

УДК 678.8

В.М. Гуреньков¹, В.О. Горшков¹, В.П. Чеботарев¹, Т.Н. Прудскова¹, Т.И. Андреева¹**СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ СВОЙСТВ ПОЛИЭФИРЭФИРКЕТОНА ОТЕЧЕСТВЕННОГО И ЗАРУБЕЖНОГО ПРОИЗВОДСТВА**

DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-3-41-47

Статья посвящена проблеме импортозамещения высокотемпературных конструкционных термопластов. Приведены результаты исследования свойств полиэфирэфиркетона отечественного (Институт пластмасс) и зарубежного (Vitrex) производства. Обсуждается современное состояние отечественного производства полиэфирэфиркетона.

Разработан базовый марочный ассортимент продукции, отвечающий ассортименту зарубежных производителей.

Ключевые слова: термопласты, полиэфирэфиркетон, аддитивные технологии, импортозамещение.

V.M. Gurenkov¹, V.O. Gorshkov¹, V.P. Chebotarev¹, T.N. Prudskova¹, T.I. Andreeva¹**COMPARATIVE ANALYSIS OF PROPERTIES OF POLYETHERETHERKETONE OF DOMESTIC AND FOREIGN PRODUCTION**

The article is devoted to the problem of import substitution of high-temperature constructional thermoplastics. The results of the study of the properties of polyetheretherketone domestic (Institute of plastics) and foreign (Vitrex) production. The current state of Russian production of polyether ether ketone is discussed.

Developed a basic branded assortment of products that meet the assortment of foreign manufacturers.

Keywords: thermoplastics, polyetheretherketone, additive technologies, import substitution.

¹Акционерное общество «Институт пластмасс имени Г.С. Петрова» [Joint Stock Company «Institute of plastics named after G.S. Petrov»]; e-mail: dir@instplast.ru

Введение

Полиэфирэфиркетон (ПЭЭК) – полукристаллический полимер, относящийся к классу полиарилэнэфиркетонов, с выдающимися механическими, теплофизическими, химическими, электромеханическими и другими эксплуатационными характеристиками [1, 2]. Этот полимер нашел широкое применение в составе термопластичных полимерных композиционных материалов при изготовлении таких деталей, как элементы крыла и фюзеляжа, рули, элероны, киль, шпангоуты, сотовые наполнители, обтекатели, створки люков, элементы и агрегаты мотогондолы двигателя: сектор спрямляющего аппарата, створки реверсивного устройства, стекатели, лемнискаты реверсивного устройства, корпус воздухозаборника, створки мотогондолы, корпус вентилятора, внутренний подвижный кожух реверсивного устройства, подвижный обтекатель и передний шпангоут реверсивного устройства, сопло наружное, корпус бустера и др. [3]. Полиэфирэфиркетон применяется также в пищевой промышленности, медицине, электротехнике и других отраслях [4–8].

Специалистами Акционерного общества «Институт пластмасс имени Г.С. Петрова» (АО «Институт пластмасс») разработана технология и в 2017 г. организовано опытно-промышленное

производство ПЭЭК, который имеет температуру длительной эксплуатации до 260°C (кратковременно – до 310°C), обладает высокой деформационной теплостойкостью и устойчивостью к гидролизу (в том числе в среде горячего водяного пара), к кислотам, щелочам, алифатическим и ароматическим углеводородам; характеризуется особым поведением при горении; стоек к радиационному излучению. Способ получения ПЭЭК защищен патентом РФ №2673242, приоритет изобретения от 27.06.2018, патентообладатель – АО «Институт пластмасс» [9].

Материалы и методы

В работе исследованы следующие образцы ПЭЭК:

- гранулированный марки Vitrex 150G;
- порошкообразный (ТУ20.16.40-565-00209349–2018);
- гранулированный (ТУ20.16.40-564-00209349–2018).

Определяли следующие характеристики ПЭЭК: – *термостойкость* – методом термогравиметрического анализа по ГОСТ Р 56721–2015 на приборе Perkin Elmer 6000 STA при скоростях нагрева и продувки соответственно 5°C/мин и 20 мл/мин в атмосфере воздуха (материал тигля – корунд);

Технологический режим литья стандартных образцов из полиэфирэфиркетона

Температура расплава, °С	Температура формы, °С	Давление впрыска, МПа	Продолжительность выдержки под давлением, с	Продолжительность охлаждения без давления, с
365–380	200–220	80–120	20	60

– температуры стеклования, кристаллизации и плавления – по ГОСТ Р 55134–2012 на приборе Perkin Elmer DSC 8500 при скоростях нагрева и охлаждения соответственно 20 и 5°С/мин, газ продувки – азот, скорость продувки 20 мл/мин, масса образца – от 3 до 5 мг (материал тигля – алюминий, вид образца – гранулы); температуру и тепловой эффект плавления определяли при втором нагреве;

– коэффициент линейного теплового расширения (КЛТР) – методом термомеханического анализа по ГОСТ 32618.2–2014 на приборе TMA Q400 EM «TA Instruments» при скорости нагрева 3°С/мин и нагрузке 0,05 Н (образец изготовлен методом литья под давлением); расчет КЛТР проводили в интервале температур от 30 до 350°С параллельно и перпендикулярно направлению литья;

– массовую долю остаточного растворителя дифенилсульфона – по методике МВИ-038-16, разработанной в АО «Институт пластмасс», методом экстракции ацетоном;

– динамическую вязкость – на капиллярном реометре Rosand RH10 (капилляр размером 1,0×16,0 мм) с программным обеспечением Flowmaster; датчик RH 412-10М-6/18-10000 psig (70 МПа); образец – гранулированный ПЭЭК, температура расплава полимера 400°С, скорость сдвига – от 20 до 10000 с⁻¹;

– показатель текучести расплава (ПТР) – по ГОСТ 11645–73 на экструзионном пластометре CEAST MF10 при нагрузке 5 кгс (50 Н), температуре 380°С и продолжительности выдержки под нагрузкой 10 мин;

– термостабильность расплава – по ПТР как отношение значений ПТР при продолжительности выдержки под нагрузкой 10 и 30 мин при заданной температуре;

– средний размер частиц порошка полимера – в соответствии с инструкцией на лазерный анализатор размера частиц «Analysette 22 compact» методом светорассеяния;

– категорию стойкости к горению – по ГОСТ 28157–1989 на образцах толщиной 4 мм.

Для определения физико-механических показателей образцы для испытаний изготавливали методом литья под давлением на термопластавтомате марки MILACRON E-075 по технологическому режиму, представленному в табл. 1. Гранулированный полимер предварительно выдерживали в вакуумном сушильном шкафу при температуре 160±10°С и остаточном давлении 0,07–0,09 МПа в течение 6,0±0,5 ч до остаточной влажности не более 0,02%

Результаты и обсуждение

Проведены исследования теплофизических характеристик ПЭЭК производства АО «Институт пластмасс» и зарубежного марки Victrex 150G. По результатам исследования установлено, что теплофизические свойства ПЭЭК отечественного производства соответствуют показателям импортного аналога. Так, температуры стеклования, кристаллизации и плавления отечественного и импортного образцов различаются не более чем на 1°С (рис. 1, табл. 2). Тепловые эффекты плавления и кристаллизации также имеют близкие значения.

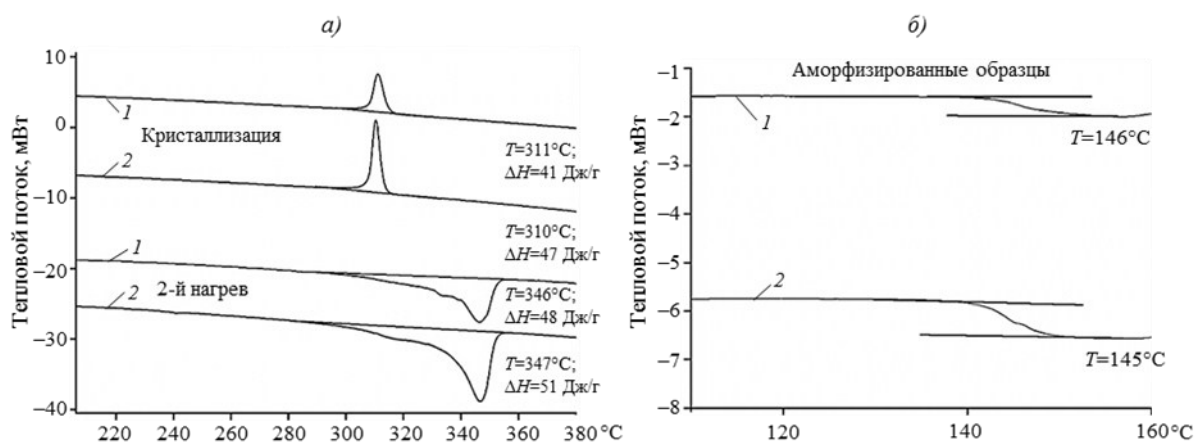


Рис. 1. Термограммы дифференциальной сканирующей калориметрией для полиэфирэфиркетонов производства АО «Институт пластмасс» (1) и зарубежного марки Victrex 150G (2), отображающие процессы плавления и кристаллизации (а) и стеклования (б)

Таблица 2

Теплофизические свойства полиэфирэфиркетонов (ПЭЭК)

Свойства	Значения свойств ПЭЭК	
	производства АО «Институт пластмасс»	марки Victrex 150G
Температура плавления, °С	346	347
Тепловой эффект плавления, Дж/г	48	51
Температура кристаллизации, °С	311	310
Тепловой эффект кристаллизации, Дж/г	41	47
Температура стеклования, °С	146	145
КЛТР, К ⁻¹ :		
– при температуре ниже температуры стеклования по направлению потока среднее арифметическое значение*	46,5·10 ⁻⁶ 47,7·10 ⁻⁶	45,0·10 ⁻⁶ 54,5·10 ⁻⁶
– при температуре выше температуры стеклования по направлению потока среднее арифметическое значение*	120·10 ⁻⁶ 122·10 ⁻⁶	91,6·10 ⁻⁶ 139·10 ⁻⁶

* По направлению и поперек направления потока.

По результатам исследования методом термогравиметрического анализа (рис. 2) установлено, что по термостойкости ПЭЭК отечественного производства не уступает импортному – температура начала разложения равна соответственно 551 и 552°С для ПЭЭК АО «Институт пластмасс» и Victrex 150G.

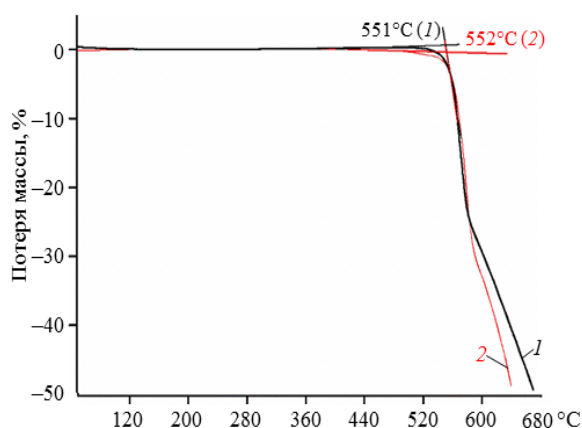


Рис. 2. Термограммы термогравиметрического анализа для полиэфирэфиркетонов производства АО «Институт пластмасс» (1) и зарубежного марки Victrex 150G (2)

Следует отметить, что переработка ПЭЭК осуществляется при температуре 370–390°С, и в зависимости от типоразмера образца (изделия) и литьевой машины продолжительность нахождения материала под воздействием таких высоких температур может исчисляться десятками минут. Это определило необходимость исследования термостабильности расплава полимера (табл. 3). Установлено, что независимо от исходного значения ПТР полимера при температуре 370 и 380°С изменение ПТР не превышает 10%. Для ПЭЭК с ПТР, равным 1,7 г/10 мин, при температуре 390°С наблюдается уменьшение значения ПТР.

Одной из основных характеристик, определяющих возможность применения ПЭЭК для тех или иных целей, являются реологические свойства расплава в широком диапазоне скоростей сдвига. Как и у большинства термопластов, вязкость расплава ПЭЭК зависит от температуры и снижается при увеличении скорости сдвига.

Проведено исследование реологических свойств расплава промышленных партий ПЭЭК производства АО «Институт пластмасс» и зарубежного марки Victrex 150G (рис. 3) – для сравнения приведены значения ПТР материалов. Для всех партий ПЭЭК характерно неньютоновское течение расплава, при этом характер течения одинаковый для всех исследованных материалов.

Таблица 3

Термостабильность расплава полиэфирэфиркетона (ПЭЭК) производства АО «Институт пластмасс»

Партия ПЭЭК	Температура расплава, °С	Показатель текучести расплава, г/10 мин, при выдержке в течение, мин		Коэффициент термостабильности
		10	30	
1Б-5	370	1,7	1,7	1,0
	380	1,7	1,8	0,9
	390	2,5	2,0	1,2
1Б-9	370	107	108	1,0
	380	115	115	1,0
	390	122	127	0,96

Примечание. Термостабильность расплава определяли на гранулированном материале.

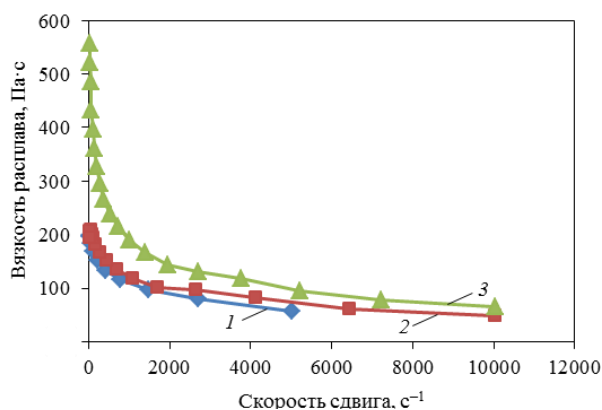


Рис. 3. Реологические свойства расплавов полиэфирэфиркетона зарубежного марки Victrex 150G (1) и производства АО «Институт пластмасс» (2 и 3) при температуре 400°C с показателем текучести расплава 105 (1), 92 (2) и 35 г/10 мин (3)

Для процессов переработки полимеров разными методами характерны различные скоростные интервалы [10]. Так, ротационное формование, пропитка угле- и стеклотканей, а также прессование характеризуются небольшими скоростями сдвига – до 100 с⁻¹; изготовление изделий методом экструзии – до 1000 с⁻¹. Наибольшие скорости реализуются при изготовлении изделий методом литья под давлением. Основываясь на результатах собственных исследований и исходя из требований потребителей, в АО «Институт пластмасс» разработан базовый марочный ассортимент ПЭЭК, представленный в табл. 4. Основным показателем, определяющим марку ПЭЭК, выбран ПТР, так как этот показатель характеризует вязкость полимера и определяет процесс его переработки.

Важным фактором, оказывающим влияние на свойства и технологичность процесса переработ-

ки ПЭЭК, является содержание остаточного растворителя дифенилсульфона, массовая доля которого, а также другие контролируемые свойства промышленных партий полимера представлены в табл. 5. Следует отметить, что среднее значение содержания остаточного растворителя в партиях порошкообразного ПЭЭК, изготовленных в 2019 г., не превышает 0,10%.

Поскольку ПЭЭК – конструкционный материал, важным параметром для него является категория горючести. Проведены испытания для определения этого показателя для ПЭЭК отечественного и зарубежного производства. Полученные результаты представлены в табл. 6.

На современном этапе развития технологий переработки термопластов – наряду с такими методами, как литье под давлением, экструзия и прессование – при производстве новых изделий в авиа-, машино- и приборостроении все активнее применяются аддитивные методы переработки. К таким методам относят послойную укладку расплавленной полимерной нити, филамента (Fused Deposition Modeling – FDM) и селективное лазерное спекание (Selective Laser Sintering – SLS) порошковых композиций [11–15]. Для переработки методом SLS одними из наиболее важных показателей являются фракционный состав порошка полимера и геометрическая форма его частиц (должна быть приближена к сферической), наряду с сыпучестью, плотностью и другими свойствами порошков.

Фракционный состав и геометрическая форма частиц порошка полимера определяются параметрами процессов обработки реакционной массы в ходе выделения и очистки полимера или параметрами процесса измельчения готового полимера. Так, за счет изменения параметров процесса обработки реакционной массы в ходе очистки ПЭЭК

Таблица 4

Марочный ассортимент полиэфирэфиркетона (ПЭЭК), выпуск которых осуществляет АО «Институт пластмасс»

Вид полиэфирэфиркетона	Марка	Показатель текучести расплава при нагрузке 5 кгс (50 Н) и температуре 380°C, г/10 мин	Назначение
Порошкообразный (ТУ20.16.40-565-00209349–2018)	ПЭЭК-50П	50–120	Нанесение покрытия методом ротационного формования
	ПЭЭК-121П	121–169	Пропитка угле- и стеклотканей
	ПЭЭК-170П	170–239	То же
	ПЭЭК-240П	240–300	Газоплазменное нанесение покрытий
Гранулированный (ТУ20.16.40-564-00209349–2018)	ПЭЭК-5Г	5–49	Изготовление изделий методом экструзии
	ПЭЭК-50Г	50–120	Изготовление изделий методами литья под давлением и экструзии
	ПЭЭК-121Г	121–169	
Марка ПЭЭК-м (ТУ20.16.40-561-00209349–2017)	ПЭЭК-м	По требованию	Изготовление изделий медицинского назначения

Таблица 5

Свойства промышленных партий полиэфирэфиркетон

Условный номер партии	ПТР*, г/10 мин	Содержание, % (по массе)	
		дифенилсульфона	летучих продуктов
1Б-1	14	1,10	0,14
1Б-2	8	1,20	0,12
1Б-3	35	0,90	0,13
1Б-4	25	1,00	0,11
1Б-5	1,7	0,60	0,15
1Б-6	295	0,39	0,16
1Б-7	22	0,50	0,11
1Б-8	60	0,12	0,15
1Б-9	107	0,05	0,12
1Б-10	52	0,06	0,17
1Б-11	209	0,05	0,11
1Б-12	98	0,04	0,11
1Б-13	250	0,01	0,11
1Б-14	115	0,03	0,13
1Б-15	128	0,02	0,12
1Б-16	122	0,08	0,12
1Б-17	130	0,02	0,08
1Б-18	126	0,04	0,07
1Б-19	148	0,17	0,07
1	3	0,09	0,10
2	87	0,07	0,08
3	125	0,07	0,07
4	96	0,03	0,07
5	124	0,10	0,10
6	122	0,06	0,06
7	126	0,08	0,07
8	124	0,07	0,09

* Показатель текучести расплава – см. табл. 4.

Таблица 6

Категория горючести полиэфирэфиркетон (ПЭЭК) по ГОСТ 28157–89, метод Б

Наименование образца ПЭЭК	Категория стойкости к горению
Victrix 150G	ПВ-0*
ПЭЭК.1	ПВ-0
1А-2	ПВ-0
1Б-3	ПВ-0
1Б-6	ПВ-0
1Б-8	ПВ-0
1Б-9	ПВ-0

* Время горения образца не превышает 10 с после каждого подведения пламени. Суммарное время горения пяти образцов после двукратного подведения пламени по 10 с не превышает 50 с; ни один из образцов не горит и не тлеет до зажима. Гигроскопичная хирургическая вата, находящаяся на расстоянии 300 мм под образцом, не воспламеняется падающими частицами вещества.

при прочих равных условиях можно получить порошок ПЭЭК с различным гранулометрическим составом – например, с максимумом распределения по размерам частиц, равным 35 (рис. 4, 1) или 50 мкм (рис. 4, 2). При этом форма распределения по размерам частиц не меняется и соответствует распределению Гаусса.

Следует отметить, что реализованная в АО «Институт пластмасс» технология производства ПЭЭК позволяет получить порошок с частицами преимущественно сферической формы (рис. 5, а), в то время как при измельчении крупных фракций ПЭЭК механическим способом образуются частицы неправильной формы (рис. 5, б).

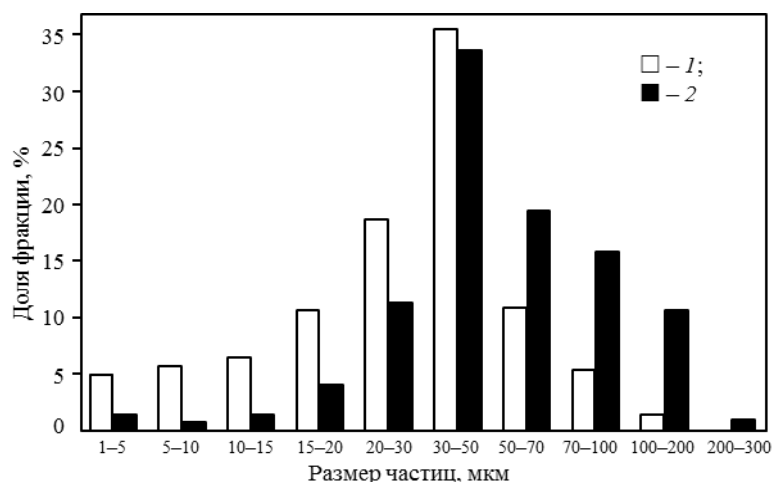


Рис. 4. Распределение частиц порошка полимера по размерам при различной продолжительности стадии измельчения: 1, 2 – более и менее продолжительное измельчение соответственно

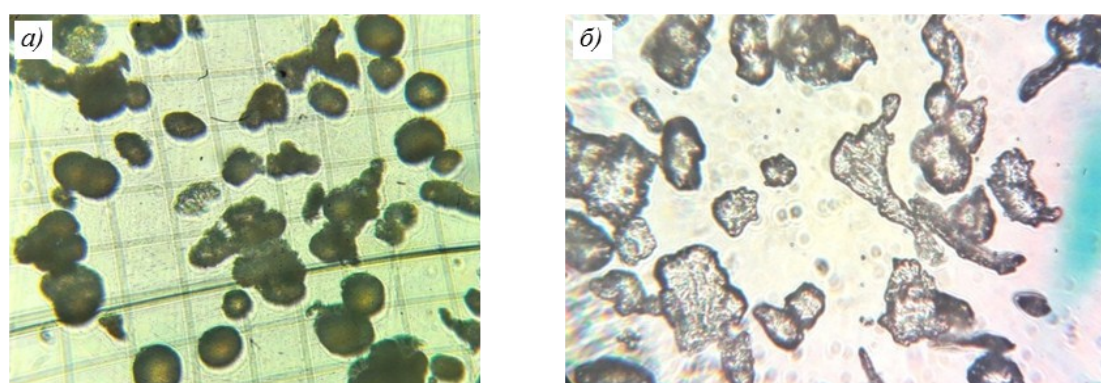


Рис. 5. Частицы порошка полиэфирэфиркетона ($\times 40$), полученного на производственной установке в АО «Институт пластмасс» (а) и при измельчении в шаровой мельнице крупной фракции частиц (б)

Таблица 7

Физико-механические свойства полиэфирэфиркетонов марки ПЭЭК-50Г производства АО «Институт пластмасс» и зарубежной марки Victrex 150G

Свойства	Нормативная документация на метод испытания	Значения свойств для	
		ПЭЭК-50Г	Victrex 150G
Предел текучести при растяжении, МПа	ГОСТ 11262–2017	100	102
Прочность при разрыве, МПа		87	72
Относительное удлинение при разрыве, %		25	25
Модуль упругости при растяжении, ГПа	ГОСТ 9550–81	3,9	3,9
Ударная вязкость по Шарпи без надреза (образец – тип 2)	ГОСТ 4647–2015	Не разрушается	
Температура изгиба под нагрузкой при напряжении 1,80 МПа, °С	ГОСТ 12021–2017	159	156

Примечание. При проведении испытаний по ГОСТ 11262–2017 скорость traversы составляла 50 мм/мин.

Таким образом, разработанный в АО «Институт пластмасс» метод обработки реакционной массы позволяет получать порошок ПЭЭК в широком диапазоне значений среднего размера частиц для применения в различных методах переработки, в том числе и для аддитивных технологий.

По результатам испытаний комплекса физико-механических свойств ПЭЭК производства

АО «Институт пластмасс» и зарубежной марки Victrex 150G (табл. 7), отечественный ПЭЭК становится альтернативой иностранным аналогам на российском рынке, не уступая им по качественным характеристикам.

Заключения

По результатам сравнительного анализа установлено, что полиэфирэфиркетон производства

АО «Институт пластмасс» по комплексу свойств соответствует импортному аналогу. Показано, что разработанная технология производства ПЭЭК позволяет получать широкий марочный ассортимент полиэфирэфиркетонов для различного применения.

Благодарности

Авторы выражают благодарность сотрудникам следующих подразделений АО «Институт пластмасс»: Лаборатория испытаний, Лаборатория исследований и поисковых работ и Лаборатория технологии композиционных материалов – за помощь в исследованиях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Polyether ketone and method of producing the same: pat. US7217780B2; filed 10.12.02; publ. 21.04.05.
2. Maiti S., Mandal B.K. Aromatic polyethers by nucleophilic displacement polymerization // *Progress in Polymer Science*. 1986. Vol. 12. No. 1–2. P. 111–153.
3. Кирин Б.С., Кузнецова К.Р., Петрова Г.Н., Сорокин А.Е. Сравнительный анализ свойств полиэфирэфиркетонов отечественного и зарубежного производства // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2018. №5 (65). Ст. 05. URL: <http://viam-works.ru> (дата обращения: 28.07.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-5-34-43.
4. Moon G.Y., Rhim J.W. Sulfonated peek ion exchange membranes for direct methanol fuel cell applications // *Macromolecular research*. 2007. Vol. 15. No. 4. P. 379–384.
5. Williams D.F., McNamara A., Turner R.M. Potential of polyetheretherketone (PEEK) and carbon-fibre-reinforced PEEK in medical applications // *Journal of materials science letters*. 1987. Vol. 6. No. 2. P. 188–190.
6. Ha S.-W., Hauert R., Ernst K.-H., Wintermantel E. Surface analysis of chemically-etched and plasma-treated polyetheretherketone (PEEK) for biomedical applications // *Surface and coatings technology*. 1997. Vol. 96. No. 2–3. P. 293–299.
7. Davim J.P., Reis P., Lapa V., Antonio C.C. Machinability study on polyetheretherketone (PEEK) unreinforced and reinforced (GF30) for applications in structural components // *Composite Structures*. 2003. Vol. 62. No. 1. P. 67–73.
8. Normand B., Takenouti H., Keddad M. et al. Electrochemical impedance spectroscopy and dielectric properties of polymer: application to PEEK thermally sprayed coating // *Electrochimica Acta*. 2004. Vol. 49. No. 17–18. P. 2981–2986.
9. Способ получения полиэфиркетона: пат. 2673242 Рос. Федерация; заявл. 27.06.18; опубл. 23.11.18.
10. Калинин Э.Л., Саковцева М.Б. Свойства и переработка термопластов: справ. пособие. Л.: Химия, 1983. С. 36.
11. Kruth J.-P., Levy G., Klocke F., Childs T.H.C. Consolidation phenomena in laser and powder-bed based layered manufacturing // *Annals of the CIRP*. 2007. Vol. 56. No. 2. P. 730–759.
12. Bikas H., Stavropoulos P., Chryssolouris G. Additive manufacturing methods and modeling approaches: a critical review // *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*. 2016. Vol. 83. P. 389–405.
13. Hill N., Haghi M. Deposition direction-dependent failure criteria for fused deposition modeling polycarbonate // *Rapid Prototyping Journal*. 2014. Vol. 20. No. 3. P. 221–227.
14. Novakova-Marcincinova L., Kuric I. Basic and Advanced Materials for Fused Deposition Modeling Rapid Prototyping Technology // *Manufacturing and Industrial Engineering*. 2012. Vol. 11 (1). P. 24–27.
15. Goodridge R.D., Tuck C.J., Hague R.J.M. Laser sintering of polyamides and other polymers // *Progress in Materials Science*. 2012. Vol. 57. P. 229–267.