

Применение инновационных полимерных композиционных материалов на основе полифениленсульфида в конструкции устройств электропитания

Application of innovative polymer composite materials based on polyphenylene sulfide in the design of power supply devices

П.А. ЩЕГЛОВ¹, Д.А. САМСОНОВ¹, А.Б. ПАВЛЕНКОВ¹, Ю.М. СИДОРОВ¹, А.В. САМОРИЯДОВ²

P.A. SHCHEGLOV¹, D.A. SAMSONOV¹, A.B. PAVLENKOV¹, YU.M. SIDOROV¹, A.V. SAMORYADOV²

¹ Акционерное общество «Научно-производственное объединение «Прибор» имени С.С. Голембиовского», Москва, Россия

² Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Межведомственный центр аналитических исследований в области физики, химии и биологии при Президиуме РАН, Москва, Россия

¹ Joint Stock Company «Scientific production association «Pribor» named after S.S. Golembiovsky», Moscow, Russia

² Interdepartmental Center for Analytical Research in Physics, Chemistry, and Biology under the Presidium of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia
d@samsonov-work.ru

Отечественные стеклонаполненные материалы на основе полифениленсульфида впервые применены в качестве конструкционного материала деталей миниатюрных устройств электропитания на основе резервных химических источников тока. Показаны преимущества данных материалов по сравнению с традиционными прессматериалами, основные из которых заключаются в повышении прочности конструкции, снижении дефектности деталей, уменьшении количества брака, улучшении технико-экономических показателей производства. Применение материалов на основе полифениленсульфида позволило разработать источники тока с рекордно малым временем активации и создать высокотехнологичное промышленное производство устройств электропитания.

Ключевые слова: полифениленсульфид, полимерный композиционный материал, переработка, литье под давлением, промышленное применение, химический источник тока

Russian glass-filled materials based on polyphenylene sulfide were used for the first time as a structural material of parts of miniature power supply devices based on stand-by chemical current sources. The advantages of these materials over traditional press materials are shown, the main of which are increased structural strength, reduced defectiveness of parts, reduced number of rejects, improved technical and economic production indicators. The application of polyphenylene sulfide-based materials allowed developing of power sources possessing unprecedented short activation time and building the high-tech industrial production of power supply devices.

Keywords: polyphenylene sulfide, polymer composite material, processing, injection molding, industrial application, chemical power source.

DOI: 10.35164/0554-2901-2023-3-4-39-43

В последние десятилетия наблюдается устойчивый рост потребления композиционных материалов на основе полифениленсульфида (ПФС) для изготовления ответственных деталей и покрытий в технике, эксплуатируемой в экстремальных условиях, к которой предъявляются повышенные требования точности и надежности, в том числе в изделиях электроники и электротехники, автомобилестроения, химического машиностроения, авиационной и космической техники. В настоящее время материалы на основе ПФС производят во всем мире более 30 компаний, объем годового производства достиг 250 тысяч тонн, а номенклатура марок превысила 100 наименований [1–5].

Анализ марочного ассортимента ведущих производителей материалов на основе ПФС [1, 3–9] показывает, что более 2/3 выпускаемых ведущими производителями материалов на основе ПФС, предназначенных для переработки методом литья под давлением, приходится на композиции с 40 мас.% содержанием стекловолокна. Остальная часть ассортимента приходится на композиты, наполненные углеродными, базальтовыми и др. волокнами, а также на высоконаполненные (до 70 мас.%) материалы, как правило, включающие стекловолокно (40–55 мас.%) и минеральный наполнитель (15–30 мас.%), предназначенные для изготовления толстостенных деталей методами литья под давлением или прессования [6–9].

До последнего времени ПФС и композиционные материалы на его основе в РФ не производились, а спрос на них постоянно возрастал и удовлетворялся за счет поставок по импорту. Освоение с 2018 г. опытно-промышленного производства перерабатываемых литьем под давлением стеклонаполненных ПФС товарного знака ТЕРМОРАН®, разработанных компанией ООО «Терморан»

в содружестве с ООО «НПП «ПОЛИПЛАСТИК» и МЦАИ РАН, и организация с 2020 г. серийного производства композиционных литьевых материалов товарных знаков ТЕРМОРАН® и Т-Клид® на ООО «ТЕХПРОМ-НГС» мощностью до 2500 тонн в год способствовали широкому внедрению указанных материалов в самых различных областях применения.

Стеклонаполненные полифениленсульфиды отечественного производства обладают совокупностью свойств, которые являются критическими для их применения в ответственных деталях с повышенными требованиями по надежности функционирования. Они характеризуются высокой стабильностью и сохраняемостью свойств при длительном хранении и стойкостью к внешним воздействиям [10–11]. Их технологические характеристики как литьевых материалов обеспечивают создание эффективных крупносерийных производств изделий. Воспроизводимые и стабильные значения технологической усадки позволяют изготавливать детали повышенной размерной точности, а высокая текучесть расплава позволяет изготавливать миниатюрные, тонкостенные детали, а также детали сложной геометрической формы [12].

Уникальное сочетание эксплуатационных и технологических свойств по сравнению с традиционными конструкционными полимерными материалами (стекловолокнистыми на основе фенолоформальдегидного связующего, стеклонаполненными полиамидами и др.) явилось обоснованием проведения работ по применению отечественных стеклонаполненных ПФС в новых устройствах электропитания на основе резервных химических источников тока, разрабатываемых АО «НПО «Прибор» имени С.С. Голембиовского». Результаты проведенных опытных работ изложены в данной публикации.

Объекты и методики исследований

В качестве объектов исследований нами использованы:

- 1 – пресс-материал марки АГ-4В, ГОСТ 20437-89;
- 2 – пресс-материал марки ДСВ-2-Л, ГОСТ 17478-95;
- 3 – полиамид стеклонаполненный марки ПА66-КС, сорт высший, ОСТ 6-11-498-79;
- 4 – полифениленсульфид стеклонаполненный марок ТЕРМОРАН ПФС СВ-40 и ТЕРМОРАН ПФС СВ-40УП, ТУ 20.16.59-001-01531596-2018.

Для проведения испытаний прочностных свойств анализируемых материалов были изготовлены стандартные образцы в виде брусков размером $(80 \pm 2) \times (10,0 \pm 0,2) \times (4,0 \pm 0,2)$ мм. Стандартные образцы из пресс-материалов АГ-4В и ДСВ-2-Л изготовлены с применением пресса ПГ-60: давление литьевого прессования 160–210 МПа; время выдержки при температуре $150 \pm 10^\circ\text{C}$ под давлением 25–30 мин; последующая термообработка при температуре $150 \pm 10^\circ\text{C}$ в течение 3–4 ч. Из полученных заготовок диаметром 20 мм методом механической обработки изготавливали стандартные образцы.

Образцы из стеклонаполненных ПФС изготовлены методом литья под давлением на термопластавтомате класса «мини» марки Babyplast® с номинальным объемом впрыска 20 см^3 и максимальным давлением литья 125 МПа, снабженном автоматической сушилкой марки Moretto® с влагоотделением на цеолитах, при следующих технологических параметрах: давление впрыска – 125 МПа, температура литья – 300°C , температура пресс-формы – 130°C , время выдержки под давлением – 4 с, время охлаждения в прессформе – 30 с.

Образцы после изготовления кондиционировали при температуре $23 \pm 2^\circ\text{C}$ и относительной влажности 50% в течение 16–24 ч, после чего подвергали испытаниям в тех же условиях. Изгибающее напряжение при разрушении определяли по ГОСТ 4648-2014 на универсальных испытательных машинах Instron® ТТ-ДМ или 3382. Скорость движения траверсы 2 мм/мин. За результат принимали среднее значение, полученное на шести образцах. Ударную вязкость по Шарпи определяли по ГОСТ 4647-2015 (без надреза) на маятниковом копре 2083 КМ-0,4 ГОСТ 10708-82. Скорость движения маятника 2,9 м/с. За результат принимали среднее значение, полученное на семи образцах.

Результаты и их обсуждение

Сравнение основных физико-механических характеристик материалов марки ТЕРМОРАН, ТУ 20.16.59-001-01531596-2018, с традиционными конструкционными материалами, использовавшимися ранее в конструкциях устройств электропитания, представлено на рис. 1, свидетельствует о том, что по большинству показателей новые материалы превосходят ранее применявшиеся.

Резервные химические источники тока в комплексе с электронными устройствами обработки и передачи сигналов применяются в системах аварийного автономного электроснабжения, пожаротушения, обеспечения безопасности и экстренной сигнализации, в аварийно-спасательных системах. Условия эксплуатации источников тока и электронных устройств в широком диапазоне температур, в том числе в экстремальных условиях холодного и жаркого климата Земли, а также при воздействии повышенных статических и ударных механических нагрузок, предъявляют дополнительные требования к применяемым конструкционным материалам.

Конструкция источника тока разработана АО «НПО «Прибор» имени С.С. Голембиовского» [13]. Сложность элементов конструкции устройств электропитания на основе резервных источников тока заключается в их малых размерах, повышенной размерной точности, сложной геометрической форме с наличием малоразмерных структурных элементов – тонких стенок толщиной 0,4–0,5 мм, канавок глубиной 0,2–0,5 мм, отверстий диаметром 0,7 мм. Габаритные размеры деталей составляют от 6 до 18 мм, их масса – от 0,18 до 3,72 г.

Технология формования деталей устройств электропитания сложной геометрической формы из пресс-материалов основана на применении метода литьевого прессования, в процессе которого материал при его течении испытывает значительные дефор-

мации сдвига. Отформованные таким образом заготовки деталей подвергаются механической доработке для формирования малоразмерных структурных элементов, которые не могут быть получены при прессовании. Указанные особенности изготовления деталей устройств электропитания могут существенно влиять на физико-механические характеристики материала. Для оценки влияния условий изготовления деталей на фактически достигаемые механические характеристики пресс-материалов изготовление стандартных образцов было проведено в условиях, приближенных к условиям изготовления деталей.

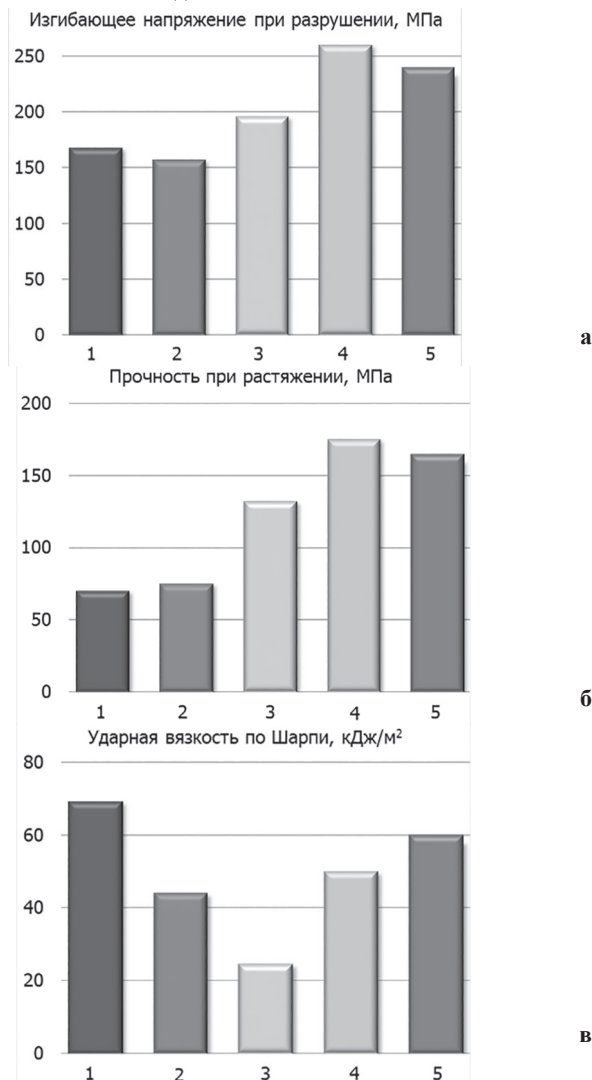


Рис. 1. Сравнение минимальных допустимых значений основных физико-механических характеристик полимерных материалов: 1 – пресс-материал марки АГ-4В; 2 – пресс-материал марки ДСВ-2-Л; 3 – полиамид стеклонаполненный марки ПА66-КС; 4 – полифениленсульфид стеклонаполненный ТЕРМОРАН ПФС СВ-40; 5 – полифениленсульфид стеклонаполненный марки ТЕРМОРАН ПФС СВ-40УП.

Сравнение физико-механических характеристик образцов из стеклонаполненного ПФС, изготовленных методом литья под давлением, с уровнем свойств пресс-материалов, изготовленных по ранее применяемой технологии производства деталей (литьевым прессованием и механической доработкой), свидетельствует об относительно невысоком уровне реализации свойств пресс-материалов в деталях и показывает многократное превосходство прочностных характеристик новых литьевых материалов в изделиях (рис. 2). Низкий уровень физико-механических характеристик пресс-материалов в результате литьевого прессования с последующей механической обработкой обусловлен, на наш взгляд, высокой чувствительностью стекловолоконитов на основе фенолоформальдегидной смолы к деформации сдвига при литьевом прессовании и к образованию дефектов при механической обработке.

Детали серийного производства из пресс-материалов изготовлены по технологии, аналогичной приведенной выше для стандартных образцов; отличие состоит лишь в том, что время

выдержки под давлением корректировали в диапазоне 15–30 мин в зависимости от массы деталей. Условия литья под давлением деталей из полифениленсульфида стеклонаполненного марок ТЕРМОРАН ПФС СВ-40 и ТЕРМОРАН ПФС СВ-40УП «в размер» аналогичны указанным выше для стандартных образцов.

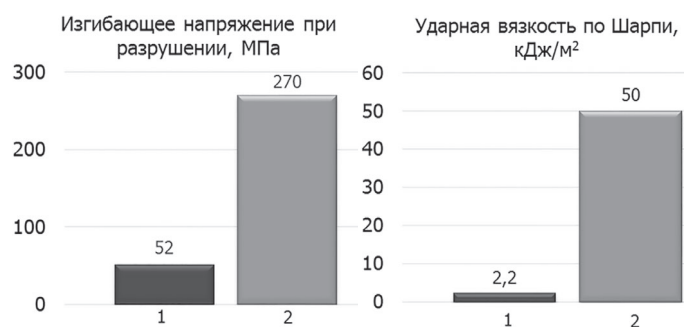


Рис. 2. Физико-механические характеристики образцов пресс-материала ДСВ-2-Л (1), изготовленных по ранее применяемой технологии изготовления деталей, и ТЕРМОРАН ПФС СВ-40 (2), изготовленных методом литья под давлением.

Технология литья под давлением деталей из стеклонаполненного ПФС реализована в условиях промышленного производства. Внешний вид некоторых деталей серийного производства из стеклонаполненного ПФС приведен на рис. 3.

Сравнение технологических процессов изготовления деталей (таблица 1) наглядно демонстрирует четырехкратное сокращение количества технологических операций и значительное (на порядок) уменьшение времени изготовления деталей при использовании в производстве современных материалов, перерабатываемых методом литья под давлением, в том числе за счет существенного увеличения стабильности технологического процесса, степени его автоматизации, производительности и кратного уменьшения трудоемкости и себестоимости изготовления.

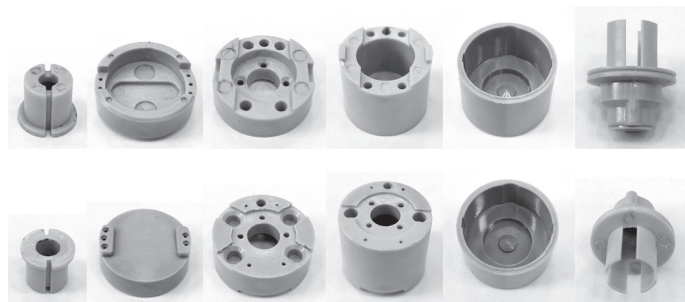


Рис. 3. Внешний вид миниатюрных деталей из полифениленсульфида стеклонаполненного марок ТЕРМОРАН ПФС СВ-40 и ПФС СВ-40УП.

Внедрение материалов на основе ПФС товарного знака ТЕРМОРАН позволило существенно повысить эффективность технологических процессов (таблица 2, в которой приведены значения показателей, усредненные по различным деталям) и создать серийное производство деталей методом литья под давлением «в размер», то есть без дополнительной механической обработки, с годовой производительностью более 300 тысяч деталей в год при минимальных затратах на техническое перевооружение производства.

Отличные технологические свойства материалов на основе ПФС позволили применить тоннельные (отрывные) литники с точечным впускным каналом и площадью сечения отрывной части менее 0,1 мм², которые удаляются автоматически в цикле литья при извлечении деталей из пресс-формы.

Улучшение условий труда и охраны окружающей среды обеспечено отсутствием выбросов вредных веществ и возможностью утилизации отходов производства путем их дробления и повторной переработки.

Качество изготовленных деталей по показателю степени их дефектности определяли цветным капиллярным методом дефектоскопии по ГОСТ 18442-80. В качестве пенетранта использовали раствор красителя метилового красного в этиловом спирте, обеспечивающий видимый контраст дефектов в материале, проницаемых для жидкости. После обработки в пенетранте детали разрезали и выявляли внутренние дефекты с помощью микроскопа Saike® Digital SK2126HDMI-T2.

Таблица 1. Сравнение технологических процессов изготовления деталей из пресс-материалов и стеклонаполненных полифениленсульфидов.

Наименование технологической операции изготовления деталей	Технологическая операция производства деталей для материалов	
	Пресс-материал	Полифениленсульфид стеклонаполненный
1. Сушка материала	–	+
2. Загрузка материала в бункер термопластавтомата	–	+
3. Дозирование материала	+	–
4. Сборка пресс-формы	+	–
5. Загрузка материала в загрузочную камеру пресс-формы	+	–
6. Загрузка пресс-формы в сушильный шкаф	+	–
7. Нагрев пресс-формы в сушильном шкафу (продолжительность 30–60 мин)	+	–
8. Выгрузка пресс-формы из сушильного шкафа	+	–
9. Очистка оформляющих полостей пресс-формы и обработка их силиконовой смазкой	+	–
10. Установка пресс-формы в пресс	+	–
11. Прессование с выдержкой под давлением (продолжительность 15–30 мин)	+	–
12. Литье под давлением (продолжительность цикла 1 мин)	–	+
13. Разборка пресс-формы и извлечение деталей	+	–
14. Очистка пресс-формы	+	–
15. Упрочняющий отжиг деталей в сушильном шкафу (продолжительность 3–4 ч)	+	–
16. Группа слесарных операций – удаление литников, зачистка мест удаления литников, снятие заусенцев, притупление острых кромок	+	+ (только удаление заусенцев)
17. Промежуточный контроль качества	+	–
18. Группа операций механической доработки – сверлильные операции, калибровка отверстий, зачистка заусенцев, токарные и фрезеровочные операции	+	–
19. Обеспыливание – обдувка деталей сжатым воздухом	+	–
20. Контроль качества	+	+

Проведенная сравнительная оценка качества изготовленных деталей по степени их дефектности свидетельствует о существенном улучшении показателей дефектности в случае применения новых материалов на основе ПФС (рис. 4). В деталях, полученных по традиционной технологии из прессматериалов, наблюдается большое число дефектов, имеющих вид следов течения потоков и представляющих собой локальные неплотности материала и протяженные поры, проницаемые для жидкости. В деталях, полученных из новых материалов, данные дефекты отсутствуют.

Изготовленные детали были подвергнуты натурным испытаниям в составе резервных источников тока в реальных условиях эксплуатации при температуре от -50 до $+50^{\circ}\text{C}$. Объем опытных партий составил не менее 200 штук для каждого материала.

Таблица 2. Сравнение характеристик внедренной технологии с применением материалов на основе полифениленсульфида и применяемой ранее технологии с применением пресс-материалов.

Наименование показателя	Единица измерения	Технология	
		Ранее применяемая	Новая
Выработка за 8-часовую смену	шт.	60	600
Степень автоматизации технологического процесса	%	5	75
Классы опасности веществ по ГОСТ 12.1.005-88, выделяющихся при переработке	–	2, 3, 4	3, 4
Среднее количество операций технологического процесса	–	20	5
Расход электроэнергии (для основного оборудования) на изготовление 1 детали	Вт·ч	300	60
Длительность основной операции формования	мин	22,5	0,8
Длительность выполнения программы производства 5000 деталей (для одной единицы оборудования при односменном режиме работы)	рабочие дни	81	9

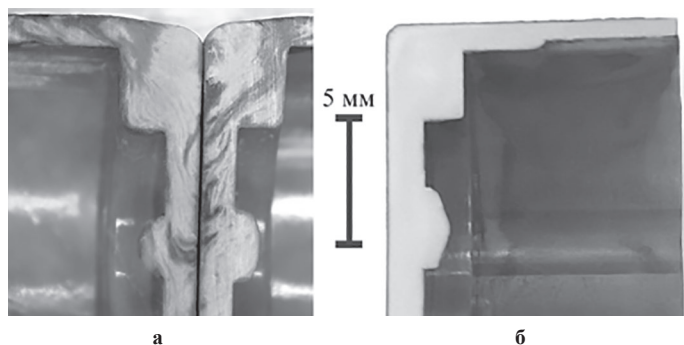


Рис. 4. Фотографии продольного разреза корпусов источника тока, изготовленных из пресс-материала АГ-4В (а) и материала ТЕРМОРАН ПФС СВ-40 (б), после обработки раствором пенетранта.

Испытания деталей на функционирование в составе источников тока показали, что в случае применения пресс-материалов наблюдается большая доля изделий (свыше 10%), не выдержавших испытаний вследствие коррозионного растрескивания корпусов под действием агрессивной среды (электролита) и повышенного давления внутри источника тока, что приводит к отказу устройств электропитания и сопряженных с ними электронных устройств. Фотография характерного дефекта корпусов из пресс-материала АГ-4В при испытаниях приведена на рис. 5. Источники тока с корпусами, изготовленными из материалов на основе ПФС (рис. 6), обеспечили безотказное функционирование изделий.

Высокие прочностные характеристики деталей из стеклонаполненного ПФС и качество их изготовления значительно повысили эксплуатационную стойкость к статическим и ударным нагрузкам и воздействию кислотного электролита, что обеспечило герметичность и сохранность источников тока в условиях эксплуатации, а также надежность их функционирования.

Поскольку материалы на основе ПФС проявляют свойства антифрикционных самосмазывающихся трибостойких материалов [14], применение стеклонаполненных ПФС в изготовлении направляющих элементов для движущихся деталей, как показали испытания, увеличило скорость активации и надежность функционирования источников тока, а также обеспечило рекордное сокращение времени их выхода на рабочий режим генерации электроэнергии до значений менее 35 мс (рис. 7).



Рис. 5. Внешний вид поверхности корпуса источника тока, изготовленного из пресс-материала АГ-4В (трещина с протекающим электролитом, образовавшаяся на месте дефекта типа стыка потоков материала).



Рис. 6. Миниатюрный резервный источник тока ампульного типа.

10 мм

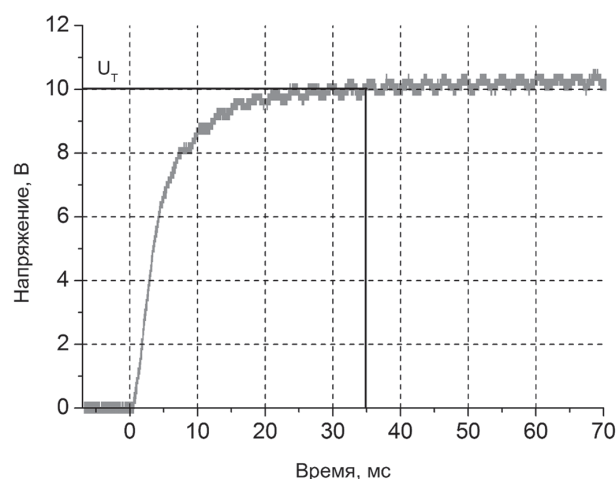


Рис. 7. Разрядная кривая источника тока, изготовленного из стеклонаполненного ПФС, при температуре -50°C и силе тока 10 мА (U_T – требуемое минимальное напряжение 10 В).

Заключение

В результате проведенных работ показано, что впервые осуществленное применение инновационных отечественных композиционных полимерных материалов на основе ПФС товарного знака ТЕРМОРАН для изготовления ответственных деталей миниатюрных устройств электропитания для резервных химических источников тока позволило создать их высокотехнологичное промышленное производство с годовой производительностью более 300 тысяч деталей в год при существенном улучшении технико-экономических показателей производства и минимальных затратах при переходе на новые материалы.

Применение материалов на основе ПФС взамен применявшихся пресс-материалов позволило повысить прочностные характеристики и качество изготавливаемых деталей, герметичность и сохранность источников тока в условиях эксплуатации, надежность их функционирования, и разработать устройство электропитания с рекордно малым временем активации.

Литература

1. Йохэннинг Ф. Полифениленсульфид: производство, применение, перспективы // Полимерные материалы. – 2012. – №12. – С. 40–44.

2. Тенденции рынка полифениленсульфида в мире и России // Евразийский химический рынок. – 2013. – №10(109). – С. 24–30.
3. Жукова И. Суперконструкционный полимер полифениленсульфид, сравнение областей его применения в России и мире // Презентация доклада. Интерпластика-2017. – Москва, 24–27 января 2017. – URL: <https://plastinfo.ru>.
4. Zuo P., Tcharkhtchi A., Shirinbayan M., Fitoussi J., Bakir F. Overall investigation of poly(phenylene sulfide) from synthesis and process to applications – A review // *Macromolecular Materials and Engineering*, Wiley-VCH Verlag. 2019. V. 304, No.5. P. 1–27.
5. Саморядов А.В., Иванов В.Б., Калугина Е.В. Стеклонаполненные полифениленсульфиды ТЕРМОРАН™: термическая и климатическая устойчивость // *Пластические массы*. – 2020. – №5–6. – С. 8–11. DOI: 10.35164/0554-2901-2020-5-6-8-11.
6. Михайлин Ю.А. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы. – СПб.: Профессия. 2006. – 624 с.
7. Михайлин Ю.А. Специальные полимерные композиционные материалы. – СПб.: Научные основы и технологии. 2009. – 660 с.
8. Барвинский И.А., Барвинская И.Е. Справочник по литьевым термопластичным материалам (Электронный ресурс). – URL www://barvinsky.ru
9. База полимеров (Электронный ресурс) – URL: <https://plastinfo.ru>.
10. Саморядов А.В., Усенко Е.С. Высокотермостойкие композиционные материалы ТЕРМОРАН для изделий аэрокосмической техники // IV Всероссийская научно-техническая конференция. «Материалы и технологии нового поколения для перспективных изделий авиационной и космической техники». Материалы конференции. г. Москва, 26 августа 2019 г.» – М.: ВИАМ ГНЦ РФ, 2019. – С. 164–177.
11. 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.
12. Саморядов А.В., Калугина Е.В., Битт В.В. Стеклонаполненные полифениленсульфиды ТЕРМОРАН: переработка и применение // *Пластические массы*. – 2020. – №3–4. – С. 42–45. DOI: 10.35164/0554-2901-2020-3-4-42-45.
13. Пат. 2487313 Российская Федерация, МПК F42C19/12. Энергосодержащий источник тока / Голембиовский В.С., Есиев Р.У., Колпащиков Ю.В., Павленков А.Б., Чижевский О.Т.; заявитель и патентообладатель ОАО «НПО «Прибор». – № 2012103648/03; заявл. 03.02.2012; опубл. 10.07.2013. Бюл. № 19.
14. Горошков М.В. Закономерности и особенности трения гетероцепных термопластов. Дис. канд. хим. наук. Москва: ИНЭОС РАН, 2020. – 145 с.