

DOI: 10.31319/2519-2884.41.2022.7

УДК 621.763 + 678.046.3

К.А. Єр'оміна, к.т.н., старший викладач, eka.yeriomina@gmail.com

А.-М.В. Томіна, к.т.н., старший викладач, an.mtomina@gmail.com

Дніпровський державний технічний університет, м. Кам'янське

ВПЛИВ ВИСОКОМОДУЛЬНОГО ВУГЛЕЦЕВОГО ВОЛОКНА НА СТРУКТУРУ ПОЛІЕФІРЕФІРКЕТОНУ

У статті наведено результати рентгенографічного аналізу вуглепластиків на основі поліефірефіркетону марки Victrex150 G. Проаналізовано вплив компресійного пресування на структуру композитів. Приведено залежності кристалічності вуглепластиків від вмісту вуглецевого волокна марки Toray T700.

Ключові слова: вуглепластики; вуглецеве волокно; поліефірефіркетон; рентгенографічний аналіз.

The article presents the results of X-ray analysis of carbon plastics based on Victrex150 G polyether ether ketone. The impact of compression moulding on the structure of composites is analyzed. The dependence of the crystallinity of carbon plastics on the content of Toray T700 carbon fiber is given.

Keywords: carbon plastics; carbon fiber; polyether ether ketone; X-ray analysis.

Постановка проблеми

Останнім часом вуглепластики (ВП) на полімерній основі впевнено витісняють розповсюджені матеріали триботехнічного й конструкційного призначення (сталь, алюміній, титан тощо) в автомобільній, металургійній та сільськогосподарській промисловості [1]. Це обумовлено тим, що за показником міцності ВП перевершують сталь й алюміній у 5 і 7 разів відповідно, а також їм властива мала вага та легкість обробки. Не менш важливим фактором є можливість виготовлення деталей різноманітної геометричної форми за один цикл формування, що також впливає на привабливість використання ВП. Окрім того, вироби, виготовлені з ВП, характеризуються високою стійкістю до втомних руйнувань, механічних ударних дій, сонячної радіації, корозії, вологи та високих температур, низькими коефіцієнтами тертя та термічного лінійного розширення, при одночасному зменшенні енерговитрат при виготовленні у 3—20 разів. [2, 3]. Усі перелічені переваги ВП витікають із взаємодії між наповнювачем та полімерною матрицею, яка призводить до зміни структури матеріалів. Відомо [4], що введення наповнювачів у полімери зумовлює появу широкого спектра взаємодій (від слабких фізичних до хімічних), що виникають на межі розділу полімер — наповнювач. Природа цих взаємодій значною мірою залежить від хімії поверхонь наповнювача. Співвідношення різних типів взаємодій, що виникають на межі розділу фаз, суттєво впливають на механічні, фізико-хімічні, термічні властивості полімерів і наповненої системи в цілому. Очевидно, що взаємодія поверхні наповнювача з полімером — один з найбільш істотних факторів, що впливає на адгезію на межі розділу і, отже, на властивості композиту. Саме тому, вивчення цієї взаємодії та структури в цілому — важливий крок при розробці нових матеріалів.

Існує велика кількість методів фазового аналізу. Рентгенографічний метод по широті застосування займає перше місце, що пояснюється добре розробленою теорією, яка має ряд практичних переваг. З огляду на те, що кожна речовина характеризується своєю ґраткою, певним хімічним складом і розподілом атомів, то дифракційна картина — своєрідний паспорт хімічної сполуки, за яким можна встановити, котрій з уже відомих раніше сполук відповідає дифрактограма. Метод рентгенографічного фазового аналізу дозволяє отримати найбільш повну інформацію про стан речовини.

Аналіз останніх досліджень та публікацій

Із літературних джерел відомо [5], що значний вплив на функціональні властивості полімерного композиту чинить його структура: збільшення ступеня кристалічності призводить до підвищення міцності, жорсткості й теплостійкості полімерного матеріалу. Так, у [6] показано, що ступінь кристалічності значно впливає на фізико-механічні характеристики поліазометинєфірів: чим вища ступінь, тим кращі властивості. У [7] за допомогою рентгенографічного аналізу проаналізовано вплив фазового складу вуглецевих полімерів на їх властивості. Саме тому проведення рентгенографічного аналізу є важливим кроком при розробці нових полімерних композитів.

Формулювання мети дослідження

Враховуючи викладене вище, мета роботи полягала в дослідженні впливу вуглецевого волокна (ВВ) на ступінь кристалічності полієфірефіркетону (ПЕЕК).

Виклад основного матеріалу

Високоєфективний термопластичний полімер полієфірефіркетон марки Victrex150 G (виробник фірма ICI, Китай) обрано як полімерну матрицю для створення ВП. Із ПЕЕК можна формувати вироби складної геометричної форми з високими показниками жорсткості, пластичності та міцності, стійкістю до впливу багатьох агресивних середовищ [8, 9]. Основні властивості ПЕЕК наведено в табл. 1.

Таблиця 1. Основні властивості полімерної матриці на наповнювача

Показник	Величина	
	полієфірефіркетон	Toray T700
Густина, ρ , г/см ³	1,30	1,70 — 1,80
Модуль пружності при розтягу, E, ГПа	3,80 — 4,10	230
Межа міцності при розтягу, σ_b , МПа	150	4900

Для армування полієфірефіркетону обрали дискретне (3 мм) вуглецеве волокно марки Toray T700 (виробник компанія «Toray Industries Inc.», Японія). Серед інших ВВ Toray T700 вирізняється підвищеними показниками фізико-механічних характеристик (табл. 1), що обумовлює застосування цієї марки ВВ у різних галузях промисловості [10].

Приготування ВП здійснювали методом компресійного пресування за методикою наведеною в роботі [11].

Оцінку процесів взаємодії ВВ із полімерним в'язучим здійснювали за допомогою рентгенографічного аналізу на дифрактометрі «ДРОН-2.0» у монохроматичному випромінюванні CuK_α ($\lambda = 0,15420$ нм) в інтервалі кутів 2θ від 10° до 45° .

Рентгенівську ступінь кристалічності (СК) вихідного полімеру та композитів на його основі визначали за формулою:

$$\text{СК} = \Sigma\text{К} \cdot 100 \% / \Sigma\text{К} + \text{А},$$

де $\Sigma\text{К}$ — сума площ під кристалічними піками; А — площа аморфного гало.

Аналіз дифрактограм ПЕЕК та вуглепластиків на його основі, зміцнених вуглецевим волокном Toray T700 (рис. 1) показав наступне. Структура вихідного ПЕЕК є напівкристалічною, про що свідчить наявність яскраво вираженого дифузійного максимуму (область $15\text{—}20^\circ$) на відтаблетованих зразках (рис. 1, крива 2), а також чітко виражених піків в тій же області у зразків, що пройшли переробку компресійним пресуванням (рис. 1,б). Крім того, на дифракційних кривих ПЕЕК чітко проявляється група слабо виражених піків (рис. 1, крива 2) в області $25\text{—}35^\circ$, інтенсивність яких збільшується після переробки (рис. 1,б, крива 2) за рахунок збільшення рентгенографічного ступеня відносної кристалічності (табл. 2).

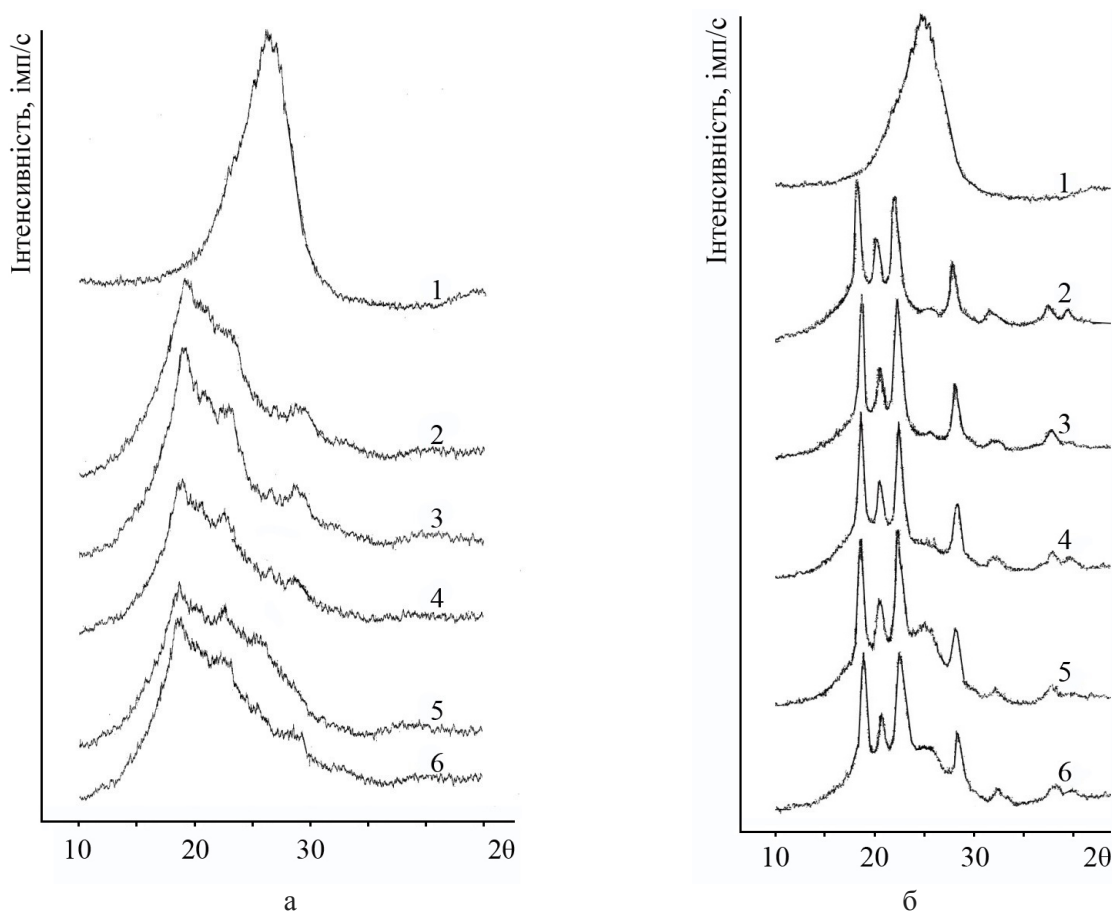


Рис. 1. Дифрактограми таблетованих (а) та пресованих (б) зразків: вихідного полімеру (2) та вуглепластиків на його основі, що містять 5(3), 10(4), 15(5), 20(6) мас. % вуглецевого волокна (1)

Вуглецеве волокно зазвичай отримують термічною обробкою хімічних або природних органічних волокон, при якій в матеріалі волокна залишаються головним чином атоми вуглецю, завдяки чому ВВ має впорядковану структуру (рис. 2) наступної будови:

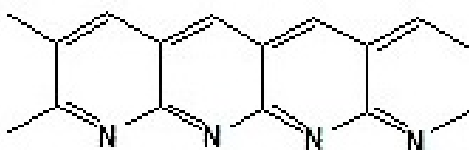


Рис. 2. Схема будови структури вуглецевого волокна

На дифрактограмі ВВ (рис. 1, крива 1) видно інтенсивний пік при $25,75^\circ$, що свідчить про його впорядковану структуру. Що стосується дифрактограм ВП на основі ПЕЕК, то вони носять невизначений характер. У відтаблетованих зразках (рис. 1, криві 3—6) при кутах $25\text{—}26^\circ$ у ВП проявляються невеликі додаткові дифузійні максимуми, які свідчать про наявність ВВ в полімерній матриці, проте вони практично зливаються з дифракційною картиною ПЕЕК. У цій області найбільш чітко дифузійний максимум проявляється у ВП, що містить 15 мас.%, що швидше за все пов'язано з рівномірністю розподілу. Так само з рис. 1,а видно, що введення волокна знижує інтенсивність дифрагованого випромінювання (область $15\text{—}20^\circ$), залежність інтенсивності піків (I, %) від вмісту наповнювача наведена в табл. 2.

Таблиця 2. Ступінь кристалічності полієфірефіркетону та вуглепластиків на його основі

Вміст волокна, мас. %	відтаблетований		пресований	
	СК, %	I, %	СК, %	I, %
0	32,60	92	40,4	66
5	42,99	100	40,9	67
10	37,79	69	51	84
15	26,42	77	53	88
20	28,96	80	60,9	100

Як видно з табл. 2, рентгенівська ступінь відносної кристалічності (СК, %) добре корелює із залежністю інтенсивності піків, але не пояснює характер впливу відсоткового вмісту наповнювачів на структуру відтаблетованих зразків.

Після обробки зразків компресійним пресуванням, дифракційна картина змінюється. В області кутів 25—26° (рис. 1,б) ПЕЕК теж має слабкий максимум, тому на картинах ВП, спостерігається накладення максимумів ПЕЕК та ВВ, яке розростається зі збільшенням вмісту наповнювача. Що стосується ступеня кристалічності та інтенсивності піків в області 15—20°, то введення ВВ збільшує їх симбатно концентрації ВВ у складі композицій (табл. 2).

Таким чином, порівнюючи рис. 1,а та рис. 1,б й аналізуючи табл. 2 видно, що при переробці відтаблетованих зразків у виробі методом компресійного пресування відбувається упорядкування структури ВП за рахунок консолідації. У відтаблетованих зразках на межі поділу ПЕЕК-ВВ утворюються порожнечі за рахунок різниці розмірів вихідних матеріалів у складі композитів, які значно впливають на дифракційну картину.

В цілому, для більш поглибленого опису дифракційних картин ВП на основі ПЕЕК необхідно провести ряд нових випробувань, які розкрили б такі залежності переробки композитів, як вплив технологічних факторів компресійного пресування (температура, навантаження, витримка), а також довжини волокна на рентгенографічну структуру розробленого композиту [12, 13].

Висновки

Проведені рентгеноструктурні дослідження показали, що для аналізу взаємодії ВВ із полімерною матрицею необхідно використовувати інші методи, такі як ІЧ-аналіз. В ході досліджень встановлено, що компресійне пресування стимулює впорядкованість структури ВП. Показана доцільність проведення додаткових випробувань для встановлення впливу технологічних факторів компресійного пресування (температура, навантаження, витримка), а також довжини волокна на рентгенографічну структуру розробленого композиту.

Список використаної літератури

1. Шека І. В., Цівка Є. С. Обґрунтування вуглепластику як інноваційного матеріалу для кріплення гірничих виробок вугільних шахт. *Збірник наукових праць НГУ*. 2021. № 64. С. 112–121.
2. Бондар Н. В. Міцність авіаційних оболонок із композитів з урахуванням робочого середовища та експлуатаційного пошкодження: дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук: 05.07.02. Київ, 2019. 154 с.
3. Yuan Chen Engineering Energy Aluminum Conductor Composite Core (ACCC) and its Application. URL: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-815611-7.00013-2> (дата звернення: 11.09.2022).
4. Брык М. Т. Деструкция наполненных полимеров. Москва: Химия, 1989. 192 с.
5. Мельник Л. І. Хімія і фізика полімерів: навч. посібник. Київ: НТУУ “КПІ”, 2016. 161 с.
6. Боркутаев Т. А., Гасташева М. А., Залова Т. В., Машуков Х. В. Рентгенографический фазовый анализ полиазометинэфиров на основе ароматических диальдегидов и 4,4'-

- диаминотрифенилметана. *Новые полимерные композиционные материалы*: материалы X междунар. науч.-практ. конф., г. Нальчик 2–6 июля 2014 г. Нальчик, 2014. С. 41–46.
7. Королев Ю. М. Рентгенография природных углеродистых полимеров. *Новые полимерные композиционные материалы*: материалы X междунар. науч.-практ. конф., г. Нальчик 2–6 июля 2014 г. Нальчик, С. 154–159.
 8. Niemiec Aneta Connection between structural changes of irradiated polyether ether ketone and mechanical properties. *Tribologia*. 2018. № 2. P. 95–101.
 9. PEEK Victrex URL: <https://www.materialdatacenter.com> (дата звернення: 11.09.2022).
 10. Toray T700 URL: <https://toray-cfe.com/wp-content/uploads/2020/12/toray-torayca-t700s-haute-resistance.pdf> (дата звернення: 10.09.2022).
 11. Буря А. И., Ерѐмина Е. А., Томина А.-М. В., Веремейченко Н. А. Влияние углеродного волокна на структуру и теплостойкость полиэфирэфиркетона. *Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи*: матеріали Всеукраїнської наукової конференції, м. Житомир, 16 травня 2018 р., Житомир, 2018. С. 78–80.
 12. Джурка Г. Ф. Полімерні композиційні матеріали. Полтава, 2008. 58 с.
 13. Суберляк О. В. Баштанник П. І. Технологія переробки полімерних та композиційних матеріалів. Львів: Растр-7, 2007. 376 с.

THE INFLUENCE OF HIGH-MODULUS CARBON FIBER ON THE STRUCTURE OF POLYETHER ETHER KETONE

Yeriomina Ye., Tomina A.-M.

Abstract

Nowadays, polymer-based carbon-plastics confidently displace common tribotechnical and structural materials (steel, aluminum, titanium, etc.) in the automotive, metallurgical, and agricultural industries. It happens due of the fact that carbon-plastics surpass steel and aluminum 5 and 7 times, respectively in terms of strength, and they are also characterized by low weight and ease of processing. An equally important factor is the possibility of manufacturing parts of various geometric shapes in one molding cycle, which also affects the attractiveness of using carbon plastics. In addition, products made of carbon plastics are characterized by low coefficients of friction and thermal linear expansion, high resistance to fatigue damage, mechanical shocks, solar radiation, corrosion, moisture, and high temperatures, while simultaneously reducing energy consumption during production 3—20 times. All the listed advantages of carbon plastics result from the interaction between the filler and the polymer matrix, which leads to a change in the structure of the materials. That is why studying this interaction and structure as a whole is an important step in the development of new materials. It is known from literary sources that its structure has a significant influence on the functional properties of a polymer composite: an increase in the degree of crystallinity leads to an increase in the strength, rigidity, and heat resistance of the polymer material. Considering the above, the purpose of the work was to study the influence of carbon fiber on the degree of crystallinity of polyether ether ketone. The article presents the results of X-ray analysis of carbon plastics based on Victrex150 G polyether ether ketone. The impact of compression moulding on the structure of composites is analyzed. It is shown that the carbon fiber structure is organized due to consolidation, while the processing of tableted samples into products by the method of compression moulding. The dependence of the crystallinity of carbon plastics on the content of Toray T700 carbon fiber is given. The expediency of conducting additional tests is shown to establish the influence of technological factors of compression moulding (temperature, load, exposure), as well as fiber length on the radiographic structure of the designed composite.

References

- [1] Scheka I.V. & Tsivka Ye.S. (2021). Obgruntuvannia vuhleplastyku yak innovatsiinoho materialu dlia kriplennia hirnychukh vyrobok vuhilnykh shakht [Justification of carbon plastic as an innovative material for fastening mine openings of coalmines]. *Zbirnyk naukovykh prats NHU – [Collection of research papers of NGU]*, 64. P. 112–121 [in Ukraine].
- [2] Bondar, N.V. (2019). Mitsnist aviatsiinykh obolonok iz kompozytiv z urakhuvanniam robochoho seredovyscha ta ekspluatatsiinoho poshkodzhennia [*Strength of aircraft shells made of composites taking into account the working environment and operational damage*]. Doctor's thesis. (2002, July 5). Bondar Nazarii Viktorovych. Kyiv, 154 p. [in Ukraine].
- [3] Yuan Chen (2018) Engineering Energy Aluminum Conductor Composite Core (ACCC) and its Applicationn. [Electronic resource]. Retrieved from: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-815611-7.00013-2> [in English].
- [4] Brik M. T. (1989). *Destruktsiya napolnennykh polimerov [Destruction of filled polymers]*. Moscow: Khimiya [in Russian].
- [5] Melnyk L. I. (2016). *Khimiia i fizyka polimeriv [Chemistry and Physics of Polymers]*. Kyiv, Ukraine: NTUU "KPI" [in Ukrainian].
- [6] Borkutaev T. A., Gastasheva M. A., Zalova T. V., Mashukov H. V. (2014). *Rentgenograficheskiy fazoviy analiz poliazometinefirov na osnove aromaticheskikh dialdegidov i 4,4'-diaminotrifenilmetana [Roentgenographic phase analysis of polyazomethine ethers based on aromatic dialdehydes and 4,4'-diaminotriphenylmethane]*. Borkutaev, T. A., (2014). *New polymer compositions materials: X materials*. International scientific and practical conference – Nalchik: "Print Center" publishing house, P. 41–46 [in Russian].
- [7] Korolev Yu. M. (2014). *Rentgenografiya prirodnykh ughlerodistykh polimerov [X-ray of natural carbon polymers]*. *New polymer composite materials: X materials*. International scientific and practical conference.– Nalchik: "Print Center" publishing house, P. 154–159 [in Russian].
- [8] Niemiec Aneta, (2018). *Connection between structural changes of irradiated polyether ether ketone and mechanical properties*. *Tribologia*, 2, P. 95–101 [in English].
- [9] PEEK Victrex [Electronic resource]. Retrieved from: <https://www.materialdatacenter.com>
- [10] *Toray T700* [Electronic resource]. Retrieved from: <https://toray-cfe.com/wp-content/uploads/2020/12/toray-torayca-t700s-haute-resistance.pdf>
- [11] Burya A. I., Yeriomina Ye. A., Tomya A.-M. V., Veremeychenko N. A. (2018). *Vliyanie ughlerodnogo volokna na strukturu i teplostoykost poliefirketona [Impact of carbon fiber on the structure and heat resistance of polyether ether ketone]*. *Current problems of chemistry: research and perspectives*. Materials of the All-Ukrainian scientific conference. – Zhytomyr: Publishing house of ZhDU named after I. Franko, P. 78–80 [in Ukrainian].
- [12] Dzhurka H. F. (2008). *Polimerni kompozytsiini materialy [Polymer composite materials]*. Poltava [in Ukrainian].
- [13] Suberliak O. V. Bashtannyk P. I. (2007). *Polymer and composite materials processing technology [Tekhnolohiia pererobky polimernykh ta kompozytsiinykh materialiv]*. Lviv: Rastr-7 [in Ukrainian].