
Федеральное государственное унитарное предприятие
«Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов»,
Государственный научный центр Российской Федерации

(ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ)



Технологическая платформа «Новые полимерные композиционные
материалы и технологии»

Технологическая платформа «Материалы и технологии металлургии»

**IV Всероссийская
научно-техническая конференция
«Материалы и технологии нового поколения для
перспективных изделий авиационной и
космической техники»**

Материалы конференции

26 августа 2019 г.

Электронное издание

Москва

2019

УДК 678.073 : 678.027

Высокотермостойкие композиционные материалы ТЕРМОРАН для изделий аэрокосмической техники

Саморядов А.В.¹, д.т.н.; Усенко Е.С.¹

a2612sam@yandex.ru, ues@techprom.net

¹*ФГБУН Межведомственный центр аналитических исследований в области физики, химии и биологии при Президиуме РАН*

Аннотация:

Исследованы свойства и характеристики высокотермостойких стеклонаполненных композиционных материалов на основе полифениленсульфида товарного знака ТЕРМОРАН, особенности их переработки литьем под давлением, приведены примеры применения.

Ключевые слова:

стеклонаполненный полифениленсульфид, литье под давлением.

Вводная часть

Существенное повышение требований к технологичности, эксплуатационным и габаритно-массовым характеристикам изделий аэрокосмической техники обусловили потребность в высокотехнологичных пластмассах с качественно лучшими технологическими и эксплуатационными характеристиками по сравнению с применяемыми пресс-материалами.

Данная проблема в США и Европе была решена за счет применения композиционных материалов на основе высокотермостойких термопластов, таких как полиэфирэфиркетоны Victrex, полиэфиримиды Ultem и полифениленсульфиды Fortron, Ryton [1–3]. Доступность сырья, простота синтеза и относительно низкая стоимость, предопределили бурное развитие композиционных материалов на основе полифениленсульфида, особенно в Юго-восточной Азии, где темпы роста составляют 30–40% в год [4–5]. В настоящее время материалы на основе ПФС производят более 20 компаний разных стран под торговыми наименованиями: Ryton (Chevron-Phillips, CPC), Fortron (Celanese, Ticona), Tedur (Albis Plastics), Craston (Ciba-Geigy), Primef (Solvay), Supac (GE Plastics) и др., а количество марок превышает 100 наименований [4–6].

Данные материалы, благодаря высокой технологичности и способности эксплуатироваться до 200–250°C уже нашли применение в зарубежной авиакосмической технике, электронике, электротехнике, медицине, автомобилестроении, спортивном инвентаре и т.д. [1–5]. В России до последнего времени аналоги указанных композиционных материалов не производились.

В докладе представлены результаты исследований свойств стеклонаполненных полифениленсульфидов марок ТЕРМОРАН ПФС СВ-40 и ТЕРМОРАН ПФС СВ-40УП, ТУ 20.16.59-001-01531596-2018, работы по

разработке и исследованиям которых осуществляются с 2016 г., а промышленное производство освоено в РФ с 2018 г.

Экспериментальная часть

Материал марки ТЕРМОРАН ПФС СВ-40 представляет собой высокопрочный стеклонаполненный полифениленсульфид, а марки ТЕРМОРАН ПФС СВ-40УП – его ударопрочный аналог. Как видно из данных таблицы 1, материалы ТЕРМОРАН имеют высокие физико-механические, электро- и теплофизические свойства: определение параметров и характеристик материалов осуществлялось по стандартизованным методикам, приведенным в таблице 1.

По комплексу свойств материалы ТЕРМОРАН не уступают лучшим мировым аналогам, наиболее близкими из которых являются стеклонаполненные полифениленсульфиды марок FORTRON 1140L4 (Celanese, Ticona, США) PPS FZ-2140 (DIC Co., Япония), Torelina A504X90 и A674V2 (Toray, Япония), Durafide 1140A4 (Polyplastics, Япония) и др.

Согласно данным термогравиметрического анализа (прибор TGA Q50 фирмы TA Instruments, скорость подъема температуры 10°C/мин.), температура начала потери массы на воздухе стеклонаполненным полифениленсульфидом марки ТЕРМОРАН ПФС СВ-40, определенная согласно ГОСТ Р 56721 (ИСО11358-1:2014), составляет 483°C, а марки ТЕРМОРАН ПФС СВ-40УП – 420°C. Характер термоокислительной деструкции двухстадийный: на первой стадии в интервале температур 410–600°C потери массы составляют порядка 25%, на второй стадии разложения от 600 до 700°C массовые потери составляют около 35% в результате деструкции основной полимерной цепи и конденсированных продуктов, а при температурах выше 700°C формируется коксовый остаток, равный содержанию стеклонаполнителя в материале (40 мас.%).

Свойства стеклонаполненных полифениленсульфидов марок ТЕРМОРАН ПФС СВ-40 и ТЕРМОРАН ПФС СВ-40УП

№ п/п	Наименование параметра, единица измерения	Метод испытаний	Значение параметра для марки	
			ТЕРМОРАН ПФС СВ-40	ТЕРМОРАН ПФС СВ-40УП
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	Водопоглощение за 24 часа, %	ГОСТ 4650	0,02	0,02
7	Плотность, г/см ³	ГОСТ 15139	1,65	1,60
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
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	14·10 ⁻⁶	15·10 ⁻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, °С	ГОСТ 27483	960	960
Технологические характеристики				
18	Показатель текучести расплава (320°С, 5 кг·с), г/10 мин.	ГОСТ 11645	55	30
19	Термостабильность (320°С), мин.	ГОСТ 11645	20	20
20	Технологическая усадка (по направлению течения расплава), %	ГОСТ 18616	0,38	0,39

Температуры плавления, кристаллизации и стеклования, установленные методом дифференциальной сканирующей калориметрии

(прибор DSC 6000 фирмы Perkin Elmer) по методикам ГОСТ 55134 (ISO 11357-1:2009) и ГОСТ Р 55135 (ISO 11357-2:1999), составляют:

- температурная область стеклования (T_g) – 90–135°C;
- температурная область кристаллизации – 230–200°C;
- температурная область плавления кристаллитов – 260–290°C.

Температуры фазовых и релаксационных переходов определяли методом динамического механического анализа (ДМА) на ротационном вискозиметре модели AR2000Ex фирмы TA Instruments (скорость подъема температуры 5 °C/мин.): на образец с частотой 1 Гц прикладывается синусоидальная деформация, составляющая 0,03% от прочности при сдвиге материала образца, т.е. деформация, не приводящая к какому-либо изменению анализируемого материала [7].

Как видно из данных ДМА образцов материалов (рис. 1), модуль накопления G' (красные линии) образцов обеих марок остается неизменным до температуры ~90°C, несколько снижается в области 100–150°C, а затем стабилизируется вплоть до 250°C. Такой характер изменения модуля накопления, а также модуля потерь G'' (синие линии) [7] соответствует фазовому переходу (стеклованию) полифениленсульфида, хорошо коррелирующим с данными ДСК.

В области низких температур вплоть до минус 196°C на кривых ДМА отсутствуют какие-либо перегибы (отклонения), характерные для релаксационных переходов, что должно обеспечить возможность использования материалов при очень низких температурах. Проведенные с положительным результатом испытания изделия с корпусом из материала марки ТЕРМОРАН ПФС СВ-40 показали, что он обеспечил надежное функционирование и работоспособность изделия при температуре жидкого азота (минус 196°C).

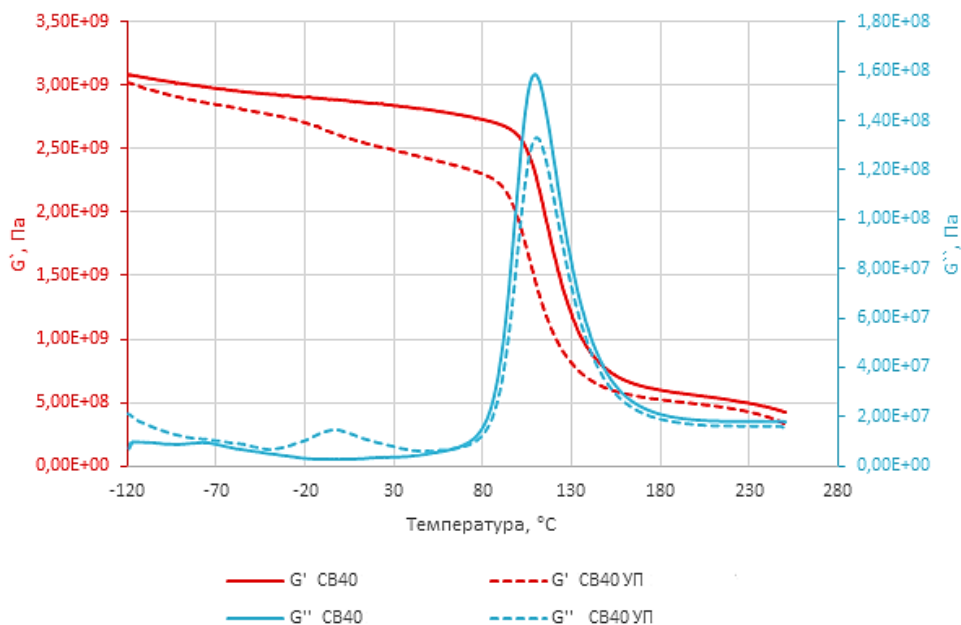


Рис. 1 – Результаты ДМА стеклонаполненного полифениленсульфида марок

ТЕРМОРАН ПФС СВ-40 и ТЕРМОРАН ПФС СВ-40УП

Область работоспособности материала определяли по методу Слонимского–Аскадского по ГОСТ 9.715: релаксация напряжения в образце материала измерялась при постоянной начальной деформации сжатия и непрерывном росте температуры с заданной скоростью 2°С/мин. В результате теплового расширения в неподвижно закрепленном образце возникают напряжения, возрастающие по мере роста температуры, но при достижении температуры фазовых переходов полимера напряжения начинают быстро релаксировать и снижаются.

Сплошная линия, проведенная по точкам этих максимумов, ограничивает область напряжений и температур, в которой материал способен работать как физически твердое тело, т.е. область работоспособности материала.

Как видно из рис. 2, первые максимумы на кривых неизотермической релаксации напряжения материала появляются при сравнительно низких

температурах (от отрицательных температур до 90–100°C), но высоких механических напряжениях (рис. 2).

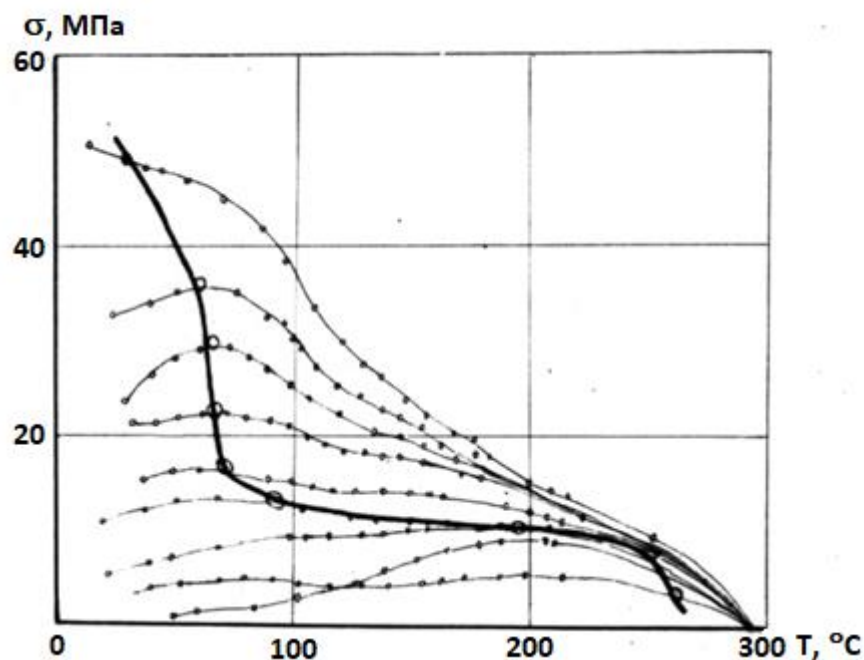


Рис. 2 – Область работоспособности стеклонаполненного полифениленсульфида марки ТЕРМОРАН ПФС СВ-40

С дальнейшим ростом температуры в области более низких напряжений появляется новый максимум, что характерно для частично-кристаллических полимеров, и еще одна область работоспособности (от 100 до 260–270°C), в которой имеет место стабилизация прилагаемых напряжений: сохранение формы образца при нагрузках 10–15 МПа обусловлено кристаллической фазой ПФС, при плавлении которой происходит полная релаксация прилагаемых напряжений.

Высокая теплостойкость при изгибе, который по ГОСТ 12021 (ИСО 75-1,2) при нагрузке 1,8 МПа (таблица 1), обеспечивает возможность длительной эксплуатации изделий до 240°C и кратковременно – до 270°C.

Таким образом, из приведенных выше данных можно констатировать, что температурный интервал безопасной эксплуатации деталей и образцов из стеклонаполненных полифениленсульфидов марки ТЕРМОРАН составляет

от минус 196 до примерно 90–100°C, а при небольших нагрузках или в отсутствие таковых – почти до температуры плавления кристаллической фазы полимера.

Стеклонаполненные полифениленсульфиды обеих марок в широком температурном диапазоне имеют достаточно низкий $(14-16) \cdot 10^{-6}$ град⁻¹ (что в точности соответствует цветным металлам и сплавам) и стабильный показатель коэффициента линейного теплового расширения (ГОСТ 32618-2 /ISO 11359-2:1999/, прибор TMA Q400EM фирмы TA Instruments), что обеспечивает получение прочных и герметичных армированных металлической арматурой конструкций из данного материала.

Материалы ТЕРМОРАН являются негорючими и имеют высшую категорию стойкости пластмасс к горению (таблица 1) - категория ПВ-0 по ГОСТ 28157 (V-0 по UL 94).

Испытаниями на пожароопасность по ГОСТ 27483 (МЭК 695-2-1-80) установлена стойкость к воздействию нагретой проволоки в 960°C (таблица 1), что позволяет использовать материалы ТЕРМОРАН для оборудования под постоянной нагрузкой для эксплуатации в жестких условиях.

Стеклонаполненные полифениленсульфиды обеих марок относятся к гидрофобным материалам и характеризуются очень низким водопоглощением, составляющим 0,02 мас. % (таблица 1).

Испытания материала марки ТЕРМОРАН ПФС СВ-40 по ГОСТ 10315 выдержкой образцов в климатической камере в атмосфере воздуха с относительной влажностью $(93 \pm 2)\%$ и температуре $(23 \pm 2)^\circ\text{C}$ (влагостойкость), а также в дистиллированной воде при температуре $(23 \pm 0,5)^\circ\text{C}$ (водостойкость), показали, что изменения геометрических размеров и массы образцов в результате экспозиции в течение 12 месяцев составили всего 0,025 и 0,038% и 0,032% и 0,080%, соответственно.

Проведенными исследованиями и испытаниями на стойкость к эксплуатационным и внешним воздействующим факторам установлено, что стеклонаполненный полифениленсульфид ТЕРМОРАН:

– устойчив к многократному изменению температуры (термоциклостойкость) по ГОСТ РВ 20.57.416 (метод 205-1) в диапазонах температур от -70 до 90°С и от -60 до 125 °С;

– обладает высокой химической стойкостью по ГОСТ 12020: не растворим в известных химических растворителях, стоек к автомобильному и авиационному топливу, ГСМ, очищающим растворителям, растворам кислот и щелочей, электролитам для конденсаторов, моющим средствам;

– грибоустоек: стойкость к плесневым грибам по ГОСТ 9.049 по методу 1 составляет 0 баллов, а по методу 2 - 1 балл;

– устойчив к воздействию соляного тумана (камера соляного тумана модели CORROSIONBOX 1000 He) по ГОСТ РВ 20.57.306 (п 5.12) и солнечной радиации (камера испытательная световая /везерометр/ модели Q-Sun Xe-3HSC) по ГОСТ РВ 20.57.306 (п. 5.10);

– выдерживает условия пайки высокотемпературными припоями по ГОСТ РВ 20.57.416 (метод 403-1) и ГОСТ 28211 (расплав 260°С, время 10 с и расплав 350°С, время 3,5 с) и вакуумной металлизации деталей;

– является радиационностойким по ГОСТ 25645.331 и по уровню радиационной стойкости в соответствии с ГОСТ 9.711 относится к I группе (облучение проводилось по ГОСТ 9.706: установка КСВ-500, диапазон мощностей доз гамма-излучения от 10 до 5000 Гр/ч).

По результатам длительных испытаний на климатическое старение установлен гарантийный срок сохраняемости стеклонаполненного полифениленсульфида марки ТЕРМОРАН ПФС СВ-40 в условиях хранения в неотопливаемом складском помещении при равновероятном размещении на

территории РФ в упаковке изготовителя до переработки - 10 лет, а в составе изделий - не менее 30 лет.

Стеклонаполненные полифениленсульфиды марок ТЕРМОРАН ПФС СВ-40 и ТЕРМОРАН ПФС СВ-40УП сертифицированы в системе сертификации ГОСТ Р (сертификат соответствия № РОСС RU.АЮ64.Н09074, срок действия: с 27.03.2019 г. по 26.03.2022 г.) и паспортизованы [8].

Материалы ТЕРМОРАН имеет хорошую текучесть и высокую термостабильность расплава (таблица 1), обеспечивающие переработку литьем под давлением на серийных термопластавтоматах при температуре 310–330°C, давлении литья 70-110 МПа и температуре формы 140–150°C. Продолжительность цикла литья определяется размерами детали и составляет от 10 до 60 секунд.

Наиболее значимое влияние на уровень прочностных свойств, внешний вид и размерную точность изготавливаемых деталей при литье материалов ТЕРМОРАН оказывает температура пресс-формы и скорость впрыска.

Как следует из реологических исследований методом капиллярной вискозиметрии на приборе Smart Rheo 5000 SR50 фирмы Ceast-Instron (рис. 3) вязкость расплава заметно снижается с повышением скорости сдвига и слабо зависит от температуры расплава, из чего следует, что при переработке материала текучесть следует регулировать не повышением температуры, а скоростью сдвига, реализуемой на термопластавтоматах через скорость впрыска расплава в пресс-форму.

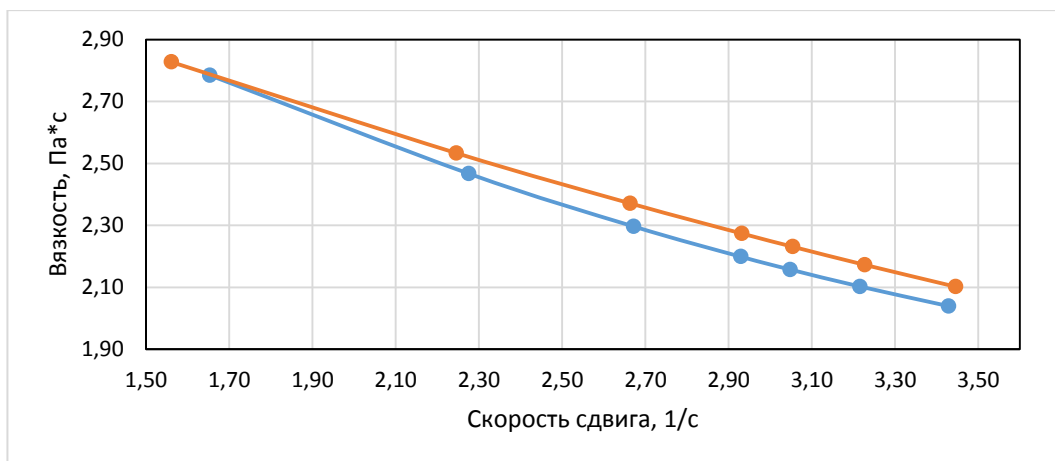


Рис. 3 – Зависимость вязкости расплава стеклонаполненного полифениленсульфида марки ТЕРМОРАН ПФС СВ-40 от скорости сдвига при температуре 310 (верхняя кривая) и 330°C (нижняя кривая)

Температура пресс-формы влияет не только на заполняемость пресс-формы, но и определяет условия формирования кристаллической структуры полифениленсульфида. Как показали ДСК-исследования, при переработке в пресс-форму с температурой 145°C получаемые изделия имеют не только высокие прочностные характеристики и прекрасный внешний вид, но и высокую степень кристалличности (близкую к равновесной кристаллическую структуру) полимера, что должно обеспечить стабильность размеров и основных характеристик изделий в процессе эксплуатации.

Материалы ТЕРМОРАН успешно прошли практическое опробование более, чем на 20 предприятиях показавших, что они по технологичности удовлетворяют требованиям серийного производства и перерабатываются в детали различной конфигурации на термопластавтоматах обычного (стандартного) исполнения.

Практика применения показала, что благодаря хорошим технологическим характеристикам материала ТЕРМОРАН (таблица 1), обеспечивается изготовление тонкостенных (от 0,2 мм), в т.ч. армированных деталей, сложной геометрической конфигурации с высокой размерной точностью (класс точности f по ГОСТ 30893.1) и стабильностью. Детали,

изготовленные из данного материала, не подвержены термическим деформациям и не нуждаются в дополнительной обработке в виде заневоливания после формования.

На рис. 4 приведены примеры использования стеклонаполненных полифениленсульфидов ТЕРМОРАН для изготовления высокоточных армированных тонкостенных (рис. 4а), корпусных деталей сложной конфигурации (рис. 4б), крепежных элементов (рис. 4в), а также силовых толстостенных (толщина стенок от 10 до 40 мм) деталей (рис. 4г) изделий аэрокосмической, специальной, электротехнической и др. видов техники, эксплуатируемой в широком диапазоне температур в жестких условиях внешних воздействующих факторов: температура, влажность, химические и агрессивные среды, различные виды излучений, перепады температур и т.д.

К настоящему времени по результатам эксплуатационных испытаний стеклонаполненный полифениленсульфид марки ТЕРМОРАН ПФС СВ-40 внесен в конструкторскую документацию более 150 деталей изделий, предназначенных для эксплуатации в условиях повышенных механических нагрузок, влажности, высоких электрических потенциалов, электрической дуги и перепадов температур. Применение материалов ТЕРМОРАН обеспечивает по сравнению с прессматериалами снижение трудоемкости изготовления деталей до 10 раз и улучшение габаритно-массовых характеристик до 25%.

Негорючесть, химическая, биологическая, водо- и влагостойкость обеспечили успешное применение стеклонаполненных полифениленсульфидов для замены прессматериалов типа АГ-4В, ДСВ, amino- и фенопластов, а также композиционных материалов на основе полисульфонов, полиарилатов, полифениленоксида, полиамида-66, поликарбоната, полибутилентерефталата и др. термопластов.

a)



Рис. 4 – Высокоточные (а), корпусные (б), крепежные (в) и толстостенные (г) детали из материала ТЕРМОРАН ПФС СВ-40.

Выводы и рекомендации

Анализ вышеприведенных результатов исследований показал, что разработанные и освоенные в производстве стеклонаполненные полифениленсульфиды марок ТЕРМОРАН ПФС СВ-40 и ТЕРМОРАН ПФС СВ-40УП имеют высокий уровень прочностных, тепло- и электрофизических

свойств, обладают высокой термической устойчивостью, негорючестью, абсолютной гидрофобностью, пожаростойкостью, стойкостью к эксплуатационным, климатическим и внешним воздействующим факторам, способны эксплуатироваться в широком диапазоне температур от минус 196°С до 240°С, т.е. являются перспективными высокотехнологичными полимерными материалами для применения в изделиях аэрокосмической, специальной и др. видов техники.

Полученные результаты рекомендуется использовать при разработке и производстве деталей изделий аэрокосмической, специальной, электротехнической и др. видов техники, предназначенных для экстремальных условий эксплуатации.

Литература

1. Михайлин Ю.А. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы. - СПб.: Профессия, 2006. - 624 с.
2. Михайлин Ю.А. Специальные полимерные композиционные материалы. - СПб. : Научные основы и технологии, 2009. - 660 с.
3. Полифениленсульфид: производство, применение, перспективы // Полимерные материалы. – 2012. - № 2. - С. 40-44.
4. Тенденции рынка полифениленсульфида в мире и России // Евразийский химический рынок. - 2013. - № 10(109). - С. 24–30.
5. Барвинский И.А., Барвинская И.Е. Справочник по литьевым термопластичным материалам / www.barvinsky.ru
6. База полимеров Пластинфо / Сайт: www.plastinfo.ru.
7. Грэлльман В., Сэйдлер С. Испытания пластмасс. - М. : НОТ, 2010. - 720 с.
8. Полифениленсульфид стеклонаполненный марок ТЕРМОРАН ПФС СВ-40, ТЕРМОРАН ПФС СВ-40УП. Паспорт. - 2019. - 70 с.