**Исследование кинетики кристаллизации полиэфирэфиркетона
с низким значением показателя текучести расплава в изотермическом режиме**
**The investigation of low melt flow index polyetheretherketone crystallization kinetics
in isothermal mode**

А.А. СОЛОВЬЕВ^{1,2}, Е.Ю. ЛЯШЕНКО¹, М.Б. КОМОЛОВ^{1,2}, К.А. ЯКОВЛЕВА¹

A.A. SOLOVYEV^{1,2}, E.YU. LYASHENKO¹, M.B. KOMOLOV^{1,2}, K.A. YAKOVLEVA¹

¹ АО «Институт пластмасс», Россия, Москва

² МИРЭА – Российский технологический университет, Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова, Россия, Москва

¹ JSC "Plastics Institute", Moscow, Russia

² Russian Technological University, Institute of Fine Chemical Technologies named after M.V. Lomonosov, Moscow, Russia
mongousse2@yandex.ru

Исследована кинетика кристаллизации полиэфирэфиркетона с низким значением показателя текучести расплава. Работа проводилась с целью получения параметров кинетики кристаллизации, которые позволяют влиять на свойства получаемых изделий при переработке полиэфирэфиркетона в толстостенные изделия.

В качестве материала был выбран полиэфирэфиркетон с низким значением показателя текучести расплава марки ПЭЭК-5Г. Изучение процесса проводилось методом дифференциальной сканирующей калориметрии в изотермическом режиме.

Обработка экспериментальных данных проведена по уравнению Колмогорова–Аврами, энергия активации процесса определялась по уравнению Киссинджера.

Рассчитаны параметры процесса; скорость образования и роста кристаллических структур, энергия активации процесса; установлен диапазон температур для кристаллизации ПЭЭК в технологическом процессе получения толстостенных изделий.

Ключевые слова: полиэфирэфиркетон, ПЭЭК, кинетика кристаллизации, энергия активации, уравнение Колмогорова–Аврами, уравнение Киссинджера

The crystallization kinetics of low melt flow index polyetheretherketone has been investigated. The purpose of the work was obtaining the parameters of the crystallization kinetics, which allow influencing the properties of the products obtained during the processing of polyetheretherketone into thick-walled products.

The considered material was PEEK-5G grade polyetheretherketone with low melt flow index. The study of the process was carried out by the method of differential scanning calorimetry in isothermal mode.

The processing of experimental data was performed using Kolmogoroff–Avrami equation, the activation energy of the process – using Kissinger one.

The parameters of the process were calculated: the nucleation and growth rates of crystalline structures, the activation energy of the process. The temperature range for the crystallization of polyetheretherketone in the technological process of obtaining thick-walled products has been established.

Keywords: polyetheretherketone, PEEK, crystallization kinetics, Kolmogoroff–Avrami equation, Kissinger equation

DOI: 10.35164/0554-2901-2021-11-12-12-14

Введение

Полиэфирэфиркетон (ПЭЭК) – полукристаллический конструкционный материал с температурой эксплуатации 250°C и выше. Композиционные материалы на основе ПЭЭК могут работать при температурах вплоть до 300°C. ПЭЭК был впервые получен в 1978 г. в Великобритании [1]. Интерес к этому материалу в Российской Федерации в последние годы неуклонно растет. На территории АО «Институт пластмасс» запущено опытно-промышленное производство ПЭЭК различной вязкости по запатентованной технологии [2].

Цель данной работы заключается в получении параметров кинетики кристаллизации экструзионного ПЭЭК с низким значением показателя текучести расплава (ПТР) в диапазоне от 1 до 5 г/10 мин в изотермическом режиме. Производство марок ПЭЭК с низким значением ПТР может иметь промышленное значение при выпуске таких изделий, как: толстостенные трубы, стержневые полуфабрикаты, объемные неполые изделия.

Известны работы, рассматривающие кинетику кристаллизации ПЭЭК [3–8], начиная с 1986 г. – для ненаполненного ПЭЭК, до

нашего времени – для композитов на его основе. Исследования проводятся различными методами прямого и косвенного изучения кинетики кристаллизации, как в изотермическом, так и в неизо-термическом (динамическом) режимах при различном переохлаждении. Регулируя степень кристалличности, производитель получает возможность влиять на физико-механические свойства, такие как: ударная вязкость по Шарпи, предел прочности при разрыве и другие. Знание температур кристаллизации полиэфирэфиркетона с низким значением ПТР и времени кристаллизации дает возможность регулировать процесс экструзии в формующей оснастке. Это позволяет управлять скоростью получения изделий, снижая количество внутренних напряжений и сокращая стадию дальнейшего отжига изделия. Последнее особенно актуально при производстве погонажных изделий.

Теоретическое обоснование

В начале исследования методом дифференциальной сканирующей калориметрии необходимо получить экспериментальные зависимости теплового потока от времени $H = f(\tau)$.

Полученные экспериментальные зависимости теплового потока от времени $H = f(\tau)$ не позволяют сразу использовать разработанную методику [9] и уравнение Колмогорова–Аврами. Полученные экспериментальные данные необходимо обработать по уравнению (1).

$$X_r = \frac{\int_0^{\tau} \left(\frac{dH}{d\tau} d\tau \right)}{\int_0^{\infty} \left(\frac{dH}{d\tau} d\tau \right)} \quad (1)$$

Физический и вычислительный эксперимент учитывают вероятностный характер процесса.

Первым шагом расчета является определение индукционного периода процесса кристаллизации $\tau_{\text{инд}}$. Индукционным называется период, когда процесс кристаллизации уже начался, но на графике зависимости $\eta = f(\tau)$ не происходит изменений (график остается параллельным оси x).

На втором шаге происходит вычисление скорости зарождения кристаллических структур $\varpi_3 = f(T)$ (2) и ее зависимости от переохлаждения $\varpi_3 = f(T)$.

$$\varpi_3 = \frac{1}{\tau_{\text{инд}} V} \quad (2)$$

$\tau_{\text{инд}}$ – индукционный период процесса, V – объем образца.

Степень кристалличности определяем, используя уравнение Колмогорова–Аврами для обоих случаев.

$$\eta(\tau_k) = 1 - \exp(-K\tau_k^{n+1}) \quad (3)$$

$\eta(\tau_k)$ – степень кристалличности, K – константа скорости кристаллизации, n – коэффициент роста кристаллов, τ_k – время от начала процесса.

Считая рост пятен послойным ($n = 3$), а образующиеся кристаллические структуры сферическими, преобразуем (3).

$$\varpi_A = \left[\frac{-\ln[(1 - \eta(\tau_k))]^{\frac{n+1}{\beta \varpi_{\text{nuc}} \tau_k^{n+1}}}}{\beta \varpi_{\text{nuc}} \tau_k^{n+1}} \right]^{\frac{1}{n}} \quad (4)$$

Восходящие ветви зависимостей ϖ_3 , как и в случае других превращений со структурной перестройкой исходной системы, хорошо описываются степенными зависимостями и могут быть получены по нижеследующему уравнению:

$$\varpi_3 = B_3(\Delta T)^n \quad (5)$$

Энергия активации процесса кристаллизации определялась по методике, описанной в [11], по уравнению Киссинджера

$$\frac{d[\ln(\Phi/T_p^2)]}{d(1/T_p)} = -\frac{\Delta E}{R} \quad (6)$$

где Φ – скорость охлаждения образца ($60^\circ\text{C}/\text{мин}$), T_p – температура кристаллизации, ΔE – энергия активации, R – универсальная газовая постоянная.

Энергия активации процесса определяется графически: необходимо построить зависимость $\ln(\Phi/T_p^2) = f(1/T_p)$. Угол наклона полученной кривой будет равняться $\Delta E/R$, откуда становится возможным вычисление ΔE .

Материалы и методы

В качестве материала был выбран ПЭЭК-5Г производства АО «Институт пластмасс». Исследования проводились на дифференциальном сканирующем калориметре фирмы Perkin Elmer DSC 8500 в изотермическом режиме при температурах 306, 308, 310°C по ГОСТ 56757-2015 (ИСО 11357-7:2002) [6].

Результаты и обсуждение

Температуры для проведения исследования методом ДСК были выбраны по следующему принципу: при проведении эксперимента при температуре 312°C наблюдалась слишком низкая скорость процесса кристаллизации. Это ведет к большому времени технологического цикла, нежелательному в потоковом производстве.

При проведении эксперимента при температурах ниже 306°C процесс кристаллизации протекал слишком быстро. Столь быстрое протекание процесса не позволяет получить характеристики процесса кристаллизации, что, в свою очередь исключает возможность качественно влиять на процесс производства изделий.

В результате предварительных экспериментов был выбран диапазон температур 306– 310°C .

Результаты изучения процесса изотермической кристаллизации ПЭЭК-5Г представлены на рис. 1; значения энтальпий кристаллизации – в таблице 1.

Таблица 1. Энтальпия кристаллизации образцов ПЭЭК.

№ п/п	Температура изотермической кристаллизации, $^\circ\text{C}$	Энтальпия кристаллизации, Дж/г
1	310	25,2
2	308	29,7
3	306	25,2

Полученные данные, представленные на рис. 1 и в таблице 1, удовлетворительно согласуются с литературными данными [3–4].

Результаты обработки экспериментальных данных представлены на рис. 2.

Из рис. 2 видно, что с увеличением переохлаждения уменьшается время процесса кристаллизации. Это согласуется с литературными данными [8], в которых представлено изучение кинетики кристаллизации ПЭЭК марки Victrex 450g, и позволяет сделать вывод, что с увеличением вязкости увеличивается время кристаллизации. Также из рис. 2 видно, что при температуре 306°C процесс кристаллизации начинается очень быстро, что затрудняет определение индукционного периода кристаллизации.

По полученным зависимостям $\eta = f(t)$ были определены величины индукционного периода для процесса кристаллизации ПЭЭК при исследуемых температурах. Результаты расчета приведены в таблице 2.

Рис. 1. Экзотермические кривые кристаллизации ПЭЭК при температурах 312°C , 310°C , 308°C , 306°C .

Таблица 2. Результаты определения индукционного периода кристаллизации образцов ПЭЭК.

Температура кристаллизации, °С	310	308	306
Индукционный период, $\tau_{\text{инд}}$, сек	61	44	16

Рис. 2. Зависимость степени кристалличности ПЭЭК от времени при температурах 310°C (1), 308°C (2), 306°C (3).

Из таблицы 2 видно, что с увеличением переохлаждения величина индукционного периода понижается. Проведение процесса при температурах ниже 306°C не позволяет определить значение индукционного периода.

Согласно литературным данным [3–9], показатель экспоненты в уравнении Колмогорова–Аврами варьируется от 1 [4] до 2,5 [3] и 2,7 [5]. Из этого следует, что расчет экспоненты в уравнении Аврамы в большой степени зависит от условий эксперимента. В случае, описанном в [5], при температуре 310°C показатель экспоненты в уравнении Колмогорова–Аврами равнялся 2,7, что согласуется с допущением авторов о принятии показателя экспоненты $n = 3$.

Результаты расчета скорости зарождения кристаллов приведены на рис. 3.

Рис. 3. Зависимость скорости зарождения кристаллических образований ПЭЭК от переохлаждения. **Рис. 4. Зависимость линейной скорости роста кристаллических образований ПЭЭК от переохлаждения.** **Рис. 5. Графические данные, полученные по методу Киссинджера для образцов ПЭЭК.**

Полученные по графической зависимости 5 значения и значение энергии активации приведены в таблице 3.

Таблица 3. Расчет энергии активации для образцов ПЭЭК.

Φ/T^2	$\ln(\Phi/T^2)$	$1/(T-10^3), \text{K}^{-1}$	ΔE
0,000616	-7,39166	1,709	318 кДж/моль ⁻¹
0,000624	-7,3788	1,715	
0,000632	-7,36586	1,721	
0,000641	-7,35283	1,727	

Заключение

Исследовано влияние переохлаждения на процесс кристаллизации полиэфирэфиркетона в изотермическом режиме: показано, что увеличение переохлаждения ускоряет процесс кристаллизации. Рассчитаны следующие параметры процесса: индукционный период, скорость зарождения и роста кристаллических структур. Показана применимость предложенной авторами методики к описанию процесса кинетики кристаллизации ПЭЭК. Рассчитана энергия активации процесса кристаллизации. Полученные экспериментальные данные удовлетворительно коррелируют с литературными данными по кинетике кристаллизации схожей марки ПЭЭК Victrex 450g, что позволяет сделать вывод о применимости ПЭЭК-5Г для производства толстостенных изделий.

Литература

1. R. May Polyetheretherketones// Encyclopedia of Polymer Science and Technology, 2008, Wiley, p. 1–9. DOI:10.1002/0471440264.pst266.
2. Гуреньков В.М., Чеботарев В.П., Прудскова Т.Н., Андреева Т.И. Патент РФ №2673242 Способ получения полиэфирэфиркетона, 2018.
3. C.N. Velisaris, J.C. Seferis Crystallization kinetics of polyetheretherketone (peek) matrices// Polymer Engineering and Science, V. 26, Iss. 22, 1986, p. 1574–1581. <https://doi.org/10.1002/pen.760262208>.
4. S. Tan, A. Su, J. Luo, E. Zhou Crystallization kinetics of poly(ether ether ketone) (PEEK) from its metastable melt// Polymer, V. 40, Iss. 5, 1999, p. 1223–1231.
5. G.D. Vasconcelos, R.L. Mazur, E.C. Botelho, M.C. Rezende, M.L. Costa Evaluation of crystallization kinetics of poly (ether-ketone-ketone) and poly (ether-ether-ketone) by DSC// J. Aerosp. Technol. Manag. 2010, V.2 №2, pp. 152–162. <https://doi.org/10.3390/polym11010124>.
6. M. Naffakh, M.A. Gomez, G. Ellis, C. Marco Isothermal Crystallization Kinetics of PEEK/Vectra Blends by DSC and Time-Resolved Synchrotron X-ray Diffraction// Polymer Engineering & Science, 2006, 46 (10), pp. 1411–1418. <https://doi.org/10.1002/pen.20619>.
7. A. Alvaredo, M.I. Martin, P. Castell, R.G. de Villoria J.P. Fernandez-Blasquez Non-isothermal crystallization behaviour of PEEK/ Graphene Nanoplatelets Composites from Melt and Glass States// Polymers (Basel), V. 11, Iss. 1, 2019, p. 124 <https://doi.org/10.3390/polym11010124>.
8. J. Seo, A.M. Gohn, O. Dubin, H. Takahashi, H. Hasegawa, R. Sato, A.M. Rhoades, R.P. Schaake, P.H. Colby // Isothermal crystallization of poly(ether ether ketone) with different molecular weights over a wide temperature range// Polymer Crystallization, 2, (1), 2019, p. 1–12. DOI:10.1002/pcr2.10055.
9. Таран Ю.А. Разработка и анализ процессов гранулирования расплавов с использованием экологически безопасных энергосберегающих схем// дисс. на соиск уч. ст. канд. техн. наук. М.: МИТХТ, 2011, 254 с.
10. ГОСТ 56757-2015 (ИСО 11357-7:2002) Дифференциальная сканирующая калориметрия. Часть 7. Определение кинетики кристаллизации.
11. Y. Shi, L. Wen, Z. Xin Study on the crystallization activation energy of poly (L-lactic acid) nucleated with P-tert-butylcalix[8] arene // Polymers and composites, Vol. 26, №2, 2018, pp. 169–175. <https://doi.org/10.1177/096739111802600205>.