

**Стеклонаполненные полифениленсульфиды ТЕРМОРАН™:
физико-механические и термические свойства
Glass fiber filled polyphenylenesulfide of TERMORAN®:
physico-mechanical and thermal properties**

A.V. САМОРЯДОВ¹, E.B. КАЛУГИНА², B.B. БИТТ²

A.V. SAMORYADOV¹, E.V. KALUGINA², V.V. BITT²

¹ Общество с ограниченной ответственностью «Терморан», г. Подольск, РФ

² Общество с ограниченной ответственностью «Группа ПОЛИПЛАСТИК», г. Москва, РФ

¹ Termoran, LLC, Podolsk

² POLYPLASTIC Group, LLC, Moscow

Kalugina@polyplastic.ru

Исследованы термические, физико-механические, электро- и теплофизические свойства стеклонаполненных полифениленсульфидов, установлен температурный диапазон эксплуатации изделий из этих материалов.

Ключевые слова: стеклонаполненный полифениленсульфид, термостойкость, релаксация, температурный интервал эксплуатации изделий

Thermal, physico-mechanical, electro- and thermophysical properties of glass fiber filled Polyphenylene sulfides are investigated, the temperature range of products from these materials is established.

Keywords: glass fiber filled Polyphenylene sulfide, thermostability, relaxation, temperature range of operation of products

DOI: 10.35164/0554-2901-2019-7-8-52-56

Мировой тенденцией современной индустрии пластмасс является применение композиционных материалов на основе высокотермостойких термопластов. Доступность сырья, простота синтеза и относительно низкая стоимость предопределили бурное развитие композиционных материалов на основе полифениленсульфида (ПФС) [1–4], особенно в Юго-Восточной Азии, где темпы роста составляют 30–40% в год. В настоящее время материалы на основе ПФС производят более 20 компаний разных стран под торговыми наименованиями: Ryton (Chevron-Phillips, CPC), Fortron (Celanese, Ticona), Tedur (Albis Plastics), Craston (Ciba-Geigy), Primef (Solvay), Suprec (GE Plastics) и др., а количество марок превышает 100 наименований [4–6].

В данной статье представлены результаты исследований основных свойств стеклонаполненных полифениленсульфидов марок ТЕРМОРАН™ ПФС СВ-40 и ТЕРМОРАН™ ПФС СВ-40УП, ТУ 20.16.59-001-01531596-2018, разработанных ООО «Терморан» совместно с ООО «НПП «Полипластик», производство которых освоено с 2018 г. Обе марки материала производятся неокрашенными или окрашенными в массу в черный цвет.

Материал марки ТЕРМОРАН™ ПФС СВ-40 представляет собой высокопрочный стеклонаполненный полифениленсульфид, а марки ТЕРМОРАН™ ПФС СВ-40УП – его ударопрочный аналог. Материалы ТЕРМОРАН™ являются термопластичными конструкционными материалами, имеющими высокий уровень физико-

Таблица 1. Свойства стеклонаполненных полифениленсульфидов марок ТЕРМОРАН™ ПФС СВ-40 и ТЕРМОРАН™ ПФС СВ-40УП.

№ п/п	Наименование показателя	Метод испытаний	Значение параметра для марки	
			ТЕРМОРАН™ ПФС СВ-40	ТЕРМОРАН™ ПФС СВ-40УП
Физико-механические характеристики				
1	Прочность при разрыве, МПа	ГОСТ 11262	205	186
2	Модуль упругости при растяжении, МПа	ГОСТ 9550	15960	14500
3	Изгибающее напряжение при максимальной нагрузке, МПа	ГОСТ 4648	291	278
4	Модуль упругости при изгибе, МПа	ГОСТ 4648	14100	12620
5	Ударная вязкость по Шарпи образца без надреза (23°C) в ребро, кДж/м ²	ГОСТ 4647	53,0	63,0
6	Водопоглощение за 24 часа, %	ГОСТ 4650	0,02	0,02
7	Плотность, г/см ³	ГОСТ 15139	1,65	1,60
Электрофизические характеристики				
8	Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом·см	ГОСТ 6433.2	6·10 ¹⁶	6·10 ¹⁶
9	Удельное поверхностное электрическое сопротивление, Ом	ГОСТ 6433.2	4·10 ¹⁶	10 ¹⁶
10	Электрическая прочность, кВ/мм	ГОСТ 6433.3	28	32
11	Тангенс угла диэлектрических потерь при частоте 10 ⁶ Гц	ГОСТ 22372	0,0024	0,0026
12	Диэлектрическая проницаемость при частоте 10 ⁶ Гц	ГОСТ 22372	4,0	3,9
Теплофизические характеристики				
13	Температура изгиба под нагрузкой 1,8 МПа, °С	ГОСТ 12021	271	265
14	Коэффициент линейного теплового расширения, град ⁻¹	ГОСТ 32618.2	14·10 ⁻⁶	15·10 ⁻⁶
15	Теплопроводность, Вт/м·К	ISO 2207-2	0,36	0,35
16	Стойкость к горению (категория)	ГОСТ 28157	ПВ-0	ПВ-0
17	Стойкость к воздействию нагретой проволоки	ГОСТ 27483	960	960

механических, электро- и теплофизических свойств (таблица 1), которые предназначены для изготовления методом литья под давлением деталей конструкционного, электротехнического и общего назначения, применяемых в изделиях аэрокосмической, специальной, электронной, электротехнической, машиностроительной и др. видов техники.

По комплексу свойств материалы ТЕРМОРАН™ не уступают лучшим мировым аналогам, наиболее близкими из которых являются стеклонаполненные полифениленсульфиды марок FORTRON 1140L4 (Celanese, Ticona, США, Германия), PPS FZ-2140 (DIC Co., Япония), Torelina A504X90 и A674V2 (Toray, Япония), Ryton R-4 и R-4XT (Solvay, США), Durafide 1140A4 (Polyplastics, Япония) и др.

Термические свойства

Как видно из данных термогравиметрического анализа (ТГА), проведенного на приборе TGA Q50 фирмы TA Instruments в соответствии с ГОСТ 9.715 (скорость подъема температуры 10°C/мин, в воздушной среде), температура начала потери массы стеклонаполненным полифениленсульфидом марки ТЕРМОРАН ПФС СВ-40, определенная по методу касательных согласно ГОСТ Р 56721 (ИСО11358-1:2014), составляет 483°C (рис. 1). Характер термоокислительной деструкции двухстадийный: на первой стадии в интервале температур 410–600°C потери массы составляют порядка 25%, на второй стадии разложения от 600 до 700°C массовые потери составляют около 35% в результате деструкции основной полимерной цепи и конденсированных продуктов, а при температурах выше 700°C формируется коксовый остаток, равный содержанию наполнителя в материале (40 мас.%).

Стеклонаполненный полифениленсульфид марки ТЕРМОРАН™ ПФС СВ-40УП характеризуется меньшей термостойкостью: температура начала потери массы отмечена при 420°C, что объясняется наличием в рецептуре менее термостойкого, по сравнению с полифениленсульфидом, сополимера этилена, содержащего реакционноспособные непредельные и эпоксигруппы. По этой же причине деструкция полимерного композиционного материала протекает в три стадии – на первой стадии происходит деструкция сополимера этилена.

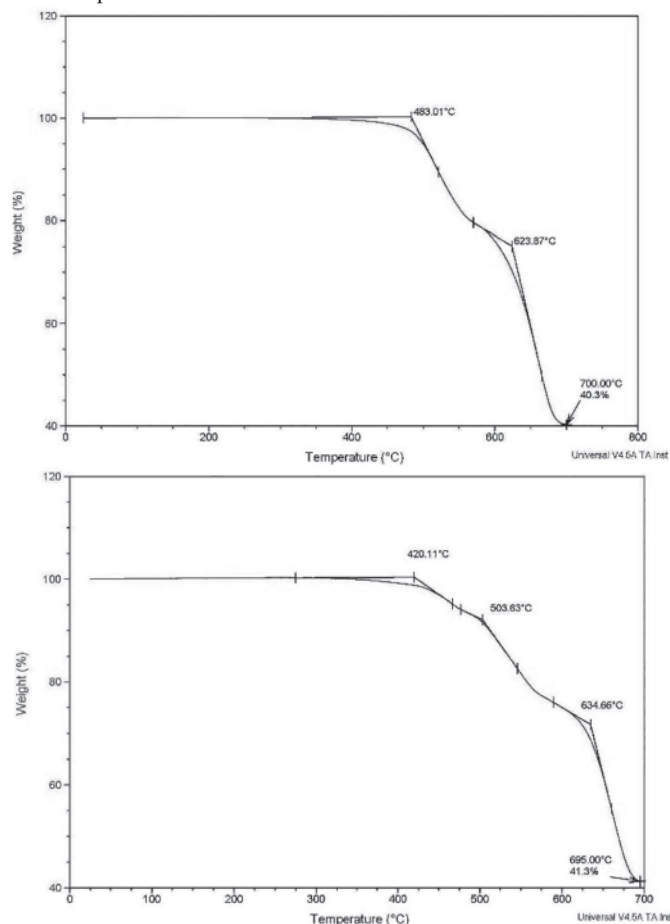


Рис. 1. ТГА полифениленсульфида стеклонаполненного марки ТЕРМОРАН™ ПФС СВ-40 (наверху) и марки ТЕРМОРАН™ ПФС СВ-40УП (внизу).

Температуры плавления, кристаллизации и стеклования определяли методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) 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).

ДСК-термограммы (скорость подъема температуры 10°C/мин.) материалов обоих марок достаточно схожи между собой (рис. 2): на кривых фиксируются два эндотермических эффекта. Плавление ПФС обоих марок сопровождается интенсивным эндотермическим эффектом при 260–290°C. Пик плавления ($T_{пл}$) ПФС представляет собой фазовый переход 1-го рода – температура, при которой полимер переходит из высокоэластического в вязкотекучее состояние. Температура плавления кристаллитов ПФС является максимально (теоретически) допустимой температурой использования материала на основе данного полимера.

Незначительные различия наблюдаются в низкотемпературной области: в диапазоне 90–100°C в композиции марки ТЕРМОРАН™ ПФС СВ-40 наблюдается характерная ступень фазового перехода 2-го рода, связанная с «размораживанием» сегментальной подвижности и переходом полимера из стеклообразного в высокоэластическое состояние – температура стеклования ($T_g = 98^\circ\text{C}$). В ударопрочной композиции марки ТЕРМОРАН™ ПФС СВ-40УП ступень стеклования перекрывается эндотермическим пиком плавления сополимера этилена ($T_{пл} = 93,6^\circ\text{C}$).

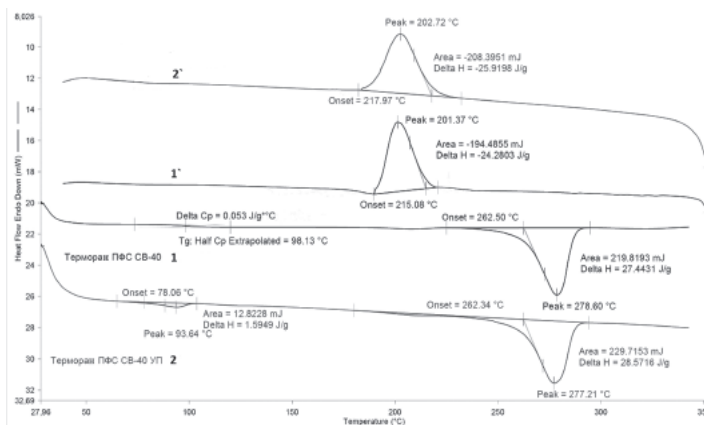


Рис. 2. ДСК-термограммы полифениленсульфида стеклонаполненного марки ТЕРМОРАН™ ПФС СВ-40 (1 и 1') и марки ТЕРМОРАН™ ПФС СВ-40УП (2 и 2').

Интенсивный экзотермический пик на ДСК-термограммах при охлаждении расплава материала обеих марок при 230–200°C обусловлен кристаллизацией полимера (температура перехода полимера из вязкотекучего в высокоэластическое состояние).

Температуры фазовых и релаксационных переходов определяли методом динамического механического анализа (ДМА) на ротационном вискозиметре модели AR2000Ex фирмы TA Instruments (скорость подъема температуры 5°C/мин.): на образец с частотой 1 Гц прикладывается синусоидальная деформация, составляющая 0,03% от прочности при сдвиге материала образца, т.е. деформация, не приводящая к какому-либо изменению анализируемого материала. Данный метод позволяет рассчитать следующие величины [7]: модуль накопления (упругая составляющая) G' (линия 1 на рис. 3), модуль потерь (вязкостная составляющая) G'' (линия 2 на рис. 3), пропорциональный преобразованной в тепловую и необратимо потерянной энергии, и тангенс угла механических потерь ($\text{tg}\delta$) – линия 3 на рис. 3, определяемый как отношение величин модулей G'' к G' , т.е. отношение диссипированной к запасенной энергии. Наличие максимума зависимости $\text{tg}\delta$ от температуры свидетельствует о наличии релаксационного и/или фазового перехода.

Как видно из данных ДМА образцов материала (рис. 3), модуль накопления G' (линия 1) образца остается неизменным до температуры ~90°C, несколько снижается в области 100–150°C, а затем стабилизируется вплоть до 250°C. Такой характер изменения модуля накопления, а также модуля потерь (2) и тангенса угла механических потерь (3) соответствует фазовому переходу (стеклованию) полифениленсульфида и хорошо коррелирует с данными ДСК.

В области низких температур вплоть до минус 196°C на кривых ДМА отсутствуют какие-либо перегибы (отклонения),

характерные для релаксационных переходов, что должно обеспечить возможность использования материала при очень низких температурах. Проведенные с положительным результатом испытания изделия с корпусом из материала марки ТЕРМОРАН™ ПФС СВ-40 показали, что он обеспечил надежное функционирование и работоспособность изделия при температуре жидкого азота (минус 196°С).

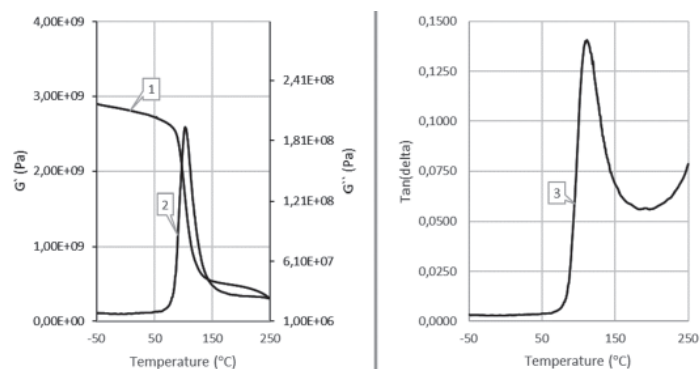


Рис. 3. Результаты ДМА стеклонанополненного полифениленсульфида марки ТЕРМОРАН™ ПФС СВ-40 (1 – G', 2 – G'', 3 – tgδ).

Полученные результаты хорошо дополняются данными ДМА в режиме кручения (рис. 4): частота 20 Гц, величина деформации образца 0,04%.

Из результатов ТГА, ДСК и ДМА исследований следует, что полимерная матрица материала марки ТЕРМОРАН™ относится к частично-кристаллическим полимерам и имеет следующие температурные (тепловые) показатели:

- термостойкость (температура начала разложения в воздушной среде) – более 420°С;
- температурная область стеклования (Tg) – 85–135°С;
- температурная область кристаллизации – 230–200°С;
- температурная область плавления кристаллитов – 260–290°С.

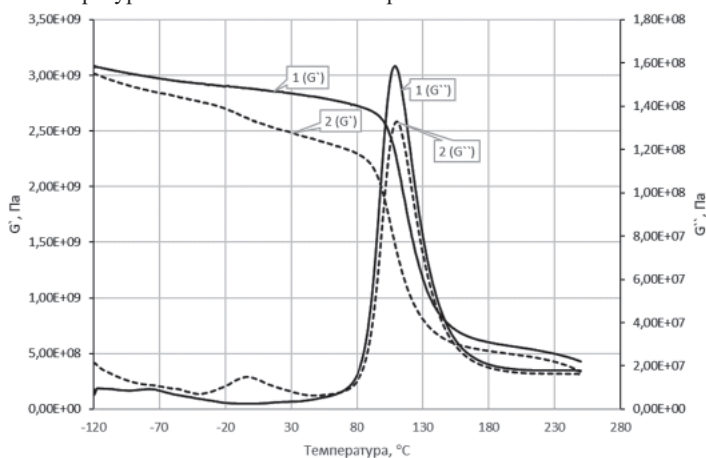


Рис. 4. Результаты ДМА стеклонанополненного полифениленсульфида марки ТЕРМОРАН™ ПФС СВ-40 (1) и марки ТЕРМОРАН™ ПФС СВ-40УП (2).

Температурная область работоспособности

Область работоспособности материала определяли по методу Слонимского – Аскадского по ГОСТ 9.715: релаксация напряжения в образце материала измерялась при постоянной начальной деформации сжатия и непрерывном росте температуры с заданной скоростью 2°С/мин. В результате теплового расширения в неподвижно закрепленном образце возникают напряжения, возрастающие по мере роста температуры, но при достижении температуры фазовых переходов полимера напряжения начинают быстро релаксировать и снижаются.

Сплошная линия, проведенная по точкам этих максимумов, ограничивает область напряжений и температур, в которой материал способен работать как физически твердое тело, т.е. область работоспособности материала.

Как видно из рис. 5, первые максимумы на кривых неизоотермической релаксации напряжения материала появляются при сравнительно низких температурах (от отрицательных температур до 90–100°С), но высоких механических напряжениях (рис. 5).

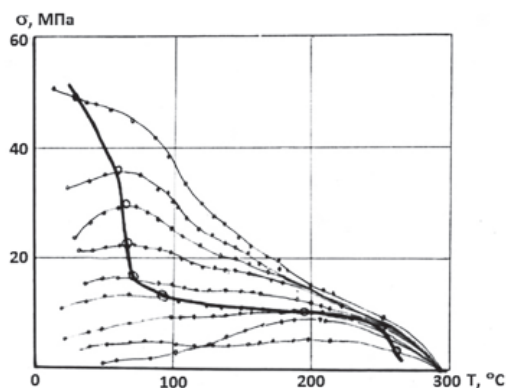


Рис. 5. Область работоспособности полифениленсульфида стеклонанополненного марки ТЕРМОРАН™ ПФС СВ-40.

С дальнейшим ростом температуры в области более низких напряжений появляется новый максимум, что характерно для частично-кристаллических полимеров, и еще одна область работоспособности (от 100 до 260–270°С), в которой имеет место стабилизация прилагаемых напряжений и отсутствие релаксационных процессов: сохранение формы образца при нагрузках 10–15 МПа обусловлено кристаллической фазой ПФС, при плавлении которой происходит полная релаксация прилагаемых напряжений, т.е. переход полимера из высокоэластического в вязкотекучее состояние.

Стеклонаполненные полифениленсульфиды имеют высокий показатель теплостойкости при изгибе, который по ГОСТ 12021 (ИСО 75–1,2) при нагрузке 1,8 МПа составляет не менее 265 и 260°С для марок ТЕРМОРАН™ ПФС СВ-40 и ТЕРМОРАН™ ПФС СВ-40УП соответственно, что обеспечивает возможность длительной эксплуатации изделий до 240°С и кратковременно – до 270°С.

Таким образом, из приведенных выше данных можно сделать вывод, что температурный интервал безопасной эксплуатации деталей и образцов из стеклонанополненных полифениленсульфидов марки ТЕРМОРАН™ составляет от минус 196 до примерно 90–100°С, а при небольших нагрузках или в отсутствие таковых – практически до температуры плавления кристаллической фазы полимера.

Физико-механические свойства

Показатели прочностных характеристик материалов обеих марок в широком интервале температур приведены в таблице 2, из которой видно, что материалы обеих марок имеют идентичные закономерности изменения свойств от температуры испытаний: в области низких температур возрастает жесткость и прочность, а с повышением температуры испытаний повышается эластичность материала.

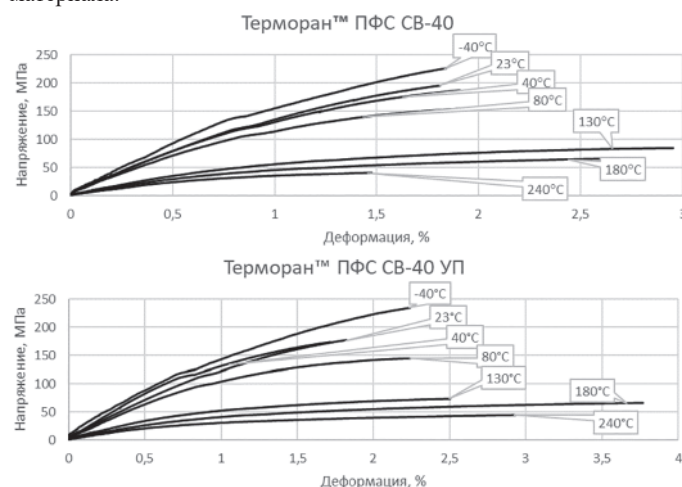


Рис. 6. Кривые «напряжение–деформация» стеклонанополненного полифениленсульфида марок ТЕРМОРАН™ ПФС СВ-40 и ТЕРМОРАН™ ПФС СВ-40УП.

Модуль упругости при растяжении (E_p), прочность при разрыве (σ_{pp}) и относительное удлинение при растяжении (ε_{pp}) материала при разных температурах определяли на испытательной разрывной машине модели Z050 фирмы Zwick/Roell по ГОСТ 11262 (ISO 527 и ISO 178): скорость движения траверсы разрывной машины

Таблица 2. Свойства стеклонаполненных полифениленсульфидов марки ТЕРМОРАН™ при различных температурах.

Температура испытаний, °С	Значения параметров для марки материала					
	ТЕРМОРАН™ ПФС СВ-40			ТЕРМОРАН™ ПФС СВ-40УП		
	E_p , МПа	σ_{pp} , МПа	ϵ_{pp} , %	E_p , МПа	σ_{pp} , МПа	ϵ_{pp} , %
-60	20013	234	1,88	18525	232	1,90
-40	18633	218	1,90	17640	211	2,07
0	16851	202	1,90	15342	196	1,93
23	15670	200	1,88	13247	185	1,99
40	15294	189	1,92	14381	179	1,91
80	14386	157	1,95	12794	144	2,11
130	6869	85,5	2,91	6140	79,5	3,19
180	5604	66,4	2,77	5176	66,1	3,79
200	5174	58,2	3,11	4866	57,8	3,90
240	4716	40,1	1,42	4472	43,0	2,43

($0,5 \pm 1,0$) мм/мин., интервал определения модуля упругости – 0,05–0,25%, расчет относительного удлинения – с помощью экстензометров.

Разрушение материала при растяжении хрупкое при малых величинах деформации, что характерно для наполненных полимерных композиционных материалов: кривые «напряжение–деформация» обеих марок материала приведены на рис. 6.

Электрофизические свойства

Стеклонаполненные полифениленсульфиды марки ТЕРМОРАН™ обладают прекрасными электроизоляционными свойствами (таблица 1), которые сохраняются во всем диапазоне температур эксплуатации.

Электрическая прочность материалов составляет от 27 до 34 кВ/мм, что выше аналогичного показателя для широко применяемых конструктивных термопластов, и практически не изменяется при повышении температуры до 220°С.

Удельное объемное электрическое сопротивление при нормальных условиях составляет 10^{15} – 10^{16} Ом·см, но с повышением температуры выше температуры стеклования снижается примерно на два порядка.

Диэлектрическая проницаемость практически не зависит от температуры и составляет 3,5–4,5.

Тангенс угла диэлектрических потерь при нормальных условиях составляет 0,002–0,003 при частоте 10^6 Гц, но имеет тенденцию к росту при уменьшении частоты и повышении температуры испытаний.

Теплофизические свойства

Теплопроводность материала, измеренная по ГОСТ 23630.2, составляет 0,36 и 0,35 Вт/м·К для марок ТЕРМОРАН™ ПФС СВ-40 и ТЕРМОРАН™ ПФС СВ-40УП, соответственно и незначительно повышается при нагревании до 230–240°С.

Коэффициент линейного теплового расширения определяли по ГОСТ 32618-2 (ISO 11359-2:1999) на приборе TMA Q400EM фирмы TA Instruments.

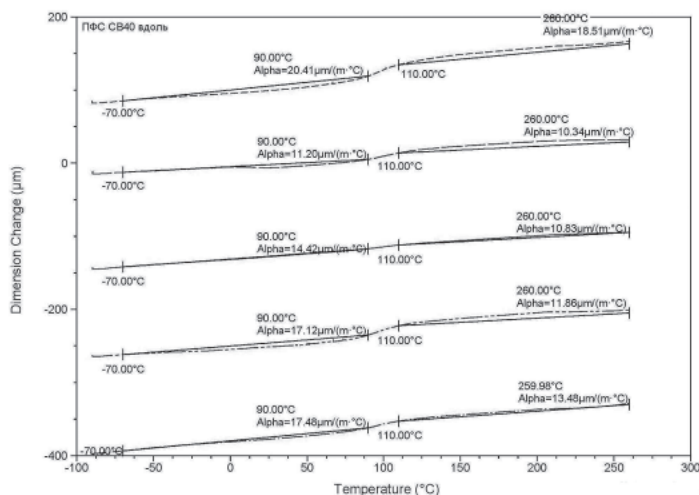


Рис. 7. Зависимость КЛТР стеклонаполненного полифениленсульфида марки ТЕРМОРАН™ ПФС СВ-40 от температуры.

Стеклонаполненные полифениленсульфиды обеих марок в широком температурном диапазоне имеют достаточно низкий и стабильный показатель коэффициента линейного теплового расширения (КЛТР), что обеспечивает получение прочных и герметичных армированных металлической арматурой конструкций из данного материала. Небольшой перегиб в диапазоне 90–110°С на термомеханической кривой (рис. 7) соответствует области стеклования ПФС.

Стеклонаполненные полифениленсульфиды марок ТЕРМОРАН™ ПФС СВ-40 и ТЕРМОРАН™ ПФС СВ-40УП являются негорючими материалами ввиду природной негорючести полимерной матрицы (кислородный индекс полифениленсульфида равен 44) без введения замедлителей горения (антипиренов) и имеют высшую категорию стойкости пластмасс к горению (таблица 1) – категория ПВ-0 по ГОСТ 28157 (V-0 по UL 94).

Испытаниями на пожароопасность по ГОСТ 27483 (МЭК 695-2-1-80) установлена стойкость к воздействию нагретой проволоки в 960°С (таблица 1), что позволяет использовать материалы марки ТЕРМОРАН™ для оборудования под постоянной нагрузкой для эксплуатации в жестких условиях.

Влаго- и водопоглощение

Стеклонаполненные полифениленсульфиды обеих марок относятся к гидрофобным материалам и характеризуются очень низким влагопоглощением, составляющим 0,02 мас.% после 24-часовой выдержки в воде при комнатной температуре (таблица 1).

Испытания материала марки ТЕРМОРАН™ ПФС СВ-40 на влагостойкость, проведенные по ГОСТ 10315 выдержкой стандартных образцов (диски диаметром (50 ± 2) мм и толщиной ($3,0 \pm 0,2$) мм), изготовленных методом литья под давлением, в климатической камере в атмосфере воздуха с относительной влажностью (93 ± 2)% при температуре (23 ± 2)°С показали (таблица 3), что геометрические размеры и масса образцов в результате экспозиции в течение 12 месяцев практически не изменились: изменение массы составляет всего 0,032%, а линейных размеров – не превышает 0,025%.

Испытания на водостойкость проводились в дистиллированной воде при температуре ($23 \pm 0,5$)°С.

В процессе испытаний контролировали габаритные размеры и массу образцов по методикам ГОСТ РВ 20.57.416 (метод 404-1) и ГОСТ РВ 20.57.416 (метод 406-1) соответственно.

Результаты испытаний на водостойкость (ГОСТ 10315) показали (таблица 4), что изменения геометрических размеров и массы стандартных образцов стеклонаполненного полифениленсульфида марки ТЕРМОРАН™ ПФС СВ-40 после годичной выдержки в дистиллированной воде при температуре ($23 \pm 0,5$)°С не превышают требований КД для высокоточных деталей (класс f по ГОСТ 30893.1-2002).

Анализ вышеприведенных результатов исследований показал, что разработанные и освоённые в производстве стеклонаполненные полифениленсульфиды марок ТЕРМОРАН™ ПФС СВ-40 с ТЕРМОРАН™ ПФС СВ-40УП имеют высокий уровень прочностных, тепло- и электрофизических свойств, обладают высокой термической устойчивостью, негорючестью, абсолютной гидрофобностью, пожаростойкостью, способны эксплуатироваться в широком диапазоне температур, т.е. являются перспективными полимерными материалами для применения в изделиях различных областей техники.

Таблица 3. Результаты испытаний материала марки ТЕРМОРАН™ ПФС СВ-40 на влагостойкость.

Наименование параметра, единица измерения	Метод испытаний	Значение параметра в процессе испытаний, месяцы											
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
изменение массы образца, %	ГОСТ РВ 20.57.416-98 (метод 406-1)	0,020	0,025	0,028	0,027	0,030	0,028	0,025	0,030	0,034	0,034	0,030	0,032
Изменение размера образца, %: - по направлению течения расплава; - поперек течения расплава	ГОСТ РВ 20.57.416-98 (метод 404-1)	0,020	0,020	0,020	0,020	0,025	0,020	0,020	0,025	0,025	0,025	0,025	0,025
		0,020	0,020	0,020	0,020	0,020	0,020	0,020	0,020	0,020	0,020	0,020	0,020

Таблица 4. Результаты испытаний материала марки ТЕРМОРАН™ ПФС СВ-40 на водостойкость.

Наименование параметра, единица измерения	Метод испытаний	Значение параметра в процессе испытаний, месяцы											
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Изменение массы образца, %	ГОСТ РВ 20.57.416-98 (метод 406-1)	0,038	0,047	0,052	0,067	0,065	0,066	0,068	0,071	0,078	0,082	0,083	0,080
Изменение размера образца, %: - по направлению течения расплава; - поперек течения расплава	ГОСТ РВ 20.57.416-98 (метод 404-1)	0,020	0,030	0,030	0,035	0,035	0,030	0,030	0,035	0,036	0,035	0,036	0,038
		0,020	0,020	0,020	0,020	0,020	0,020	0,020	0,020	0,020	0,020	0,020	0,020

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. 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. Барвинский И.А., Барвинская И.Е. Справочник по литьевым термопластичным материалам / www.barvinsky.ru.
6. База полимеров Пластинфо / Сайт: www.plastinfo.ru.
7. Грэлльман В., Сэйдлер С. Испытания пластмасс. – М.: НОТ, 2010. – 720 с.