

ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРУЮЩИХ ДОБАВОК НА СВОЙСТВА ПОЛИФЕНИЛЕНСУЛЬФИДА

В.В. Битт, М.В. Кудрявцева, А.Н. Иванов,
А.В. Саморядов, А.В. Приказчиков, Е.В. Калугина

Введение

Существенное повышение требований к технологичности, эксплуатационным и габаритно-массовым характеристикам разрабатываемых изделий современной техники обусловило потребность в высокотехнологичных пластмассах с широким диапазоном температур эксплуатации, что предопределило разработку и производство композиционных материалов на основе высокотермостойких термопластов, иногда называемых суперконструкционными термопластами, таких как полиарилленэфиркетоны, полиэфиримиды, полифениленсульфиды [1–2].

Доступность сырья, простота синтеза и относительно низкая стоимость предопределили бурное развитие и применение материалов на основе полифениленсульфида (ПФС), особенно в Юго-Восточной Азии, где темпы роста составляют 30–40% в год [3]. ПФС не растворим ни в одном из известных химических растворителей при температуре ниже 200°C. Обладает исключительной химической стойкостью к нефти, автомобильному и авиационному топливу, го-

рюче-смазочным материалам, кислотам, щелочам, моющим средствам, а также стойкостью к гидролизу и кислороду воздуха. Одним из уникальных свойств ПФС является его огнестойкость без введения добавок, что является явным преимуществом его практического использования. Дополнительные достоинства ПФС – низкая ползучесть, отличные электроизоляционные свойства, высокая стойкость к климатическим факторам, УФ- и γ-излучению и минимальная проницаемость для большинства жидкостей и газов [1–4].

К недостаткам ПФС следует отнести относительно низкую ударопрочность и эластичность. Анализ научно-технической и патентной информации [5–9] показал, что данный недостаток устраняется за счет введения в ПФС модификаторов различной химической природы, наиболее применяемыми среди которых являются функционализированные полиолефины (ФП).

В данной статье изложены результаты исследований по влиянию сополимеров этилена различной химической структуры и их количества на технологические, термические и физико-механические свойства ПФС.

Объекты исследования

ПФС (в виде порошка) с различной молекулярной массой марок ПФС-60, ПФС-55, ПФС-450 и ПФС-1700.

Полимерные модификаторы: ФП-1 – сополимер этилена и глицидилметакрилата, ФП-2 – сополимер этилена, эфира акриловой кислоты и глицидилметакрилата и ФП-3 – модификатор с содержанием изоцианатных групп.

Характеристики перечисленных компонентов приведены в таблице 1.

Таблица 1 Характеристики исходных компонентов

	ПФС-60	ПФС-55	ПФС-450	ПФС-1700	ФП-1	ФП-2	ФП-3
Температура плавления, °C	280	278	282	281	106	65	157
Содержание золы, %	0,25	0,25	<0,8	0,5	0	0	0
Летучие, %	<0,30	<0,35	<0,3	0,1	2,40	3,45	<0,07
Содержание глицидилметакрилата, % масс	нет	нет	нет	нет	8	8	нет
Содержание метилакрилата, % масс	нет	нет	нет	нет	нет	24	нет
ПТР, 5 кг, 290°C, г/10 мин.	60	55	451	1727	6*	5*	0,61**
Удлинение при разрыве, %	-	-	-	-	400	1100	468
Максимальная рекомендуемая температура переработки, °C	290-320	290-320	290-320	290-320	300	300	300

*значения представлены при нагрузке 2,16 кг, 190°C

**значения представлены при нагрузке 2,16 кг, 230°C

В качестве процессинговой добавки использовали цикло-ПБТ.

Для обеспечения термостабильности [10] расплава ПФС при переработке и в температурно-временном режиме эксплуатации использовали синергическую смесь первичного антиоксиданта – аминофенола и вторичного антиоксиданта – стериически затрудненного фосфита.

Методы исследования

Физико-механические испытания проводили на испытательной разрывной машине Z050 фирмы Zwick/Roell (Германия) согласно ISO 527 и ISO 178 при температуре 23°C.

Реологические характеристики материалов исследовали

методом ротационной вискозиметрии на приборе AR2000ex фирмы TA Instruments, США, в диапазоне скоростей сдвига от 0,1–600 с-1 при температуре 290–310 C.

Показатель текучести расплава измеряли согласно ГОСТ 11645 при 290 C, 5 кгс на приборе MFI-9 Davenport фирмы Lloyd Instruments, США.

Коэффициент линейного термического расширения определяли по ISO 11359-2 на приборе TMA Q400EM фирмы TA Instruments, США.

Определение температуры размягчения по Вика проводили на приборе Cotech HV-2000A согласно ГОСТ 15088-83.

Температуры плавления и кристаллизации определяли методом ДСК на приборе DSC 6000, PerkinElmer, США по ISO 11357.

Компаундирование композиций проводили на лабораторном двухшнековом экструдере Process 11 фирмы Thermo (Германия). При температурном режиме по зонам экструдера 210°, 280°, 290°, 300°, 300°, 300°C, на головке – 295°C.

Стандартные образцы – лопатки тип 1ВА, бруски тип 2 – изготавливали на поршневой литьевой машине Naake MiniJet фирмы Thermo, Германия. Режим литья: температура цилиндра 300°C, температура формы 150°C, давление литья 400 бар.

Результаты и обсуждение

Технологические испытания показали, что низковязкие марки (ПФС-450, ПФС-1700) сложно переработать экструзионным методом, даже при введении полимерных модификаторов. Поэтому для дальнейших исследований были выбраны ПФС-55 и ПФС-60, обладающие подходящей вязкостью для смешения в расплаве.

При выдержке в расплаве порошковых ПФС от 5 до 20 мин. в изотермических условиях в диапазоне температур экструзии и переработки (таблица 2), а

также при экструдировании порошка ПФС значение ПТР заметно повышается, что может быть объяснено протеканием реакцией деструкции, сопровождаемой распадом цепи полимера. Величина технологической термостабильности немодифицированных ПФС, оцениваемая по ПТР, увеличивается симбатно времени экспозиции. Введение антиоксидантов немного затормаживает отмеченный деструкционный процесс.

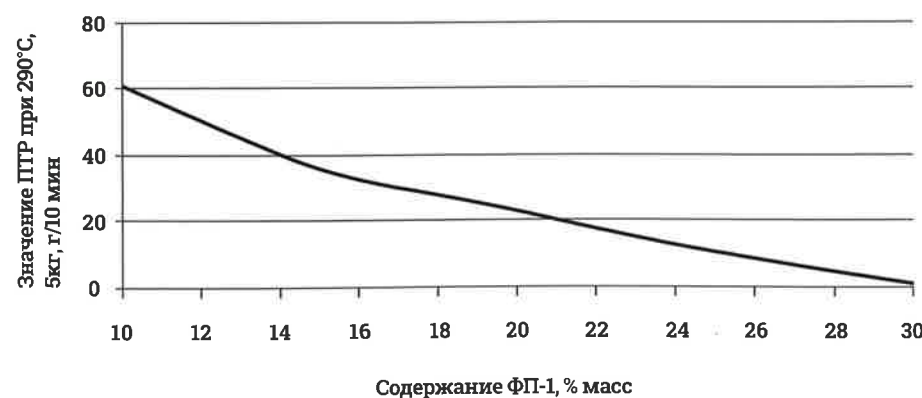
Из-за очень высокой текучести порошков ПФС экструдировать их без дополнительной модификации практически невозможно: при температуре 280–290°C (стадия начала плавления) расплав недостаточно однородный с высокой вязкостью, а при 300–310°C происходит резкое снижение вязкости расплава, вследствие полного плавления кристаллитов ПФС. При введении полимерных модификаторов отмечается увеличение вязкости расплава всех исследованных ПФС практически пропорционально количеству вводимого модификатора. Однако увеличение концентрации модификатора выше 25 масс. % нецелесообразно из-за ухудшения совместимости, что обнаруживается уже на стадии экструзии неравномерностью стренги, расслоением, пульсацией расплава.

Характер термического поведения при введении модификатора радикально меняется: при выдержке композиции в расплаве преобладают реакции разветвления и сшивания, приводящие к уменьшению величины ПТР: для сравнения в таблице 2 представлены данные оценки ПТР исходных ПФС и ПФС с добавкой 20% ФП-1. Отмеченное увеличение вязкости модифицированных композиций ПФС отчетливо видно из концентрационной зависимости влияния модификатора на вязкость расплава ПФС-55, представленной на рис. 1.

Таблица 2 ПТР исходных компонентов и смесей на основе ПФС

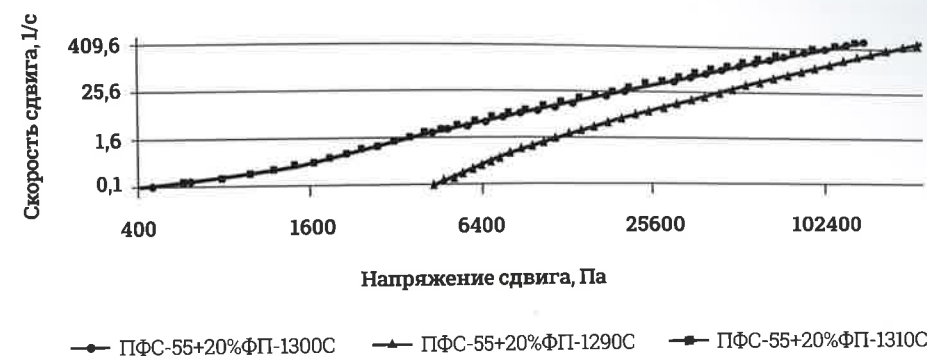
Материал	ПТР, 290°C, 5кг, г/10 мин.	
	5 мин.	20 мин.
ПФС-60 исходный порошок	60	72
ПФС-60 исходные гранулы	70	85
ПФС-60 +20% ФП-1	7,6	1,3
ПФС-55 исходный порошок	55	91
ПФС-55 +20% ФП-1	23	11
ПФС-55 +20% ФП-1 +0,2% цикло-ПБТ	27	10

Рис. 1 Концентрационная зависимость влияния модификатора на вязкость расплава ПФС-55



Характер течения композиций ПФС-55, модифицированных 20 масс. % ФП-1, судя по наклону зависимости «напряжение сдвига – скорость сдвига» (рис. 2) существенно не меняется в исследованном диапазоне скоростей 0,1–600 с⁻¹. Из-за более высокой вязкости расплава модифицированные композиции легко экструдуются в более широком диапазоне температур, хотя увеличение температуры всего на 10°C уменьшает вязкость расплава (рис. 2) и характер течения.

Рис. 2 Кривые течения ПФС-55 + 20% ФП-1 при разных температурах



Для исследуемых материалов наилучшим аналитическим выражением по аппроксимации экспериментальных данных является реологическая модель Гершеля-Балкли. Данное уравнение (1) хорошо описывает реологическое поведение материала в широком интервале скоростей сдвига и объединяет степенной закон с пределом текучести [11].

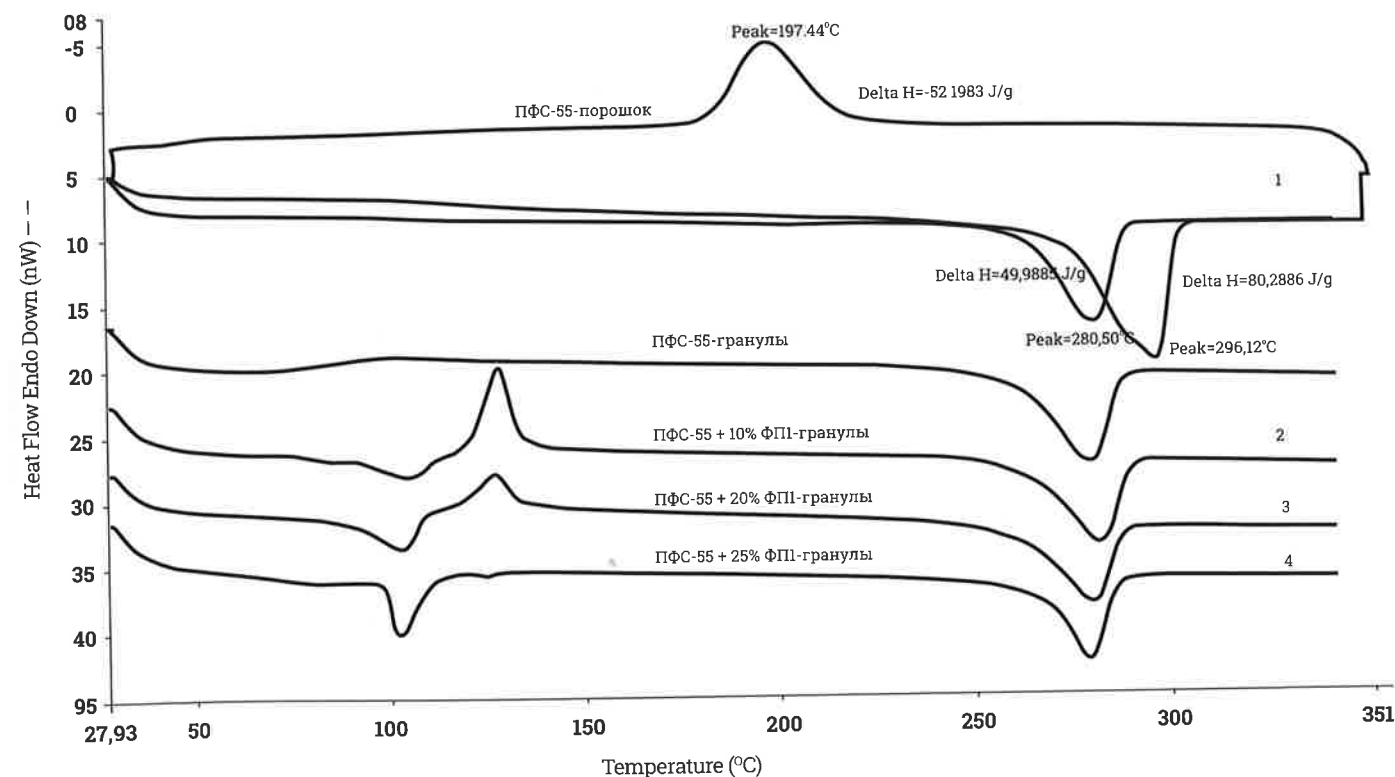
$$\tau = a + b \cdot \gamma^c, (1)$$

где: γ – скорость сдвига, a – предел текучести, b и c – экс-

периментально определяемые параметры. Экспериментально показано, что более технологичными рецептурами по равномерности стренги, пульсации расплава (поведению смесей ПФС-модификатор) при экструдировании оказались смеси с ФП-1.

Типичная термограмма ДСК порошкообразного ПФС представлена на рис. 3.

Рис. 3 Кривые динамического ДСК смесей ПФС с ФП-1: 1 – ПФС при первом и втором нагреве, 2 – охлаждение в холодной воде, 3 – частичное охлаждение в воде и на воздухе, 4 – охлаждение на воздухе.



Как видно из рис. 3, в результате первого нагрева ПФС до 350°C – выше пика плавления – и охлаждения расплава до комнатной температуры происходит кристаллизация (пик при 197°C), при повторном нагреве – плавление кристаллитов ПФС смещается в низкотемпературную область примерно на 15°C (по пику). Этот эффект отмечен для всех исследованных ПФС. Следует также отметить,

что первый цикл «нагрев-охлаждение» («плавление-кристаллизация») приводит к значительному снижению степени кристалличности ПФС (таблица 3). Степень кристалличности рассчитывали по площади пика плавления ПФС. В качестве эталонного значения энтальпии плавления (значение для 100% кристаллического ПФС) использовали значение 112 Дж/г [12].

Таблица 3 Данные динамического ДСК

Материал	Температура плавления по пику ДСК (начало пика плавления), °C Нагрев 1	Температура плавления по пику ДСК (начало пика плавления), °C Нагрев 2	Температура кристаллизации, по пику °C	Степень кристалличности, % Нагрев 1	Степень кристалличности, % Нагрев 2
ПФС-55 порошок	296,12 (273,81)	280,50 (263,71)	197,44 (216,43)	72	45
ПФС-55 (90/10)	281,86 (262,44)	280,50 (265,92)	214,84 (222,05)	39	39
ПФС-55 (85/15)	279,22 (262,36)	278,87 (265,80)	215,87 (221,68)	33	37
ПФС-55 (80/20)	279,53 (259,97)	277,51 (263,04)	205,14 (215,73)	37	33
ПФС-55 (75/25)	278,86 (266,34)	277,87 (263,53)	210,88 (216,81)	34	33
ПФС-55 (70/30)	279,54 (259,57)	277,54 (264,09)	206,47 (217,23)	32	28

При введении модификатора отмечено уменьшение кристалличности ПФС и небольшой сдвиг пика плавления в область более низких температур (рис. 3, таблица 3). На термограмме ДСК, кроме пика плавления ПФС, обнаруживается пик плавления модификатора в диапазоне 100–120°C, интенсивность которого увеличивается при увеличении концентрации модификатора в композиции, при этом снижается кристалличность ПФС.

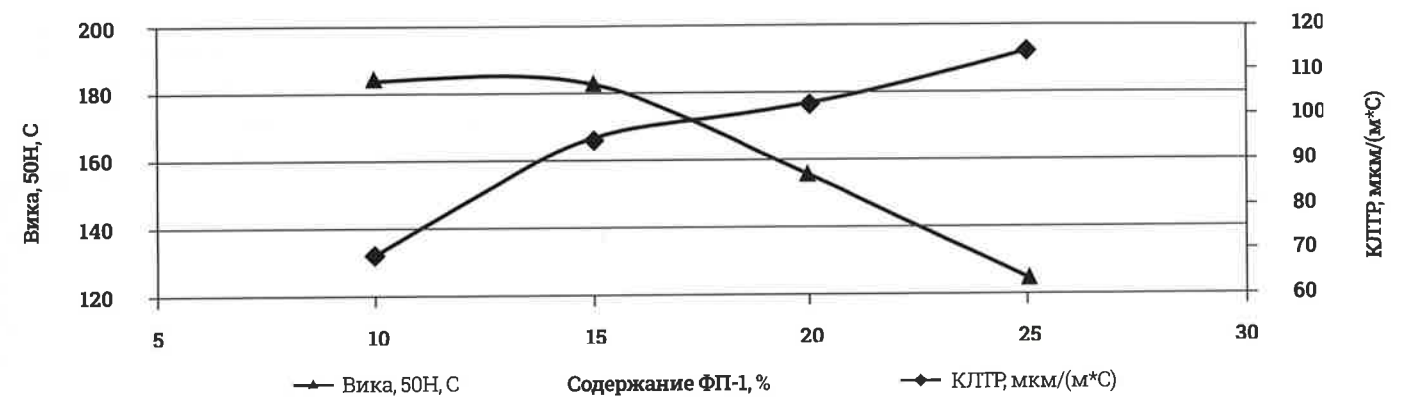
Следует отметить, что варьируя скорость охлаждения стренги от быстрого охлаждения в холодную воду до медленного охлаждения на воздухе можно получать гранулы с различной степенью кристалличности, как показано на рис. 3.

При охлаждении ПФС из расплава в холодную воду на термограмме ДСК (первый нагрев) наблюдается дополнительный

пик «холодной» кристаллизации при T=127°C, который исчезает при повторном нагреве. При первом нагреве исходного порошкообразного ПФС пик холодной кристаллизации не наблюдается. Появление данного пика, вероятнее всего, обусловлено формированием в ПФС при охлаждении расплава в холодной воде преимущественно дефектных или несовершенных кристаллитов, которые рекристаллизуются при достижении температурного диапазона полного плавления модификатора.

Увеличение содержания модификатора приводит к изменению термических и механических свойств ПФС. На рис. 4 представлены результаты оценки температуры размягчения по Вика и коэффициента линейного теплового расширения (КЛТР). При увеличении содержания модификатора снижается теплостойкость по Вика и происходит рост значений КЛТР.

Рис. 4 Зависимость температуры размягчения по Вика и значений коэффициента линейного теплового расширения от содержания модификатора ФП-1



В таблице 4 представлены результаты оценки технических характеристик модифицированных ПФС.

Таблица 4 Физико-механические характеристики композиций на основе ПФС

Материал	Твёрдость по Шору D	Модуль упругости при растяжении, E, МПа (вариация)	Предел текучести при растяжении, $\sigma_{\text{рт}}$, МПа (вариация)	Относительное удлинение при пределе текучести $\epsilon_{\text{рт}}$, % (вариация)	Прочность при разрыве, $\sigma_{\text{рр}}$, МПа (вариация)	Относительное удлинение при разрыве, $\epsilon_{\text{рр}}$, % (вариация)	
ПФС-55	90/10	78	2712 (2,02)	67,9 (2,75)	5,29 (4,46)	52,6 (4,76)	26,3 (20,2)
	85/15	77	2280 (5,76)	54,5 (4,33)	7,00 (15,4)	47,9 (2,61)	42,5 (35,3)
	80/20	74	2260 (3,31)	52,7 (3,47)	9,08 (27,6)	46,7 (3,55)	40,7 (27,0)
	75/25	71	2126 (2,74)	50,7 (1,92)	12,4 (28,3)	47,2 (2,16)	60,2 (34,9)
	70/30	69	1858 (2,70)	44,7 (0,94)	4,74 (3,59)	44,9 (11,0)	160 (35,3)
ПФС-60	80/20	72	2293 (5,93)	54,8 (2,81)	6,9 (12,5)	48,2 (2,52)	33,9 (17,4)
ПФС-55	80/20 +0,2% DM-8	74	2409 (5,43)	54,1 (1,47)	7,59 (29,07)	47,6 (3,05)	31,6 (44,4)

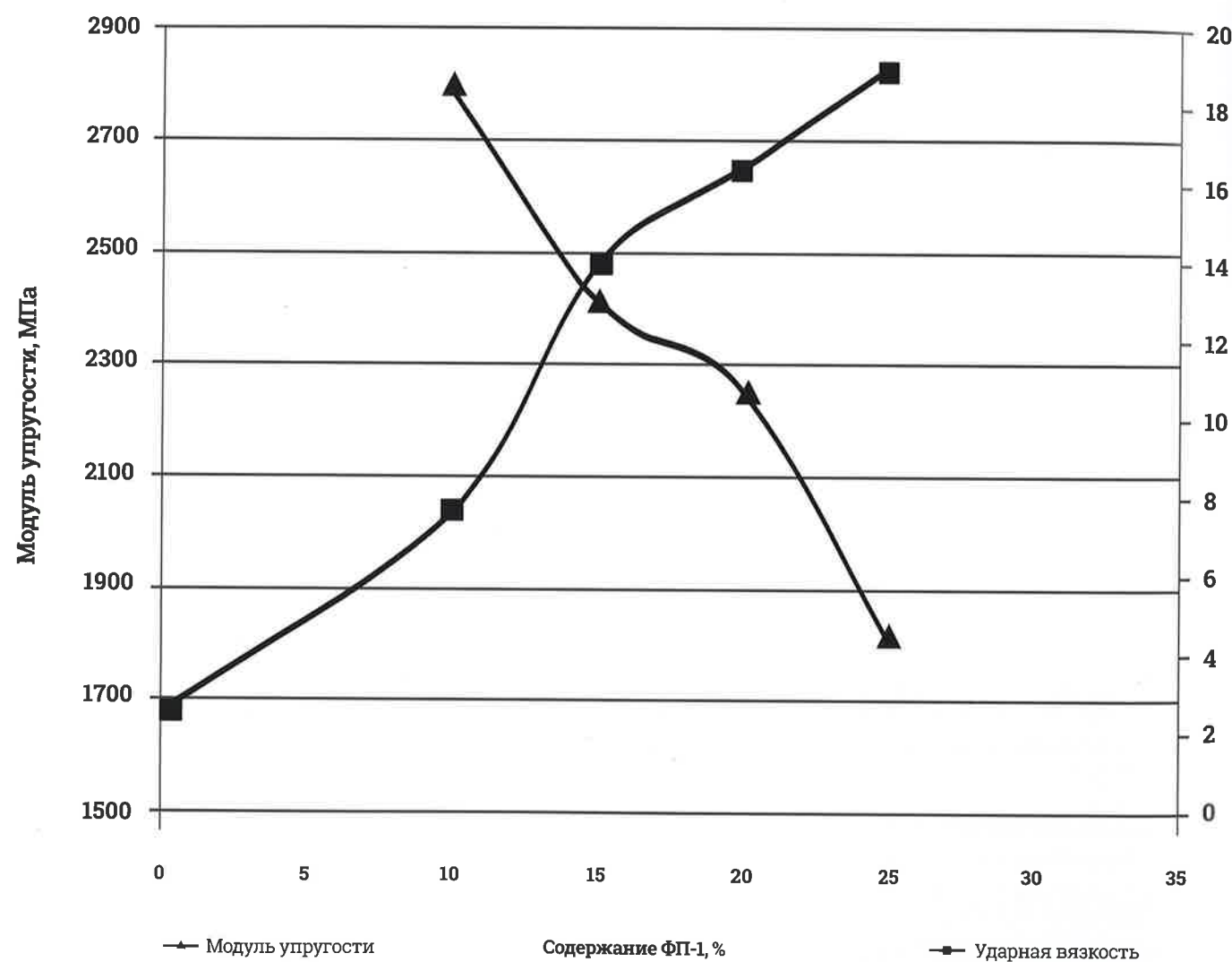
При введении 20 масс. % полимерного модификатора с изоцианатными группами (ФП-3) отмечено увеличение модуля упругости на 30% и снижение относительного удлинения при разрыве в 5 раз, а также снижение ударной вязкости до уровня немодифицированного ПФС.

Введение же модификатора ФП-1 приводит к снижению модуля упругости ПФС (таблица 4, рис. 5), причем наблюдается практически линейная зависимость снижения величины

модуля упругости и увеличения ударной вязкости от концентрации модификатора. Данные представлены на рис. 5.

Полученные результаты коррелируют с изменением степени кристалличности [13]: при увеличении концентрации модификатора уменьшаются твердость по Шору, предел текучести и прочность, при этом увеличивается относительное удлинение при разрыве – материал становится более эластичным.

Рис. 5 Зависимость модуля упругости при изгибе и ударной вязкости от содержания модификатора ФП-1



Заключение

Проведенные исследования показали, что введение полимерного модификатора ФП-1 позволяет значительно улучшить не только технологические свойства ПФС, кардинально изменив механизм высокотемпературной деструкции при переработке (если в немодифицированном нестабилизированном ПФС преобладают реакции распада цепи, то в модифицированной и стабилизированной композиции – сши-

вание), повысить эластичность композиции, значительно уменьшить хрупкость (повысить ударопрочность).

По информации компании Arkema, механизм действия модификатора заключается в химическом взаимодействии концевых групп ПФС с глицидилметакрилатом, однако это предположение нуждается в дополнительном исследовании.

Литература

- 1 Бюллер К.-У. Тепло- и термостойкие полимеры. – М.: Химия, 1984. – 1056 с.
- 2 Михайлин Ю.А. Термостойчивые полимеры и полимерные материалы. – СПб.: Профессия, 2006. – 624 с.
- 3 Полифениленсульфид (PPS) в Китае // newchemistry.ru/letter.php?n_id=3187
- 4 Полифениленсульфид: производство, применение, перспективы // Полимерные материалы, 2012, № 2, с. 40–44.
- 5 Патент EP 1660583 (A1) – 2006-05-31 – Chevron Phillips Chemical Co (US) Polyphenylene sulfide composition and application.
- 6 Патент EP 2692799 – 2014-02-05 – Toray Industries [Jp] Polyphenylene sulfide resin composition and molding comprising same.
- 7 Патент EP 1433818 (A1) – 2004-06-30 – Toray Industries [Jp] Polyphenylene sulfide resin composition.
- 8 Патент EP 0286257 (A2) – 1988-10-12 – Polyplastics Co [Jp]; Kureha Chemical Ind Co Ltd [Jp] Process for producing improved polyphenylene sulfide resin.
- 9 Патент 4050242 США, Multiple bypass – duct turbofan and method of operating same / D.J. Dusa. Оpubл. 27.09.1977.
- 10 Kalugina E.V., Gumargaliev K.Z., Zaikov G.E. Thermal Stability of engineering heterochainthermostable polymers. Boston: Utrecht, 2004.
- 11 Малкин А.Я., Исаев А.И. Реология: концепции, методы, приложения /Пер. с англ. – СПб.: ЦОП «Профессия», 2010.
- 12 Huo, P.; Cebe, P. Colloid and Polymer Science 1992, 270, pp. 840–852.
- 13 Dan Lu, Yuming Yang, Guoqing Zhuang, Yan Zhang, Bingyao Li. Macromol. Chem. Phys. 2001, 202, 734–738.
- 14 Бюллер К.-У. Тепло- и термостойкие полимеры. – М.: Химия, 1984. – 1056 с.
- 15 Михайлин Ю.А. Термостойчивые полимеры и полимерные материалы. – СПб.: Профессия, 2006. – 624 с.
- 16 Полифениленсульфид (PPS) в Китае // newchemistry.ru/letter.php?n_id=3187
- 17 Полифениленсульфид: производство, применение, перспективы // Полимерные материалы, 2012, № 2, с. 40–44.
- 18 Патент EP 1660583 (A1) – 2006-05-31 – Chevron Phillips Chemical Co (US) Polyphenylene sulfide composition and application.
- 19 Патент EP 2692799 – 2014-02-05 – Toray Industries [Jp] Polyphenylene sulfide resin composition and molding comprising same.
- 20 Патент EP 1433818 (A1) – 2004-06-30 – Toray Industries [Jp] Polyphenylene sulfide resin composition.
- 21 Патент EP 0286257 (A2) – 1988-10-12 – Polyplastics Co [Jp]; Kureha Chemical Ind Co Ltd [Jp] Process for producing improved polyphenylene sulfide resin.
- 22 Патент 4050242 США, Multiple bypass – duct turbofan and method of operating same / D.J. Dusa. Оpubл. 27.09.1977.
- 23 Kalugina E.V., Gumargaliev K.Z., Zaikov G.E. Thermal Stability of engineering heterochainthermostable polymers. Boston: Utrecht, 2004.
- 24 Малкин А.Я., Исаев А.И. Реология: концепции, методы, приложения /Пер. с англ. – СПб.: ЦОП «Профессия», 2010.
- 25 Huo, P.; Cebe, P. Colloid and Polymer Science 1992, 270, pp. 840–852.
- 26 Dan Lu, Yuming Yang, Guoqing Zhuang, Yan Zhang, Bingyao Li. Macromol. Chem. Phys. 2001, 202, 734–738.