

## Стеклонаполненные полифениленсульфиды ТЕРМОРАН™: переработка и применение Glass fiber filled polyphenylenesulfide of TERMORAN®: injection moulding, practical use

*A.B. САМОЯДОВ<sup>1</sup>, E.B. КАЛУГИНА<sup>2</sup>, B.B. БИТТ<sup>2</sup>*

*A.V. SAMORYADOV<sup>1</sup>, E.V. KALUGINA<sup>2</sup>, V.V. BITT<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> Общество с ограниченной ответственностью «Терморан», г. Подольск, РФ

<sup>2</sup> Общество с ограниченной ответственностью «Группа «ПОЛИПЛАСТИК», г. Москва, РФ

<sup>1</sup> Termoran, LLC, Podolsk

<sup>2</sup> POLYPLASTIC Group, LLC, Moscow

Kalugina@polyplastic.ru

Исследованы технологические, реологические свойства, определены основные технологические параметры переработки стеклонаполненных полифениленсульфидов литьем под давлением, приведены примеры практического применения.

Ключевые слова: стеклонаполненный полифениленсульфид, термостабильность, текучесть, литье под давлением

Technological and rheological characteristics of glass-filled polyphenylene sulfides are investigated. Main processing window of injection moulding is determined. Examples of their practical application are given..

Keywords: glass-filled polyphenylenesulfide, thermostability, melt flow, injection moulding

DOI: 10.35164/0554-2901-2020-3-4-42-45

Основной задачей в технологии переработки литьем под давлением является установление оптимальных технологических параметров процесса переработки, способствующих максимальной реализации комплекса свойств материала в отформованном изделии. При этом оптимизация параметров переработки пластмасс литьем под давлением представляет собой многофакторную задачу, в которой практически все параметры взаимосвязаны между собой [1–6].

Так, температура литья, определяющая текучесть полимерного материала и заполняемость пресс-формы, взаимосвязана с давлением литья. Эти параметры вместе оказывают прямое влияние на время цикла литья. Время цикла литья неразрывно связано с объемом цилиндра термопластавтомата и объемом отливки через показатель термостабильности перерабатываемого материала, который определяется временем, в течение которого не изменяется вязкость и текучесть находящегося в расплаве полимерного материала и т.д. При использовании литьевых машин с малым объемом цилиндра возможно литье при более высоких температурах и наоборот. По этой причине при литье образцов по одному и тому же режиму на литьевых машинах разного объема нельзя получить совпадающих результатов.

Таким образом, для получения деталей или изделий из термопластичных полимерных материалов, соответствующих предъявляемым требованиям по прочности, размерам, эксплуатационным и другим характеристикам, необходимо знать технологические свойства и закономерности течения (реологию) перерабатываемого материала, а также данные по влиянию основных технологических параметров переработки на формирование показателей качества деталей.

В известных источниках [1, 7–11] указывается, что переработку композиционных материалов на основе полифениленсульфида осуществляют литьем под давлением при температуре 315–370°C, давлении литья 60–90 МПа и температуре пресс-формы 65–130°C. Эти общие рекомендации применимы для формования образцов толщиной 2–4 мм для механических и других стандартизованных испытаний, и они зачастую не обеспечивают получение разнотолщинных деталей сложной геометрической конфигурации.

В данной статье изложены результаты исследований технологических и реологических характеристик стеклонаполненных полифениленсульфидов марок ТЕРМОРАН™ ПФС СВ-40 (конструкционная марка) и ТЕРМОРАН™ ПФС СВ-40УП (ударопрочная марка), ТУ 20.16.59-001-01531596-2018.

Основными показателями технологических свойств, достаточно полно характеризующих перерабатываемость материала, являются текучесть и термостабильность расплава [1, 2, 5, 12].

Показатель текучести расплава (ПТР) стеклонаполненных полифениленсульфидов определяли по ГОСТ 11645 на пластометре модели Davenport MFI-9 фирмы Lloyd Instruments, температура испытаний и время выдержки в камере прибора приведены в таблице 1.

Термостабильность расплава ( $\tau_T$ ) оценивали по периоду термостабильности, т.е. времени, в течение которого ПТР полимера изменяется не более, чем на 15%.

Как видно из данных таблицы 1, стеклонаполненные полифениленсульфиды обеих марок имеют хорошую текучесть и высокую термостабильность расплава, что обеспечивает их стабильную переработку литьем под давлением.

Результаты определения ПТР и термостабильности расплава нескольких партий стеклонаполненных полифениленсульфидов приведены на рис. 1–3. Для наглядности на рисунках прямыми линиями ограничен диапазон изменения ПТР в  $\pm 15\%$ , который наиболее часто употребляется на практике в качестве допустимой величины.

**Таблица 1. Показатели текучести и термостабильности расплава стеклонаполненных полифениленсульфидов.**

Марка материала	Температура испытаний, °C	Время выдержки, мин.	ПТР	Термостабильность расплава, мин.
ТЕРМОРАН™ ПФС СВ-40	310°C	5	63	≥ 40
	310°C	20	63	
	310°C	40	67	
ТЕРМОРАН™ ПФС СВ-40	330°C	5	95	≥ 40
	330°C	20	97	
	330°C	40	91	
ТЕРМОРАН™ ПФС СВ-40УП	310°C	5	37	≥ 40
	310°C	20	37	
	310°C	40	38	
ТЕРМОРАН™ ПФС СВ-40УП	330°C	5	51	≥ 40
	330°C	20	53	
	330°C	40	44	

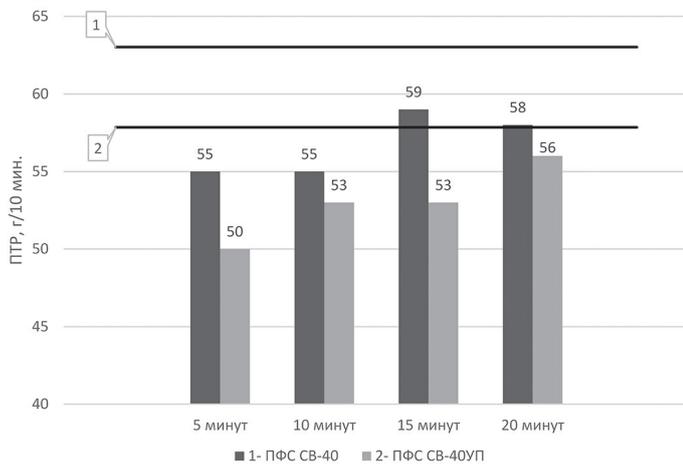


Рис. 1. Показатели текучести и термостабильности расплава стеклонаполненного полифениленсульфида марки ТЕРМОРАН™ ПФС СВ-40 (столбец 1) и ТЕРМОРАН™ ПФС СВ-40УП (столбец 2) при температуре 310°C.

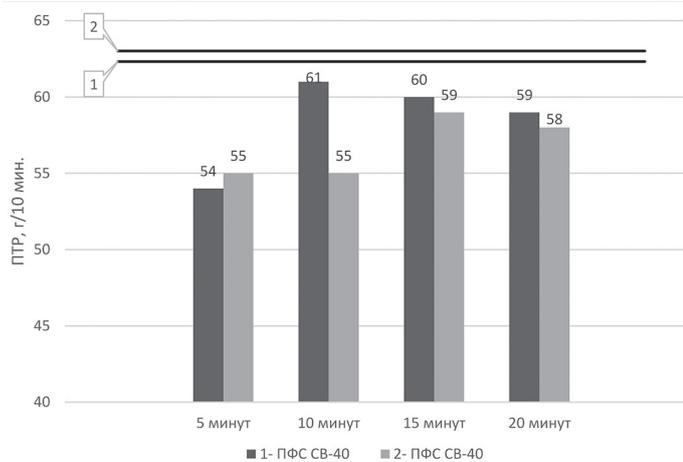


Рис. 2. Показатели текучести и термостабильности расплава стеклонаполненного полифениленсульфида 2-х партий марки ТЕРМОРАН™ ПФС СВ-40 при 320°C.

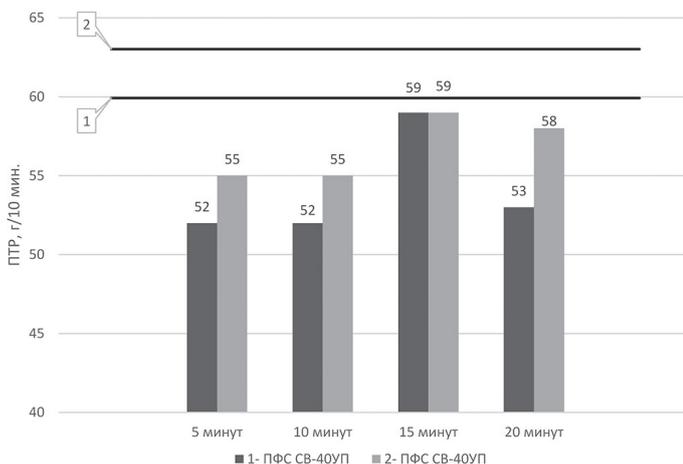


Рис. 3. Показатели текучести и термостабильности расплава стеклонаполненного полифениленсульфида двух партий марки ТЕРМОРАН™ ПФС СВ-40УП при 320°C.

Реологические свойства материалов изучали на ротационном вискозиметре модели AR2000Ex фирмы TA Instruments в диапазоне скоростей сдвига от 0,1 до 600 с<sup>-1</sup> при температуре 290°C (рис. 4). С увеличением продолжительности выдержки вязкость расплава имеет тенденцию к повышению, что свидетельствует о процессах разветвления и сшивания ПФС. В отличие от конструкционной марки (линия 1), вязкость расплава материала ТЕРМОРАН™ ПФС СВ-40УП (линия 2) повышается более интенсивно, что обусловлено протеканием химических реакций между ПФС и входящим в его состав реакционноспособным модификатором ударной вязкости, а после 40 минут выдержки, вероятно, из-за израсходования реакционноспособных групп в модификаторе, вязкость расплава стабилизируется.

Как следует из реологических исследований методом капиллярной вискозиметрии на приборе Smart Rheo 5000 SR50 фирмы Ceast-Instron (рис. 4), вязкость расплава стеклонаполненного полифениленсульфида марки ТЕРМОРАН™ ПФС СВ-40 (линии 3 и 4) в области температур переработки заметно снижается с повышением скорости сдвига и слабо зависит от температуры расплава, т.е. более значимое влияние на текучесть материала оказывают напряжения, воздействующие на расплав. Следовательно, при переработке материала для достижения требуемой текучести не следует сильно повышать температуру литья, а текучесть материала можно регулировать скоростью сдвига, реализуемой на термопластавтоматах через скорость впрыска расплава в пресс-форму.

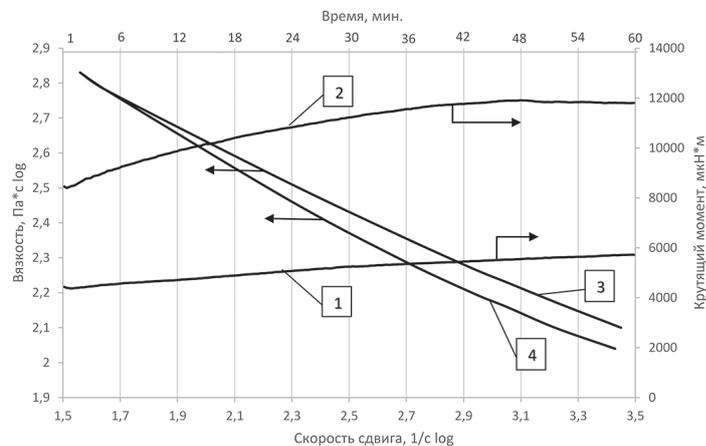


Рис. 4. Зависимость вязкости расплава материала от времени выдержки при температуре 290°C (линия 1 – Терморан ПФС СВ-40, линия 2 – Терморан ПФС СВ-40УП); зависимость вязкости расплава материала ТЕРМОРАН™ ПФС СВ-40 от скорости сдвига при температуре 310 (линия 3) и 330°C (линия 4).

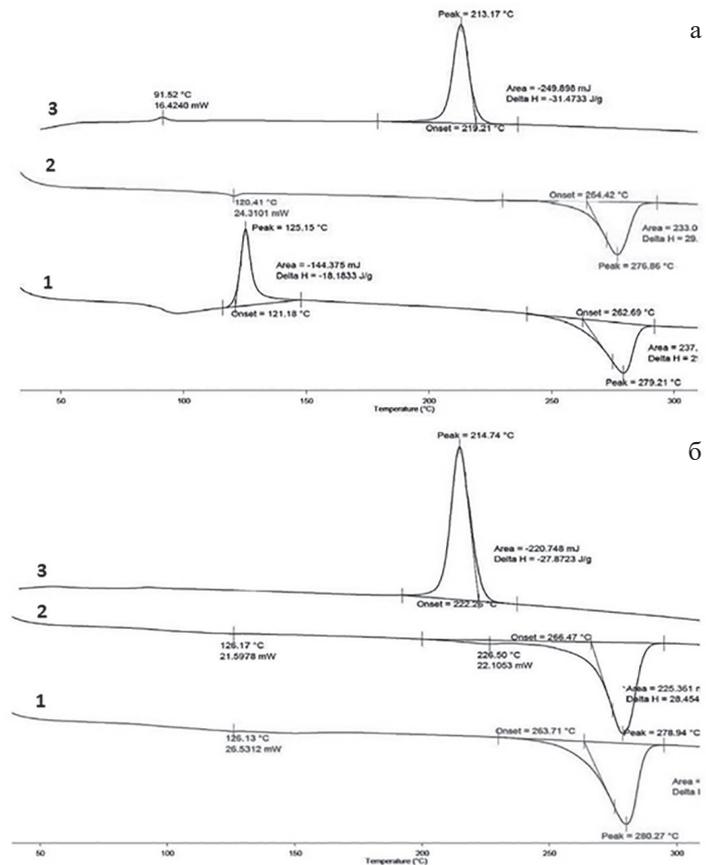


Рис. 5. ДСК-термограммы материала марки ТЕРМОРАН™ ПФС СВ-40, полученного при литье в «холодную» пресс-форму (а) и в пресс-форму с температурой 145°C (б): 1 – первичное плавление, 2 – повторное плавление, 3 – охлаждение расплава.

Исследование влияния технологических параметров переработки показало, что наиболее значимо на уровень прочностных свойств, внешний вид и размерную точность изготавливаемых деталей оказывает температура пресс-формы и скорость впрыска,

остальные параметры не оказывают существенного влияния на характеристики материала при переработке в рекомендуемом диапазоне их значений.

Учитывая, что ПФС относится к кристаллизующимся полимерам, было подробно изучено влияние температуры пресс-формы на формирование кристаллической структуры полимера в изготавливаемом изделии.

Как видно из данных таблицы 2, температура пресс-формы существенно влияет на уровень прочностных свойств стеклонаполненного полифениленсульфида. Отметим, что данный фактор практически не влияет на уровень электрофизических характеристик материала.

ДСК-исследования образцов (рис. 5а и 5б), полученных формованием в пресс-форме с разной температурой, объясняют изложенные выше результаты.

На ДСК-термограмме образца (рис. 5а, линия 1), полученного при литье в «холодную» (необогреваемую) пресс-форму, отчетливо виден экзотермический пик при температуре 125°C, обусловленный формированием в ПФС при быстром охлаждении расплава в холодной форме преимущественно дефектных или несовершенных кристаллитов полимера, что вызывает эффект так называемой «холодной» кристаллизации [13], который исчезает при повторном плавлении (рис. 5а, линия 2).

На ДСК-термограмме образца, полученного при литье в пресс-форму с температурой 145°C (рис. 5б), отсутствует пик «холодной» кристаллизации, что свидетельствует о достаточно полной кристаллизации ПФС в данных условиях формования.

Термонормализация образцов (выдержка при 200°C в течение 1 часа), отлитых в пресс-форме с температурой 90°C, приводит к повышению плотности и прочностных свойств композиций ПФС и некоторому снижению ударной вязкости (табл. 2), что обусловлено дополнительной кристаллизацией и повышением степени кристаллическости ПФС после отжига.

**Таблица 2. Физико-механические и электрофизические свойства образцов материала марки ТЕРМОРАН™ ПФС СВ-40, изготовленных в пресс-форме с разной температурой.**

Наименование параметра, единица измерения	Температура пресс-формы, °C		
	90	90 + термообр. 1 час при 200°C	145
Плотность, г/см <sup>3</sup>	1,65	1,67	1,65
Модуль упругости при растяжении, МПа	14120	14930	14850
Прочность при разрыве, МПа	170	192	183
Модуль упругости при изгибе, МПа	12360	13500	13880
Изгибающее напряжение при максимальной нагрузке, МПа	252	261	269
Ударная вязкость по Шарпи на образцах б/н, кДж/м <sup>2</sup>	58	47	51
Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом·см	1,4·10 <sup>16</sup>	4,4·10 <sup>16</sup>	2,4·10 <sup>16</sup>
Удельное поверхностное электрическое сопротивление, Ом	2·10 <sup>15</sup>	2,8·10 <sup>16</sup>	4·10 <sup>16</sup>
Электрическая прочность, кВ/мм	25,4	28,2	27,7

Наибольшая величина степени кристаллическости (41%), рассчитанная по площади пика плавления ПФС (в качестве эталонного использовали значение энтальпии плавления кристаллического ПФС, равное 112 Дж/г [13]), была получена на образцах, изготовленных в пресс-форме с температурой 145±5°C, которая практически соответствует степени кристаллическости ПФС, термообработанного при 200°C.

Температура пресс-формы значимо влияет и на качество поверхности изготовленных образцов: образцы материала, отформованные в пресс-форме без обогрева, имели матовую с разводами поверхность с хорошо видимыми дефектами. При литье в пресс-форму с

температурой 90°C образцы имели внешне хорошую поверхность, но, как видно из данных таблицы 2, не самый высокий уровень прочностных свойств. Формование в пресс-форму с температурой 145°C позволяет получать изделия не только с высокими характеристиками, но и прекрасным внешним видом и высокой степенью кристаллическости, что должно обеспечить стабильность размеров и основных характеристик изделий в процессе эксплуатации.

Таким образом, температура пресс-формы является важным технологическим параметром, определяющим не только заполняемость пресс-формы и внешний вид деталей, но и условия формирования кристаллической составляющей ПФС, и ее температура при переработке должна быть выше температур стеклования и «холодной» кристаллизации ПФС – рекомендуемая температура пресс-формы составляет 145±5°C.

Основные технологические параметры переработки стеклонаполненного полифениленсульфида в разной степени влияют на свойства получаемых изделий, рекомендации по их значениям при переработке можно изложить следующим образом.

Температура литья, обеспечивающая заполняемость формы и монолитность отливок, составляет 300–320°C, при этом температура 1-ой зоны обогрева после загрузки должна быть на уровне 295–305°C, т.е. превышать на 10–15°C температуру плавления ПФС, чтобы материал как можно меньшее время подвергался «сухому» трению во избежание лишнего излома стекловолокна. Температура последующих зон повышается с шагом 5–15°C (в зависимости от количества зон нагрева). При литье тонкостенных деталей сложной конфигурации температуру литья повышают на 10–15°C.

Давление литья несущественно влияет на прочностные свойства материала, но обеспечивает заполняемость пресс-формы. Предпочтительным является литье при давлениях 70–90 МПа.

Давление формования или давление подпитки для компенсации усадки материала при заполнении пресс-формы рекомендуется устанавливать на уровне 50–70% от давления литья, т.е. на уровне 40–60 МПа.

Давление пластикации (давление при наборе дозы расплава материала) не должно быть большим, поскольку материалы марки ТЕРМОРАН™ получают по экструзионной технологии, и они не требуют интенсивной шнековой пластикации. Значения давления пластикации рекомендуется устанавливать на уровне порядка 2–5 МПа.

Скорость впрыска, так же как и давление литья, несущественно влияет на уровень физико-механических характеристик, но существенно влияет на текучесть и, следовательно, на заполняемость пресс-формы и условия уплотнения материала в детали. Рекомендуется устанавливать средние скорости впрыска. При литье тонкостенных деталей сложной конфигурации скорость впрыска повышают.

Время выдержки под давлением определяет условия уплотнения (подпитки) материала при его охлаждении (кристаллизации) в форме. Время выдержки под давлением определяется толщиной детали, но в ряде случаев зависит не от габаритов (толщины) детали или образца, а определяется размерами впускного канала, после «затвердевания» которого подпитка детали материалом не осуществляется. Как показывают результаты экспериментальных исследований, для отливки стандартных образцов, у которых размеры литниковой системы стандартизованы, достаточным временем выдержки под давлением является 8–12 с.

Время выдержки при охлаждении не влияет на уровень прочностных характеристик, но определяет продолжительность цикла переработки и размерную стабильность изделий (коробление). Рекомендуемое время составляет 10–60 с в зависимости от толщины и габаритов детали. Для толстостенных деталей время выдержки при охлаждении увеличивают.

Рекомендуемые технологические параметры изготовления деталей и изделий из стеклонаполненного полифениленсульфида марки ТЕРМОРАН™ представлены в таблице 3. Данные технологические параметры могут корректироваться в зависимости от объема материального цилиндра термопластавтомата и габаритно-массовых характеристик детали.

При переработке материалов марки ТЕРМОРАН™ по рекомендуемым технологическим параметрам и температуре пресс-формы

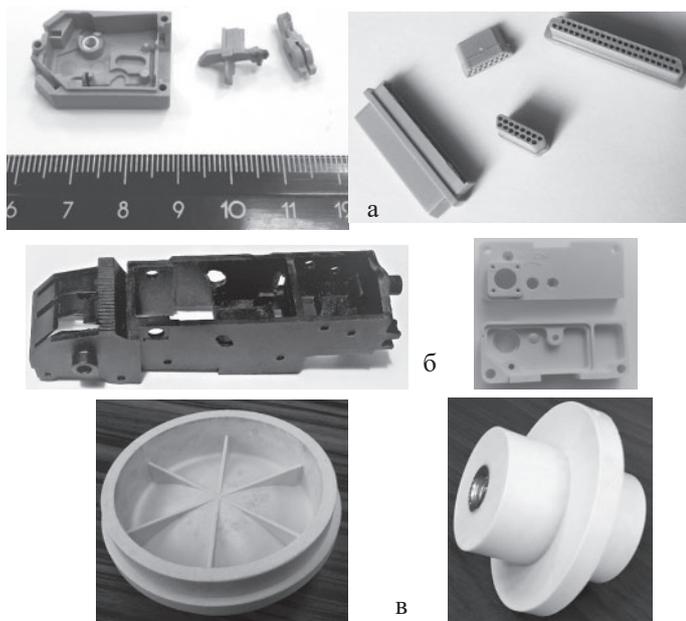
(145±5)°С изготовленные образцы и детали имеют высокий уровень физико-механических свойств, размерную точность и минимальную пост-усадку.

**Таблица 3. Рекомендуемые технологические параметры переработки стеклонаполненного полифениленсульфида методом литья под давлением.**

Наименование параметра	Величина параметра
Температура расплава, °С	310–330
Температура формы, °С	145±5
Скорость вращения шнека, об/мин.	40–60
Давление впрыска, МПа	80±20
Давление формования, МПа	50±20
Время выдержки под давлением, с	5–25
Время выдержки при охлаждении, с	10–60
Скорость впрыска, см <sup>3</sup> /с	50–70 (средняя)
Давление пластикации, МПа	2–5

Стеклонаполненные полифениленсульфиды ТЕРМОРАН™ успешно прошли практическое опробование более чем на двадцати предприятиях, показавшее, что данные материалы по технологичности удовлетворяют требованиям серийного производства и перерабатываются в детали различной конфигурации на термопластавтоматах обычного (стандартного) исполнения.

Стеклонаполненные полифениленсульфиды ТЕРМОРАН™ успешно использованы для изготовления высокоточных (класс точности *f* по ГОСТ 30893.1-2002) тонкостенных (рис. 6а), корпусных деталей сложной конфигурации (рис. 6б), а также силовых толстостенных (толщина стенок от 10 до 40 мм) изделий (рис. 6в).



**Рис. 6. Высокоточные (а), корпусные (б) и толстостенные (в) детали из стеклонаполненного полифениленсульфида марки ТЕРМОРАН™ ПФС СВ-40.**

По результатам исследований свойств стеклонаполненных полифениленсульфидов марки ТЕРМОРАН™ [14] и проведенных эксплуатационных испытаний деталей из них показано, что данные материалы применимы для изготовления методом литья под давлением высокоточных деталей изделий аэрокосмической, специальной, электротехнической и других видов техники, эксплуатируемой в широком диапазоне температур (от минус 196 до 240°С) в жестких условиях внешних воздействующих факторов: температура, влажность, химические и агрессивные среды, различные виды излучений, перепады температур и т.д.

Негорючесть, химическая, биологическая, водо- и влажностойкость обеспечили успешное применение стеклонаполненных полифениленсульфидов для замены прессматериалов типа АГ-4В, ДСВ, amino- и фенопластов, а также композиционных материалов на основе полисульфонов, полиарилатов, полифениленоксида, полиамида-66, поликарбоната, полибутилентерефталата и других термопластов.

К настоящему времени по результатам эксплуатационных испытаний материалы марки ТЕРМОРАН™ внесены в КД более 120 наименований деталей изделий, освоенных в производстве.

### Литература

- Калинчев Э.Л., Саковцева М.Б. Свойства и переработка термопластов. – Л.: Химия, 1983. – 288 с.
- Лапшин В.В. Основы переработки термопластов литьем под давлением. – М.: Химия, 1974. – 270 с.
- Брагинский В.А. Точное литье изделий из пластмасс. – Л.: Химия, 1977. – 112 с.
- Шведов Г.А., Алимова Д.У., Барышникова Н.Д. Технология переработки пластических масс. – М.: Химия, 1988. – 511 с.
- Власов С.В., Кандырин Л.Б., Кулезнев В.Н. и др. Основы технологии переработки пластмасс. – М.: Химия, 2004. – 600 с.
- Освальд Т., Турнг Л.-Ш., Грэмман П.Дж. Литье пластмасс под давлением /под ред. Калинчева Э.Л. – СПб.: Профессия, 2006. – 712 с.
- Михайлин Ю.А. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы. СПб.: Профессия, 2006. – 624 с.
- Properties of DIC PPS. Проспект фирмы DIC / Сайт: [www.dic-global.com/eu/en/products/pps/pdf/dic\\_pps\\_property.pdf](http://www.dic-global.com/eu/en/products/pps/pdf/dic_pps_property.pdf).
- ФОРТРОН® Полифениленсульфид (ПФС) / Проспект фирмы Тикона. – 2015. – 55 с.
- Барвинский И.А., Барвинская И.Е. Справочник по литьевым термопластичным материалам / Сайт: [barvinsky.ru](http://barvinsky.ru)
- База полимеров / Сайт: [www.plasinfo.ru](http://www.plasinfo.ru).
- Чанг Дей Хан. Реология в процессах переработки полимеров. – М.: Химия, 1979. – 266 с.
- Битт В.В., Кудрявцева М.В., Иванов А.Н., Саморядов А.В., Приказчиков А.В., Калугина Е.В. Влияние модифицирующих добавок на свойства полифениленсульфида // Полимерные трубы. – 2017. – № 1(55) Апрель. – с. 52–59.
- Саморядов А.В., Калугина Е.В., Битт В.В. Стеклонаполненные полифениленсульфиды ТЕРМОРАН™: физико-механические и термические свойства // Пластические массы. – 2019. – №7–8. – с. 52–56.