

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

Мохаммад Хуссом

Тепло-электропроводящие композиционные материалы на основе полисульфона
полученный по растворной технологий

2.6.17- «Материаловедение»

Автореферат диссертации
на соискание ученой степени кандидата технических наук

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

Москва – 2025

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы

Графит широко используется в окислительно-восстановительных батареях из-за его превосходной электропроводности, что способствует эффективному переносу электронов и повышает общую производительность батареи. Благодаря своей химической стабильности и устойчивости к окислению и восстановлению графит является хорошим и надежным материалом для долгосрочного использования в оборудовании. Он может иметь многослойные циклы заряда-разряда без заметного снижения зарядной емкости благодаря своим в целом сильным механическим характеристикам. Благодаря своей пористой структуре, круговое движение ионов, которое повышает общую эффективность окислительно-восстановительных проточных батарей, количественно максимизировано.

Включение полимерных композитных материалов, заполненных графитом, в биполярные пластины дает значительные преимущества по сравнению с использованием чистого графита. Хотя графит обеспечивает высокую электропроводность, он по своей природе хрупок и подвержен структурной деградации. Интеграция полимерной матрицы повышает механическую прочность, увеличивает гибкость и снижает риск растрескивания. Кроме того, полимерные композиты облегчают экономически эффективные производственные процессы, такие как литье под давлением, сохраняя при этом благоприятные электрические свойства. В результате эти материалы способствуют разработке более прочных и эффективных биполярных пластин для окислительно-восстановительных батарей.

В этом исследовании изучается влияние использования композитных материалов на основе полисульфона, наполненных графитом, учитывая, что полисульфон является ключевым полимером, известным своими исключительными механическими и термическими свойствами в композитных приложениях. Для оптимизации электро- и теплопроводности при одновременном улучшении механических характеристик был разработан композитный материал на основе полисульфона с использованием различных типов углеродных наполнителей.

Целью исследования является разработка композиционных материалов с термопластичной матрицей, обладающих высокими значениями тепло и

электропроводности. В качестве инструмента, обеспечивающего достижение высокой тепло и электропроводности композиционных материалов на основе высокотемпературного химически стойкого 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.

В соответствии с обозначенной целью поставлены следующие задачи:

1. Разработать растворную технологию получения высоконаполненных композиционных материалов на основе полисульфона (ПСФ), наполненных различными видами углеродных функциональных наполнителей, обеспечивающих высокие значения тепло- электропроводности;
2. Установить закономерности формирования структуры композиционных материалов на основе полисульфона наполненного различными функциональными наполнителями в зависимости от состава и параметров технологии получения;
3. Исследовать влияние вида функциональных наполнителей на формирование физико-механических и электрических в тепловых свойствах композитов.

Научная новизна

4. Разработан метод получения высоконаполненных композиционных материалов обеспечивающий введение до 80 масс. % упрочняющих и функциональных наполнителей в термопластичный полимер с использованием растворной технологии

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.

5. 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.

Теоретическая значимость

Разработана методика, обеспечивающая достижение высоких степеней наполнения в полимерматричных композиционных материалах с термопластичными матрицами включающая получение растворов матричного полимера, смешение и гомогенизацию материала, и удаление растворителя с получением композиционного пресс-материала.

Полученные результаты показывают направление обеспечивающее повышение тепловых и электрических характеристик полимерных материалов и могут быть использованы при разработке новых материалов.

Практическая значимость

1. В разработаны рецептуры полимерматричных композиционных материалов на основе полисульфона и углеродных наполнителей обладающие высокими значениями тепловых и электрических свойств, достигнуто электропроводности и теплопроводности – до 55.5 См/см и 37.1 Вт/м × К. соответственно.

2. Предложен метод получения полимерматричных композиционных материалов, содержащих до 70 масс. % углеродных функциональных и упрочняющих наполнителей, определены оптимальные режимы термопрессования заготовок.

3. Определены значения порога перколяции в высоконаполненных композиционных материалах на основе термопластичного полимера – полисульфона и углеродных наполнителей.

4. Установлены закономерности и режимы получения материалов позволяющие управлять анизотропией теплопроводности и электропроводности в композиционных материалах, получаемых с использованием растворной технологии.

Положения выносимые на защиту

1. Результаты экспериментальной оценки влияния режимов термопрессования на свойства композиционных материалов на основе полисульфона полученных с использованием растворной технологии
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.

Достоверность полученных результатов

Для обеспечения достоверности результатов было использовано сертифицированное и метрологически аттестованное высокоточное исследовательское оборудование, средства измерений, при проведении испытаний применялись аттестованные и гостированные 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.

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

5. 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.

6. 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

7. 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.

8. 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.

9. Деформационное поведение микропластиков и монослоев термопластичных препрегов «углеродное волокно-полисульфон» Степашкин А. А. Олифинов Л.К. Хуссом Мохаммад. Макарова Е. Д. Борисова Е. А. г. Москва. 2023. С.312-3013.

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

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность выбранной темы исследования, определены цель и задачи, необходимые для ее достижения. Представлены сведения о научной новизне, теоретической и практической значимости работы, сформулированы положения, выносимые на защиту. Описаны степень достоверности полученных результатов и их апробация, включая данные о публикациях и конференциях, на которых рассматривались результаты исследования. Также объяснены структура, объем и вклад автора диссертационной работы.

В первой главе был проведен аналитический обзор литературы по композитным материалам, в частности, на основе полисульфона (ПСФ). Были рассмотрены свойства, области применения и растворимость ПСФ, а также роль дисперсных наполнителей, таких как графит, углеродные волокна и сажа в композитных структурах. Были изучены принципы тепло- и электропередачи в композитах с упором на теорию перколяции. Было проанализировано влияние содержания наполнителя, размера и формы частиц на свойства композита. Кроме того, были рассмотрены современные методы изготовления полимерных композитов, включая компрессионное формование. В этой главе было дано основополагающее понимание факторов, влияющих на эксплуатационные характеристики композитных материалов, и методов, используемых для их обработки.

Во второй главе материалы, методы исследования и технологии создания композиционных материалов, и изготовление композиционного материала были рассмотрены.

Для комплексной характеристики композиционных материалов использовались различные аналитические методы, позволяющие оценить их структуру, морфологию, механические, тепловые и электрические свойства.

Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) (Hitachi TM-1000, TESCAN VEGA COMPACT) использовалась для анализа морфологии частиц графита и дисперсии наполнителя. Для определения размеров частиц использовались лазерный анализатор размера частиц и программное обеспечение Origin (США). Рентгеновская дифракция (XRD) (Rigaku, Япония) идентифицировала кристаллические структуры, а Рамановская спектроскопия (Thermo DXR, США) оценивала дефекты и уровни графитизации.

Измерения плотности проводились по методу гидростатического взвешивания ISO 1183–1:2019 с использованием аналитических весов AND GR 202 (Япония). Теплопроводность

определялась с помощью LFA 447 Nanoflash (Netzsch, Германия) с использованием метода ксеноновой вспышки.

Механические испытания (трехточечный изгиб, растяжение и сжатие) проводились на универсальной испытательной машине Zwick/Roell Z020 (Германия) в соответствии с ISO 291:2008. Испытывались пять образцов с геометрией прямоугольного параллелепипеда: $80 \times 10 \times 4$ мм на изгиб и растяжение, $10 \times 10 \times 4$ мм на сжатие. Измерения нагрузки определяли прочностные характеристики композита.

Электрическая проводимость измерялась с использованием четырехзондового метода с потенциостатом Р-20Х, с расчетом удельного сопротивления материала на основе размеров поверхности зонда.

Дополнительно, смачиваемость поверхности композитов изучалась путем измерения угла контакта капли воды с использованием системы KRÜSS EasyDrop DSA20, что дало возможность оценить гидрофобность или гидрофильность полученных материалов. Угол, образующийся между касательной к капле жидкости в точке контакта с твердой поверхностью, известен как контактный угол.

Полисульфон (ПСФ), Ultrason S2010 (BASF, Германия), был выбран в качестве матрицы из-за его высокой термической стабильности ($T_g = 185$ °C), превосходной механической прочности и химической стойкости. Несмотря на свои преимущества, его низкая теплопроводность (0.05 Вт/м·К) и высокое электрическое сопротивление ($\geq 1 \times 10^{13}$ Ом·см) ограничивают его использование в проводящих приложениях. Для улучшения переноса тепла и заряда были добавлены углеродные наполнители для формирования проводящие сети.

Природный графит (ПГ, ГЛ-1) был выбран в качестве наполнителя из-за его высокой электро- и теплопроводности, химической стабильности. СЭМ анализ показал гладкую слоистую морфологию с $d_{50} = 36,2$ мкм. Рентгеновская дифракция подтвердила высокую кристалличность (пик 002 при $2\theta = 29,2^\circ$), а спектры Рамана показали сильные полосы G и 2D, что указывает на низкий уровень дефектов.

Искусственный графит (ИГ, ГМЗ) был выбран в качестве наполнителя из-за его мелких частиц и равномерной дисперсии, подходящей для электродных применений. СЭМ показал пористую морфологию, $d_{50} = 42,9$ мкм. Рентгеновская дифракция показала хорошую

кристалличность (002 при $2\theta = 29,5^\circ$), а спектры Рамана подтвердили высокую графитизацию, хотя и немного ниже, чем у ПГ.

Терморасширенный графит (ТРГ) был изготовлен методом Хаммерса с термическим ударом при $\sim 800^\circ\text{C}$ на основе ПГ ГЛ-1. СЭМ анализ показал червеобразные сложенные пластинки (50–300 мкм, $d_{50} = 39$ мкм). Пики XRD при $2\theta = 28^\circ$ и $23,1^\circ$ указали на частичное расслоение, в то время как спектры Рамана подтвердили частично поврежденную, но графитовую структуру.

Также использовался технический углерод (СВ, Р-234). СЭМ показал агломерированные частицы (1–5 мкм), а лазерная дифракция показала $d_{50} = 6,5$ мкм. Рентгеновская дифракция показала широкие пики ($2\theta = 24^\circ$ и 44°), что указывает на низкую кристалличность. Высокое отношение D/G ($\sim 0,9$) отражало высокий беспорядок и низкую графитизацию, что потенциально влияет на проводимость.

Традиционные методы получения полимерных композиционных материалов (ПКМ) допускают максимальную загрузку наполнителя 40 масс.%. Поэтому был выбран метод растворной технологий, который позволяет разрабатывать ПКМ с концентрацией наполнителя до 80 масс.%.

В процессе изготовления полимеры растворялись в подходящем растворителе, в данном случае в растворителе N-метил-2-пирролидоне (НМП), затем непрерывно перемешивались в течение 24 часов для образования 40 % раствора полимера. для обеспечения удаления влаги из наполнителей происходила сушка наполнителей в печи при температуре 135°C в течение 2 часов.

Затем 40% раствор полисульфона перемешивали с наполнителями для получения однородного композитного материала. Смесь гомогенизировалась в течение 30 минут со скоростью 300 об/мин с использованием цифрового верхнеприводного мешалка IKA Eurostar 20 (Германия). Смесь высушивали в печи BINDER при температуре 135°C в течение 8 часов для удаления растворителя. В конце образцы были получены с использованием стальных форм. Обработка образцов проводилась в трех различных режимах прессования с различными температурами (160, 170 и 180°C) и давлениями (55, 73 и 95 МПа) для оптимизации конечной композитной структуры.

В результате прессования были получены три типа образцов: один цилиндрической формы диаметром 12.7 мм и толщиной 1.5 мм для термических измерений, второй тип

прямоугольной формы размерами 80*10*4 мм для механических измерений на изгиб и предел прочности, также для измерения электропроводности и третий тип имеет прямоугольную форму размером 10*10*4 мм для механических испытаний на сжатие.

Мы предлагали использовать комбинацию ПГ с ИГ для снижения анизотропии теплопроводности в композитных материалах. ПГ демонстрирует высокую теплопроводность вдоль своих базальных плоскостей, но имеет значительную анизотропию из-за слабых межслоевых взаимодействий, ограничивая теплопередачу в перпендикулярном направлении. Напротив, ИГ имеет более изотропную структуру с точечными контактами, что способствует равномерному распределению тепла. Благодаря включению обоих, небольшие частицы искусственного графита могут заполнять промежутки между большими пластинами натурального графита, создавая непрерывные тепловые пути и минимизируя анизотропию. Такой подход улучшает общие тепловые характеристики, делая композит более эффективным для применений, требующих сбалансированного рассеивания тепла (рис. 1).

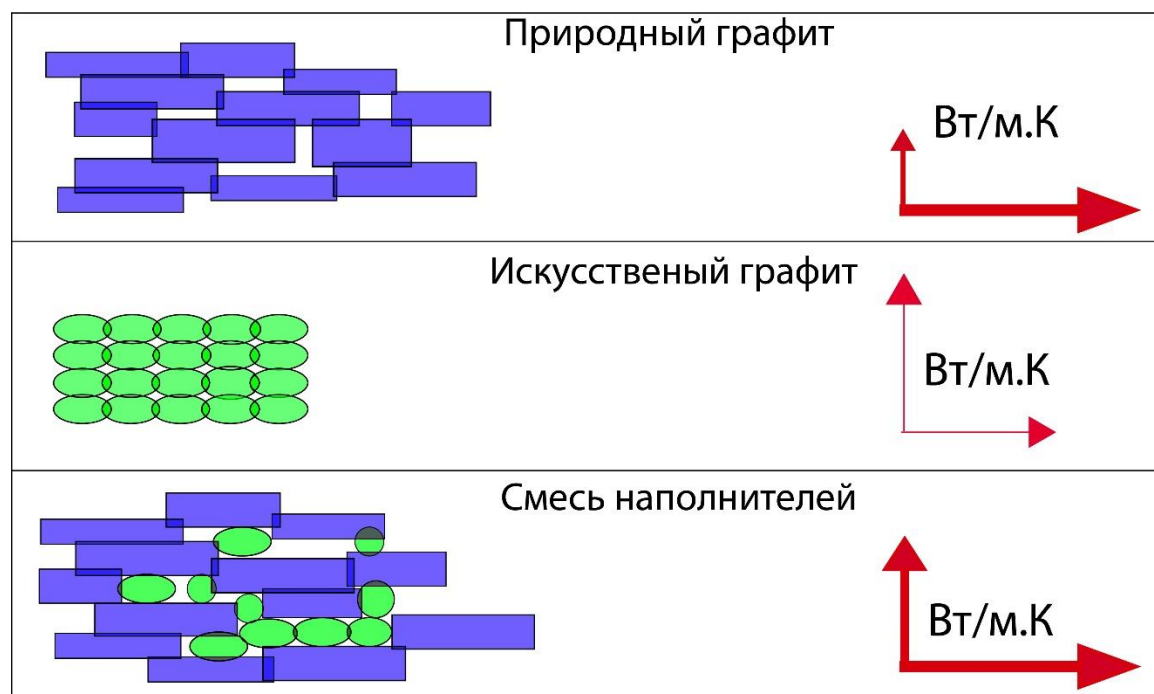


Рисунок 1. Представление направления теплопередачи в образцах

В третьей главе представлены результаты анализа дисперсии различных наполнителей в матрице ПСФ, проведенного с использованием, СЭМ. Исследовано распределение наполнителей в полимерной матрице, а также влияние условий обработки, таких как температура, давление и концентрация наполнителя, на свойства композитного материала.

Улучшенная дисперсия наполнителя может быть достигнута во время горячего прессования путем тщательного регулирования и оптимизации параметров температуры и давления, что гарантирует получение более надежного и превосходного композитного материала. При первом режим прессования, ПГ был хорошо диспергирован, и его графитовые листы оказались как будто их посадили в матрицу, образуя большие агломерации с полимером (рисунок 2 а, г). Дисперсия ИГ в полисульфоновой матрице представлена на (рис. 2 б, д.). На рисунке видно, что ИГ хорошо смешивается с полимерной матрицей; тем не менее, были обнаружены некоторые небольшие поры, которые могут повлиять на качество ПКМ. Дисперсия ТРГ в матрице видно на рисунке (2 в, е,) где ТРГ показал хорошую дисперсию с поверхностями, которые были прочно связаны и очень плотно упакованы графитом. Тем не менее, во всех случаях графитовые наполнители образовывали большие агломераты, которые оказывали отрицательное влияние на свойства композита, снижая проводимость на границах интерфейса.

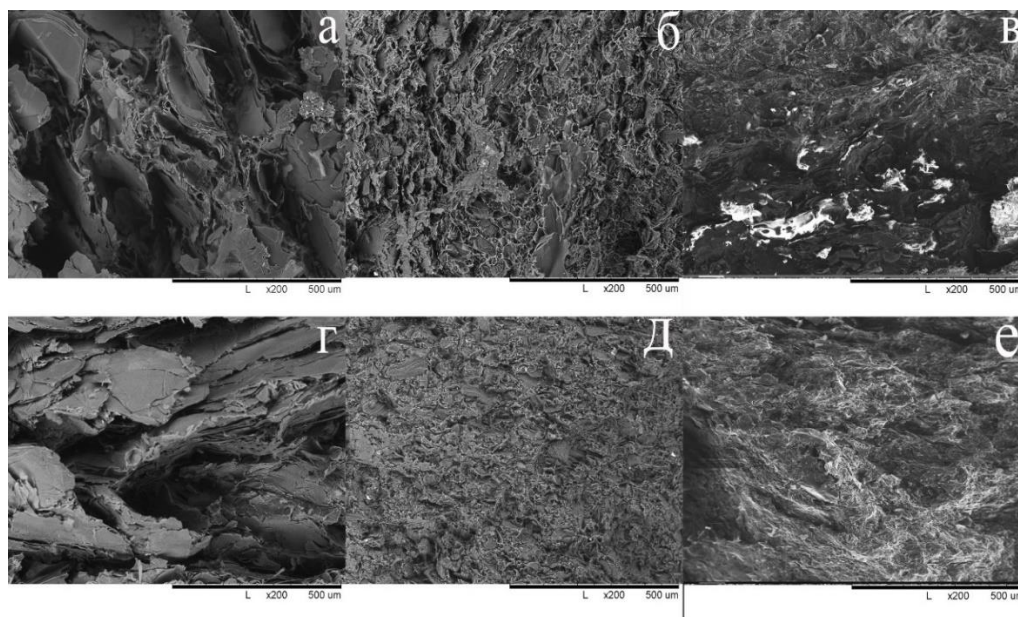


Рисунок 2. Морфология поверхностей разрушения композитов 70 масс. % ПСФ + 30 масс. % ИГ (а); 70 масс. % ПГФ + 30 масс. % ПГ (б); 30 масс. % ПСФ + 70 масс. % ИГ (в); 30 масс. % ПСФ + 70 масс. % ПГ (г).

Анализ СЭМ второго режима прессования показал улучшенную дисперсию наполнителя из-за повышенного давления и температуры. Частицы ПГ продемонстрировали улучшенную теплопередачу из-за их перекрывающейся структуры и больших контактных поверхностей

(рис. 3 а, г), в то время как частицы ИГ были хорошо диспергированы, но изначально образовывали агломераты, которые уменьшались при более высоком содержании ИГ (рисунок 3 б, д). Измельчение ТРГ улучшило распределение частиц, сделав их морфологию похожей на ПГ, что улучшило термические и механические свойства (рисунок 3 в,е). Более высокие условия прессования (180 °С, 95 МПа) уплотнили частицы ПГ, уменьшили полисульфоновые прослойки и увеличили плотность перекрытия, что еще больше улучшило теплопроводность (рисунок 4 а, г). Аналогично, лучшая интеграция ИГ и ТРГ с матрицей в повышенных условиях улучшила распределение наполнителя и способствовала улучшению характеристик композита.

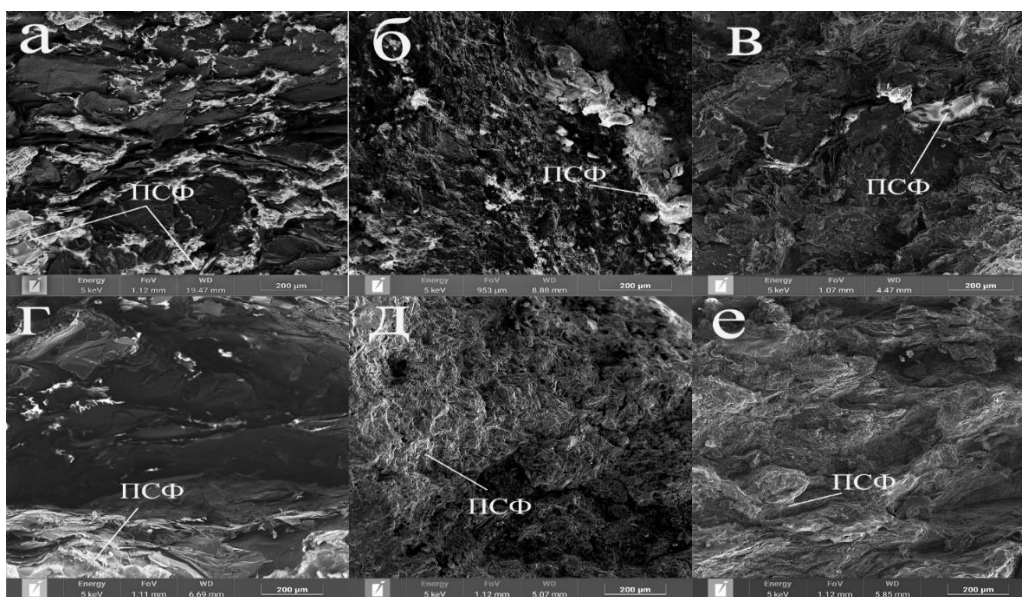


Рисунок 3. Морфология поверхностей разрушения композитов 70 масс. % ПСФ + 30 масс. % ИГ (А); 70 масс. % ПГФ + 30 масс. % ПГ (б); 70 масс. % ПСФ + 30 масс. % ТРГ (В); 30 масс. % ПСФ + 70 масс. % ИГ (Г); 30 масс. % ПСФ + 70 масс. % ПГ (Д); 30 масс. % ПСФ + 70 масс. % ТРГ (Е).

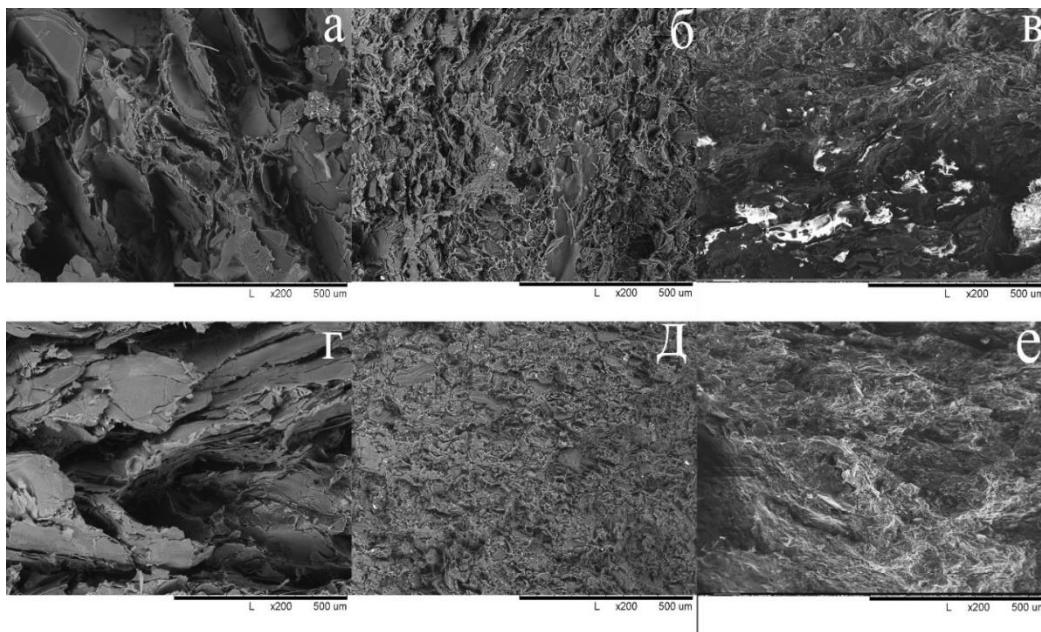


Рисунок 4. Морфология поверхностей разрушения композитов 70 масс. % ПСФ + 30 масс. % ИГ (а); 70 масс. % ППФ + 30 масс. % ПГ (б); 30 масс. % ПСФ + 70 масс. % ИГ (в); 30 масс. % ПСФ + 70 масс. % ПГ (г).

В отличие от наполнителей типа графита, снимки 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 5).

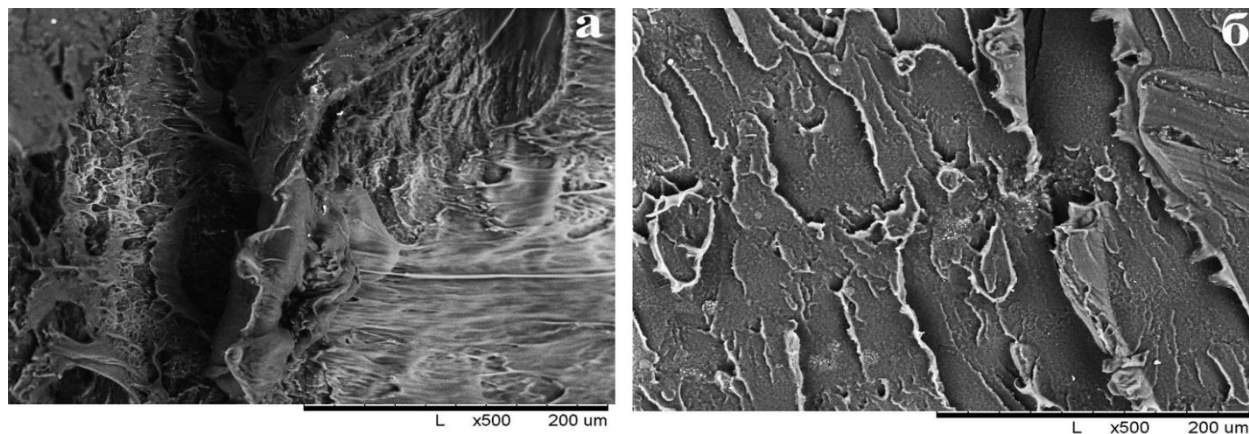


Рисунок 5. Морфология поверхностей разрушения композита, наполненного 98 масс. % ПСФ+ 2 масс. % ТУ (а) и 96 масс. % ПСФ+ 4 масс. % ТУ (б)

Добавление технического углерода ТУ вместе с графитовыми наполнителями улучшает механические свойства композиционного материала, повышая механические свойства и

проводимость. ТУ был использован в качестве вторичного наполнителя в содержаниях 2 и 4 масс. % с 30 и 70 масс. % ПГ и ИГ. СЭМ анализ показал, что частицы ТУ были хорошо диспергированы среди частиц графита в полимерной матрице, как показано на рисунках 6 и 7. На рисунке 6(а, в) изображение СЭМ композиционного материала, содержащего 2 масс. % ТУ и 28 масс. % ИГ, демонстрирует равномерное распределение наполнителя и сильную адгезию между полимером и наполнителем с минимальной пористостью. Однако увеличение ТУ до 4 масс. % (рисунок 6, г) привело к увеличению пористости и пустот из-за агломерации, что потенциально снижает эффективность передачи нагрузки и ослабляет материал.

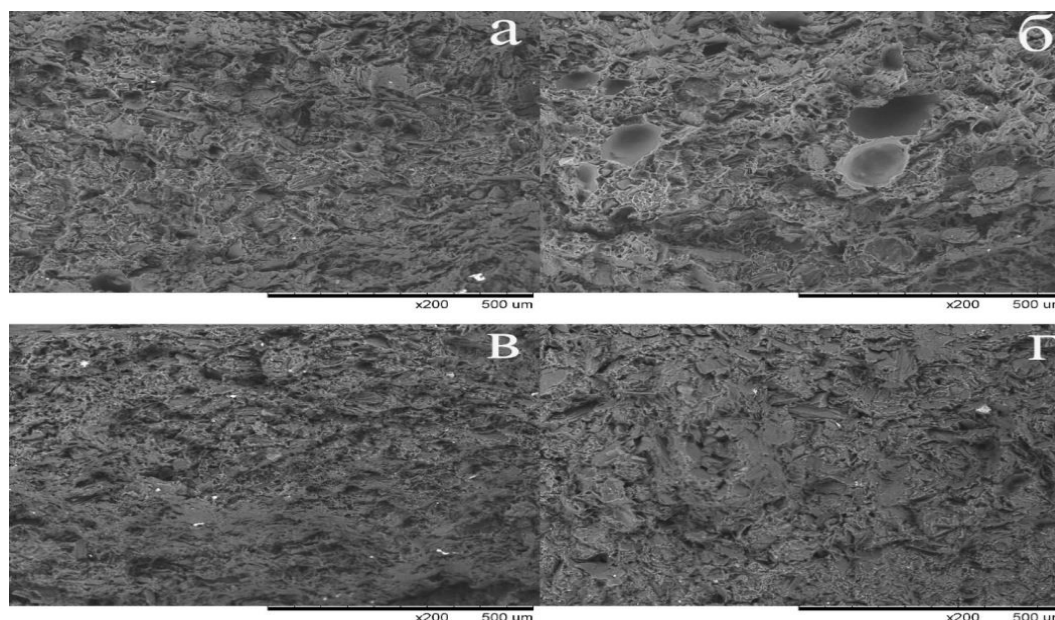


Рисунок 6. Морфология поверхностей разрушения композиционного материала на основе ПСФ, наполненного: 28 масс. % ИГ + 2 масс. % ТУ (а); 26 масс. % ИГ + 4 масс. % ТУ (б); 68 масс. % ИГ + 2 масс. % ТУ (в) и 64 масс. % ИГ + 4 масс. % ТУ (г)

На изображениях показана слоистая структура графитовых чешуек, внедренных в полимерную матрицу (рисунок 7). При более низком содержании ТУ (2 масс. %) графитовые слои выглядят более отчетливыми и менее уплотненными, что предполагает лучшую дисперсию наполнителя в полимере. Напротив, при более высоких концентрациях ТУ (4 масс. %) морфология становится плотнее с увеличением контакта между чешуйками, что может повысить тепло- и электропроводность, но также может привести к большей хрупкости.

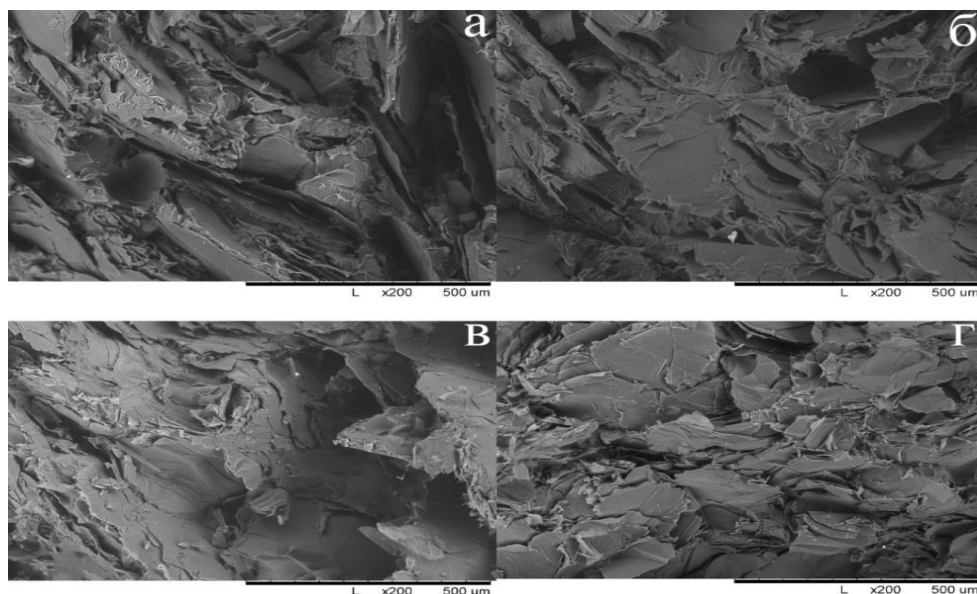


Рисунок 7. Морфология поверхностей разрушения композиционного материала на основе ПСФ, наполненного: 28 масс. % ПГ + 2 масс. % ТУ (а); 26 масс. % ПГ + 4 масс. % ТУ (б); 68 масс. % ПГ + 2 масс. % ТУ (в) и 64 масс. % ПГ + 4 масс. % ТУ

Рисунок 8 показывают морфологию поверхности разрушения композитов на основе ПСФ с 50 масс. % ПГ и ИГ в различных соотношениях. В образце с 30 масс. % ИГ и 70 масс. % ПГ (а, б) ПГ образует слоистые структуры, улучшая передачу тепла и напряжения, в то время как ИГ диспергируется между слоями, хотя некоторая агломерация видна. В образце с 70 масс. % ИГ и 30 масс. % ПГ (в, г) ИГ образует более непрерывную, но фрагментированную сеть, уменьшая большие контактные поверхности и изменяя механические и термические свойства. Увеличение содержания ИГ улучшает дисперсию, но может ослабить армирование по сравнению со структурами на основе ПГ.

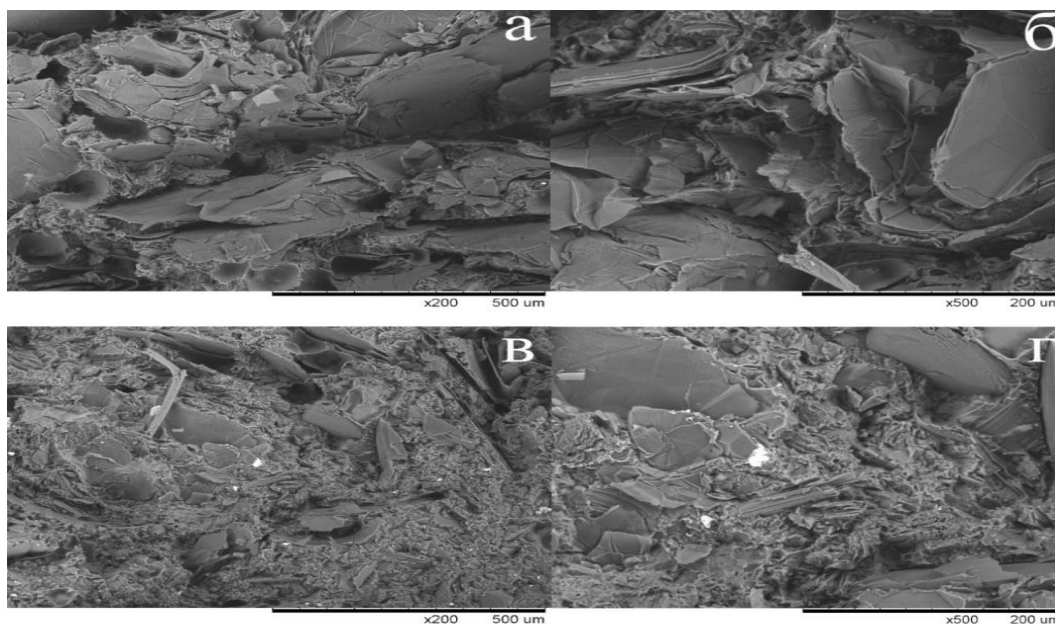


Рисунок 8. Морфология поверхностей разрушения композиционного материала на основе ПСФ, наполненного 50 масс. % ПСФ + 50 масс. % (ПГ+ИГ): 30 масс. % ИГ + 70 масс. % ПГ (а,б) и 70 масс. % ИГ + 30 масс. % ПГ (в,г)

В четвертой главе представлены результаты измерений теплопроводности композиционного материала с использованием углеродных наполнителей.

Теплопроводность ПКМ на основе ПСФ, наполненного ПГ, ИГ и ТРГ, была измерена при трех различных условиях прессования, чтобы определить идеальные условия подготовки композита, мы заметили, что увеличение температуры и давления во время процесса горячего прессования привело к еще большему улучшению в теплопроводности композита, что может быть связано с увеличением дисперсности наполнителя в полимерной матрице и большей плотностью композита. В таблице 2 представлены результаты измерения теплопроводности при разных режимах прессования.

Теплопроводность ПКМ на основе ПСФ значительно варьируется в зависимости от типа наполнителя, содержания и условий прессования. ПГ демонстрирует самую высокую теплопроводность, особенно при 70 масс. % при 180°C/93 МПа, достигая 14.78 Вт/м·К. Более высокие температуры прессования и давления обычно повышают проводимость, особенно для ПГ, из-за улучшенной дисперсии наполнителя и сниженного межфазного сопротивления.

Таблица 2. Теплопроводность композиционного материала на основе ПСФ, наполненного ПГ, ИГ и ТРГ

Содержание наполнителя масс. %	ПГ			ИГ			ТРГ		
	Режим прессования °С/МПа			Режим прессования °С/МПа			Режим прессования °С/МПа		
	160/55	170/73	180/95	160/55	170/73	180/95	160/55	170/73	180/95
30	1.3±0.0 4	0.73±0. 06	2.3±0.0 6	0.3±0.0 1	0.7±0.0 1	0.7±0.0 1	0.2±0.0 1	3.8±0.0 3	2.2±0.1 2
40	1.8±0.0 5	1.5±0.0 6	2.8±0.0 6	0.5±0.0 2	0.7±0.0 2	0.7±0.0 1	0.6±0.0 2	2.3±0.0 4	2.3±0.1 3
50	1.9±0.0 6	7.2±0.0 7	3.5±0.0 7	0.7±0.0 4	0.9±0.0 2	1.1±0.0 12	0.8±0.0 3	2.6±0.0 4	2.5±0.1 2
60	2.1±0.0 8	5.4±0.0 8	9.5±0.0 8	1.2±0.0 8	1.9±0.0 2	2.8±0.0 18	0.9±0.0 4	4.9±0.0 5	3.6±0.2
70	4.3±0.0 9	4.1±0.0 9	14.8±1. 2	2.1±0.0 8	4.5±0.2 1	4.1±0.0 4	1.2±0.0 9	5.5±0.0 9	4.8±0.2 1

Для создания более проводящих путей в композиционном материале мы предложили использовать различные типы наполнителей вместе с частицами разного размера. В этом случае мы предполагали сформировать более эффективный способ передачи тепла, поскольку частицы меньшего размера должны заполнить пространство между частицами большего размера. В случае использования ПГ с ИГ в качестве наполнителей в композиционном материале (содержание смеси составляет 50 масс. %) теплопроводность начала уменьшаться с увеличением содержания ИГ за счет ПГ. Теплопроводность ПКМ достигла 2.9, 2.63 и 1.04 при использовании 100 масс. % ПГ, 50 масс. % ИГ + 50 масс. % ПГ и 100 масс. % ИГ

Для изучения влияния ТУ на композиционный материал мы использовали углеродную сажу в небольших количествах из-за склонности этого наноматериала к агломерации при использовании в больших количествах. Количество используемого наполнителя колебалось от 2 до 8 масс. %. И глядя на результаты, мы видим, что при увеличении содержания ТУ в композиционном материале наполнитель образует большие агломерации, что приводит к увеличению теплопроводности композита. Теплопроводность композиционного материала уменьшается с 0.253 Вт/м. К до 0.202 Вт/м. К при использовании 2 и 8 масс. % ТУ.

Влияние совместного использования ПГ, ИГ и ТУ на проводящие и механические характеристики композитных материалов было исследовано с целью объединить проводящие способности графита и ТУ и извлечь выгоду из превосходных механических свойств, которые ТУ придает композитным материалам.

Другим способом проверки теплопроводности композиционного материала было измерение ее в направлении, параллельном направлению частиц графита. При этом мы заметили, что теплопроводность оказывается в 2 раза больше, чем теплопроводность, измеренная в направлении, перпендикулярном частицам графита. Также объединение ТУ с ПГ привело к большему увеличению теплопроводности, в то время как большого увеличения проводимости композита, наполненного ИГ, в обоих направлениях даже при использовании ТУ с ИГ не произошло. В таблице 4 представлены результаты измерения теплопроводности композиционного материала при разных направлениях нагрева.

В пятой главе были изучены электрические свойства композиционного материала, наполненного наполнителем различного типа.

Величина электропроводности композиционного материала зависит от используемого наполнителя. В случае использования графита в качестве наполнителя электропроводность увеличивалась по мере увеличения содержания наполнителя, пока мы не достигли 52.9, 3.846 и 17 См/см при использовании 70 масс. % ПГ, ИГ и ТРГ. В случае использования ТУ в качестве наполнителя, который представляет собой форму аморфного углерода с низкой проводимостью по сравнению с графитом, мы достигли результаты по электропроводности до 0.09 См/см при использовании 8 масс. % ТУ.

С целью увеличения электропроводности композита, как и теплопроводности, мы смешали различные типы наполнителей, чтобы создать лучшие проводящие пути. Влияние

совместного использования ПГ с ИГ в качестве наполнителя: мы заметили, что проводимость композиционного материала быстро снижается после того, как содержание ИГ начало увеличиваться, при этом частицы ИГ играют роль барьера между частицами ПГ, что привело к снижению проводимости до тех пор, пока содержание ИГ не уменьшилось. стало больше содержания ПГ, проводимость снова начала увеличиваться.

Влияние ТУ на электропроводность было не таким большим, как на теплопроводность. Как и в случае с теплопроводностью, которая измерялась в двух разных направлениях, где в соответствии с типом измерения, используемым в электропроводности, направление тока параллельно направлению, в котором расположены молекулы, а не намеренно на нем. Результаты измерения электропроводности представлены в таблице 4.

Таблица 4. Результаты измерения электропроводности композиционного материала на основе ПСФ, наполненного ПГ, ИГ, ТУ+ПГ и ТУ+ИГ

Содержание наполнителя масс. %	Электропроводность См/см	направлением нагрева перпендикулярно частицам графита	направлением нагрева параллельно частицам графита
30 масс. % ПГ	0.0305±0.009	2.3±0.9	5.2±0.25
70 масс. % ПГ	52.9±4.2	14.8±0.9	27.6±0.98
30 масс. % ИГ	0.0005±0.0001	0.7±0.15	1.4±0.18
70 масс. % ИГ	3.846±0.2	4.12±0.21	4.3±0.22
28 масс. % ПГ +2 масс. % ТУ	0.07±0.01	0.9±0.08	1.7±0.15
26 масс. % ПГ +4 масс. % ТУ	0.14±0.01	1.3±0.1	2.8±0.10
68 масс. % ПГ +2 масс. % ТУ	53.2±4.3	5.8±0.23	30.6±1.2
66 масс. % ПГ +4 масс. % ТУ	55.5±4.5	9.5±0.29	37.1±1.8
28 масс. % ИГ +2 масс. % ТУ	0.0025±0.0005	0.5±0.02	1.02±0.12
26 масс. % ИГ +4 масс. % ТУ	0.0009±0.0002	0.46±0.02	0.48±0.02

68 масс. % ИГ +2 масс. % ТУ	5.3±0.16	5.3±0.24	5.9±0.24
66 масс. % ИГ +4 масс. % ТУ	5.9±0.12	5.6±0.025	6.7±0.22

В шестой главе были проанализированы механические свойства композитных материалов для оценки влияния различных типов углеродных наполнителей.

Данные в Таблице 5 показали, что композиты, наполненные ИГ, демонстрируют превосходную механическую прочность по сравнению с композитами с ПГ и ТРГ. Это объясняется мелкозернистой структурой ИГ, которая повышает плотность материала и позволяет лучше распределять нагрузку между наполнителем и полимерной матрицей. Напротив, использование более крупных частиц графита не привело к значительному улучшению механических свойств, поскольку полимер не смог полностью инкапсулировать их, что привело к снижению механической прочности.

Таблица 5. Механические свойства композиционного материала на основе ПСФ, наполненных ПГ, ИГ и ТРГ.

Содержани е наполните ля 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±2.4	49±2.4	49±2.4	89.6±4. 3	89.6±4. 3	89.6±4. 3
30	41.7±4. 5	45.1±3. 4	32.8±3. 1	16.2±1. 8	19.2±1. 2	15.1±1. 5	24.1±1. 4	47.7±2. 1	19.3±2. 5
40	31.9±2. 5	55.9±3. 5	55.8±4. 6	15.5±1. 1	25.6±1. 4	16.5±1. 2	21.4±1. 1	54.8±2. 5	25.5±3. 1

50	26.3±3. 4	48.6±3. 8	45.3±3. 8	14.5±1. 6	25.8±1. 6	15.5±1. 1	20.4±1. 9	56.1±4. 3	25.8±2. 9
60	31.1±2. 3	48.4±3. 6	35.4±4. 1	11.4±1. 2	23.3±1. 4	14.1±1. 2	17.1±1. 6	52.1±4. 2	19.4±2. 5
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±2. 3	34.4±3. 5	17.2±2. 3

Механические свойства ПКМ на основе ПСФ наполненного ТУ. Ненаполненный ПСФ имеет самую высокую прочность на изгиб, растяжение и сжатие 122 МПа, 49 МПа и 89.6 МПа соответственно. При 2 масс. % ТУ все свойства значительно снижаются, при этом прочность на изгиб падает до 49.93 МПа, а прочность на растяжение до 22.46 МПа. По мере увеличения содержания ТУ механические свойства продолжают снижаться. При 8 масс. % прочность на изгиб, растяжение и сжатие достигают самых низких значений 21.3 МПа, 13.48 МПа и 21.12 МПа соответственно. Это снижение говорит о том, что избыточное ТУ ослабляет композит, вероятно, из-за агломерации частиц, нарушающей взаимодействие полимера и наполнителя. Механические свойства ПКМ на основе ПСФ с различным соотношением ИГ и ПГ. Результаты механических испытания показывали, что по мере увеличения содержания ИГ прочность на изгиб, растяжение и сжатие в целом улучшается. Первоначально при 0% ИГ и 100% ПГ прочность на изгиб, растяжение и сжатие составляет 26.3 МПа, 14.5 МПа и 20.4 МПа соответственно. Однако с увеличением содержания ИГ прочность на изгиб постепенно увеличивается, достигая 48.6 МПа при 100% ИГ. Аналогично прочность на сжатие улучшается с 20.4 МПа до 56.1 МПа.

В результате использования технического углерода в качестве второго наполнителя графита мы видим, что добавление технического углерода к композитам, содержащим искусственный графит, позволяет улучшить их механические характеристики. В композитах технический углерод часто используется в качестве армирующего наполнителя для повышения ударной вязкости, жесткости и прочности. Упрочнению материала и улучшению его механических характеристик может способствовать его высокое соотношение сторон и

площадь поверхности. Основные результаты механических испытания композиционного материала наполненного ПГ+ТУ и ИГ+ТУ представлены в таблице 7.

Таблица 7. Механические свойства композиционного материала на основе ПСФ, наполненного ПГ+ТУ и ИГ+ТУ

Содержание наполнителя масс. %	Прочность на изгиб МПа	Прочность на растяжение МПа	Прочность на сжатие МПа
28 масс. % ПГ +2 масс. % ТУ	23.7±1.8	14.8±1.5	36.30±2.6
26 масс. % ПГ +4 масс. % ТУ	22.5±1.7	13.7±1.5	28.9±2.2
68 масс. % ПГ +2 масс. % ТУ	14.5±1.5	10.08±1.1	19.91±1.8
66 масс. % ПГ +4 масс. % ТУ	10.9±1.1	10.9±1.1	17.3±1.5
28 масс. % ИГ +2 масс. % ТУ	51.3±3.1	25.1±1.9	55.1±3.6
26 масс. % ИГ +4 масс. % ТУ	51.6±3.1	22.5±1.8	55.7±3.8
68 масс. % ИГ +2 масс. % ТУ	29.3±1.9	11.9±1.5	56±3.6
66 масс. % ИГ +4 масс. % ТУ	25.9±1.6	12.5±1.6	56.3±3.6

В седьмой главе было изучено влияние содержание наполнителя на угол смачивания ПКМ. Результаты измерения угла смачивания ПКМ содержащих ПГ, ИГ и ТРГ.

Угол смачивание для ПСФ составляет 68°, что говорит от том, что материал относительно гидрофильный. По мере введения наполнителей угол смачивание значительно увеличивается, что указывает на увеличение гидрофобности. При 30 масс. % ПГ (96.5°), ИГ (93.2°) и ТРГ (105°) показывают более высокие значения, чем чистый ПСФ, причем ТРГ

обладает самым сильным гидрофобным эффектом. И достигли 106.3°, 119° и 118° для 70 масс. % ПГ, ИГ и ТРГ соответственно.

Добавление небольшого количества ТУ (2 масс. %) значительно увеличивает гидрофобность, вероятно, из-за его большой площади поверхности и способности изменять шероховатость поверхности. По мере увеличения концентрации ТУ свыше 2 масс. % угол смачивания уменьшается, что позволяет предположить, что избыточное количество ТУ приводит к агрегации, что нарушает равномерную дисперсию и снижает его гидрофобный эффект. При концентрации 8 масс. % угол смачивания стабилизируется, что свидетельствует о том, что ТУ больше не оказывает существенного влияния на смачиваемость при более высоких концентрациях.

Результаты измерения угла смачивания ПКМ на основе ПСФ с различными соотношениями ПГ и ИГ показывают, что угол смачивания начинается с 97° при 100 масс. % ПГ, что указывает на умеренную гидрофобность. По мере увеличения содержания ИГ угол смачивания постепенно увеличивается, достигая пика 106.3° при 70% ИГ и 30% ПГ, что позволяет предположить, что ИГ усиливает гидрофобность из-за своих структурных характеристик. Однако после 70% ИГ угол смачивания начинает уменьшаться, опускаясь до 100° при 80% ИГ и далее до 94.7° при 100% ИГ, что указывает на снижение водостойкости. Избыточное содержание ИГ, вероятно, изменяет шероховатость поверхности и нарушает взаимодействие наполнителя, снижая гидрофобность.

С добавлением ТУ к ПГ и ИГ результаты угла смачивания показывали, что добавление ТУ дополнительно повышает водостойкость, при этом ПГ + 2 масс. % ТУ достигают 112.7°, а ПГ + 4 масс. % ТУ увеличиваются до 125° при 68 масс. % ПГ. Аналогично, ИГ + 4 масс. % ТУ достигают 119°, усиливая гидрофобность. Однако при высоком содержании ИГ (68 масс. % ИГ + 2 масс. % ТУ) угол падает до 108°, что говорит о том, что избыточное количество ИГ снижает шероховатость поверхности. Эти результаты показывают, что сбалансированное сочетание ПГ, ИГ и ТУ оптимизирует гидрофобность, причем ТУ играет ключевую роль в повышении водостойкости.

ВЫВОДЫ

1. Разработана методика, обеспечивающая достижение высоких степеней наполнения в полимерматричных композиционных материалах с термопластичными матрицами, и

определить оптимальные температура и давление прессования которые составляют 180 °С и 93 МПа;

2. С использованием растворной технологии получены композиционные материалы на основе термопластичного полимера – полисульфона наполненного техническим углеродом и природным графитом с электропроводностью до 55.5 См/см и теплопроводностью до 37.1 Вт/м.К.

3. Показано, что совместное использование природного и искусственного графита в качестве наполнителя привело к снижению тепло- и электропроводности при увеличении химической стойкости к воздействию концентрированной серной кислоты и размерной стабильности получаемых композитов;

4. Дополнительное введение в качестве наполнителя до 4 масс. % технического углерода обеспечивает повышение физико-механических и электрических свойств, приводит к увеличению краевых углов смачивания в композиционных материалах графит-полисульфон.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ

1. Mohammad, H.; Stepashkin, A.A.; Tcherdyntsev, V.V. Effect of Graphite Filler Type on the Thermal Conductivity and Mechanical Behavior of Polysulfone-Based Composites. *Polymers* 2022, 14, 399. <https://doi.org/10.3390/polym14030399>
2. Mohammad H, Stepashkin AA, Laptev AI, Tcherdyntsev VV. Mechanical and Conductive Behavior of Graphite Filled Polysulfone-Based Composites. *Applied Sciences*. 2023; 13(1):542. <https://doi.org/10.3390/app13010542>;
3. Hussam Mohammad; Andrey A. Stepashkin; Victor V. Tcherdyntsev. Formation of Conductive Networks in Polysulfone Filled with Graphite-Derived Materials. *Applied Sciences* 2024, 14, 2756. <https://doi.org/10.3390/app14072756>
4. A.A. Stepashkin; Suresh Chavhan; S.V. Gromov; Ashish Khanna; V.V. Tcherdyntsev; Deepak Gupta; H. Mohammad; E.V. Medvedeva; Namita Gupta; S.S. Alexandrova. ANN-based structure peciliaties evaluation of polymer composite reinforced with unidirectional carbon fiber. *Alexandria Engineering Journal* 2023, 82, 218 -239. <https://doi.org/10.1016/j.aej.2023.09.062>

5. Stepashkin, A.A.; Mohammad, H.; Makarova, E.D.; Odintsova, Y.V.; Laptev, A.I.; Tcherdyntsev, V.V. Deformation Behavior of Single Carbon Fibers Impregnated with Polysulfone by Polymer Solution Method. *Polymers* 2023, 15, 570. <https://doi.org/10.3390/polym15030570>
6. Stepashkin, A. A.; Olifirov, L.; Mohammad, H.; Makarova, E. D.; Tcherdyntsev, V. Deformations of Reinforced with Unidirectional Carbon Fiber Yarns Polysulfone Under Long-Term and Cyclic Loads. *Preprints* **2024**, 2024120071.
7. Hussam Mohammad; Victor V. Tcherdyntsev. Development of deformations in unidirectional carbon fiber - thermoplastic matrix composite materials under long-term and cyclic loads. *Polymer Composites*. 2025,18

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ

1. Petr Mikheev, Stepashkin A.A., A. V. Gevorkova A.V., Hussam Mohammad, G.Mostovoy. Problem of taking into account the test conditions when determining the static modulus of elasticity of modern aramid structural fibers. 2023. *Khimicheskie Volokna*. DOI: [10.1007/s10692-024-10485-3](https://doi.org/10.1007/s10692-024-10485-3)

