

УДК 677.494.7
DOI 10.47367/0021-3497_2022_5_65

**ИССЛЕДОВАНИЕ УПРУГОДЕФОРМАЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК
МОНОНИТЕЙ ИЗ СУПЕРКОНСТРУКЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ**

**INVESTIGATION OF ELASTIC-DEFORMATION CHARACTERISTICS
OF MONOTHREADS FROM SUPERSTRUCTURAL POLYMERS**

*Д.А. МИРОШНИЧЕНКО, Н.Л. КОРНИЛОВА, И.В. МУСОВ,
А.Л. СЛОНОВ, С.Ю. ХАШИРОВА*

*D.A. MIROSHNICHENKO, N.L. KORNILOVA, I.V. MUSOV,
A.L. SLONOV, S.YU. KHASHIROVA*

**(Ивановский государственный политехнический университет,
Кабардино-Балкарский государственный университет им Х.М. Бербекова)**

**(Ivanovo State Polytechnical University,
Kabardino-Balkarian State University named after Kh.M. Berbekov)**

E-mail: pti@ivgpu.com

Целью данной работы явилось сравнение физико-механических свойств нитей, полученных из двух видов суперконструкционных полимеров – полиэфирэфиркетона (ПЭЭК) и полифениленсульфона (ПФСн), с различными типами сырья для текстильной промышленности. Установлено, что данные мононити имеют значительно меньшую прочность и стойкость к изгибающим нагрузкам, а также высокую упругость, что создает определенные сложности в процессе переработки методами ткачества. При этом показатель текучести расплава не оказывает значительного влияния на де-

формационно-прочностные свойства нитей. Сделан вывод, что для обеспечения возможности получения изделий для различных отраслей промышленности методами ткачества необходимо дальнейшее совершенствование процессов их получения.

The aim of this work was to compare the physical and mechanical properties of yarns obtained from two types of superconstruction polymers, polyetheretherketone (PEEK) and polyphenylsulfone (PPSU), with different types of raw materials for the textile industry. It has been established that these monofilaments have significantly lower strength and resistance to bending loads, as well as high elasticity, which creates certain difficulties in the processing by weaving methods. At the same time, the melt flow index does not have a significant effect on the deformation-strength properties of the yarns. It is concluded that in order to ensure the possibility of obtaining products for various industries by weaving methods, it is necessary to further improve the processes of their production.

Ключевые слова: полиэфирэфиркетон, полифениленсульфон, мононити, ткачество, упругодеформационные свойства.

Keywords: polyetheretherketone, polyphenylsulfone, monofilaments, weaving, elastic-deformation properties.

Создание конкурентной продукции в высокотехнологичных отраслях промышленности напрямую связано с появлением новых эффективных материалов и технологий их изготовления. В прогнозе научно-технологического развития Российской Федерации на период до 2030 года уровень российских исследований в сфере новых материалов оценивается достаточно высоко, однако отмечены и "белые пятна" – области, в которых результаты проводимых в стране исследований пока недостаточны, например, разработка функциональных конструкционных материалов с высокой прочностью, термостойкостью, износостойкостью, коррозионностойкостью, радиационной стойкостью. К данной категории относятся, в том числе суперконструкционные полимеры, которые в настоящее время очень активно исследуются и внедряются в стратегически важных отраслях, таких как авиационная, ракетно-космическая, оборонная промышленность, атомная энергетика, машиностроение, автомобилестроение, электроника, электротехника и т.п. [1], [2]. Суперконструкционные полимеры (полиэфирсульфоны, полиэфимииды, полиэфиркетоны, полифениленсульфиды) обладают радиационной стойкостью в сочета-

нии с высокими физико-механическими и теплофизическими характеристиками. Наряду с высокими термоустойчивостью и упругопрочностными свойствами, материалы этой группы отличаются стойкостью к действию ударных циклических нагрузок и растрескиванию, стабильностью размеров при низких (-60°C) и повышенных (+250°C) температурах. Они имеют высокую атмосферо- и химическую стойкость к топливу, маслам, основаниям и кислотам. Также их отличает отсутствие магнитных свойств, теплопроводности и электропроводности. Вес изделия уменьшается в сравнении со сталью на 70%, титаном – на 55%, алюминием – на 40% [3...5].

Перспективным является применение конструкций из полиэфиркетона в медицине. В работе [6] отмечается, что полиэфирэфиркетон на данный момент является одним из самых популярных биоматериалов на рынке благодаря своим универсальным возможностям. Авторы отмечают перспективность замены им сетчатых титановых цилиндрических имплантов позвонков. В работе [7] проведено сравнение удерживающих конструкций для фиксации перелома из пластин титана и пластин из полиэфирэфиркетона. Результаты исследования пока-

зали, что каркасы из полимера демонстрируют меньший риск нежелательных явлений по сравнению с титановым каркасом.

Одним из примеров нерегулярных сетчатых структур являются структуры природных оболочек, которые, кроме того, обладают малым весом и большой прочностью. В природе встречается много примеров армированных 2D (крылья насекомых, листья растений, паутина) и 3D-структур (человеческая кость, стебель бамбука, древесина, кость каракатицы, пчелиные соты). Легкие сетчатые композиты, спроектированные по принципу строения природных объектов и состоящие из взаимосвязанной сети нитей (жилок), образующих стороны ячеек, представляют собой новый класс высокоэффективных конструкционных материалов [8], [9].

Современным направлением развития области использования композиционных материалов является изготовление армирующих текстильных каркасов с геометрией, близкой к конечной детали. Одним из таких методов является технология переработки нитей методом 3D-ткачества [10].

В основе проектирования физико-механических свойств композита на основе объемной тканой структуры лежит понимание того, что его конечные упругие и прочност-

ные свойства зависят от параметров процесса ткачества, существенно влияющих на структуру преформы. Создавая специальное пространственное переплетение нитей, можно управлять характеристиками напряженно-деформированного состояния объемной тканой структуры, а выбор вида нитей и подбор матрицы позволят получить композиционный материал с уникальными, но прогнозируемыми механическими свойствами [11].

В связи с этим перспективной представляется возможность изготовления сложных конструкций из суперконструкционных полимеров методами ткачества или плетения. Целью данной работы явилось сравнение физико-механических свойств нитей, полученных из двух видов полимеров – полиэфирэфиркетона (ПЭЭК) и полифениленсульфона (ПФСн), с различными типами сырья для текстильной промышленности.

Наиболее широкое применение в качестве волокон и нитей нашли полиакрилонитрильные (ПАН), полиамидные (ПА), полипропиленовые (ПП), полиэтилентерефталатные (ПЭТФ) и другие полимеры. Свойства волокон и текстильных нитей общего назначения описаны достаточно подробно [12...15]. Основные сведения по этим видам волокон и нитей суммированы в табл. 1 [16].

Т а б л и ц а 1

Свойства	ПАН	ПА	ПП	ПЭТФ
Модуль деформации, ГПа	3...6	2...3,5	2...20	4...20
Эластическое восстановление, % при деформации 10%	50...55	95...98	98...100	60...65
Удлинение при разрыве, %	30...45	40...50	40...70	30...55
Относительная прочность в петле, %	30...55	85...95	85...95	80...90
Число двойных изгибов до разрушения, ед	15...45	Более 800	Более 200	20000...60000

Следует отметить, что все представленные в табл. 1 нити имеют мультифиламентную структуру, поэтому для сравнения показателей дополнительно были исследованы мононити из полиэтилена высокой плотности (ПВП) производства "Taiaa Longqi Plastics", г. Тайвань, Китай, применяемые для ткачества промышленных сеток, и нити полиамидные [16] для изготовления рыболовных сетей.

Материалы и методы исследования

Мононити с различными диаметрами на основе ПЭЭК и ПФСн были получены на

оборудовании "Центра прогрессивных материалов и аддитивных технологий" Кабардино-Балкарского государственного университета, г. Нальчик, методом экструзии на двухшнековом микроэкструдере Twin-Screw 10 (L/D = 20) фирмы TwinTech (Великобритания), при максимальной температуре экструзии 370°C для ПЭЭК и 360°C для ПФСн. Для получения нитей были взяты материалы с различным показателем текучести расплава (ПТР), который является обратной величиной вязкости расплава: ПЭЭК 239X с ПТР 30 г/10 мин,

ПЭЭК 281X с ПТР 2,4 г/10 мин и промышленный ПЭЭК фирмы Victrex (Великобритания) марки 450 P с ПТР 8 г/10 мин; также были взяты синтезированный ПФСн с ПТР 64,8 г/10 мин и промышленная марка ПФСн Radel 5800 NT фирмы Solvay (Бельгия) с ПТР 11 г/10 мин.

Разрывную нагрузку и удлинение до разрыва определяли в соответствии с ГОСТ 6611.2-73, разрывное напряжение – по ГОСТ 6943.5-79. Модуль упругости при растяжении определяли при нагрузке, равной 50% от разрывной. Стойкость нитей к разрушению при многократном изгибе определяли на автоматизированном изгибателе ткани и нити АИТН-2 с углом изгиба $\pm 180^\circ$, частотой 100 циклов в минуту, при нагрузке на пробу в размере 25% от разрывной. Для определения относительной прочности в петле отбирались две нити, которые

однократно переплетались между собой и подвергались растяжению до разрыва на разрывной машине ИР 5080-10. При расчете показателя полученное значение делили на 2 и на значение разрывной нагрузки, затем выражали в %.

Определение компонентов полного удлинения при растяжении нитей нагрузкой, меньше разрывной, осуществляли по методике, изложенной в ГОСТ 28890-90. Растяжение нитей производили на релаксометре РМ-5 с расстоянием между зажимами прибора 200 ± 1 мм, статической нагрузкой в размере 25 % от разрывной, время действия статической нагрузки 120 мин, время отдыха после снятия нагрузки 90 мин.

Результаты и их обсуждение

Результаты испытаний моноплетей представлены в табл. 2.

Таблица 2

№ п/п	Исследуемые образцы вид полимера	Диаметр сечения, мкм	Разрывная нагрузка, Н	Разрывное напряжение, МПа	Удлинение при разрыве, %	Модуль упругости на растяжение, ГПа	Эластическое восстановление, %	Относительная прочность в петле, %	Число двойных изгибов до разрушения, ед
1	ПЭЭК 239х	400	17,15	136,55	39,1	0,35	98	9,5	78
2	ПЭЭК 281х	380	39,1	344,93	132,7	0,26	97	7,4	54
3	ПЭЭК 281х	900	69,35	109,1	8,15	1,34	95	6,9	46
4	ПЭЭК – V	950	91,8	129,6	15,4	0,84	98	0,9	25
5	ПФСн 274а	380	29,5	260,25	70,05	0,37	95	8,2	66
6	ПФСн 274а	600	23,2	82,1	25,9	0,315	94	9,3	49
7	ПФСн 274а	900	39,6	62,28	19,1	0,326	96	8,4	31
8	ПФСн 237а	400	13,45	107,1	14,4	0,74	94	5,7	71
9	ПФСн – R	950	37,86	53,44	13,95	0,38	95	8,9	29
10	ПВП	300	43,3	612,88	173,6	0,35	85	21	900
11	ПВП	400	45,9	365,44	232,8	0,157	84	17	600
12	ПА (моно)	280	13,0	211,23	9	1,17	93	61	400
13	ПА (моно)	550	60,0	252,67	13	0,97	91	54	350
14	ПА (моно)	1000	216,0	275,16	17,2	0,8	88	48	330

Из сравнения данных, представленных в табл. 1 и 2, видно, что моноплетей из ПЭЭК и ПФСн по сравнению с мультифиламентными нитями отличаются значительно меньшей прочностью (модуль деформации в 3...10 раз ниже), относительной прочностью в петле (0,9...9,5% против 30...95%) и стойкостью к изгибающим нагрузкам (25...78 изгибов до разрушения против 200...60000). При этом значения показателей эластичес-

кого восстановления и удлинения при разрыве имеют сопоставимый характер.

Следует отметить, что сравнение показателей мультифиламентных и монофиламентных нитей, полученных из полиамида (ПА), позволяет говорить о том, что монофиламентные нити имеют более низкие показатели прочности и гибкости, что вызывает определенные трудности при их переработке методами ткачества.

Из табл. 2 видно, что промышленные мононити из ПВХ и ПА имеют значительно более высокую прочность и на порядок большую гибкость по сравнению с нитями из суперконструкционных пластиков.

Экспериментальные данные позволяют утверждать, что прочностные характе-

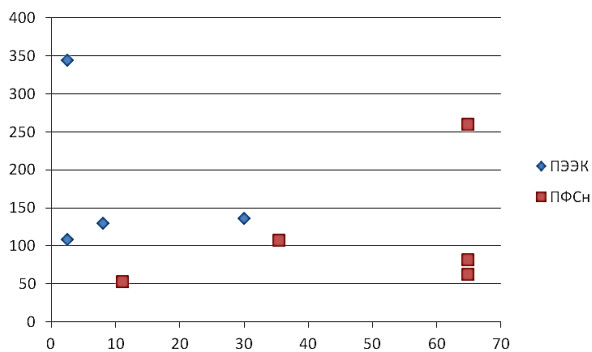


Рис. 1

На рис. 2 показаны графики изменения удлинения нитей из разных полимеров при статической нагрузке, равной 25% от разрывной, в различные моменты нагружения и "отдыха". Видно, что абсолютное полное удлинение нитей из полиэтилена высокой плотности в 10 раз больше, чем у нитей из ПЭЭК и ПФСн. При этом, как показано на рис. 3, доля остаточной деформации у них значительно ниже: не превышает 40%, в то время как у ПВХ и ПА достигает 90%. Это говорит о высокой упругости нитей из суперконструкционных полимеров.

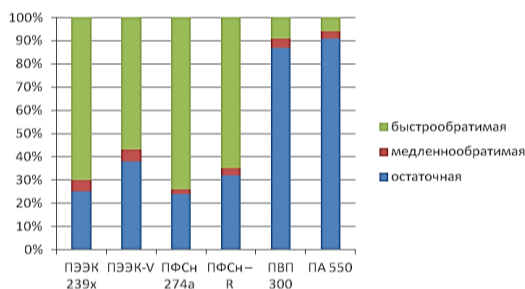


Рис. 3

Данное свойство может служить значительным преимуществом в процессе эксплуатации изделий, но будет создавать определенные сложности в процессе переработки методами ткачества.

тики нитей из ПЭЭК и ПФСн не зависят от показателя текучести расплава. Для примера на рис. 1 приведен разброс разрывного напряжения при различных значениях ПТР полимера. Аналогичный вид имеют графики разброса разрывного удлинения и модуля упругости на растяжение.

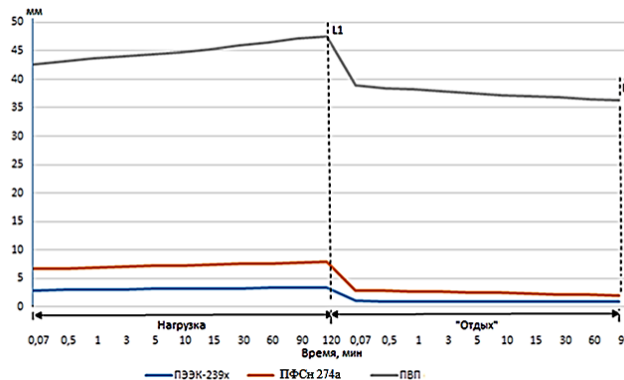


Рис. 2

Для обеспечения возможности получения изделий для различных отраслей промышленности методами ткачества необходимо изучение зависимостей типа "состав - свойство" с возможным введением дополнительных веществ, повышающих гибкость нитей, а также совершенствование процессов их вытягивания.

ВЫВОДЫ

Сравнение свойств нитей из двух видов суперконструкционных полимеров – полиэфирэфиркетона (ПЭЭК) и полифениленсульфона (ПФСн), с различными типами сырья для текстильной промышленности, показало, что данные мононити имеют значительно меньшую прочность и стойкость к изгибающим нагрузкам, а также высокую упругость, что создает определенные сложности в процессе переработки методами ткачества. При этом показатель текучести расплава не оказывает значительного влияния на деформационно-прочностные свойства нитей. Для обеспечения возможности изготовления изделий для различных отраслей промышленности методами ткачества необходимо дальнейшее совершенствование процессов их получения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Shukla D., Negi Y. S., Uppadhyaya J. S., Kumar V. Synthesis and modification of poly (ether ether ketone) and their properties: a review. // Polymer Reviews. – 2012. V. 52(2). P.189...228. doi.org/10.1080/15583724.2012.668151.

2. Guo R., McGrath J. E. Aromatic polyethers, polyetherketones, polysulfides, and polysulfones. – 2012. P. 377...340.

3. Maeyama K., Hikiji I., Ogura K., Okamoto A., Ogino K., Saito H., Yonezawa N. Synthesis of optically active aromatic poly (ether ketone) s via nucleophilic aromatic substitution polymerization // Polymer journal. – 2005. V. 37(9). P.707...710. doi.org/10.1295/polymj.37.707.

4. Zhansitov A.A., Khashirova S.Yu., Slonov A.L., Kurdanova Zh.I., Shabaev A.S., Khashirov A.A., Mikitaev A.K. Development of technology of polysulfone production for 3D printing // High Performance Polymers. – 2017, 29(6). 724...729.

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, 49-6, 414.

6. Manoukian O.S., Sardashti N., Stedman T., Gailunas K., Ojha A., Penalosa A., Kumbhar S. Biomaterials for tissue engineering and regenerative medicine // Lumbar Interbody Fusions.– 2019. P. 62...482.

7. Alentado V.J., Steinmetz M.P. Interbody Implant Options in Interbody Fusion. //Lumbar Interbody Fusions. – 2019. P. 132...159.

8. Milwich M., Speck T., Speck O., Stegmaier T., Planck H. Biomimetics and technical textiles: solving engineering problems with the help of nature's wisdom // American Journal of Botany. – Vol.93(10), 2006. P.1455...1465.

9. Зарецкая Г.П., Базаев Е.М., Руднева Т.В., Лунина Е.В. Технологии трехмерного армирования текстильными и швейными методами конструкций из полимерных композиционных материалов // Изв. вузов. Технология текстильной промышленности. – 2021, №6. С. 107...115.

10. Титов С.Н., Киселев М.В., Хилов П.А., Романов В.В. Разработка методов оценки технологических свойств высокомодульных нитей и параметров экспериментального стенда //Изв. вузов. Технология текстильной промышленности. – 2021, №6. С.37...43.

11. Пирогов Д.А., Маслов Л.Б., Клопова К.В. Композиционные материалы на основе трехмерных тканых многослойных армирующих структур – конструкционные материалы настоящего и будущего // Изв. вузов. Технология текстильной промышленности. – 2021, №6. С. 61...71.

12. Grishanov S. Structure and properties of textile materials. Handbook of textile and industrial dyeing. – Woodhead Publishing. – 2011. P. 28...63. doi.org/10.1533/9780857093974.1.28.

13. Behera B. K., Militky J., Mishra R., Kremenkova D. Modeling of woven fabrics geometry and properties. Woven fabrics. – 2012. P. 1...33.

14. Юхина Е. А., Литинская Н. Ю. Выявление условий для сохранения гибкости текстильной предприятия // Изв. вузов. Технология текстильной промышленности. – 2009, № 6. С. 121...122.

15. Гаврилова О.Е., Никитина Л.Л., Канаева Н.С., Геркина О.Ю. Обзор современных полимерных материалов, применяемых в производствах легкой промышленности// Вестник Казанского технологического университета. – 2015. Т.18, №1. С.276...278.

16. Перепёлкин К.Е. Современные химические волокна и перспективы их применения в текстильной промышленности // Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева. – 2002. Т. XLVI. № 1. С 31...48.

17. Таблица сравнительных характеристик капроновых, полиамидных ниток различных структур/ режим доступа <https://100setok.ru/novosti/tablistsakharakteristik-poliamidnykh-nitok.html>, дата обращения 03.08.22

REFERENCES

1. Shukla D., Negi Y. S., Uppadhyaya J. S., Kumar V. Synthesis and modification of poly (ether ether ketone) and their properties: a review. // Polymer Reviews. – 2012. V. 52(2). P.189...228. doi.org/10.1080/15583724.2012.668151.

2. Guo R., McGrath J. E. Aromatic polyethers, polyetherketones, polysulfides, and polysulfones. – 2012. P. 377-340.

3. Maeyama K., Hikiji I., Ogura K., Okamoto A., Ogino K., Saito H., Yonezawa N. Synthesis of optically active aromatic poly (ether ketone) s via nucleophilic aromatic substitution polymerization // Polymer journal. – 2005. V. 37(9). P.707...710. doi.org/10.1295/polymj.37.707.

4. Zhansitov A.A., Khashirova S.Yu., Slonov A.L., Kurdanova Zh.I., Shabaev A.S., Khashirov A.A., Mikitaev A.K. Development of technology of polysulfone production for 3D printing // High Performance Polymers. – 2017, 29(6). 724...729.

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, 49-6. 414.

6. Manoukian O.S., Sardashti N., Stedman T., Gailunas K., Ojha A., Penalosa A., Kumbhar S. Biomaterials for tissue engineering and regenerative medicine // Lumbar Interbody Fusions.– 2019. P. 62...482.

7. Alentado V.J., Steinmetz M.P. Interbody Implant Options in Interbody Fusion. //Lumbar Interbody Fusions. – 2019. P. 132...159.

8. Milwich M., Speck T., Speck O., Stegmaier T., Planck H. Biomimetics and technical textiles: solving engineering problems with the help of nature's wisdom // American Journal of Botany. – Vol.93(10), 2006. P.1455...1465.

9. Zaretskaya G.P., Bazaev E.M., Rudneva T.V., Lunina E.V. Technologies of 3D reinforcing of polymer composite constructions by textile and sewing methods // *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Seriya Tekhnologiya Tekstil'noi Promyshlennosti*. – 2021, №6, P. 107...115.
10. Titov S.N., Kiselev M.V., Khilov P.A., Romanov V.V. Development of methods for assessing technological properties of high module yarns and experimental stand parameters // *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Seriya Tekhnologiya Tekstil'noi Promyshlennosti*. – 2021, №6, P.37...43.
11. Pirogov D.A., Maslov L.B., Klopova K.V. Composite materials based on three-dimensional woven multilayer reinforcing structures - structural materials present and future // *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Seriya Tekhnologiya Tekstil'noi Promyshlennosti*. – 2021, №6, P. 61...71.
12. Grishanov S. Structure and properties of textile materials. Handbook of textile and industrial dyeing. – Woodhead Publishing. – 2011. P. 28...63. doi.org/10.1533/9780857093974.1.28.
13. Behera B.K., Militky J., Mishra R., Kremenkova D. Modeling of woven fabrics geometry and properties. Woven fabrics. – 2012. P. 1...33.
14. Jukhina E.A., Litinskaya N.Yu. To a question about notation of the flexibility // *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Seriya Tekhnologiya Tekstil'noi Promyshlennosti*. – 2009, № 6. P. 121...122.
15. Gavrilova O.E., Nikitina L.L., Kanaeva N.S., Gerkina O.Yu. Modern polymeric materials used in light industry // *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta*. – 2015. P. 276...278.
16. Perepelkin K.E. Modern chemical fibers and prospects for their application in textile industry // *Rossiiskij Khimicheskij Zhurnal (Zhurnal Rossijskogo Khimicheskogo Obshchestva Im. D.I. Mendeleeva)*. – 2002. 46(1) P. 31...49
17. <https://100setok.ru/novosti/tablitza-kharakteristik-poliamidnykh-nitok.html>, дата обращения 03.08.22
- Рекомендована НОЦ "Центр компетенций текстильной и легкой промышленности" ИВГПУ. Поступила 28.08.22.