

Исследование комплекса свойств угленаполненных полифениленсульфидов

Study of the complex of properties of carbon-filled polyphenylene sulfides

A.B. САМОЯДОВ¹, В.В. БИТТ², Е.В. КАЛУГИНА², Е.С. УСЕНКО³

A.V. SAMORYADOV¹, V.V. BITT², E.V. KALUGINA², E.S. USENKO³

¹ ФГБУН Межведомственный центр аналитических исследований в области физики, химии и биологии при Президиуме Российской академии наук, Москва, Россия

² Общество с ограниченной ответственностью «Группа ПОЛИПЛАСТИК», Москва, Россия

³ Общество с ограниченной ответственностью «ТЕХПРОМ-Нефтегазовые системы», Москва, Россия

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

² POLYPLASTIC Group, LLC, Moscow, Russia

³ Tekhprom – NGS, LLC, Moscow, Russia

Kalugina@polyplastic.ru

В работе исследованы термические и технологические характеристики угленаполненных композиций на основе полифениленсульфида. Установлено, что идентифицированные низкомолекулярные примеси имеют сырьевое происхождение и не оказывают значимого влияния на термостойкость и реологическое поведение исследованных угленаполненных композиций при переработке методами экструзии и литья под давлением. На термические характеристики угленаполненных композиций заметное влияние оказывает химическая природа вводимых технологических и модифицирующих добавок.

Ключевые слова: полифениленсульфид, полимерные компаунды, углеродное волокно, термостабильность, реокинетические кривые

The thermal and technological characteristics of carbon-filled compositions based on polyphenylene sulfide are investigated. It has been found that the identified low-molecular impurities are of raw material origin and do not significantly affect the thermal stability and rheological behavior of the studied carbon-filled compositions during processing by extrusion and injection molding. The thermal characteristics of carbon-filled compositions are significantly influenced by the chemical nature of the introduced technological and modifying additives.

Keywords: polyphenylene sulfide, polymer compounds, carbon fiber, thermal stability, rheokinetic curves

DOI: 10.35164/0554-2901-2023-7-8-3-5

Анализ марочного ассортимента материалов на основе полифениленсульфида (ПФС) показывает, что основной объем их производства и применения приходится на литьевые композиции с 40 масс.% содержанием стекловолокна, применяемые в качестве высокопрочных конструкционных материалов [1].

Расширяющееся в последние годы применение полимерных композиционных материалов (ПКМ) на основе ПФС в самолетостроении привело к появлению материалов, наполненных углеродным волокном, основной объем среди которых занимают композиции, наполненные «длинным» волокном по пултрузионной технологии [2], производство которых освоено под марками Toray Cetex (Toray Industries Inc., Япония) [3], CELSTRAN CFR-TP PPS (Celanese Corp., США) [4], PPS-Xytron (DSM Engineering Plastics, Нидерланды) [5] и др.

В данной работе представлены результаты исследований термических и технологических характеристик отечественных угленаполненных ПКМ на основе полифениленсульфида различного композиционного состава, получаемых методом экструзионного компаундирования.

Объекты исследований

Для проведения исследований были изготовлены полимерные композиционные материалы (ПКМ) на основе ПФС линейного строения с показателем текучести расплава (ПТР) 300 г/10 мин при температуре 320°C и нагрузке 5 кг, содержащих следующие наполнители: 15 масс.% углеродного волокна (шифр УВ-15), 15 масс.% углеродного волокна и 4 масс.% сополимера этилена, содержащего реакционноспособные непредельные и эпоксигруппы (шифр УВ-15УП), 15 масс.% углеродного волокна и 12 масс.%

фторопласта (шифр УВ-15АФ), 25 масс.% углеродного волокна (шифр УВ-25), 30 масс.% углеродного волокна (шифр УВ-30). Кроме того, в каждую композицию были введены антиоксиданты и технологическая смазка в количестве 0,6 масс.% и 0,3 масс.%, соответственно.

Методы и методики исследований

Исследование термических характеристик ПКМ проводили на приборе синхронного термогравиметрического и термического анализа (ТГА/ДТА) модели STA 449 F5 Jupiter фирмы Netzsch (Германия) при скорости нагрева 10°C/мин.

Реологические характеристики материалов исследовали методом ротационной вискозиметрии на приборе AR2000ex фирмы TA Instruments (США) в диапазоне скоростей сдвига от 0,1 до 600 1/с.

Качественный состав летучих продуктов, выделяющихся при нагревании ПФС при температурах выше 200°C, определяли с помощью хромато-масс-спектрометра (ГХ-МС) фирмы Thermo Scientific (США) по методике, подробно изложенной в работе [1].

Изготовление композиций ПФС осуществляли на лабораторной экструзионной линии модели ТЕК-25 фирмы SMPLATEK, оснащенной двухшнековым экструдером с однонаправленным вращением шнеков диаметром 25 мм и соотношением длины шнека к диаметру, равным 48.

Перед компаундированием в течение 3–5 мин. смешивали порошкообразный полифениленсульфид и добавки, а затем полученную смесь загружали в бункер экструдера. Углеродное волокно подавалось в расплав ПФС с добавками через зону дегазации экструдера. Компаундирование осуществляли при температуре 300–320°C.

Термические характеристики композиций

По данным динамического ТГА/ДТА анализа (рис. 1 – для иллюстрации приведены данные для композиции УВ-15 и УВ-15УП), угленаполненные ПФС характеризуются высокой термостойкостью. Температуры начала разложения на воздухе при оценке по пересечению касательных к термогравиметрической кривой в соответствии с ГОСТ 29127-91 составляют от 483 до 501°C. Более низкий показатель термостойкости (401°C) имеет угленаполненная ударопрочная композиция УВ-15УП ввиду наличия в ее составе менее термостойкого по сравнению с ПФС сополимера этилена, содержащего реакционноспособные непредельные и эпоксигруппы.

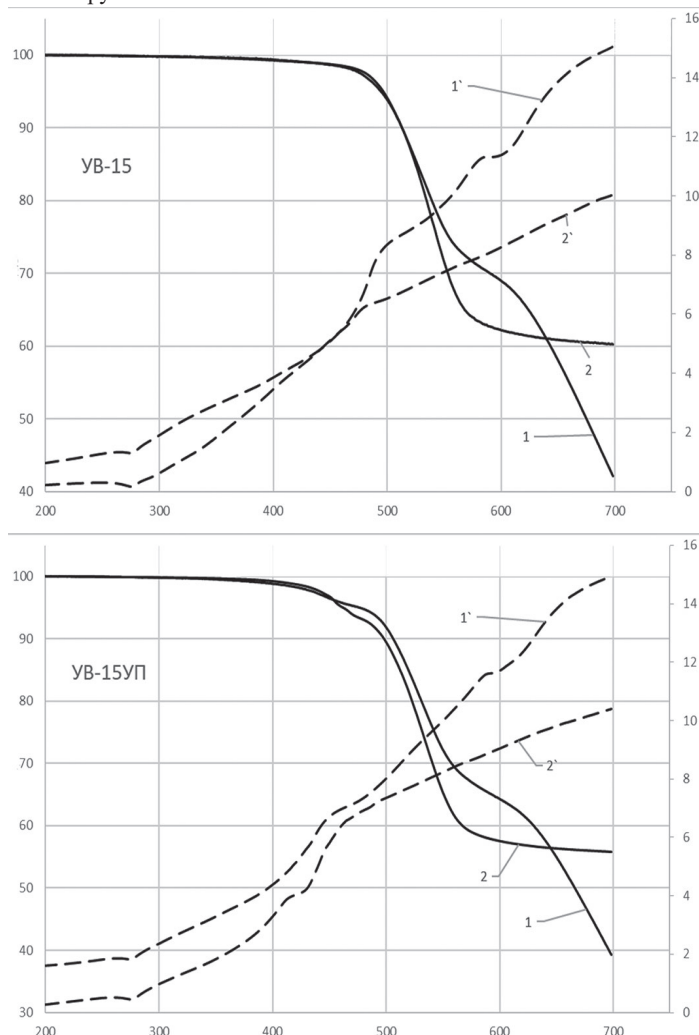


Рис. 1. Термограммы ТГА (сплошная линия) и ДТА (пунктирная линия) угленаполненного ПФС УВ-15 и УВ-15УП на воздухе (1, 1') и в инертной среде (2, 2').

Характер термоокислительной деструкции угленаполненных композиций, за исключением УВ-15УП, одинаков: деструкция протекает в две стадии с потерей порядка 25–30 масс.% на первой стадии и до полного разложения полимерной основы в течение второй стадии деструкции. Характер разложения композиции УВ-15УП – трехстадийный: на первой стадии в диапазоне 403–456°C деструкция сополимера этилена сопровождается потерей массы около 3,0 масс.% (таблица 1), характер разложения на второй и третьей стадиях аналогичен другим ПКМ, исследованным в данной работе. В целом, по характеру и количественным показателям термических характеристик угленаполненные ПФС очень хорошо коррелируют с данными, ранее описанными для ненаполненных [6] и стеклонаполненных ПФС [7].

Показатели термостойкости исследованных композиций в инертной среде имеют более высокие значения (таблица 1, рис. 1). При этом процесс термической деструкции протекает в одну стадию с формированием в инертной среде коксового остатка, составляющего порядка 40 масс.% (за вычетом массы наполнителя), что соответствует ранее полученным данным по термодеструкции ПФС [8].

Таблица 1. Термические характеристики угленаполненных композиций ПФС.

Наименование показателя	Шифр угленаполненного полифениленсульфида			
	УВ-15*	УВ-15УП*	УВ-15АФ*	УВ-30*
Температура начала разложения на 1-й стадии, °C	487,8/498,0	403,0/431,2	501,9/514,2	483,0/500,1
Температура окончания 1-й стадии, °C	555,0/567,6	456,8/456,8	547,9/559,6	541,8/568,3
Температура начала 2-й стадии разложения, °C	625,7/–	499,3/502,7	604,6/–	616,6/–
Температура 2-й стадии разложения, °C	701/–	555,7/561,9	700/–	700/–
Температура начала 3-й стадии разложения, °C	–	633,8/–	–	–
Температура полного разложения, °C	–	700/–	–	–

* в числителе приведены параметры испытаний на воздухе, в знаменателе – в среде азота

Анализ летучих продуктов, выделяющихся при термическом воздействии

Качественный состав летучих продуктов, выделившихся при нагревании из анализируемых угленаполненных композиций ПФС, установленный хромато-масс-спектрометрическим методом, включает более 30 соединений: типичная хроматограмма приведена на рис. 2. Перечень основных летучих продуктов и их содержание приведены в таблице 2; компоненты и соединения, содержание которых в выделенных продуктах составляло менее 1,0%, не учтены.

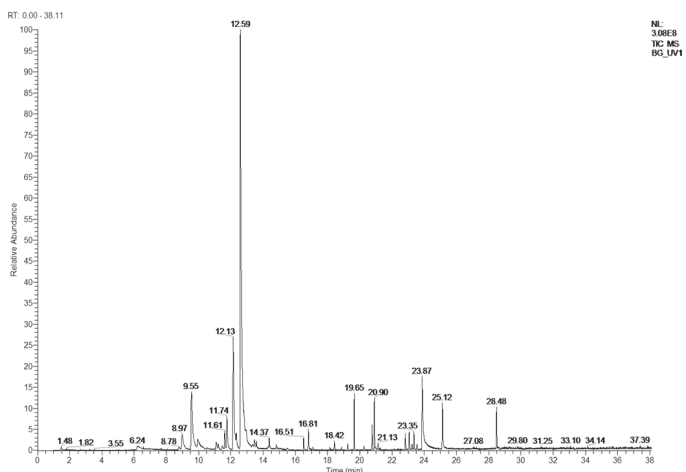


Рис. 2. Хроматограмма летучих продуктов, выделившихся из композиции УВ-15.

Основным летучим продуктом во всех исследованных ПКМ ПФС является N-метилпирролидон – растворитель, используемый для синтеза ПФС, а также 1,3-дихлорбензол – примесь к 1,4-дихлорбензолу – исходному мономеру для синтеза ПФС.

Следует отметить, что в композиции УВ-15УП в составе летучих продуктов обнаружено более высокое содержание N-метилпирролидона и его производных, в то время как производные хлорбензолов и дихлордифенилсульфида (низкомолекулярный олигомер ПФС) не обнаружены, что, вероятно, связано с взаимодействием последних с реакционноспособными группами сополимера этилена.

В летучих продуктах исследованных композиций ПФС присутствуют ксилолы, являющиеся примесями в растворителях, исполь-

зуемых при синтезе и очистке ПФС, а также продукты распада антиоксидантов, образовавшиеся в процессе компаундирования и переработки литьем под давлением.

Таблица 2. Качественный состав летучих, выделившихся из угленаполненных композиций ПФС.

№	Вещество	Содержание летучих веществ, масс. %			
		УВ-15	УВ-15УП	УВ-15АФ	УВ-30
1	Мета-, пара-ксилол	~10	~1,3	~2,3	~2,8
2	1,3-дихлорбензол	11,6%	–	13,6	14,6
3	Производные хлорбензола	3,8	3,4	1,9	5,3
4	N-метилпирролидон и его производные	44,5	~55	41,3	49,4
5	Хлорсодержащий ароматический амин и его производные	8,0	6,3	6,1	9,2
6	4,2'-дихлородифенилсульфид	2,8	–	1,6	5,6
7	2,4-дитретбутилфенол и др. затрудненные фенолы	2,1	10,2	10,0	1,0

Таким образом, по результатам хромато-масс-спектрометрии установлено, что из угленаполненных композиций ПФС при высоких температурах выделяются летучие продукты, представляющие, в основном, остатки растворителей, используемых при синтезе ПФС, а также примеси сырьевого происхождения.

Технологические характеристики

Термостабильность расплава оценивали по кинетическим кривым изменения крутящего момента от времени при постоянной температуре. За время термостабильности принимался участок кинетической кривой, на котором не происходит существенного изменения крутящего момента.

Из данных рис. 3 видно, что исследованные угленаполненные ПКМ имеют высокую термостабильность расплава, поскольку крутящий момент (вязкость расплава) остается практически неизменным при температуре 320°C вплоть до 20 мин, а при более длительной выдержке возрастает, что свидетельствует о протекании процессов сшивки после окончания периода термостабильности. При температуре 340°C процесс нарастания вязкости ускоряется, а термостабильность расплава хотя и снижается, но остается на уровне, достаточном для переработки композиций методами экструзии и литья под давлением.

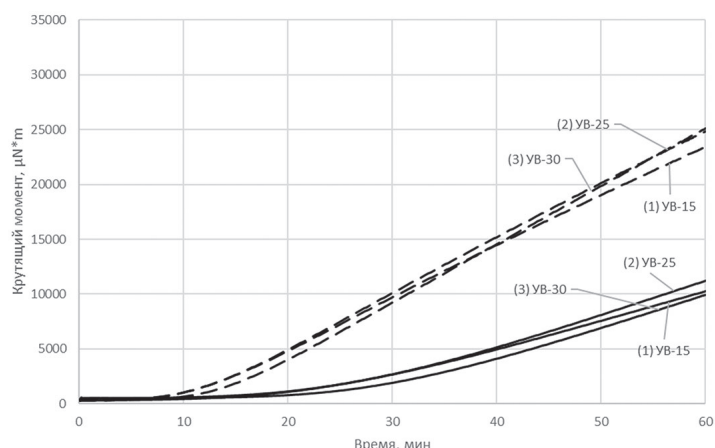


Рис. 3. Изменение крутящего момента угленаполненных ПФС при температуре 320 (сплошные линии) и 340°C (пунктирные линии): 1 – УВ-15, 2 – УВ-25, 3 – УВ-30.

Влияние наполнителей на текучесть ПКМ в диапазоне температур переработки изучали по характеру течения расплавов исследуемых угленаполненных композиций при температуре 320 и

340°C в широком диапазоне скоростей сдвига в режиме осцилляции. Из данных, приведенных на рис. 4, видно, что при указанных температурах вязкость расплава угленаполненных ПКМ монотонно снижается с повышением скорости сдвига во всем реализованном диапазоне скоростей сдвига. При этом характер изменения вязкости расплавов в целом совпадает с данными по изменению ПТР этих композиций.

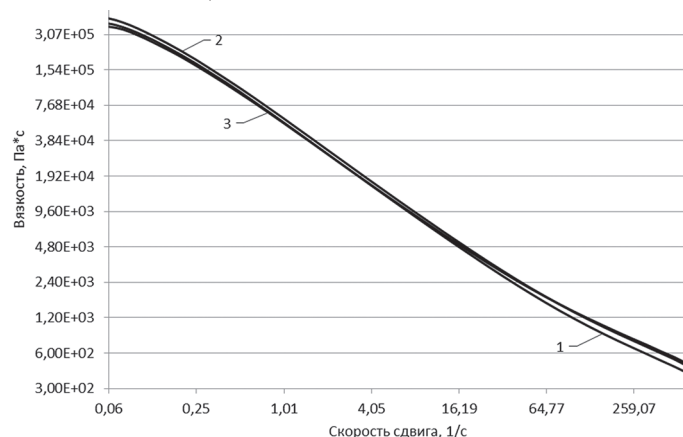


Рис. 4. Зависимость вязкости расплава от скорости сдвига композиций на основе ПФС: 1 – УВ-15, 2 – УВ-25, 3 – УВ-30 (температура 320°C).

Из результатов проведенных исследований следует, что введение углеродного волокна в ПФС оказывает аналогичное влияние на термические и технологические свойства получаемых ПКМ, как и в случае наполнения стекловолокном [2]. Заметное влияние на термические характеристики оказывает химическая природа модифицирующих добавок. Если технологическая или модифицирующая добавка имеет существенно меньшую термостабильность, чем ПФС, то это проявляется на ТГА массовыми потерями при более низкой температуре.

Исследованиями реологических характеристик угленаполненных композиций на основе ПФС показано, что ПКМ чувствительны к сдвиговым нагрузкам: повышение скорости сдвига в значительно большей степени влияет на вязкость расплава по сравнению с повышением температуры, что позволяет регулировать текучесть этих ПКМ при переработке литьем под давлением за счет повышения сдвиговых деформаций, реализуемых в результате повышения скорости впрыска на термопластавтоматах. Обнаруженные технологические примеси практически не оказывают влияния на условия переработки и, как следствие, качество готового продукта.

Литература

- Саморядов А.В., Иванов В.Б., Калугина Е.В. Свойства и применение стеклонаполненных полифениленсульфидов. – Рос. хим. ж. 2020. Т. 64. №4. С. 3–19. DOI: 10.6060/rcj.2020644.1.
- Total Materia. – URL: https://totalmateria.com/TM_materials.aspx?st= PROPRIETARY...
- Toray Cetex® TC1100 – Toray Advanced Composites. – URL: <https://toraytac.com/product-explorer...Toray-Cetex-TC1100>.
- Celstran® cfr-tp pps. – URL: <https://materials.celanese.com...CELSTRAN® CFR-TP PPS CF60>.
- PPS – Xytron. – URL: <https://dsm.com/engineering-materials...products/xytron.html>.
- Калугина Е.В., Битт В.В., Саморядов А.В., Паршиков Ю.Г. Исследования термических характеристик полифениленсульфидов // Пластические массы. – № 3–4. – 2022. – с. 25–29. DOI: 10.35164/0554-2901-2022-3-4-25-29.
- 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. DOI: 10.35164/0554-2901-2019-7-8-52-56.
- Битт В.В., Калугина Е.В., Паршиков Ю.Г., Саморядов А.В. Сравнительный анализ полифениленсульфидов отечественного и зарубежного производства // Пластические массы. – 2022. – №11–22. – с. 13–16. DOI: 10.35164/0554-2901-2022-11-12-13-16.