

# Стеклонаполненные полифениленсульфиды ТЕРМОРАН™: термическая и климатическая устойчивость

## Glass fiber filled polyphenylenesulfide of TERMORAN®: thermal stability and ageing

*A.B. САМОРЯДОВ<sup>1</sup>, В.Б. ИВАНОВ<sup>2</sup>, Е.В. КАЛУГИНА<sup>3</sup>*

*A.V. SAMORYADOV<sup>1</sup>, V.B. IVANOV<sup>2</sup>, E.V. KALUGINA<sup>3</sup>*

<sup>1</sup> ФГБУН Межведомственный центр аналитических исследований в области физики, химии и биологии при Президиуме РАН, г. Москва, Россия

<sup>2</sup> ФГБУН Федеральный исследовательский центр химической физики имени Н.Н. Семенова РАН, г. Москва, Россия

<sup>3</sup> Общество с ограниченной ответственностью «Группа ПОЛИПЛАСТИК», г. Москва, Россия

<sup>1</sup> Interdepartmental Center for Analytical Research in Physics, Chemistry and Biology at the Presidium of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

<sup>2</sup> N.N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics Russian Academy of Sciences

<sup>3</sup> POLYPLASTIC Group, LLC, Moscow

Kalugina@polyplastic.ru

Исследована устойчивость стеклонаполненных полифениленсульфидов к термическому и климатическому старению.

*Ключевые слова:* стеклонаполненный полифениленсульфид, термическая устойчивость, старение

Thermal stability and ageing of glass-filled polyphenylenesulfide were investigated.

*Keywords:* glass-filled polyphenylenesulfide, thermal stability, ageing

DOI: 10.35164/0554-2901-2020-5-6-8-11

В ранее опубликованных работах были приведены результаты исследований прочностных, термических и технологических характеристик стеклонаполненных полифениленсульфидов марок ТЕРМОРАН ПФС СВ-40 и ТЕРМОРАН ПФС СВ-40УП [1–2], приведены результаты оценки их влаго-, водо- и светостойкости [1, 3–4]. В данной статье представлены результаты исследований устойчивости указанных стеклонаполненных полифениленсульфидов (ПФС) к длительному воздействию температуры и климатическому старению.

Установленная по данным термогравиметрического анализа высокая термостойкость материалов марки ТЕРМОРАН [1] является важной характеристикой материалов, но не дает полного представления о возможностях их практического применения в теплонагруженных изделиях. Поэтому представлялось целесообразным исследовать зависимость основных физико-механических и электрофизических характеристик от длительного воздействия температуры и климатических факторов, близких к реальным условиям эксплуатации.

Испытания показателей свойств исследуемых материалов и их стойкости к указанным воздействующим факторам проводили на стандартных образцах, изготовленных методом литья под давлением, по стандартизованным методикам для испытаний пластмасс и изделий из них.

### *Стойкость к воздействию изменения температуры*

Применительно к условиям эксплуатации более информативным показателем стойкости материала является не его термостойкость, а стойкость к воздействию изменения температуры или термоцикlostойкость, которая воспроизводит эксплуатационные,

сезонные и суточные перепады температур. Исходя из того, что изделия и техника различных отраслей промышленности могут эксплуатироваться в любом из климатических районов, описанных в ГОСТ 15150, с учетом дополнительных увеличений температуры изделий за счет нагрева солнечными лучами, нами был принят для испытаний диапазон изменения температуры с предельными значениями минус 70 и плюс 90°C. Испытания стеклонаполненного ПФС марки ТЕРМОРАН ПФС СВ-40 на стойкость к воздействию изменения температуры проводили по ГОСТ РВ 20.57.416 (метод 205-1) путем последовательной выдержки в камерах тепла и холода при температурах минус 70°C и плюс 90°C по 4 часа при каждой температуре. Общее количество циклов составило 25.

Как видно из данных таблицы 1, физико-механические и электрофизические свойства материала после испытаний практически не изменились и удовлетворяют требованиям ТУ.

Применительно к условиям эксплуатации изделий авиакосмической и другой специальной техники был выбран температурный диапазон изменения температуры с предельными значениями минус 150 и плюс 150°C. При испытаниях выдержка при каждой температуре в цикле составляла не менее 10 минут, а общее количество циклов – 100.

Как видно из данных таблицы 2, показатели и характеристики стеклонаполненного ПФС остались практически на исходном уровне и соответствуют требованиям ТУ.

### *Стойкость к длительному термическому воздействию*

Длительная изотермическая выдержка образцов стеклонаполненного ПФС марки ТЕРМОРАН ПФС СВ-40 при 150°C в течение

**Таблица 1.** Стойкость стеклонаполненного полифениленсульфида марки ТЕРМОРАН ПФС СВ-40 к термоциклированию от –70 до +90°C.

Наименование показателя, единица измерения	Метод определения	Норма по ТУ	Значение показателя	
			до испытаний	после испытаний
Прочность при разрыве, МПа	ГОСТ 11262	≥ 175,0	192,0	183,0
Модуль упругости при растяжении, МПа	ГОСТ 9550	-	15969	15686
Изгибающее напряжение при максимальной нагрузке, МПа	ГОСТ 4648	≥ 260,0	285,4	287,1
Ударная вязкость по Шарпи, кДж/м <sup>2</sup>	ГОСТ 4647	≥ 50	55,8	54,6
Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом·см	ГОСТ 6433.2	≥ 10 <sup>15</sup>	6·10 <sup>16</sup>	6·10 <sup>16</sup>
Электрическая прочность, кВ/мм	ГОСТ 6433.3	≥ 25	34	34

2000 часов на воздухе не привела к изменению физико-механических и электрофизических характеристик, что свидетельствует о его высокой термической устойчивости.

**Таблица 2. Стойкость стеклонаполненного полифениленсульфида марки ТЕРМОРАН ПФС СВ-40 к термоциклированию от –150 до +150°С.**

Наименование показателя, единица измерения	Метод определения	Норма по ТУ	Значение показателя	
			до испытаний	после испытаний
Прочность при разрыве, МПа	ГОСТ 11262	≥ 175,0	189,5	190,8
Изгибающее напряжение при максимальной нагрузке, МПа	ГОСТ 4648	≥ 260,0	286,2	293,2
Прочность при сжатии, МПа	ГОСТ 4651	–	183,9	178,0

С повышением температуры изотермического старения материала до 220–260°С наблюдаются изменения в уровне его свойств: имеет место повышение модуля упругости при растяжении и изгибе (жесткости), а снижение прочности при разрыве и изгибе при 220 и 240°С не превышает 25% (таблицы 3 и 4). Старение при температуре 260°С приводит к дальнейшему, но не критичному (не превышающему 50%), изменению уровня характеристик материала (таблица 5).

Примечательно, что как падение основных физико-механических характеристик, так и повышение жесткости материала стремятся к некоторому равновесному (предельному) значению, не зависящему ни от температуры, ни от продолжительности испытаний, что свидетельствует о преимущественном протекании в ма-

териале процессов физического старения, вызванных изменением кристаллической составляющей ПФС в условиях изотермической выдержки [5]. В пользу этого косвенно свидетельствует сохранение значений показателей электрофизических параметров практически на исходном уровне (таблицы 3–5).

#### *Стойкость к климатическому старению*

Одной из важнейших характеристик полимерных материалов, которая определяет возможности их широкого применения в изделиях техники, является срок их службы, поскольку пластмассы подвержены старению, которым принято называть необратимое изменение их полезных свойств в результате совокупности химических и физических превращений, происходящих при переработке, хранении и эксплуатации [6–7].

Установление срока сохраняемости свойств материала марки ТЕРМОРАН ПФС СВ-40 в условиях хранения в неотапливаемом складском помещении при равновероятном размещении по всей территории РФ проводили по методике ускоренных климатических испытаний (УКИ), разработанной в соответствии с ГОСТ 9.707. Критерий сохраняемости – изменение физико-механических и электрофизических свойств материала не более, чем на 25%.

Факторами климатического старения в соответствии с определяемыми выше условиями хранения и эксплуатации являются температура (как положительная, так и отрицательная), ее суточные и сезонные колебания, а также влажность воздуха. Абсолютная гидрофобность исследуемого материала [1] позволяет не учитывать фактор влажности при разработке режимов УКИ.

В соответствии с ГОСТ 9.707, минимальная положительная температура испытания должна быть равна или выше абсолютного максимума температуры хранения материала, а максимальная должна быть равна или меньше температуры, при которой начинаются

**Таблица 3. Изменение физико-механических и электрофизических свойств материала марки ТЕРМОРАН ПФС СВ-40 при температуре 220°С.**

Наименование параметра	Продолжительность испытаний при 220°С, ч				
	0	48	120	288	720
Прочность при разрыве, МПа	194	198	193	184	156
Модуль упругости при растяжении, МПа	16540	17100	17050	17210	17200
Изгибающее напряжение при максимальной нагрузке, МПа	292	290	286	265	239
Модуль упругости при изгибе, МПа	13640	14230	14120	14250	14390
Ударная вязкость по Шарпи образца без надреза (в ребро), кДж/м <sup>2</sup>	54	46	45	38	31
Тангенс угла диэлектрических потерь, при частоте 1 МГц	0,0025	0,0024	0,0032	0,0023	0,0028
Диэлектрическая проницаемость	4,1	4,0	4,1	4,1	4,1
Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом·см	4·10 <sup>16</sup>	5·10 <sup>16</sup>	6·10 <sup>16</sup>	4·10 <sup>15</sup>	3·10 <sup>15</sup>
Удельное поверхностное электрическое сопротивление, Ом	6·10 <sup>16</sup>	7·10 <sup>16</sup>	8·10 <sup>16</sup>	4·10 <sup>16</sup>	6·10 <sup>15</sup>

**Таблица 4. Изменение физико-механических и электрофизических свойств материала марки ТЕРМОРАН ПФС СВ-40 при температуре 240°С.**

Наименование параметра	Продолжительность испытаний при 240°С, ч				
	0	48	120	288	720
Прочность при разрыве, МПа	194	189	183	178	179
Модуль упругости при растяжении, МПа	16540	17265	17390	17380	17420
Изгибающее напряжение при максимальной нагрузке, МПа	292	281	268	254	228
Модуль упругости при изгибе, МПа	13640	13790	13800	14850	14670
Ударная вязкость по Шарпи образца без надреза (в ребро), кДж/м <sup>2</sup>	54	49	46	36	28
Тангенс угла диэлектрических потерь, при частоте 1 МГц	0,0025	0,0026	0,0023	0,0027	0,0030
Диэлектрическая проницаемость	4,1	4,1	4,0	4,0	4,2
Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом·см	4·10 <sup>16</sup>	2·10 <sup>16</sup>	5·10 <sup>16</sup>	6·10 <sup>15</sup>	4·10 <sup>15</sup>
Удельное поверхностное электрическое сопротивление, Ом	6·10 <sup>16</sup>	4·10 <sup>16</sup>	4·10 <sup>16</sup>	6·10 <sup>16</sup>	7·10 <sup>15</sup>

**Таблица 5. Изменение физико-механических и электрофизических свойств материала марки ТЕРМОРАН ПФС СВ-40 при температуре 260°С.**

Наименование параметра	Продолжительность испытаний при 260°С, ч				
	0	48	120	288	720
Прочность при разрыве, МПа	194	179	166	157	138
Модуль упругости при растяжении, МПа	16540	17580	17745	17850	17755
Изгибающее напряжение при максимальной нагрузке, МПа	292	263	262	245	221
Модуль упругости при изгибе, МПа	13640	13850	14320	14640	14830
Ударная вязкость по Шарпи образца без надреза (в ребро), кДж/м <sup>2</sup>	54	43	38	34	27
Тангенс угла диэлектрических потерь, при частоте 1 МГц	0,0025	0,0026	0,0022	0,0027	0,0029
Диэлектрическая проницаемость	4,1	4,2	4,1	4,0	4,0
Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом·см	4·10 <sup>16</sup>	3·10 <sup>16</sup>	6·10 <sup>16</sup>	6·10 <sup>15</sup>	4·10 <sup>15</sup>
Удельное поверхностное электрическое сопротивление, Ом	6·10 <sup>16</sup>	2·10 <sup>16</sup>	3·10 <sup>15</sup>	1·10 <sup>15</sup>	3·10 <sup>16</sup>

фазовые, структурные или химические превращения материала. Практически значимыми фазовыми превращениями ПФС являются плавление и переход из стеклообразного в высокоэластическое состояние. Температура плавления полифениленсульфида (ПФС) составляет 280–290°C, а температурная область стеклования – от 90 до 110°C. По ГОСТ 16350, предельная положительная температура воздуха на территории Российской Федерации не превышает +45°C, а отрицательные температуры могут достигать –60°C.

Оптимальными являются такие высокие положительные температуры, которые обеспечивают проведение испытаний за минимальное время, но эти температуры не должны слишком сильно отличаться от температур, характерных для условий хранения и эксплуатации, для обеспечения более точного прогнозирования изменения свойств материала при старении в естественных условиях. Исходя из изложенного, для проведения УКИ максимальная положительная температура принята 90°C, а отрицательная – минус 60°C.

Исходя из данных изотермических испытаний (таблицы 3–5), рассчитанная энергия активации начальных стадий процессов изменения ударной вязкости по Шарпи (показателя, для которого имеют место наиболее значительные изменения) составляет 41 кДж/моль.

Основные изменения ударной вязкости при высоких температурах (240–260°C) практически полностью происходят за 48–120 ч. Через 120 ч завершаются и основные изменения прочности при растяжении и изгибающего напряжения (таблицы 3–5). Средняя (эквивалентная) температура (ГОСТ 9.707), рассчитанная для неотапливаемого помещения, составляет около 20°C (293 К).

При температуре ускоренных испытаний 90°C такие же изменения должны наблюдаться через 6370 ч, то есть через 8,8 месяцев. Время испытаний для имитации 25 лет эксплуатации и хранения составит 7950 ч (11 месяцев). В этом случае время воздействия температуры 90°C в течение 1 цикла УКИ, соответствующего 1 году в естественных условиях, должно составлять 318 ч (13 суток).

Для имитации воздействия отрицательных температур и перепадов температур проводят периодические воздействия отрицательных (–60°C в течение 3 часов) и положительных (+60°C в течение 2 часов) температур (ГОСТ 9.707, метод 2). Цикл испытаний, соответствующий 1 году в естественных условиях, должен включать трехкратное повторение воздействия отрицательных и положительных температур.

Сущность методики заключается в проведении УКИ циклами (метод 2 по ГОСТ 9.707), последовательно имитирующими воз-

действие повышенной температуры (+90°C), а также перепадов температур и воздействия пониженных температур (–60°C). Каждый цикл соответствует 1 году хранения и включает выдержку при температуре +90°C в течение 318 ч и последующее трехкратное нагружение циклами с выдержкой при –60°C в течение 3 ч и при +60°C в течение 2 ч.

Как видно из результатов испытаний, представленных в таблице 6, стеклонаполненный ПФС марки ТЕРМОРАН ПФС СВ-40 характеризуется высокой климатической устойчивостью: основные прочностные характеристики материала и показатели электрофизических свойств практически не изменились. Снижение более чем на 10% зарегистрировано только для одного показателя – ударной вязкости по Шарпи, причем лишь через 20 циклов испытания (на 11,5%). Однако эти изменения существенно меньше установленного в ТУ критерия (25%) даже при более длительных испытаниях (12,5% через 30 циклов). Аналогичные изменения при эквивалентной температуре 18°C должны произойти через  $2,7 \cdot 10^6$  ч, что составляет ~30 лет, причем с учетом кинетики и масштабов изменения ударной вязкости и других характеристик материала эта оценка является нижней границей. Показатели электрофизических свойств не изменились.

Как видно из результатов испытаний, представленных в таблице 6, стеклонаполненный ПФС марки ТЕРМОРАН ПФС СВ-40 характеризуется высокой климатической устойчивостью: основные прочностные характеристики материала практически не изменились, а снижение на уровне (13±0,5)% зарегистрировано только для одного показателя – ударной вязкости по Шарпи.

Таким образом, срок сохраняемости стеклонаполненного ПФС марки ТЕРМОРАН ПФС СВ-40 в условиях хранения в неотапливаемом складском помещении при равновероятном размещении на территории РФ составляет не менее 30 лет.

Согласно данным термогравиметрического анализа, проведенного на приборе TGA Q50 фирмы TA Instruments в соответствии с ГОСТ 9.715 (скорость подъема температуры 10°C/мин, на воздухе), изменений в характере и количественных показателях процесса деструкции образцов материала в процессе УКИ не наблюдалось, что свидетельствует о хорошей термостабилизации исследуемого материала.

Как видно из данных таблицы 6, в процессе УКИ в материале протекают процессы, приводящие к изменениям степени кристалличности, рассчитанной по энтальпии плавления ПФС (в качестве

**Таблица 6. Изменение физико-механических и электрофизических свойств материала марки ТЕРМОРАН ПФС СВ-40 в процессе ускоренных климатических испытаний.**

Наименование показателя свойств материала	Метод испытаний	Единица измер.	Значение показателя свойств материала в процессе ускоренного хранения, годы									
			0	1	2	3	5	10	15	20	25	30
<b>Физико-механические свойства</b>												
Прочность при разрыве	ГОСТ 11262	МПа	194,0	201,1	201,4	202,2	205,0	200,7	198,4	197,3	195,0	195,6
Модуль упругости при растяжении	ГОСТ 9550	МПа	16540	16860	16840	16800	16670	16580	16220	16190	16370	16140
Изгибающее напряжение при максимальной нагрузке	ГОСТ 4648	МПа	292,2	298,6	298,4	302,3	299,8	294,4	290,7	288,0	291,1	290,5
Модуль упругости при изгибе	ГОСТ 4648	МПа	13640	14770	14870	14850	14910	14930	14860	14400	14320	14360
Ударная вязкость по Шарпи образца без надреза	ГОСТ 4647	кДж/м <sup>2</sup>	54,1	51,0	50,7	51,2	52,4	51,5	51,5	47,9	46,8	47,3
<b>Электрофизические свойства</b>												
Электрическая прочность	ГОСТ 6433.3	кВ/мм	32	31	32	34	34	34	33	32	32	–
Удельное поверхностное электрическое сопротивление	ГОСТ 6433.2	Ом	6·10 <sup>16</sup>	4·10 <sup>15</sup>	6·10 <sup>15</sup>	1·10 <sup>16</sup>	8·10 <sup>15</sup>	3·10 <sup>15</sup>	4·10 <sup>15</sup>	2·10 <sup>15</sup>	1·10 <sup>15</sup>	–
Удельное объемное электрическое сопротивление	ГОСТ 6433.2	Ом·см	4·10 <sup>16</sup>	4·10 <sup>16</sup>	3·10 <sup>16</sup>	4·10 <sup>16</sup>	4·10 <sup>16</sup>	4·10 <sup>16</sup>	4·10 <sup>16</sup>	2·10 <sup>16</sup>	2·10 <sup>16</sup>	–
Диэлектрическая проницаемость	ГОСТ 22372		4,10	4,02	4,02	4,02	4,02	4,02	4,02	4,02	4,03	–
Степень кристалличности ПФС	–	%	47	47	53	51	56	47	50	49	–	43

эталонного использовали значение энтальпии плавления кристаллического ПФС, равное 112 Дж/г [8]): ДСК-термограммы плавления образцов материала снимали 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).

В целом, характер изменения показателя свойств материала в процессе УКИ (таблица 6), на наш взгляд, является закономерным для стеклонаполненных материалов на основе кристаллизующихся термопластов и обусловлен протеканием в материале процессов докристаллизации полимера и накоплением повреждений на границе раздела полимер-стекловолокно, приводящих к повышению дефектности (пористости) стеклонаполненного материала [9]. На начальном этапе старения превалирующим фактором снижения показателя ударной вязкости является дополнительная кристаллизация и повышение степени кристалличности ПФС. При больших временах старения (более 15 лет) при продолжающихся структурных перестройках в ПФС доминирующим становится процесс накопления повреждений в материале вследствие сезонных и суточных перепадов температур, что и обуславливает снижение показателя ударной вязкости и остальных свойств материала.

Приведенные результаты исследований вместе с ранее опубликованными данными [1–5] дают достаточно полное представление о прочностных, технологических и эксплуатационных характеристиках материалов марки ТЕРМОРАН и их стойкости к термическим, климатическим и другим воздействующим факторам, что позволяет использовать данные материалы в производстве широкой номенклатуры деталей изделий в различных отраслях техники, требующих современных высокотехнологичных материалов, работоспособных в широком диапазоне температур и экстремальных условиях эксплуатации.

#### Литература

1. 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.
2. Саморядов А.В., Калугина Е.В., Битт В.В. Стеклонаполненные полифениленсульфиды ТЕРМОРАН: переработка и применение // Пластические массы. – 2020. – №3–4. – С. 42–45.
3. Ivanov V.B., Bitt V.V., Solina E.V., Samoryadov A.V. Reversible and Irreversible Color Change during Photo and Thermal Degradation of PolyphenyleneSulfide Composite // *Polymers*. – 2019. – V. 11. – № 10. P. 1579–1584.
4. Иванов В.Б., Солина Е.В., Саморядов А.В. Влияние условий облучения на фотодеструкцию ударопрочного композита на основе полифениленсульфида // *Все материалы. Энциклопедический справочник*. – 2019 – №11. – С. 32–37. DOI: 10.31044 / 1994-6260-2019-0-11-32-37.
5. Битт В.В., Борисова О.В., Кудрявцева М.В., Калугина Е.В., Саморядов А.В. Исследование термических характеристик полифениленсульфидов // *Технологии и материалы для экстремальных условий. Материалы Всероссийской научной конференции. г. Звенигород, 10–14 декабря 2018 г.* – М.: МЦАИ РАН, 2018. – С. 227–235.
6. Эмануэль Н.М., Бучаченко А.Л. Химическая физика старения и стабилизации полимеров. – М.: Наука, 1982. – 359 с.
7. Карпунин О.Н. Определение срока службы полимерного материала как физико-химическая проблема // *Успехи химии*. – 1980. – Т. 49. – Вып. 8. – С. 1523–1553.
8. 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.
9. Саморядов А.В., Паршиков Ю.Г. Основные закономерности старения стеклонаполненных полиамидов // *Российский химический журнал*. – 2016. – Т.60. – № 4. – С. 64–79.