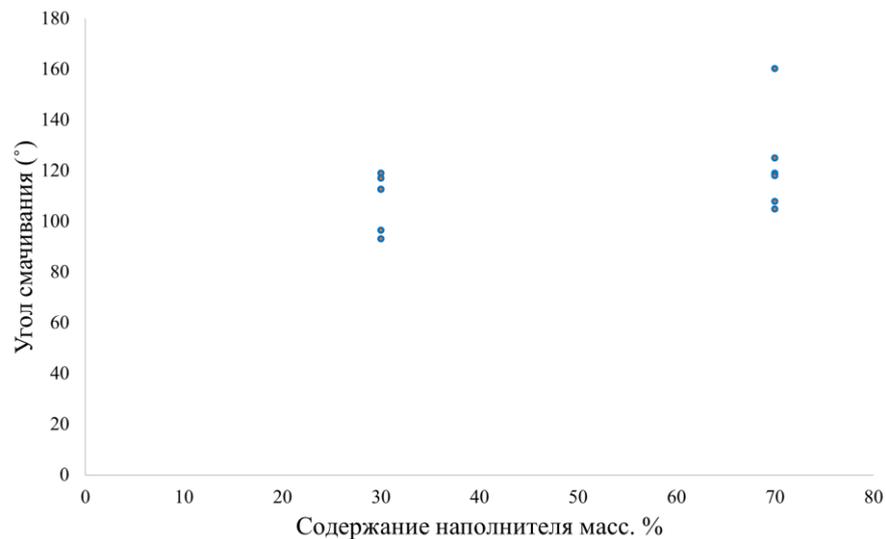


Рисунок 53. Угол смачивания композиционного материала на основе ПСФ наполненного ПГ+ТУ и ИГ+ТУ

Таблица 15. Угол смачивания композиционного материала на основе ПСФ наполненного ПГ+ТУ и ИГ+ТУ

| Содержание наполнителя масс. % | Угол смачивания (°) |
|--------------------------------|---------------------|
| 30 масс. % ПГ                  | 96.5±3.8            |
| 70 масс. % ПГ                  | 106.3±4.1           |
| 30 масс. % ИГ                  | 93.19±3.4           |
| 70 масс. % ИГ                  | 119±4.9             |
| 28 масс. % ПГ +2 масс. % ТУ    | 112.7±4.6           |
| 26 масс. % ПГ +4 масс. % ТУ    | 117±4.8             |
| 68 масс. % ПГ +2 масс. % ТУ    | 125±5.1             |
| 66 масс. % ПГ +4 масс. % ТУ    | 118±4.9             |
| 28 масс. % ИГ +2 масс. % ТУ    | 112.78±4.2          |
| 26 масс. % ИГ +4 масс. % ТУ    | 119±4.9             |
| 68 масс. % ИГ +2 масс. % ТУ    | 108±4.1             |
| 66 масс. % ИГ +4 масс. % ТУ    | 105±4.1             |

## Выводы по главе 7

Использование в качестве наполнителей природного, искусственного и терморасширенного графита приводит к увеличению краевого угла смачивания композиционных материалов на основе полисульфона, так угол смачивания при использовании 70 масс. % ПГ, ИГ и ТРГ возрастает с  $68^\circ$  до  $106.31^\circ$ ,  $119^\circ$  и  $118^\circ$  соответственно.

Введение до 2 масс. % технического углерода увеличивает краевой угол смачивания до  $68^\circ$  до  $96.6^\circ$ , при дальнейшем увеличении содержания ТУ в материале происходит его снижение до  $86.55^\circ$  при увеличении содержания ТУ до 8 масс. %. Снижение обусловлено образованием крупных агломератов ТУ в полимерной матрице.

При использовании в качестве наполнителя смеси природного и искусственного графитов наблюдается зависимость краевого угла от соотношения графитов в смеси с максимумом при  $106.2^\circ$  и соотношении 70 масс. % ИГ + 30 масс. % ПГ. Данная смесь графитов имеет наибольшую насыпную плотность и плотность утряски.

При совместном использовании в качестве наполнителей ТУ и графита наблюдается рост краевого угла смачивания по отношению к материалам сравнения, с ростом степени наполнения ТУ, при наполнении выше 2 масс.% продолжается рост краевого угла смачивания с ростом содержания ТУ, при наполнениях 70 масс.% графита краевые углы снижаются с ростом содержания ТУ.

## ВЫВОДЫ

1. Разработан растворный метод получения композиционных материалов, обеспечивающий достижение высоких степеней наполнения функциональными углеродными частицами в композиционных материалах с матрицей из полисульфона. Определены оптимальные температура и давление термопрессования, которые составили 180 °С и 93 МПа соответственно.
2. Впервые получены композиционные материалы на основе термопластичного полисульфона, наполненного техническим углеродом и природным графитом, с электропроводностью до 55,5 См/см и теплопроводностью до 37,1 Вт/м<sup>2</sup>К.
3. Показано, что совместное использование природного и искусственного графита в качестве наполнителя обеспечивает уменьшение анизотропии тепло-электропроводности получаемых композиционных материалов;
4. Дополнительное введение в качестве наполнителя до 4 масс. % технического углерода в высоконаполненные композиционные материалы обеспечивает повышение тепло- электропроводности.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] T. A. Yemata, Q. Ye, H. Zhou, A. K. K. Kyaw, W. S. Chin, and J. Xu. Conducting polymer-based thermoelectric composites: Principles, processing, and applications. // in Hybrid Polymer Composite Materials: Applications, Elsevier Inc., 2017, pp. 169–195. doi: 10.1016/B978-0-08-100785-3.00006-1.
- [2] Y. Ivanov, Valerii Cheshkov, and Margarita Natova, Polymer Composite Materials — Interface Phenomena & Processes (Solid Mechanics and Its Applications, 90). // Springer; Softcover reprint of the original 1st ed., 2001.
- [3] Aminul Islam, Md Zillur Rahman, and Akm Parvez Iqbal. A critical review of developments in characterizations of polymer matrix composites with particulate reinforcements // Reference Module in Materials Science and Materials Engineering, 2023.
- [4] Haibin Ning, Thermoplastic Composites: Principles and Applications. // De Gruyter, 2021.P 343
- [5] H. Ning. Additive manufacturing of thermoplastic composites Recycled Composite Material for new Stormwater Inlet Tops Design View project Recycling of plastics View project. // [Online]. Available: <https://www.researchgate.net/publication/361037018>
- [6] E. Dhandapani, S. Thangarasu, S. Ramesh, K. Ramesh, R. Vasudevan, and N. Duraisamy, Recent development and prospective of carbonaceous material, conducting polymer and their composite electrode materials for supercapacitor—A review. // J Energy Storage, 2022. vol. 52, p. 104937.
- [7] Dipen Kumar Rajak, Pratiksha H. Wagh, and Emanoil Linul. A Review on Synthetic Fibers for Polymer Matrix Composites: Performance, Failure Modes and Applications. // Materials. 2022 vol. 15, p. 4790.
- [8] Ming-Yuan Shen, Zih-Hao Guo, and Wan-Ting Feng. A study on the characteristics and thermal properties of modified regenerated carbon fiber reinforced thermoplastic composite recycled from waste wind turbine blade spar. // Compos B Eng. 2023 vol. 264, p. 110878.
- [9] J. Chen, X. Huang, B. Sun, and P. Jiang. Highly thermally conductive yet electrically insulating polymer/boron nitride nanosheets nanocomposite films for improved thermal management capability. // ACS Nano. 2019. pp. 337-345.
- [10] Gulnara Shamsaddin Gasimova. About the development, application and innovations of composites. // Azerbaijan Chemical Journal, vol. 2023, no. 2, pp. 186–200. doi: 10.32737/0005-2531-2023-2-186-200.

- [11] Yanfei Xu, Xiaoxue Wang, Jiawei Zhou, Bai Song, Zhang Jiang, Elizabeth M. Y. Lee, Samuel Huberma, Karen K. Gleason, and Gang Chen. Molecular engineered conjugated polymer with high thermal conductivity. // *Sci. Adv.* 4. 2018. DOI:10.1126/sciadv.aar3031
- [12] А.А. Батаев and В.А. Батаев, “Композиционные материалы строение, получение, применение. // Научная библиотека ПГТУ. 2002. р. 381.
- [13] Митрофанов А. Д. К 59 Физика полимеров: Учеб. пособие // Владим. гос. ун-т; Владимир. 2001. 345 с.
- [14] R. Dweiri and J. Sahari, “Electrical properties of carbon-based polypropylene composites for bipolar plates in polymer electrolyte membrane fuel cell (PEMFC). // *J Power Sources*. 2007. vol. 171, no. 2, pp. 424–432.
- [15] Кулик В. И., Нилов А. С. Связующие для полимерных композиционных материалов. // учебное пособие; Балт. гос. техн. ун-т. – СПб., 2019. – 52 с.
- [16] M. Subbir Parvej, M. Ishak Khan, and M. Khalid Hossain. 3 - Preparation of nanoparticle-based polymer composites. // *Nanoparticle-Based Polymer Composites*, 2022. pp. 55–94.
- [17] R. Barreira-Pinto, R. Carneiro, M. Miranda, and R. M. Guedes. Polymer-Matrix Composites: Characterising the Impact of Environmental Factors on Their Lifetime. // *Materials*. 2023. 16. P. 3913. doi: 10.3390/ma16113913.
- [18] B. Abu-Jdayil, A. H. Mourad, W. Hittini, M. Hassan, and S. Hameedi. Traditional, state-of-the-art and renewable thermal building insulation materials: An overview. // *Construction and Building Materials*. 2019. P. 709-735. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2019.04.102.
- [19] Edward N. Peters. 1 - Engineering Thermoplastics—Materials, Properties, Trends, in *Applied Plastics Engineering Handbook (Second Edition)*. // William Andrew Publishing. 2017. pp. 3–26.
- [20] Liting Liu, Minshu Du, Feng Liu. Recent advances in interface microscopic characterization of carbon fiber-reinforced polymer composites. // *Sec. Polymeric and Composite Materials*. 2023. <https://doi.org/10.3389/fmats.2023.1124338>
- [21] Heiner Strathmann. Ion-Exchange Membrane Separation Processes. // *Chemical engineering*. 2004, pp. 89–146. ISBN: 9780080509402
- [22] D. Kyriacos. Chapter 21 - High-Temperature Engineering Thermoplastics. // *Brydson's Plastics Materials (Eighth Edition)*. 2017. pp. 545–615. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-35824-8.00021-9>
- [23] Vinny R. Sastri, *Plastics in Medical Devices Properties, Requirements, and Applications*. // *Materials science*. 2021. eBook ISBN: 9780323851275

- [24] A. V. Khvatov, N. G. Shilkina, and S. M. Lomakin. Thermal and Physical and Mechanical Properties of Polysulfone Composites with Carbon Nanotubes. // *Russian Journal of Physical Chemistry B*. 2019. pp. 519–524. DOI: 10.1134/S1990793119030175
- [25] Irina Dubnikova, Evgeniya Kuvardina, Vadim Krasheninnikov, Sergey Lomakin, Sergey Lomakin, and Sergey Kuznetsov. The effect of multiwalled carbon nanotube dimensions on the morphology, mechanical, and electrical properties of melt mixed polypropylene-based composites. // *J Appl Polym Sci*. 2010. pp. 259–272. <https://doi.org/10.1002/app.31979>
- [26] I. Y. Jang, O. H. Kweon, K. E. Kim, G. J. Hwang, S. B. Moon, and A. S. Kang. Application of polysulfone (PSf)- and polyether ether ketone (PEEK)-tungstophosphoric acid (TPA) composite membranes for water electrolysis. // *J Memb Sci*. 2008. vol. 322, no. 1, pp. 154–161. doi: 10.1016/j.memsci.2008.05.028.
- [27] J.M. Bae and I. Honma. Properties of selected sulfonated polymers as proton-conducting electrolytes for polymer electrolyte fuel cells. // *Solid State Ionics* 14. 2002. pp. 89-194 DOI: 10.1016/S0167-2738(02)00011-5.
- [28] F. Lufrano, G. Squadrito, and E. Passalacqua. Sulfonated polysulfone as promising membranes for polymer electrolyte fuel cells. // *J. Appl. Polym. Sci*. 2000. pp. 1250–1256. DOI: 10.1002/1097-4628(20000808)77:6%3C1250::AID-APP9%3E3.0.CO;2-R
- [29] In-Young Jang, Gab-Jin Hwang, Oh-Hwan Kweon, Sang-Bong Moon, Kyoung-Eon Kim, and An-Soo Kang. Application of polysulfone (PSf)– and polyether ether ketone (PEEK)–tungstophosphoric acid (TPA) composite membranes for water electrolysis. // *J Memb Sci*. 2008. pp. 154–161. DOI: 10.1016/j.memsci.2008.05.028
- [30] Y. Zhang, P. Song, S. Fu, and F. Chen. Morphological structure and mechanical properties of epoxy/polysulfone/cellulose nanofiber ternary nanocomposites. // *Compos. Sci. Technol*. 2015. pp. 66–71. DOI: 10.1016/j.compscitech.2015.05.003
- [31] D. Olmos, S. G. Prolongo, and J. González-benito, Thermo-mechanical properties of polysulfone based nanocomposites with well dispersed silica nanoparticles. // *Compos. PART B*. 2014. pp. 307–314. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2014.01.054>
- [32] Edward N. Peter. 1 - Engineering Thermoplastics—Materials, Properties, Trends. In *Applied Plastics Engineering Handbook (Second Edition)*. // Processing, Materials, and Applications. 2017. P. 3-26. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-39040-8.00001-8>
- [33] A. Sagle and B. Freeman. *Fundamentals of Membranes for Water Treatment, The Future of Desalination in Texas*, 2004.

- [34] E. S. Dmitrieva, T. S. Anokhina, E. G. Novitsky, V. V. Volkov, I. L. Borisov, and A. Vp. M. for O.-W. S. A. Review. Volkov. Polymeric Membranes for Oil-Water Separation: A Review. // *Polymers (Basel)*. 2022. p. 989. <https://doi.org/10.3390/polym14050980>
- [35] Márcio Temtem, Teresa Casimiro, and Ana Aguiar-Ricardo. Solvent power and depressurization rate effects in the formation of polysulfone membranes with CO<sub>2</sub>-assisted phase inversion method. // *J Memb Sci*. 2006. pp. 244–252. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2006.06.037>
- [36] Jimoh K. Adewole, Abdul Latif Ahmad, Suzylawati Ismail, Suzylawati Ismail, Choe Peng Leo, and Abdullah Sultan. Comparative studies on the effects of casting solvent on physico-chemical and gas transport properties of dense polysulfone membrane used for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation. // *Journal of Applied Polymer Science*. 2015. p. 27. DOI: [10.1002/app.42205](https://doi.org/10.1002/app.42205)
- [37] M. Ionita, A. M. Pandele, L. Crica, and L. Pilan. Improving the thermal and mechanical properties of polysulfone by incorporation of graphene oxide. // *Compos B Eng*. 2014. vol. 59, pp. 133–139. doi: 10.1016/j.compositesb.2013.11.018.
- [38] S. Kim, L. Chen, J. K. Johnson, and E. Marand, Polysulfone and functionalized carbon nanotube mixed matrix membranes for gas separation: Theory and experiment. // *J Memb Sci*. 2007. vol. 294, no. 1–2, pp. 147–158. doi: 10.1016/j.memsci.2007.02.028.
- [39] H. Zhao, L. Wu, Z. Zhou, L. Zhang, and H. Chen. Improving the antifouling property of polysulfone ultrafiltration membrane by incorporation of isocyanate-treated graphene oxide. // *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2013. vol. 15, no. 23, pp. 9084–9092. doi: 10.1039/c3cp50955a.
- [40] P. Anadão, Lais Sato, and Hélio Wiebeck, Study of the influence of graphite content on polysulfone-graphite composite membrane properties. // *J Therm Anal Calorim*. 2018. p. 134. DOI: 10.1007/s10973-018-7700-2
- [41] S. Ningaraju, K. Jagadish, S. Srikantaswamy, A. P. Gnana Prakash, and H. B. Ravikumar. Synthesis of graphite oxide nanoparticles and conductivity studies of PSF/GO and PSAN/GO polymer nanocomposites. // *Materials Science and Engineering: B*. 2019. vol. 246, pp. 62–75. doi: 10.1016/j.mseb.2019.06.002.
- [42] Beatriz Prieto-Simón and Esteve Fàbregas. New redox mediator-modified polysulfone composite films for the development of dehydrogenase-based biosensors. // *Biosens Bioelectron*, 2006. pp. 131–137. DOI: 10.1016/j.bios.2005.12.014

- [43] Лишних М.А. Виды наполнителей для создания полимерных композиционных материалов. // Международный научный журнал «ВЕСТНИК НАУКИ». 2022. № 5 (50) p. 5.
- [44] Shaokai Wang, Downes, Rebekah, Young, Charles, Haldane, David; Hao, Ayou; Liang, Richard; Wang, Ben; Zhang, Chun; Maskell, Rob. Carbon Fiber/Carbon Nanotube Buckypaper Interply Hybrid Composites: Manufacturing Process and Tensile Properties. // *Adv Eng Mater.* 2015. vol. 17, no. 10, pp. 1442–1453. doi: 10.1002/adem.201500034.
- [45] Q. Chen, L. Zhang, A. Rahman, Z. Zhou, X. F. Wu, and H. Fong. Hybrid multi-scale epoxy composite made of conventional carbon fiber fabrics with interlaminar regions containing electrospun carbon nanofiber mats. // *Compos Part A Appl Sci Manuf.* 2011. vol. 42, no. 12, pp. 2036–2042. doi: 10.1016/j.compositesa.2011.09.010.
- [46] B. A. Alshammari, F. S. Al-Mubaddel, M. R. Karim, M. Hossain, A. S. Al-Mutairi, and A. N. Wilkinson. Addition of graphite filler to enhance electrical, morphological, thermal, and mechanical properties in poly (ethylene terephthalate): Experimental characterization and material modeling. // *Polymers (Basel).* 2019. vol. 11, no. 9. doi: 10.3390/polym11091411.
- [47] R. Sengupta, M. Bhattacharya, S. Bandyopadhyay, and A. K. Bhowmick. A review on the mechanical and electrical properties of graphite and modified graphite reinforced polymer composites. // *Progress in Polymer Science.* 2011. 36(5). Pp.638-670. doi: 10.1016/j.progpolymsci.2010.11.003.
- [48] Yasuda E, Endo M, Oya A, and Tanabe Y. Carbon alloys—novel concepts to develop carbon science and technology. // Elsevier Science Ltd. 2003. pp. 3–11.
- [49] Sungjin Park and Rodney S Ruoff. Chemical methods for the production of graphenes. // *Nat Nanotechnol.* 2009. pp. 217–24. DOI: 10.1038/nnano.2009.58
- [50] Pierson HO. Handbook of carbon, graphite, diamond and fullerenes—properties, processing and applications. // Noyes publication. 1993. P. 417.
- [51] B. Suresha, S. Seetharamu, and P. S. Kumaran. Investigations on the influence of graphite filler on dry sliding wear and abrasive wear behaviour of carbon fabric reinforced epoxy composites. // *Wear.* 2009. vol. 267, pp. 1405–1414. DOI: [10.1016/j.wear.2009.01.026](https://doi.org/10.1016/j.wear.2009.01.026)
- [52] R. Gilardi, D. Bonacchi, and M. E. Spahr, “Graphitic Carbon Powders for Polymer Applications. // in *Polymers and Polymeric Composites: A Reference Series.*, Berlin, Heidelberg.: Springer. 2016. pp 1–25.
- [53] Roberto C. Dante. Handbook of Friction Materials and their Applications. // Engineering and technology. 2016.ISBN: 9780081006207

- [54] Колокольцев Сергей Николаевич. Углеродные материалы. Свойства, технологии, применения. Долгопродный: Издательский Дом. // Интеллект. 2012. P.296
- [55] Ю. А. Курганова, Разработка и применение дисперсно упрочненных алюмоматричных композиционных материалов в машиностроении. Диссертация. 2008.
- [56] I. Krupa and I. Chod. Physical properties of thermoplastic/graphite composites. // *European Polymer Journal*. 2001. 37(11). Pp. 2159-2168
- [57] Md. Wasi Ahmad, Kanhu Soren, Baban Dey, Mohd. Shariq Khan, and Arup Choudhury. Synergistic reinforcement effect of 3D graphene@multi-walled carbon nanotube hybrid nanofiller in enhancing the electrical, EMI-shielding, and mechanical properties of polyethersulfone. // *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*. 2021. vol. 26, no. 8, pp.1-18. DOI: 10.1080/1023666X.2021.1976898
- [58] H. Yin et al. Self-assembly of 3D-graphite block infiltrated phase change materials with increased thermal conductivity. // *J Clean Prod*. 2019. vol. 235, pp. 359–368. doi: 10.1016/j.jclepro.2019.06.355.
- [59] A. Kasgoz, D. Akin, A. I. Ayten, and A. Durmus. Effect of different types of carbon fillers on mechanical and rheological properties of cyclic olefin copolymer (COC) composites. // *Compos B Eng*. 2014. vol. 66, pp. 126–135. doi: 10.1016/j.compositesb.2014.05.010.
- [60] Bhatt P and Goe A. Carbon Fibres: Production, Properties and Potential Use. // *Material science research India*. 2017. vol. 14, no. 1. DOI : <http://dx.doi.org/10.13005/msri/140109>
- [61] M. Li, Yizao Wan, Wan Yizao, Gao Zhifang, Xiong,Guangyao, Wang Xiaoming, Wan Changbiao. Preparation and properties of polyamide 6 thermal conductive composites reinforced with fibers. // *Materials & Design*. 2013. vol. 51, pp. 257–261. doi: 10.1016/j.matdes.2013.03.076.
- [62] S. Goussous, W. Xu, X. Wu, and K. Xia. Al-C nanocomposites consolidated by back pressure equal channel angular pressing. // *Compos Sci Technol*. 2009. vol. 69, no. 11–12, pp. 1997–2001. doi: 10.1016/j.compscitech.2009.05.004.
- [63] J. C. Huang, Carbon black filled conducting polymers and polymer blends. // *Advances in Polymer Technology*. Dec. 2002. Pp. 299 – 313. doi: 10.1002/adv.10025.
- [64] H. J. Choi, M. S. Kim, D. Ahn, S. Y. Yeo, and S. Lee. Electrical percolation threshold of carbon black in a polymer matrix and its application to antistatic fibre. // *Sci Rep*. 2019. vol. 9, no. 1. doi: 10.1038/s41598-019-42495-1.
- [65] Danqi Ren, Shaodi Zheng, Feng Wu, Wei Yang, Zhengying Liu, and Mingbo Yang. // Formation and evolution of the carbon black network in polyethylene/carbon black composites:

Rheology and conductivity properties. // *J Appl Polym Sci*. 2014. vol. 131, no. 7. <https://doi.org/10.1002/app.39953>

[66] M. Wen, X. Sun, L. Su, J. Shen, J. Li, and S. Guo. The electrical conductivity of carbon nanotube/carbon black/polypropylene composites prepared through multistage stretching extrusion. // *Polymer (Guildf)*. 2012. vol. 53, no. 7. pp. 1602–1610. doi: 10.1016/j.polymer.2012.02.003.

[67] I. Burmistrov, N. Gorshkov, I. Ilinykh, D. Muratov, E. Kolesnikov, S. Anshin, I. Mazov, J.-P. Issi, D. Kusnezov a. Improvement of carbon black-based polymer composite electrical conductivity with additions of MWCNT. // *Compos Sci Technol*. 2016. vol. 129. pp. 79–85. doi: 10.1016/j.compscitech.2016.03.032.

[68] Maryam Ahmadzadeh Tofighy and Toraj Mohammadi. Chapter Nine - Barrier, Diffusion, and Transport Properties of Rubber Nanocomposites Containing Carbon Nanofillers. // in *Carbon-Based Nanofillers and Their Rubber Nanocomposites, Fundamentals and Applications*, 2019, pp. 253–285.

[69] Y. mo Du, Y. xun Zhuansun, R. Chen, L. Lin, Y. Lin, and J. guo Li. Mesenchymal stem cell exosomes promote immunosuppression of regulatory T cells in asthma. // *Exp Cell Res*. 2019. vol. 363, no. 1, pp. 114–120. doi: 10.1016/j.yexcr.2017.12.021.

[70] X. Wang, J. Lan, P. Wu, and J. Zhang. Liquid metal based electrical driven shape memory polymers. // *Polymer (Guildf)*. 2021. vol. 212. doi: 10.1016/j.polymer.2020.123174.

[71] F. Orozco Alex Salvatore, Anchista Sakulmankongsuk, Diego Ribas Gomes, Yutao Pei, Esteban Araya-Hermosilla, Andrea Pucci, Ignacio Moreno-Villoslada, Francesco Picchioni, Ranjita K. Bose. Electroactive performance and cost evaluation of carbon nanotubes and carbon black as conductive fillers in self-healing shape memory polymers and other composites. // *Polymer (Guildf)*. 2022. vol. 260 doi: 10.1016/j.polymer.2022.125365.

[72] А. В. Марков, В. А. Марков, А. С. Чижов. Влияние характеристик полиэтилена на термоэлектрические свойства полиэтиленовых композитов с техническим углеродом. // *Пластические массы*, 2021. <https://doi.org/10.35164/0554-2901-2021-5-6-18-23>

[73] А. В. Марков and А. С. Чижов. Электропроводящие саморегулирующиеся материалы на основе полиэтиленовых композиций с СВМПЭ и техническим углеродом. // *Тонкие химические технологии*. 2019. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2019-14-2-60-69>

[74] C. Huang, X. Qian, and R. Yang. Thermal conductivity of polymers and nanocomposites polymers. // *Materials Science and Engineering: R: Reports*. 2018. P. 1-22. doi: 10.1016/j.msere.2018.06.002.

[75] X. Xu, J. Zhou, and J. Chen, Thermal Transport in Conductive Polymer–Based Materials. // *Advanced Functional Materials*. 2021. V. 30. N. 8. doi: 10.1002/adfm.201904704.

[76] Cuiping Yu, Jun Zhang, Zhuo Li, Wei Tian, Liangjie Wang, Jie Luo, Qiulong Li, Xiaodong Fan, Yagang Yao. Enhanced through-plane thermal conductivity of boron nitride/epoxy composites. // *Compos Part A Appl Sci Manuf*. 2017. vol. 98.0 pp. 25–31. doi: 10.1016/j.compositesa.2017.03.012.

[77] I. A. Tsekmes, Roman Kochetov, Peter H.F. Morshuis, Toshikatsu Tanaka. How different fillers affect the thermal conductivity of epoxy composites. // in 2014 IEEE Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, CEIDP, Institute of Electrical and Electronics Engineers Inc. pp. 647–650. doi: 10.1109/CEIDP.2014.6995843.

[78] Сутягин В. М., Кукурина О.С., Бондалетов В.Г. Основные свойства полимеров. // Учебное пособие. – Томск, ТПУ, 2010. – 96 с.

[79] О. Ю. Еренков, С. А. Ковальчук. Инновационные технологии полимерных композиционных материалов: [монография] / Тихоокеан. гос. ун-т. - Хабаровск : Изд-во ТОГУ, 2016. - 187 с.: ил. - Библиогр.: с. 180–185. ISBN 978-5-7389-2060-8

[80] K. Yu, T. Yuan, S. Zhang, and C. Bao. Hypergravity-Induced accumulation: a New, efficient, and simple strategy to improve the thermal conductivity of boron nitride filled polymer composites. // *Polymers (Basel)*. 2021. p. 13.

[81] А. С. Якимов. Математическое моделирование тепловой защиты” Издательство Томского университета. 2018. учебное пособие: для магистрантов и аспирантов по программе подготовки "Механика жидкости, газа и плазмы". 2018.

[82] Василевский Э.Б. Теплозащита поверхности тела от конвективного теплового потока путем вдува. // *Аэромеханика и газовая динамика*. 2003. pp. 37–48.

[83] Z. Zhang, J. Qu, Y. Feng, and W. Feng. Assembly of graphene-aligned polymer composites for thermal conductive applications. // *Composites Communications*. 2018. PP. 33-41. doi: 10.1016/j.coco.2018.04.009.

[84] X. Zhang, Y. Ma, C. Zhao, and W. Yang. High dielectric constant and low dielectric loss hybrid nanocomposites fabricated with ferroelectric polymer matrix and BaTiO<sub>3</sub> nanofibers modified with perfluoroalkylsilane. // *Appl Surf Sci*. 2014. vol. 305. pp. 531–538. doi: 10.1016/j.apsusc.2014.03.131.

[85] M. A. Vadivelu, C. Ramesh Kumar, and Girish M. Joshi. Polymer composites for thermal management: a review. // *Composite Interfaces*. 2016. vol. 23, no. 9, 2016. pp. 1-26. DOI: 10.1080/09276440.2016.1176853

[86] I. y Forero-Sandoval, F. Cervantes-Alvarez, J. A Ramirez-Rincon, J. D, Macias, N. W Pech-May, Jose Ordonez-Miranda, J. J Alvarado-Gil. Percolation Threshold of the Thermal, Electrical and Optical Properties of Carbonyl-Iron Microcomposites. // *Applied Composite Materials*. 2021. vol. 28. no. 2. pp. 447–463. doi: 10.1007/s10443-021-09869-z.

[87] Fariborz Kargar, Zahra Barani, Ruben Salgado, Bishwajit Debnath, Jacob S. Lewis, Ece Aytan, Roger K. Lake, Alexander A. Balandin. Thermal Percolation Threshold and Thermal Properties of Composites with High Loading of Graphene and Boron Nitride Fillers. // *American Chemical Society*. 2018. pp. 10–43.

[88] Ji-un-Jang, Hae Eun Nam, Soon Oh So, Hyeseong Lee, Geon Su Kim, Seong Yun Kim, ORCID and Seong Hun Kim. Thermal Percolation Behavior in Thermal Conductivity of Polymer Nanocomposite with Lateral Size of Graphene Nanoplatelet. // *Polymers (Basel)*. 2022. vol. 14, no. 2. doi: 10.3390/polym14020323.

[89] B. W. Kim, S. Pfeifer, S. H. Park, and P. R. Bandaru. The experimental determination of the onset of electrical and thermal conductivity percolation thresholds in carbon nanotube-polymer composites. // *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 2011, pp. 281–286. doi: 10.1557/opl.2011.114.

[90] Ji-un-Jang, Hun Su Lee, Jae Woo Kim, Seong Yun Kim, Seong Hun Kim, Inwoog Hwang, Byung Joo Kang, Myung Koo Kang. Facile and cost-effective strategy for fabrication of polyamide 6 wrapped multi-walled carbon nanotube via anionic melt polymerization of  $\epsilon$ -caprolactam. // *Chemical Engineering Journal*. 2019. vol. 373, pp. 251–258. doi: 10.1016/j.cej.2019.05.044.

[91] H. S. Kim, J. U. Jang, J. Yu, and S. Y. Kim. Thermal conductivity of polymer composites is based on the length of multi-walled carbon nanotubes. // *Compos B Eng*. 2015. vol. 79, pp. 505–512. doi: 10.1016/j.compositesb.2015.05.012.

[92] H. S. Kim, H. S. Bae, J. Yu, and S. Y. Kim. Thermal conductivity of polymer composites with the geometrical characteristics of graphene nanoplatelet. // *Sci Rep*. 2016. vol. 6. doi: 10.1038/srep26825.

[93] Tuba Evgin, Halil Dogacan Koca, Nicolas Horny, Alpaslan Turgut, Ismail Hakkı Tavman, Mihai Chirtoc, Maria Omastová, Igor Novak. Effect of aspect ratio on thermal conductivity of high-density polyethylene/multi-walled carbon nanotubes nanocomposites. // *Compos Part A Appl Sci Manuf*. 2016. vol. 82. pp. 208–213. doi: 10.1016/j.compositesa.2015.12.013.

[94] P. V. Antunes, A. Ramalho, and E. V. P. Carrilho. Mechanical and wear behaviours of nano and microfilled polymeric composite. Effect of filler fraction and size. // *Mater Des*. 2014. vol. 61. pp. 50–60. doi: 10.1016/j.matdes.2014.04.056.

[95] Y.-C. Chen, H.-C. Lin, and Y.-D. Lee, “The Effects of Filler Content and Size on the Properties of PTFE/SiO<sub>2</sub> Composites. // *Journal of Polymer Research*. 2003. Volume 10. pp. 247–258.

[96] М. А. Мельниченко., О. В. Ершова, and Л. В. Чупрова. Влияние состава наполнителей на свойства полимерных композиционных материалов. // *Молодой учёный*. 2015. №16 (96).

[97] A. K. Mazitova, I. I. Zaripov, G. K. Aminova, M. V. Ovod, and N. L. Suntsova. Fillers for polymer composite materials. // *Nanotechnologies in Construction*. 2022. vol. 14. no. 4. pp. 294–299. doi: 10.15828/2075–8545-2022-14-4-294-299.

[98] Маркин В. Б. Конструкции из композиционных материалов: Учебное пособие. Барнаул. // *Алтайский государственный технический университет им. И. И. Ползунова* 2022. С. 253.

[99] C. Onuoha, O. O. Onyemaobi, C. N. Anyakwo, and G. C. Onuegbu. Effect Of Filler Loading and Particle Size on The Mechanical Properties of Periwinkle Shell-Filled Recycled Polypropylene Composites. // *American Journal of Engineering Research*. 2017. V. 6. N. 4. PP. 72-79.

[100] M. D. S. Hajar, A. G. Supri, M. P. M. Hanif, and M. I. M. Yazid. Effect of graphite loading on the electrical and mechanical properties of Poly (Ethylene Oxide)/Poly (Vinyl Chloride) polymer films. // *Journal of Physics: Conference Series*, Institute of Physics Publishing. 2017. doi: 10.1088/1742-6596/908/1/012020.

[101] Halit S. Göktürk, Thomas J. Fiske, and Dilhan M. Kalyon. Effects of particle shape and size distributions on the electrical and magnetic properties of nickel/polyethylene composites. // *J Appl Polym Sci*. 1993. pp. 1891–1901. DOI: [10.1002/app.1993.070501105](https://doi.org/10.1002/app.1993.070501105)

[102] S. Y. Fu, X. Q. Feng, B. Lauke, and Y. W. Mai. Effects of particle size, particle/matrix interface adhesion and particle loading on mechanical properties of particulate-polymer composites. // *Compos B Eng*. 2008. vol. 39. no. 6. pp. 933–961. doi: 10.1016/j.compositesb.2008.01.002.

[103] Yi-He Zhang, Jun-Tao Wu, Shao-Yun Fu, Shi-Yong Yang, Yan Li, Lin Fan, Robert K.-Y. Li, Lai-Feng Li, Qing Yan. Studies on characterization and cryogenic mechanical properties of polyimide-layered silicate nanocomposite films. // *Polymer*. 2004. vol. 45. no. 22, pp. 7579–7587. doi: 10.1016/j.polymer.2004.08.032.

[104] E. Reynaud, T. Jouen, C. Gauthier, G. Vigier, and J. Varlet. Nanofillers in polymeric matrix: A study on silica reinforced PA6. // *Polymer*. 42(21). PP. 8759-8768. DOI: [10.1016/S0032-3861\(01\)00446-3](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(01)00446-3)

- [105] Н. И. Баурова, В. А. Зорин. Применение полимерных композиционных материалов при производстве и ремонте машин. Учебное пособие. МОСКВА МАДИ 2016.
- [106] Hongyu Chen, Valeriy V. Ginzburg, Jian Yang, Yunfeng Yang, Wei Liu, Yan Huang, Libo Du, Bin Chen. Thermal conductivity of polymer-based composites: Fundamentals and applications. // *Progress in Polymer Science*. 2016. Pp. 41-85. doi: 10.1016/j.progpolymsci.2016.03.001.
- [107] D. Cericola and M. E. Spahr. Impedance Spectroscopic Studies of the Porous Structure of Electrodes containing Graphite Materials with Different Particle Size and Shape. // *Electrochim Acta*. 2016. vol. 191. pp. 558–566. doi: 10.1016/j.electacta.2016.01.121.
- [108] F. N. Ahmad, M. Jaafar, S. Palaniandy, and K. A. M. Azizli. Effect of particle shape of silica mineral on the properties of epoxy composites. // *Compos Sci Technol*. 2008. vol. 68, no. 2. pp. 346–353. doi: 10.1016/j.compscitech.2007.07.015.
- [109] Т. Ас, В. Иа, and П. Ес, “Влияние количества наполнителя на свойства композиционного материала на основе керамических и полимерных отходов. // *Международный научно-исследовательский журнал*. 2019. doi: 10.23670/IRJ.2019.87.9.010.
- [110] К. Ас, С. Мк, В. Иа, Т. Ас, and П. Ес, Современные методы получения полимерных композиционных материалов и изделий из них. // *Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований*. 2018. С. 1–7
- [111] Виткалова И.А, Торлова А.С., and Пикалов Е.С. Технологии получения и свойства фенолформальдегидных смол и композиций на их основе. // *Научное обозрение. Технические науки*, 2017.
- [112] Н. Rangaswamy, Н. Н. М, М. Р. Gowdru Chandrashekarappa, D. Y. Pimenov, K. Giasin, and S. Wojciechowski. Experimental investigation and optimization of compression moulding parameters for MWCNT/glass/kevlar/epoxy composites on mechanical and tribological properties. // *Journal of Materials Research and Technology*. 2021. vol. 15, pp. 327–341. doi: 10.1016/j.jmrt.2021.08.037.
- [113] L. Crema, M. Sorgato, F. Zanini, S. Carmignato, and G. Lucchetta. Experimental analysis of mechanical properties and microstructure of long glass fiber reinforced polypropylene processed by rapid heat cycle injection molding. // *Compos Part A Appl Sci Manuf*. 2018. vol. 107. pp. 366–373. doi: 10.1016/j.compositesa.2018.01.019.
- [114] T. Bayerl, M. Duhovic, P. Mitschang, and D. Bhattacharyya. The heating of polymer composites by electromagnetic induction - A review. // *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2014. Pp. 27-40. doi: 10.1016/j.compositesa.2013.10.024.

- [115] Каблов Е.Н. Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года». // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. pp. 3–33.
- [116] В.Ф. Каблов, О. М. Новопольцева, М. П. Спиридонова, В. Г. Кочетков, Д. А. Крюкова. *Основы технологии переработки полимеров. учебное пособие* // Министерство науки и высшего образования Российской Федерации, ВПИ (филиал) ФГБОУ ВО ВолгГТУ. 2022.
- [117] Гуревич Я. М. and Платонов А. А. Пленочные связующие для RFI-технологии. // *Российский химический журнал*. 2010. pp. 63–67.
- [118] P. Mitschang and K. Hildebrandt. 8 - Polymer and composite moulding technologies for automotive applications. // *Advanced Materials in Automotive Engineering*, Jason Rowe, Ed., Woodhead Publishing. 2012. pp. 210–229.
- [119] Dipen Kumar Rajak, Pratiksha H. Wagh, and Emanoil Linul. Manufacturing Technologies of Carbon/Glass Fiber-Reinforced Polymer Composites and Their Properties: A Review. // *Polymers*. 2021. 13(21). P. 3721; <https://doi.org/10.3390/polym13213721>
- [120] H. Ku, H. Wang, N. Pattarachaiyakoop, and M. Trada. A review on the tensile properties of natural fiber reinforced polymer composites. // *Compos B Eng*. 2011. vol. 42. no. 4. pp. 856–873. doi: 10.1016/j.compositesb.2011.01.010.
- [121] Voiconi, T.; Linul, E.; Marşavina, L.; Sadowski, T.; Kneć, M. Determination of flexural properties of rigid PUR foams using digital image correlation. *Solid State Phenom*. 2014. pp. 116–121.
- [122] M. Bernard, A. Khalina, Aidy Ali, R. Janius, M. Faizal, K.S. Hasnah, A.B. Sanuddin. The effect of processing parameters on the mechanical properties of kenaf fibre plastic composite. // *Materials & Design*. 2011. vol. 32, no. 2. pp. 1039–1043. doi: 10.1016/j.matdes.2010.07.014.
- [123] H. Takagi and A. Asano. Effects of processing conditions on flexural properties of cellulose nanofiber reinforced ‘green’ composites. // *Compos Part A Appl Sci Manuf*. 2008. vol. 39. no. 4. pp. 685–689. doi: 10.1016/j.compositesa.2007.08.019.
- [124] M. Rezaei, N. Golshan Ebrahimi, and A. Shirzad. Study on Mechanical Properties of UHMWPE/PET Composite Using Robust Design. // *Iranian Polymer Journal*. 2005. pp. 3-12.
- [125] B. S. Kumar and S. Balachandar. A Study on the Influence of Hot Press Forming Process Parameters on Flexural Property of Glass/PP Based Thermoplastic Composites Using Box-Behnken Experimental Design. // *ISRN Materials Science*. 2014. vol. 2014. pp. 1–6. doi: 10.1155/2014/624045.

[126] A. James Jose, R. Wilson, G. Jacob, and M. Alagar. Studies on thermo mechanical and surface properties of polysulfone/poly(ether imide ester) blends. // materialstoday. 2019. pp. 279-294. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.02.159>

[127] V. Sridhar, J. Jeon, and I. O, Synthesis of graphene nano-sheets using eco-friendly chemicals and microwave radiation. // Carbon. 2010. V.48. n. 10, pp.2953-2957. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2010.04.034>

## ПРИЛОЖЕНИЕ А



**МИСИС**  
УНИВЕРСИТЕТ  
НАУКИ И ТЕХНОЛОГИЙ

## **СВИДЕТЕЛЬСТВО О РЕГИСТРАЦИИ НОУ-ХАУ**

На основании «Положения о правовой охране секретов производства (ноу-хау) НИТУ МИСИС, утвержденного ректором «15» декабря 2015 г., проведена регистрация секрета производства (ноу-хау), созданного в ходе выполнения № К7-2023-001 от 31.07.2023:

### **Технологический процесс изготовления высоконаполненного проводящего композиционного материала на основе полимера**

Правообладатель: *федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»*

Авторы: Мохаммад Хуссом,  
Стёпашкин Александр Александрович

Зарегистрировано в Депозитарии ноу-хау НИТУ МИСИС  
№ 06-729-2024 ОИС от " 5 " августа 2024 г



И.о. проректора по науке и инновациям

  
Ю.О. Красильникова