

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИЭФИРЭФИРКЕТОНА И ЕГО СОПОЛИМЕРА В ШИРОКОМ ДИАПАЗОНЕ ТЕМПЕРАТУР

¹Ржевская Е.В.*, ¹Тлупов А.Ф., ¹Слонов А.Л., ¹Жанситов А.А., ²Давыдова В.В., ¹Хаширова С.Ю.

¹*Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова*

²*Российский государственный университет туризма и сервиса*

*elena.r-1382@mail.ru

В работе впервые проведены сравнительные исследования механических свойств полиэфирэфиркетона и его сополимера на основе гидрохинона и 4,4'-дигидроксибифенила в широком диапазоне температур испытания. Выявлены основные закономерности поведения данных материалов в интервале температур от –65 до 250 °С. Показано, что гомополимер обладает более высокими механическими свойствами во всем диапазоне температур испытания; оба материала сохраняют пластичность при низких температурах. Обнаружено, что при температуре выше 150 °С происходит резкое снижение механических свойств, что связано с переходом исследуемых материалов в высокоэластическое состояние вследствие достижения температуры стеклования.

Ключевые слова: полиэфирэфиркетон, сополимер полиэфирэфиркетона, физико-механические свойства, термические свойства.

STUDY OF THE MECHANICAL PROPERTIES OF POLYETHERETHERKETONE AND POLYETHERETHERKETONE COPOLYMER IN A WIDE TEMPERATURE RANGE

¹Rzhevskaya E.V., ¹Tlupov A.F., ¹Slonov A.L., ¹Zhansitov A.A., ²Davydova V.V., ¹Khashirova S.Yu.

¹*Kabardino-Balkarian State University*

²*Russian State University of Tourism and Service*

In this work, for the first time, comparative studies of the mechanical properties of polyetheretherketone and its copolymer based on hydroquinone and 4,4'-dihydroxybiphenyl were carried out in a wide range of test temperatures. The main regularities of the behavior of these materials in the temperature range from –65 °C to +250 °C are revealed; that the homopolymer has higher mechanical properties throughout the whole range of test temperatures. It is shown that both materials retain plasticity at low temperatures. It was found that at temperatures above 150 °C, a sharp decrease in mechanical properties occurs, which is associated with the transition of the studied materials into a highly elastic state due to the glass transition temperature.

Keywords: polyetheretherketone, polyetheretherketone copolymer, physical and mechanical properties, thermal properties.

Введение

Полиэфирэфиркетон (ПЭЭК) и его сополимеры относятся к высокотемпературным суперконструкционным полимерам и широко востребованы в стратегически важных отраслях промышленности [1]. Большое количество работ посвящены исследованиям свойств ПЭЭК [2–4] и композиционных материалов на его основе [5]. Несмотря на их высокие физико-механические характеристики, существенную роль играют температурные условия их эксплуатации. В связи с этим исследование механических свойств ПЭЭК и его сополимера (сПЭЭК) с 4,4'-дигидроксибифенилом (50 %) при высоких и низких

температурах представляют несомненный интерес как с научной, так и с практической точек зрения, так как расширяют и уточняют, с одной стороны, наши представления о механизме процессов, лежащих в основе изменения макросвойств при воздействии высоких и низких температур, а с другой стороны, позволяют более обоснованно подходить к вопросу условий эксплуатации материалов.

Целью данной работы было исследование влияния высоких и низких температур на механические свойства ПЭЭК и его сополимера с 4,4'-дигидроксибензофеноном (50 %).

Материалы и методы исследования

Для исследований были взяты ПЭЭК с показателем текучести расплава (ПТР) 17 г/10 мин и сПЭЭК, с ПТР 27 г/10 мин, синтезированные в Центре прогрессивных материалов и аддитивных технологий КБГУ. ПЭЭК синтезировался с использованием 4,4'-дифторбензофенона и гидрохинона по методике, представленной в работе [4]. В случае сПЭЭК в качестве сомономера использовался 4,4'-дигидроксибензофенил, которым замещалось 50 % гидрохинона [2] (схема 1).

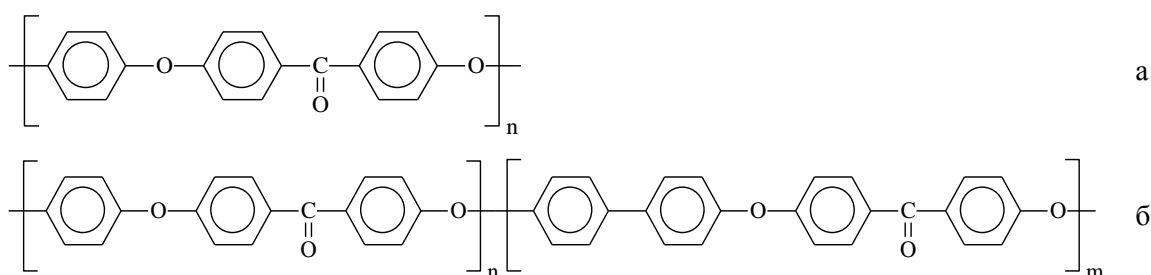


Схема 1. Структурные формулы ПЭЭК (а) и сПЭЭК (б)

Образцы для испытаний отливались на литейной машине «SZS-20» Haitai Machinery (Китай) в виде лопаток по типу 5, при температуре расплава 390–400 °С и температуре формы 180 °С. После литья образцы кондиционировались не менее 16 ч по ГОСТ 12423-66 при температуре 23 ± 2 °С. Испытания механических свойств проводили на компьютерной универсальной машине с термокамерой с бивинтовым подъемом траверсы (фирма GOTECH, модель AL-7000-LU), усилием 50 кН по ГОСТ 11262-2017. Определения температур стеклования, плавления и кристаллизации осуществляли методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на приборе DSC 4000 фирмы PerkinElmer (США).

Результаты и обсуждение

В табл. 1 и 2 приведены физико-механические данные ПЭЭК и сПЭЭК.

Таблица 1

Физико-механические свойства ПЭЭК от температуры

Т, °С	Е _{упр} , МПа		σ _{тек} , МПа	σ _р , МПа	ε, %
	1 мм/мин	10 мм/мин			
-65	2537	2913	126	105	51
-50	2648	2866	118,1	105	36
-20	2550	2678	104,1	94	78,3
0	2383	2608	96,5	92	102
+20	2426	2604	89,5	80	96,5
+50	2482	2546	76	78	119,5
+100	2464	2524	57	65	192,3
+150	1751	2024	30	59,7	298,5
+200	179	219	15	53	286
+250	142	176	10	51,7	407

Таблица 2

Физико-механические свойства сополимера ПЭЭК от температуры

Т, °С	Е _{упр} , МПа		σ _{тек} , МПа	σ _p , МПа	ε, %
	1 мм/мин	10 мм/мин			
-65	2162	2297	102,7	95	50,3
-50	2129	2261	96	95	56
-20	2063	2198	82,5	76	54
0	1929	2106	73	76	68,8
+20	2004	2045	72	70	100,3
+50	2067	2153	60	55	78,3
+100	1992	2074	45,5	48,5	142,3
+150	1673	1812	26	50,1	539,5
+200	–	–	7	46,7	599
+250	–	–	6	29,2	>625

На рис. 1 представлены зависимости модуля упругости при растяжении ПЭЭК и сПЭЭК от температуры, при скоростях испытания 1 и 10 мм/мин. Видно, что независимо от скорости испытания, кривые изменения модуля упругости обоих полимеров имеют одинаковый характер. При более высокой скорости испытания (10 мм/мин) значения модуля упругости незначительно выше, что связано с релаксационными процессами в полимерах при механическом напряжении.

Также можно заметить, что модуль упругости ПЭЭК превосходит сПЭЭК во всем диапазоне температур испытания, при этом вплоть до температуры 100 °С исходные значения для обоих полимеров практически сохраняются. При температуре испытания 150 °С наблюдается заметное снижение исследуемого свойства, а при достижении 200 °С – критическое падение до очень низких значений в случае ПЭЭК. В случае же сПЭЭК модуль упругости вообще не удается зафиксировать из-за сильной деформация образцов.

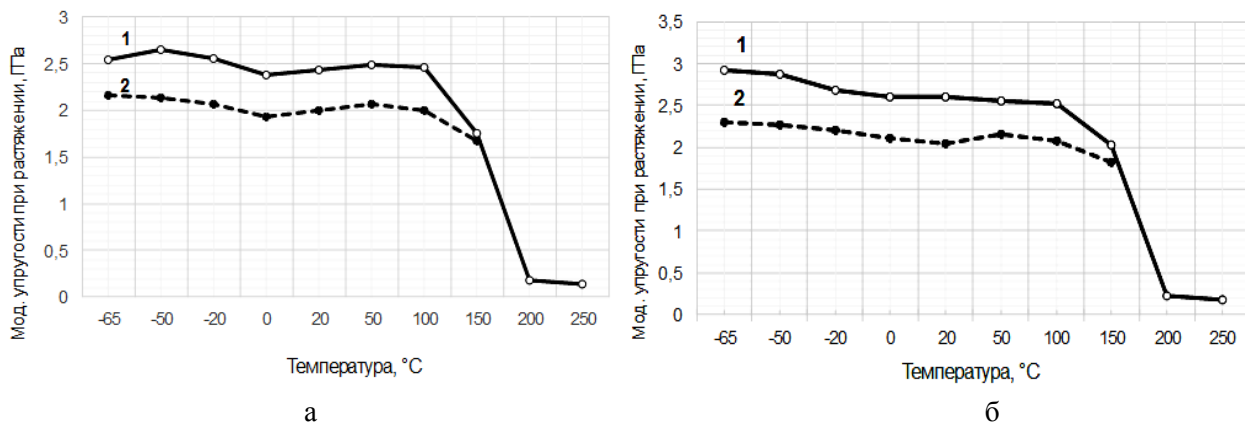
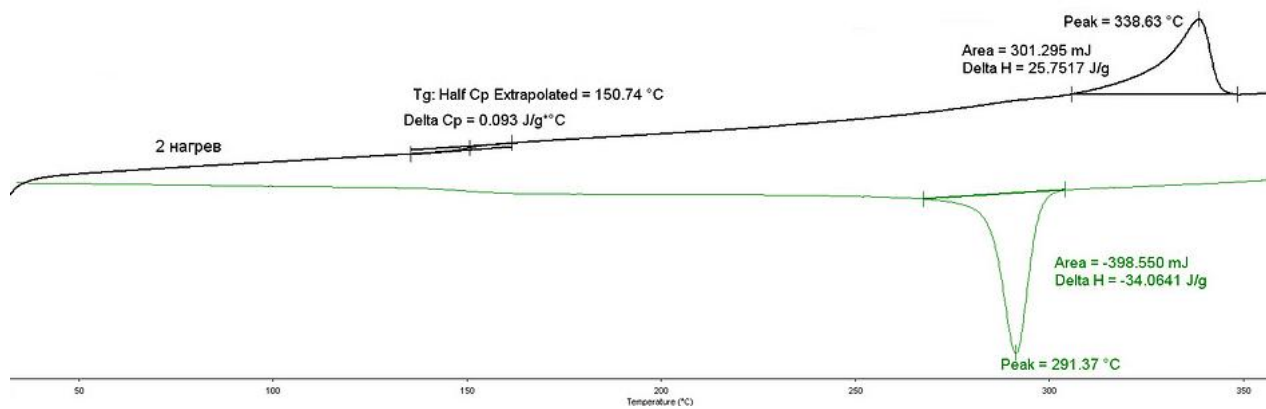


Рис. 1. Зависимость модуля упругости при скорости растяжения 1 (а) и 10 (б) мм/мин от температуры испытания: 1 – ПЭЭК; 2 – сПЭЭК

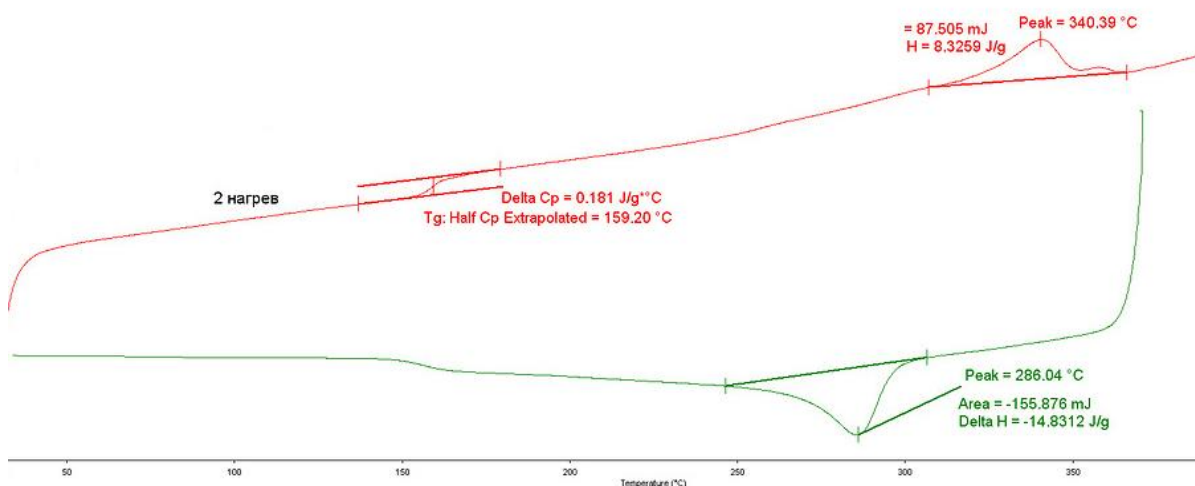
Наблюдаемые изменения свойств, по-видимому, обусловлены размягчением материала вследствие достижения температуры стеклования (Т_с). Как видно на кривых ДСК (рис. 2) диапазон Т_с обоих материалов лежит в интервале от 150 до 160 °С, что соответствует температуре, при которой происходит начало снижения модуля упругости. При этом, кристалличность ПЭЭК значительно выше, о чем свидетельствует значение энтальпии плавления, в 4 раза превосходящее сПЭЭК (табл. 3). Это позволяет сохранить форму при температурах выше Т_с (рис. 3а), в отличие от сПЭЭК, где сильная деформация образа в зажимах (рис. 3б) не позволила измерить значение модуля упругости.

Термические свойства ПЭЭК и его сополимера

Материал	$T_c, ^\circ\text{C}$	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$	$T_{кр}, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_{пл}, \text{Дж/г}$	$\Delta H_{кр}, \text{Дж/г}$
ПЭЭК	150,7	338,6	291,4	25,7	34,1
сПЭЭК	159,0	340,4	286,0	8,3	14,8



а



б

Рис. 2. Кривые ДСК ПЭЭК (а) и сПЭЭК (б)



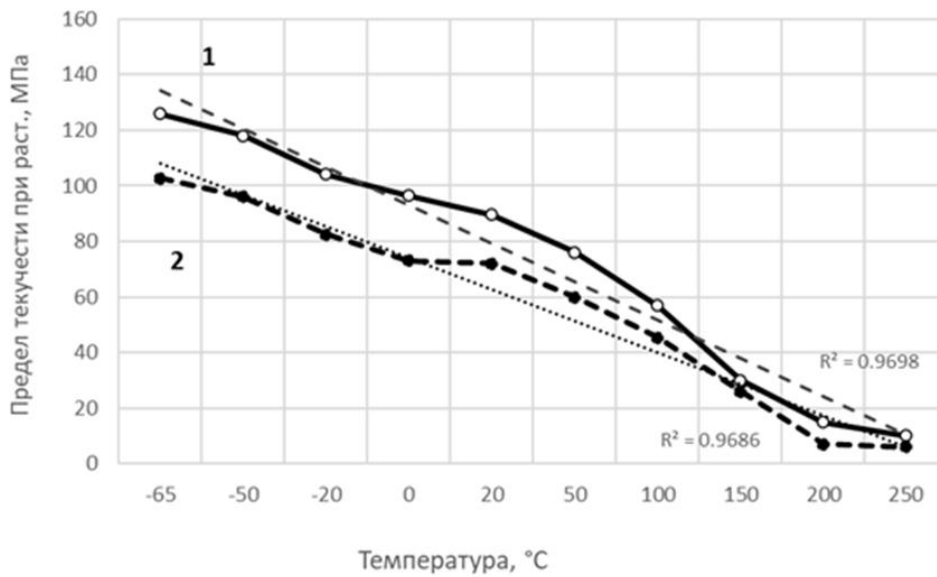
а



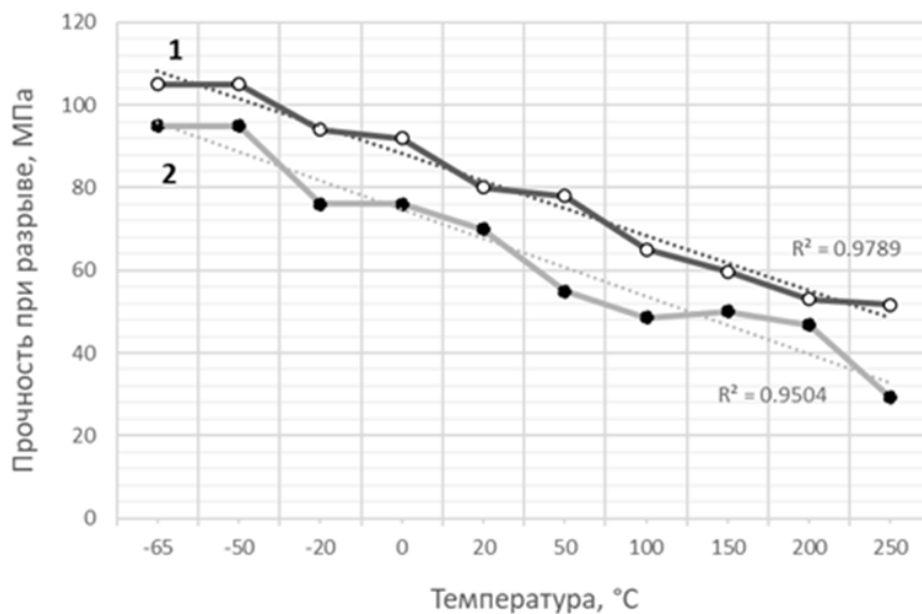
б

Рис. 3. Образец ПЭЭК (а) и сПЭЭК (б) до испытания (верхний) и после испытания при 200 °С (нижний)

На рис. 4 представлены кривые зависимости предела текучести (а) и предела прочности (б) при растяжении ПЭЭК и сПЭЭК от температуры испытания. Видно, что значения предела текучести и предела прочности ПЭЭК превосходят соответствующие значения сПЭЭК во всем диапазоне температур. Также можно наблюдать равномерное снижение исследуемых свойств с увеличением температуры испытания.



а



б

Рис. 4. Зависимость прочности при разрыве от температуры испытания: 1 – ПЭЭК; 2 – сПЭЭК

Примечательно, что оба исследуемых материала проявляют пластическую деформацию даже при температуре испытания $-65\text{ }^{\circ}\text{C}$ (рис. 5). Сохранение пластичности при данной температуре свидетельствует об их высокой морозостойкости. Также следует отметить, что при температурах испытания выше $150\text{ }^{\circ}\text{C}$, в виду перехода материала в высокоэластическое состояние, наблюдается изменение характера кривых напряжение-деформация, где после предела пропорциональности наблюдается значительная деформация и ориентационное упрочнение образцов. Примечательно, что для сПЭЭК наблюдается более выраженное изменение деформационных свойств при повышении температуры, что, по-видимому, связано с меньшей кристалличностью.

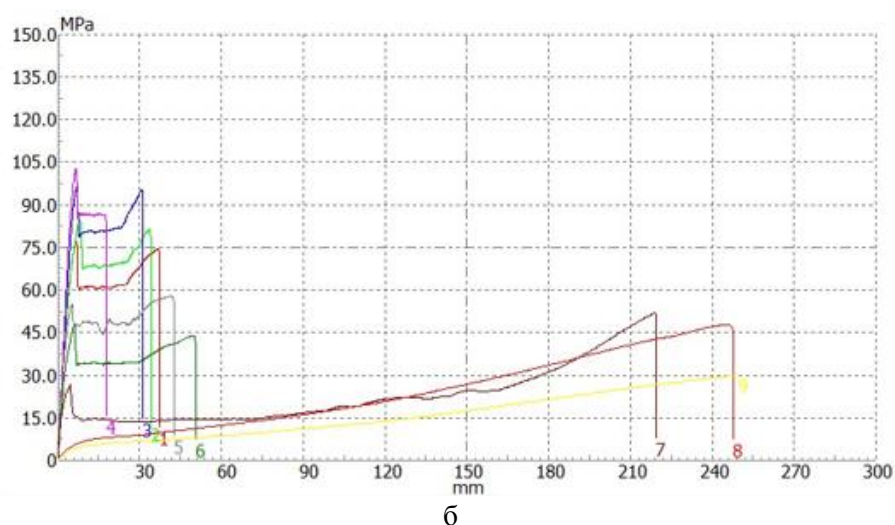
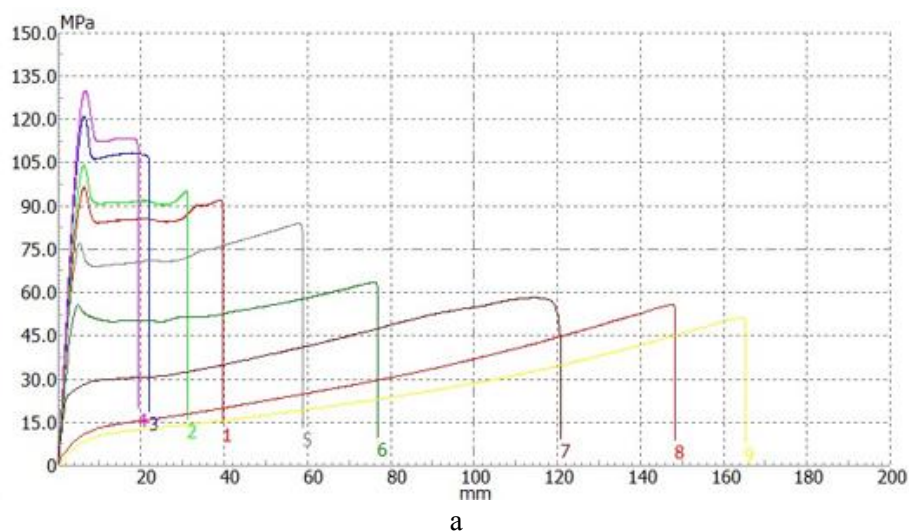


Рис. 5. Кривые напряжение-деформация ПЭЭК (а) и СПЭЭК (б) при различных температурах испытания

На рис. 6 видно, что относительное удлинение ПЭЭК и СПЭЭК до температуры испытания 100 °С повышается незначительно. Резкий рост деформативности происходит при 150 °С, причем СПЭЭК значительно превосходит ПЭЭК по данному показателю.

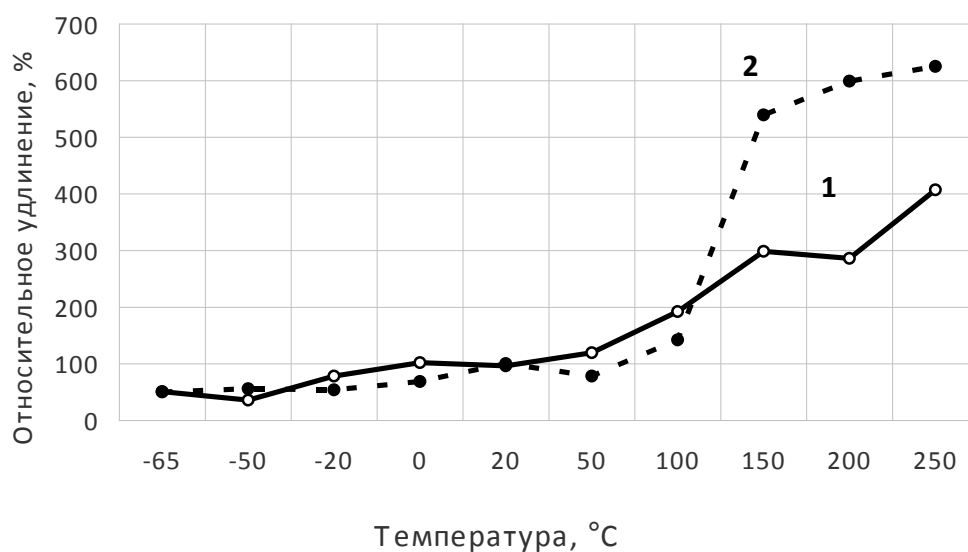


Рис. 6. Зависимость относительного удлинения от температуры испытания: 1 – ПЭЭК; 2 – СПЭЭК

Выводы

Оба материала имеют достаточно высокие механические свойства в широком интервале температур. ПЭЭК проявляет бóльшую формоустойчивость в виду более высокой кристалличности. Примечательно, что и ПЭЭК и сПЭЭК имеют хорошую морозостойкость и остаются пластичными при низких температурах. Значительные изменения свойств наблюдаются при достижении T_c : из-за перехода в высокоэластическое состояние и приобретения высокой сегментальной подвижности происходит резкое падение модуля упругости и увеличение относительного удлинения. При этом прочность с повышением температуры снижается равномерно.

Библиография

1. Михайлин Ю.А. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы. СПб.: Профессия, 2006. 624 с.
2. Шахмурзова К.Т., Жанситов А.А., Курданова Ж.И., Байказиев А.Э., Саламов А.Х., Хаширова С.Ю. Синтез и свойства полиэфиркетонов на основе 1,4-дигидроксibenзола и 4,4-дигидроксидифенила // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. 2016. Т. 6, № 3. С. 67–69.
3. Zhansitov A.A., Slonov A.L., Shetov R.A., Baikaziev A.E., Shakhmurzova K.T., Kurdanova Zh.I., Khashirova S.Yu. Synthesis and properties of polyetheretherketones for 3D printing // Fiber chemistry. 2018. V. 49, N 6. P. 414–419.
4. Khashirova S.Yu., Zhansitov A.A., Shakhmurzova K.T., Kurdanova Zh.I., Slonov A.L., Baikaziev A.E., Musov I.V. Synthesis and properties of polyetheretherketone for applications in additive technologies // Russian Chemical Bulletin. 2023. V. 72. P. 546–552.
5. Slonov A.L., Musov I.V., Rzhetskaya E.V., Musov Kh.V., Tlupov A.F., Zhansitov A.A. Investigation of the properties of polyetheretherketone blends and carbon-filled composites based on them // Key Engineering. 2021. V. 899. P. 426–433.