

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**

## **ФОТО- И ТЕРМОДЕСТРУКЦИЯ УДАРОПРОЧНОГО ПОЛИФЕНИЛЕНСУЛЬФИДА: ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ И ОСОБЕННОСТИ**

В.Б. Иванов<sup>1</sup>, Е.В. Калугина<sup>2</sup>, А.В. Саморядов<sup>3</sup>

<sup>1</sup>*ФГБУН Федеральный исследовательский центр химической физики  
им. Н.Н. Семенова Российской академии наук,  
ул. Косыгина, д.4, 119991, Москва, Россия*

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

<sup>3</sup>*ФГБУН Межведомственный центр аналитических исследований  
в области физики, химии и биологии при Президиуме РАН,  
ул. Профсоюзная, д.65, с.6, 117342, Москва, Россия*

### **Введение**

Расширение областей использования ПФС, в частности, в аэрокосмической технике, стимулирует разработку новых композиционных материалов на основе ПФС. В качестве активных наполнителей обычно используют стеклянные и углеродные волокна [1–4] и наночастицы [5–8]. Такие композиты обладают повышенными физико-механическими характеристиками, но устранить таким образом целиком один из основных недостатков ПФС — хрупкость, не удается. Для дополнительного повышения ударной вязкости предложено использовать смеси ПФС с другими полимерами [9]. Однако такая модификация может приводить к изменению не только физико-механических, но и физико-химических свойств материала [10], особенно такого критического для ПФС свойства, как относительно низкая светостойкость. Этот недостаток наиболее наглядно проявляется в быстром окрашивании ПФС при облучении [11].

Основная цель данной работы — анализ влияние света и тепла, а также последовательного воздействия света разного спектрального состава на кинетику изменения цвета композиционного материала на основе стеклонаполненного ПФС, модифицированного сополимером этилена и глицидилметакрилата (СЭГМ), разработанного с расчетом на широкое применение [9]. Перспективность такого подхода была показана ранее на примере фотодеструкции композиционных материалов на основе поливинилхлорида [12].

### **Экспериментальная часть**

Образцы для исследования в виде дисков диаметром 50 мм и толщиной 2 мм изготовлены из стеклонаполненного ударопрочного полифениленсульфида (УПФС) марки Терморан ПФС СВ-40УП, ТУ 20.16.59-001-01531596-2017, методом литья под давлением. Содержание

глицидилметакрилата в СЭГМ составляет 8 масс.%, а содержание СЭГМ в композите — 10 масс.% (в расчете на полимерную часть).

Термическое старение проводили в условиях принудительной вентиляции в низкотемпературной печи. Фотохимическое старение осуществляли с помощью прибора Suntest XLS+ (длина волны излучения больше 290 нм, интенсивность света 500 Вт/м<sup>2</sup>, температура черной панели 50 или 60 °С).

Варьирование спектрального состава света осуществляли с помощью дополнительных светофильтров: УФС5 (290 ≤ λ ≤ 390 нм), БС7 (λ ≥ 360 нм), БС8 (λ ≥ 380 нм), ЖС11 (λ ≥ 410 нм) или ЖС12 (λ ≥ 440 нм).

Определение цветовых характеристик проводили с помощью спектрофотометра ColorFlex в режиме: 45°/0°, угол наблюдения 10°, источник света D65. Используемое в качестве основного критерия значение цветового различия ΔE в системе CIELAB-76 определяли по формуле (1):

$$\Delta E = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2}, \quad (1)$$

где  $\Delta L^* = L^*_0 - L^*_i$ ,  $\Delta a^* = a_0 - a_i$ ,  $\Delta b^* = b^*_0 - b^*_i$ , причем индекс 0 относится в данном случае к образцу до испытаний, а индекс i – к образцу после определенного периода испытаний. Величины  $L^*$ ,  $a^*$ , и  $b^*$  определялись непосредственно в результате измерений по стандартной процедуре обработки спектров отражения с помощью программного обеспечения прибора ColorFlex.

Так как в системе CIELAB-76 величина  $L^*$  определяет яркость, параметр  $a^*$ , в зависимости от знака, интенсивность красного (+) и зеленого (-) цвета, а  $b^*$  - желтого (+) и синего (-) цвета, то в ряде случаев для оценки изменения непосредственно ПФС использовали величину  $b^*$ . Возможность этого обусловлена тем, что пожелтение происходит из-за образования полисопряженных структур, поглощающих преимущественно в синей области спектра, поэтому именно величина  $b^*$  является мерой концентрации таких структур в поверхностном слое.

### **Результаты и их обсуждение**

В процессе исследования обнаружено, что облучение композита полным светом приводит к его быстрому окрашиванию, первоначально в светло-желтый, а затем в ярко-желтый свет. При более длительном воздействии света окраска становится желто-коричневой. Цветовое различие по сравнению с первоначальной окраской в этом случае с самого начала происходит с большой скоростью, которая затем постепенно снижается и цветовое различие достигает квазистационарного уровня (рисунок 1, кривая 1). При воздействии только ультрафиолетовой составляющей излучения ксеноновой лампы аппарата Suntest, выделяемой из общего излучения с использованием светофильтра УФС5 (290 ≤ λ ≤ 390 нм), окрашивание также происходит с большой первоначальной скоростью (рисунок 1, кривая 2), которая, однако,

заметно меньше, чем при облучении без дополнительных фильтров (рисунок 1, кривая 1). Интересно и важно, что и в этом случае достигается почти тот же квазистационарный уровень, что и при облучении полным светом (рисунок 1, кривые 1 и 2). Это означает, как и можно было ожидать из литературных данных для немодифицированного ПФС, что и в композите основной вклад в образование полисопряженных структур вносит ультрафиолетовая составляющая излучения ксеноновой лампы. В соответствии с этим тезисом, при облучении образцов с использованием светофильтров, отсекающих коротковолновое излучение (БС7,  $\lambda \geq 360$  нм, или БС8,  $\lambda \geq 380$  нм), наблюдаются заметные индукционные периоды. Индукционный период особенно хорошо выражен при использовании светофильтра БС8 (рисунок 1, кривая 3), причем его величина составляет  $\sim 10$  ч, то есть такое время, за которое при облучении полным светом происходит очень сильное окрашивание образца. При использовании светофильтра БС7 величина индукционного периода значительно меньше ( $\sim 5$  ч). Необходимо отметить, однако, что после окончания индукционного периода скорость окрашивания (увеличения цветового различия  $\Delta E$ ) быстро возрастает и становится на определенном участке сравнимой со скоростью окрашивания при облучении образцов без дополнительных фильтров, и даже больше последней.

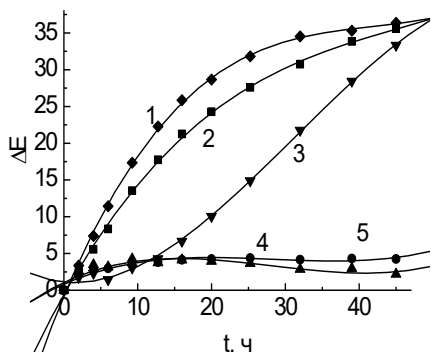


Рисунок 1 — Изменение  $\Delta E$  при облучении УПФС полным светом (1) или со светофильтрами УФС5,  $290 \leq \lambda \leq 390$  нм (2), БС8,  $\lambda \geq 380$  нм (3), ЖС11,  $\lambda \geq 410$  нм (4) или ЖС12,  $\lambda \geq 410$  нм (5)

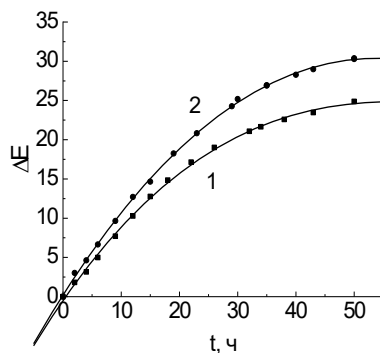


Рисунок 2 — Кинетические кривые накопления полисопряженных структур при облучении УПФС полным светом при температуре черной панели 50 (1) или 60 °C (2)

И начальная скорость изменения, и квазистационарный уровень  $\Delta E$  для УПФС незначительно отличаются от аналогичных величин для ПФС, не содержащего СЭГМ. Это представляется вполне естественным, так как образование полисопряженных структур обусловлено фотохимическими процессами, протекающими непосредственно в макромолекулах ПФС. Однако внешне образцы отличаются заметно, УПФС кажется более светлым и желтым. Это обусловлено, главным образом, тем, что УПФС

первоначально светлее ( $L^* = 88.76$ ,  $a^* = 0.58$ ,  $b^* = 11.28$ , чем ПФС ( $L^* = 78.92$ ,  $a^* = 1.52$ ,  $b^* = 14.32$ ). И это различие сохраняется в процессе испытаний. Так, например, через 15 ч облучения для УПФС  $L^* = 76.71$ ,  $a^* = 3.94$ ,  $b^* = 26.13$ , а для ПФС  $L^* = 67.29$ ,  $a^* = 4.10$ ,  $b^* = 25.36$ .

При облучении в течение 45 ч видимым светом, выделяемым из общего излучения светофильтрами ЖС11 ( $\lambda \geq 410$  нм) или ЖС12 ( $\lambda \geq 440$  нм), заметного окрашивания композита не наблюдается. Это является дополнительным подтверждением сделанного ранее вывода об определяющем вкладе УФ-составляющей в условиях воздействия полного света в аппарате Suntest.

Фотодеструкция УПФС относительно слабо зависит от температуры (рисунок 2). В отличие от ряда других конструкционных термопластов [13] кинетические кривые не удается совместить путем трансформации по оси времени. Это указывает на наличие зависимости энергии активации от степени конверсии, что в свою очередь свидетельствует об изменении механизма окрашивания со временем. Используя подход, широко применяемый при анализе термодеструкции полимеров методом ТГА [14-15], по соотношению (2) можно оценить изменение энергии активации при увеличении степени конверсии  $\alpha$  (в нашем случае -  $\Delta E$ ):

$$E_{\alpha} = [(RT_2T_1)/(T_2 - T_1)] \cdot \ln k_{\alpha}, \quad (2)$$

где  $T_1$  и  $T_2$  - температуры испытания,  $k_{\alpha}$  - фактор ускорения при данной степени конверсии  $\alpha$  (величине  $\Delta E$ ),  $R$  – универсальная газовая постоянная. Рассчитанная по формуле (2) зависимость  $E_{\alpha}$  от  $\Delta E$  представлена в таблице 1.

Таблица 1 — Изменение энергии активации  $E_{\alpha}$  при возрастании цветового различия  $\Delta E$  в процессе облучения образцов при температуре черной панели 50 или 60 °С

$\Delta E$	5	7.5	10	12.5	15	17.5	20	22.5	25	27.5
$E_{\alpha}$ , кДж/моль	8.5	11.8	11,7	10.9	16.3	19.9	22.1	23.9	28.8	34.9

Более низкое значение  $E_{\alpha}$  на начальной стадии по сравнению с ПФС без СЭГМ свидетельствует о влиянии молекулярной подвижности. Возрастание на более глубоких стадиях, по-видимому, связано со сшиванием ПФС и увеличением жесткости цепей. В этих условиях значение  $E_{\alpha}$  для УПФС приближается к величинам, характерным для ПФС без СЭГМ. Дополнительный вклад может вносить изменение соотношения процессов образования полисопряженных структур и их расходования в результате фотоокисления и фотодеструкции.

На начальных участках кинетических кривых доминирует процесс образования полисопряженных структур (деструкции материала), и рассчитываемая по формуле (2) энергия активации действительно является мерой температурной зависимости, строгой физико-химической характеристикой этого процесса. Поэтому именно значение энергии

активации в этой области, составляющее  $11 \pm 1$  кДж/моль, целесообразно использовать при прогнозировании устойчивости композита при эксплуатации в условиях переменных температур, изменяющихся вследствие сезонных и суточных колебаний.

Заметное окрашивание композита происходит и при облучении УПФС видимым светом, однако индукционный период в этом случае оказывается очень большим, а кинетика процесса имеет сложный характер (рисунок 3).

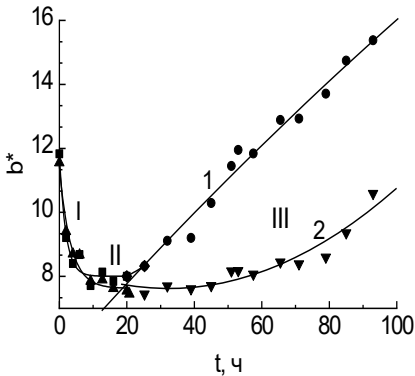


Рисунок 3 — Расходование и накопление полисопряженных структур при длительном облучении образцов видимым светом, выделяемым светофильтрами ЖС11,  $\lambda \geq 410$  нм (1) или ЖС12,  $\lambda \geq 440$  нм (2)

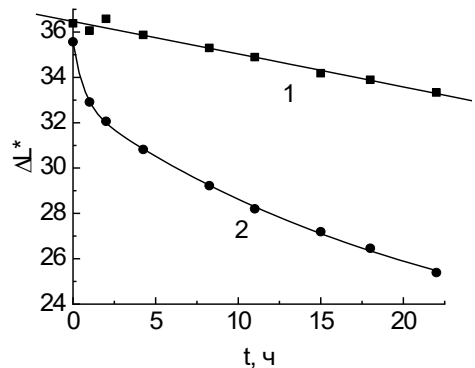


Рисунок 4 — Уменьшение величины  $\Delta L^*$  при облучении образцов видимым светом после предварительного воздействия полного излучения (1) или только его ультрафиолетовой составляющей (2)

В начале облучения наблюдается не окрашивание, а обесцвечивание образцов, регистрируемое по уменьшению величины  $b^*$ , которая характеризует небольшую первоначальную желтизну материала. Эта стадия заканчивается очень быстро и удовлетворительно описывается экспоненциальной функцией (рисунок 3, стадия I). Затем хорошо виден индукционный период (рисунок 3, стадия II), величина которого при использовании светофильтра ЖС12 ( $\lambda \geq 440$  нм) существенно больше, чем светофильтра ЖС11 ( $\lambda \geq 410$  нм). На следующей, третьей стадии, величина  $b^*$  постепенно возрастает, однако скорость ее увеличения остается меньше, чем при облучении полным светом (ср. рисунок 1 и рисунок 3, кривые 1). Как было отмечено выше, аналогичные явления наблюдали и при облучении с использованием фильтров, отсекающих коротковолновую составляющую УФ-света (рисунок 1, кривая 3), однако стадии I и II были в этом случае менее выражены, а скорость окрашивания на стадии III была достаточно большой. Это обусловлено, тем, что именно УФ-составляющая света вносит основной вклад в образование полисопряженных структур. Поэтому при облучении со светофильтрами

БС7 и БС8 все процессы протекают быстрее, чем при облучении видимым светом, и стадии I и II «сжаты» по времени, а стадия I — и по масштабу изменения  $b^*$ .

Изменение окраски («отбеливание») при облучении видимым светом более ярко проявляется для предварительно фотохимически состаренных образцов (рисунок 4). При этом наблюдается существенное различие в кинетике процессов для композита, облученного в течение 45 ч полным светом (рисунок 4, линия 1) или только его УФ-составляющей (рисунок 4, кривая 2). Такая особенность кажется неожиданной, учитывая, что образцы имеют одинаковую окраску и практически совпадающие цветометрические характеристики, так как за данное время облучения достигается квазистационарный уровень, когда скорости образования и расходования полисопряженных структур близки по величине. Для образца, облученного полным светом (в скобках — только УФ-светом)  $L^* = 63.00$  (63.29),  $a^* = 10.04$  (10.35),  $b^* = 36.55$  (35.60). Однако скорости обесцвечивания для этих образцов, особенно на начальных стадиях, принципиально различаются. Так, при облучении видимым светом образца, предварительно облученного УФ-светом в течение 1 ч (в скобках 2 ч), величина  $\Delta E$  уменьшается на 2.66 (3.51), а для образца, предварительно облученного полным светом — лишь на 0.32, то есть отличие практически на порядок. Полученные данные подтверждают сделанный выше вывод о двойном действии света на УПФС: инициирования образования полисопряженных структур, приводящего к окрашиванию композита и их расходования, вызывающего в определенных условиях частичное обесцвечивание.

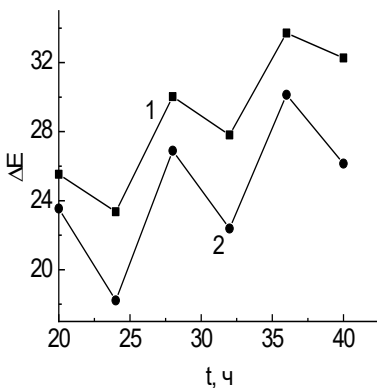


Рисунок 5 — Изменение  $\Delta E$  при последовательном облучении образцов полным светом (1) или его УФ-составляющей (2) и видимым светом

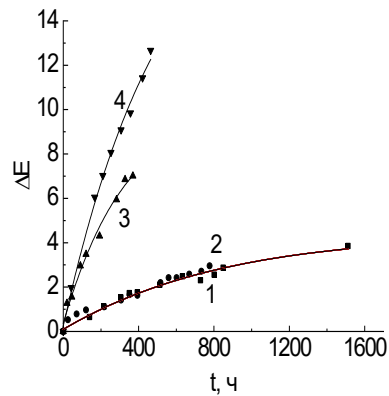


Рисунок 6 — Кинетические кривые изменения окраски при прогреве УПФС при 90 (1), 100 (2), 110 (3) или 120 °C (4)

Циклы окрашивания и частичного обесцвечивания композита можно повторять многократно (рисунок 5). Однако масштаб эффекта

существенно зависит от предыстории образца и условий облучения. При предварительном облучении в течение 20 ч полным светом и последующем периодическом воздействии этого же излучения изменения цвета выражены в меньшей степени и быстрее «затухают» со временем (рисунок 5, ломанная 1), чем при предварительном облучении и последующем периодическом воздействии УФ-составляющей (рисунок 5, ломанная 2).

Окрашивание УПФС происходит с заметной скоростью и при нагревании, особенно при повышенных температурах (рисунок 6). Кинетические кривые имеют более сложный вид, чем в случае ПФС, так как скорость падает со временем, но в целом при одинаковых температурах окрашивание происходит с сопоставимыми скоростями. Для УПФС еще более выражен «скачок» увеличения скорости окрашивания при переходе от 100 к 110 °С (рисунок 6, кривые 2 и 3). Как и для ПФС, такие сильные изменения можно связать с увеличением молекулярной подвижности при переходе через температуру стеклования. Однако дополнительный вклад могут вносить и физические и химические процессы с участием СЭГМ.

Образование полисопряженных структур происходит главным образом под действием УФ-света. Расходование полисопряженных структур происходит и под действием видимого, и УФ-света. Это связано с тем, что видимый свет составляет ~ 56%, а УФ-свет - только ~6.6% общего излучения ксеноновой лампы аппарата SUNTEST, моделирующего солнечный свет, однако УФ-свет поглощается полностью, а видимый – лишь частично, в синей области спектра. По аналогии с расходованием полисопряженных структур при фото- и термодеструкции ПВХ [15] можно полагать, что и в УПФС этот процесс обусловлен их окислением, протекающим как непосредственно под действием поглощаемого ими света, так и с участием свободных радикалов, образующихся при фотолизе гидропероксидов и других фотохимически активных продуктов.

### **Заключение**

УПФС, как и немодифицированный ПФС, быстро окрашивается под действием света. При облучении длинноволновым УФ-светом, и, особенно, видимым светом, наблюдаются индукционные периоды, величина которых тем больше, чем выше коротковолновая граница света.

Энергия активации фотодеструкции УПФС, оцениваемая методом цветометрии, растет при увеличении глубины деструкции. Для прогнозирования устойчивости материала в условиях воздействия света и переменных температур целесообразно использовать значение энергии активации  $11 \pm 1$  кДж/моль, характерное для начальных стадий деструкции.

Изменение цвета при фотодеструкции УПФС частично обратимо. Интенсивность окраски, возникающей под действием полного излучения



ксеноновой лампы или его УФ-составляющей может быть значительно уменьшена под действием видимого света.

Влияние спектрального состава света на скорость деструкции и соотношение процессов образования и расходования полисопряженных структур необходимо учитывать при выборе условий испытаний УПФС.

Количественная цветометрия является перспективным методом неразрушающего контроля композиционных материалов на основе ПФС.

#### *Список использованных источников*

1. Полифениленсульфид: производство, применение, перспективы. Полимерные материалы. 2012. № 2. 40–44.

2. Costa A.P., Botelho E.S., Pardini L.C. Influence of environmental conditioning on the shear behavior of poly(phenylene sulfide)/glass fiber composites // J. Appl. Polym. Sci. 2010. V. 118. P. 180–187.

3. Batista N.L., Rezende M.C., Botelho E.C. Effect of crystallinity on the CF/PPS performance under weather exposure: moisture, salt fog and UV radiation // Polym. Degrad. Stab. 2018. V. 153. P. 255–261.

4. Mahat K.B., Alarifi I., Alharbi A., Asmatulu R. Effects of UV light on the mechanical properties of carbon fiber reinforced PPS thermoplastic composites // Macromol. Symp. 2016. V. 365. P. 157–168.

5. Xing J., Xu Z., Deng B. Enhanced oxidation resistance of polyphenylene sulfide composites based on montmorillonite modified by benzimidazolium salt // Polymers. 2018. V. 10. No 83. P. 1–15.

6. Li C.Y., Zhang M.L., Chang B.W. SiC-fixed organophilic montmorillonite hybrids for poly(phenylene sulfide) composites with enhanced oxidation resistance // RSC Adv. 2017. V. 7. P. 46678–46689.

7. Lian D., Dai J., Zhang R., Niu M., Huang Y. Enhancing the resistance against oxidation of polyphenylene sulfide fiber via incorporation of nano TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> and its mechanistic analysis // Polym. Degrad. Stab. 2016. V. 129. P. 77–86.

8. Liu Q., Luo W., Chen Y., Zou H., Liang M. Enhanced mechanical and thermal properties of CTAB-functionalized graphene oxide- polyphenylene sulfide composites // High Perform. Polym. 2016. V. 29. P. 889–898.

9. Битт В.В., Борисова О.В., Кудрявцев М.В., Калугина Е.В., Саморядов А.В. Исследование термических характеристик полисульфидов // Технологии и материалы для экстремальных условий. Материалы Всероссийской конференции. М.: МЦАИ РАН. 2018. С. 227–235.

10. Steffen R., Meir M., Rekstad J., Röder B.. Kinetic of degradation induced polymer luminescence: A polyphenylene sulfide/elastomer blend under dry heat exposure // Polymer 2018. V. 136. P. 71–83.

11. Yang X., Duan L., Ran X. Effect of polydopamine coating on improving photostability of polyphenylene sulfide fiber // Polym. Bull. 2017. V. 74. No 3. P. 641–656.

12. Ivanov V.B., Solina E.V. The influence of temperature on photodegradation of colored polymers // Polym. Sci. Ser. D. 2019. V. 12. No 1. P. 100–104.

13. Kuvshinnikova O., Boven G., Pickett J.E. Weathering of aromatic engineering thermoplastics: Comparison of outdoor and xenon arc exposures // Polym. Degrad. Stab. 2019. V. 160. No 177–194.

14. Ivanov V.B., Solina E.V., Staroverova O.V., Popova E.I., Lazareva O.L., Belova O.A. Influence of external conditions on the relation between the physical and chemical processes in the thermodegradation of plasticized poly(vinyl chloride) // Rus. J. Phys. Chem. B. 2017. V. 11. No 6. P. 978–984.

15. Ivanov V.B., Popova E.I., Solina E.V. Colorimetric analysis of thermal degradation of plasticized poly(vinyl chloride): potentials and limitations // Polym. Sci. 2017. V. 59. No 3. P. 348–351.