

Исследования термических характеристик полифениленсульфидов

The Investigation the thermal characteristics of polyphenylene sulfides

E.V. КАЛУГИНА¹, В.В. БИТТ¹, А.В. САМОЯДОВ², Ю.Г. ПАРШИКОВ²

E.V. KALUGINA¹, V.V. BITT¹, A.V. SAMORYADOV², YU.G. PARSHIKOV²

¹ Группа ПОЛИПЛАСТИК, Москва, Россия

² Межведомственный центр аналитических исследований в области физики, химии и биологии при Президиуме Российской академии наук, Москва, Россия.

¹ POLYPLASTIC Group, Moscow, Russia

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

bitt@polyplastic.ru

В статье представлены результаты исследования химической структуры, низкомолекулярных примесей и термостабильности по ТГА/ДТА отечественных полифениленсульфидов (ПФС), различающихся молекулярной массой, и их импортных аналогов. Показано, что отечественные образцы практически идентичны импортным аналогам и могут быть использованы в качестве связующего для высоконаполненных армированных полимерных композиционных материалов конструкционного назначения.

Ключевые слова: полифениленсульфиды, термостойкость, термический анализ, ИК-спектроскопия, хромато-масс-спектрометрия

The article presents the results of a study of the chemical structure, low molecular weight impurities and heat stability according to TGA/DTA of domestic polyphenylene sulfides (PPS) with different molecular weight and their imported analogues. It is shown that domestic samples are almost identical to imported analogues and can be used as a binder for highly filled reinforced polymer composite materials for structural purposes.

Keywords: polyphenylene sulfides, heat stability, the thermal analysis, IR spectroscopy, analysis by the chromatography-mass spectrometry

DOI: 10.35164/0554-2901-2022-3-4-25-29

Благодаря высокому уровню термических, прочностных и эксплуатационных свойств, способности перерабатываться методом литья под давлением в сочетании с доступностью исходного сырья, относительной простоте синтеза и низкой стоимости полифениленсульфиды (ПФС) нашли широкое применение практически во всех отраслях промышленности, а объемы их производства устойчиво развиваются с темпами роста 10–15% год [1–5].

Переработка ПФС из расплава в изделия осуществляется при температурах 310–345°C, температура допустимой длительной эксплуатации изделий составляет 240°C, а кратковременной – 270°C, т.е. в условиях, способствующих протеканию процессов термической и термоокислительной деструкции [2, 6–8], что может отрицательно повлиять на сохранность свойств материалов и эксплуатационную надежность изделий, поэтому исследования термического поведения ПФС как в расплаве (при переработке), так и в твердом состоянии (при эксплуатации) представляют повышенный практический интерес.

В данной статье представлены результаты исследований термических и технологических характеристик ПФС разной молекулярной массы и производителей.

Объекты исследований

Для проведения исследований нами были использованы:

- опытные отечественные полифениленсульфиды линейного строения, характеристика которых приведена в таблице 1.

Таблица 1. Характеристика полифениленсульфидов.

	Марка (обозначение) образца ПФС				
	ПФС-30	ПФС-40	ПФС-110	ПФС-145	ПФС-250
ПТР*, г/10 мин.	29,6	39,8	110,8	145,0	254,2

* показатель текучести расплава (ПТР) определен при 316°C и нагрузке 5 кг.

- полифениленсульфид линейного строения марки PPS Torelina-L2840 с ПТР = 487,7 г/10 мин. компании Toqay (Япония).
- полифениленсульфиды линейного строения марок NHU-PPS 1230 и NHU-PPS 1330C с ПТР, равным 150 и 309,7 г/10 мин., соответственно, компании Zhejiang NHU Special Materials Co., Ltd. (КНР).

Методы и методики 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°C/мин.

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

Реологические испытания согласно ISO 1133 проводили на капиллярном вискозиметре модели SB50 фирмы Instron CEAST (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).

Температуры плавления и кристаллизации определяли методом ДСК на приборе DSC 6000 (Perkin Elmer, США) по ГОСТ Р 56724-2015, часть 3.

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

Качественный состав выделяющихся при нагревании летучих соединений 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°C, температура переходной линии 280°C, температура ионного источника 200°C. Программируемое изменение температуры термостага газового хроматографа: 5 минут изотерма при 50°C, нагрев со скоростью 10°C/мин до 280°C, 10 минут изотерма при 280°C.

Навеску образца полимера массой 50 мг помещали в вial, герметично закрывали обжимной металлической крышкой и нагревали при температуре 200°C 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°C со скоростью 10°/мин.

Термические характеристики полимеров

По данным динамического термогравиметрического анализа (ТГА) на воздухе, начало массовых потерь всех исследованных опытных ПФС наблюдается в диапазоне от 483 до 488°C (потери массы 1,72–2,37 мас.%) и не зависит от молекулярной массы полимера (табл. 2). При увеличении скорости нагрева от 2 до 20°C/мин. отмечается закономерное смещение температур начала и окончания разложения в область более высоких температур (табл. 2, рис.1–4).

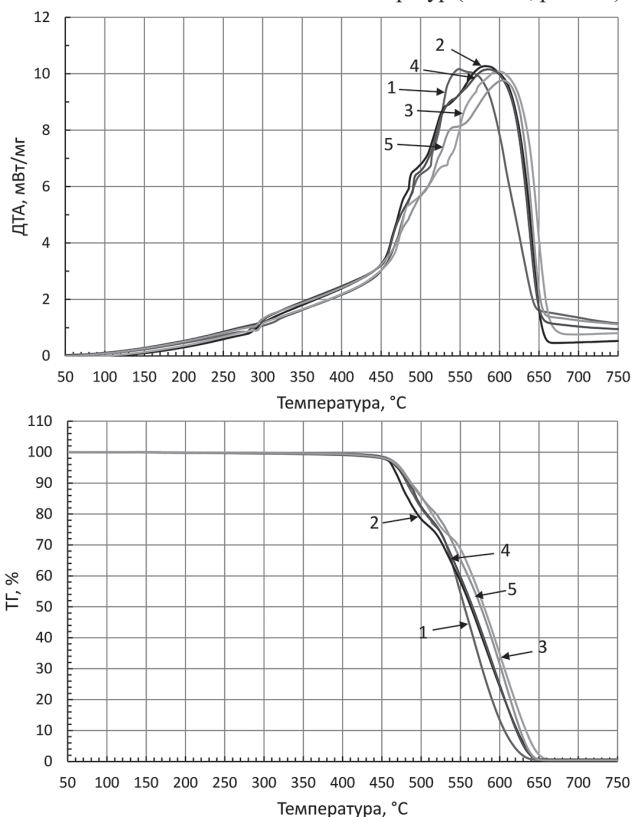


Рис. 1. Термограммы ДТА (сверху) – ТГА (снизу) на воздухе при скорости нагрева 2°C/мин. образцов ПФС: 1 – PPS Torelina-L2840, 2 – NHU-PPS 1230, 3 – ПФС-30, 4 – ПФС-145, 5 – ПФС-250.

Таблица 2. Данные динамического ТГА ПФС на воздухе при скорости нагрева 10°C/мин.

Наименование показателя	Марка (обозначение) полифениленсульфида							
	PPS Torelina-L2840	NHU-PPS 1230	NHU-PPS 1330C	ПФС-30	ПФС-40	ПФС-145	ПФС-110	ПФС-250
Температура начала разложения на 1-й стадии, °C	490	480,81	478	487	485	485	483	488
Массовые потери, %	3,28	2,78	2,35	2,34	2,22	2,2	1,72	2,37
Температура окончания 1-й стадии, °C	556	544,08	536	557	545	545	551	546
Массовые потери, %	30,94	32,6	27,78	29,37	25,02	25,67	26,63	24,31
Температура начала 2-й стадии разложения, °C	595	597,74	588	595	593	593	609	605
Массовые потери, %	39,13	40,28	36,4	35,01	33,44	31,4	35,31	33,39
Температура полного разложения, °C	803	824	807	806	819	819	850	853

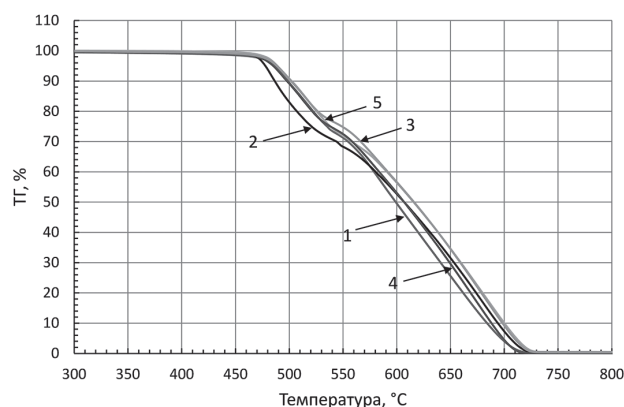


Рис. 2. Термограммы динамического ТГА на воздухе при скорости нагрева 5°C/мин образцов ПФС: 1 – PPS Torelina-L2840, 2 – NHU-PPS 1230, 3 – ПФС-30, 4 – ПФС-145, 5 – ПФС-250.

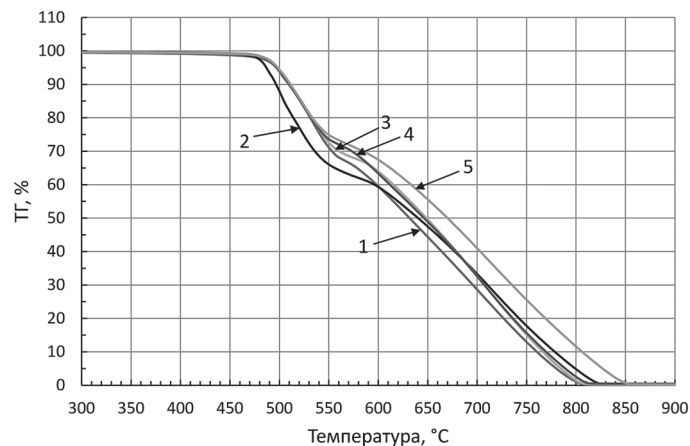


Рис. 3. Термограммы динамического ТГА на воздухе при скорости нагрева 10°C/мин образцов ПФС: 1 – PPS Torelina-L2840, 2 – NHU-PPS 1230, 3 – ПФС-30, 4 – ПФС-145, 5 – ПФС-250.

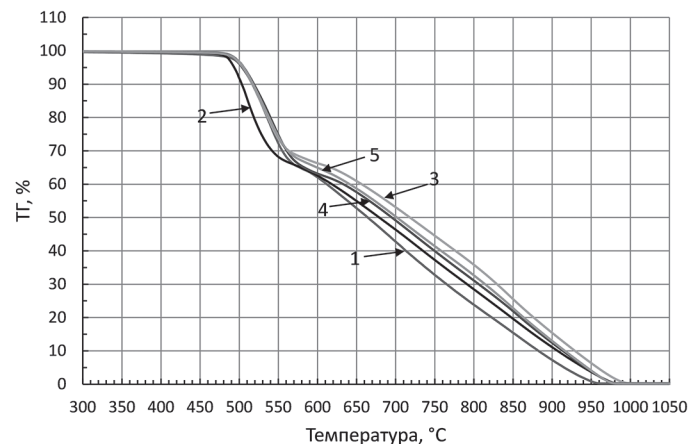


Рис. 4. Термограммы динамического ТГА на воздухе при скорости нагрева 20°C/мин образцов ПФС: 1 – PPS Torelina-L2840, 2 – NHU-PPS 1230, 3 – ПФС-30, 4 – ПФС-145, 5 – ПФС-250.

При этом если на первой стадии разложения (до 30% потери массы) деструкция протекает практически с одинаковой скоростью

(судя по наклону кривой ТГА) и не зависит от скорости нагрева, то на второй стадии при температурах выше 600°C скорость разложения изменяется: с увеличением скорости нагрева кривая массовых потерь становится более пологой, т.е. процесс замедляется (рис. 1–4).

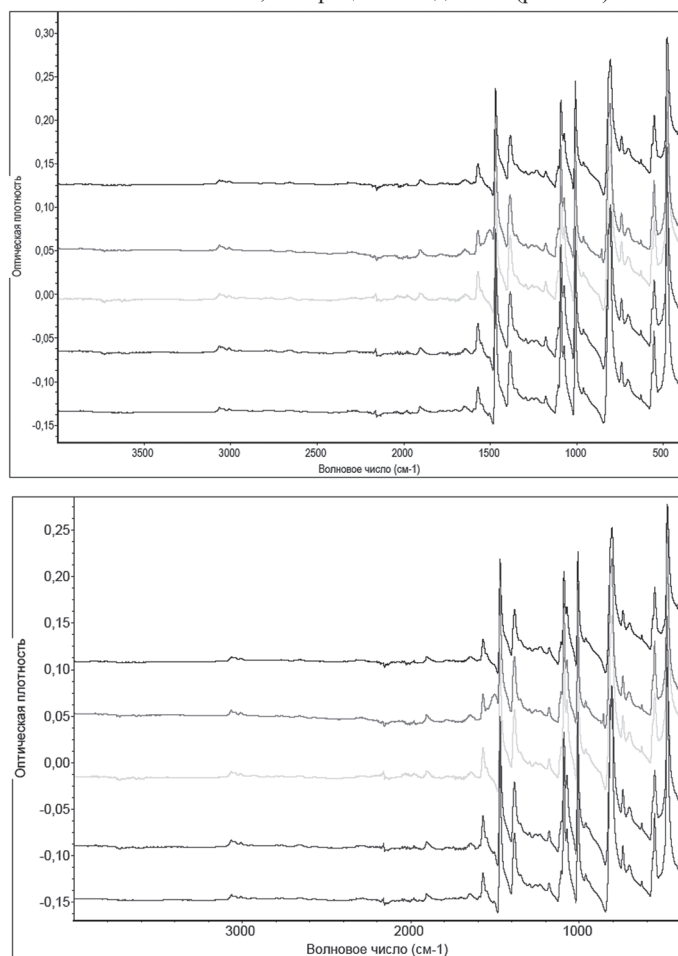


Рис. 5. ИК-спектры импортных и опытных отечественных ПФС (снизу вверх): PPS Torelina-L2840; NHU-PPS 1230; ПФС-30; ПФС-145; ПФС-250.

Такой характер термоокислительной деструкции ПФС обусловлен тем, что на первой стадии термоокислительной деструкции, связанной с поглощением кислорода, происходит образование эндоперекисей (пероксидная группа внутри ароматического цикла), приводящих к разрыву основной цепи полимера, появлению свободных радикалов с последующим разветвлением и сшиванием макроцепей [9–10], приводящим к формированию термически более стабильной структуры (ступень при 590–610°C). На второй стадии термоокислительной деструкции (650–850°C) наблюдается полное сгорание ПФС практически без образования коксового остатка.

Деструкция ПФС на воздухе в исследованном температурном диапазоне, согласно данным дифференциального термического

Таблица 3. Качественный состав органических примесей в ПФС.

Наименование вещества	PPS Torelina-L2840	NHU-PPS 1230	NHU-PPS 1330C	ПФС-30, ПФС-40, ПФС-145, ПФС-110, ПФС-250
1,2-Дихлорбензол	√	-	-	√
1,4-дихлорбензол	-	√	√	√
N-метил-2-пирролидон	√	√	√	√
4-хлор-N-метилбензамин	√	-	-	-
3-хлоро-N-метилбензамин	-	√	√	-
2-хлоро-N-метилбензамин	-	-	-	√
4,4'-дихлордифенилсульфид	√	-	-	-
Додекан	√	√	√	√
Декан	-	-	-	√
N,N-диметилформамид	-	√	√	√
Метилтиобензол	√	√	√	-
p-Хлоранилин	-	√	√	-
Дифенилсульфид	-	√	√	-
p-Ксилол	√	√	√	√

анализа (ДТА), сопровождается мощным экзотермическим эффектом, а кривая ДТА имеет «размытый» неструктурированный вид (рис. 1).

Согласно данным ИК-спектроскопии, структура исследованных отечественных ПФС одинакова, не зависит от молекулярной массы и практически идентична импортным аналогам (рис. 5).

Слабая зависимость термических характеристик ПФС от молекулярной массы, значимо влияющей на механические свойства, объясняется, на наш взгляд, тем, что простая химическая структура ПФС, состоящая из повторяющихся бензольных колец, соединенных атомами серы, не имеет явных термически лабильных структур, вследствие чего процесс деструкции ПФС, как установлено в работе [11], определяется прочностью арил-S-арил связей основной полимерной цепи и не зависит от среды испытаний (воздух или инертный газ).

Анализ летучих продуктов, выделяющихся при термическом воздействии

Идентификация летучих продуктов и примесей, содержащихся в полимерах (остатки растворителей от синтеза и промывки полимеров, влага, сорбируемая при хранении и т.д.), очень важна для материалов, перерабатываемых из расплава, поскольку состав примесей влияет, прежде всего, на их термостабильность в расплаве. Причем примеси различного состава могут по-разному влиять на свойства, например, если в процессе синтеза в качестве побочных продуктов образуются пероксиды или гидроксилмины, то при экструзии и компаундировании могут протекать реакции сшивания, а остатки плавких растворителей, таких как дифенилсульфон, могут пластифицировать полимер, облегчая его перерабатываемость, но снижают его термостабильность [12–13].

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.

Как видно из данных таблицы 3, в которой сведены данные хромато-масс-спектрометрии, в составе летучих соединений образцов ПФС (за исключением PPS TM-Torelina-L2840 и отечественного ПФС-30) присутствует диметилформамид, используемый для отмывки полимера после синтеза. Также во всех образцах с довольно высокой интенсивностью присутствуют пики N-метил-2-пирролидона, применяемого в качестве растворителя, в котором проводится получение ПФС.

Кроме того, во всех образцах в значительно меньшей степени присутствуют предельные n-алканы (ундекан, додекан, тетрадекан), а также o- и p-ксилол, являющиеся, вероятнее всего, органическими примесями в используемых при производстве ПФС растворителях.

В восьми образцах (PPS Torelina-L2840, NHU-PPS 1230, NHU-PPS 1330C, ПФС-40, ПФС-145, ПФС-110 и ПФС-250) обнаружены следовые количества хлорзамещенных бензолов: 1,4-дихлорбензол, являющийся исходным мономером при синтезе полифенилсульфида, и 1,2-дихлорбензол – изомер, трудно отделяемый от 1,4-дихлорбензола. В зарубежных образцах ПФС обнаружены

Таблица 4. Температуры пиков плавления ПФС при различных скоростях нагрева.

Скорость подъема температуры, К/мин	Марка (обозначение) полифениленсульфида							
	PPS Torelina-L2840	NHU-PPS 1230	NHU-PPS 1330C	ПФС- 30	ПФС- 40	ПФС-110	ПФС- 145	ПФС- 250
2	280,3	280,8	290,1	292,7	291,4	292,7	292,1	290,1
5	279	290	289	291	291	290	290	290
10	278	287	289	291	291	290	290	290
20	272	281	284	287	286	292	290	283

примеси дифенилсульфида и 4,4'-дихлордифенилсульфида, отсутствующие в отечественных полимерах.

Состав летучих продуктов, выделившихся из расплавов исследованных ПФС при 10-минутной выдержке (технологическое время нахождения полимера в расплаве при переработке) при 320°C, практически не изменился по сравнению с 60 мин. выдержкой при 200°C.

Результатами хромато-масс-спектрометрического исследования образцов ПФС установлено, что из исследованных полимеров при высоких температурах выделяются летучие продукты, представляющие, в основном, остатки растворителей, используемых при проведении поликонденсации и очистки полимера.

Технологические характеристики

Температуры пиков плавления исследованных образцов ПФС, измеренные из кривых ДТА при синхронном ТГА/ДТА анализе на приборе STA 449 F5 Jupiter, несущественно зависят от скорости нагрева от 2 до 20°C/мин (таблица 4). У изученных ПФС, за исключением PPS Torelina-L2840 и NHU-PPS 1230, температуры пиков плавления и характер их изменения от скорости нагрева практически идентичны, что свидетельствует о формировании в них практически одинаковой кристаллической составляющей надмолекулярной структуры. При этом следует отметить, что небольшое расхождение в температурах пиков плавления образцов ПФС может быть обусловлено разной скоростью кристаллизации, что может отразиться на морфологии полимера [9].

Исследование реологических характеристик в диапазоне скоростей сдвига 500–2000 1/с (капиллярный реовискозиметр CEAST SMART RHEO 5000, 316°C, капилляр D = 1 мм), охватывающем весь диапазон значений скоростей сдвига при экструзии и литье под давлением, показал, что при увеличении скорости сдвига вязкость отечественных образцов несколько понижается (рис. 6), в то время как у импортных практически остается неизменной, что мо-

жет быть обусловлено разным количеством содержания остатков растворителя (N-метилпирролидона, диметилформамида) в исходных образцах.

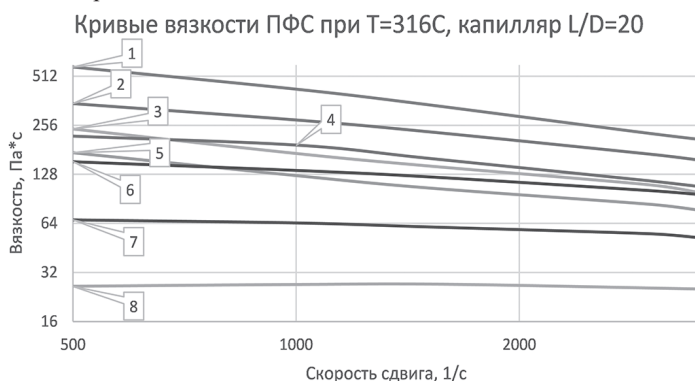


Рис. 6. Зависимость вязкости расплава ПФС от скорости сдвига (1 – ПФС ПТР-25, 2 – ПФС ПТР-40, 3 – ПФС ПТР-90, 4 – ПФС ПТР-120, 5 – ПФС ПТР-180, 6 – NHU 1230C, 7 – NHU 1330C, 8 – Torelina L2840).

Анализ вязкости расплава исследованных ПФС по показателям текучести расплава (нагрузка 5 кг) при разных температурах приведен на рис. 7.

Характер изменения ПТР для всех исследованных образцов ПФС, за исключением PPS Torelina-L2840, одинаков: с повышением температуры в интервале от 286 до 316°C значение ПТР увеличивается. У образца PPS Torelina-L2840 в указанном диапазоне температур изменение ПТР проходит через максимум при температуре 306°C. С ПТР PPS Torelina-L2840 закономерно возрастает, а при 316°C, вероятнее всего, процессы термоокислительной высокотемпературной сшивки [9] становятся преобладающими над естественным снижением вязкости с ростом температуры, что и приводит к повышению вязкости и снижению значения ПТР.

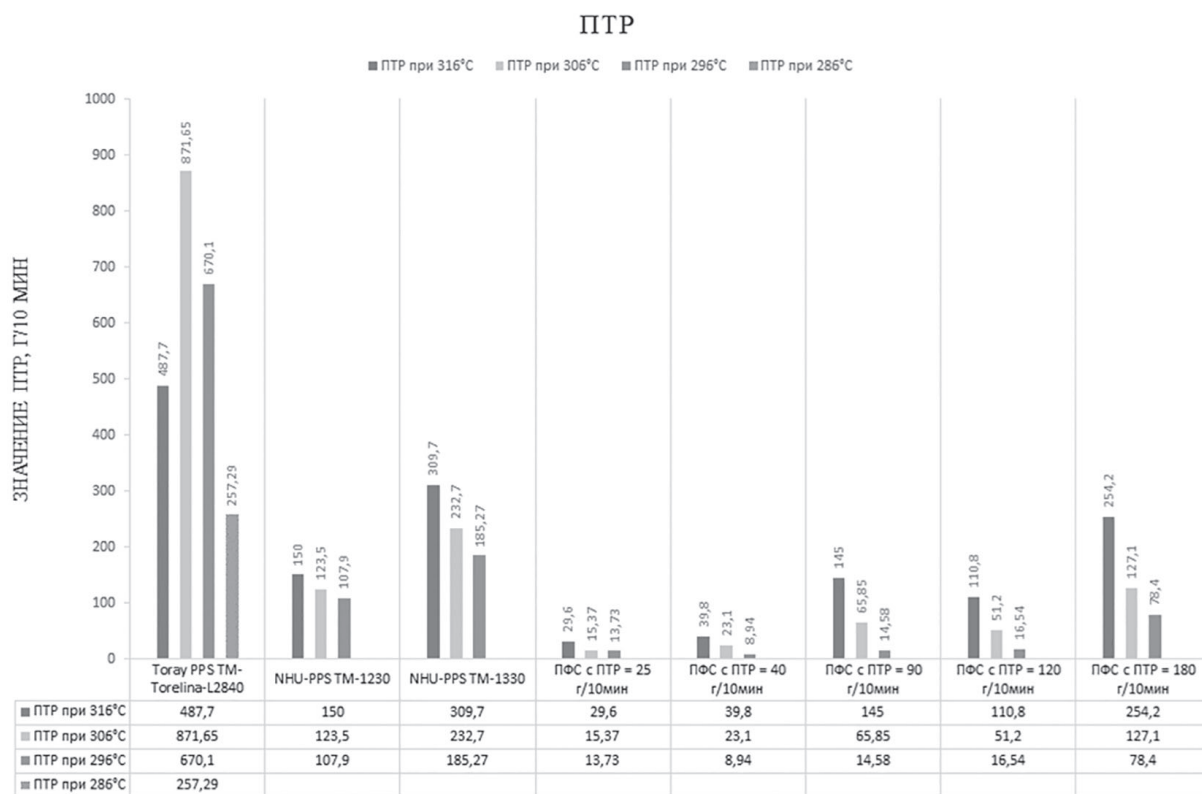


Рис. 7. Зависимость ПТР полифениленсульфидов от температуры.

Заключение

Из результатов проведенных исследований следует, что химическая структура ПФС не имеет явных термически лабильных структур, вследствие чего термические характеристики ПФС слабо зависят от молекулярной массы, значимо влияющей на механические свойства, и определяются чистотой полимера. По уровню термических и технологических характеристик опытные отечественные образцы ПФС не уступают лучшим мировым аналогам.

Для улучшения термических и технологических свойств ПФС, предназначенных для переработки методами литья под давлением и экструзии, необходимо совершенствовать технологию их производства, исключая наличие в полимерах остатков растворителей и других летучих продуктов. Отечественные образцы ПФС практически идентичны импортным аналогам и могут быть использованы в качестве связующего для высоконаполненных армированных полимерных композиционных материалов конструкционного назначения.

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. Тенденции рынка полифениленсульфида в мире и России // Евразийский химический рынок. – 2013. – № 10(109). – С. 24–30.
4. 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.
5. Дженни Бикша. Использование композитных материалов в оборонной промышленности и аэрокосмической индустрии // Вестник электроники. – 2014. – № 1(47). – С. 24–27.
6. 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.
7. Баранов А.Б., Цепенко И.Н., Петроградский А.В., Симонов-Емельянов И.Д., Шембель Н.Л. Реологические свойства и термостабильность литьевых композиций на основе полифениленсульфидов // Тонкие химические технологии. – 2017. – Т. 12. – № 2. – С. 100–104.
8. Саморядов А.В., Калугина Е.В., Битт В.В. Стеклонаполненные полифениленсульфиды ТЕРМОРАН: переработка и применение // Пластические массы. – 2020. – № 3–4. – С. 42–45.
9. Lee S., Kim D.-H. Effect of Curing Poly(p-Phenylene Sulfide) on Thermal Properties and Crystalline Morphologies // Advances in Chemical Engineering and Science. – 2013. – № 3. – P. 145–149.
10. Иванов В.Б., Битт В.В., Калугина Е.В., Солина Е.В., Саморядов А.В. Кинетика фото- и термодеструкции стеклонаполненного полифениленсульфида // Технологии и материалы для экстремальных условий. Материалы 14-й Всероссийской научной конференции. г. Агой, 16–20 сентября 2019 г. – М.: МЦАИ РАН, 2019. – С. 39–47.
11. Gavalyan V.B., Zhuravleva I.V. Pavlova S.-S.A., Nedel'kin V.I., Sergeyev V.A. Thermal degradation mechanism of poly-p-phenylene sulphides // Polymer Science U.S.S.R. Volume 22, Issue 9, 1980, Pages 2327–2338. DOI :10.1016/0032-3950(80)90101-X.
12. Эмануэль Н.М., Бучаченко А.Л. Химическая физика молекулярного разрушения и стабилизации полимеров. М.: Наука, 1988. – 368 с.
13. Кулезнев В.Н., Шершнева В.А. Химия и физика полимеров. М.: Высш. шк., 1988. – 312 с.