

Композиционные материалы на основе полиэфирэфиркетона**Composite materials based on polyetheretherketone**

*Е.Ю. ЛЯШЕНКО¹, К.А. ЯКОВЛЕВА², Т.И. АНДРЕЕВА¹, Т.Н. ПРУДСКОВА¹,
Т.П. КРАВЧЕНКО², И.Ю. ГОРБУНОВА², Н.Г. ДАВИДЬЯНЦ²*

*E.Y. LYASHENKO¹, K.A. YAKOVLEVA², T.I. ANDREEVA¹, T.N. PRUDSKOVA¹,
T.P. KRAVCHENKO², I.YU. GORBUNOVA², N.G. DAVIDYANTS²*

¹ Акционерное общество «Институт пластмасс имени Г.С. Петрова», Москва, Россия

² Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» (РХТУ им. Д.И. Менделеева), Москва, Россия

¹ Joint-stock company "G.S. Petrov Institute of Plastics", Moscow, Russia

² Federal State-Funded Educational Institution of Higher Education "Mendeleev University of Chemical Technology of Russia" (Mendeleev University of Chemical Technology), Moscow, Russia
e.lyashenko@instplast.ru, kravchenkopolimer@gmail.com

Работа посвящена изучению физико-механических процессов, происходящих при переработке модифицированного и наполненного полиэфирэфиркетона, и разработке композиционного материала с высокими эксплуатационными свойствами. Показано влияние сополиарилэфиркетона и стекло-, углеволокон на свойства полиэфирэфиркетона. Рассчитана критическая длина армирующих волокон. Выявлено влияние процесса термоотжига на свойства полученных композиций различного состава.

Ключевые слова: полиэфирэфиркетон, сополиарилэфиркетон, стеклянные и углеродные волокна, критическая длина, термоотжиг

The work is devoted to the study of physical and mechanical processes occurring during the processing of modified and filled etheretherketone, and the development of a composite material with high performance properties. The effect of co-polyaryletherketone and glass and carbon fibers on the properties of polyetheretherketone is shown. The critical length of reinforcing fibers is calculated. The effect of the heat annealing process on the properties of the obtained compositions of different compositions has been revealed.

Keywords: polyetheretherketone, copolyarylesterketone, glass and carbon fibers, critical length, thermal ignition

DOI: 10.35164/0554-2901-2023-1-2-11-13

ПОСВЯЩАЕТСЯ НАШЕМУ УЧИТЕЛЮ АКУТИНУ М.С. (1913–1993)

Современное развитие науки и промышленности требует постоянного совершенствования технологии производства и функциональных свойств полимерных материалов. В настоящее время наиболее быстро развивается область, включающая в себя создание высокотермостойких полимеров, обладающих комплексом ценных свойств. Важное место среди таких полимеров занимают полиарилэфиркетоны (ПАЭК) [1]. Интерес к данному классу обусловлен уникальными физико-механическими характеристиками ПАЭК, стойкостью к атмосферным, температурным и механическим воздействиям, а также хорошими диэлектрическими свойствами. Полиэфирэфиркетон (ПЭЭК) является важнейшим представителем класса ПАЭК [2]. Так как ПЭЭК является полукристаллическим полимером, эксплуатационные свойства изделий на его основе существенно зависят от условий его переработки, которая, в свою очередь, достаточно специфична и предъявляет особые требования к оборудованию и условиям процесса. Высокие значения температур плавления и кристаллизации полимера обуславливают жесткие требования к температурному режиму переработки. В то же время оборудование, способное обеспечить необходимые условия процесса, является дорогостоящим. В связи с этим актуальной задачей является изучение процесса модификации ПЭЭК для облегчения переработки материала и сохранения эксплуатационных свойств [1–3].

Полиэфирэфиркетон (ПЭЭК) – полукристаллический конструкционный материал с температурой эксплуатации 250°C и выше. Композиционные материалы на основе ПЭЭК могут работать при температурах вплоть до 330°C. Интерес к этому материалу в Рос-

сийской Федерации в последние годы неуклонно растет. В АО «Институт пластмасс» запущено опытно-промышленное производство ПЭЭК различной вязкости по запатентованной технологии [4].

Целью работы является изучение физико-механических процессов, происходящих при переработке полиэфирэфиркетона, а также при его модификации и наполнении, для разработки композиционных материалов на его основе с улучшенными физико-механическими характеристиками.

Введение второго полимерного компонента способно не только стабилизировать кристаллизацию ПЭЭК, не ухудшая его физико-механические свойства, но и повысить эластичность материала [1].

Задача исследования состоит в разработке композиций на основе кристаллического ПЭЭК с улучшенными физико-механическими характеристиками, повышенной эластичностью и высоким качеством поверхности создаваемых изделий.

Композиции были получены методом смешения ПЭЭК с сополиарилэфиркетонами (СоПАЭК) в форме порошков в двухшнековом экструдере с последующим формованием в образцы нужной формы для исследования. Количество СоПАЭК составляло 2,5, 5 и 10 масс.%. Температура переработки в зонах экструдера поддерживалась 350–380°C.

Полученный полимер имел ПТР = 27 г/10 мин. Методом ДСК установили, что температура плавления СоПАЭК составила 323°C, температура стеклования – 188°C [5].

Ниже приведены графики, иллюстрирующие изменение физико-механических свойств полученных композиций при различном содержании СоПАЭК по сравнению с исходным ПЭЭК (рис. 1–2).

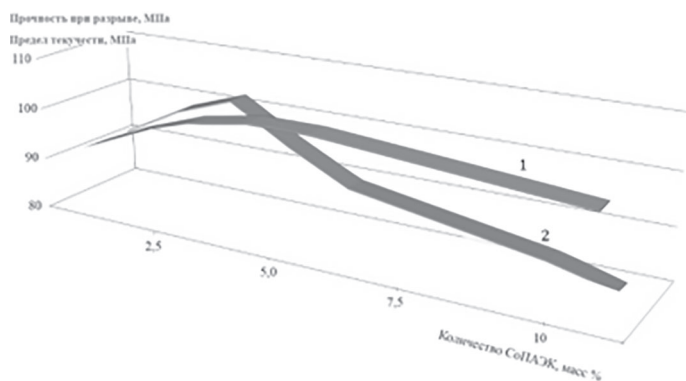


Рис. 1. Зависимость прочности при разрыве (1) и предела текучести (2) композиций на основе полиэфирэфиркетона от количества СоПАЭК.

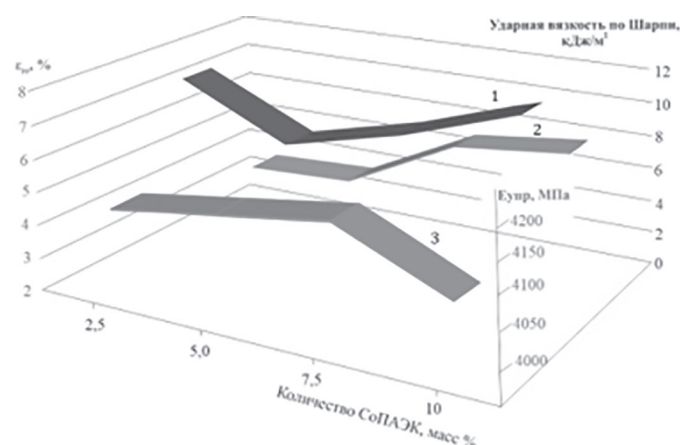


Рис. 2. Зависимость ударной вязкости по Шарпи (1), относительного удлинения при разрыве (2) и модуля упругости (3) композиций на основе полиэфирэфиркетона от количества СоПАЭК.

Как видно из представленных рисунков, добавление к кристаллизующемуся ПЭЭК аморфного СоПАЭК способствует улучшению прочностных характеристик полимерного материала (рис. 1), а также возрастанию модуля упругости при растяжении (рис. 2). Оптимальное содержание в композиции СоПАЭК 5 масс.%. При увеличении содержания СоПАЭК до 10 масс.% эластичность композиций возрастает, однако другие физико-механические характеристики снижаются.

В состав полученных композиций можно при необходимости включать наполнители, в том числе усиливающие, например, углеродные и стекловолоконные армирующие волокна.

Таблица 1. Критическая длина армирующих волокон композиций на основе ПЭЭК.

Матрица/ Волокно	Предел текучести матрицы/ Прочность при разрыве волокна, МПа	Диаметр моно- волокна, мкм	Рассчитанная $L_{критич}$ моноволокна/ $L_{факт}$, мкм
ПЭЭК	90–100	—	—
УВ UMATEX UMT42S-3K-EP	4137	7,2	148/—
СВ JUSHI E6DR13-1400- 386T	2100	13	136/200

Таблица 2. Физико-механические и теплофизические характеристики полученных композиций.

Композиция ПЭЭК + СоПАЭК (5 масс.%)	Прочность при разрыве, $\sigma_{рр}$, МПа	Относительное удлинение при разрыве, $\varepsilon_{рр(50)}$, %	Ударная вязкость по Шарпи с надр., кДж/м ²	Модуль упругости при растяжении, $E_{упр}$, МПа	Температура изгиба под нагрузкой при напряжении 1,8 МПа, °С
ПЭЭК	92	—	11	4140	155
ПЭЭК + 20% УВ	154	2,5	29	16000	>295
ПЭЭК + 30% УВ	204	2	36	19400	>295
ПЭЭК + 30% СВ	143	1,9	18	9860	>295
ПЭЭК + 40% СВ	178	1,8	12	14070	>295

Несмотря на то, что ПЭЭК обладает высокими эксплуатационными характеристиками, его свойства можно улучшить, создав суперконструкционный композиционный материал (КМ) на его основе. Для снижения стоимости конечных изделий и одновременного улучшения их механических свойств разработано множество наполнителей, как дисперсных, так и волокнистых [6–7]. Волокнистые наполнители обладают большей прочностью по сравнению с полимерной матрицей, поэтому их использование приводит к увеличению прочности получаемых материалов. Именно протяженность волокон выше критической длины обеспечивает возможность их непосредственного участия в перераспределении нагрузки и обуславливает хороший армирующий эффект, обычно при концентрации волокон от 20 до 40 об.%.

Среди волокнистых наполнителей в настоящее время наибольшее распространение получили стекловолокно и углеродное волокно, которые и использованы в данной работе (табл. 1).

Введение стекловолокна позволяет существенно повысить прочность КМ, при этом снизить его стоимость. Углеродное обладает высоким модулем, малым коэффициентом теплового расширения, высокой термостойкостью, благодаря его использованию удастся не только снизить вес разрабатываемого изделия, но и придать ему высокие эксплуатационные характеристики; применение углеродного волокна понижает коэффициент трения в готовом изделии, что важно при использовании композитов в узлах трения (подшипники, ролики, шестерни) [8–10].

Получение композитов на основе ПЭЭК осуществляли на комплектной линии на базе двухшнекового экструдера, волокно подавалось с бобины в расплав полимера через боковой дозатор экструдера.

Из теории прочности композитов, армированных дискретными волокнами, известно понятие «критической длины волокна» ($L_{кр}$) – это минимальная длина, при которой касательные напряжения на границе раздела с матрицей, передающей нагрузку на волокна, достаточны для реализации прочности волокон. Значение $L_{кр}$ зависит от прочности связи между матрицей и волокнами и диаметра волокон. Известно, что для создания высокопрочных армированных композиционных материалов с короткими волокнами на основе полимерных матриц необходимо соблюдать условие: длина волокна ($L_{в}$) должна превышать значение критической длины волокна ($L_{кр}$).

В литературе приведено несколько различных формул расчета $L_{кр}$, чаще всего используется формула Келли: $L_{крит} = d_{вол} \times \sigma_{вол} / 2\sigma_{тек.матр.}$ [11–13].

По приведенной формуле в работе была рассчитана критическая длина углеродного и стеклянного волокон, вводимых в модифицированный ПЭЭК (табл. 1).

В зависимости от прочности волокон и типа полимерной матрицы соотношение $L_{кр}/d_{вол}$ может варьироваться от 10 до 200. Это соотношение, при расчете критической длины по формуле Келли, составляет 21 (УВ) и 10,5 (СВ). Известно также, что при $d_{вол} \approx 8\text{--}12$ мкм $L_{кр} = 0,10\text{--}2,0$ мм. Фактическую длину стекловолокна в композиции определяли в соответствии с ГОСТ 15973-82.

При введении стеклянных волокон в расплав ПЭЭК его фактическая средняя длина составляет 200 мкм, что $\sim 1,5$ раза больше $L_{кр}$. Это позволяет говорить об армирующем действии стекловолокна при наполнении высокопрочных матриц [13] и перспективах разработки стеклонеполненного полиэфирэфиркетона при усовершенствовании технологии получения композитов.

Литьем под давлением из полученных композиций были изготовлены стандартные образцы для определения комплекса физико-механических свойств: ударной вязкости по Шарпи с надрезом, прочности и относительного удлинения при разрыве, модуля упругости при растяжении. Результаты испытаний приведены в таблице 2. При армировании ПЭЭК в качестве модификатора был выбран СоПАЭК в соотношении 95:5 на основании ранее проведенных исследований.

Полученные результаты свидетельствуют о значительном (в 2–3 раза) увеличении прочности при разрыве, ударной вязкости по Шарпи с надрезом и модуля упругости при растяжении композитов, а также увеличении температуры изгиба под нагрузкой при наполнении углеволокном и стекловолокном. Это, возможно, связано с равномерным распределением волокон в материале, которые принимают на себя все прилагаемые нагрузки при отработанной технологии получения армированных композиций. Наибольший рост физико-механических свойств замечен при наполнении ПЭЭК углеродным волокном. Даже повышая степень наполнения стекловолокном, не удастся достичь тех же показателей композита, как при использовании углеволокна в меньших количествах. Видимо, это обусловлено превосходством свойств углеволокна над физико-механическими характеристиками стекловолокна.

Углепластики на основе ПЭЭК возможно использовать там, где ими целесообразно заменить металлические изделия. Это детали компрессоров и насосов, высокотемпературные подшипники, а также целый ряд деталей для автопроизводства и в аэрокосмической технике.

В работе показано, что увеличить свойства разработанных композиций можно, используя метод дополнительной термообработки – термоотжиг.

Данный процесс заключался в том, что образцы композиции выдерживались в термощкафу при температуре 200°C 4 часа, затем температура повышалась до 260°C и образцы выдерживались еще в течение 4 часов.

Отмечено возрастание прочности и модуля упругости при разрыве термообработанных образцов композиций.

На основании проведенных исследований изучено влияние модификатора сополиарилэфиркетона на свойства полиэфирэфиркетона. При введении СоПАЭК в количестве до 5 масс.% увеличивается относительное удлинение при растяжении, что говорит об улучшении эластичности материала за счет увеличения аморфной фазы в композиции благодаря наличию сополимера.

Разработаны композиционные материалы на основе полиэфирэфиркетона, модифицированного СоПАЭК и наполненного стекло- и углеволокном. Данные материалы имеют повышенные физико-механические характеристики.

Выявлено, что процесс дополнительного термоотжига композиций на основе ПЭЭК положительно влияет на комплекс физико-механических свойств.

Литература

- David Kemmish. Update on the Technology and Applications of Polyaryletherketones // 2010. – 624 с.
- Shukla Devesh, Negi Singh Yuvraj, Sen Uppadhyaya Jugmendra, Kumar Vijai. Synthesis and modification of poly (ether ether ketone) and their properties: A review // Polym. Rev. – 2012. – №2. – P. 189–228. DOI: 10.1080/15583724.2012.668151
- Беев А.А., Хаширова С.Ю., Беева Д.А., Шокумова М.У. Порошкообразные ароматические полиэфирэфиркетоны и сополиэфирэфиркетоны // Пластические массы. – 2022. – №7–8. – С. 6–9. DOI: 10.35164/0554-2901-2022-7-8-6-9.
- Патент N 2673242 Российская Федерация, МПК C08G 65/40 (2006.01), C08G 65/46 (2006.01). Способ получения полиэфирэфиркетона: № 2018123326: заявл. 27.06.2018: опубликовано 23.11.2018 / Гуреньков В.М., Чеботарев В.П., Прудскова Т.Н., Андреева Т.И.; заявитель Институт пластмасс. – 13 с.
- Патент N 2709448 Российская Федерация, МПК C08L 81/02 (2006.01). Полимерная композиция на основе термопластичного ароматического полиэфирэфиркетона: № 2019119392: заявл. 21.06.2019: опубликовано 17.12.2019 / Чеботарев В.П., Ляшенко Е.Ю., Гуреньков В.М., Андреева Т.И.; заявитель Институт пластмасс. – 11 с.
- Patel Parina, Hull T. Richard, Lyon Richard E., Stoliarov Stanislav I., Walters Richard N., Crowley Sean, Safronova Natallia. Investigation of the thermal decomposition and flammability of PEEK and its carbon and glass-fibre composites // Polym. Degrad. and Stab. – 2011 – №1. – P. 12–22. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2010.11.009.
- Regis, M., Zanetti, M., Pressacco, M., Bracco, P. Opposite role of different carbon fiber reinforcements on the non-isothermal crystallization behavior of poly(etheretherketone) // Mater. Chem. Phys. – 2016. – P. 223–231. DOI: 10.1016/J.MATCHEMPHYS.2016.05.034.
- Patel P., Richard H., Lyon R., et al. Investigation of the thermal decomposition and flammability of PEEK and its carbon and glass-fibre composites // Polym. Degrad. Stabil. – 2011. – Vol. 96. – P. 12–22. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2010.11.009
- Chen C., Zhang C., Liu C., et al. Rate-dependent tensile failure behavior of short fiber reinforced PEEK // Compos. Part B. – 2018. – Vol. 136. – P. 187–196. DOI: 10.1016/j.compositesb.2017.10.031.
- Zhu Kaili, Tan Hongsheng, Wang Yajie, Liu Changheng, Ma Xiaomin, Wang Jie, Xing Haini Crystallization and Mechanical Properties of Continuous Carbon Fiber Reinforced Polyether-ether-ketone Composites // Fiber. and Polym. – 2019. – 20. – N4. – С. 839–846. DOI: 10.1007/s12221-019-8791-5.
- Келли, А. Высокопрочные материалы / А. Келли, пер. с англ. д-ра техн. наук С.Т. Милейко. – Москва: Мир, 1976. – С. 156–203.
- Михайлин Ю.А. Конструкционные полимерные композиционные материалы / Ю.А. Михайлин. – 2-е изд., испр. и доп. – Санкт-Петербург: Научные основы и технологии (НОТ), 2010. – С. 52–88.
- Баранов А.Б., Андреева Т.И., Симонов-Емельянов И.Д., Пексимов О.Е. Структура, составы и получение литьевых композиционных материалов на основе стеклонаполненного полисульфона // Тонкие химические технологии. – 2019. – Том 14. – №4. – С. 39–44. DOI: 10.32362/2410-6593-2019-14-4-39-44.