

## ИССЛЕДОВАНИЯ ВЫСОКОНАПОЛНЕННЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИФЕНИЛЕНСУЛЬФИДА

А.В. Саморядов<sup>1</sup>, В.В. Битт<sup>2</sup>, Е.В. Калугина<sup>2</sup>, Ю.Г. Паршиков<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ФГБУН Межведомственный центр аналитических исследований в области физики, химии и биологии при Президиуме Российской академии наук, ул. Профсоюзная, д. 65, стр. 6, г. Москва, Россия, 117342

E-mail: a2612sam@yandex.ru

<sup>2</sup>Общество с ограниченной ответственностью «Группа ПОЛИПЛАСТИК», ул. Генерала Дорохова, д. 14, г. Москва, Россия, 119530

E-mail: kalugina@polyplastic.ru

*В статье представлены результаты исследований по установлению зависимостей термических, физико-механических и технологических свойств высоконаполненных полифениленсульфидов в зависимости от вводимых в стеклонаполненный полифениленсульфид порошкообразных минеральных наполнителей, отличающихся химической природой.*

*Показано, что наполнение стеклонаполненного полифениленсульфида порошкообразными наполнителями не влияет на уровень электрофизических свойств, но заметно сказывается на физико-механических и технологических характеристиках высоконаполненных материалов.*

**Ключевые слова:** полифениленсульфид, минеральный наполнитель, термостойкость, реология, прочность

## INVESTIGATION ON HIGHT REINFORCED POLYFENYLENE SULFIDE-BASED COMPOSITION

A.V. Samoryadov<sup>1</sup>, V.V. Bitt<sup>2</sup>, E.V. Kalugina<sup>2</sup>, Yu.G. Parshikov<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Interdepartmental Center for Analytical Research in Physics, Chemistry, and Biology under the Presidium of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia, 117342

E-mail: a2612sam@yandex.ru

<sup>2</sup>Polyplastic GROUP, General Dorokhov Str., 14, Moscow, Russia, 119530

E-mail: kalugina@polyplastic.ru

*The article presents the results of studies to establish the dependencies of thermal, mechanical and technological properties of highly filled polyphenylene sulfides depending on the mineral fillers introduced into the glass-filled polyphenylene sulfide. Mineral fillers differed in chemical and physical structure and nature. It is shown that the filling of glass-filled polyphenylene sulfide with powdered fillers does not affect the level of electrophysical properties, but significantly affects the physical, mechanical and technological characteristics of highly filled materials.*

**Key words:** polyphenylene sulfide, mineral filler, heat stability, rheology, strength

### Для цитирования:

Саморядов А.В., Битт В.В., Калугина Е.В., Паршиков Ю.Г. Исследования высоконаполненных композиций на основе полифениленсульфида. *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва)*. 2024. Т. LXVIII. № 1. С. 3–8. DOI: 10.6060/RCJ.2024681.1.

### For citation:

Samoryadov A.V., Bitt V.V., Kalugina E.V., Parshikov Yu.G. Investigation on hight reinforced polyfenylene sulfide-based composition. *Ros. Khim. Zh.* 2024. V. 68. N 1. P. 3–8. DOI: 10.6060/RCJ.2024681.1.

ВВЕДЕНИЕ

Ранее проведенными работами [1–6] были подробно исследованы термические, технологические, физико-механические и эксплуатационные свойства наиболее применяемых композиций полифениленсульфида (ПФС) отечественной разработки и производства, содержащих 40% стекловолокна. В данной работе представлены результаты исследований влияния различных минеральных порошкообразных наполнителей на формирование термических, технологических и эксплуатационных характеристик высоконаполненных композиций на основе полифениленсульфида.

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 °С и нагрузке 5 кг и гибридных наполнителей, содержащих 40% стекловолокна + 20% порошкообразного минерального наполнителя: микрослюда (шифр СВМ-1), микроволластонита (шифр СВМ-2), гидроксида магния (шифр СВМ-3) и мела гидрофобного (шифр СВМ-4). Дополнительно в каждую композицию были введены антиоксиданты и технологическая смазка в количестве 0,6 масс.% и 0,3 масс.%, соответственно.

ПКМ были охарактеризованы по содержанию летучих и ПТР (табл. 1).

Таблица 1

Характеристика ПКМ

Шифр композиции	Содержание летучих, %		ПТР, г/10 мин
	н.у.- 105 °С	105-200 °С	
СВМ-1	0,085	0,254	76
СВМ-2	0,074	0,211	92
СВМ-3	0,087	0,196	66
СВМ-4	0,087	0,380	31

Содержание летучих веществ, удаляемых при сушке до 105 °С, незначительно, но при выдержке при 200 °С из композиций удаляется от 0,2 до 0,38 масс.% летучих веществ, в составе которых по данным хромато-масс-спектрометрического анализа (хромато-масс-спектрометр фирмы Thermo Scientific, США), проведенных по методике [7], основная масса приходится на остатки растворителей, используемых при проведении поликонденсации и очистки ПФС, а также примеси сырьевого происхождения.

МЕТОДЫ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЙ

Исследование термических характеристик полимеров проводили на приборе синхронного термического анализа (ТГА/ДТА) модели STA 449 F5 Jupiter фирмы Netzsch (Германия) на воздухе при скорости подъема температуры 10 °С/мин.

Кривые вязкости и кинетические кривые изменения крутящего момента со временем были получены методом ротационной вискозиметрии на приборе AR2000ex фирмы TA Instruments (США) при разных скоростях сдвига.

Реологические испытания согласно ISO 1133 проводили на капиллярном вискозиметре модели SB50 фирмы Ceast – Instron (Италия-Англия) с использованием капилляра диаметром 1 мм и длиной 20 мм. Данные по разбуханию расплава ПФС-композиций измерены по ISO 11443 на капиллярном вискозиметре модели SR50 при температуре 320 °С и скорости сдвига 1000 1/с с использованием капилляра с соотношением диаметра к длине, равном 30.

ПТР композиций измеряли в соответствии с ГОСТ 11645-2021 на пластометре Davenport MFI-9 фирмы Lloyd Instruments (Великобритания) при 320 °С и нагрузке 5 кг.

ТЕРМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПОЗИЦИЙ

По данным динамического термогравиметрического анализа (ТГА) на воздухе (рис. 1) наибольшей термостойкостью характеризуются композиции, содержащие в качестве минеральных наполнителей микрослуду и микроволластонит, температуры начала разложения которых составляют 478 и 481 °С. Характер разложения двухстадийный: потери массы на 1 стадии составляют порядка 38%, а на 2-ой ~ 62% от массы продуктов разложения.

ПКМ, наполненные гидроксидом магния и гидрофобным мелом обладают меньшей термостойкостью, для них начало потерь массы наблюдается при 390 и 405 °С, соответственно. Процесс разложения данных композиций трехстадийный, что объясняется деструкцией гидроксида магния в области 300-400 °С в композиции СВМ-3 и удалением стеариновой кислоты, нанесенной на мел в качестве гидрофобного слоя, из композиции СВМ-4.

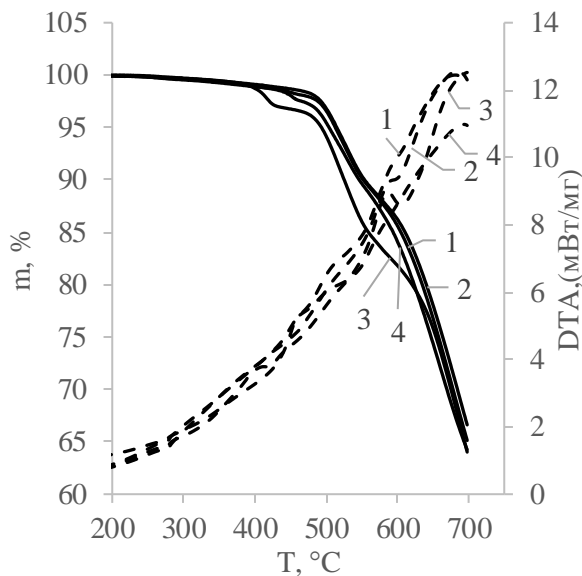


Рис. 1. Данные ТГА/ДТА ПФС композиций: 1 – СВМ-1, 2 – СВМ-2, 3 – СВМ-3, 4 – СВМ-4 (сплошная линия – ТГА, пунктирная – ДТА)

#### ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Температуры пиков плавления исследованных ПКМ, измеренные из кривых ДТА при синхронном ТГА/ДТА анализе, составляют 274–279 °С, из чего можно заключить, что тип вводимого порошкообразного наполнителя не оказывает заметного влияния на формирование кристаллической структуры ПФС в высоконаполненном материале.

Значительное влияние природа используемого порошкового наполнителя оказывает на показатель текучести расплава: микрослюда и гидроксид магния незначительно повышают ПТР высоконаполненных композиций (табл. 1) по сравнению со стеклонеполненным материалом, у которого ПТР равен 63 г/10 мин [2]. Использование микроволластонита повышает, а мел значительно снижает текучесть ПКМ (табл. 1).

Влияние порошкообразных наполнителей на текучесть ПКМ в диапазоне температур переработки изучали по характеру течения расплавов исследуемых высоконаполненных композиций при температуре 320 °С в диапазоне скоростей сдвига от 0,06 до 600 с<sup>-1</sup> в режиме осцилляции. Из данных, приведенных на рис. 2, видно, что вязкость расплава ПКМ монотонно снижается с повышением скорости сдвига во всем исследованном диапазоне скоростей сдвига. При этом характер изменения вязкости расплавов в целом совпадает с данными по изменению ПТР этих композиций.

При низких скоростях сдвига наибольшая вязкость расплава отмечена у композиции ПФС,

наполненной мелом, а наименьшая – у композиции с микроволластонитом. Примечательно, что с увеличением сдвиговых напряжений разница в вязкости расплавов исследованных ПКМ уменьшается и к максимальной скорости сдвига (600 1/с) вязкости расплавов практически сравниваются. Данное наблюдение имеет важное значение с точки зрения технологии переработки высоконаполненных ПКМ, т.к. позволяет достичь их хорошей перерабатываемости методом литья под давлением за счет повышения сдвиговых деформаций, реализуемого в процессе переработки на термопластавтоматах в результате повышения скорости впрыска.

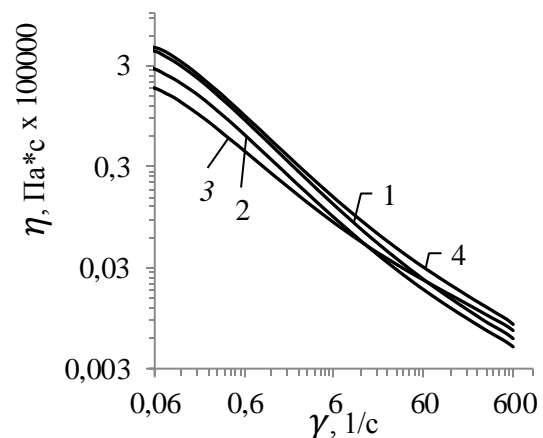


Рис. 2. Зависимость вязкости расплава от скорости сдвига композиций на основе ПФС: 1 – СВМ-1, 2 – СВМ-2, 3 – СВМ-3 и 4 – СВМ-4

Описание характера течения с применением регрессионных уравнений показало, что кривые вязкости исследованных высоконаполненных композиций ПФС хорошо аппроксимируются уравнением Карро [7]:

$$\eta = \eta_{\infty} + (\eta_0 - \eta_{\infty}) / [1 + (\frac{\gamma}{\gamma_b})^2]^{n/2} \quad (1)$$

где:  $\eta_0$  – наибольшая вязкость неразрушенной структуры, Па·с;  $\eta_{\infty}$  – наименьшая вязкость предельно разрушенной структуры, Па·с;  $\gamma$  – скорость сдвига, 1/с;  $n$  – показатель нелинейности реологической кривой;  $\gamma_b$  – время релаксации, с.

Сводные данные 4-х коэффициентов уравнения Карро для исследованных композиций, рассчитанных с помощью программных средств математической обработки экспериментальных данных, приведены в таблице 2, которые хорошо коррелируют с вышеизложенными утверждениями.

Из представленных на рис. 3 экспериментальных реологических данных и кривых их аппроксимации видно, что реологическое поведение исследуемых высоконаполненных композиций

ПФС максимально точно описывается регрессионным уравнением, представленным выше, что, в свою очередь, свидетельствует о гомогенности композиций и хорошем (равномерном) распределении наполнителей в объеме материала.

Таблица 2

Значения коэффициентов уравнения Карро для композиций ПФС

Шифр композиции	Коэффициенты уравнения Карро			
	$\eta_0 \cdot 10^5$ , Па·с	$\eta_\infty$ , Па·*с	$\gamma_b$ , с	n
СВМ-1	5,26	376,2	14,52	0,83
СВМ-2	3,31	315,2	13,22	0,81
СВМ-3	2,47	486,6	20,38	0,70
СВМ-4	6,52	548,6	18,39	0,80

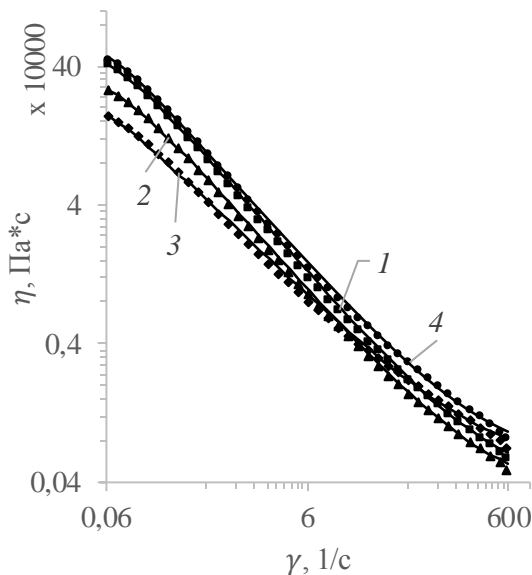


Рис. 3. Аппроксимация кривых вязкости с использованием модели Карро для композиций: 1 – СВМ-1, 2 – СВМ-2, 3 – СВМ-3 и 4 – СВМ-4

При переработке методом экструзии расплав ПКМ при прохождении материала через головку экструдера находится в напряженном состоянии и после его выхода из головки начинается процесс релаксации накопленных напряжений, что проявляется в виде разбухания струи расплава (стренги). Разбухание струи расплавов исследованных ПКМ, как видно из данных, представленных в таблице 3, закономерно увеличивается с возрастанием скорости сдвига.

Данные по разбуханию струи расплава исследованных ПКМ, полученные на капиллярном вискозиметре SR50 ф. Ceast (Италия) при температуре 320 °С и скоростях сдвига 1000-2000 с<sup>-1</sup> с использованием капилляра диаметром 1 мм и длиной 30 мм, приведены в табл. 3.

Таблица 3

Разбухание струи расплава композиций ПФС при разных скоростях сдвига

Шифр композиции	Величина разбухания, %, при скорости сдвига, 1/с		
	1000	1500	2000
СВМ-1	7	28	32
СВМ-2	17	26	41
СВМ-3	28	43	53
СВМ-4	20	30	30

Наибольшее разбухание стренги имеет композиция СВМ-3, что может быть связано с выделением воды, вследствие термического разложения при экструзии гидроксида магния.

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. 4 видно, что исследованные высоконаполненные композиции ПФС имеют высокую термостабильность расплава, поскольку крутящий момент (вязкость расплава) остается практически неизменным при температуре 320 °С вплоть до 40 мин, а при более длительной выдержке возрастает, что свидетельствует о протекании процессов сшивки после окончания периода термостабильности. При температуре 340 °С процесс нарастания вязкости ускоряется, а термостабильность расплава снижается, но остается на достаточном уровне, обеспечивающем стабильную переработку композиций методами экструзии и литья под давлением.

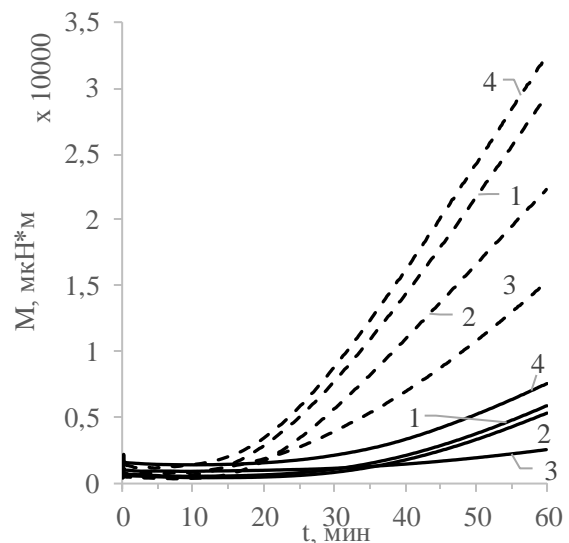


Рис. 4. Изменение крутящего момента от времени при температуре 320 (сплошные линии) и 340 °С (пунктирные линии) для композиций: 1 – СВМ-1, 2 – СВМ-2, 3 – СВМ-3 и 4 – СВМ-4

Для оценки влияния порошкообразных наполнителей на физико-механические и электрофизические характеристики высоконаполненных ПКМ были изготовлены образцы методом литья под давлением, методики и результаты испытаний которых приведены в табл. 4.

Как видно из данных табл. 4, использование гибридных наполнителей в ПКМ на основе ПФС не влияет на уровень электрофизических

свойств, но заметно сказывается на физико-механических характеристиках высоконаполненных материалов, особенно на модуле упругости при растяжении и изгибе. Лучшим комплексом термических, технологических и прочностных свойств обладает композиционный материал, содержащий в качестве порошкового минерального наполнителя микрослюда.

Таблица 4

Методики и результаты испытаний композиций на основе ПФС

Наименование показателя	Метод испытаний	СВМ-1	СВМ-2	СВМ-3	СВМ-4
Плотность, г/см <sup>3</sup>	ГОСТ 15139	1,91	1,92	1,87	1,88
Прочность при разрыве, МПа	ГОСТ 11262	158	134	158	154
Модуль упругости при растяжении, МПа	ГОСТ 9550	24770	22300	22050	19870
Изгибающее напряжение при максимальной нагрузке, МПа	ГОСТ 4648-2014	258	217	238	249
Модуль упругости при изгибе, МПа	ГОСТ 4648-2014	19500	17900	17220	18230
Ударная вязкость по Шарпи образца без надреза (в ребро), кДж/м <sup>2</sup>	ГОСТ 4647	23	21	26	27
Температура изгиба под нагрузкой 1,80 МПа, °С	ГОСТ 12021	273	270	270	268
Тангенс угла диэлектрических потерь, при частоте 1МГц	ГОСТ 22372	0,003	0,004	0,004	-
Диэлектрическая проницаемость	ГОСТ 22372	4,5	4,6	4,6	-
Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом·м	ГОСТ 6433.2	3·10 <sup>14</sup>	6·10 <sup>14</sup>	6·10 <sup>14</sup>	6·10 <sup>14</sup>
Удельное поверхностное электрическое сопротивление, Ом	ГОСТ 6433.2	10 <sup>16</sup>	6·10 <sup>16</sup>	8·10 <sup>16</sup>	10 <sup>16</sup>
Электрическая прочность, кВ/мм	ГОСТ 6433.3	28	26	27	28

В целом, полученные высоконаполненные ПКМ на основе ПФС обладают высокими прочностными и электроизоляционными свойствами, что в совокупности со способностью перерабатываться методами литья под давлением и экструзии в изделия делает их весьма перспективными материалами для изделий широкой номенклатуры.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведены исследования свойств ПКМ на основе ПФС, наполненных гибридными наполнителями (стекловолокно + минеральные наполнители). Показано, что химическая природа порош-

кообразных наполнителей оказывает заметное влияние на термические, физико-механические и технологические свойства высоконаполненных полифениленсульфидов.

Как следует из результатов реологических исследований, высоконаполненные композиции на основе ПФС, значительно отличающиеся по вязкости расплавов при низких скоростях сдвига, с увеличением сдвиговых напряжений разница в их вязкости уменьшается и к максимальной скорости сдвига (600 1/с) практически исчезает. Данное наблюдение имеет важное значение с точки зрения технологии переработки поскольку обеспечивает

перерабатываемость композиций на основе ПФС с высоким содержанием минеральных наполнителей методом литья под давлением, за счет повышения сдвиговых деформаций, реализуемых в процессе переработки на термопластавтоматах в результате повышения скорости впрыска.

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.*

*The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.*

ЛИТЕРАТУРА  
REFERENCES

1. Samoryadov A.V., Kalugina E.V., Bitt V.V. *Plasticheskie massy*. 2019. N 7–8. P. 52–56. DOI: 10.35164/0554-2901-2019-7-8-52-56.
2. Samoryadov A.V., Kalugina E.V., Bitt V.V. *Plasticheskie massy*. 2020. N 3–4. P. 42–45. DOI: 10.35164/0554-2901-2020-3-4-42-45.
3. Samoryadov A.V., Ivanov V.B., Kalugina E.V. *Plasticheskie massy*. 2020. N 5–6. P. 8–11. DOI: 10.35164/0554-2901-2020-5-6-8-11.
4. Ivanov V.B., Solina E.V. and Samoryadov A.V. *Polym. Sci. Ser. D*. 2020. V. 13. N 3. P. 353–357. DOI: 10.1134/1995421220030089.
5. Samoryadov A.V., Ivanov V.B., Kalugina E.V. *Ros. Khim. Zh.* 2020. V. 64. N 4. P. 3–19. DOI: 10.6060/rcj.2020644.1.
6. Ivanov V.B., Solina E.V., Kalugina E.V., Samoryadov A.V. *Rus. J. of Gen. Chem.* 2022. V. 92. N 3. P. 53–59. DOI: 10.1134/S1070363221130387.
7. Schramm G. *A practical approach to rheology and rheometry*. Thermo Electron (Karlsruhe) GmbH, Federal Republic of Germany, 2003. 311 p.

*Поступила в редакцию 05.06.2023  
Принята к опубликованию 07.12.2023*

*Received 05.06.2023  
Accepted 07.12.2023*