

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИСУЛЬФОНА

**А.Б. Баранов^{1,@}, аспирант, О.Е. Пексимов², начальник лаборатории,
Т.Н. Прудскова², директор, Т.И. Андреева², первый зам. генерального
директора, И.Д. Симонов-Емельянов¹, заведующий кафедрой,
Н.Л. Шембель¹, старший научный сотрудник**

¹Кафедра химии и технологии переработки пластмасс и полимерных композитов,
Московский технологический университет (Институт тонких химических технологий),
Москва, 119571, Россия

²АО «Институт пластмасс», Москва, 111024 Россия

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

Исследованы реологические характеристики расплава полисульфонов отечественной марки ПСФ-190 и зарубежной Udel P-1700 в температурном интервале от 290 до 360°C. Представлены значения энергии активации вязкого течения для расплавов полисульфонов при различных температурах. Определен показатель текучести расплава для ПСФ марки ПСФ-190 и Udel P1700. Впервые получены полные кривые термостабильности в широком диапазоне температур и представлены формулы для их описания. Предложены температурные режимы переработки исследованных полисульфонов для отечественной и зарубежной марки. Дилатометрическим методом получены зависимости удельного объема и плотности в интервале температур от 23 до 320°C, по полученным данным были рассчитаны константы удельного объема и внутреннего давления уравнения состояния и температура стеклования.

Ключевые слова: термопласты, полисульфоны, реологические характеристики.

STUDY ON TECHNOLOGY CHARACTERISTICS MATERIALS BASED ON POLYSULFONE

**A.B. Baranov^{1,@}, O.E. Peksimov², T.N. Prudskova², T.A. Andreeva²,
I.D. Simonov-Emelyanov¹, N.L. Shembel¹**

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

²JSC «Research Institute of Plastics», Moscow, 111024 Russia

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

The research covers rheological characteristics of melts of polysulfones of domestic brand PSF-190 and foreign brand Udel P-1700 at temperatures ranging from 290 to 360°C. The values of activation energy of viscous flow of polysulfone melts at different temperatures are presented. The flow behavior indexes of melts of polysulfones PSF-190 and Udel P-1700 were determined. For the first time thermal stability curves over a wide temperature range were obtained, and formulas for describing them were presented. Temperature modes for processing the studied polysulfones were suggested. The dependency of density and volume in the temperature range from 23 to 320°C were obtained by the dilatometric method. Besides, constants and coefficients of the state equation of linear thermal expansion were calculated.

Keywords: thermoplastics, polysulfone, rheological properties.

Полисульфоны (ПСФ) – теплоустойкие термопластичные аморфные полимеры конструкционного назначения с температурой стеклования 190–230°C [1]. В АО «Институт пластмасс» был разработан отечественный полисульфон литьевой марки ПСФ-190, практически не уступающий по комплексу физико-механических, тепло-, и электрофизических характеристик зарубежным аналогам [2].

В настоящей статье приводятся данные по рео-

логическим свойствам, дилатометрическим характеристикам и термостабильности полисульфонов разных марок отечественного и зарубежного производства в широком интервале температур переработки и производства изделий различного назначения.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования были выбраны отечественный ПСФ марки ПСФ-190 (АО «Ин-

ститут пластмасс») и бельгийский ПСФ марки Udel P-1700 (фирма Solvay Advanced Polymers, Бельгия).

Отечественный ПСФ и его зарубежный аналог имеют практически одинаковое строение главной полимерной цепи. В табл. 1 приведены основные характеристики литевых материалов на основе ПСФ.

Из данных табл. 1 следует, что Mw ПСФ марки Udel P-1700 больше приблизительно на 6000, чем у ПСФ-190. Вследствие более высокой молекулярной массы показатель текучести расплава (ПТР) для зарубежной марки в 1.5 раза ниже (6.8 г/10 мин), чем у российского аналога (10.2 г/10 мин). Физико-механические, тепло-, и электро-

Таблица 1. Основные характеристики материалов на основе ПСФ

Характеристики	Полисульфон марки	
	Udel P-1700	ПСФ-190
Плотность, кг/м ³	1.2301	1.2327
Средняя молекулярная масса (Mw)	67500	61500
Температура стеклования (T _с), °C	190	190
Показатель текучести расплава (ПТР) при температуре 340°C и нагрузке 2.16 кг, г/10 мин	6.8	10.2
Модуль упругости при растяжении, МПа (23°C / 130°C)	2570 / 2210	2720 / 2230
Предел текучести при растяжении, МПа	73	76.6
Относительная деформация при разрушении, %	115	55
Температура изгиба под нагрузкой при напряжении 1.8 МПа, °C	164	160
Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом·см	2.9×10 ¹⁶	1.9×10 ¹⁶
Тангенс угла диэлектрических потерь при частоте 1 МГц	0.0057	0.0062
Электрическая прочность, кВ/мм	24.4	24.2

физические характеристики ПСФ Udel P-1700 и отечественного ПСФ-190 практически не различаются [3].

Реологические свойства ПСФ-190 и Udel P-1700 изучали на капиллярном вискозиметре «ИИРТ-АМ» при постоянном напряжении сдвига в изотермических условиях в широком интервале температур. Материалы предварительно сушили при температуре около 145°C в течение 4 ч под вакуумом до остаточной влажности 0.05%.

ПТР определяли при температуре 340°C и нагрузке 2.16 кг (21.2 Н).

Дилатометрические кривые для ПСФ-190 и Udel P-1700 получали на модернизированном приборе «ИИРТ-АМ» в режиме охлаждения при начальной температуре 320°C и нагрузке 20 кг (196.1 Н) [4].

Полную кривую термостабильности для расплавов ПСФ в области температур переработки от 290 до 360°C получали на капиллярном модифицированном вискозиметре «ИИРТ-АМ» по методике [5]. За время термостабильности (τ_{тс}) полимера при заданной температуре принимали время, при котором изменение массы (вязкости) экструдата не превышало ~10%.

Результаты и их обсуждение

Одними из основных характеристик, влияющих на переработку полимеров, являются их вязкость расплава и энергия активации вязкого течения.

На рис. 1 приведены зависимости вязкости расплава от температуры для ПСФ марок Udel P-1700 и ПСФ-190 в широком температурном диапазоне.

Вязкость расплава для ПСФ марки ПСФ-190 в ди-

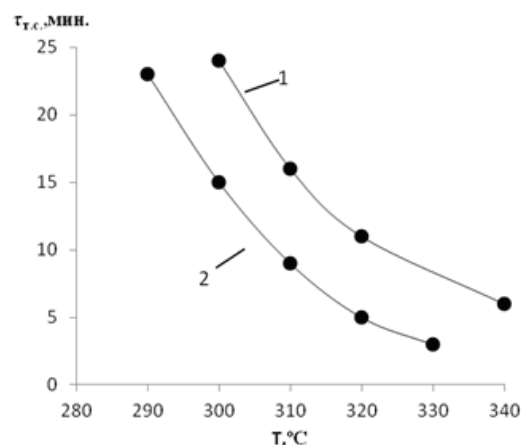


Рис. 2. Кривые термостабильности расплавов Udel P-1700 (1) и ПСФ-190 (2).

апазоне температур от 300 до 330°C примерно в 2 раза ниже, чем для Udel P-1700. Более низкая вязкость полимера позволяет получать тонкостенные литевые изделия сложной конфигурации [6, 7]. Энергия активации вязкого течения в интервале температур от 290 до 300°C для отечественного ПСФ-190 составляет 22 кДж/моль, а для зарубежного аналога 29 кДж/моль.

Как следует из реологических данных по вязкости, полисульфон марки ПСФ-190 должен достаточно хорошо перерабатываться в области температур 305–330°C, а полисульфон марки Udel P-1700 – в диапазоне температур 320–340°C.

Время термостабильности расплава (τ_{тс}) является одной из основных технологических характеристик полимеров, которая позволяет обоснованно

выбрать температурный интервал их переработки в изделия без термодеструкции. Метод для определения термостабильности по изменению вязкости расплава наиболее адекватно отражает условия технологического процесса литья под давлением и экструзии. На рис. 2 представлены кривые термостабильности для отечественного и зарубежного ПСФ в широком интервале температур расплавов.

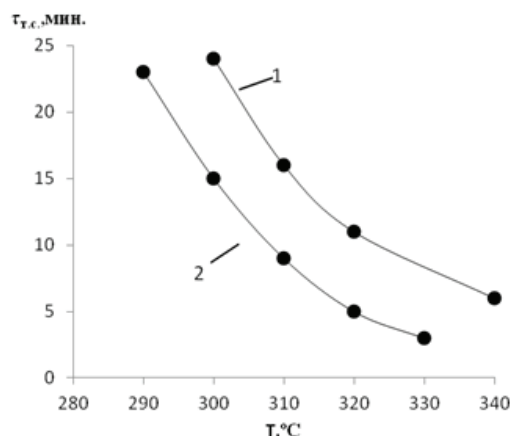
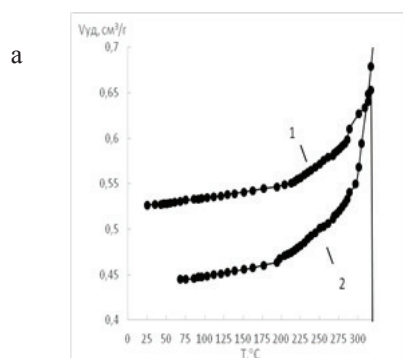


Рис. 2. Кривые термостабильности расплавов Udel P-1700 (1) и ПСФ-190 (2).



б

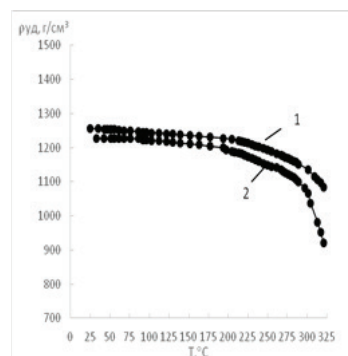


Рис. 3. Зависимость удельного объема (а) и плотности расплава (б) для ПСФ-190 (1) и Udel P-1700 (2) от температуры.

Анализ дилатометрических зависимостей позволил определить температуры стеклования ($T_{ст}$) ПСФ. Установлено, что температура стеклования ПСФ марки Udel P-1700 совпадает с $T_{ст}$ отечественного

аналога и составляет 190°C. Дополнительно были рассчитаны значения констант уравнения состояния расплава ПСФ марки ПСФ-190 и Udel P-1700. Рассчитанные характеристики представлены в табл. 2.

Таблица 2. Характеристики ПСФ разных марок

Характеристики	ПСФ-190	Udel P-1700
$T_{ст}, ^\circ\text{C}$	190	190
Константы: внутреннего давления (π), МПа	370	390
удельного объема (ω), см³/г	0.68	0.75

Выводы

На основании проведенных исследований можно сделать следующие основные выводы:

1. Установлено, что в интервале температур от

290 до 330°C вязкость ПСФ марки ПСФ-190 ниже (1200–350 Па·с), чем у Udel P-1700 (2200–600 Па·с), что способствует лучшей его переработке в изделия методом литья под давлением.

2. Получены полные кривые термостабильно-

сти в широком интервале температур для ПСФ марки Udel P-1700 и ПСФ-190, которые можно использовать для оптимизации температуры переработки ПСФ исследованных марок.

3. На основании дилатометрических исследований в интервале температур от 23 до 320°C для ПСФ марок Udel P-1700 и ПСФ-190 определены

значения $T_{ст}$ и рассчитаны константы уравнения состояния расплавов (удельного объема и внутреннего давления).

Работа выполнена в рамках Государственного задания № 2014/144 Минобрнауки Российской Федерации, код проекта № 1984.

Список литературы:

1. Михайлин Ю.А. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы. СПб.: Профессия, 2006. С. 240–277.
2. Пексимов О.Е., Балабанов В.А., Динзбург И.Л., Сазиков С.И. // Пластические массы. 2013. № 11. С. 20–21.
3. Radel PPSU. Veradel PESU & Acudel modified PPSU Design Guide. Solvay Corporation. 2012.
4. Замышляева О.Г. Методы исследования современных полимерных материалов: учебно-метод. пособие. Н. Новгород: Нижегородский госуниверситет, 2012. 63 с.
5. Симонов-Емельянов И.Д., Шембель Н.Л., Прокопов Н.И., Ушакова О.Б., Гervальд 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.
6. Малкин А.Я., Исаев А.И. Реология: концепции, методы, приложения: пер. с англ. СПб.: Профессия, 2007. 560 с.
7. Виноградов Г.В., Малкин А.Я. Реология полимеров. М.: Химия, 1977. 440 с.

References:

1. Mikhajlin Yu.A. Termoustojchivye polimery i polimernye materialy (Heat resistant polymers and polymeric materials). SPb.: Professiya, 2006. P. 240–277.
2. Peksimov O.E., Balabanov V.A., Dinzbarg I.L., Sazikov S.I. // Plasticheskie massy. 2013. № 11. P. 20–21.
3. Radel PPSU. Veradel PESU & Acudel modified PPSU Design Guide. Solvay Corporation. 2012.
4. Zamyshlyayeva O.G. Metody issledovaniya sovremennykh polimernykh materialov (Methods of modern polymeric materials): textbook. N. Novgorod: Nizhegorodskij gosuniversitet, 2012. 63 p.
5. Simonov-Emel'yanov I.D., Shembel' N.L., Prokopov N.I., Ushakova O.B., Gervald A.Yu., Surikov P.V., Markov A.V., Pashkin I.I. // In the book: Metody opredeleniya tekhnologicheskikh svojstv napolnitelej i polimernykh materialov (Methods for determination of technological properties of fillers and polymer materials). M.: MITHT, 2014. P. 75.
6. Malkin A.Ya., Isaev A.I. Reologiya: koncepcii, metody, prilozheniya (Rheology: concepts, methods, and applications): trans. by Eng. SPb.: Professiya, 2007. 560 p.
7. Vinogradov G.V., Malkin A.Ya. Reologiya polimerov (Rheology of polymers). M.: Khimiya, 1977. 440 p.