

**ВЛИЯНИЯ НАПОЛНИТЕЛЕЙ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ И ФОРМЫ
НА ПРОЦЕСС ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ
НА ОСНОВЕ ПОЛИЭФИРКЕТОНОВ**

¹Шабает А.С.*, ¹Гедуев А.А., ¹Слонов А.Л., ¹Мусов И.В.,
²Савин А.В., ^{1,3}Молоканов Г.О., ¹Хаширова С.Ю.

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

²*Российский государственный университет туризма и сервиса*

³*Балтийский федеральный университет им. И. Канта*

*alberttrshabaev53@mail.ru

Исследованы термические свойства суперконструкционных композитных материалов на основе полиэфирэфиркетонот. Определены наполнители, способные значительно улучшить как термические, так и физико-механические свойства. Установлена связь между термическими характеристиками и процентным содержанием наполнителей.

Ключевые слова: ПЭЭК-полиэфирэфиркетон, газовая хроматография, термическая деструкция, монтмориллонит.

**INFLUENCE OF FILLERS OF DIFFERENT NATURE AND FORM ON THE PROCESS OF
THERMAL DESTRUCTION OF COMPOSITE MATERIALS BASED ON POLYETHERKETONES**

¹Shabaev A.S., ¹Geduev A.A., ¹Slonov A.L., ¹Musov I.V.,
²Savin A.V., ^{1,3}Molokanov G.O., ¹Khashirova S.Yu.

¹*Kabardino-Balkarian State University*

²*Russian State University of Tourism and Service*

³*Immanuel Kant Baltic Federal University*

The thermal properties of high performance composite materials based on polyetheretherketones have been studied. Fillers have been identified that can significantly improve both thermal and physical-mechanical properties. A relationship has been established between thermal characteristics and the percentage of fillers.

Keywords: PEEK-polyetheretherketone, gas chromatography, thermal degradation, montmorillonite.

Введение

В настоящей работе исследовалась термическая деструкция ПЭЭК и композитных материалов на его основе при температуре близкой к температурам их переработки.

Ранее нами была исследована термическая деструкция ПЭЭК в широком интервале температур (400–500 °С), предложены механизмы их разрушения, выявлено влияние воды на процессы деструкции, а также предложены способы их стабилизации [1–3].

При переработке этих полимеров в изделия (литье под давлением, 3D-печать) происходят незначительные термические превращения, которые могут оказывать влияние на качество полученных изделий. Тем более это актуально для наполненных композитных материалов, которые были получены нами с целью улучшения их физико-механических показателей.

Методика исследования

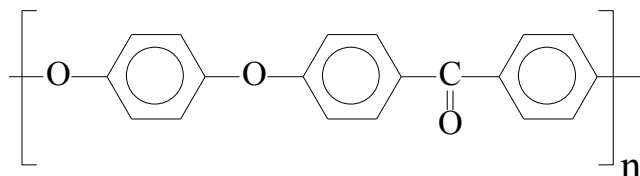
Анализ газообразных продуктов термической деструкции композиционных материалов проводился на газовом хроматографе «Цвет-800» по методике [4]. В связи с тем, что температуры переработки композиционных материалов в изделия лежат в интервале 360–400 °С для изучения кинетики образования газообразных продуктов была выбрана температура 380 °С и время пиролиза от 0 до 60 минут.

Нагрев образцов осуществлялся со скоростью 50 °С/мин при закрытом гидрозатворе [4]. Для всех композитов навеска составляла 60 мг.

Наполнители вводились в полимерную матрицу смешиванием в расплаве на экструдере марки «TWINTECH SCREW 10 mm» с $L/D = 30$ (Великобритания) и пятью зонами нагрева, со скоростью вращения шнека 60 об./мин и прямой подачей ингредиентов через бункер. Температуры в зонах нагрева варьировались от 200 до 355 °С.

Результаты и обсуждение

Объектом изучения служил ПЭЭК следующего строения:



В качестве наполнителей были использованы мел, аэросил, тальк, монтмориллонитовая глина, галлуазит и углеволокна (УВ) в различных процентных соотношениях. Состав композитов приведен в табл. 1.

Таблица 1

Состав композитных материалов

№ комп.	Состав	№ комп.	Состав
1	ПЭЭК	9	ПЭЭК+1 % аэросил
2	ПЭЭК+5 % мел	10	ПЭЭК+3 % аэросил
3	ПЭЭК+10 % мел	11	ПЭЭК+1 % галлуазит
4	ПЭЭК+15 % мел	12	ПЭЭК+3 % галлуазит
5	ПЭЭК+1 % тальк	13	ПЭЭК+3 % глина ММТ
6	ПЭЭК+5 % тальк	14	ПЭЭК+ 7 % глина ММТ
7	ПЭЭК+10 % тальк	15	ПЭЭК+5 % УВ
8	ПЭЭК+20 % тальк	16	ПЭЭК+15 % УВ

На рис. 1 представлены кинетические кривые образования водорода для исходного ПЭЭК и композитов, наполненных мелом в различных процентных соотношениях.

Сразу следует отметить, что количество образовавшегося водорода для всех композитов заметно меньше, чем для чистого ПЭЭК. Наибольший эффект наблюдается для композита с 15 %-ным содержанием мела. Уменьшение его содержания до 10 раз по сравнению с исходной матрицей свидетельствует о более упорядочной структуре композита, замедляющей процессы разветвления и структурирования.

Поведение композитов, в которых в качестве наполнителя использовался тальк несколько другое (рис. 2).

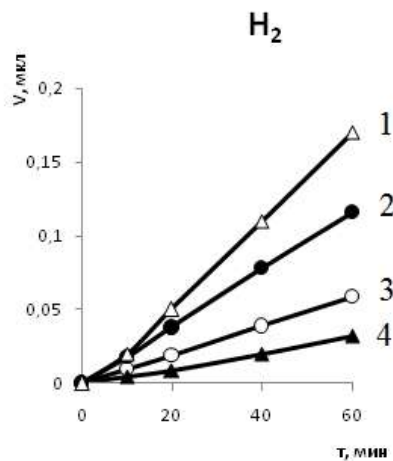


Рис. 1. Образование H₂ для композитов с мелом

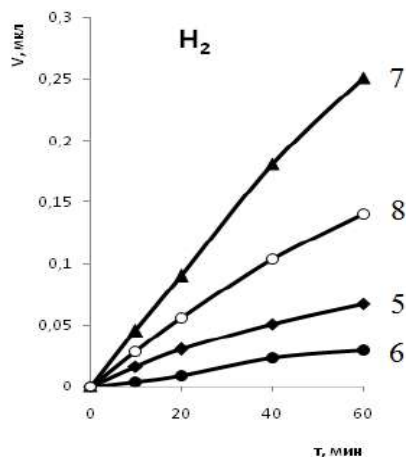


Рис. 2. Образование H₂ для композитов с тальком

Наилучшие результаты показали композиты с содержанием талька 1 и 5 %, соответственно. Дальнейшее повышение его концентрации приводит к ухудшению термостойкости композитов. Так выход водорода для композита с 10 %-ным содержанием талька даже больше, чем у исходной матрицы (рис. 1). Таким образом, оптимальным по выходу водорода является композит с 5 %-ным содержанием талька.

Весьма эффективными оказались композиты, в которых в качестве наполнителей использовались аэросил и галлуазит. Добавление всего 1 % каждого из этих наполнителей приводит к уменьшению выхода водорода в несколько раз по сравнению с исходным ПЭЭК (рис. 3).

Увеличение содержания этих наполнителей до 3 % безрезультатно. Отличие заключается в том, что выход водорода для композита, наполненного 3 % галлуазита с течением времени замедляется. Такое поведение связано либо с его участием в дальнейших термических превращениях в композитах, либо с затруднением выхода в образовавшихся сшитых структурах на первоначальном этапе пиролиза.

Далее были исследованы композиты с углеродными волокнами и ММТ глиной (рис. 4).

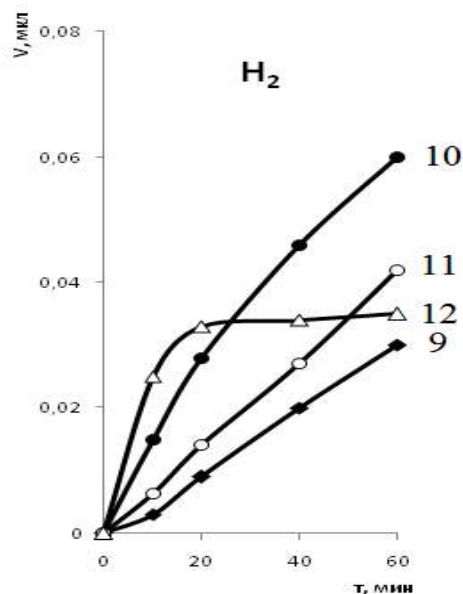


Рис. 3. Образование H_2 для композитов с аэросилом и галлуазитом

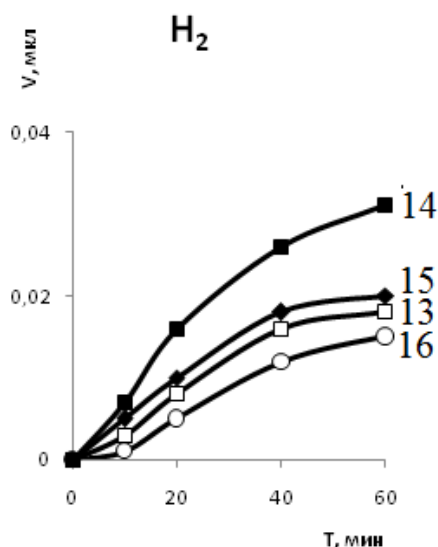


Рис. 4. Образование H_2 для композитов с УВ и ММТ

Хорошие результаты показали композиты с 15 %-ным содержанием УВ и композиты с содержанием 3 %-ным ММТ глины. Для всех исследованных композиционных материалов максимальный выход водорода не превышает 0,2 мкл, что свидетельствует о некоторых структурных изменениях в материалах при таких режимах пиролиза. Такие количества не смогут влиять на однородность отлитых или распечатанных на 3D-принтере изделий. Однако на изменение физико-механических свойств с течением времени сказываться могут.

Подробно механические свойства ПЭЭК изучены в работе [5]. Было показано, что повышение молекулярной массы приводит к повышению относительного удлинения и ударной вязкости, при этом незначительно снижается модуль упругости.

Другая картина наблюдалась при исследовании кинетики образования CO_2 для всех композиционных материалов при таких же условиях. Максимальные его количества в некоторых случаях достигали 6 мкл (чистый ПЭЭК).

На рис. 5 представлены кинетические кривые образования CO_2 для чистого ПЭЭК и композитов, наполненных мелом.

Наилучший результат показал композиционный материал с 10 %-ным содержанием мела, для которого количество образовавшегося диоксида углерода в три раза меньше чем у исходной матрицы. Дальнейшее повышение концентрации наполнителя приводит к увеличению выхода CO_2 .

Весьма убедительным оказалось введение в матрицу в качестве наполнителя талька (рис. 6).

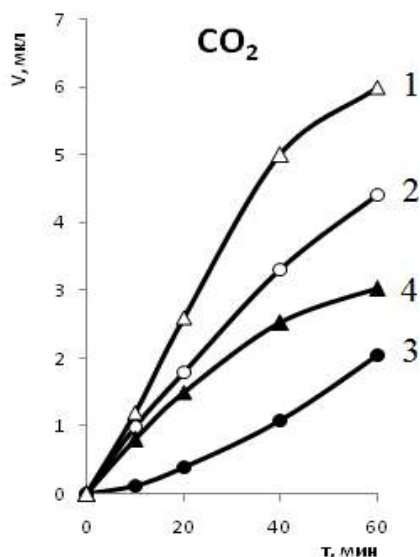


Рис. 5. Образование CO₂ для композитов с мелом

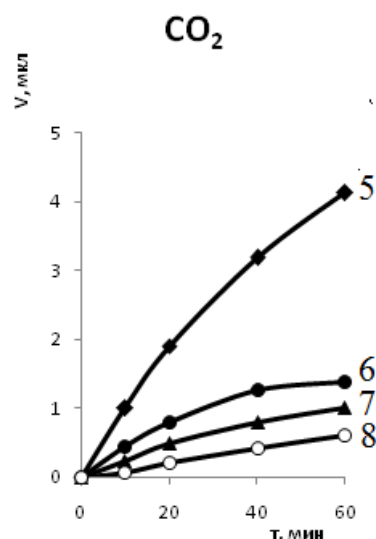


Рис. 6. Образование CO₂ для композитов с тальком

Добавление всего одного процента талька существенно уменьшает выход CO₂, а увеличение концентрации талька до 20 % уменьшает его выход больше, чем на порядок по сравнению с исходной матрицей (рис. 5).

Исследования механических свойств композитов ПЭЭК и талька показали, что введение талька приводит к равномерному повышению модуля упругости ПЭЭК как при изгибе, так и при растяжении (табл. 2).

Таблица 2

Механические свойства композитов на основе ПЭЭК и талька

Состав	A _p , кДж/м ²		E _{изг} , МПа	E _{раст} , ГПа	σ _{разр} , МПа	σ _{тек} , МПа	ε, %
	б/н	с/н					
ПЭЭК 450	н/р	8,5	3,5	3,1	117,0	96,0	120,0
ПЭЭК + 1 % талька	н/р	8,6	3,8	3,3	108,0	96,3	91,5
ПЭЭК + 5 % талька	н/р	12,4	4,2	3,6	111,0	99,2	93,0
ПЭЭК + 10 % талька	н/р	13,0	5,0	4,2	109,4	99,8	95,0
ПЭЭК + 20 % талька	102	10,8	6,5	5,4	106,5	–	9,5
ПЭЭК + 30 % талька	52	9,1	8,2	6,7	116,5	–	7,0

Недеформируемые частицы талька ограничивают деформацию полимерной матрицы, что обуславливает увеличение жесткости. Также видно, что при содержании до 10 масс. % талька ПЭЭК сохраняет высокую ударопрочность: образцы при испытаниях без надреза не разрушаются, а при испытаниях с надрезом наблюдается тенденция к повышению ударной вязкости, что говорит о затруднении частицами талька распространения трещины при разрушении и большем поглощении энергии. Однако при достижении 20 % концентрации наполнителя происходит резкое падение пластических свойств, которое выражается в значительном снижении относительного удлинения и ударной вязкости, а также в отсутствии предела текучести при растяжении, что указывает на хрупкий характер разрушения без пластической деформации. В дальнейшем были изучены композиционные материалы с аэросилом и галлузитом (рис. 7).

Судя по результатам, наиболее перспективными являются композиты с галлузитом. Следует так же отметить, что дальнейшее увеличение его концентрации существенно не меняет картины.

Введение в композит углеволокон и ММТ глины уменьшает выделение диоксида углерода по сравнению с исходной матрицы более чем в пять раз, причем более эффективным оказалось использование в качестве наполнителя ММТ глины (рис. 8).

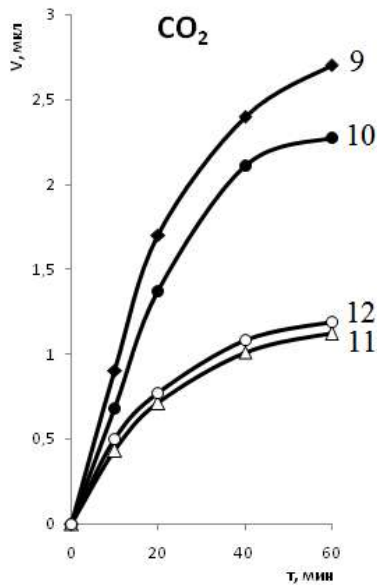


Рис. 7. Образование CO₂ для композитов с аэросилом и галлазитом

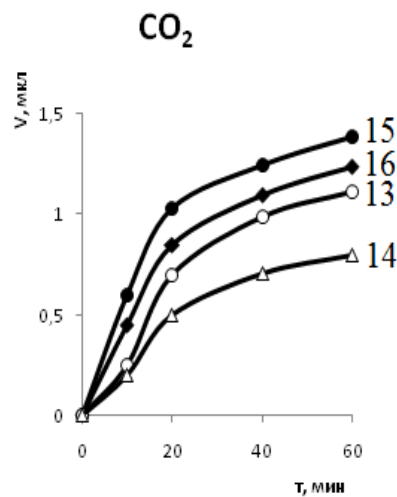


Рис. 8. Образование CO₂ для композитов с UV и ММТ глиной

Выводы

1. Количество водорода, образующегося для всех композитов (не более 0,1 мкл), не может влиять на однородность отлитых или распечатанных на 3D-принтере изделий.
2. Удалось создать композиционные материалы, в которых значительно уменьшилось выделение диоксида углерода, способное ухудшать условия переработки композитов в изделия. Наилучшие результаты показали композиционные материалы с тальком (№ 6-8 таблицы 1).

Библиография

1. Шабает А.С., Жанситов А.А., Кучменова Л.Х., Хаширова С.Ю. Исследования термической и термоокислительной деструкции ПЭЭК методом газовой хроматографии // Материалы XIII международной научно-практической конференции «Новые композиционные материалы». Нальчик: «Принт-Центр», 2017. С. 293–298.
2. Шабает А.С., Жанситов А.А., Башоров М.Т., Локьяева З.А., Чеченов И.З., Ржевская Е.В., Хаширов А.А. Сравнительные исследования термической деструкции полиэфиркетонов различного строения методом пиролитической газовой хроматографии // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. 2017. Т. 7, № 2. С. 64–69.
3. Шабает А.С., Жанситов А.А., Хакяшева Э.В., Хаширова С.Ю. Исследование закономерностей термоокислительных превращений нестабилизированного и стабилизированного полиэфирэфиркетона // Высокомолекул. соед. Б. 2019. Т. 61, № 4. С. 356–362.
4. Shabaev A.S., Zhansitov A.A., Kurdanova Zh.I., Khashirova S.Yu., Mikitaev A.K. New method of investigation of Polysulfone Thermal Destruction // Polymer Science. Series B. 2017. V. 59. N 2. P. 216–224.
5. 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 // Fibre Chemistry. 2018. V. 49, N 6. P. 414–419.