

Стеклонаполненные полифениленсульфиды ТЕРМОРАН™: термическая и климатическая устойчивость

Glass fiber filled polyphenylenesulfide of TERMORAN®: thermal stability and ageing

А.В. САМОРЯДОВ¹, В.Б. ИВАНОВ², Е.В. КАЛУГИНА³

A.V. SAMORYADOV¹, V.B. IVANOV², E.V. KALUGINA³

¹ ФГБУН Межведомственный центр аналитических исследований в области физики, химии и биологии при Президиуме РАН, г. Москва, Россия

² ФГБУН Федеральный исследовательский центр химической физики имени Н.Н. Семенова РАН, г. Москва, Россия

³ Общество с ограниченной ответственностью «Группа ПОЛИПЛАСТИК», г. Москва, Россия

¹ Interdepartmental Center for Analytical Research in Physics, Chemistry and Biology at the Presidium of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

² N.N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics Russian Academy of Sciences

³ POLYPLASTIC Group, LLC, Moscow

Kalugina@polyplastic.ru

Исследована устойчивость стеклонаполненных полифениленсульфидов к термическому и климатическому старению.

Ключевые слова: стеклонаполненный полифениленсульфид, термическая устойчивость, старение

Thermal stability and ageing of glass-filled polyphenylenesulfide were investigated.

Keywords: glass-filled polyphenylenesulfide, thermal stability, ageing

DOI: 10.35164/0554-2901-2020-5-6-8-11

В ранее опубликованных работах были приведены результаты исследований прочностных, термических и технологических характеристик стеклонаполненных полифениленсульфидов марок ТЕРМОРАН ПФС СВ-40 и ТЕРМОРАН ПФС СВ-40УП [1–2], приведены результаты оценки их влаго-, водо- и светостойкости [1, 3–4]. В данной статье представлены результаты исследований устойчивости указанных стеклонаполненных полифениленсульфидов (ПФС) к длительному воздействию температуры и климатическому старению.

Установленная по данным термогравиметрического анализа высокая термостойкость материалов марки ТЕРМОРАН [1] является важной характеристикой материалов, но не дает полного представления о возможностях их практического применения в теплонагруженных изделиях. Поэтому представлялось целесообразным исследовать зависимость основных физико-механических и электрофизических характеристик от длительного воздействия температуры и климатических факторов, близких к реальным условиям эксплуатации.

Испытания показателей свойств исследуемых материалов и их стойкости к указанным воздействующим факторам проводили на стандартных образцах, изготовленных методом литья под давлением, по стандартизованным методикам для испытаний пластмасс и изделий из них.

Стойкость к воздействию изменения температуры

Применительно к условиям эксплуатации более информативным показателем стойкости материала является не его термостойкость, а стойкость к воздействию изменения температуры или термоцикlostойкость, которая воспроизводит эксплуатационные,

сезонные и суточные перепады температур. Исходя из того, что изделия и техника различных отраслей промышленности могут эксплуатироваться в любом из климатических районов, описанных в ГОСТ 15150, с учетом дополнительных увеличений температуры изделий за счет нагрева солнечными лучами, нами был принят для испытаний диапазон изменения температуры с предельными значениями минус 70 и плюс 90°C. Испытания стеклонаполненного ПФС марки ТЕРМОРАН ПФС СВ-40 на стойкость к воздействию изменения температуры проводили по ГОСТ РВ 20.57.416 (метод 205-1) путем последовательной выдержки в камерах тепла и холода при температурах минус 70°C и плюс 90°C по 4 часа при каждой температуре. Общее количество циклов составило 25.

Как видно из данных таблицы 1, физико-механические и электрофизические свойства материала после испытаний практически не изменились и удовлетворяют требованиям ТУ.

Применительно к условиям эксплуатации изделий авиакосмической и другой специальной техники был выбран температурный диапазон изменения температуры с предельными значениями минус 150 и плюс 150°C. При испытаниях выдержка при каждой температуре в цикле составляла не менее 10 минут, а общее количество циклов – 100.

Как видно из данных таблицы 2, показатели и характеристики стеклонаполненного ПФС остались практически на исходном уровне и соответствуют требованиям ТУ.

Стойкость к длительному термическому воздействию

Длительная изотермическая выдержка образцов стеклонаполненного ПФС марки ТЕРМОРАН ПФС СВ-40 при 150°C в течение

Таблица 1. Стойкость стеклонаполненного полифениленсульфида марки ТЕРМОРАН ПФС СВ-40 к термоциклированию от –70 до +90°C.

| Наименование показателя, единица измерения | Метод определения | Норма по ТУ | Значение показателя | |
|--|-------------------|--------------------|---------------------|--------------------|
| | | | до испытаний | после испытаний |
| Прочность при разрыве, МПа | ГОСТ 11262 | ≥ 175,0 | 192,0 | 183,0 |
| Модуль упругости при растяжении, МПа | ГОСТ 9550 | - | 15969 | 15686 |
| Изгибающее напряжение при максимальной нагрузке, МПа | ГОСТ 4648 | ≥ 260,0 | 285,4 | 287,1 |
| Ударная вязкость по Шарпи, кДж/м ² | ГОСТ 4647 | ≥ 50 | 55,8 | 54,6 |
| Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом·см | ГОСТ 6433.2 | ≥ 10 ¹⁵ | 6·10 ¹⁶ | 6·10 ¹⁶ |
| Электрическая прочность, кВ/мм | ГОСТ 6433.3 | ≥ 25 | 34 | 34 |

2000 часов на воздухе не привела к изменению физико-механических и электрофизических характеристик, что свидетельствует о его высокой термической устойчивости.

Таблица 2. Стойкость стеклонаполненного полифениленсульфида марки ТЕРМОРАН ПФС СВ-40 к термоциклированию от –150 до +150°С.

| Наименование показателя, единица измерения | Метод определения | Норма по ТУ | Значение показателя | |
|--|-------------------|-------------|---------------------|-----------------|
| | | | до испытаний | после испытаний |
| Прочность при разрыве, МПа | ГОСТ 11262 | ≥ 175,0 | 189,5 | 190,8 |
| Изгибающее напряжение при максимальной нагрузке, МПа | ГОСТ 4648 | ≥ 260,0 | 286,2 | 293,2 |
| Прочность при сжатии, МПа | ГОСТ 4651 | – | 183,9 | 178,0 |

С повышением температуры изотермического старения материала до 220–260°С наблюдаются изменения в уровне его свойств: имеет место повышение модуля упругости при растяжении и изгибе (жесткости), а снижение прочности при разрыве и изгибе при 220 и 240°С не превышает 25% (таблицы 3 и 4). Старение при температуре 260°С приводит к дальнейшему, но не критичному (не превышающему 50%), изменению уровня характеристик материала (таблица 5).

Примечательно, что как падение основных физико-механических характеристик, так и повышение жесткости материала стремятся к некоторому равновесному (предельному) значению, не зависящему ни от температуры, ни от продолжительности испытаний, что свидетельствует о преимущественном протекании в ма-

териале процессов физического старения, вызванных изменением кристаллической составляющей ПФС в условиях изотермической выдержки [5]. В пользу этого косвенно свидетельствует сохранение значений показателей электрофизических параметров практически на исходном уровне (таблицы 3–5).

Стойкость к климатическому старению

Одной из важнейших характеристик полимерных материалов, которая определяет возможности их широкого применения в изделиях техники, является срок их службы, поскольку пластмассы подвержены старению, которым принято называть необратимое изменение их полезных свойств в результате совокупности химических и физических превращений, происходящих при переработке, хранении и эксплуатации [6–7].

Установление срока сохраняемости свойств материала марки ТЕРМОРАН ПФС СВ-40 в условиях хранения в неотапливаемом складском помещении при равновероятном размещении по всей территории РФ проводили по методике ускоренных климатических испытаний (УКИ), разработанной в соответствии с ГОСТ 9.707. Критерий сохраняемости – изменение физико-механических и электрофизических свойств материала не более, чем на 25%.

Факторами климатического старения в соответствии с определяемыми выше условиями хранения и эксплуатации являются температура (как положительная, так и отрицательная), ее суточные и сезонные колебания, а также влажность воздуха. Абсолютная гидрофобность исследуемого материала [1] позволяет не учитывать фактор влажности при разработке режимов УКИ.

В соответствии с ГОСТ 9.707, минимальная положительная температура испытания должна быть равна или выше абсолютного максимума температуры хранения материала, а максимальная должна быть равна или меньше температуры, при которой начинаются

Таблица 3. Изменение физико-механических и электрофизических свойств материала марки ТЕРМОРАН ПФС СВ-40 при температуре 220°С.

| Наименование параметра | Продолжительность испытаний при 220°С, ч | | | | |
|---|--|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| | 0 | 48 | 120 | 288 | 720 |
| Прочность при разрыве, МПа | 194 | 198 | 193 | 184 | 156 |
| Модуль упругости при растяжении, МПа | 16540 | 17100 | 17050 | 17210 | 17200 |
| Изгибающее напряжение при максимальной нагрузке, МПа | 292 | 290 | 286 | 265 | 239 |
| Модуль упругости при изгибе, МПа | 13640 | 14230 | 14120 | 14250 | 14390 |
| Ударная вязкость по Шарпи образца без надреза (в ребро), кДж/м ² | 54 | 46 | 45 | 38 | 31 |
| Тангенс угла диэлектрических потерь, при частоте 1 МГц | 0,0025 | 0,0024 | 0,0032 | 0,0023 | 0,0028 |
| Диэлектрическая проницаемость | 4,1 | 4,0 | 4,1 | 4,1 | 4,1 |
| Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом·см | 4·10 ¹⁶ | 5·10 ¹⁶ | 6·10 ¹⁶ | 4·10 ¹⁵ | 3·10 ¹⁵ |
| Удельное поверхностное электрическое сопротивление, Ом | 6·10 ¹⁶ | 7·10 ¹⁶ | 8·10 ¹⁶ | 4·10 ¹⁶ | 6·10 ¹⁵ |

Таблица 4. Изменение физико-механических и электрофизических свойств материала марки ТЕРМОРАН ПФС СВ-40 при температуре 240°С.

| Наименование параметра | Продолжительность испытаний при 240°С, ч | | | | |
|---|--|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| | 0 | 48 | 120 | 288 | 720 |
| Прочность при разрыве, МПа | 194 | 189 | 183 | 178 | 179 |
| Модуль упругости при растяжении, МПа | 16540 | 17265 | 17390 | 17380 | 17420 |
| Изгибающее напряжение при максимальной нагрузке, МПа | 292 | 281 | 268 | 254 | 228 |
| Модуль упругости при изгибе, МПа | 13640 | 13790 | 13800 | 14850 | 14670 |
| Ударная вязкость по Шарпи образца без надреза (в ребро), кДж/м ² | 54 | 49 | 46 | 36 | 28 |
| Тангенс угла диэлектрических потерь, при частоте 1 МГц | 0,0025 | 0,0026 | 0,0023 | 0,0027 | 0,0030 |
| Диэлектрическая проницаемость | 4,1 | 4,1 | 4,0 | 4,0 | 4,2 |
| Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом·см | 4·10 ¹⁶ | 2·10 ¹⁶ | 5·10 ¹⁶ | 6·10 ¹⁵ | 4·10 ¹⁵ |
| Удельное поверхностное электрическое сопротивление, Ом | 6·10 ¹⁶ | 4·10 ¹⁶ | 4·10 ¹⁶ | 6·10 ¹⁶ | 7·10 ¹⁵ |

Таблица 5. Изменение физико-механических и электрофизических свойств материала марки ТЕРМОРАН ПФС СВ-40 при температуре 260°С.

| Наименование параметра | Продолжительность испытаний при 260°С, ч | | | | |
|---|--|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| | 0 | 48 | 120 | 288 | 720 |
| Прочность при разрыве, МПа | 194 | 179 | 166 | 157 | 138 |
| Модуль упругости при растяжении, МПа | 16540 | 17580 | 17745 | 17850 | 17755 |
| Изгибающее напряжение при максимальной нагрузке, МПа | 292 | 263 | 262 | 245 | 221 |
| Модуль упругости при изгибе, МПа | 13640 | 13850 | 14320 | 14640 | 14830 |
| Ударная вязкость по Шарпи образца без надреза (в ребро), кДж/м ² | 54 | 43 | 38 | 34 | 27 |
| Тангенс угла диэлектрических потерь, при частоте 1 МГц | 0,0025 | 0,0026 | 0,0022 | 0,0027 | 0,0029 |
| Диэлектрическая проницаемость | 4,1 | 4,2 | 4,1 | 4,0 | 4,0 |
| Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом·см | 4·10 ¹⁶ | 3·10 ¹⁶ | 6·10 ¹⁶ | 6·10 ¹⁵ | 4·10 ¹⁵ |
| Удельное поверхностное электрическое сопротивление, Ом | 6·10 ¹⁶ | 2·10 ¹⁶ | 3·10 ¹⁵ | 1·10 ¹⁵ | 3·10 ¹⁶ |

фазовые, структурные или химические превращения материала. Практически значимыми фазовыми превращениями ПФС являются плавление и переход из стеклообразного в высокоэластическое состояние. Температура плавления полифениленсульфида (ПФС) составляет 280–290°C, а температурная область стеклования – от 90 до 110°C. По ГОСТ 16350, предельная положительная температура воздуха на территории Российской Федерации не превышает +45°C, а отрицательные температуры могут достигать –60°C.

Оптимальными являются такие высокие положительные температуры, которые обеспечивают проведение испытаний за минимальное время, но эти температуры не должны слишком сильно отличаться от температур, характерных для условий хранения и эксплуатации, для обеспечения более точного прогнозирования изменения свойств материала при старении в естественных условиях. Исходя из изложенного, для проведения УКИ максимальная положительная температура принята 90°C, а отрицательная – минус 60°C.

Исходя из данных изотермических испытаний (таблицы 3–5), рассчитанная энергия активации начальных стадий процессов изменения ударной вязкости по Шарпи (показателя, для которого имеют место наиболее значительные изменения) составляет 41 кДж/моль.

Основные изменения ударной вязкости при высоких температурах (240–260°C) практически полностью происходят за 48–120 ч. Через 120 ч завершаются и основные изменения прочности при растяжении и изгибающего напряжения (таблицы 3–5). Средняя (эквивалентная) температура (ГОСТ 9.707), рассчитанная для неотапливаемого помещения, составляет около 20°C (293 К).

При температуре ускоренных испытаний 90°C такие же изменения должны наблюдаться через 6370 ч, то есть через 8,8 месяцев. Время испытаний для имитации 25 лет эксплуатации и хранения составит 7950 ч (11 месяцев). В этом случае время воздействия температуры 90°C в течение 1 цикла УКИ, соответствующего 1 году в естественных условиях, должно составлять 318 ч (13 суток).

Для имитации воздействия отрицательных температур и перепадов температур проводят периодические воздействия отрицательных (–60°C в течение 3 часов) и положительных (+60°C в течение 2 часов) температур (ГОСТ 9.707, метод 2). Цикл испытаний, соответствующий 1 году в естественных условиях, должен включать трехкратное повторение воздействия отрицательных и положительных температур.

Сущность методики заключается в проведении УКИ циклами (метод 2 по ГОСТ 9.707), последовательно имитирующими воз-

действие повышенной температуры (+90°C), а также перепадов температур и воздействия пониженных температур (–60°C). Каждый цикл соответствует 1 году хранения и включает выдержку при температуре +90°C в течение 318 ч и последующее трехкратное нагружение циклами с выдержкой при –60°C в течение 3 ч и при +60°C в течение 2 ч.

Как видно из результатов испытаний, представленных в таблице 6, стеклонаполненный ПФС марки ТЕРМОРАН ПФС СВ-40 характеризуется высокой климатической устойчивостью: основные прочностные характеристики материала и показатели электрофизических свойств практически не изменились. Снижение более чем на 10% зарегистрировано только для одного показателя – ударной вязкости по Шарпи, причем лишь через 20 циклов испытания (на 11,5%). Однако эти изменения существенно меньше установленного в ТУ критерия (25%) даже при более длительных испытаниях (12,5% через 30 циклов). Аналогичные изменения при эквивалентной температуре 18°C должны произойти через $2,7 \cdot 10^6$ ч, что составляет ~30 лет, причем с учетом кинетики и масштабов изменения ударной вязкости и других характеристик материала эта оценка является нижней границей. Показатели электрофизических свойств не изменились.

Как видно из результатов испытаний, представленных в таблице 6, стеклонаполненный ПФС марки ТЕРМОРАН ПФС СВ-40 характеризуется высокой климатической устойчивостью: основные прочностные характеристики материала практически не изменились, а снижение на уровне (13±0,5)% зарегистрировано только для одного показателя – ударной вязкости по Шарпи.

Таким образом, срок сохраняемости стеклонаполненного ПФС марки ТЕРМОРАН ПФС СВ-40 в условиях хранения в неотапливаемом складском помещении при равновероятном размещении на территории РФ составляет не менее 30 лет.

Согласно данным термогравиметрического анализа, проведенного на приборе TGA Q50 фирмы TA Instruments в соответствии с ГОСТ 9.715 (скорость подъема температуры 10°C/мин, на воздухе), изменений в характере и количественных показателях процесса деструкции образцов материала в процессе УКИ не наблюдалось, что свидетельствует о хорошей термостабилизации исследуемого материала.

Как видно из данных таблицы 6, в процессе УКИ в материале протекают процессы, приводящие к изменениям степени кристалличности, рассчитанной по энтальпии плавления ПФС (в качестве

Таблица 6. Изменение физико-механических и электрофизических свойств материала марки ТЕРМОРАН ПФС СВ-40 в процессе ускоренных климатических испытаний.

| Наименование показателя свойств материала | Метод испытаний | Единица измер. | Значение показателя свойств материала в процессе ускоренного хранения, годы | | | | | | | | | |
|--|-----------------|--------------------|---|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|-------|
| | | | 0 | 1 | 2 | 3 | 5 | 10 | 15 | 20 | 25 | 30 |
| Физико-механические свойства | | | | | | | | | | | | |
| Прочность при разрыве | ГОСТ 11262 | МПа | 194,0 | 201,1 | 201,4 | 202,2 | 205,0 | 200,7 | 198,4 | 197,3 | 195,0 | 195,6 |
| Модуль упругости при растяжении | ГОСТ 9550 | МПа | 16540 | 16860 | 16840 | 16800 | 16670 | 16580 | 16220 | 16190 | 16370 | 16140 |
| Изгибающее напряжение при максимальной нагрузке | ГОСТ 4648 | МПа | 292,2 | 298,6 | 298,4 | 302,3 | 299,8 | 294,4 | 290,7 | 288,0 | 291,1 | 290,5 |
| Модуль упругости при изгибе | ГОСТ 4648 | МПа | 13640 | 14770 | 14870 | 14850 | 14910 | 14930 | 14860 | 14400 | 14320 | 14360 |
| Ударная вязкость по Шарпи образца без надреза | ГОСТ 4647 | кДж/м ² | 54,1 | 51,0 | 50,7 | 51,2 | 52,4 | 51,5 | 51,5 | 47,9 | 46,8 | 47,3 |
| Электрофизические свойства | | | | | | | | | | | | |
| Электрическая прочность | ГОСТ 6433.3 | кВ/мм | 32 | 31 | 32 | 34 | 34 | 34 | 33 | 32 | 32 | – |
| Удельное поверхностное электрическое сопротивление | ГОСТ 6433.2 | Ом | 6·10 ¹⁶ | 4·10 ¹⁵ | 6·10 ¹⁵ | 1·10 ¹⁶ | 8·10 ¹⁵ | 3·10 ¹⁵ | 4·10 ¹⁵ | 2·10 ¹⁵ | 1·10 ¹⁵ | – |
| Удельное объемное электрическое сопротивление | ГОСТ 6433.2 | Ом·см | 4·10 ¹⁶ | 4·10 ¹⁶ | 3·10 ¹⁶ | 4·10 ¹⁶ | 4·10 ¹⁶ | 4·10 ¹⁶ | 4·10 ¹⁶ | 2·10 ¹⁶ | 2·10 ¹⁶ | – |
| Диэлектрическая проницаемость | ГОСТ 22372 | | 4,10 | 4,02 | 4,02 | 4,02 | 4,02 | 4,02 | 4,02 | 4,02 | 4,03 | – |
| Степень кристалличности ПФС | – | % | 47 | 47 | 53 | 51 | 56 | 47 | 50 | 49 | – | 43 |

эталонного использовали значение энтальпии плавления кристаллического ПФС, равное 112 Дж/г [8]): ДСК-термограммы плавления образцов материала снимали на приборе DSC 6000 фирмы Perkin Elmer по методикам, описанным в ГОСТ 55134 (ISO 11357-1:2009) и ГОСТ Р 55135 (ISO 11357-2:1999).

В целом, характер изменения показателя свойств материала в процессе УКИ (таблица 6), на наш взгляд, является закономерным для стеклонаполненных материалов на основе кристаллизующихся термопластов и обусловлен протеканием в материале процессов докристаллизации полимера и накоплением повреждений на границе раздела полимер-стекловолокно, приводящих к повышению дефектности (пористости) стеклонаполненного материала [9]. На начальном этапе старения превалирующим фактором снижения показателя ударной вязкости является дополнительная кристаллизация и повышение степени кристалличности ПФС. При больших временах старения (более 15 лет) при продолжающихся структурных перестройках в ПФС доминирующим становится процесс накопления повреждений в материале вследствие сезонных и суточных перепадов температур, что и обуславливает снижение показателя ударной вязкости и остальных свойств материала.

Приведенные результаты исследований вместе с ранее опубликованными данными [1–5] дают достаточно полное представление о прочностных, технологических и эксплуатационных характеристиках материалов марки ТЕРМОРАН и их стойкости к термическим, климатическим и другим воздействующим факторам, что позволяет использовать данные материалы в производстве широкой номенклатуры деталей изделий в различных отраслях техники, требующих современных высокотехнологичных материалов, работоспособных в широком диапазоне температур и экстремальных условиях эксплуатации.

Литература

1. Саморядов А.В., Калугина Е.В., Битт В.В. Стеклонаполненные полифениленсульфиды ТЕРМОРАН: физико-механические и термические свойства // Пластические массы. – 2019. – № 7–8. – С. 52–56.
2. Саморядов А.В., Калугина Е.В., Битт В.В. Стеклонаполненные полифениленсульфиды ТЕРМОРАН: переработка и применение // Пластические массы. – 2020. – №3–4. – С. 42–45.
3. Ivanov V.B., Bitt V.V., Solina E.V., Samoryadov A.V. Reversible and Irreversible Color Change during Photo and Thermal Degradation of PolyphenyleneSulfide Composite // *Polymers*. – 2019. – V. 11. – № 10. P. 1579–1584.
4. Иванов В.Б., Солина Е.В., Саморядов А.В. Влияние условий облучения на фотодеструкцию ударопрочного композита на основе полифениленсульфида // *Все материалы. Энциклопедический справочник*. – 2019 – №11. – С. 32–37. DOI: 10.31044 / 1994-6260-2019-0-11-32-37.
5. Битт В.В., Борисова О.В., Кудрявцева М.В., Калугина Е.В., Саморядов А.В. Исследование термических характеристик полифениленсульфидов // *Технологии и материалы для экстремальных условий. Материалы Всероссийской научной конференции. г. Звенигород, 10–14 декабря 2018 г.* – М.: МЦАИ РАН, 2018. – С. 227–235.
6. Эмануэль Н.М., Бучаченко А.Л. *Химическая физика старения и стабилизации полимеров*. – М.: Наука, 1982. – 359 с.
7. Карпунин О.Н. Определение срока службы полимерного материала как физико-химическая проблема // *Успехи химии*. – 1980. – Т. 49. – Вып. 8. – С. 1523–1553.
8. 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.
9. Саморядов А.В., Паршиков Ю.Г. Основные закономерности старения стеклонаполненных полиамидов // *Российский химический журнал*. – 2016. – Т.60. – № 4. – С. 64–79.