

УДК 691: 624.001

DOI 10.47367/0021-3497_2023_5_5

ПОЛИЭФИРКЕТОНКЕТОН И КОМПОЗИТЫ НА ЕГО ОСНОВЕ (ОБЗОР)*

POLYETHERKETONKETONE AND COMPOSITES BASED ON IT (REVIEW)

Ж.И. КУРДАНОВА^{1,2}, К.Т. ШАХМУРЗОВА^{1,2}, А.А. ЖАНСИТОВ^{1,2}, И.Н. ФОМИЧЕВА¹, С.Ю. ХАШИРОВА^{1,2}

*ZH.I. KURDANOVA^{1,2}, K.T. SHAKHMURZOVA^{1,2}, A.A. ZHANSITOV^{1,2}, I.N. FOMICHEVA¹,
S.Yu. KHASHIROVA^{1,2}*

¹Тулский государственный университет,

²Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова)

¹Tula State University,

²Kabardino-Balkarian State University named after H.M. Berbekov)

E-mail: kurdanova09@mail.ru, shahmurzova.kamila@yandex.ru, azamat-z@mail.ru, new_kompozit@mail.ru

Обобщены литературные сведения по методам получения и свойствам композиционных материалов на основе полиэфиркетонкетонов. Приведены примеры использования полиэфиркетонкетонов в различных отраслях промышленности. Рассмотрены основные промышленные марки ПЭКК, описаны их свойства и механизмы кристаллизации. Особое внимание уделено волокнистым композитам на основе ПЭКК. Показана возможность получения полых волокон растворной технологией для изготовления фильтрационных мембран. Обсуждены способы получения композиционных материалов на основе полиэфиркетонкетонов промышленных марок и стекло- и углеволокон. Показаны результаты влияния углеродных волокон на кристаллическую морфологию в композитах. Рассмотрено влияние на механические свойства композитов способа укладки волокон и способов обработки композитов. Рассмотрены способы улучшения адгезии между волокном и полимерной матрицей. Показана возможность применения полиэфиркетонкетонов в качестве связующего для получения угленасыщенных композитов.

Literary information on methods of production and properties of composite materials based on polyetherketoneketones is summarized. Examples of the use of polyetherketoneketones in various industries are given. The main industrial grades of PEKK are considered, their properties and crystallization mechanisms are described. Particular attention is paid to fiber composites based on PEKK. The possibility of producing hollow fibers using solution technology for the manufacture of filtration membranes has been demonstrated. Methods for producing composite materials based on industrial grade polyetherketoneketones and glass and carbon fibers

*Работа выполнена при финансовой поддержке Комитета по науке и инновациям Тульской области в рамках договора № 10 от 09.07.2022 «Разработка высокоэффективной импортозамещающей технологии производства высокотехнологичного полиэфиркетонкетона с длительным сроком службы».

are discussed. The results of the influence of carbon fibers on crystalline morphology in composites are shown. The influence of the method of laying fibers and methods of processing composites on the mechanical properties of composites is considered. Methods for improving adhesion between the fiber and the polymer matrix are taken into consideration. The possibility of using polyetherketoneketones as a binder for the production of carbon-filled composites has been demonstrated.

Ключевые слова: полиэфиркетонкетон, ацилирование, кислота Льюиса, диспергатор, термические свойства, реологические свойства.

Keywords: polyether ketone ketone, acylation, Lewis acid, dispersant, thermal properties, rheological properties.

Введение

Трендовым направлением развития химии и технологии высокомолекулярных соединений является создание полимеров и материалов на их основе с повышенной тепло-, термо- и хемостойкостью, предназначенных для работы в агрессивных средах, в условиях повышенных механических нагрузок и высоких температур [1-4]. Среди тепло- и термостойких полимеров особое место занимают полиарилэфиркетоны различного химического строения: полиэфиркетоны, полиэфирэфиркетоны, полиэфиркетонкетоны и др. [5].

Полиэфиркетонкетон (ПЭКК) представляет собой высокотемпературный полукристаллический термопласт, обладающий высокой термостойкостью, химической стойкостью и способностью выдерживать высокие механические нагрузки. ПЭКК широко используется в химической и автомобильной промышленности для производства конструктивных компонентов, включая зубчатые колеса, мелкие прецизионные (вращательные) детали, втулки, валы, изнашиваемые пластины, уплотнения шаровых кранов, подшипники скольжения. ПЭКК благодаря устойчивости к стерилизации, инертности и выдающейся химической стойкости широко используется в медицинских целях и для изготовления изделий, контактирующих с пищевыми продуктами, таких, как имплантаты, кухонная посуда и стоматологические инструменты, а также перспективен для изготовления нанопермембран [6].

Преимуществами ПЭКК перед другими пластиками являются:

- температура непрерывного использования 250 – 260 °С, кратковременное воздействие до 300 °С;

- очень высокая жесткость, прочность на растяжение и сжатие, ударопрочность;

- превосходные свойства сопротивления горению, низкий уровень образования дыма;

- устойчивость практически ко всем органическим и неорганическим химическим веществам (чувствительность только к очень агрессивным реагентам, таким, как концентрированная серная и азотная кислота, метилхлорид);

- высокая диэлектрическая прочность, обеспечивающая хорошие изоляционные свойства;

- высокое напряжение пробоя;

- высокие барьерные свойства (CO₂, H₂S и т. д.);

- превосходный контроль скорости износа и коэффициента трения.

ПЭКК является прекрасным материалом для создания композиционных материалов благодаря возможности регулирования технологичности матрицы за счет варьирования в структуре изофталойлхлоридных звеньев.

Основное содержание

На сегодняшний день основными производителями ПЭКК являются: Arkema (Франция), Rallis (Индия), RTP Company (США), Shandong Kaisheng New Materials Co., Ltd (Китай), Polymics, Ltd (США), Solvay (Бельгия), Oxford Performance Materials (США) [7].

Основные марки ПЭКК, выпускаемые Arkema, Kerpstan® РЕКК с различным соотношением изомерных звеньев терефтало-

илхлорида (Т) и изофталоилхлорида (I) и угле- и стеклонанполненные композиты на их основе, а именно:

- РЕКК Kepstan® 8000 (Т/І 80/20): выпускается в виде порошка, гранул, применяется для экструзии и литья под давлением;

- РЕКК Kepstan® 7000 (Т/І 70/30): выпускается в виде порошка, гранул, применяется для изготовления пленок методом экструзии, SLS и нитей для 3D-печати методом FDM;

- РЕКК Kepstan® 6000 (Т/І 60/40): выпускается в виде порошка, гранул, применяется для изготовления пленок методом экструзии, термоформования, для изготовления 3D-нитей для печати методом FDM;

- РЕКК-GF30 Kepstan® 6010G30 – стеклонанполненная марка (30% стекловолокна): выпускается в виде гранул, применяется для экструзии и литья под давлением;

- РЕКК-CF30 Kepstan® 8010C30 – угленанполненная марка (30 % углеволокна): выпускается в виде гранул, применяется для экструзии и литья под давлением;

- РЕКК-CF40 Kepstan® 8010C40 – угленанполненная марка (40 % углеволокна): выпускается в виде гранул, применяется для экструзии и литья под давлением;

- РЕКК-GF30 Kepstan® 8010G30 – стеклонанполненная марка (30 % стекловолокна): выпускается в виде гранул, применяется для экструзии и литья под давлением;

- РЕКК-GF40 Kepstan® 8010G40 – стеклонанполненная марка (40 % стекловолокна): выпускается в виде гранул, применяется для экструзии и литья под давлением.

Свойства некоторых промышленных марок Kepstan® РЕКК приведены в табл. 1 [8].

Т а б л и ц а 1

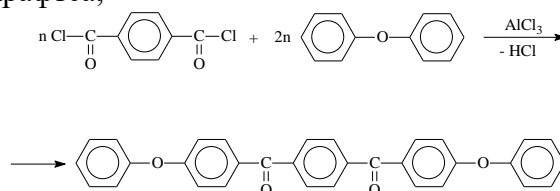
Свойства	Kepstan® 8000	Kepstan® 7000	Kepstan® 6000	Kepstan® 6010G30	Kepstan® 8010C30
Модуль упругости при растяжении, МПа	3800	3800	2900	11 000	24 300
Модуль упругости при изгибе, МПа	3900	3900	3000	10800	-
Температура плавления, 10°С/мин, °С	357	331	302	302	360
Удлинение при разрыве, %	30	20	50	2,5	1,5
Температура стеклования, 10 °С/мин	165	162	160	160	165
Кислородный индекс, %	35	35	38	38	-
Удельное объемное сопротивление, Ом*см	10 ¹⁵	10 ¹⁵	10 ¹⁵	10 ¹⁵	10 ⁵
Показатель текучести расплава, ПТР, см ³ /10мин (380 °С, 5 кг)	15	35	35	12	18
Плотность, г/см ³	1,29	1,29	1,27	1,5	1,39
Водопоглощение, %	0,5	0,5	0,6	0,4	0,4

ПЭКК, имеющий полностью *n*-фениленовые связи, полученный из дифенилоксида и терефталоилхлорида, имеет слишком высокую температуру плавления (384 °С) из-за высокой регулярности и жесткости цепи, что затрудняет его переработку [9, 10]. Кроме того, высокая вязкость расплава и очень плохая текучесть приводят к трудностям в производстве композитов, армированных непрерывным волокном [11-13]. Для решения данной проблемы в структуру ПЭКК были введены *m*-фениленовые связи (изофталоилхлорид), что вызвало заметное снижение температуры плавления и повысило технологичность полимера. Поэтому промышленные марки ПЭКК – это сополимеры на основе терефталоилхлорида

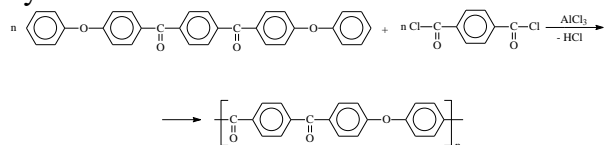
(Т) и изофталоилхлорида (I) с их различным соотношением.

Традиционным методом синтеза ПЭКК является электрофильное замещение по реакции Фриделя-Крафтса [14-20], протекающее в две стадии:

- на первой стадии получают 4-(феноксibenзоил)бензол взаимодействием хлорангидрида терефталевой кислоты с дифениловым эфиром в 1,2-дихлорбензоле в присутствии катализаторов Фриделя-Крафтса;



- на второй стадии 4-(феноксibenзоил)бензол взаимодействует с хлорангидридом терефталевой и/или изофталевой кислоты с образованием высокомолекулярного полимера. При этом в процессе синтеза полимер осаждается из раствора на ранней стадии и продолжает полимеризоваться в суспензии:



Понимание структуры кристаллизации является основополагающим при создании композиционных материалов и для применения в аддитивных технологиях.

Как и другие ПАЭК, сополимеры ПЭКК кристаллизуются с двухцепочечной орторомбической элементарной ячейкой – «форма I» [21]. В дополнение к форме I в зависимости от условий кристаллизации и соотношения Т/І ПЭКК может кристаллизоваться с двумя дополнительными формами, называемыми формой II и III [21-26]. Форма II была идентифицирована по рентгеновским измерениям с появлением дополнительного пика (020) при $2\theta=16^\circ$ и индексируется одной или двухцепочечной орторомбической решеткой. Способность образовывать вторую кристаллическую фазу значительно благоприятствует высокой жесткости цепи и низкой молекулярной подвижности. Сополимеры ПЭКК имеют высокое соотношение кетоновых связей, что увеличивает жесткость молекулы и способствует появлению формы II. Точнее, кетоновые связи имеют высокие энергетические барьеры вращательной конформации, которые повышают жесткость цепи. Появление формы II для ПЭКК тесно связано с условиями кристаллизации и соотношением Т/І. Форма II проявляется при высоком отношении Т/І. Фактически, как кетоновые связи, терефталоиловые соединения имеют высокую жесткость цепи, способствующую появлению формы II. Появление формы II, по-видимому, усиливается при кристаллизации из растворителя или в условиях кристаллизации с низкой подвижностью, таких, как холодная кристаллизация, тогда как форма I наблюдается только

при кристаллизации из состояния плавления, соответствующего кристаллизации с высокой подвижностью цепи. В дополнение к формам I и II в литературе [27] сообщалось о промежуточной морфологии, называемой формой III. Эта дочерняя форма наблюдалась при высоких температурах отжига и предположительно соответствовала процессу рекристаллизации формы II в более стабильную форму.

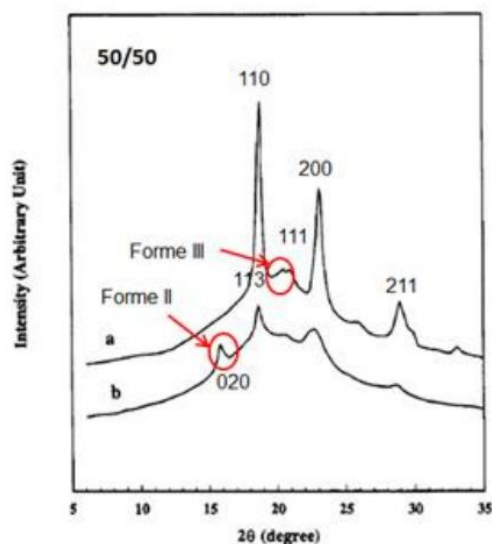


Рис. 1

В работах [27, 28] изучены механизмы изотермической кристаллизации ПЭКК. После отжига наблюдалась дополнительная эндотерма во время плавления, которая возникла при температуре примерно на 10°C выше температуры отжига. Эта дополнительная эндотерма объясняется плавлением вторичной кристаллизации, связанной с ростом межламеллярной кристаллической структуры внутри ламелей. Вторичная кристаллизация появляется после длительного отжига или медленного охлаждения. Как и большинство термопластичных полимеров, ПЭКК кристаллизуется со сферолитическим ростом путем наложения цепей и отложений (рис. 2). Кристаллические ламели разделены аморфной зоной, включающей концы цепей, участки цепей, принадлежащие двум соседним кристаллическим ламелям, и запутанные сегменты цепей. Толщина ламелей зависит от условий кристаллизации.

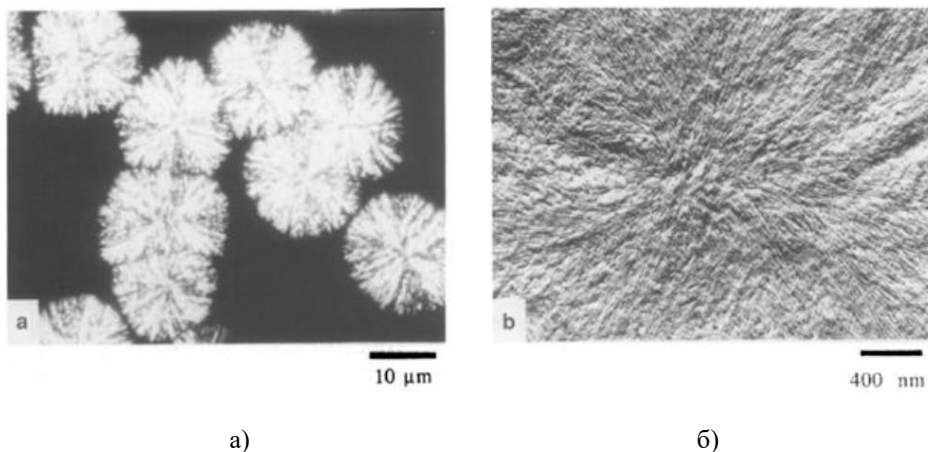


Рис. 2

Благодаря возможности регулирования степени кристалличности ПЭКК является перспективным материалом для изготовления волокон [29]. Прочность, жесткость/гибкость и другие механические, термические, термомеханические свойства волокон и тканей можно варьировать по желанию путем регулирования кристалличности ПЭКК, тем самым избегая необходимости смешивания с другими полимерами или пластификаторами, которые могут привести к проблемам разделения фаз. Кроме того, волокна из полиэфиркетонкетона демонстрируют исключительно хорошую стабильность размеров и низкую ползучесть при повышенных температурах, обладают высокой устойчивостью к обычным органическим растворителям и низким влагопоглощением [29]. Также перспективным направлением применения ПЭКК является изготовление наночистратционных мембран из полых волокон растворным методом электропрядения. Единственным отходом в этом процессе является разбавленный водный раствор кислоты, менее токсичный, чем обычные органические растворители, используемые при растворении полимеров. Основным препятствием при прядении волокон из РЕКК является солубилизация, которая в основном проводится в кислоте, и в долгосрочной перспективе существует риск коррозии фильер, традиционно изготавливаемых из нержавеющей стали. Авторы [30] в своей работе нашли решение проблемы коррозии фильеры. Они изготовили устойчивые к растворителям фильеры с ис-

пользованием технологий 3D-печати методом стереолитографии. Полые волокна из РЕКК 8002 PL Kerstan® были изготовлены методом фазового разделения, индуцированного нерастворителем (водой). Морфология полученных волокон в зависимости от скорости потока жидкости приведена на рис. 3: (a–b) – 2 мл/мин, 2 об/мин; (c–d) – 3 мл/мин, 2 об/мин; (e–f) – 3 мл/мин, 3 об/мин; (g–h) – 4 мл/мин, 3 об/мин.

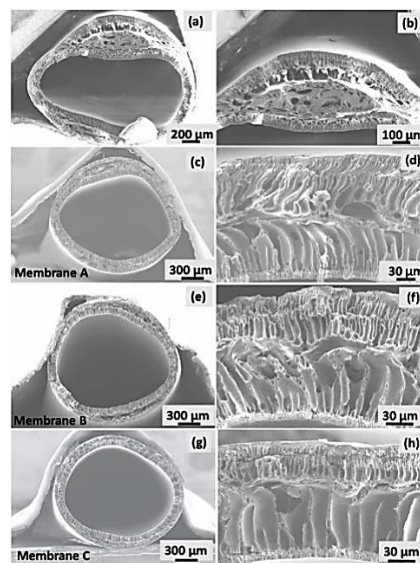


Рис. 3

По мере увеличения скорости потока буровой жидкости волокна становились полностью однородными и симметричными. Мембрана показала превосходную химическую и термическую стабильность в форме полых волокон с характеристиками в диапазоне наночистратции.

В другой работе [31] авторы предлагают способ изготовления пористых мембран из промышленной марки РЕКК 8002 PL Kerstan® с использованием N-метил-2-пирролидона в качестве растворителя при комнатной температуре методом электро-

прядения. ПЭКК был предварительно модифицирован с получением растворимых дитиолоновых производных. Схематично процесс изготовления волокон приведен на рис. 4.



Рис. 4

Мембраны, полученные таким способом, также продемонстрировали химическую и термическую стабильность и эффективность в диапазоне нанофильтрации с растворами диметилформамида.

Следующим активно развивающимся направлением в области применения ПЭКК является создание высокоэффективных композитов на основе стекло- и углеродных волокон, которые находят применение в аэрокосмической и авиационной промышленности [32].

В работе [33] изучены композиты на основе ПЭКК промышленных марок Arkema РЕКК 6002 (50 масс. % ПЭКК и 50 масс. % углеродных волокон) и Arkema РЕКК 7002 (34 масс. % ПЭКК и 66 масс. % углеродных волокон). Композиты представляли собой препреги из непрерывных углеродных волокон, пропитанных ПЭКК.

Влияние углеродных волокон на кристаллическую морфологию исследовали с помощью оптической микроскопии. На рис. 5 показан рост кристаллов смолы РЕКК 6002, кристаллизованной из расплава при 270 °С в течение 2 часов в присутствии углеродного волокна. Наблюдались две различные кристаллические фазы. Первая соответствует объемной кристаллизации матрицы со сферолитическими кристаллическими образованиями, вторая – так называемой транскристаллической фазе [34-36], возникающей на поверхности волокон и растущей перпендикулярно им. Фактически углеродные волокна действовали, как зародыши, из которых выростали кристаллические объекты.

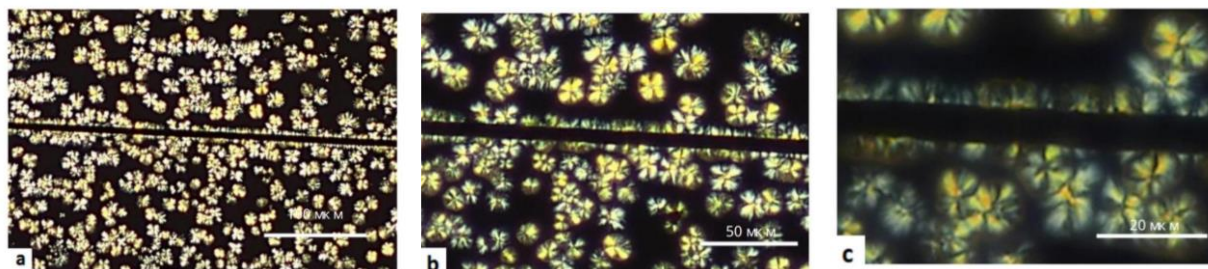


Рис. 5

Влияние углеродных волокон на механические свойства исследовали путем изготовления композиционных пластин из препрегов РЕКК 6002 и 7002 с разной ориентацией углеродных волокон при различных термических режимах (рис. 6). Поскольку испытание на растяжение однонаправленных композитов дает информацию в основном о механических свойствах волокна, тогда как испытание композитов под углом $\pm 45^\circ$ дает больше информации о матрице,

были изготовлены пластины двух типов: однонаправленные 8-слойные пластины толщиной 1 мм и 16-слойные пластины $\pm 45^\circ$ толщиной 2 мм. Для изготовления композитов под углом $\pm 45^\circ$ ленты-препреги сначала разрезали прямо или под углом 45 градусов, сваривали кромку к кромке и снова отрезали до размеров пластины 200x300 мм², после чего слои укладывались друг на друга.

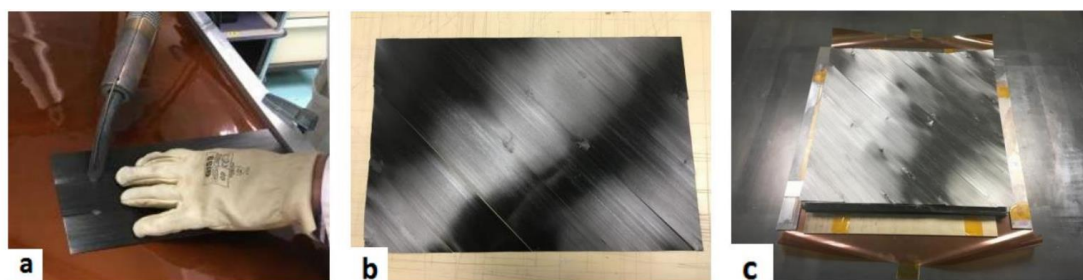


Рис. 6

Для изготовления композитных пластин с полностью кристаллизованной матрицей, аморфной матрицей, высокотемпературной и низкотемпературной кристаллизованной матрицей, соответствующей потенциально высокому и низкому количеству транскристаллической фазы, были протестированы пять различных тепловых режимов обработки соответственно. Поскольку матрица РЕКК 7002 кристаллизуется очень быстро, были изготовлены только композиты с полностью закристаллизованной матрицей. Композитные пластины изготавливались двумя разными способами: автоклавированием и прессованием. Использование пресса связано с возможностью быстрого охлаждения композита после консолидации до $20^\circ\text{C мин}^{-1}$, что позволяет получать композиты РЕКК 6002 с аморфной матрицей. Автоклав использовался для кристаллизации матрицы при высокой температуре

из-за значительного перегрева пресса. Для кристаллизации из расплава при 260°C во время охлаждения температура пресса снижалась до 230°C , а затем повышалась до 260°C для достижения заданной температуры. Кинетика кристаллизации РЕКК 6002 является наиболее важной при 230°C , поэтому можно быть уверенным, что полимер начнет кристаллизоваться до стабилизации при 260°C . Все композитные пластины, изготовленные с помощью автоклава и пресса, уплотнялись при давлении 0,7 МПа.

Результаты измерения модуля упругости полностью закристаллизованных композитов РЕКК 6002 и 7002, изготовленных в автоклаве и прессованием, испытанных при комнатной температуре и при 180°C (выше температуры стеклования обеих матриц), представлены в табл. 2.

Таблица 2

Температура	Композит РЕКК 7002		Композит РЕКК 6002	
	Комнатная	180°C	Комнатная	180°C
Однонаправленные композиты ПЭКК (автоклав)				
Модуль упругости, ГПа	115	97	113	83
16-слойные пластины $\pm 45^\circ$ (прессование)				
Модуль упругости, ГПа	17,8	1,2	17,3	1,7
Модуль сдвига, ГПа	4,6	0,33	5,1	0,49
16-слойные пластины $\pm 45^\circ$ (автоклав)				
Модуль упругости, ГПа	17,9	1,64	16,5	1,9
Модуль сдвига, ГПа	4,4	0,39	5,6	0,53

Из табл. 2 видно падение модуля упругости при испытаниях на растяжение выше температуры стеклования примерно на 27 % для композитов РЕКК 6002 и на 16 % для композитов РЕКК 7002, тогда как направление растяжения при испытании такое же, как и у углеродных волокон. Это доказывает то, что даже для однонаправленного композита механические свойства зависят от свойств матрицы. Модуль упругости композитов РЕКК 7002, по-видимому, выше, чем у композитов РЕКК 6002, что связано с большей кристалличностью РЕКК 7002. Кроме того, можно заметить, что снижение модуля упругости больше, чем для однонаправленных композитов. Это подтверждает тот факт, что механические свойства композита $\pm 45^\circ$ более чувствительны к свойствам матрицы, чем у однонаправленных композитов, которые в большей степени зависят от свойств волокна. При комнатной температуре модуль упругости и модуль сдвига уменьшаются примерно на 11 % и 28 % соответственно для квазиаморфного композита РЕКК 6002 по сравнению с полностью закристаллизованным композитом РЕКК 6002. При 180 °С это явление становится гораздо более важным при уменьшении на 80 % и 90 % модуля упругости и модуля сдвига соответственно. Отсюда можно сделать вывод, что даже для композитов ПЭКК, армированных углеродными волокнами, кристалличность матрицы играет очень важную роль.

При сравнении образцов из 16-слойных пластин $\pm 45^\circ$, полученных автоклавированием и прессованием, видно, что при 180 °С разница составляет 27 % и 11 % для модуля упругости и 15 % и 8 % для модуля сдвига для композита РЕКК 7002 и 6002 соответственно. Это может быть связано с тем, что пластины пресса не идеально параллельны, что создает неравномерное давление на композит во время консолидации, тогда как в автоклаве давление равномерно по всей поверхности композита. Благодаря этому исследованию стало возможным прогнозировать кристалличность и связан-

ные с ней механические свойства композитов ПЭКК в зависимости от любых условий термической обработки с учетом влияния потенциальных макромолекулярных изменений при высоких температурах.

Используемые в качестве высокоэффективного наполнителя углеродные нанотрубки (УНТ) могут усиливать межфазную адгезию между полимерной матрицей и волокном [37]. Добавление небольшого количества УНТ позволяет значительно улучшить свойства материала [38-41]. Диспергирование УНТ в композитной системе в основном включает диспергирование УНТ в матрицу [42] и введение УНТ между слоями. УНТ равномерно диспергируют в матрице с помощью сухого измельчения (например, шаровой мельницы) или механического перемешивания в суспензии и ультразвуке, затем смесь нагревают, чтобы расплавить полимерную матрицу и покрыть ею волокна.

В работе [43] описаны препреговые ленты УНТ/УВ/ПЭКК, изготовленные методом влажной порошковой пропитки. УНТ и диспергатор поливинилпирролидон (ПВП) сначала диспергировали в абсолютном этаноле с помощью ультразвука, затем добавляли порошок ПЭКК и продолжали механическое диспергирование в течение 4 часов. Приготовленную суспензию перенесли в погружной бак и протягивали через него УВ для пропитки полимером. После плавления и пластификации были получены ленты препрега УНТ/УВ/ПЭКК.

В работе [44] из препреговых лент УНТ/УВ/ПЭКК были получены ламинаты, в которых распределение полимерной матрицы и волокна более равномерное и с меньшей пористостью, чем в препрегах. Ламинаты получали прессованием при давлении 2 МПа и температуре 340 °С в течение 15 минут, затем форму охлаждали до комнатной температуры и извлекали из нее ламинат. На рис. 7 показаны кривые «напряжения–деформации» при изгибе ламинатов с различным содержанием УНТ при содержании УВ 65 мас. %.

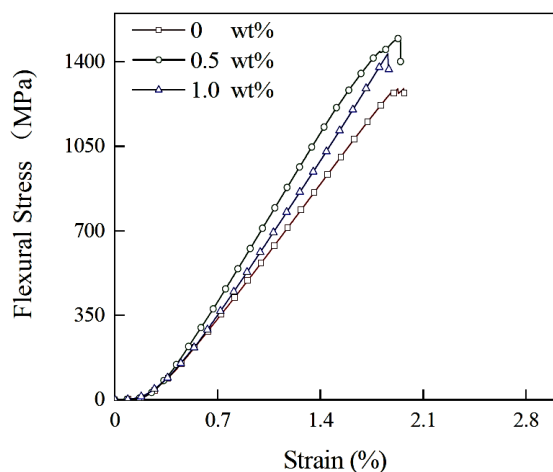


Рис. 7

Как видно из рис. 7, прочность на изгиб и модуль упругости ламинатов увеличиваются, а затем уменьшаются с увеличением содержания УНТ. Прочность на изгиб достигает максимума 1494 МПа при содержании УНТ 0,5 масс. %. По сравнению с ламинатом без добавления УНТ прочность на изгиб увеличилась на 15,99 %. Это указывает на то, что УНТ служит связующим между слоями ламината и увеличивает прочность связи между слоями. Когда содержание УНТ достигает 1,0 масс. %, прочность на изгиб и модуль упругости ламината имеют тенденцию к снижению. Это связано с тем, что излишки УНТ агломерируются внутри материала и распределяются неравномерно. Кроме того, было доказано, что чем выше содержание УНТ, тем лучше электропроводность, теплопроводность материала и тем выше скорость кристаллизации ПЭКК. При введении 0,5 масс.

% УНТ кристалличность ПЭКК имеет максимум, а при увеличении содержания УНТ до 1,0 масс. % кристалличность ПЭКК снижается.

Резюмируя проведенные исследования, можно сделать вывод о том, что ламинат с содержанием 0,5 масс. % имеет большой потенциал для применения в авиакосмической промышленности, обладая оптимальным комплексом свойств.

В работе [45] исследованы композиты на основе ПЭКК марки Kerstan-6003 PL Arkema и стеклоткани. Препреги СВ/ПЭКК изготавливались следующим образом. Стеклоткань разрезалась на квадратные листы (250 мм × 250 мм) и взвешивалась на весах. Затем клей (универсальный спрей 3М) равномерно распылялся на ткань, и производилось повторное взвешивание. Клей служил временным связующим для удержания порошка ПЭКК на стеклоткани. После этого ткань погружалась в порошок ПЭКК, помещалась под гидравлический пресс и нагревалась до 330 °С при давлении 0,6 МПа в течение 10 мин. Композитные ламинаты изготавливались путем укладки слоев препрега (толщиной 0,12 мм) в форму. Полученную стопку затем нагревали до температуры 330 °С со скоростью 5 °С/минуту. Ламинаты с размерами (125 мм×125 мм) и (250 мм×62,5 мм) уплотняли под давлением 0,3 МПа в течение 30 мин. После охлаждения давление сбрасывали, ламинаты извлекались из формы и проверялись на наличие дефектов. Ламинаты изготавливались на основе различных массовых процентов ПЭКК.

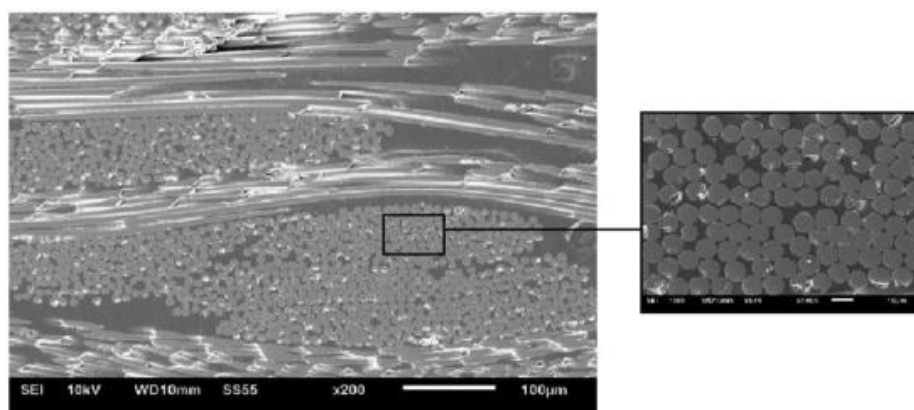


Рис. 8

Для оценки влияния толщины образца на предел прочности при растяжении ламинатов СВ/ПЭКК изготовлены 4-, 8-, 12- и 16-слойные образцы различной толщины. Перед проведением механических испытаний несколько образцов были разрезаны, отполированы и исследованы под оптическим микроскопом для изучения их микроструктуры и распределения волокон в их поперечных сечениях. На рис. 8 представлена микрофотография 4-слойного СВ/ПЭКК с оптимальным содержанием ПЭКК (т. е. 0,4 или 40 масс. %), где видно, что стекловолокно полностью пропитано полимером ПЭКК.

Полученные экспериментальные данные показали, что прочность на растяжение ламинатов СВ/ПЭКК не зависит от толщины образца или количества слоев, при этом прочность на растяжение составляет порядка 300 МПа, что доказывает потен-

циал таких композитов с термопластичной матрицей для использования в аэрокосмических приложениях.

Для снижения стоимости и сохранения механических свойств получены и изучены трехкомпонентные композиты на основе ПЭКК, стекловолокна и слюды [46]. Стекловолокна представляют собой рубленые пряди, имеющие длину 3-6 мм. Перед использованием слюда и СВ были покрыты раствором сульфированного ПЭКК в диметилформамиде. Слюда и стекловолокно предварительно измельчались. ПЭКК и наполнители смешивались на смесителе. Затем смесь прессовали при 165 °С в формах в виде листов. Образцы нагревали до 350 °С в течение нескольких минут и погружали в ледяную воду. Результаты исследования механических свойств приведены в табл. 3.

Т а б л и ц а 3

Состав	Модуль упругости, ГПа	Предел прочности, МПа	Удлинение, %
ПЭКК/УВ			
100:0	4,20	102,0	62,1
95:5	5,64	130,2	51,0
90:10	8,45	175,4	40,1
80:20	12,57	200,3	18,3
70:30	13,53	215,1	7,5
60:40	13,94	195,6	3,2
ПЭКК/УВ/слюда			
70:25:5	14,08	220,9	6,0
70:20:10	14,85	230,2	6,7
70:15:15	16,08	235,5	7,1
70:10:20	16,89	22,1	5,2
70:5:25	17,25	210,3	4,8
70:0:30	18,14	180,4	4,0

С увеличением содержания СВ в материалах увеличивался модуль упругости при растяжении, уменьшалось предельное удлинение, а предел прочности при растяжении достигал максимального значения при массовой доле СВ ≥ 30 %. Поскольку композиты, содержащие 30 масс. % СВ, продемонстрировали самую высокую прочность на растяжение, общее содержание наполнителя в композитах впоследствии поддерживалось на постоянном уровне 30 масс. %, а слюда использовалась для постепенной замены СВ (табл. 3). Модуль упругости композитов возрастал по мере замены

СВ слюдой, которая имеет более высокий модуль, чем СВ. Интересно, что самая высокая прочность на растяжение и предельное удлинение получены в точке, где 50 масс. % СВ заменено слюдой.

На свойства полимерных композитов влияет множество факторов, таких, как свойства и распределение наполнителей, морфология системы и характер границы раздела фаз. В целом композиты, содержащие два и более наполнителя, из-за наличия больших пустот и неоднородного распределения наполнителей в системе проявляют пониженные механические свойства по

сравнению с композитами, содержащими однокомпонентные наполнители. Улучшение механических свойств в этом случае может быть объяснено тем, что СВ и слюда по-разному склонны двигаться и ориентироваться в процессе смешения расплавов, а мелкозернистые частицы способны располагаться среди крупных частиц, облегчая течение расплава.

В работе [47] показано, что ПЭКК может быть использован в качестве связующего для увеличения межфазной адгезии между полиэфирэфиркетонем и УВ. Олигомер ПЭКК имеет химическую структуру, аналогичную ПЭЭК, что обеспечивает хорошую совместимость с матрицей ПЭЭК [48]. ПЭКК легко проникает в пучки и ткани УВ благодаря хорошей растворимости. Однако ПЭКК в качестве связующего не показал явного влияния на механические характеристики композитов УВ/ПЭЭК при непосредственном нанесении ПЭКК на неактивированные УВ [49]. Причина заключалась в том, что ван-дер-ваальсовое притяжение между связующим и УВ играло роль физического сшивания без более прочного связывания из-за отсутствия активных функциональных групп в УВ. Для решения этой проблемы авторами [47] предложен метод активации поверхности УВ кислотой Мельдрума (2,2-диметил-1,3-диоксан-4,6-дион) с последующим нанесением раствора олигомера ПЭКК (ПЭКК/дихлорметан).

Результаты механических измерений композитов УВ/ПЭЭК показали, что прочность на сдвиг, прочность на изгиб и модуль упругости для модифицированных композитов УВ/ПЭЭК достигли 82,8 МПа, 519,2 МПа и 26,9 ГПа соответственно, показывая увеличение на 70, 37 и 48% по сравнению с композитами без модификации УВ. Улучшение можно объяснить интенсивным взаимодействием между волокнами и матрицей, полученным за счет водородной связи между активированным УВ и ПЭКК, а также хорошей совместимостью между ПЭКК и матрицей ПЭЭК. Исследования поверхностей излома композитов УВ/ПЭЭК с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) (рис. 9) под-

твердили эти предположения. В композите без покрытия УВ/ПЭЭК было мало остаточного ПЭЭК, прилипшего к поверхностям УВ. При наблюдении вдоль направления УВ обнаружено большое количество трещин и пустот на границах раздела «волокно–матрица» во время разрушения. Эти явления характерны для слабой адгезии между волокнами и матрицей и указывали на то, что доминирующим механизмом разрушения образцов являлось нарушение сцепления волокон с матрицей, сопровождающееся выдергиванием УВ [50]. Простое нанесение ПЭЭК на чистые УВ (рис. 9, В) или активация УВ (рис. 9, С), по-видимому, приводили к более сильному взаимодействию между волокнами и матрицей, поскольку большее количество ПЭЭК прилипло к УВ и меньше пустот обнаружено на границах раздела для сломанных образцов. Однако трещины свидетельствуют о том, что слабые места этих двух образцов все еще находятся на границах раздела волоконной матрицы. Для композитов ПЭКК/чистые УВ/ПЭЭК покрытие ПЭКК улучшило смачиваемость УВ и способствовало пропитке матрицей ПЭЭК УВ и ткани; но взаимодействие между волокнами и матрицей было в основном притяжением Ван-дер-Ваальса, которое было относительно слабым.

Для композитов с активированными УВ несмотря на то, что полярные группы (например, -ОН и -СООН) увеличивают взаимодействие между УВ и ПЭКК [51], смачиваемость была довольно плохой, на что указывали блоки чистой матрицы ПЭЭК на УВ (рис. 9, С-і) и зазоры между ними (рис. 9, С-іі). Соответственно, механические свойства этих двух композитов продемонстрировали небольшое улучшение по сравнению с чистыми УВ/ПЭЭК. В композитах ПЭКК/активированные УВ/ПЭЭК (рис. 9, D) УВ были обернуты прочной матрицей, так что контуры УВ практически не наблюдались в поперечных сечениях. При этом такие дефекты, как большие отверстия и трещины на границах раздела «волокно–матрица», были сведены к минимуму, и наблюдалась деформация и разрыв смолы.

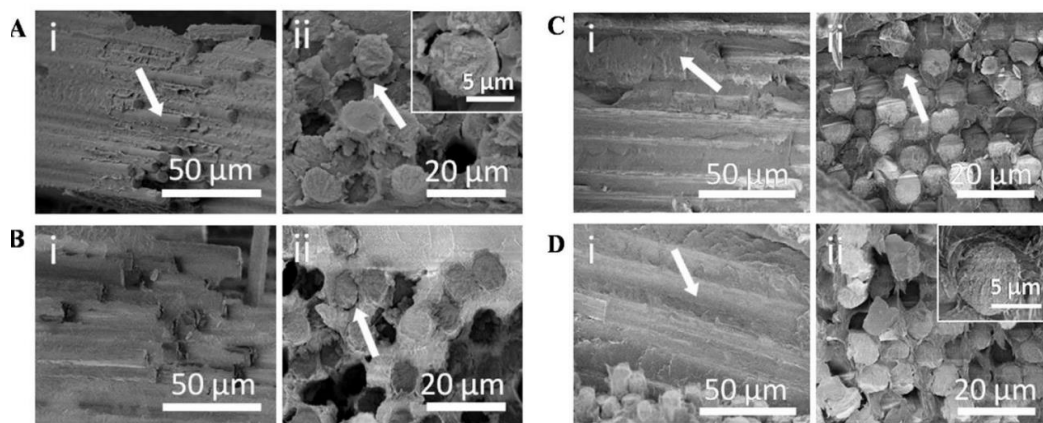


Рис. 9

Таким образом, предложен эффективный способ усиления межфазной адгезии между УВ и ПЭКК путем применения ПЭКК в качестве связующего. Этот метод модификации прост в реализации и может применяться для производства крупногабаритных композиционных материалов, содержащих непрерывные УВ волокна или углеткани, демонстрируя потенциал для промышленного применения.

ВЫВОДЫ

Таким образом, ПЭКК является перспективным полимером для получения высокоэффективных волокон за счет использования технологии электропрядения, волоконных мембран по растворной технологии, связующих для получения волокнистых композиционных материалов в расплаве и открывает большие возможности для развития многих высокотехнологичных отраслей промышленности.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Lakshman R.V.* Polyetherketones // *Journal of Macromolecular Science*. 1995, 4. P. 661...712.
2. *Quiroga Cortes L., Causse N., Dantras E., Lonjon A., Lacabanne C.* Morphology and dynamical mechanical properties of polyether ketone (PEKK) with meta-phenyl links // *J. Appl. Polym. Sci.* 2016, 133. P. 1...8.
3. *Hay A.S.* Aromatic polyethers // *Advances in Polymer Science*. 1967, 4. P. 496...527.
4. *Мирошниченко Д.А., Корнилова Н.Л., Мусов И.В., Слонов А.Л., Хаширова С.Ю.* Исследование упругодеформационных характеристик мононитей из суперконструкционных полимеров // *Изв. вузов.*

Технология текстильной промышленности. 2022. №5 (401). С. 65...71.

5. *Шахмурзова К.Т., Курданова Ж.И., Хаширова С.Ю., Беев А.А., Лигидов М.Х., Пахомов С.И., Микутаев А.К.* Полиэфиркетоны. Получение, свойства и применение // *Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология*. 2015. № 3 (58). С. 3...11.

6. *Choupin T., Fayolle B., Regnier G., Paris C., Cinquin J., Brule B.* Isothermal crystallization kinetic modeling of poly(etherketoneketone) (PEKK) copolymer // *Polymer*. 2017, 111. P. 73...82.

7. <https://www.marketresearchfuture.com/reports/polyetherketoneketone-market-7783>

8. <https://www.arkema.com/global/en/products/product-families/pekk-kepstan/>.

9. *Botkin J.H., Cotter R.J., Matzner M., Kwiatkowiak G.T.* Poly (aryl ether ketone) block and chain-extended copolymers. 3. Preparation and characterization of poly (ether ketone ketone)/poly (ether sulfone) block copolymers // *Macromolecules*. 1993, 26. P. 2372...2376.

10. *Ke Y.C., Fang Z.J., Wang J.Z., Wu Z.W.* Structure, crystallization, and properties of poly (aryl ether ketone ketone) s containing meta-phenyl links and their copolymers // *Journal of applied polymer science*. 1996, 8. P. 1293...1303.

11. *Daoust D., Godard P., Devaux J., Legras R., Strazielle C.* Chemical modification of poly (ether ether ketone) for size exclusion chromatography at room temperature: 2. On the reliability of the derivatization procedure for PEEK molecular-mass determination—application to PEEK-carbon fibre composite // *Polymer*. 1994, 25. P. 5498...5503.

12. *Bangarusampath D.S., Ruckdäschel H., Altstadt V., Sandler J.K., Garray D., Shaffer M.S.* Rheology and properties of melt-processed poly (ether ether ketone)/multi-wall carbon nanotube composites // *Polymer*. 2009, 24. P. 5803...5811.

13. *Ray D., Comer A.J., Lyons J., Obande W., Jones D., Higgins R.M.O. et al.* Mechanical characterization of carbon fibre-PEEK manufactured by laser-assisted automated-tape-placement and autoclave // *J Appl Polym Sci*. 2015, 132. P. 41643...41653.

14. Patent KP102250301B1. A process for producing a polyetherketone-eketone having an improved crystallization rate and polyether ketone thereof. 2018.
15. Patent KR102262524B1. Method for preparing poly ether ketone ketone. 2017.
16. Patent WO2009089722A1. A process for preparing a polyether ether ketone. 2009.
17. Patent EP3438085A1. Process for producing polyether ketone ketone. 2017.
18. Patent WO2018115035A1. Poly(ether ketone ketone) polymers, corresponding synthesis methods and polymer compositions and articles made there-from. 2016
19. Patent US 2019/0040189. Process for producing polyether ketone ketone. 2019.
20. Patent US 4816556. Ordered polyetherketones. 1989
21. *Cheng S.Z.D., Ho R.-M., Hsiao B.S., Gardner K.H.* Polymorphism and crystal structure identification in poly (aryl ether ketone ketone)s // *Macromolecular Chemistry and Physics.* – 1996, 1. P. 185...213.
22. *Hsiao B.S., Gardner K.H., Cheng S.Z.D.* Crystallization of poly (aryl ether ketone ketone) copolymers containing terephthalate/isophthalate moieties // *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics.* – 1994. 16. P. 2585...2594.
23. *Gardner K.C.H., Hsiao B.S., Faron K.L.* Polymorphism in poly (aryl ether ketone) s // *Polymer.* – 1994, 11. P. 2290...2295.
24. *Ho R.M., Cheng S.Z.D., Hsiao B.S., Gardner K.H.* Crystal morphology and phase identification in poly (aryl ether ketone) s and their copolymers. 3. Polymorphism in a polymer containing alternated terephthalic acid and isophthalic acid isomers // *Macromolecules.* 1995, 6. P. 1938...1945.
25. *Coulson M., Quiroga Cortés L., Dantras E., Lonjon A., Lacabanne C.* Dynamic rheological behavior of poly (ether ketone ketone) from solid state to melt state // *Journal of Applied Polymer Science.* 2018, 27. P. 46456.
26. *Blundell D.J., Newton A.B.* Variations in the crystal lattice of PEEK and related parasubstituted aromatic polymers: 2. Effect of sequence and proportion of ether and ketone links // *Polymer.* 1991, 2. P. 308...313.
27. *Gardner K.C.H., Hsiao B.S., Matheson R.R., Wood B.A.* Structure, crystallization and morphology of poly (aryl ether ketone ketone) // *Polymer.* 1992, 12. P. 2483...2495.
28. *Quiroga Cortes L., Caussé N., Dantras E., Lonjon A., Lacabanne C.* Morphology and dynamical mechanical properties of poly ether ketone ketone (PEKK) with meta phenyl links // *Journal of Applied Polymer Science.* 2016, 19.
29. Patent WO2010107976A1. Gilbert W. Rudman Gregory S. O'brien Christopher A. Bertelo. Polyetherketoneketone nonwoven mats. 2010.
30. *Aristizábal L.S., Lakshmeesha Upadhyaya, Tepper M., Roth H., Ramírez-Martínez M., Wessling M., Nunes S.P.* Poly(aryl ether ketone) hollow fibers preparation with acid resistant spinnerets // *Journal of Membrane Science.* 2023, 674.
31. *Aristizábal L.S., Lakshmeesha Upadhyaya, Falca G., Gebreyohannes A.Y., Aijaz M.O., Karim M.R., Nunes S.P.* Acid-free fabrication of polyaryletherketone membranes // *Journal of Membrane Science.* 2022. 660.
32. *Baran I., Warnet L.L., Remko A.* Assessment of failure and cohesive zone length in co-consolidated hybrid C/PEKK butt joint // *Engineering Structures.* 2018. 168.
33. *Choupin T.* Mechanical performances of PEKK thermoplastic composites linked to their processing parameters. Paris, ENSAM, 2017.
34. *Lee Y., Porter R.S.* Crystallization of poly (ether-etherketone)(PEEK) in carbon fiber composites // *Polymer engineering & science.* 1986, 26. P. 633...639.
35. *Chen E.J.H., Hsiao B.S.* The effects of transcrystalline interphase in advanced polymer composites // *Polymer Engineering & Science.* 1992, 32. P. 280...286.
36. *Gao S.L., Kim J.K.* Cooling rate influences in carbon fibre/PEEK composites. Part 1. Crystallinity and interface adhesion // *Composites Part A: Applied science and manufacturing.* 2000, 31. P. 517...530.
37. *Sun S., Jin Z., Liu X., Han Z., Wang Y.* In situ consolidation process-based fabrication and interlaminar modification mechanism associated with CF/PEEK multiscale nanocomposites characterized by interlaminar doping of CNTs // *Composites Science and Technology.* 2022, 222. P. 109356.
38. *Zhang D., Huang Y.* The bonding performances of carbon nanotube (CNT)-reinforced epoxy adhesively bonded joints on steel substrates // *Progress in Organic Coatings.* 2021, 159. P. 106407.
39. *He Y., Zhang J., Yao L., Tang J., Che B., Ju S., Jiang D.* A multi-layer resin film infusion process to control CNTs distribution and alignment for improving CFRP interlaminar fracture toughness // *Composite Structures.* 2021, 260. P. 113510.
40. *Yildiz K., Gürkan İ., Turgut F., Cebeci F.Ç., Cebeci H.* Fracture toughness enhancement of fuzzy CNT-glass fiber reinforced composites with a combined reinforcing strategy // *Composites Communications.* 2020, 21. P. 100423.
41. *Szatkowski P., Czechowski L., Gralewski J., Szatkowska M.* Mechanical Properties of Polylactide Admixed with Carbon Nanotubes or Graphene Nanopowder // *Materials.* 2021, 14. P. 5955.
42. *Ashrafi B., Diez-Pascual A.M., Johnson L., Genest M., Hind S., Martínez-Rubi Y., González-Domínguez J.M., Martínez M.T., Simard B., Gómez-Fatou M.A.* Processing and properties of PEEK/glass fiber laminates: Effect of addition of single-walled carbon nanotubes // *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing.* 2012, 43. P. 1267...1279.
43. *Qiao L., Zhu K., Tan H., Yan X., Zheng L., Dong S.* Effect of carbon nanotubes on the electrical, thermal, mechanical properties and crystallization behavior of continuous carbon fiber reinforced polyether-etherketone composites // *Materials Research Express.* 2021, 8. P. 045312.
44. *Yan X., Qiao L., Tan H., Liu C., Zhu K., Lin Z., Xu S.* Effect of Carbon Nanotubes on the Mechanical, Crystallization, Electrical and Thermal Conductivity Properties of CNT/CCF/PEKK Composites // *Materials.* 2022, 15. 4950.

45. *Nassir N.A., Birch R.S., Cantwell W.J., Wang Q.Y., Liu L.Q., Guan Z.W.* The perforation resistance of glass fibre reinforced PEKK composites // *Polymer Testing*. 2018, 72. P. 423...431.

46. *Gan D., Cao W., Song C., Wang Zh.* Mechanical properties and morphologies of poly (ether ketone ketone)/glass fibers/mica ternary composites // *Materials Letters*. 2001, 51. P. 120...124.

47. *Hassan E.A.M., Ge D., Yang L., Zhou J., Liu M., Yu M., Zhu S.* Highly boosting the interlaminar shear strength of CF/PEEK composites via introduction of PEKK onto activated CF // *Composites: Part A*. 2018, 112. P. 155...160.

48. Patent US EP2208207A1 David B, George I B, Tim H. High temperature substrate protective structure. 2010.

49. *Giraud I., Franceschi S., Perez E., Lacabanne C., Dantras E.* Influence of new thermoplastic sizing agents on the mechanical behavior of poly (ether ketone ketone)/carbon fiber composites // *Journal of Applied Polymer Science*. 2015, 132.

50. *Sause M.G.R.* In situ monitoring of fiber-reinforced composites: theory, basic concepts, methods, and applications. Springer, 2016, 242.

51. *Tiwari S., Sharma M., Panier S., Mutel B., Mitschang P., Bijwe J.* Influence of cold remote nitrogen oxygen plasma treatment on carbon fabric and its composites with specialty polymers // *Journal of Materials Science*. 2011, 46. P. 964...974.

REFERENCES

1. *Lakshman R.V.* Polyetherketones // *Journal of Macromolecular Science*. 1995, 4. P. 661...712.

2. *Quiroga Cortes L., Causse N., Dantras E., Lonjon A., Lacabanne C.* Morphology and dynamical mechanical properties of polyether ketone (PEKK) with metaphenyl links // *J. Appl. Polym. Sci.* 2016, 133. P. 1...8.

3. *Hay A.S.* Aromatic polyethers // *Advances in Polymer Science*. 1967, 4. P. 496...527.

4. *Miroshnichenko D.A., Kornilova N.L., Musov I.V., Slonov A.L., Khashirova S.Yu.* Investigation of elastic-deformation characteristics of monothreads from of superstructural polymers // *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Seriya Tekhnologiya Tekstil'noi Promyshlennosti*. 2022, 5 (401). P. 65...71.

5. *Shakhmurzova K.T., Kurdanova Zh.I., Khashirova S.Yu., Beev A.A., Ligidov M.Kh., Pakhomov S.I., Mikitaev A.K.* Polyetherketones. Obtaining, properties and application // *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii Khimiya i Khimicheskaya Tekhnologiya*. 2015, № 3 (58). C. 3...11.

6. *Choupin T., Fayolle B., Regnier G., Paris C., Cinquin J., Brule B.* Isothermal crystallization kinetic modeling of poly(etherketoneketone) (PEKK) copolymer // *Polymer*. 2017, 111. P. 73...82.

7. <https://www.marketresearchfuture.com/reports/polyetherketoneketone-market-7783>

8. <https://www.arkema.com/global/en/products/product-families/pekk-kepstan/>.

9. *Botkin J.H., Cotter R.J., Matzner M., Kwiatkowiak G.T.* Poly (aryl ether ketone) block and chain-

extended copolymers. 3. Preparation and characterization of poly (ether ketone ketone)/poly (ether sulfone) block copolymers // *Macromolecules*. 1993, 26. P. 2372...2376.

10. *Ke Y.C., Fang Z.J., Wang J.Z., Wu Z.W.* Structure, crystallization, and properties of poly (aryl ether ether ketone ketone) s containing meta-phenyl links and their copolymers // *Journal of applied polymer science*. 1996, 8. P. 1293...1303.

11. *Daoust D., Godard P., Devaux J., Legras R., Strazielle C.* Chemical modification of poly (ether ether ketone) for size exclusion chromatography at room temperature: 2. On the reliability of the derivatization procedure for PEEK molecular-mass determination—application to PEEK-carbon fibre composite // *Polymer*. 1994, 25. P. 5498...5503.

12. *Bangarusampanth D.S., Ruckdäschel H., Altstädt V., Sandler J.K., Garray D., Shaffer M.S.* Rheology and properties of melt-processed poly (ether ether ketone)/multi-wall carbon nanotube composites // *Polymer*. 2009, 24. P. 5803...5811.

13. *Ray D., Comer A.J., Lyons J., Obande W., Jones D., Higgins R.M.O. et al.* Mechanical characterisation of carbon fibre-PEEK manufactured by laser-assisted automated-tape-placement and autoclave // *J Appl Polym Sci.* – 2015, 132. P. 41643...41653.

14. Patent KP102250301B1. A process for producing a polyetherketone-eketone having an improved crystallization rate and polyether ketone thereof. 2018

15. Patent KR102262524B1. Method for preparing poly ether ketone ketone. 2017.

16. Patent WO2009089722A1. A process for preparing a polyether ether ketone. 2009.

17. Patent EP3438085A1. Process for producing polyether ketone ketone. 2017.

18. Patent WO2018115035A1. Poly(ether ketone ketone) polymers, corresponding synthesis methods and polymer compositions and articles made therefrom. 2016.

19. Patent US 2019/0040189. Process for producing polyether ketone ketone. 2019.

20. Patent US 4816556. Ordered polyetherketones. 1989.

21. *Cheng S.Z.D., Ho R.-M., Hsiao B.S., Gardner K.H.* Polymorphism and crystal structure identification in poly (aryl ether ketone ketone)s // *Macromolecular Chemistry and Physics*. 1996, 1. P. 185...213.

22. *Hsiao B.S., Gardner K.H., Cheng S.Z.D.* Crystallization of poly (aryl ether ketone ketone) copolymers containing terephthalate/isophthalate moieties // *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. 1994. 16. P. 2585...2594.

23. *Gardner K.C.H., Hsiao B.S., Faron K.L.* Polymorphism in poly (aryl ether ketone) s // *Polymer*. 1994, 11. P. 2290...2295.

24. *Ho R.M., Cheng S.Z.D., Hsiao B.S., Gardner K.H.* Crystal morphology and phase identification in poly (aryl ether ketone) s and their copolymers. 3. Polymorphism in a polymer containing alternated terephthalic acid and isophthalic acid isomers // *Macromolecules*. 1995, 6. P. 1938...1945.

25. Coulson M., Quiroga Cortés L., Dantras E., Lonjon A., Lacabanne C. Dynamic rheological behavior of poly (ether ketone ketone) from solid state to melt state // Journal of Applied Polymer Science. 2018, 27. P. 46456.
26. Blundell D.J., Newton A.B. Variations in the crystal lattice of PEEK and related parasubstituted aromatic polymers: 2. Effect of sequence and proportion of ether and ketone links // Polymer. 1991,2. P. 308...313.
27. Gardner K.C.H., Hsiao B.S., Matheson R.R., Wood B.A. Structure, crystallization and morphology of poly (aryl ether ketone ketone) // Polymer. 1992, 12. P. 2483...2495.
28. Quiroga Cortes L., Caussé N., Dantras E., Lonjon A., Lacabanne C. Morphology and dynamical mechanical properties of poly ether ketone ketone (PEKK) with meta phenyl links // Journal of Applied Polymer Science. 2016, 19.
29. Patent WO2010107976A1. Gilbert W. Rudman Gregory S. O'brien Christopher A. Bertelo. Polyetherketoneketone nonwoven mats. 2010.
30. Aristizábal L.S., Lakshmeesha Upadhyaya, Tepper M., Roth H., Ramírez-Martínez M., Wessling M., Nunes S.P. Poly(aryl ether ketone) hollow fibers preparation with acid resistant spinnerets // Journal of Membrane Science. 2023, 674.
31. Aristizábal L.S., Lakshmeesha Upadhyaya, Falca G., Gebreyohannes A.Y., Aijaz M.O., Karim M.R., Nunes S.P. Acid-free fabrication of polyaryletherketone membranes // Journal of Membrane Science. 2022. 660.
32. Baran I., Warnet L.L., Remko A. Assessment of failure and cohesive zone length in co-consolidated hybrid C/PEKK butt joint // Engineering Structures. 2018. 168.
33. Choupin T. Mechanical performances of PEKK thermoplastic composites linked to their processing parameters. Paris, ENSAM, 2017.
34. Lee Y., Porter R.S. Crystallization of poly (etheretherketone)(PEEK) in carbon fiber composites // Polymer engineering & science. 1986, 26. P. 633...639.
35. Chen E.J.H., Hsiao B.S. The effects of transcrystalline interphase in advanced polymer composites // Polymer Engineering & Science. 1992, 32. P. 280...286.
36. Gao S.L., Kim J.K. Cooling rate influences in carbon fibre/PEEK composites. Part 1. Crystallinity and interface adhesion // Composites Part A: Applied science and manufacturing, 2000, 31. P. 517...530.
37. Sun S., Jin Z., Liu X., Han Z., Wang Y. In situ consolidation process-based fabrication and interlaminar modification mechanism associated with CF/PEEK multiscale nanocomposites characterized by interlaminar doping of CNTs // Composites Science and Technology. 2022, 222. P. 109356.
38. Zhang D., Huang Y. The bonding performances of carbon nanotube (CNT)-reinforced epoxy adhesively bonded joints on steel substrates // Progress in Organic Coatings. 2021, 159. P. 106407.
39. He Y., Zhang J., Yao L., Tang J., Che B., Ju S., Jiang D. A multi-layer resin film infusion process to control CNTs distribution and alignment for improving CFRP interlaminar fracture toughness // Composite Structures. 2021, 260. P. 113510.
40. Yildiz K., Gürkan İ., Turgut F., Cebeci F.Ç., Cebeci H. Fracture toughness enhancement of fuzzy CNT-glass fiber reinforced composites with a combined reinforcing strategy // Composites Communications. 2020, 21. P. 100423.
41. Szatkowski P., Czechowski L., Gralewski J., Szatkowska M. Mechanical Properties of Polylactide Admixed with Carbon Nanotubes or Graphene Nanopowder // Materials. 2021, 14. P. 5955.
42. Ashrafi B., Díez-Pascual A.M., Johnson L., Genest M., Hind S., Martínez-Rubi Y., González-Domínguez J.M., Martínez M.T., Simard B., Gómez-Fatou M.A. Processing and properties of PEEK/glass fiber laminates: Effect of addition of single-walled carbon nanotubes // Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. 2012, 43. P. 1267...1279.
43. Qiao L., Zhu K., Tan H., Yan X., Zheng L., Dong S. Effect of carbon nanotubes on the electrical, thermal, mechanical properties and crystallization behavior of continuous carbon fiber reinforced polyether-ether-ketone composites // Materials Research Express. 2021, 8. P. 045312.
44. Yan X., Qiao L., Tan H., Liu C., Zhu K., Lin Z., Xu S. Effect of Carbon Nanotubes on the Mechanical, Crystallization, Electrical and Thermal Conductivity Properties of CNT/CCF/PEKK Composites // Materials. – 2022, 15. 4950.
45. Nassir N.A., Birch R.S., Cantwell W.J., Wang Q.Y., Liu Q., Guan Z.W. The perforation resistance of glass fibre reinforced PEKK composites // Polymer Testing. 2018, 72. P. 423...431.
46. Gan D., Cao W., Song C., Wang Zh. Mechanical properties and morphologies of poly (ether ketone ketone)/glass fibers/mica ternary composites // Materials Letters. 2001, 51. P. 120...124.
47. Hassan E.A.M., Ge D., Yang L., Zhou J., Liu M., Yu M., Zhu S. Highly boosting the interlaminar shear strength of CF/PEEK composites via introduction of PEKK onto activated CF // Composites: Part A. 2018, 112. P. 155...160.
48. Patent US EP2208207A1 David B, George I B, Tim H. High temperature substrate protective structure. 2010.
49. Giraud I., Franceschi S., Perez E., Lacabanne C., Dantras E. Influence of new thermoplastic sizing agents on the mechanical behavior of poly (ether ketone ketone)/carbon fiber composites // Journal of Applied Polymer Science. 2015, 132.
50. Sause M.G.R. In situ monitoring of fiber-reinforced composites: theory, basic concepts, methods, and applications. Springer, 2016, 242.
51. Tiwari S., Sharma M., Panier S., Mutel B., Mitschang P., Bijwe J. Influence of cold remote nitrogen oxygen plasma treatment on carbon fabric and its composites with specialty polymers // Journal of Materials Science. 2011, 46. P. 964...974.

Рекомендована лабораторией технологии полимерных материалов и композитов Тульского государственного университета. Поступила 16.09.23.