УДК 547-326

ПОЛИЭФИРЭФИРКЕТОНЫ (ПЭЭК) КАК ПРЕДСТАВИТЕЛИ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИАРИЛЕНЭФИРКЕТОНОВ

[1]Саламов А.Х., [2]Микитаев А.К., [2]Беев А.А., [2]Беева Д.А., [3]Кумышева Ю.А.

[1]ФГБОУ ВПО «Ингушский государственный университет», Назрань;
[2]ФГБОУ ВПО «Кабардино-Балкарский госуниверситет имени Х.М. Бербекова», Нальчик, e-mail: a.salamov2015@mail.ru;
[3]ФГБОУ ВПО «Кабардино-Балкарский государственный аграрный университет им. В.М. Кокова», Нальчик

Из-за высоких значений теплофизических и физико-механических свойств полиариленэфиркетоны находят широкое применение в различных областях техники. В данной статье приведены физико-механические показатели и использование некоторых полиэфирэфиркетонов. Приведен сравнительный анализ полиэфирэфиркетонов, производимых в России и за рубежом. Показано, что полиэфирэфиркетоны фирмы «Victex[R]» проявляют высокую химическую стойкость к водным реагентам и к действию веществ с широким пределом pH, начиная от 60% серной кислоты и 40% щелочи. Полиэфирэфиркетоны растворяются только в протонирующих растворителях (например, концентрированная серная кислота) или при температуре, близкой к его температуре плавления. Из органических растворителей на ПЭЭК действует α-хлорнафталин, температура кипения которого 260°С, и бензофенон. Являясь представителем термопластичных материалов, ПЭЭК относится к числу изоляционных материалов. Эти полимеры являются огнестойкими, образуют мало дыма и токсичных веществ при горении.

Ключевые слова: теплостойкость, кристалличность, полиариленэфиркетон, полиэфиркетон, полиэфирэфиркетон, температура стеклования, вязкость

POLYETHERETHERKETONE (PEEK) AS A REPRESENTATIVE OF AROMATIC POLYARYLENE

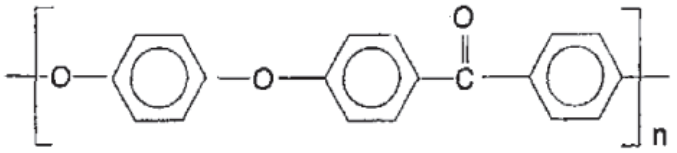
[1]Salamov A.K., [2]Mikitaev A.K., [2]Beev A.A., [2]Beeva D.A., [3]Kumysheva Y.A.

[1]Federal State Educational Institution of Higher Education «Ingush State University», Nazran;
[2]VPO «Kabardino-Balkarian State University after H.M. Berbekov», Nalchik, e-mail: a.salamov2015@mail.ru;
[3]VPO «Kabardino-Balkarian State Agrarian University after V.M. Kokov», Nalchik

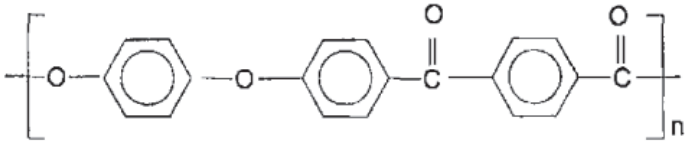
Due to the high values of thermal and physicomechanical properties poliarilefirketon are widely used in various fields of technology. This article describes the physical and mechanical properties and the use of some polyetheretherketones. The comparative analysis polliefiefirketonov produced in Russia and abroad. It is shown that polyetheretherketones firm «VictexR» exhibit high chemical resistance to aqueous reactants and the active substances with a wide pH range, ranging from 60% sulfuric acid and 40% alkali. Polliefiefirketony dissolves only in protonated solvent (e.g., concentrated sulfuric acid), or at a temperature close to its melting point. Among the organic solvents PEEK acting α-chloronaphthalene, boiling point 260°C, and benzophenone. As a representative of PEEK thermoplastic materials refers to the number of insulating materials. These polymers are fire resistant, low smoke and form toxic substances when burning.

Keywords: polyarylenetherketon, polyetherketone, polyetheretherketone, glass transition temperature, crystallinity, viscosity, heat resistance

С точки зрения химического строения полиэфирэфиркетоны (ПЭЭК) являются высокомолекулярными соединениями, где фениленовые кольца связаны между собой атомами кислорода (в случае простых эфиров) или карбонильными группами (в случае кетонов). Элементарные звенья ПЭЭК содержат две простые эфирные и одну кетоновую группы [5]:



ПЭК



ПЭЭК

В ПЭЭК имеет место частичная кристалличность. У них теплостойкость, как правило, связана с температурой стеклования (аморфностью) и плавлением (кристалличностью). Теплостойкость таких полиэфиров повышается с уменьшением подвижности макромолекул. Одной из причин высокой термостабильности и долговечности механических и электрических свойств данных полимеров при повышенной температуре являются прочные валентные связи.

Широкомасштабное производство ПЭЭК началось в 80-х годах прошлого столетия в Западной Европе, США и Японии [3].

После начала промышленного производства ПЭЭК уделяется большое внимание в плане изучения строения и эксплуатационных свойств среди высокотемпературных термопластов.

Полиэфирэфиркетоны имеют в ряду термопластов одну из самых высоких температур плавления (330–360 °C). При этом их химическое строение, которое состоит из соединенных между собой атомами кислорода фениленовых колец или атомами кислорода и карбонильными группами, обеспечивает высокую прочность и гибкость макромолекул. К настоящему времени имеется необходимый объем информации, дающий возможность представлять взаимосвязь структуры и свойств ПЭЭК [6, 8].

Отвечающий жестким требованиям с точки зрения теплостойкости, воспламеняемости, сгорания продуктов и химической стойкости, разработан полиэфирэфиркетон специального назначения [13, 14]. Фирма «Imperial Chemikal Industries» (Англия) в 70-х годах прошлого столетия разработала ПЭЭК с торговым названием «Victex^{R}», который обладает уникальным спектром важных эксплуатационных характеристик: совершенно необычными для термопластичных материалов термическими свойствами, процессов горения, высокой химической стойкостью по отношению к неорганическим и органическим растворителям [11, 12].

Производится ПЭЭК двух видов: неукрепленный (неармированный) и укрепленный (армированный) стеклом. В обычном состоянии оба вида являются непрозрачными материалами, хотя при высоких температурах становятся более прозрачными. Это обусловлено изменением степени кристалличности, которая может быть восстановлена прокаливанием.

ПЭЭК кристаллической структуры обладают некоторыми важными преимуществами:

– ориентация дает высокопрочные волокна;

– стойкостью к динамической усталости;

– повышенной термостойкостью при армировании стеклом;

– способностью сохранять пластичность при кратковременном термическом старении;

– стойкостью к органическим растворителям.

С повышением температуры полиэфирэфиркетон «Victex^{R}» утрачивает свои некоторые свойства, например модуль упругости, прочности, но интервал рабочих температур для ПЭЭК в короткоциклическом процессе при очистке шире, чем для других термопластичных материалов. Температура эксплуатации достигает порядка 300 °C и выше. ПЭЭК при температуре 250 °C может работать более 50 тыс. часов. Сравнение механических показателей ПЭЭК, ПЭС, нейлона, полипропилена показывает, что ПЭЭК обладают более высокой стойкостью к истиранию и динамической усталости. Изменение механических характеристик изучено в зависимости от сорбции метиленхлорида.

Являясь представителем термопластичных материалов, ПЭЭК относится к числу изоляционных материалов. Эти полимеры являются огнестойкими, образуют мало дыма и токсичных веществ при горении. Потребность в таких материалах возникает в жестких условиях эксплуатации: при воздействии высоких температур, пламени, агрессивных сред.

Сравнение дымообразования при горении образцов материалов: АБС-пластика, поливинилхлорида, полистирола, поликарбоната, политетрафторэтилена, фенолформальдегидной смолы, полиэфирсульфона, полиэфирэфиркетона, – показывает что наибольшее количество дыма при горении выделяет АБС-пластик, наименьшее – ПЭЭК.

Полиэфирэфиркетоны фирмы «Victrex^{R}» проявляют высокую химическую стойкость к водным реагентам и к действию веществ с широким пределом pH, начиная от 60 % серной кислоты и 40 % щелочи. ПЭЭК растворяется только в протонирующих растворителях (например, концентрированная серная кислота) или при температуре, близкой к его температуре плавления. Из органических растворителей на ПЭЭК действуют α-хлорнафталин, температура кипения которого 260 °C, и бензофенон.

Согласно результатам проведенных исследований по растворимости показано, что существуют ПЭЭК двух классов: аморфные и кристаллические [7].

Отнесение этих полимеров к указанным классам объясняется только тем, что кристаллические ПЭЭК независимо от метода конденсации кристаллизуются с такой высокой скоростью в процессе синтеза, что

фильтрация горячего раствора невозможна. Можно сделать предположение, что аморфный класс полиэфирэфиркетонов содержит бисфенолы, имеющие гибридизованный атом sp^3 между фенильными группами.

Если говорить о краткосрочной термической стабильности, ПЭЭК находятся на уровне самых стабильных материалов – полиэфирсульфонов, разрушение которых при нагревании 420–430 °С составляет ~ 1%. В то же время их долгосрочная стабильность к УФ свету, кислороду и теплу из-за кетоновой группы должна быть низкой [9].

Об устойчивости ПЭЭК к воздействию окружающей среды работы встречаются редко, но доказано, что они полностью сохраняют все свои свойства под воздействием окружающей среды в течение 1 года. ПЭЭК проявляют высокую стойкость к рентгеновскому ß- и γ-излучению. Плотно покрытые ПЭЭК образцы проволоки устойчивы к радиации 110 М/рад без существенного разрушения.

Разрушающее напряжение при растяжении ПЭЭК при изотермической выдержке на воздухе в течение 100 ч при 270 °С изменяется незначительно. При этом модуль упругости при изгибе при температуре стеклования полимера (113 °С) резко снижается, однако остается достаточно высоким по сравнению с другими термопластами.

Образцы ПЭЭК, выдержанные в горячей воде при 80 °С, незначительно теряют в течение 800 ч значения напряжений при растяжении и относительного удлинения при разрыве. Примечательно, что стойкость к действию водяных паров ПЭЭК значительно превосходит стойкость остальных термопластов.

Что касается огнестойкости, полиэфирэфиркетоны относятся к классу трудногорючих полимеров.

По химической стойкости ПЭЭК «Victrex^R» такие же, как политетрафторэтилен, а долговременная прочность и ударная вязкость значительно выше нейлона марки А-10 [10].

В Японии полиэфирэфиркетоны производит фирма «Mitsui Toatsu Chem», под торговыми названиями «Talpa-2000», «Ай-Си-АтДжапен», «Сумитома Когаку Коге». Указанные полиэфирэфиркетоны имеют температуру плавления 334 °С, температуру стеклования 143 °С [1, 9].

Если использование ПЭЭК в Японии в 1984 г. составляло 20 тонн и стоимость 1 кг равнялась 17000 иен, то в 1990 г. суммарное потребление ПЭС и ПЭЭК в Японии выросло до 450–500 т/г [2].

Интересно отметить, что к настоящему времени 35% ПЭЭК, производимых в Японии, используются в электронике и электротехнике, 25% – в авиации и космонавтике, для изготовления емкостей для горячей воды, работающих под давлением и температуре до 300 °С, кроме этого – 10% в автомобилестроении, 15% – в химической промышленности. Образцы японских промышленных марок ПЭЭК имеют высокие физико-механические показатели: – ударную вязкость, теплостойкость (152 °С, а при введении 20% стекловолокна – 286 °С), химическую стойкость (выдерживают действие кислот и щелочей, различных химикатов и лекарственных препаратов), устойчивость к действию радиации. У них модуль упругости составляет 250–300 кг/мм, относительное удлинение 100%, образуют незначительные количества дыма, могут перерабатываться литьем под давлением при 300–380 °С (1000–1400 кг/см^2) экструзией, формованием и другими методами [10]. Примечательно, что повышенные физико-механические свойства сохраняются длительное время и уменьшаются наполовину минимум через 10 лет.

С целью снижения стоимости изделия из ПЭЭК предложено получать на их основе композиционные материалы. Фирмой «Сумитома Когаку» разработана технология получения компаундов под названием «Сумиплой К» из ПЭЭК в качестве основного компонента. Серия К содержит полимеры, имеющие высокую механическую прочность и износостойкость. Также на основе сплава ПЭЭК с другими полимерами получена серия компаундов «Сумиплой SK» [5]. Эти компаунды содержат ПЭЭК, изделия из которых легко извлекаются из формы, имеют улучшенную износостойкость, повышенную прочность, приемлемые антистатические показатели.

При применении в качестве конструкционных термопластов ПЭЭК (фирма «Hostatec», Германия) по основным физико-химическим показателям лучше, чем полиоксиметилены, полиамиды и сложные полиэфиры.

Полиэфирэфиркетоны можно легко перерабатывать литьем под давлением, экструзией, прессованием. Их можно превратить в порошок и переработать вторично. Полиэфирэфиркетоны могут эксплуатироваться длительное время при температуре 200 °С и выше, они часто используются в качестве электроизоляционных покрытий, также как инженерные пластики конструкционного назначения [3].

Высокие значения теплостойкости и ударной вязкости ПЭЭК позволили применить их в бытовых приборах, в автомобильной промышленности для изготовления уплотнительных шайб, катушек, подшипников, корпусов датчиков и других деталей, контактирующих с топливом, смазкой и охлаждающей жидкостью.

Повышенный интерес к ПЭЭК проявляют авиационная и космическая промышленности. Отметим, что в последние годы повысились требования к огнестойкости пластмасс, применяемых в авиастроении. Здесь как нельзя лучше пригодились такие свойства ПЭЭК, как то, что при горении они выделяют мало дыма и токсичных веществ. Трудная воспламеняемость, высокая проницаемость, стойкость к истиранию – эти свойства ПЭЭК позволяют использовать их для покрытия проводов и кабеля, применяющихся в деталях аэрокосмического и военного оборудования; в судостроении, на атомных электростанциях ПЭЭК выдерживают радиацию порядка и температуру водяного пара 185 °С, в нефтяных скважинах стойки к действию воды, находящейся под давлением, при температуре 288 °С, а также применяются и в электротехнике и электронике. Кроме того, некоторые ПЭЭК легко формуются, подвергаются окраске, стойки к действию щелочей.

Ткань из ПЭЭК сохраняет на 90 % прочность при растяжении после термообработки при 260 °С, не изменяет своих свойств после обработки паром при 126 °С в течение 72 ч под нагрузкой, с незначительным изменением выдерживает действие щелочей [4].

Из всего изложенного можно заключить, что полиэфирэфиркетоны как представители ароматических полиариленэфиркетонов имеют большое практическое значение, и исследования по синтезу новых полимеров данного типа с уникальными свойствами будут и далее продолжаться.

Список литературы

1. Полиэфиркетон / High. Polym. Jap. – 1986. – 35, № 4, – P. 380, РЖХ 1986, 18Т248.

2. Такао Я. Полиэфирсульфоны, полиэфиркетоны. Коге дзайре End Mater. – 1988. – 36, № 12. – P. 120–121.

3. Теруо С. Свойства и применение специальных пластмасс. Поли- эфирэфиркетон // Когедзайре. – 1982. – Т. 30, № 9, – С. 32–34, РЖХ, 1983. 12Т457.

4. Хараев А.М., Микитаев А.К. и др. Полимерные композиционные материалы на основе полиэфиркетонов // Пласт. массы. – 1992. – № 3. – С. 3–7, РЖХ 1992. 18Т52.

5. Хироси И. Полиэфиркетон Виктрекс PEEK – 1983. – Т. 31, № 6. – С 31–36. – РЖХ 1984. 3Т1407.

6. Andrew I. Lovinger and Davis D.D. Single crystals of poly (ether-ether- ketone) (PEEK) // Polymercommunications. – 25, № 6, – P. 322–324.

7. Attwood T.E., Dawson P.C., Freeman I.L. Synthesis and properties of polyaryletherketones / Amer, Chem. Soc. Polym. Prepr. – 1979. – Vol. 20, № 1, – P. 191–194.

8. Hay I.M., Kemmish D.I, Landford I.J. and Rae A.J. The strukture of crystalline PEEK // PolymerCommunications. – 1984. – 25, № 6, – P. 175–179.

9. Japan plasties age, High Heat Resistant Film-Talpa – 1986. – 24, № 208. – P. 30.

10. Kricheldorf H.R., Bier G. New polymer syntesis 11 Preparation of aro-matic poly(eter Ketone)s from silylated bisphenols / Polymer. – 1984. – 25, № 8, – P. 1151–1156. – РЖХ 1984. 24С467.

11. May R.Jn.: Proc. 7th Anme. Des. Eng, Conf. Kempston, 1984. – P. 313–318.

12. Rigby Rhymer B. Polyetheretperketone PEEK Polymer News, 1984. 9, 325–328.

13. Schlüsselindustrien fur technische Kunststoffe, Plastverarbeiter, 1987. – 38, № 5. – P. 46–47.

14. Wolf M. Anwendungstechnische Entwicklungen bie polyaromaten // Kunststoffe. – 1987. – 77, № 6. – P. 613–616.

References

1. Polijefirketon / High. Polym. Jap. 1986. 35, no. 4, pp. 380, RZhH 1986, 18T248.

2. Takao Ja. Polijefirsulfony, polijefirketony. Koge dzajre End Mater. 1988. 36, no. 12. pp. 120–121.

3. Teruo S. Svojstva i primenenie specialnyh plastmass. Poli- jefirjefirketon // Kogedzajre. 1982. T. 30, no. 9, pp. 32–34, RZhH, 1983. 12T457.

4. Haraev A.M., Mikitaev A.K. i dr. Polimernye kompozicionnye materialy na osnove polijefirketonov // Plast. massy. 1992. no. 3. pp. 3–7, RZhH 1992. 18T52.

5. Hirosi I. Polijefirketon Viktreks REEK 1983. T. 31, no. 6. pp 31–36. RZhH 1984. ZT1407.

6. Andrew I. Lovinger and Davis D.D. Single crystals of poly (ether-ether- ketone) (PEEK) // Polymercommunications. 25, no. 6, pp. 322–324.

7. Attwood T.E., Dawson P.C., Freeman I.L. Synthesis and properties of polyaryletherketones / Amer, Chem. Soc. Polym. Prepr. 1979. Vol. 20, no. 1, pp. 191–194.

8. Hay I.M., Kemmish D.I, Landford I.J. and Rae A.J. The strukture of crystalline PEEK // PolymerCommunications. 1984. 25, no. 6, pp. 175–179.

9. Japan plasties age, High Heat Resistant Film-Talpa 1986. 24, no. 208. pp. 30.

10. Kricheldorf H.R., Bier G. New polymer syntesis 11 Preparation of aro-matic poly(eter Ketone)s from silylated bisphenols / Polymer. 1984. 25, no. 8, pp. 1151–1156. RZhH 1984. 24C467.

11. May R.Jn.: Proc. 7th Anme. Des. Eng, Conf. Kempston, 1984. pp. 313–318.

12. Rigby Rhymer B. Polyetheretperketone PEEK Polymer News, 1984. 9, 325–328.

13. Schlüsselindustrien fur technische Kunststoffe, Plastverarbeiter, 1987. 38, no. 5. pp. 46–47.

14. Wolf M. Anwendungstechnische Entwicklungen bie polyaromaten // Kunststoffe. 1987. 77, no. 6. pp. 613–616.