

Теряева Т. Н.а

д.т.н., доцент, профессор

Третьяков В. Н.

к.т.н., доцент, заведующий кафедрой

ФГБОУ Кузбасский государственный технический

университет имени Т.Ф. Горбачёва

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПАРАМЕТРОВ ТЕРМООБРАБОТКИ
НА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ПОЛИФЕНИЛЕНСУЛЬФИДА**

Аннотация: представлены результаты исследования влияния параметров термической обработки термостойкого полимера – полифениленсульфида на его технологические свойства. Получены математические модели процесса. Показано, что наиболее эффективно проводить термическую обработку в динамическом режиме.

Ключевые слова: полифениленсульфид, параметры термической обработки, планирование эксперимента, математическая модель процесса

Teryaeva T. N.

Doctor of Technical Sciences, Associate Professor, Professor

Tretyakov V. N.

Candidate of Technical Sciences, Associate Professor,

Head of the Department

T. F. Gorbachev State Technical University

Abstract: The results of the study of the effect of the parameters of thermal treatment of a heat-resistant polymer – polyphenylene sulfide on its technological properties are presented. Mathematical models of the process have been obtained. It has been shown that it is most effective to carry out thermal treatment in a dynamic mode.

Полифениленсульфид (ПФС, PPS, поли-п-фениленсульфид) относится к классу теплостойких полиариленов (полифениленов, карбоциклических полимеров), обладает высокой термостойкостью, химической стойкостью и высокими эксплуатационными характеристиками.

Одной из стадий получения конструкционного материала является термическая обработка, которая позволяет увеличить молекулярную массу полимера, снизить содержание летучих компонентов [1].

В данной работе представлены результаты исследования термической обработки полифениленсульфида, которая проводилась в статическом и динамическом режимах.

Статическая обработка осуществлялась в термошкафу при заданной температуре и продолжительности. Динамическая – в лабораторном лопастном смесителе при заданных температуре, интенсивности и продолжительности перемешивания.

Для термообработанного ПФС определялись: остаточное содержание летучих продуктов ($C_{ост}$), выделяемое при термическом воздействии (температура 350 °С, продолжительность 60 мин), по формуле:

$$C_{ост} = 100 \cdot (a_0 - a) / M, \%$$

где a_0 – масса кюветы с навеской до нагрева, г; a – масса кюветы с навеской после нагрева, г; M – масса исследуемого образца, г.

Определение плотности термообработанного ПФС проводилось пикнометрическим методом в соответствии и ГОСТ 15139.

Определение реологических свойств осуществлялось на капиллярном вискозиметре ИИРТ-М по ГОСТ 11645.

Определение ПТР линейного полифениленсульфида показало, что течение материала наблюдается при температуре камеры 270...275 °С, грузе от 21,19 до 122,62 Н и характеризуется выделением летучих

продуктов, выпотеванием серы, разрывами струи, нестационарным течением.

Предварительное исследование поведения при нагревании линейного ПФС позволило установить, что температура плавления линейного ПФС составляет 273 °С, начала деструкции 350 °С, потеря массы образца отмечается с момента нагрева до 100 °С, линейно увеличивается с ростом температуры до 420 °С, а затем значительно увеличивается. Уменьшение массы наблюдается с температуры 40...50 °С и составляет 3,5 % при 350 °С и 17 % при 500 °С. Полученные данные позволили выбрать температурные интервалы термической обработки: 250...350 °С.

Продолжительность термообработки выбиралась с учётом изменения вязкости расплава полифениленсульфида.

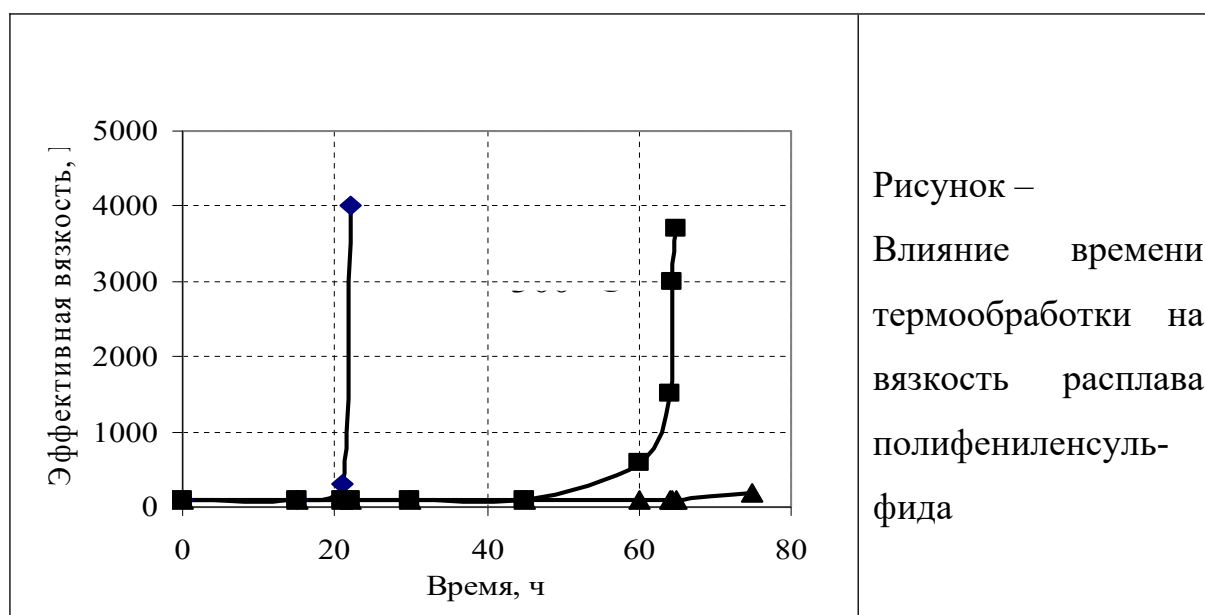


Рисунок –
Влияние времени термообработки на вязкость расплава полифениленсульфида

Анализ приведённых графиков указывает, что характер изменения вязкости соответствует реакции полимеризации (отверждения), протекающей по радикальному механизму, причём индукционный период является лимитирующей стадией и составляет до 90 % времени, затрачиваемого на термическую обработку.

Исследование проводилось с помощью методов планирования эксперимента: в статическом режиме по плану полного двухфакторного

ортогонального эксперимента, в динамическом режиме – по плану трёхфакторного ротatableльного композиционного эксперимента, натуральные значения факторов приведены в таблицах 1 и 2.

Таблица 1 – Натуральные значения факторов для ортогонального плана

Обозначение	Наименование	Единица измерения	Пределы варьирования		
			-1	0	1
T	температура	°С	250	300	350
τ	время	час	2	11	20

Таблица 2 – Натуральные значения факторов для ротatableльного плана

Фактор		Ед. изм.	Пределы варьирования				
обозначение	наименование		$-\alpha$	-1	0	1	α
T	температура	°С	235	245	260	275	284
τ	время	мин	79	120	180	240	281
n	число оборотов ротора	об/мин	15	25	40	55	65

Обработка полученных данных о термической обработке линейного полифениленсульфида в статическом и динамическом режимах с применением методов планирования эксперимента [2] позволили получить следующие адекватные уравнения регрессии, связывающие температуру (T), продолжительность (τ) термообработки, интенсивность перемешивания (r) с остаточным содержанием летучих продуктов ($C_{ост}$), плотностью (ρ):

- для термической обработки в статическом режиме:

$$C_{ост} = 1,53 - 0,645T + 0,22\tau + 0,11T\tau - 0,38\tau^2, \quad \% \quad (1)$$

$$\rho = 1,33 + 0,03T + 0,015T\tau + 0,045T^2, \quad \text{г/см}^3 \quad (2)$$

- для термической обработки в динамическом режиме:

$$C_{ост} = 2,22 - 0,26T - 0,15\tau^2, \quad \% \quad (3)$$

$$\rho = 1,348, \quad \text{г/см}^3. \quad (4)$$

Анализ приведённых уравнений показывает, что обработка в динамическом режиме позволяет получать ПФС с более стабильной плотностью. Режимы термообработки, полученные на основании анализа уравнений 1–4, обеспечивающее получение ПФС с минимальным содержанием летучих: для статического режима: 20 ч при температуре 350 °С ($C_{ост}=0,399$ %); для динамического режима 79 мин. при температуре 285 °С и скорости вращения ротора 15-65 об/мин ($C_{ост}=1,36$ %).

Полученные режимы термообработки требуют значительных энергетических и временных затрат. Сокращение продолжительности лимитирующей стадии может достигаться введением инициаторов реакции полимеризации, либо наполнителей. Например, введение перекиси бензоила или азида натрия приводит к резкому сокращению продолжительности индукционного периода (с 20 ч до 60...20 мин) и к увеличению скорости реакции [3].

Использованные источники

1. Лукашов А.В., Феофанов В.В, Кузаев О.А. и др. Структурные превращения полифениленсульфида, модифицированного нагревом в различных условиях // Высокомолекулярные соединения: научный журнал. – 1996. – Серия А, том 38, № 6,. – С. 61013-1018.
2. Хартман К. Планирование эксперимента в исследовании технологических процессов / Хартман К., Лецкий Э., Шефер В.Э. – Москва : Мир, 1977 – 533 с.
3. Битт В.В., Борисова О.В., Кудрявцева О.В. и др. Термостабильность, стабилизация, технологические примеси полифениленсульфида // Полимерные трубы: научный журнал. – 2018, – № 4 (62) – С. 54-58.