

СИНТЕЗ И ПЕРЕРАБОТКА ПОЛИМЕРОВ И КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ

УДК 691.175.2

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТЬ ЛИТЬЕВЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИФЕНИЛЕНСУЛЬФИДОВ

**А.Б. Баранов^{1,@}, И.Н. Цапенко², А.В. Петроградский¹,
И.Д. Симонов-Емельянов¹, Н.Л. Шембель¹**

¹Московский технологический университет (Институт тонких химических технологий),
Москва, 119571 Россия

²ООО «Пластален», Москва, 107370 Россия

@Автор для переписки, e-mail: qsefdesx@gmail.com

Исследованы реологические свойства расплавов полифениленсульфидов (ПФС) и композиционных материалов на их основе в широком интервале температур и концентраций наполнителей разной природы. Установлено, что введение реологических добавок в дисперсно- и гибридно-наполненные полимерные композиционные материалы позволяет существенно уменьшить вязкость и улучшить перерабатываемость композиций. Введение термостабилизирующих добавок позволяет повысить температуру переработки композиционных материалов на основе ПФС с 320 до 340°C. Получены полные кривые термостабильности для ПФС-композиций в широком диапазоне температур.

Ключевые слова: термопласты, полисульфоны, реологические характеристики.

RHEOLOGICAL PROPERTIES AND THERMAL STABILITY OF CAST COMPOSITIONS BASED ON POLYPHENYLENESULPHIDES

**A.B. Baranov^{1,@}, I.N. Tsapenko², A.V. Petrogradsky¹, I.D. Simonov-Emelyanov¹,
N.L. Shembel¹**

¹Moscow Technological University (Institute of Fine Chemical Technologies),
Moscow, 119571 Russia

²JSC «Plastalen», Moscow, 107370 Russia

@Corresponding author e-mail: qsefdesx@gmail.com

The rheological properties of polysulfide (PPS) melts and composite materials based on them were investigated in a wide range of temperatures and concentrations of fillers of different nature. It was established that the introduction of rheological additives into dispersed and hybrid-filled composite materials allows significantly reducing the viscosity and improving the processability of the compositions. Introduction of heat-stabilizing additives into PPS allows expanding the temperature interval of processing the composite materials based on PFC from 320 to 340°C. Complete thermal stability curves for the PPS compositions in a wide temperature range were obtained.

Keywords: thermoplastics, polyphenylenesulphides, rheological properties.

Полифениленсульфиды (ПФС) – терлостойкие полимеры конструкционного назначения класса полиариленов [1]. Широкий марочный ассортимент полифениленсульфидов и композиционных материалов на их основе выпускает широко известная японская компания «DIC Corporation». В качестве модификаторов ПФС и композиционных материалов на их основе используются различные свето- и термостабилизаторы, сшивающие агенты, а также реологические добавки. Литьевые полимерные ком-

позиционные материалы (ПКМ) на основе ПФС содержат, как правило, от 30 до 40% масс. коротких стеклянных (СВ) или углеродных волокон (УВ). В последнее время широко используются гибридные наполнители, представляющие собой смесь коротких волокон и дисперсных наполнителей (стекловолокно + тальк, каолин, монтмориллонит и др.) [2].

Основной проблемой при переработке ПФС в изделия разной толщины и конфигурации является их высокая вязкость и низкая текучесть расплава

при высоких температурах переработки. Повышение температуры переработки снижает вязкость расплава, однако одновременно возникает проблема термоокислительной деструкции полимера и ухудшения эксплуатационных характеристик и внешнего вида изделий.

В связи с этим исследование реологических свойств, термостабильности ПФС и композиционных материалов на их основе в зависимости от природы и содержания наполнителей и процессинговых добавок представляет актуальную задачу.

В качестве объектов исследования были выбраны различные марки полифениленсульфидов и поли-

мерных композиционных материалов (ПКМ) на их основе, выпускаемые компанией «DIC Corporation», Япония (см. табл. 1). Цель работы состояла в изучении влияния содержания коротких стекловолокон, состава гибридных наполнителей, типов свето- и термостабилизаторов, а также реологических добавок на текучесть расплавов и их термостабильность в интервале температур переработки полимерных материалов.

Экспериментальная часть

Объекты исследования представлены в табл. 1.

Таблица 1. Составы различных марок ПКМ на основе ПФС, «DIC Corporation» (Япония)

Марка ПКМ на основе ПФС	Содержание, % масс.		Добавки (направленность действия)
	стеклянные волокна (СВ)	минеральный наполнитель (МН) – тальк	
Z-200-E5	-	-	-
FZ-1130-D5	30	-	термостабилизатор (гидролитическая стабильность – Д-2)
FZ-1140-D5	40	-	термостабилизатор (гидролитическая стабильность – Д-2)
FZ-1140-R5	40	-	светостабилизатор (улучшение белизны – Д-1)
FZ-2140	40	-	-
FZ-2140-B2	40	-	смазка (реологическая добавка – Д-3)
FZ-2140-D9	40	-	светостабилизатор + смазка (Д-1 + Д-3)
Z-240	40	-	-
Z-650	30	30	-
FZ-3600	30	30	смазка (реологическая добавка – Д-3)
FZ-6600-B2	35	15	смазка (реологическая добавка – Д-3)

Вязкость расплавов полимерных материалов определяли на капиллярном вискозиметре «ИИРТ-АМ» при постоянном напряжении сдвига (17.2 МПа) в изотермических условиях в широком интервале температур переработки (280–340°C). Показатель текучести расплава (ПТР) определяли при температуре 300°C и нагрузке 21.6 Н (ГОСТ 11645-73).

Термостабильность расплавов ПФС в области температур от 290 до 340°C исследовали на капиллярном вискозиметре «ИИРТ-АМ» согласно методике, приведенной в работе [3]. За время термостабильности ($\tau_{тс}$) полимера при заданной температуре принимали время, при котором изменение массы (вязкости) экструдата не превышало 10%.

Полимерные композиционные материалы перед испытаниями высушивали при температуре 135°C в течение 4 ч под вакуумом до остаточной влажности ~ 0.05%.

Результаты и их обсуждение

Основной технологической характеристикой термопластичных полимеров является показатель те-

кучести расплава (ПТР). Полученные данные по ПТР для полимерных композиционных материалов на основе ПФС различных марок представлены в табл. 2.

При введении коротких стеклянных волокон (СВ) с увеличением их содержания от 30 до 40% масс. для ПФС марок FZ-1130-D5, FZ-1140-R5 и FZ-1140-D5 показатель текучести расплава при нагрузке 21.6 Н снижается от 6.0 до 5.0 г/10 мин [4].

Как демонстрирует сопоставительный анализ данных, полученных для полимерных композиционных материалов на основе ПФС (марки Z-200-E5 и FZ-2140-D9), введение добавок Д-1 и Д-3 приводит к возрастанию показателя текучести расплава практически в 2 раза, от 7.5 до 14 г/10 мин.

Наполнение полимерных материалов короткими стеклянными волокнами (СВ) приводит к формированию в матрице ПФС дисперсно-армированной структуры и, как следствие, к росту прочности, модуля упругости, теплостойкости. Но, с другой стороны, наполнение композиции оказывает существенное влияние на технологические свойства материала –

Таблица 2. Показатели текучести расплава ПФС и полимерных композиционных материалов на основе ПФС

Показатель ПТР, г/10 мин при 300°C	Марки ПКМ на основе ПФС										
	Z-240	Z-650	FZ-1140-D5	FZ-1140-R5	FZ-1130-D5	Z-200-E5	FZ-2140	FZ-3600	FZ-2140-R5	FZ-2140-D9	FZ-6600-B2
нагрузка 21.6 Н	2.5	4.5	5.0	5.0	6.0	7.5	12.5	12.5	14.0	14.0	14.5

повышается вязкость и ухудшается перерабатываемость материала в изделия методом экструзии и литья под давлением.

В настоящее время японская компания «DIC Corporation» предоставляет широкий ассортимент полимерных композиционных материалов на основе ПФС, отличающихся типом и содержанием наполнителей до 12.5–17% об. (стекловолокно, углеродное волокно, тальк, гибридные наполнители). На рис. 1 приведены результаты исследований зависимости вязкости расплавов для стекло- и минералонаполненных композиций ПФС от температуры.

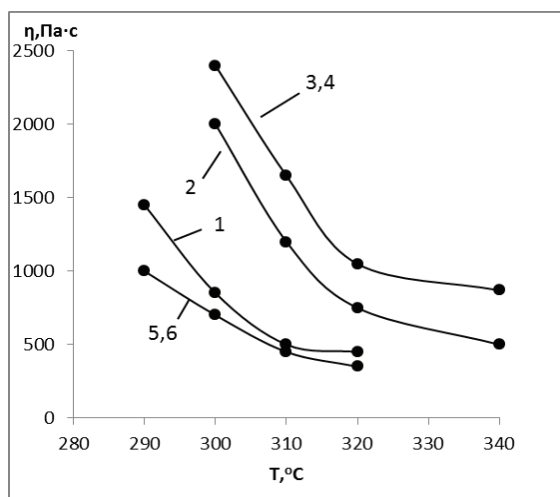


Рис. 1. Зависимость вязкости расплавов ПФС от температуры:

- Z-200-E5 (1); FZ-1130-D5 (30% масс. СВ + Д2) (2);
- FZ-1140-D5 (40% масс. СВ + Д-2) (3);
- FZ-1140-R5 (40% масс. СВ + Д-1) (4);
- FZ-2140-D9 (40% масс. СВ + Д3 + Д1) (5);
- FZ-6600-B2 (35% масс. СВ + 15% масс. МН + Д3) (6).

Для ПФС марки Z-200-E5 с повышением температуры от 290 до 310°C вязкость уменьшается ~ в 3 раза (с 1450 до 450 Па·с); при дальнейшем повышении температуры до 320°C вязкость практически не изменяется.

При наполнении ПФС стеклянными волокнами до 30% масс. (марка FZ-1130-D5) вязкость расплава увеличивается в 3.3 раза (от 600 до 2000 Па·с) в интервале температур 290–340°C. При дальнейшем увеличении содержания наполнителя до 40% масс. вязкость увеличивается приблизительно на 20%. Следует отметить,

что для ПФС FZ-1130-D5 при температуре 340°C вязкость имеет сопоставимые значения с ненаполненным полифениленсульфидом (марка Z-200-E5).

Введение термостабилизирующей и светостабилизирующей добавок (Д-2 и Д-1) в ПФС (марки FZ-1130-D5, FZ-1140-D5, FZ-1140-R5) позволяет повысить предельную температуру переработки с 320 до 340°C (табл. 3).

Для повышения текучести наполненных композиций на основе ПФС в их состав вводят реологические добавки различной природы. На рис. 1 приведены зависимости вязкости расплавов исследованных ПКМ от температуры (марки FZ-1140-D5, FZ-1140-R5, FZ-2140-D9 и FZ-6600-B2), содержащих реологическую добавку Д-3, светостабилизатор Д-1 и термостабилизатор Д-2).

Установлено, что с повышением температуры с 300 до 320°C вязкость ПФС марки FZ-1140-D5 и FZ-1140-R5 снижается примерно в 2.5 раза (с 2350 до 1000 Па·с). При введении реологической добавки Д-3 в ПФС марок FZ-2140-D9 и FZ-6600-B2 вязкость систем снижается приблизительно в 2 раза в этом диапазоне температур, от 700 до 350 Па·с.

Таким образом, разработанные японской компанией «DIC Corporation» полимерные композиционные материалы на основе полифениленсульфидов, наполненные гибридным наполнителем и содержащие реологическую добавку (Д-3), демонстрируют показатели вязкости ниже, чем не содержащий наполнитель ПФС. Как следует из анализа кривых течения расплавов ПФС марок Z-200-E5, FZ-2140, FZ-2140-D9 и FZ-6600-B2 композиции достаточно хорошо перерабатывается в узкой области температур 300–310°C (рис. 1).

Низкие значения вязкости позволяют перерабатывать материалы в изделие с меньшими затратами энергии, однако в области высоких температур, как уже упоминалось, возможна термоокислительная деструкция полимера. Для всех исследуемых материалов необходимо было определить время термостабильности и установить, достаточно ли оно для исключения процесса термоокислительной деструкции полимера при переработке в изделия методами экструзии и литья под давлением [4, 5].

В табл. 3 приведены полученные данные о времени термостабильности расплавов исследуемых композиций на основе ПФС при различных температурах переработки ПКМ.

Таблица 3. Время термостабильности ПФС различных марок

п/п	Марка ПФС	Время термостабильности ($\tau_{т.с.}$, мин) при температуре расплава, °С				
		290	300	310	320	340
1	Z-200-E5	23	15	10	7	НД
2	Z-240	16	12	9	5	НД
3	Z-650	13	10	7	5	НД
4	FZ-1130-D5	не течет	16	11	8	5
5	FZ-1140-D5	не течет	16	11	8	5
6	FZ-1140-R5	не течет	16	11	8	5
7	FZ-2140	17	10	7	5	НД
8	FZ-2140-R5	12	9	5	5	НД
9	FZ-2140-D9	12	9	5	5	НД
10	FZ-3600	14	10	7	5	НД
11	FZ-6600-B2	13	10	6	5	НД

Впервые представлены кривые термостабильности для ПФС с различным содержанием наполнителей и модифицирующих добавок различной природы в широком температурном интервале (рис. 2).

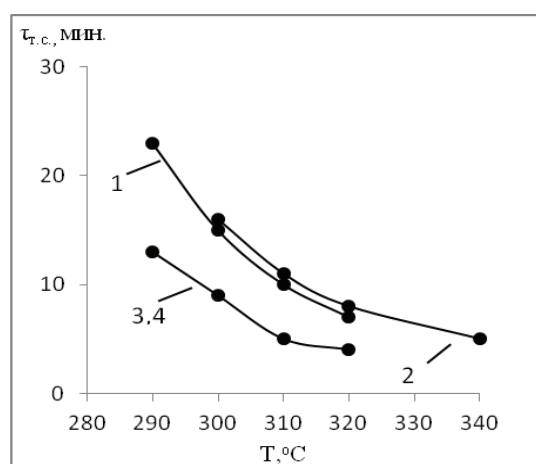


Рис. 2. Зависимость времени термостабильности ПФС от температуры:

Z-200-E5 (1); FZ-1140-D5 (40% масс. СВ + Д2) (2); FZ-2140-D9 (40% масс. СВ + Д1 + Д3) (3); FZ-6600-B2 (35% масс. СВ + 15% масс. МН + Д3).

На рис. 2 видно, что для ПФС марки Z-200-E5 с повышением температуры от 290 до 310°С время термостабильности уменьшается с 23 до 10 мин (примерно в 2.5 раза), и далее изменение замедляется. При добавлении стеклянного наполнителя совместно с термостабилизирующей добавкой Д-2 для ПФС марки FZ-1140-D5 время термостабильности возрастает примерно на 10%, а температурный интервал термостабильности расплава материала увеличивается на 20°С (до 340°С). При введении наполнителей совместно с реологической добавкой Д-3 для ПФС марок FZ-2140-D9 и FZ-6600-B2 время термостабильности снижается во всем диапазоне температур на 20–40%.

В работе было установлено, что зависимость термостабильности расплавов различных марок ПФС (Z-200-E5, FZ-1140-D5, FZ-2140-D9 и FZ-6600-B2) адекватно описывается в интервале температур 290–340°С следующим уравнением:

$$\tau_{т.с.} = a \cdot \exp(bT)$$

где $\tau_{т.с.}$ – время термостабильности расплава, мин; a и b – эмпирические параметры уравнения; T – температура, °С [5].

Рассчитанные значения коэффициентов уравнения (1) приведены в табл. 4. Применение данного уравнения позволяет прогнозировать время термостабильности расплавов композиционных материалов на основе ПФС в интервале температур 290–340°С.

Таблица 4. Константы эмпирического уравнения (1) для описания термостабильности расплавов ПФС

Марка ПФС	Коэффициенты	
	$a \cdot 10^{-6}$	b
Z-200-E5	2.3	-0.04
FZ-1140-D5	0.8	-0.029
FZ-2140-D9, FZ-6600	2.0	-0.04

Выводы

1. На основании результатов изучения реологических свойств расплавов ПФС различных марок установлено, что введение реологической добавки Д-3 снижает вязкость стеклонанополненных композиций приблизительно в 2 раза в интервале температур от 290 до 320°С.

2. Показано, что введение термостабилизирующих добавок Д-1 и Д-2 в ПФС позволяет расширить температурный интервал переработки на 20°С.

3. Установлено, что для ПФС марок Z-200-E5, FZ-1140-D5, FZ-2140-D9 и FZ-6600-B2 температурный интервал переработки составляет не более 10-15°C, а именно, 295–310°C.

Список литературы:

1. Михайлин Ю.А. Полифениленсульфид // Полимерные материалы. 2000. № 9. С. 4–5.
2. Михайлин Ю.А. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы. СПб: Профессия, 2006. С. 261–298.
3. Симонов-Емельянов И.Д., Шембель Н.Л., Прокопов Н.И., Ушакова О.Б., Гервальд А.Ю., Суриков П.В., Марков А.В., Пашкин И.И. // В сб. Методы определения технологических свойств наполнителей и полимерных материалов. М.: МИТХТ, 2014. С. 75.
4. Симонов-Емельянов И.Д., Абрамов В.В. Научные основы технологии литья под давлением // Пластические массы. 1978. № 1. С. 42–44.
5. Баранов А.Б., Симонов-Емельянов И.Д., Андреева Т.И., Прудскова Т.Н., Сазиков В.И. Исследование реологических свойств и термостабильности полиарилсульфонсульфидов отечественных марок // Пластические массы. 2016. № 1-2. С. 7–9.

Об авторах:

Баранов Артём Борисович, аспирант кафедры химии и технологии переработки пластмасс и полимерных композитов Института тонких химических технологий ФГБОУ ВО «Московский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86).

Цапенко Игорь Николаевич, генеральный директор ООО «Пластален» (107370, Россия, Москва, бульвар маршала Рокоссовского, д. 5, стр.1).

Петроградский Артем Викторович, кандидат химических наук, старший научный сотрудник кафедры химии и технологии переработки пластмасс и полимерных композитов Института тонких химических технологий ФГБОУ ВО «Московский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86).

Симонов-Емельянов Игорь Дмитриевич, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой химии и технологии переработки пластмасс и полимерных композитов Института тонких химических технологий ФГБОУ ВО «Московский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86).

Шембель Нелли Леонидовна, кандидат технических наук, старший научный сотрудник кафедры химии и технологии переработки пластмасс и полимерных композитов Института тонких химических технологий ФГБОУ ВО «Московский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86).

Работа выполнена при финансовой поддержке государственной субсидии (базовая часть) № 496332017/54 от 1.02.2017.

References:

1. Mikhajlin Yu.A. Polyphenylenesulfide // Polimernye materialy (Polymer materials. Products, equipment, technology). 2000. № 9. P. 4–5. (in Russ.).
2. Mikhajlin Yu.A. Termoustojchivye polimery i polimernye materialy (Heat resistant polymers and polymeric materials). SPb: Professiya Publ., 2006. P. 261–298. (in Russ.).
3. Simonov-Emel'yanov I.D., Spembel' N.L., Prokopov N.I., Ushakova O.B., Gerval'dA. Yu., Surikov P.V., Markov A.V., Pashkin I.I. // In col.: Metody opredeleniya tekhnologicheskikh svojstv napolnitelej i polimernyx materialov (Methods for determination of technological properties of fillers and polymer materials). M.: MITHT, 2014. P. 75. (in Russ.).
4. Simonov-Emel'yanov I.D., Abramov V.V. Scientific bases of technology of moulding under pressure // Plasticheskie massy (Int. Polymer Science and Technology). 1978. № 1. P. 42–44. (in Russ.).
5. Baranov A.B., Simonov-Emel'yanov I.D., Andreeva T.I., Prudskova T.N., Sazikov V.I. Investigation of rheological properties and thermal stability of polyarizovannogo domestic brands // Plasticheskie massy (Int. Polymer Science and Technology). 2016. № 1-2. P. 7–9. (in Russ.).