УДК: 691.175.2

Модификация стеклонаполненного полифениленсульфида с использованием добавок

Modification of glass-filled polyphenylene sulfide with additives

А.Т. ЭРГАШЕВ[1], В.В. БИТТ[2], Е.В. КАЛУГИНА[2], А.В. САМОРЯДОВ[3]

A.T. ERGASHEV[1], V.V. BITT[2], E.V. KALUGINA[2], A.V. SAMORYADOV[3]

[1] ФГБОУВО «МИРЭА – Российский технологический университет», Институт тонких химических технологий, Москва, Россия

[2] ООО «Группа ПОЛИПЛАСТИК», Москва, Россия

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

[1] MIREA – Russian Technological University, Moscow, Russia

[2] POLYPLASTIC Group LLC, Moscow, Russia

[3] Interdepartmental Center for Analytical Research in the Field of Physics, Chemistry and Biology at the Presidium of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

artem.ergashev@polyplastic.ru

В работе представлены результаты исследования влияния добавок различных модификаторов на свойства полифениленсульфида (ПФС) и стеклонаполненных полимерных композиционных материалов (ПКМ) на его основе (ПФС СВ-40). Показано, что введение модификаторов – сополимера этилена с глицидилметакрилатом (ПМ-1) или низкомолекулярного модификатора N, N[1]-гексаметилен-бис(малеимид) (МГ) – позволяет значительно улучшить не только технологические свойства ПФС, кардинально изменив механизм высокотемпературной деструкции при переработке (если в немодифицированном ПФС преобладают реакции деструкции, то в модифицированной композиции – разветвление и сшивание), но и заметно улучшить физико-механические свойства ненаполненного ПФС и стеклонаполненного ПКМ ПФС СВ-40.

Ключевые слова: полифениленсульфид, модификатор, сополимеры глицидилметакрилата, N,N[1]-гексаметилен-бис(малеимид)

The paper presents the results of investigation of the effect of additives of various modifiers on the properties of polyphenylene sulfide (PPS) and glass-filled polymer composites (GFC) based on it (PPS SV-40). It is shown that the introduction of modifiers – ethylene copolymer with glycidyl methacrylate or low molecular weight modifier N, N1-hexamethylene bis(maleimide) (MG) – allows to significantly improve not only the technological properties of PPS, radically changing the mechanism of high-temperature degradation during processing (if in unmodified PPS the degradation reactions prevail, in the modified composition - branching and cross-linking), but also significantly improve the physical and mechanical properties of unfilled PPS and glass-filled PCM PPS SV-40.

Keywords: polyphenylene sulfide, modifier, glycidyl methacrylate copolymers, N,N1-hexamethylene bis(maleimide)

DOI: 10.35164/0554-2901-2024-06-3-6

Введение

Модификация путем введения различных добавок позволяет существенно изменить свойства базового полимера и полимерных композиционных материалов (ПКМ), регулировать их технологические и эксплуатационные свойства. В частности, для направленного улучшения физико-химических свойств полимеров и ПКМ в настоящее время широко применяется метод модификации, заключающийся в создании полимер-полимерных композиций. Совмещение полифениленсульфида (ПФС) с другими полимерами приводит к изменению реологических, термических и упруго-прочностных характеристик материала. При этом основные свойства композитов, и в особенности полимер-полимерных, определяются во многом образованием новой структуры, отличной от базового полимера, изменение которой непременно влечет за собой изменение технологических, прочностных и других технических характеристик [1–4].

В работе исследовали влияние добавок различных модификаторов на свойства ПФС и стеклонаполненных ПКМ (ПФС-СВ40) на его основе.

Объекты и методы исследования

Порошкообразные ПФС, различающиеся молекулярной массой, оцененной по величине ПТР: 750, 300, 250 и 178 г/10 мин (320°С, нагрузка 5 кг).

Полимерные модификаторы вязкости: функционализированный полиолефин ПМ-1 (сополимер этилена с глицидилметакрилатом), ПМ-2 (сополимер этилена, эфира акриловой кислоты и глицидилметакрилата) и низкомолекулярный модификатор – N, N[1]-гексаметилен-бис(малеимид) (МГ), характеристики которых приведены в таблице 1 [5].

Таблица 1. Характеристики модификаторов.

Показатель	Марка		
	ПМ-1	ПМ-2	МГ
Температура плавления, °С	106	65	144
Содержание золы, %	0	0	0
Летучие, %	2,40	3,45	0
Содержание глицидилметакрилата, масс. %.	8	8	–
Содержание метилакрилата, масс. %	нет	24	–
ПТР (2,16 кг, 190°С), г/10мин	6	5	–
Удлинение при разрыве, %	400	1100	–

Методы исследования

Компаундирование ПФС с полимерным модификатором проводили на лабораторном двухшнековом экструдере Process 11 фирмы Thermo (Германия) при 210, 300°С, на головке – 295°С: диаметр шнеков 11 мм, отношение длины шнеков к диаметру равно 40, скорость вращения шнеков 200 об/мин. ПФС перед компа-

ундированием сушили в термошкафу при температуре 130°С в течение двух часов.

Компаундирование стеклонаполненных композиций ПФС проводили на двухшнековом экструдере модели ZSK-25 фирмы Werner&Pfleiderer (Германия): диаметр шнеков 25 мм, отношение длины шнеков к диаметру равно 48, скорость вращения шнеков 200 об/мин, общая производительность 12 кг/час. Температурный режим: цилиндр 220–305°С, на головке 310°С.

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 измеряли в соответствии с ГОСТ 11645-73 на пластометре Davenport MFI-9 фирмы Lloyd Instruments (Англия). Условия определения ПТР: температура 320°С, нагрузка 5 кг. Данные условия выбраны исходя из технических условий на стеклонаполненный ПФС.

Физико-механические испытания проводили на испытательной разрывной машине Z050 фирмы Zwick/Roell (Германия) согласно ГОСТ 11262–2017 (ISO 527 и ISO 178).

Ударную вязкость по Шарпи определяли согласно ГОСТ 4647–2015 на маятниковом копре HIT 5.5P фирмы Zwick/Roell (Германия). Испытания проводили при температуре 23°С, стандартные образцы – бруски 80×10×4 мм, изготовленные методом литья под давлением.

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

При расчете степени кристалличности в качестве эталонного значения энтальпии плавления (значение для 100% кристаллического ПФС) использовали величину 112 Дж/г [6].

Обсуждение результатов

Для исследования влияния полимерных модификаторов на свойства ПФС использовали две марки сополимеров этилена (ПМ-1 – с глицидилметакрилатом и ПМ-2 – с глицидилметакрилатом и акриловым эфиром), отличающихся по структуре. Характеристики модификаторов приведены в таблице 1 [5].

При выборе базового ПФС для модификации были предварительно исследованы четыре марки ПФС, различающиеся молекулярной массой, выраженной через ПТР (образцы с ПТР 750, 300, 250 и 178 г/10 мин). Поскольку ПФС с высоким ПТР (низковязкие марки с ПТР, равным 300 и 750 г/10 мин) сложно переработать экструзионным методом в ненаполненном варианте, даже при введении модификатора, для дальнейших исследований были выбраны полимеры ПФС-П и ПФС ПТР-250 (табл. 2), т.к. они обладают подходящей вязкостью расплава для переработки экструзией.

Как видно из данных таблицы 2, при выдержке в расплаве исходных образцов ПФС от 5 до 40 мин наблюдается увеличение их ПТР, т.е. снижается вязкость расплава, что объясняется деструкцией ПФС.

Таблица 2. ПТР исходных компонентов и смесей на основе ПФС, содержащих ПМ-1 и ПМ-2.

Материал	ПТР (320°С, 5 кг), г/10 мин	
	5 мин	40 мин
ПФС ПТР-250 исходный порошок	254	300
ПФС-ПТР-250 + 20 масс.% ПМ-1	119	36
ПФС-П исходный порошок	178	238
ПФС-П + 20 масс.% ПМ-1	85	28
ПФС-П + 20 масс.% ПМ-2	5,9	2,1

Ненаполненный порошок ПФС – высокотекучий полимер, характеризуется высоким значением ПТР (низкой вязкостью расплава), что усложняет его компаундирование. Для исходного ПФС с увеличением времени пребывания материала в камере пластометра происходит рост значения ПТР, в то время как для ПФС, модифицированных ПМ-1 и ПМ-2, наблюдается обратная зависимость: реакции сшивания превалируют над реакциями деструкции. При введении полимерного модификатора в расплаве ПФС за счет химического взаимодействия с модификатором преобладает образование разветвленных и сшитых структур, приводящее к уменьшению величины ПТР. Для композиции с полимерным модификатором ПМ-2 наблюдалось резкое снижение ПТР уже при времени выдержки 5 минут. Поэтому для дальнейшего тестирования была выбрана марка ПМ-1.

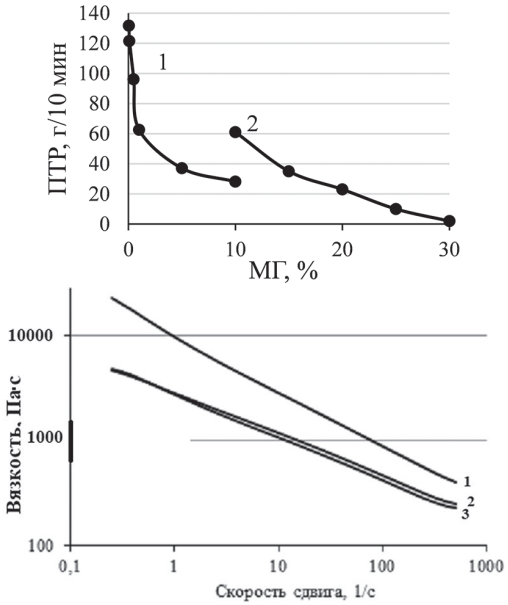


Рис. 1. Концентрационная зависимость влияния модификаторов ПМ-1 (*1*) и МГ (*2*) на ПТР ПФС-П (а) и кривые вязкости ПФС-П+20 масс.% ПМ-1 при температурах: *1* – 29°С; *2* – 300°С; *3* – 310°С (б).

Из рис. 1 видно, что с увеличением концентрации модификатора значение ПТР снижается, что свидетельствует об увеличении вязкости композиции. Характер течения, судя по наклону зависимости «вязкость – скорость сдвига» (рис. 1), существенно не меняется в исследованном диапазоне скоростей сдвига 0,25–500 $с^{-1}$. Увеличение концентрации ПМ-1 выше 25 масс.% нецелесообразно из-за ухудшения совместимости, что обнаруживается уже на стадии экструзии по неравномерности стренги и ее расслоению, пульсации расплава [7]. Из-за очень высокой текучести базовых марок ПФС экструдировать их без дополнительной модификации практически невозможно: при температуре 280–290°С – начало плавления, расплав недостаточно гомогенный с очень высокой вязкостью, а при 300–310°С отмечено резкое снижение вязкости расплава. Из-за более высокой вязкости расплава композиции с полимерным модификатором легко экструдируются в более широком диапазоне температур, хотя увеличение температуры всего на 10°С заметно уменьшает вязкость расплава (рис. 1).

Типичная термограмма ДСК порошкообразного ПФС, модифицированного ПМ-1, представлена на рис. 2.

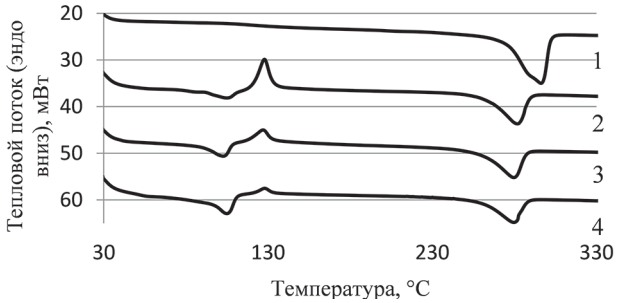


Рис. 2. Термограмма смеси с различным содержанием ПМ-1: *1* – типичная кривая динамического ДСК ПФС; *2* – ПФС + 10 масс.% ПМ-1; *3* – ПФС + 20% ПМ-1; *4* – ПФС + 25% ПМ-1.

Введение модификатора в ПФС приводит к смещению пика плавления в область более низких температур и хорошо коррелирует с содержанием ПМ-1. В результате первого нагрева до 350°С (выше пика плавления) и охлаждения расплава до комнатной температуры происходит кристаллизация (пик при 197°С), при повторном нагреве пик плавления смещается в низкотемпературную область примерно на 15°С. Этот эффект отмечен для всех исследованных композиций ПФС+ПМ-1. Следует также отметить, что первый цикл «нагрев–охлаждение» («плавление–кристаллизация») приводит к значительному снижению степени крис-

талличности ПФС. На рис. 3 и в табл. 3 представлены результаты динамического ДСК, ПФС и ПФС с 10–25 масс.% ПМ-1.

Степень кристалличности рассчитывали по площади пика плавления ПФС. В качестве эталонного значения энтальпии плавления (значение для 100% кристаллического ПФС) использовали значение 112 Дж/г.

Таблица 3. Данные динамического ДСК ПФС и его смесей с ПМ-1.

ПФС/ ПМ-1	Температура плавления по пику ДСК, °С	Температура кристаллизации по пику, °С	Степень кристалличности, %
100	296	197	44
90/10	282	205	39
80/20	280	215	37
75/25	279	217	34

Кроме пика плавления ПФС, обнаруживается пик плавления полимерного модификатора в диапазоне 100–120°С. Интенсивность пика плавления модификатора увеличивается при увеличении его концентрации в композиции, что коррелирует с уменьшением кристалличности ПФС.

Увеличение содержания модификатора ПМ-1 приводит к изменению термических и механических свойств ПФС [8].

На рис. 3 представлены результаты оценки температуры размягчения по Вика и КЛТР. При увеличении содержания модификатора снижается теплостойкость по Вика и происходит рост значений КЛТР, что вполне закономерно объясняется эффектом эластификации, снижением степени кристалличности.

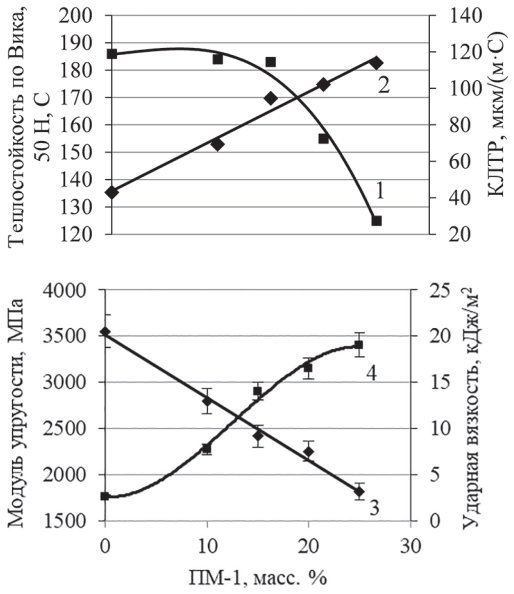


Рис. 3. Зависимость температуры размягчения по Вика (*1*) и КЛТР (*2*), модуля упругости при изгибе (*3*) и ударной вязкости (*4*) от содержания модификатора ПМ-1 .

Введение модификатора ПМ-1 приводит к снижению модуля упругости ПФС (рис. 4), причем наблюдается практически линейное снижение модуля упругости и увеличение ударной вязкости от концентрации модификатора. Полученные результаты коррелируют с изменением степени кристалличности: уменьшается твердость по Шору, при этом увеличивается КЛТР, относительное удлинение при разрыве и при пределе текучести – материал становится более эластичным.

Аналогичные закономерности наблюдаются при введении низкомолекулярного модификатора МГ (рис. 1). В качестве примера продемонстрируем его действие в стеклонаполненных композициях ПФС–СВ40 – рис. 4.

Судя по концентрационным зависимостям, добавка МГ эффективна в более низких концентрациях, чем полимерный модификатор, и оптимальной дозировкой, судя по величине прочностных свойств, является диапазон концентраций 2–3 масс.%. Причем, если при введении ПМ-1 мы наблюдаем одновременно увеличение модуля упругости и снижение ударной вязкости, то при модификации МГ в указанных дозировках отмечаем увеличение всех прочностных свойств ПКМ. Однако увеличение концентрации МГ приводит к заметному снижению всех прочностных показателей практически до уровня немодифицированного ПКМ.

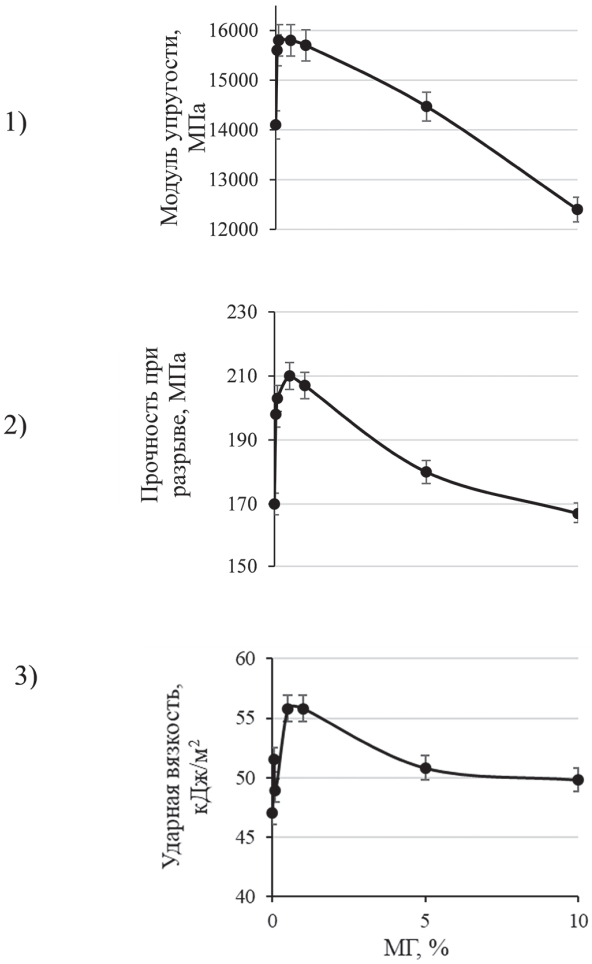
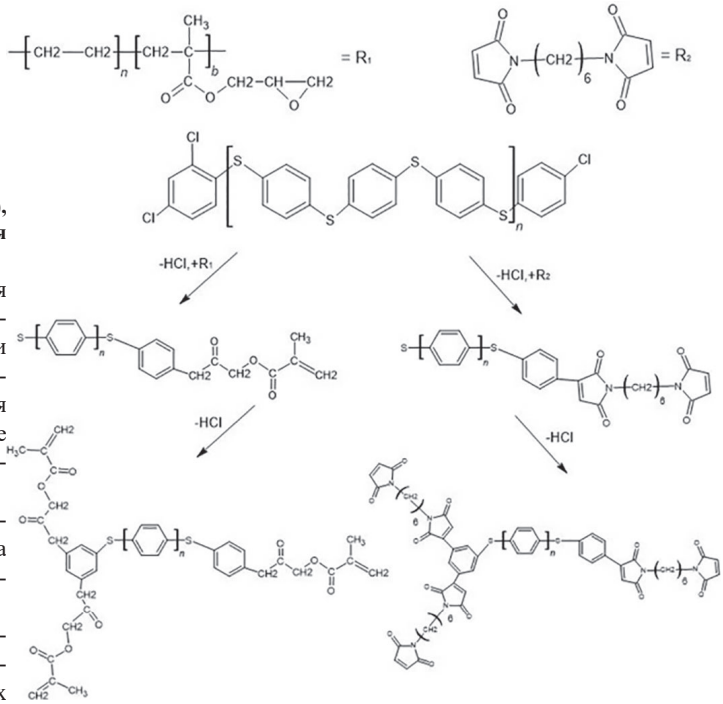


Рис. 4. Физико-механические свойства ПКМ ПФС СВ40, модифицированных добавкой МГ: модуль упругости при изгибе (*1*), прочность при разрыве (*2*) и ударная вязкость по Шарпи без надреза (*3*).

Предположительно, механизм действия модификаторов заключается в химическом взаимодействии с ПФС по концевым группам – Cl согласно схеме [6–7]:



В результате описанных реакций увеличивается молекулярная масса модифицированного ПФС и, соответственно, снижается ПТР.

Таким образом, модификация добавками ПМ-1 или МГ кардинально меняет характер поведения ПФС в расплаве.

Проведенные исследования показали, что введение модификаторов ПМ-1 или МГ позволяет значительно улучшить не только технологические свойства ПФС, кардинально изменив механизм высокотемпературной деструкции при переработке (если в немодифицированном ПФС преобладают реакции деструкции, то в модифицированной композиции – разветвление и сшивание), но и заметно улучшить физико-механические свойства ненаполненного ПФС и стеклонаполненного ПКМ ПФС- СВ40.

Литература

1. Кулезнев В.Н. Смеси и сплавы полимеров. Конспект лекций: учебное пособие. СПб: НОТ. 2013. 215 с.
2. Новые полимеры: полифениленсульфид // Евразийский химический рынок. 2008. N 3(39). с. 14–21.
3. 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.
4. Симонов-Емельянов И.Д. Структура и свойства дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов. СПб: Профессия. 2024. 215 с.
5. Битт В.В., Кудрявцева М.В., Иванов А.Н., Саморядов А.В., Приказщиков А.В., Калугина Е.В. Влияние модифицирующих добавок на свойства полифениленсульфида // Полимерные трубы, 2017. №1(55). С. 54–59.
6. Материалы официального сайта «SK functional polymer» [Электронный ресурс]. – URL: https://sk-fp.com/wp-content/uploads/SK-TDS-LOTADER-AX8840-v02.2022.pdf/ (дата обращения: 01.09.2022).
7. Андреева М.Б. Термические превращения и стабилизация алифатико-ароматических полиамидов и смесей на их основе: Дис. канд. техн. наук. М.: Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН. 2002. 182 с.
8. Huo P., Cebe P., Colloyd Polym Sci. 1992. PP. 270, 840–852.