

Сравнительный анализ полифениленсульфидов отечественного и зарубежного производства

Comparative analysis of domestic and foreign polyphenylene sulfides

В.В. БИТТ¹, Е.В. КАЛУГИНА¹, Ю.Г. ПАРШИКОВ², А.В. САМОРЯДОВ²

V.V. BITT¹, E.V. KALUGINA¹, Y.G. PARSCHIKOV², A.V. SAMORYADOV²

¹ Общество с ограниченной ответственностью «Группа ПОЛИПЛАСТИК», Москва, Россия

² ФГБУН Межведомственный центр аналитических исследований в области физики, химии и биологии при Президиуме РАН, Москва, Россия

¹ POLYPLASTIC Group, LLC, Moscow, Russia

² Interdepartmental Center for Analytical Research in Physics, Chemistry, and Biology under the Presidium of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

Kalugina@polyplastic.ru

Приведены результаты сравнительного анализа свойств и характеристик полифениленсульфидов зарубежного и опытного отечественного производства.

Ключевые слова: полифениленсульфид, термический анализ, хромато-масс-спектрометрия, переработка, свойства.

The results of a comparative analysis of the properties and characteristics of polyphenylene sulfides of foreign and experimental domestic production are presented.

Keywords: polyphenylene sulfide, thermal analysis, mass spectrometry, processing, properties

DOI: 10.35164/0554-2901-2022-11-12-13-16

Повышение требований к изделиям современной техники по технологичности, габаритно-массовым характеристикам и стойкости в широком диапазоне температур эксплуатации вызвали бурное развитие высокотермостойких термопластов, обладающих высоким уровнем прочностных характеристик, допускающих эксплуатацию при температурах до 200–250°C и способных перерабатываться методами литья под давлением и экструзии. Их производство развивается с ростом 8–12% в год, что более чем вдвое опережает темпы мирового производства пластмасс [1–2].

Благодаря доступности сырья, простоте синтеза и относительно низкой стоимости наибольшим спросом среди высокотермостойких термопластов пользуются полифениленсульфиды (ПФС), темпы роста производства которых в Юго-Восточной Азии составляют 30–40% в год [2–4].

В настоящее время материалы на основе ПФС производят более 25 компаний разных стран под торговыми наименованиями: Ryton (Chevron-Phillips, CPC), Fortron (Celanese, Ticona, Solvay, Kureha, Polyplastics), Torelina (Toray), Tedur (Bayer, ныне AlbisPlastics), PPS (DIC, Zhejiang NHU Co., Lumena New Materials), Craston (Ciba-Geigy), Primef (Solvay), Supec (GE Plastics) и др., а их марочный ассортимент насчитывает более 100 наименований [2–7].

Ненаполненный порошковый ПФС используется преимущественно для нанесения защитных покрытий на металлы, а также для изготовления пленок, нитей и тканых материалов. ПФС-пленки применяются в качестве подложки гибких электронных схем, для изоляции моторов, в производстве цифровых носителей информации и конденсаторов. ПФС-волокна применяются там, где требуется высокая химическая и температурная стойкость. Штапельное волокно используется, например, для производства рукавных фильтров и огнестойкой одежды, а монофиламентное волокно – для изготовления лент сушильных конвейеров для химической и целлюлозно-бумажной промышленности [4–5].

Основной же объем (порядка 75%) применения ПФС приходится на армированные композиции, в основном стеклонанополненные, в которых наиболее полно реализуются все уникальные преимущества данного полимера.

Основными потребителями литевых композитов на основе ПФС в мире являются автомобиле- и машиностроение, нефте-

газовая промышленность, электротехника и электроника, авиакосмическая, военная техника и другие динамично развивающиеся сектора экономики [3–8].

Производство ПФС в РФ до 2022 г. отсутствовало, вследствие чего в производстве отечественной продукции применялись различные композиционные материалы на основе ПФС, закупаемые по импорту: по экспертным оценкам, объем поставок в среднем за последние годы составлял порядка 150–200 тонн в год. Отметим, что в 2020–2021 гг. имело место заметное снижение импорта ПФС из-за пандемии, а с марта 2022 г. поставки ПФС практически прекращены вследствие введенных странами Запада санкций, запрещающих транспортные перевозки и оплату в долларах США и евро.

Вместе с тем, в РФ с 2018 г. НПП «ПОЛИПЛАСТИК» (г. Москва), а с 2020 г. – ООО «ТЕХПРОМ-НГС» (г. Екатеринбург) освоили производство марочного ассортимента литевых композиционных материалов на основе импортного полифениленсульфида, поэтому проведение исследований по разработке и освоению отечественного производства ПФС и других полимеров, способных по своим технологическим, прочностным и эксплуатационным характеристикам заменить импортные аналоги и конкурировать с ними, стало особенно актуальным на сегодняшний день и приобрело важное практическое значение.

В данной статье представлены результаты сравнительных исследований термических, технологических и физико-механических характеристик ПФС иностранного производства с отечественным образцом ПФС опытной партии, малотоннажное производство которого освоено в 2022 г. [9].

Объекты исследований

Для проведения исследований нами были использованы:

- полифениленсульфид линейного строения марки ПФС-П с показателем текучести расплава (ПТР), равным 178 г/10 мин отечественного производства;
- полифениленсульфид линейного строения марки PPS Torelina M2588 с ПТР, равным 312 г/10 мин компании Toray (Япония);
- полифениленсульфид линейного строения марки NHU-PPS 1330C с ПТР, равным 310 г/10 мин, компании Zhejiang NHU Special Materials Co., Ltd. (КНР).

Методы исследований

Исследование термических характеристик полимеров проводили на приборе синхронного термического анализа (ТГА/ДТА) модели STA 449 F5 Jupiter фирмы Netzsch (Германия) на воздухе при динамическом нагреве со скоростями 2, 5, 10 и 20°С/мин.

Реологические характеристики материалов исследовали методом ротационной вискозиметрии на приборе AR2000ex фирмы TA Instruments (США) в диапазоне скоростей сдвига от 0,1 до 600 с⁻¹.

Реологические испытания, согласно ISO 11443, проводили на капиллярном вискозиметре модели SR50 фирмы Ceast – Instron (Италия – Англия) с использованием капилляра $d = 1$ мм, $L = 20$ мм.

Показатель текучести расплава полимеров измеряли в соответствии с ГОСТ 11645-73 на пластометре Davenport MFI-9 фирмы Lloyd Instruments (Великобритания).

ИК-спектры полимеров снимали на Фурье-инфракрасном спектрометре модели IS50 фирмы Thermo Nicolet (США).

Качественный состав летучих продуктов, выделяющихся при нагревании в температурном интервале переработки, определяли методом ГХ-МС с помощью хромато-масс-спектрометра фирмы Thermo Scientific (США): газовый хроматограф марки Trace 1310, масс-детектор марки ISQ. Условия хроматографического анализа: капиллярная колонка TG-5MS фирмы Thermo Scientific длиной 30 м, с внутренним диаметром 0,25 мм и толщиной фазы 0,5 мкм; газ-носитель – гелий, со скоростью потока 1 мл/мин, инжектор – с делением потока/без деления потока (split/splitless) в режиме деления потока, температура инжектора – 280°С, температура переходной линии – 280°С, температура ионного источника – 200°С. Программируемое изменение температуры термостата газового хроматографа: 5 минут изотерма при 50°С, нагрев со скоростью 10°С/мин до 280°С, 10 минут изотерма при 280°С.

Навеску образца полимера массой 50 мг помещали в вialу, герметично закрывали обжимной металлической крышкой и нагревали при температуре 200°С в течение 1 часа с периодическим встряхиванием, пробу отбирали парофазным методом с помощью автоматической приставки для парофазного анализа TriPlusRSH Autosampler фирмы Thermo Scientific.

В режиме прямого ввода исследовали полимер и его экстракт в хлороформе. Образец в виде порошка или упаренного экстракта помещали в лодочку, вводили непосредственно в ионный источник масс-спектрометра и нагревали от 30 до 450°С со скоростью 10°/мин.

Термические характеристики полимеров

По данным динамического ТГА, при скорости нагрева 10°С/мин начало потерь массы ПФС марок Torelina M2588 и ПФС-П на воздухе (рис. 1–3) наблюдается при температурах 492 и 495°С, а в инертной среде – при 499 и 503°С соответственно. По показателям термостойкости эти ПФС превосходят полифениленсульфид марки NHU-PPS 1330С, температуры начала разложения которого на воздухе и в инертной атмосфере практически не различаются (таблица 1).

Процесс термодеструкции исследованных ПФС – двухстадийный, протекающий с закономерностями, характерными для ПФС [10]. На первой стадии деструкции потери массы составляют до 35%, при этом при испытаниях на воздухе имеет место полное разложение полимеров в области 800°С и формирование в инертной среде коксового остатка, составляющего порядка 40 мас.%. Термостабильность отечественного ПСФ-П и PPS Torelina-M2588 практически одинакова и выше, чем у NHU-PPS 1330.

Таблица 1. Данные динамического ТГА ПФС при скорости нагрева 10°С/мин.

| Наименование показателя | Марка (обозначение) полифениленсульфида | | | | | |
|---|---|--------------|-------|-------------------------|--------------|-------|
| | Испытания на воздухе | | | Испытания в среде азота | | |
| | PPS Torelina-M2588 | NHU-PPS 1330 | ПФС-П | PPS Torelina-M2588 | NHU-PPS 1330 | ПФС-П |
| Температура начала разложения на 1-й стадии, °С | 495 | 481 | 492 | 499 | 479 | 503 |
| Температура окончания 1-й стадии, °С | 554 | 527 | 544 | 564 | 533 | 567 |
| Массовые потери, % | 34,55 | 31,36 | 27,45 | 46,63 | 50,26 | 45,28 |
| Температура начала 2-й стадии разложения, °С | 585 | 578 | 579 | 834 | 810 | 828 |
| Массовые потери, % | 65,41 | 68,19 | 72,44 | 13,21 | 12,27 | 12,49 |
| Температура полного разложения, °С | 807 | 792 | 793 | >1000 | >1000 | >1000 |

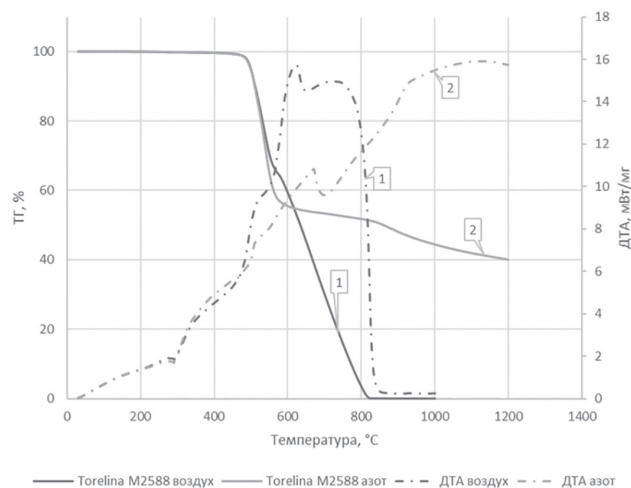


Рис. 1. Динамический ТГА образца Torelina M2588 при скорости нагрева 10°С/мин: 1 – в воздушной среде, 2 – в среде азота

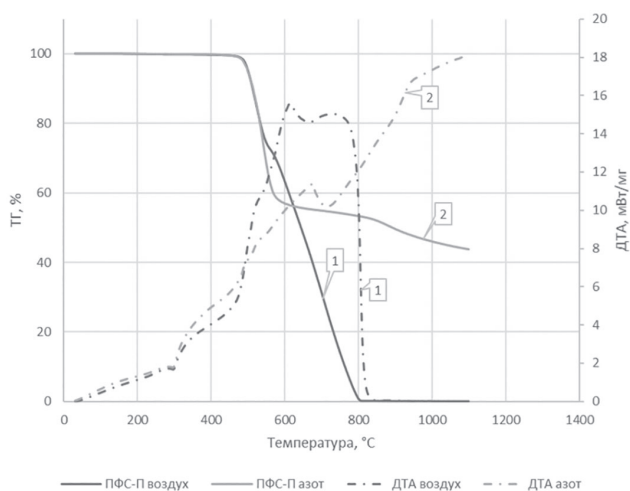


Рис. 2. Динамический ТГА образца ПФС-П при скорости нагрева 10°С/мин: 1 – в воздушной среде, 2 – в среде азота.

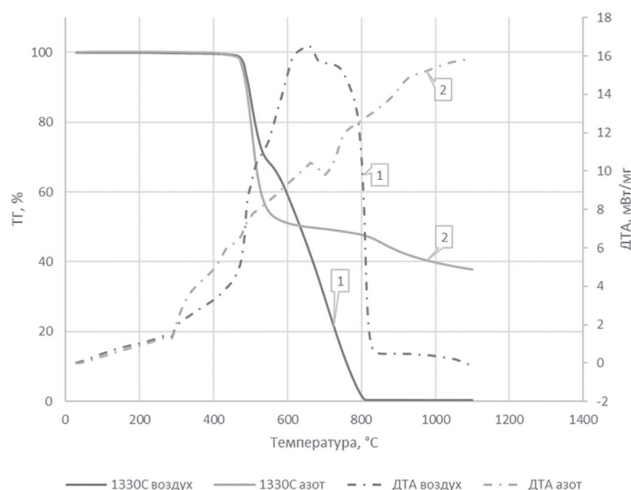


Рис. 3. Динамический ТГА на воздухе образца NHU-PPS 1330C при скорости нагрева 10°С/мин: 1 – в воздушной среде, 2 – в среде азота.

Анализ летучих продуктов,
выделяющихся при термическом воздействии

Качественный состав летучих соединений, выделяющихся при нагревании полимеров (200°C, 1 ч), определяли на хромато-масс-спектрометре фирмы Thermo Scientific: газовый хроматограф марки Trace 1310, масс-детектор марки ISQ.

Таблица 2. Качественный состав летучих продуктов, выделенных из ПФС.

| Наименование вещества* | PPS Torelina-M2588 | NHU-PPS 1330C | ПФС-П |
|--------------------------------------|-----------------------|------------------|-------|
| Толуол | √ | | √ |
| Мета-ксилол | √ | | √ |
| Пара-ксилол | √ | √ | √ |
| Бензол, 1-этил-2-метил- | √ | | √ |
| 1,3,5-Триметилбензол | √ | | |
| 4-Гидроксипантано- кислота | | √ | |
| Октамилцикло- тетрасилоксан | | √ | |
| Декан | | √ | √ |
| 1,4-Дихлорбензол | √ | √ | √ |
| 2-Этил-1-гептанол | | √ | |
| 2-Пирролидинон, N-метил- | √ | √ | √ |
| 1,2,4-Трихлорбензол | √ | √ | √ |
| Хлорсодержащий ароматический амин | √ | √ | |

*В таблице приведены соединения, содержание которых составляет более 1,5% от общей массы выделенных продуктов.

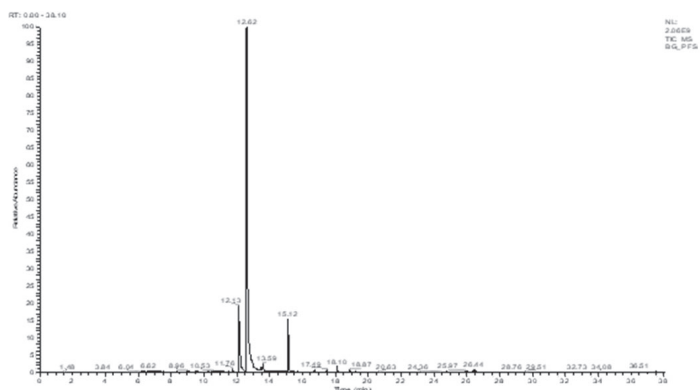


Рис. 4. Хроматограмма летучих продуктов, выделенных из образца ПФС-П.

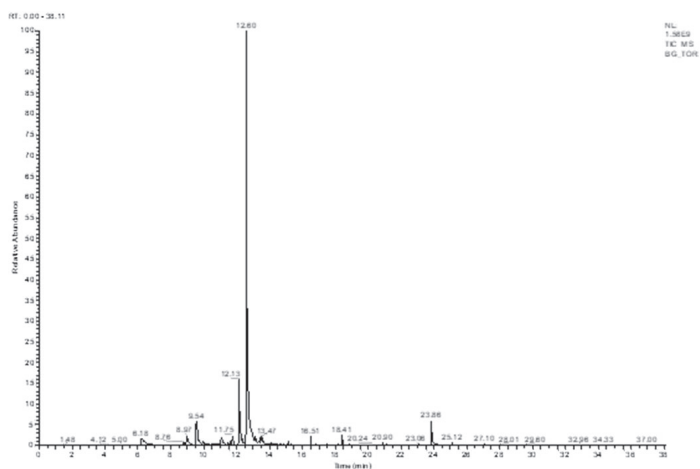


Рис. 5. Хроматограмма летучих продуктов, выделенных из образца Torelina M2588.

Как видно из данных таблицы 2, в которой просуммированы результаты хромато-масс-спектрометрии (рис. 4–6), состав летучих соединений, выделенных из образцов исследованных ПФС, в целом схож с результатами ранее проведенных исследований ПФС [10]: с достаточно высокой интенсивностью присутствуют пики

N-метил-2-пирролидона, применяемого в качестве растворителя для синтеза ПФС, в значительно меньшей степени присутствуют предельные алканы и ксилолы, являющиеся органическими примесями в используемых при производстве ПФС растворителях, а также небольшие количества хлорзамещенных бензолов, являющихся исходным мономером и его производными.

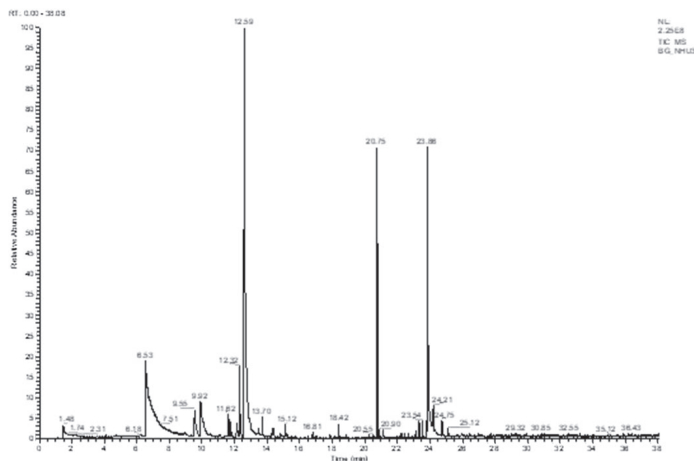


Рис. 6. Хроматограмма летучих продуктов, выделенных из образца NHUPPS 1330C.

Результатами хромато-масс-спектрометрического исследования образцов ПФС установлено, что в составе летучих примесей идентифицированы, в основном, остатки растворителей, используемых при проведении поликонденсации и очистки. Количество летучих примесей у марки NHU-PPS 1330C и у марок Torelina M2588 и ПФС-П различается (таблица 2), вероятнее всего, с этим связана и разница показателей термостойкости (таблица 1).

Технологические характеристики

Согласно ТГА/ДТА-данным, температурный интервал плавления исследованных ПФС примерно одинаков, но температура пика плавления отечественного ПФС-П немного выше (299°C), чем у импортных аналогов (292°C и 289°C для ПФС Torelina M2588 и NHU-PPS 1330C соответственно), что обусловлено разной степенью кристалличности исходных образцов вследствие разной термической предыстории (сушка, термообработка) при изготовлении указанных ПФС.

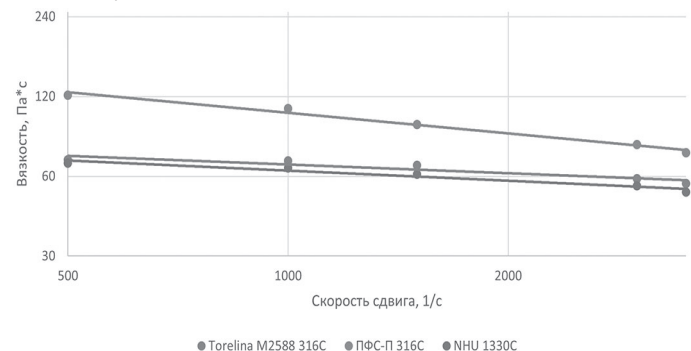


Рис. 7. Зависимость вязкости расплава полифениленсульфидов M2588, NHU 1330C, ПФС-П от скорости сдвига при температуре 316°C.

Вязкость расплавов исследованных ПФС в диапазоне скоростей сдвига 500–2000 с⁻¹, охватывающем весь диапазон значений, воздействующих на расплав при экструзии и литье под давлением, с увеличением скорости сдвига имеет тенденцию к понижению (рис. 7), у отечественного образца это понижение более выражено. В целом показатели текучести всех ПФС находятся на уровне, приемлемом для их переработки методом литья под давлением и компаундирования с волокнистыми и дисперсными наполнителями.

Свойства композиционных материалов на основе ПФС

Сравнительную оценку применимости исследуемых ПФС для производства композиционных литьевых материалов проводили на образцах стеклонаполненных композиций. Исходя из того, что основную долю марочного ассортимента ведущих производителей

Таблица 3. Результаты испытаний стеклонаполненных композиций ПФС.

| № п/п | Наименование параметра, единица измерения | Метод испытаний | Марки исходного полифениленсульфида | | |
|-------|--|-----------------|-------------------------------------|--------------------|----------------------|
| | | | ПФС-П | ННУ-PPS 1330C | Torelina M2588 |
| 1 | Массовая доля наполнителя, % | ГОСТ 15973 | 41,7 | 40,3 | 41,1 |
| 2 | Плотность, г/см ³ | | 1,66 | 1,65 | 1,66 |
| 3 | Прочность при разрыве, МПа | ГОСТ 11262 | 188,0 | 196 | 205 |
| 4 | Модуль упругости при растяжении, МПа | ГОСТ 9550 | 16145 | 16560 | 15409 |
| 5 | Изгибающее напряжение при максимальной нагрузке, МПа | ГОСТ 4648 | 260,0 | 281 | 299 |
| 6 | Модуль упругости при изгибе, МПа | ГОСТ 4648-2014 | - | 13200 | 13480 |
| 7 | Ударная вязкость по Шарпи, кДж/м ² | ГОСТ 4647 | 48,2 | 51 | 54 |
| 8 | Удельное поверхностное электрическое сопротивление, Ом | ГОСТ 6433.2 | 7·10 ¹⁶ | 6·10 ¹⁶ | 5,3·10 ¹⁶ |
| 9 | Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом·см | ГОСТ 6433.2 | 2·10 ¹⁵ | 2·10 ¹⁵ | 2,3·10 ¹⁵ |
| 10 | Электрическая прочность, кВ/мм | ГОСТ 6433.3 | 26 | 27 | 29 |
| 11 | Тангенс угла диэлектрических потерь при частоте 10 ⁶ Гц | ГОСТ 22372 | 0,0026 | 0,0026 | 0,0028 |
| 12 | Диэлектрическая проницаемость при частоте 10 ⁶ Гц | ГОСТ 22372 | 4,0 | 4,0 | 3,9 |
| 13 | Температура изгиба под нагрузкой 1,8 МПа, °С | ГОСТ 12021 | 272 | 270 | 272 |
| 14 | Коэффициент линейного теплового расширения, 1/град·10 ⁶ | ГОСТ 32618.2 | 15 | 15 | 14 |
| 15 | Уровень пожароопасности, °С | ГОСТ 27483 | 960 | 960 | 960 |
| 16 | Стойкость к горению (категория) | ГОСТ 28157 | ПВ-0 | ПВ-0 | ПВ-0 |
| 17 | Показатель текучести расплава (320°С, 5 кг·с), г/10 мин | ГОСТ 11645 | 62,9 | 51,0 | 49 |
| 18 | Термостабильность расплава (320°С, 5 кг·с), мин, не менее | ГОСТ 11645 | 20 | 20 | 20 |
| 19 | Технологическая усадка, % | ГОСТ 18616 | 0,36 | 0,37 | 0,37 |
| 20 | Водопоглощение за 24 часа, % | ГОСТ 4650 | 0,02 | 0,02 | 0,02 |

материалов на основе ПФС занимают композиции с 40 мас.% содержанием стекловолокна, для проведения испытаний были изготовлены композиционные материалы из ПФС-П, Torelina M2588 и ННУ-PPS 1330C с указанным содержанием стеклонаполнителя.

Для корректной оценки свойств композиции ПФС изготавливались методом компаундирования при одинаковых технологических параметрах, и для их изготовления использовались одни и те же исходные компоненты: рубленое стекловолокно и термостабилизаторы, включающие стерически затрудненный фенол или аминифенол и стерически затрудненный фосфит [11].

Определение свойств и характеристик ПФС проводили на образцах, изготовленных методом литья под давлением по технологическим режимам, рекомендованным в работе [12]. Измерение физико-механических, электро- и теплофизических и других характеристик исходных и стеклонаполненных ПФС осуществляли по гостированным методикам, приведенным в таблице 3.

Как видно из данных таблицы 3, композиционные материалы на основе всех исследованных ПФС обладают высоким, сравнимым с лучшими мировыми аналогами набором свойств. Стеклонаполненный материал на отечественном ПФС-П в целом равнозначен материалам на основе зарубежных ПФС, кроме показателей ударной вязкости и изгибающего напряжения при изгибе, которые имеют на 10–13% более низкие значения.

Заключение

В результате проведенных исследований установлено, что опытный ПФС отечественного производства по термическим характеристикам и чистоте не уступает зарубежным аналогам. ПФС-П обладает хорошими технологическими свойствами, обеспечивающими его переработку литьем под давлением и использование для получения композиционных материалов с различными наполнителями.

Показано, что стеклонаполненный материал на отечественном ПФС-П обладает высокими свойствами в сравнении с лучшими мировыми аналогами, но незначительно уступает им по показателям ударной вязкости и изгибающего напряжения.

Литература

1. Михайлин Ю.А. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы. СПб.: Профессия, 2006. – 624 с.
2. Саморядов А.В., Иванов В.Б., Калугина Е.В. Свойства и применение стеклонаполненных полифениленсульфидов // Российский химический журнал. – 2020. – т. 64. – №4. – с. 3–19. DOI: 10.6060/rj.2020644.1
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. Жукова И. Суперконструкционный полимер полифениленсульфид, сравнение областей его применения в России и мире // Презентация доклада. Интерпластика-2017. – Москва, 24–27 января 2017 / сайт: plastinfo.ru.
6. Барвинский И.А., Барвинская И.Е. Справочник по литьевым термопластичным материалам / Сайт: www.barvinsky.ru
7. База полимеров / Сайт: www.plasinfo.ru.
8. Дженни Бикша. Использование композиционных материалов в оборонной промышленности и аэрокосмической индустрии // Вестник электроники. – 2014. – № 1(47). – С. 24–27.
9. Первые опытные партии полифениленсульфида получены в Казани / сайт: https://plastinfo.ru/information/news/49670_14.06.2022/?ysclid=lc2b8yumto275376350
10. Калугина Е.В., Битт В.В., Саморядов А.В., Паршиков Ю.Г. Исследования термических характеристик полифениленсульфидов // Пластические массы. – №3–4. – 2022. – с. 25–29. DOI: 10.35164/0554-2901-2022-3-4-25-29.
11. 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.
12. Саморядов А.В., Калугина Е.В., Битт В.В. Стеклонаполненные полифениленсульфиды ТЕРМОРАН: переработка и применение // Пластические массы. – 2020. – №3–4. – С. 42–45.