

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Межведомственный центр аналитических исследований в области физики,
химии и биологии при Президиуме Российской академии наук

ТЕХНОЛОГИИ И МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ЭКСТРЕМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ

МАТЕРИАЛЫ
XIV ВСЕРОССИЙСКОЙ НАУЧНОЙ КОНФЕРЕНЦИИ
(16–20 сентября 2019 г., Агой, Россия)

Москва
МЦАИ РАН
2019

УДАРОПРОЧНЫЕ КОМПОЗИЦИИ СТЕКЛОПОЛНЕННЫХ ПОЛИФЕНИЛЕНСУЛЬФИДОВ

А.В. Саморядов^{1,3}, Е.В. Калугина², В.В. Битт²

¹*ФГБУН Межведомственный центр аналитических исследований
в области физики, химии и биологии при Президиуме РАН,
ул. Профсоюзная, д.65, с.6, 117342, Москва, Россия*

²*Общество с ограниченной ответственностью «Группа
ПОЛИПЛАСТИК», ул. Генерала Дорохова, д.14, 119530, Москва, Россия*

³*Общество с ограниченной ответственностью «Терморан», пр. 50 лет
Октября, д.21А, 142180, г. Подольск, Московская обл., Россия*

В ранее представленных работах [1–2] были приведены результаты исследований по разработке высокопрочного стеклонаполненного полифениленсульфида (ПФС) и исследованиям его прочностных, термических электро- и теплофизических характеристик, предназначенного для изготовления деталей аэрокосмической, специальной и др. видов техники.

В последнее время производителями композиционных материалов на основе ПФС проявляется повышенный интерес к разработке материалов, обладающих повышенной ударной вязкостью, что обусловлено потребностью в изготовлении деталей техники, воспринимающих в процессе эксплуатации ударные нагрузки (кулачки, шестерни, корпусные детали и т.д.).

Анализ научно-технической и патентной информации показывает, что улучшение ударопрочности композиций ПФС достигается за счет введения в их состав реакционноспособных добавок, часто называемых модификаторами ударной вязкости, среди которых:

- эластомеры, в основном, силиконовые или полидиметилсилоксановые каучуки, в т.ч. содержащие реакционноспособные группы [3–4];

- реакционноспособные олигомерные (бис-малеимиды, эпокси-силаны, эпоксидные смолы и т.д.) или полимерные добавки, в основном, сополимеры олефинов самого различного строения, наибольшее распространение среди которых получили сополимеры этилена с глицидилметакрилатом [5–6].

В данном докладе представлены результаты исследований по разработке стеклонаполненных материалов на основе ПФС, характеризующихся повышенной ударной вязкостью и высоким уровнем прочностных и эксплуатационных свойств.

Для проведения исследований использовали полифениленсульфид линейного строения с показателем текучести расплава (ПТР) 100–300 г/10 мин. (при 320 °С и нагрузке 5 кг). Характеристики и марки использованных стекловолокон, термостабилизаторов и др. добавок приведены в

работах [1–2]. В качестве модификатора ударной вязкости использовали сополимер этилена с глицидилметакрилатом ФП-1 [7].

Компаундирование ПФС с добавками проводили на лабораторном двухшнековом экструдере Process 11 (ф. Thermo, Германия) при температуре по зонам экструдера: 210, 295, 305, 310, 315, 320, 320 °С, на головке — 320 °С.

Показатель текучести расплава измеряли по ГОСТ 11645 при 290 °С, 5 кг·с на приборе MFI-9 Davenport (ф. Lloyd Instruments, США).

Стеклонаполнение модифицированного сополимером этилена ФП-1 (содержание 20 мас.%) ПФС [7], как видно из данных таблицы 1, приводит с увеличением содержания стекловолокна, к росту прочностных характеристик композиций за исключением относительного удлинения при разрыве и температуры изгиба при нагрузке 1,8 МПа.

Следует отметить, что у всех стеклонаполненных композиций показатель ударной вязкости, в отличие от остальных показателей свойств, практически не зависит от содержания стекловолокна, имеет высокие значения, а по показателю ударной вязкости с надрезом в 1,5 раза превосходит (таблица 1) известные стеклонаполненные полифениленсульфиды [8–9], что свидетельствует о высокой эффективности данного сополимера как модификатора ударной вязкости ПФС.

Таблица 1 — Зависимость свойств модифицированного ПФС от содержания стекловолокна

Содержание СТВ, мас.%	Прочность при разрыве, МПа	Модуль упругости при разрыве, МПа	Удлинение при разрыве, %	Ударная вязкость, кДж/м ²		Теплостойкость при 1,8 МПа, °С
				с надрезом	без надреза	
10	76	3961	4,7	16	55	103,8
20	106	6278	4,0	16	48	161,7
30	134	9201	3,7	17	48	222,6
40	144	11467	3,5	17	46	254,6

Вместе с тем, следует констатировать, что композиции на основе модифицированного ПФС (таблица 1) уступают конструкционным маркам стеклонаполненных композиций ПФС не только по уровню прочностных свойств, но и по теплостойкости при изгибе [8–9]. Другим недостатком указанных композиций является существенное снижение ПТР, что создает сложности при изготовлении литьем под давлением тонкостенных деталей.

Проведенные ранее исследования [7] показали, что с увеличением содержания модификатора ФП-1 на ДСК-термограммах отмечено снижение энтальпии плавления и сдвиг пика плавления кристаллической

фазы в область более низких температур, что свидетельствует о снижении степени кристалличности ПФС: введение 20 мас.% сополимера ФП-1 снижает степень кристалличности ПФС с 62 до 37%. Таким образом, снижение теплостойкости при изгибе и текучести композиций ПФС обусловлено взаимодействием основного полимера с модификатором, приводящим к повышению молекулярной массы и аморфизации ПФС.

Уменьшение количественного содержания сополимера этилена ФП-1 в стеклонеполненном полифениленсульфиде до 3-5 мас.% положительно сказалось не только на физико-механических, но и теплофизических характеристиках материала (таблица 2).

Таблица 2 — Свойства модифицированных стеклонеполненных композиций ПФС

Наименование показателя, единица измерения	Метод испытаний	Содержание сополимера ФП-1, мас.%			
		3,0	4,0	5,0	20,0
Плотность, г/см ³	ГОСТ 15139	1,62	1,60	1,61	1,53
Модуль упругости при разрыве, МПа	ГОСТ 9550	15640	14496	13700	11467
Прочность при разрыве, МПа	ГОСТ 11262	196	186	180	144
Модуль упругости при изгибе, МПа	ГОСТ 4648	13540	12621	10860	—
Изгибающее напряжение при максимальной нагрузке, МПа	ГОСТ 4648	289	278	232	—
Ударная вязкость, б/н, кДж/м ²	ГОСТ 4647	62	63	71	46
Температура изгиба под нагрузкой 1,8 МПа, °С	ГОСТ 12021	≥ 265	≥ 265	≥ 265	254,6
Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом·см	ГОСТ 6433.2	6·10 ¹⁶	3·10 ¹⁶	4·10 ¹⁶	4·10 ¹⁶
Удельное поверхностное электрическое сопротивление, Ом	ГОСТ 6433.2	8·10 ¹⁶	4·10 ¹⁶	3·10 ¹⁶	4·10 ¹⁶
Электрическая прочность, кВ/мм	ГОСТ 6433.3	34	36	30	28
Показатель текучести расплава (320°С, 5 кг·с), г/10 мин.	ГОСТ 11645	38	30	13	0,8*

* — при температуре 310 °С

Введение в состав стеклонеполненного полифениленсульфида реакционноспособного сополимера этилена с глицидилметакрилатом ФП-1 в небольших количествах обеспечивает материалу повышение

показателя ударной вязкости до 20% при практическом сохранении высокого уровня всех остальных показателей свойств, что особенно важно для применения модифицированных ВТПМ в изготовлении корпусных деталей различной техники, воспринимающих повышенные механические нагрузки.

Приведенные выше результаты исследований использованы при разработке рецептур и освоении производства стеклонаполненных полифениленсульфидов марок ТЕРМОРАН ПФС СВ-40 и ТЕРМОРАН ПФС СВ-40УП, свойства опытно-промышленных партий которых приведены в таблице 3.

Таблица 3 — Свойства стеклонаполненных полифениленсульфидов

№ п/п	Наименование показателя, единица измерения	Метод испытаний	Марка материала	
			ТЕРМОРАН ПФС СВ-40	ТЕРМОРАН ПФС СВ-40УП
1	2	3	4	5
Физико-механические характеристики				
1	Прочность при разрыве, МПа	ГОСТ 11262	205	186
2	Модуль упругости при растяжении, МПа	ГОСТ 9550	15960	14500
3	Изгибающее напряжение при максимальной нагрузке, МПа	ГОСТ 4648	291	278
4	Модуль упругости при изгибе, МПа	ГОСТ 4648	14100	12620
5	Ударная вязкость по Шарпи образца без надреза (23° С) в ребро, кДж/м ²	ГОСТ 4647	53,0	63,0
6	Плотность, г/см ³	ГОСТ 15139	1,65	1,60
7	Водопоглощение за 24 часа, %	ГОСТ 4650	0,02	0,02
Электрофизические характеристики				
8	Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом·см	ГОСТ 6433.2	6·10 ¹⁶	6·10 ¹⁶
9	Удельное поверхностное электрическое сопротивление, Ом	ГОСТ 6433.2	4·10 ¹⁶	10 ¹⁶
10	Электрическая прочность, кВ/мм,	ГОСТ 6433.3	28	32
11	Тангенс угла диэлектрических потерь при частоте 10 ⁶ Гц	ГОСТ 22372	0,0024	0,0026

1	2	3	4	5
12	Диэлектрическая проницаемость при частоте 10^6 Гц	ГОСТ 22372	4,0	3,9
Теплофизические характеристики				
13	Температура изгиба под нагрузкой 1,8 МПа, °С	ГОСТ 12021	271	265
14	Коэффициент линейного теплового расширения, град ⁻¹	ГОСТ 32618.2	$14 \cdot 10^{-6}$	$15 \cdot 10^{-6}$
15	Теплопроводность, Вт/м·К	ISO 2207-2	0,36	0,35
16	Стойкость к горению (категория)	ГОСТ 28157	ПВ-0	ПВ-0
17	Стойкость к воздействию нагретой проволоки	ГОСТ 27483	960	960
Технологические характеристики				
18	Показатель текучести расплава (320 °С, 5 кг·с), г/10 мин.	ГОСТ 11645	48	30
19	Термостабильность (320 °С, 5 кг·с), мин, не менее	ГОСТ 11645	24	22
20	Технологическая усадка, %	ГОСТ 18616	0,37	0,38

Снижение показателя текучести расплава ударопрочной марки материала (таблица 3) не является существенным: как видно из данных таблицы 4, материалы марки ТЕРМОРАН имеют хорошую текучесть и высокую термостабильность расплава, что обеспечивает их стабильную переработку литьем под давлением.

Таблица 4 — Показатели текучести и термостабильности расплава стеклонаполненных полифениленсульфидов

Марка материала	Температура испытаний,	Время выдержки, мин	ПТР	Термостабильность расплава, мин
ТЕРМОРАН ПФС СВ-40	310 °С	5	63	≥ 40
	310 °С	20	63	
	310 °С	40	67	
ТЕРМОРАН ПФС СВ-40УП	310 °С	5	37	≥ 40
	310 °С	20	37	
	310 °С	40	38	

Как следует из реологических исследований методом капиллярной вискозиметрии на приборе Smart Rheo 5000 SR50 фирмы Ceast-Instron

зависимость вязкости расплава стеклонаполненных полифениленсульфидов обеих марок от скорости сдвига в области температур переработки имеет одинаковые закономерности: вязкость расплава заметно снижается с повышением скорости сдвига и слабо зависит от температуры (на рисунке 1 приведены данные для марки ТЕРМОРАН ПФС СВ-40), из чего следует, что более значимое влияние на текучесть материала оказывают напряжения, воздействующие на расплав.

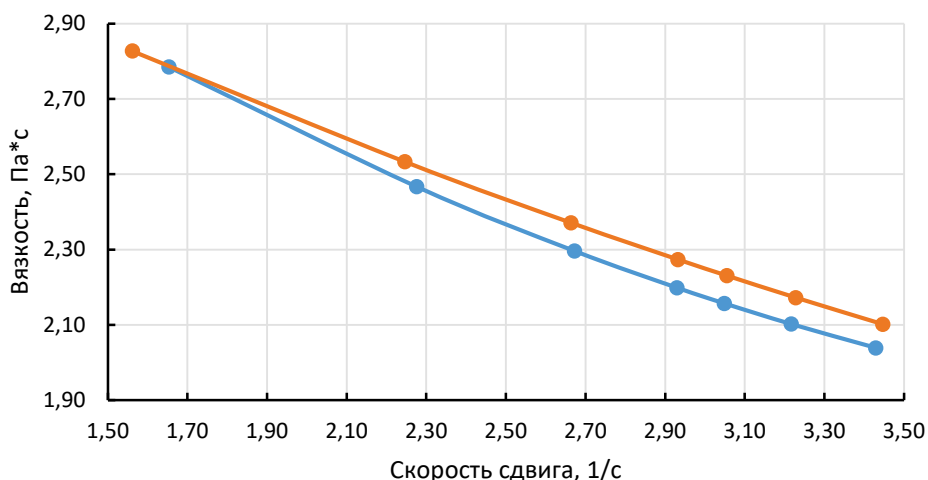


Рисунок 1 — Зависимость вязкости расплава материала от скорости сдвига при температуре 310 °C (оранжевая линия) и 330 °C (синяя линия)

Следовательно, в условиях переработки текучесть расплава данных материалов эффективнее регулировать скоростью сдвига, реализуемой на термопластавтоматах через скорость впрыска расплава в прессформу, а не температурой переработки.

Таким образом, в результате проведенных работ исследовано влияние на комплекс свойств стеклонаполненных полифениленсульфидов сополимера этилена с глицифилметакрилатом и установлено, что его введение в количестве 3-5 мас.% обеспечивает повышение ударной вязкости до 20 % при сохранении высокого уровня характеристик немодифицированных стеклонаполненных материалов.

Список использованных источников

1. Саморядов А.В., Екимов А.И., Калугина Е.В., Битт В.В., Приказчиков А.В. Исследование композиционных материалов на основе полифениленсульфида // «Технологии и материалы для экстремальных условий». Материалы 11-ой Всероссийской конференции. г. Москва, 8–13 ноября 2016 г.». М.: МЦАИ РАН, 2016. — С. 4–9.

2. Саморядов А.В., Екимов А.И., Калугина Е.В., Леонова Е.А. Полимерные композиционные материалы на основе полифенилен-

сульфида для изделий электронной компонентной базы // «Технологии и материалы для экстремальных условий». Материалы 12-ой Всероссийской конференции. г. Москва, 11–15 сентября 2017 г.». — М.: МЦАИ РАН, 2017. — С. 100–09.

3. Патент EP 1290098, кл. C08J5/00, C08K3/00, C08L81/02. Composite shaped part containing polyarylene sulfide and silicon rubber // Ticona GmbH (DE). - Заявка DE2000125257, заявл. 22.05. 2000, опубл. 12.03.2003.

4. Патент EP 1660583, кл. B32B1/02, 08L23/08, C08L81/02. Polyarylenesulphide composition and application // Chevron Phillips Chemical Co. (US). - Заявка US20030496097P, заявл. 18.08. 2003, опубл. 31.05.2006.

5. Патент США № 9074096, кл. C08L81/04, C08K5/20, C08L81/02, C08L23/02. Polyphenylene sulfide resin composition and molding comprising same / Toray Industries Inc. (JP), Заявка № PCT/JP2012/004045, заявл. 22.07.2012 г., опубл. 07.07.2015 г.

6. Патент США № 9718225, кл. B32B27/32, B27N3/18, B29C45/0005. Heat resistant toughened thermoplastic composition for injection molding/ Ticona LLC (US). Заявка № 14/467374, заявл. 25.08.2014 г., опубл. 01.08.2017г.

7. Битт В.В., Кудрявцева М.В., Иванов А.Н., Саморядов А.В., Приказчиков А.В., Калугина Е.В. Влияние модифицирующих добавок на свойства полифениленсульфида // Полимерные трубы. — 2017. — № 1 (55) Апрель. — С. 52–59.

8. FORTRON. Polyphenylensulfide (PPS). Ticona GmbH. - Frankfurt am Main. — 2001. — 54 p.

9. Барвинский И.А., Барвинская И.Е. Справочник по литьевым термопластичным материалам / Сайт: www.barvinsky.ru