

Научная статья

УДК 539.2:678.6

DOI: 10.18577/2307-6046-2026-0-2-58-72

ВЛИЯНИЕ ИЗОТЕРМИЧЕСКОГО ОТЖИГА НА СТЕПЕНЬ КРИСТАЛЛИЧНОСТИ ПОЛИЭФИРКЕТОНКЕТОНА, СОДЕРЖАЩЕГО ДИСКРЕТНЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ ВОЛОКНА

А.В. Лосев¹, А.И. Гуляев¹, П.Л. Журавлева¹, Н.В. Антюфеева¹

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», Москва, Россия; admin@viam.ru

Аннотация. Показано влияние температуры отжига на размер кристаллитов, параметры решетки и степень кристалличности полиэфиркетонкетона (ПЭКК), содержащего углеродные волокна. По результатам оптической и электронной микроскопии определены размеры частиц ПЭКК и углеродных волокон. Построены температурные зависимости степени кристалличности термопласта, рассчитанной методом рентгеноструктурного анализа. Изучен механизм изотермической кристаллизации ПЭКК и показано влияние кристалличности полимера на микростроение излома.

Ключевые слова: полиэфиркетонкетон, аддитивные технологии, полукристаллический термопласт, рентгеноструктурный анализ, микроструктура, отжиг

Для цитирования: Лосев А.В., Гуляев А.И., Журавлева П.Л., Антюфеева Н.В. Влияние изотермического отжига на степень кристалличности полиэфиркетонкетона, содержащего дискретные углеродные волокна // Труды ВИАМ. 2026. № 2 (156). С. 58–72. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2026-0-2-58-72.

Scientific article

EFFECT OF ISOTHERMAL ANNEALING ON THE CRYSTALLINITY DEGREE OF POLYETHERKETONEKETONE CONTAINING DISCRETE CARBON FIBERS

A.V. Losev¹, A.I. Gulyaev¹, P.L. Zhuravleva¹, N.V. Antyufeeva¹

¹Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific-Research Institute of Aviation Materials» of National Research Center «Kurchatov Institute», Moscow, Russia; admin@viam.ru

Abstract. This study demonstrates the effect of annealing temperature on crystallite size, lattice parameters, and the degree of crystallinity of polyetherketoneketone (PEKK), containing carbon fibers. The particle sizes of the PEKK and carbon fibers were determined using optical and electron microscopy. Temperature dependences of the thermoplastic's degree of crystallinity, calculated using X-ray diffraction analysis, were plotted. The mechanism of isothermal crystallization of PEKK was studied, and the effect of polymer crystallinity on fracture microstructure was demonstrated.

Keywords: polyetherketoneketone, additive manufacturing, semicrystalline thermoplastic, X-ray diffraction analysis, microstructure, annealing

For citation: Losev A.V., Gulyaev A.I., Zhuravleva P.L., Antyufeeva N.V. Effect of isothermal annealing on the crystallinity degree of polyetherketoneketone containing discrete carbon fibers. *Trudy VIAM*, 2026, no. 2 (156), pp. 58–72. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2026-0-2-58-72.

Введение

Одной из актуальных задач является разработка конструкционных полимерных композиционных материалов со специальными свойствами на основе термопластичных матриц (в том числе наномодифицированных), а также технологий изготовления полуфабрикатов и изделий из них [1, 2]. К наиболее перспективным и интенсивно развивающимся технологиям переработки полимеров относится 3D-печать [3, 4]. Особый интерес представляют высокотермостойкие полимеры, в частности полиарилэфиркетоны, при переработке которых предъявляются особые требования к температурному режиму и оборудованию [5–8].

Среди полиарилэфиркетонов в аспекте переработки по аддитивной технологии в настоящее время наиболее исследованы полиэфирэфиркетон (ПЭЭК) и композиции на его основе [9–11]. Полиэфиркетонкетон (ПЭКК) – полукристаллический термопласт, относящийся к классу полиарилэфиркетонов, используется при создании высокотемпературных композиционных материалов, в частности конструкционных элементов авиационной техники [12–14].

Процесс термостатирования полукристаллических полимеров в течение длительного времени в интервале температур $T_g < T < T_m$ (T_g и T_m – температуры стеклования и плавления соответственно) приводит к повышению степени кристалличности χ_c за счет достижения равновесного состояния макромолекул. Отжиг композиций ПЭКК проводят с целью уменьшить остаточные напряжения, накопившиеся в материале из-за градиента температур при печати методом послойного наплавления (Fused Deposition Modeling (FDM)) [15]. Контроль степени кристалличности и морфологии кристаллитов, их размера и ориентации позволяет регулировать механические, тепловые и оптические свойства будущего термопластичного материала.

В работе [8] композиции ПЭЭК с углеродными волокнами отжигали при температуре 200 °С в течение 4 ч, затем температуру повышали до 260 °С и образец выдерживали еще 4 ч. В патенте [16] при получении моноволокон из раствора дополнительно проводят их термофиксацию при 240–300 °С в течение 1–5 ч. Получают моноволокна диаметром 52–160 мкм с пористой структурой полимера. В работе [17] изучено влияние температурной предыстории препрега на основе ПЭКК, содержащего 68,8 % (по массе) углеродных волокон. Показано, что, согласно данным дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), при изотермическом отжиге в интервале температур 220–300 °С степень кристалличности практически не меняется и составляет ~25 %. При этом особое значение имеет скорость охлаждения, при ее увеличении с 5 до 150 °С/мин χ_c уменьшается с 25 до 1 и 19 % для наполненного и ненаполненного ПЭКК соответственно. Отжиг препрега на основе ПЭКК, содержащего 55 % (по массе) однонаправленных углеродных волокон, привел к увеличению степени кристалличности на 17 %, что в свою очередь вызвало повышение величины межслойного сдвига на 10,89 % [18].

Релаксационные переходы, включая α - и вторичные процессы, оказывают существенное влияние на термическую стабильность и механическую прочность материала. Управление этими переходами путем термической обработки и влияния на кристаллическую структуру позволяет оптимизировать свойства ПЭКК. Для ПЭКК и ПЭЭК в ряде работ [19–21] методом динамического механического анализа показано проявление релаксационного β -перехода при температуре –40 °С, γ -перехода – при –100 °С.

Для обеспечения армирующего действия дискретных волокон при введении в полимерную матрицу их длина должна быть достаточной, чтобы выдерживать касательные напряжения на границе раздела с матрицей. Наибольшее увеличение физико-механических характеристик заметно при наполнении ПЭЭК углеродным волокном [5].

Степень кристалличности по ДСК определяется по уравнению:

$$\chi_c = \frac{\Delta H_m - \Delta H_{cc}}{\Delta H_m^0} \cdot 100,$$

где ΔH_m – энтальпия плавления, Дж/г; ΔH_{cc} – энтальпия холодной кристаллизации, Дж/г; ΔH_m^0 – экспериментально определенная энтальпия плавления 100%-ного кристаллического ПЭКК, Дж/г.

Затруднение при расчете степени кристалличности методом ДСК возникает при определении значения ΔH_m^0 . Наиболее распространенное значение энтальпии ΔH_m^0 , используемое в научно-технической литературе, составляет 130 Дж/г. Данная величина зависит от соотношения звеньев с различной изомерией в макромолекулах ПЭКК, в частности от соотношения терефталевых и изофталевых звеньев (Т/И). Для ПЭКК с соотношением звеньев Т/И = 60/40 это значение составляет 150 Дж/г при расчете методом молекулярной динамики, 202 Дж/г – методами широкоугольного рентгеновского рассеяния и ДСК [22, 23].

Цель работы – установить закономерности влияния условий изотермического отжига на степень кристалличности, структурные параметры и фазовую морфологию ПЭКК, содержащего дискретные углеродные волокна.

Материалы и методы

Объекты исследования – ненаполненный ПЭКК, а также ПЭКК, содержащий дискретные углеродные волокна (далее ПЭКК + УВ).

Отожженные образцы ПЭКК получали в виде таблеток диаметром 3 и 5 мм с помощью лабораторных муфельных печей. Предварительно порошок ПЭКК высушивали при 100 °С в течение 6 ч, затем насыпали в алюминиевую форму, нагревали до 390 °С и выдерживали в течение 10 мин. После этого образцы вынимали и переставляли в муфельную печь, предварительно разогретую до 150, 175, 200, 225, 240, 250, 275, 285 и 300 °С (образцы ТО-1–ТО-9 соответственно), обеспечивая тем самым разные режимы охлаждения, и термостатировали в течение 120 мин.

Для определения температурных переходов полимера, интервалов плавления и кристаллизации использовали ДСК. Съёмку порошков термопласта методом ДСК проводили в статичной воздушной среде в интервале температур от 25 до 420 °С, затем осуществляли охлаждение до 25 °С и нагрев до 420 °С при скорости 10 °С/мин. Образцы взвешивали на аналитических весах с точностью измерения $\pm 0,00002$ г. В данной работе расчет энтальпий плавления и кристаллизации с целью определения степени кристалличности с использованием метода ДСК не проводили.

Исследование поперечных сечений частиц порошка ПЭКК и гранул ПЭКК + УВ с углеродными волокнами проводили с применением конфокального сканирующего лазерного микроскопа. Съёмку изображений проводили в режиме конфокального лазерного сканирования с переменным фокусом. Получены расширенные лазерные изображения при увеличении $\times 500$.

Исследование морфологии поверхности частиц порошка ПЭКК и гранул ПЭКК + УВ, микроструктуры образцов наполненного и ненаполненного ПЭКК, а также фрактографический анализ низкотемпературных сколов наполненного ПЭКК, термообработанного по различным режимам, проводили на растровом электронном микроскопе в режиме вторичных электронов при ускоряющем напряжении от 10 до 20 кВ и токе пучка от 6,3 до 800 пА. Микрошлифы ПЭКК получали путем его заливки в эпоксидную

смолу с последующим ее отверждением, после чего проводили шлифование с использованием водостойкой шлифовальной бумаги и тонкое полирование с применением алмазного шлифовального диска. С целью выявления микроструктуры полимерной матрицы проводили ионно-плазменное травление микрошлифов в вакуумной установке при давлении воздуха 2 Па, напряжении 500 В и переменном токе 10 мА в течение 30 мин. Образцы закрепляли на держателе углеродным скотчем, затем на поверхность наносили токопроводящий слой палладия-золота (5 нм) на установке магнетронного распыления.

Дифрактограммы образцов термопласта регистрировали в режиме на отражение в интервале углов $2\theta = 5\text{--}35$ градусов. Средние размеры областей когерентного рассеяния рассчитаны по уравнению Шеррера:

$$L = K\lambda/\beta\cos\theta,$$

где $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$; β – интегральная ширина рефлекса; θ – дифракционный угол; K – коэффициент формы упорядоченных образований (принимали равным 0,9).

Средние межплоскостные расстояния в упорядоченных образованиях рассчитаны по уравнению Вульфа–Брэгга. Точность определения углового положения рефлексов составила $2\theta = 0,02$ градуса. Степень кристалличности ПЭКК рассчитывали по формуле

$$\chi_c = \frac{S_{\text{кр}}}{S_{\text{кр}} + S_{\text{ам}}} \cdot 100,$$

где $S_{\text{кр}}$ – площадь кристаллической части; $S_{\text{ам}}$ – площадь аморфной части.

Результаты и обсуждение

Для высокотемпературных термопластов геометрические параметры частиц и внутренняя структура порошка напрямую определяют насыпную плотность, эффективность теплопередачи при плавлении и качество смачивания армирующих наполнителей. На рис. 1 и 2 приведены изображения поверхности и сечения частиц порошка ПЭКК и гранул ПЭКК + УВ с дискретными углеродными волокнами при увеличении $\times 500$. Частицы порошка представляют собой рыхлые агломераты диаметром несколько сотен микрон (рис. 1, а и 2, а).

Внутреннее строение частиц имеет ячеисто-фрагментированный характер, что указывает на наличие внутренней пористости и неоднородного распределения плотности материала по объему частицы (рис. 2, а). Подобная морфология может способствовать увеличению количества активных центров при спекании и оказывать влияние на кинетику плавления и кристаллизации полимера при последующей переработке.

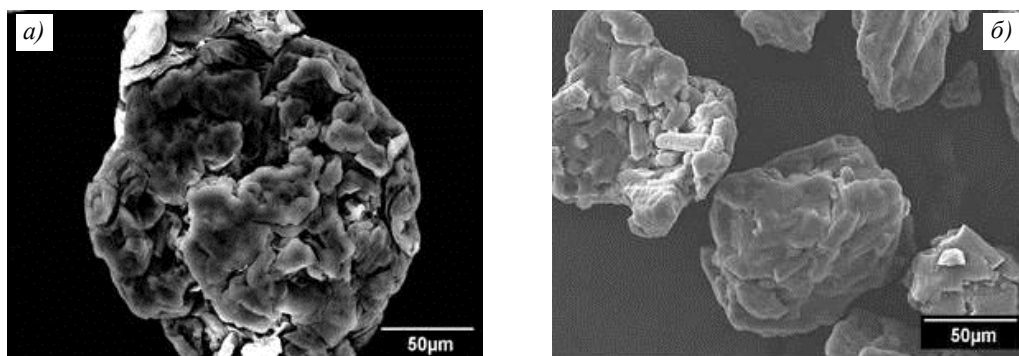


Рис. 1. Морфология поверхности частиц порошка ПЭКК (а) и гранул наполненного ПЭКК (б)

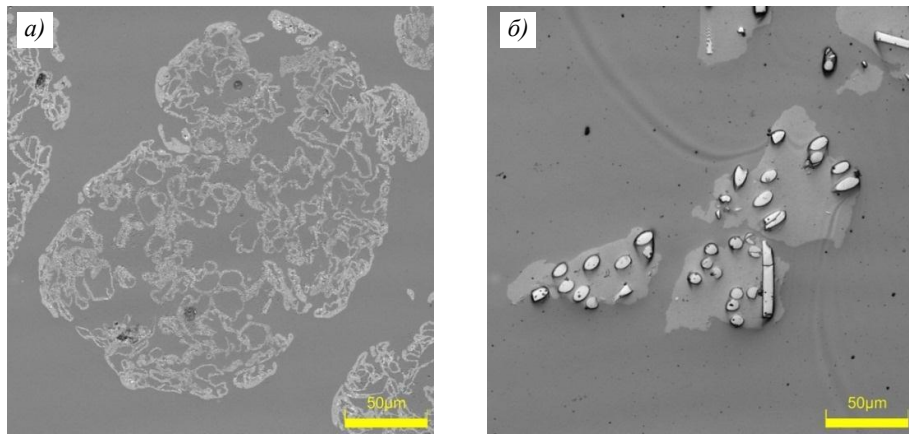


Рис. 2. Поперечное сечение частиц порошка ПЭКК (а) и гранул наполненного ПЭКК (б)

Гранулы наполненного ПЭКК являются беспористыми консолидированными образованиями диаметром до 100 мкм. Поверхность гранул сохраняет выраженную неровность и складчатость, однако отдельные структурные элементы выглядят более сглаженными (рис. 1, б), что может свидетельствовать о частичном плавлении и переплавлении материала в процессе формирования гранул. Отсутствие выраженных макродефектов и крупных пор на поверхности гранул позволяет предположить удовлетворительное уплотнение материала и эффективное взаимодействие матрицы ПЭКК с наполнителем. Углеродные волокна распределены в полимерной матрице в виде локализованных кластеров, на поперечном сечении видны как поперечные, так и продольные срезы волокон (рис. 2, б).

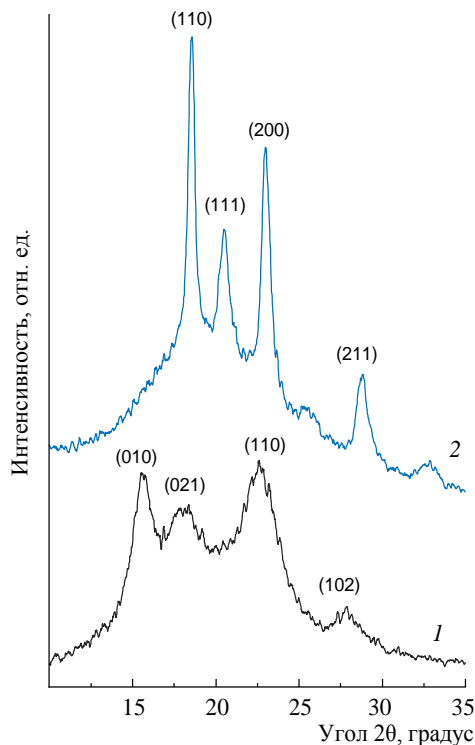


Рис. 3. Дифрактограммы порошка ПЭКК исходного (1) и отожженного при температуре 240 °С в течение 2 ч (2)

Более высокое содержание кетоновых групп приводит к более высокой жесткости макромолекул полиарилэфиркетонов, синтез ПЭКК проводят путем электрофильной

либо нуклеофильной поликонденсации из раствора [24]. В зависимости от условий кристаллизации ПЭКК образуются две полиморфные модификации кристаллической фазы. Первичная форма представляет собой двухцепочечную орторомбическую ячейку (рис. 3, кривая 2), а вторичная – одноцепочечную орторомбическую (рис. 3, кривая 1) [25].

При отжиге порошка ПЭКК происходит полиморфный переход вторичной формы (параметры решетки $a = 4,1616 \text{ \AA}$, $b = 11,3815 \text{ \AA}$, $c = 9,9781 \text{ \AA}$) в первичную ($a = 7,7247 \text{ \AA}$, $b = 6,0972 \text{ \AA}$, $c = 10,1622 \text{ \AA}$), объем элементарной ячейки кристаллической решетки практически не изменяется и составляет $472,618$ и $478,643 \text{ \AA}^3$ до и после отжига соответственно, а степень кристалличности уменьшается с 40 до 32 %. Образец ПЭКК + УВ при аналогичных условиях термообработки имел близкую степень кристалличности, равную 31,8 % (см. таблицу). При этом кристаллиты в образце ПЭКК, термостатированного при $240 \text{ }^\circ\text{C}$, имели большие размеры: 231, 195, 168 и 114 \AA (hkl соответственно (110), (111), (200) и (211)) и меньшие межплоскостные расстояния в них по сравнению с наполненным ПЭКК (образец ТО-5).

На рис. 4 представлены термограммы образцов ПЭКК, полученного из раствора (рис. 4, кривая 1), и ПЭКК + УВ, полученного из расплава (рис. 4, кривая 2). Температура стеклования ПЭКК и ПЭКК + УВ составляет $162,0$ и $163,3 \text{ }^\circ\text{C}$, температура начала процесса плавления: 244 и $265 \text{ }^\circ\text{C}$ соответственно. Бимодальный вид пика плавления образца ПЭКК + УВ (рис. 4, кривая 2) обусловлен плавлением первичной и вторичной форм кристаллитов. При охлаждении образцов со скоростью $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ для ПЭКК наблюдается пик кристаллизации при $260 \text{ }^\circ\text{C}$, для ПЭКК + УВ этот максимум имеет небольшую энтальпию (рис. 4, кривая 2). Углеродные волокна подавляют подвижность макромолекул и сферолитный рост, что приводит к замедленной кристаллизации по сравнению с ненаполненным ПЭКК. Образец ПЭКК + УВ не успел в полной мере закристаллизоваться при охлаждении, поэтому дальнейший нагрев способствовал протеканию процесса «холодной кристаллизации». Это отразилось в проявлении максимума на кривой ДСК (рис. 4, кривая 1).

На термограммах образцов наблюдается температурный переход в области $\sim 120 \text{ }^\circ\text{C}$, который, вероятно, связан с проявлением энтальпийной релаксации (физического старения) и возможных вторичных релаксационных процессов, предшествующих T_g . ПЭКК не является блоксополимером, поэтому не имеет две температуры стеклования. В работах [9, 10] на термограммах ПЭКК наблюдали аналогичный переход при температуре меньше T_g , который связывали с низкотемпературным релаксационным переходом. Кроме того, на термограммах (рис. 4) также выявлен температурный переход выше T_m (при 390 и $400 \text{ }^\circ\text{C}$ для ПЭКК и ПЭКК + УВ соответственно), который, вероятно, относится к высокотемпературному релаксационному переходу T_λ (согласно терминологии Бойера).

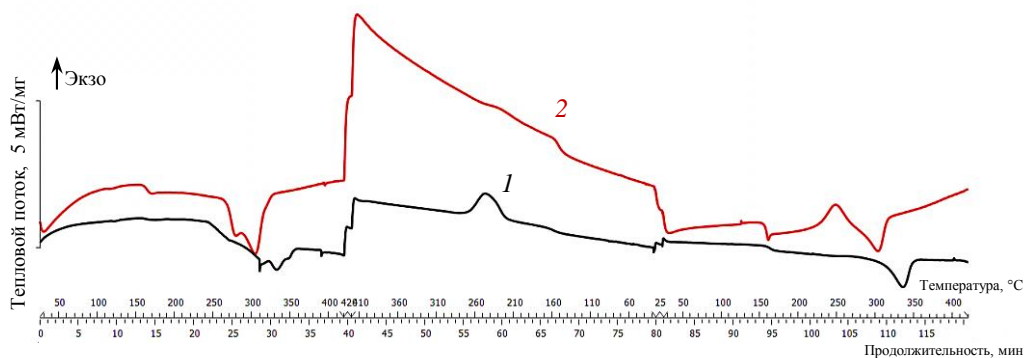


Рис. 4. Термограммы ненаполненного (1) и содержащего углеродные волокна (2) ПЭКК

На рис. 5 представлены дифрактограммы исходного и отожженных образцов ПЭКК + УВ. Можно заметить, что образцы, термостатированные в области перехода стеклования при 150–170 °С, имеют низкую степень кристалличности из-за слабой подвижности макромолекул вследствие недостатка тепловой энергии. При повышении температуры отжига до 200 °С степень кристалличности значительно повышается (до 24 %). Дальнейшее увеличение температуры отжига до 240 °С обусловило повышение этой характеристики до 31,8 % (см. таблицу, рис. 6). При этом средний размер кристаллитов (110) и (200) в интервале температур отжига 200–275 °С составил 209 и 179,4 Å (рис. 6). Образцы, полученные при температурах отжига 285 и 300 °С, имеют низкую степень кристалличности: 16 и 2 % соответственно. При этих температурах образец ПЭКК + УВ находится в вязкотекучем состоянии, начальная скорость его охлаждения на воздухе после окончания термостатирования выше, чем для образцов ТО-1–ТО-7, из-за разницы удельной теплоемкости. Параметры решетки a и c уменьшаются, параметр b практически не изменяется (рис. 7), это свидетельствует о протекании процесса рекристаллизации в отожженных образцах, при котором полимерные цепи переупаковываются, стремясь к более выгодной конформации. При отжиге образцов ПЭКК + УВ в интервале температур 240–250 °С происходит наибольшее повышение степени кристалличности материала, сопровождаемое увеличением плотности ламелей.

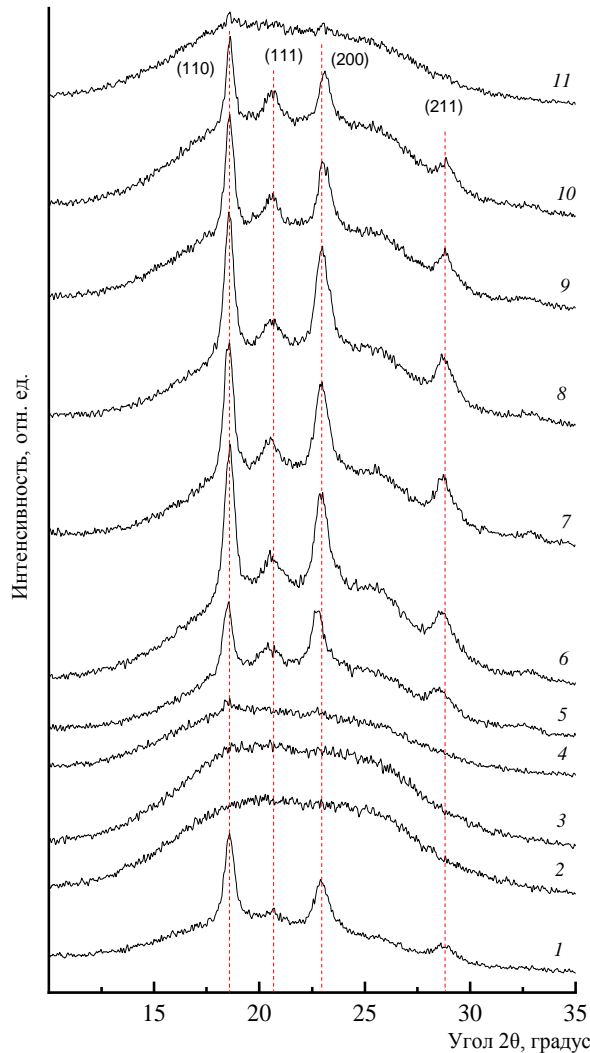


Рис. 5. Дифрактограммы ПЭКК с дискретными углеродными волокнами: исходный порошок (1), охлажденный расплав (2), расплав, отожженный при температурах 150 (3), 175 (4), 200 (5), 225 (6), 240 (7), 250 (8), 275 (9), 285 (10) и 300 °С (11) в течение 2 ч

**Значения структурных параметров образцов ПЭК с дискретными углеродными
волокнами по данным рентгеноструктурного анализа**

Образец	Температура термообработки, °С	2θ , градус	β	I , отн. ед.	d , Å	L , Å	χ_c , %
Исходный образец порошка	–	18,7272	0,5907	1129,92	4,7345	186	30
		20,6924	0,7346	137,59	4,2891	142	
		23,1081	0,9037	756,44	3,8459	118	
		28,8407	1,1226	305,37	3,0932	91	
ТО-0 (расплав)	–	19,064	6,2967	218,54	4,6516	20	<1
		25,4989	6,2	110,07	3,4904	29	
ТО-1	150	19	6,2148	251,3	4,6671	22	1
		25,4989	6,2	128,65	3,4904	30	
ТО-2	175	18,56	0,8	23,68	4,7768	133	2,5
		19	6,6043	145,79	4,6671	16	
ТО-3	200	22,8	0,8	18,94	3,8971	134	24
		18,4933	0,5366	171,25	4,7939	218	
		20,3787	0,9553	47,26	4,3544	150	
		22,6884	0,6782	152,61	3,9161	159	
		28,502	0,9449	67,04	3,1291	110	
ТО-4	225	32,5	0,8	8,06	2,7528	76	28,3
		18,5698	0,5595	373,78	4,7742	193	
		20,518	0,9727	82,83	4,3255	111	
		22,8529	0,6526	256,94	3,8884	172	
		28,6626	1	107,29	3,1120	103	
ТО-5	240	32,7022	0,9342	8,11	2,7362	137	31,8
		18,5283	0,544	343,12	4,7849	198	
		20,3913	0,8	72,89	4,3517	156	
		22,9317	0,7298	219,29	3,8751	139	
		28,6338	0,8	112,55	3,1150	137	
ТО-6	250	32,7907	0,8	9,47	2,7290	137	28,7
		18,5523	0,5311	356,49	4,7787	205	
		20,518	0,8627	70,1	4,3251	118	
		22,9395	0,6663	253,93	3,8738	152	
		28,6308	0,6993	131,87	3,1154	238	
ТО-7	275	32,8122	1,0964	16,4	2,7273	147	22,3
		18,5754	0,4789	285,33	4,7729	231	
		20,5343	0,7936	68,46	4,3217	127	
		23,0268	0,6672	171,9	3,8593	152	
		28,7139	0,6866	84,04	3,1065	155	
ТО-8	285	32,5842	1	7,58	2,7458	109	13,6
		18,6079	0,4669	217,25	4,7646	291	
		20,67	0,7097	65,15	4,2937	250	
		23,0411	0,5179	129,78	3,8569	204	
		28,79	0,618	76,24	3,0985	182	
ТО-9	300	32,7718	1	7,58	2,7305	109	2
		18,6694	0,6	28,92	4,7490	177	
		22,9921	0,6	11,83	3,8650	71	

Примечание. θ – дифракционный угол; β – интегральная ширина рефлекса; I – интенсивность; d – межплоскостное расстояние; L – средний размер кристаллитов; χ_c – степень кристалличности.

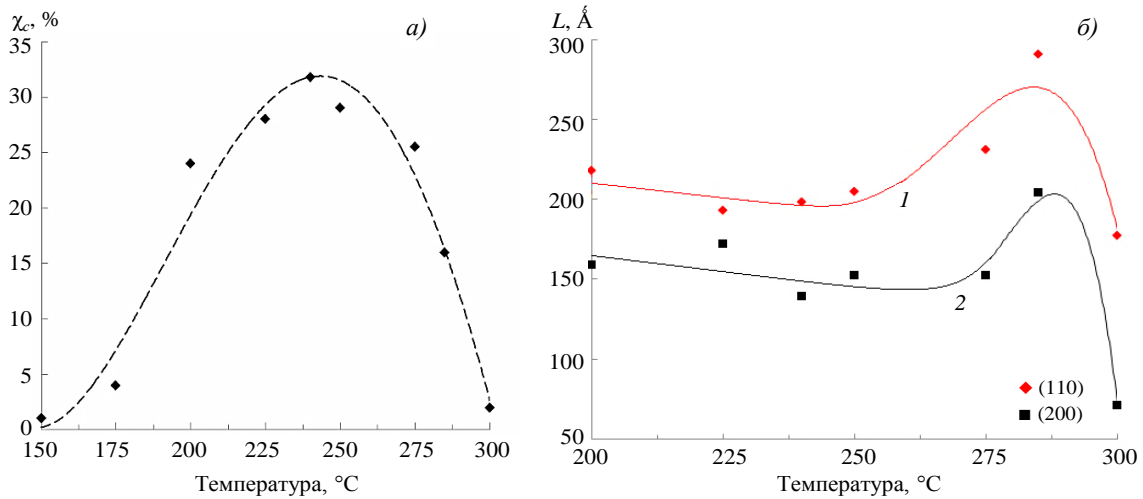


Рис. 6. Зависимости степени кристалличности χ_c (а) и размера кристаллитов L (б) от температуры отжига образцов ПЭКК + УВ

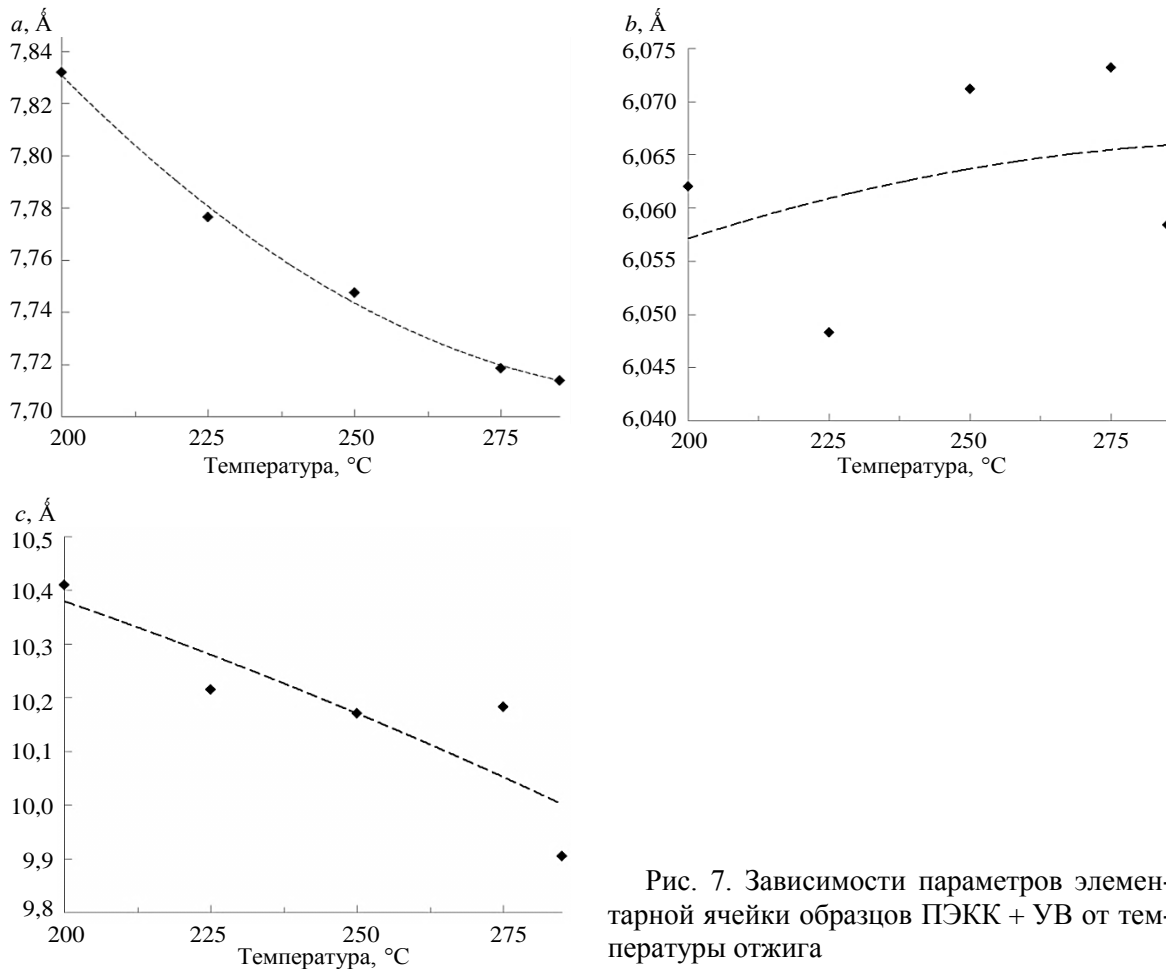


Рис. 7. Зависимости параметров элементарной ячейки образцов ПЭКК + УВ от температуры отжига

На рис. 8 приведены фотографии излома наполненного ПЭКК, термостатированного при 150 °С, в различном масштабе. Значимыми элементами структуры, выявленными при увеличении $\times 100000$, являются сферолиты, состоящие из радиально направленных кристаллических фибрилл. Их диаметр достигает 500 нм. На микроуровне сферолиты рассматриваются как плотные и изотропные надмолекулярные

структуры, влияющие на такие механические свойства полимеров, как предел текучести и сопротивление усталости, а межсферолитное разрушение является доминирующим фактором разрушения этих материалов [26].

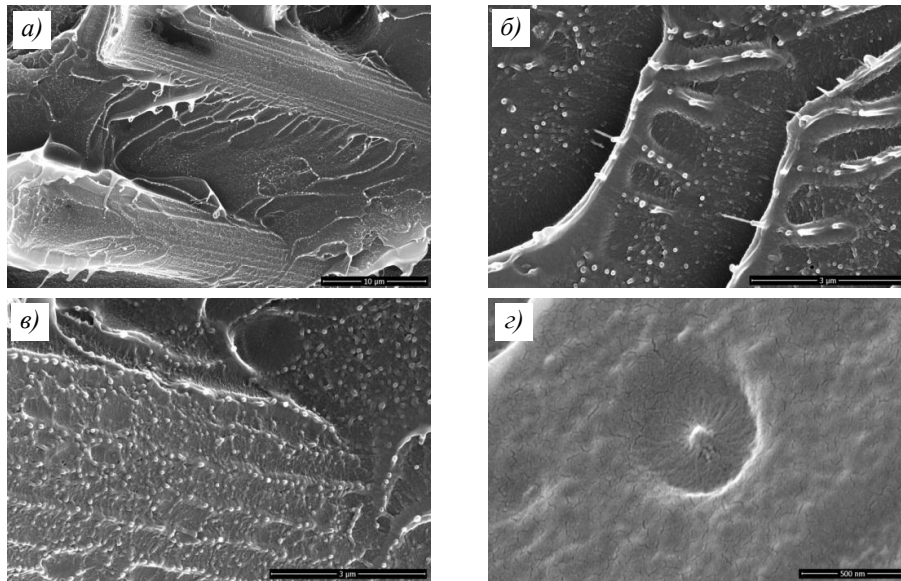


Рис. 8. Микростроение низкотемпературных сколов образца ПЭКК + УВ, термостатированного при 150 °С, при увеличении $\times 5000$ (а), $\times 25000$ (б, в) и $\times 100000$ (з)

На рис. 9 приведены фотографии излома наполненного ПЭКК, термостатированного при 240 °С, в различном масштабе, на изображениях можно видеть ламеллярную кристаллическую структуру поверхности. Сферолитоподобные образования выявляются при увеличении $\times 10000$. Их диаметр достигает 5 мкм. Внешний вид и микростроение сферолитов, сформировавшихся в условиях изотермического отжига при 240 и 150 °С, существенно различаются. Менее четко очерченные границы более крупных сферолитов могут быть обусловлены тем, что с увеличением размера сферолита растут аморфные межламеллярные прослойки и изменяется механизм взаимодействия трещины со сферолитами.

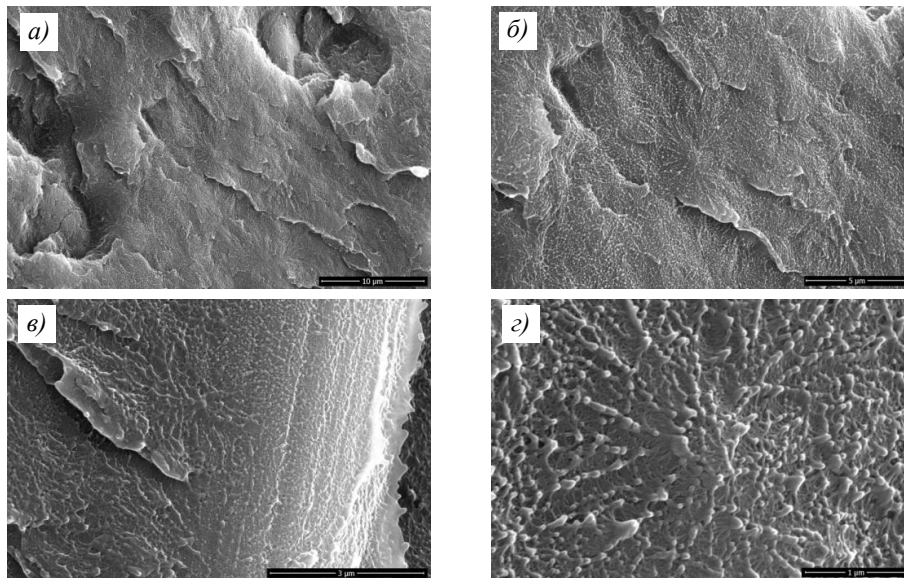


Рис. 9. Микростроение низкотемпературных сколов образца ПЭКК + УВ, термостатированного при 240 °С, при увеличении $\times 5000$ (а), $\times 10000$ (б), $\times 25000$ (в) и $\times 50000$ (з)

На рис. 10 приведены фотографии излома наполненного ПЭКК, термостатированного при 300 °С, в различном масштабе. Сферолиты выявляются при увеличении $\times 100000$, а их диаметр достигает 500 нм. При увеличении $\times 25000$ (рис. 8 и 10) на поверхности скола образца ПЭКК + УВ отчетливо видны «гребни» и структуры типа «речные узоры», типичные для распространения трещины в полукристаллическом полимере. Наблюдаются признаки локальной пластической деформации, несмотря на проведение скола при низких температурах, что указывает на высокую вязкость разрушения матрицы ПЭКК.

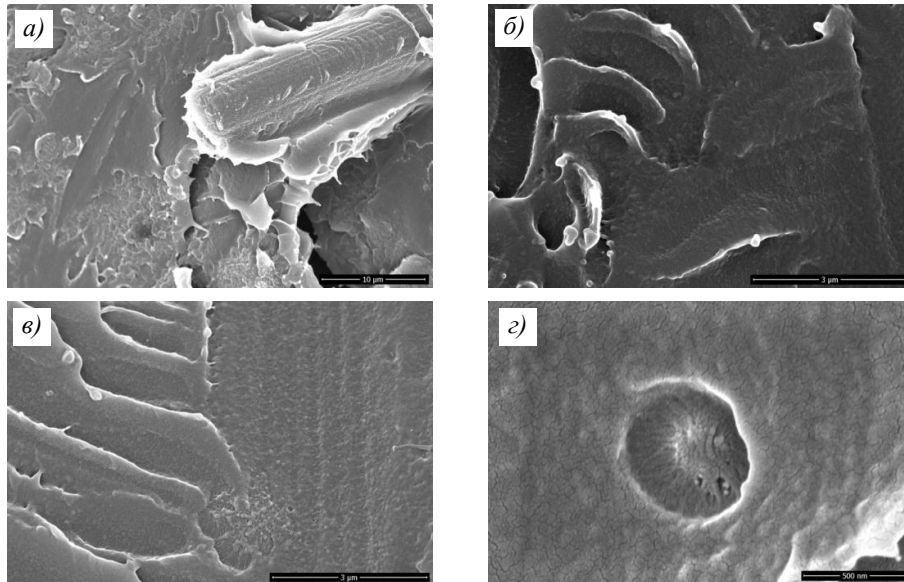


Рис. 10. Микростроение низкотемпературных сколов образца ПЭКК + УВ, термостатированного при 300 °С, при увеличении $\times 5000$ (а), $\times 25000$ (б, в) и $\times 100000$ (з)

Приведенные изображения микростроения низкотемпературных сколов наполненного ПЭКК, термостатированного при различных температурах, позволяют выявить зависимость размера сферолитов от условий изотермического отжига. Зависимость диаметра сферолитов от температуры отжига характеризуется максимумом при температуре 240 °С.

Заключения

Частицы порошка ПЭКК представляют собой рыхлые агломераты размером несколько сотен микрометров, в то время как гранулы наполненного дискретными углеродными волокнами ПЭКК являются беспористыми образованиями размером до 100 мкм. Температура стеклования ПЭКК и ПЭКК + УВ составляет 162,0 и 163,3 °С, температура начала процесса плавления: 244 и 265 °С соответственно. Обнаружен полиморфный переход ненаполненного ПЭКК при отжиге.

Основным структурным элементом, выявленным на поверхностях разрушения ПЭКК, являются сферолиты. С повышением температуры отжига степень кристалличности, определенная методом рентгеновской дифракции, и размер сферолитов, оцененный методом растровой электронной микроскопии, изменяются симбатно. Обе величины возрастают с увеличением температуры отжига, достигают максимальных значений при 240 °С и снижаются при дальнейшем повышении температуры.

Работы (исследования) выполнены при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (Соглашение № 075-11-2025-054 от 05.06.2025).

Список источников

1. Каблов Е.Н., Семенова Л.В., Петрова Г.Н., Ларионов С.А., Перфилова Д.Н. Полимерные композиционные материалы на термопластичной матрице // Известия высших учебных заведений. Сер.: Химия и химическая технология. 2016. Т. 59. № 10. С. 61–71.
2. Каблов Е.Н., Сагомонова В.А., Сорокин А.Е., Целикин В.В., Гуляев А.И. Исследование структуры и свойств полимерного композиционного материала с интегрированным вибропоглощающим слоем // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2020. № 3. С. 2–9.
3. Каблов Е.Н., Кондрашов С.В., Мельников А.А., Павленко С.А., Гусева М.А., Пыхтин А.А., Ларионов С.А. Исследование влияния теплового режима FDM-печати на структурирование и коробление образцов полиэтилена // Труды ВИАМ. 2021. № 7 (101). С. 48–58. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 20.11.2025). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-7-48-58.
4. Гуров Д.А., Павлюкович Н.Г., Цапенко А.Н. 3D-печать композиционным органическим филаментом на основе жидкокристаллических полимеров и полиэфирэфиркетона // Авиационные материалы и технологии. 2024. № 4 (77). С. 62–81. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 14.10.2025). DOI: 10.18577/2713-0193-2024-0-4-62-81.
5. Сорокин А.Е., Иванов М.С., Сагомонова В.А. Термопластичные полимерные композиционные материалы на основе полиэфирэфиркетонов различных производителей // Авиационные материалы и технологии. 2022. № 1 (66). С. 41–50. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 14.10.2025). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-1-41-50.
6. Павлюкович Н.Г., Иванов М.С., Морозова В.С., Донских И.Н. Исследование термостабильности расплава полиэфирэфиркетона марки ПЭЭК-50П и углепластика на его основе // Авиационные материалы и технологии. 2024. № 2 (75). С. 90–98. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 14.10.2025). DOI: 10.18577/2713-0193-2024-0-2-90-98.
7. Иванов М.С., Морозова В.С., Павлюкович Н.Г. Влияние эксплуатационных факторов на свойства углепластика на основе полиэфирэфиркетона // Авиационные материалы и технологии. 2024. № 2 (75). С. 99–108. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 14.10.2025). DOI: 10.18577/2713-0193-2024-0-2-99-108.
8. Ляшенко Е.Ю., Яковлева К.А., Андреева Т.И. и др. Композиционные материалы на основе полиэфирэфиркетона // Пластические массы. 2023. № 1-2. С. 11–16. DOI: 10.35164/0554-2901-2023-1-2-11-13.
9. Гуров Д.А., Цапенко А.Н., Павлюкович Н.Г. Эффект взаимной стабилизации полиэфирэфиркетона и термотропных жидкокристаллических полимеров в полимерных композитах на их основе для 3D-печати // Труды ВИАМ. 2024. № 8 (138). С. 3–18. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 20.11.2025). DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-8-3-18.
10. Гуров Д.А., Цапенко А.Н., Павлюкович Н.Г. Эффект взаимного упрочнения в полимерных композитах на основе полиэфирэфиркетона и термотропных жидкокристаллических полимеров, полученных методом 3D-печати // Труды ВИАМ. 2024. № 10 (140). С. 45–62. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 20.11.2025). DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-10-45-62.
11. Мусин И.Н., Лисаневич М.С., Лутова Д.А. и др. Применение 3D-печати суперконструкционных пластиков для медицины (обзор) // Вестник Технологического университета. 2024. Т. 27. № 12. С. 23–33.
12. Шахмурзова К.Т., Курданова Ж.И., Жанситов А.А. и др. Синтез и свойства полиэфиркетонкетона (обзор) // Известия высших учебных заведений. Сер.: Технология текстильной промышленности. 2024. № 6 (414). С. 49–66. DOI: 10.47367/0021-3497_2024_6_49.
13. Курданова Ж.И., Шахмурзова К.Т., Жанситов А.А. и др. Полиэфиркетонкетон и композиты на его основе (обзор) // Известия высших учебных заведений. Сер.: Технология текстильной промышленности. 2023. № 5 (407). С. 5–19. DOI: 10.47367/0021-3497_2023_5_5.
14. Слонов А.Л., Мусов И.В., Жанситов А.А. и др. Исследование свойств мононити на основе полиэфиркетонкетона // Известия высших учебных заведений. Сер.: Технология текстильной промышленности. 2023. № 6 (408). С. 71–80. DOI: 10.47367/0021-3497_2023_6_71.
15. Maloney A., Manaf E., Gately N. Annealing 3D printed PEKK: Investigating the impact of annealing on the mechanical, physical, and thermal properties in additively manufactured PEKK // Materials & Design. 2025. Vol. 253. Art. 113938. DOI: 10.1016/j.matdes.2025.113938.

16. Способ получения полиэфиркетонкетонных волокон на основе неразрушающего мокрого процесса растворения: пат. 114232109 КНР; заявл. 24.11.21; опубл. 25.03.22.
17. Perez-Martin H., Mackenzie P., Baidak A. Crystallisation behaviour and morphological studies of PEKK and carbon fibre/PEKK composites // *Composites: Part A*. 2022. Vol. 159. Art. 106992. DOI: 10.1016/j.compositesa.2022.106992.
18. Hoang V.-T., Kwon B.-S., Sung J.-W. Postprocessing method-induced mechanical properties of carbon fiber in forced thermoplastic composites // *Journal of Thermoplastic Composite Materials*. 2020. Vol. 36 (1). P. 1–16. DOI: 10.1177/0892705720945376.
19. Roland S., Moghaddam M., Tence-Girault S. et al. Evolution of Mechanical Properties of Aged Poly(ether ketoneketone) explained by a Microstructural Approach // *Polymer Degradation and Stability*. 2020. Vol. 123. P. 1–23. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2020.109412.
20. Cortes L.Q., Causse N., Dantras E. et al. Morphology and dynamical mechanical properties of poly ether ketoneketone (PEKK) with meta phenyl links // *Applied Polymer Science*. 2016. Vol. 133. P. 1–10. DOI: 10.1002/app.43396.
21. Coulson M., Cortes L.E.Q., Dantras E. et al. Dynamic rheological behavior of poly(ether ketone ketone) from solid state to melt state // *Journal of Applied Polymer Science*. 2018. Vol. 135 (27). P. 1–7. DOI: 10.1002/APP.46456.
22. Pomatto M.E., Crater E.R., Godshall G.F. et al. Blocky bromination of poly(ether ketone ketone) as a means to preserve crystallizability and rapid crystallization kinetics // *Polymer Chemistry*. 2024. Vol. 15. P. 609–621. DOI: 10.1039/d3py01338c.
23. Tence-Girault S., Quibel J., Cherri A. et al. Quantitative Structural Study of Cold-Crystallized PEKK // *ACS Applied Polymer Materials*. 2021. Vol. 3. P. 1795–1808. DOI: 10.1021/acscpm.0c01380.
24. Способ получения полиэфиркетонкетона: пат. 2791106 Рос. Федерация; заявл. 15.08.22; опубл. 02.03.23.
25. Gardner K.H., Hsiao B.S., Matheson Jr. R.R., Wood B.A. Structure, crystallization and morphology of poly (aryl ether ketone ketone) // *Polymer*. 1992. Vol. 33. P. 2483–2495. DOI: 10.1016/0032-3861(92)91128-O.
26. Marinosci V., Chen K., Helthuis G.J. et al. Direct observation of the fracture behavior of the poly-ether ketone ketone (PEKK) spherulites // *Applied Polymer Science*. 2024. Vol. 141 (1). P. 11. DOI: 10.1002/app.54764.

References

1. Kablov E.N., Semenova L.V., Petrova G.N., Larionov S.A., Perfilova D.N. Polymer composite materials on a thermoplastic matrix. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Ser.: Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya*, 2016, vol. 59, no. 10, pp. 61–71.
2. Kablov E.N., Sagomonova V.A., Sorokin A.E., Tselikin V.V., Gulyaev A.I. Study of the structure and properties of a polymer composite material with an integrated vibration-absorbing layer. *Vse materialy. Entsiklopedicheskiy spravochnik*, 2020, no. 3, pp. 2–9.
3. Kablov E.N., Kondrashov S.V., Melnikov A.A., Pavlenko S.A., Guseva M.A., Pykhtin A.A., Larionov S.A. Investigation of the influence of the thermal regime of FDM printing on the structuring and warping of polyethylene samples. *Trudy VIAM*, 2021, no. 7 (101), pp. 48–58. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: November 20, 2025). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-7-48-58.
4. Gurov D.A., Pavlyukovich N.G., Tsapenko A.N. 3D printing with composite organic filament based on liquid crystal polymers and polyetheretherketone. *Aviation materials and technologies*, 2024, no. 4 (77), pp. 62–81. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: October 14, 2025). DOI: 10.18577/2713-0193-2024-0-4-62-81.
5. Sorokin A.E., Ivanov M.S., Sagomonova V.A. Thermoplastic polymer composite materials based on polyetheretherketones of various manufacturers. *Aviation materials and technologies*, 2022, no. 1 (66), pp. 41–50. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: October 14, 2025). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-1-41-50.

6. Pavlukovich N.G., Ivanov M.S., Morozova V.S., Donskih I.N. Investigation of the thermal stability of the melt polyetheretherketone PEEK-50P and carbon fiber based on it. *Aviation materials and technologies*, 2024, no. 2 (75), pp. 90–98. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: October 14, 2025). DOI: 10.18577/2713-0193-2024-0-2-90-98.
7. Ivanov M.S., Morozova V.S., Pavlukovich N.G. The influence of operational factors on the properties of carbon fiber based on polyetheretherketone. *Aviation materials and technologies*, 2024, no. 2 (75), pp. 99–108. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: October 14, 2025). DOI: 10.18577/2713-0193-2024-0-2-99-108.
8. Lyashenko E.Yu., Yakovleva K.A., Andreeva T.I. et al. Composite materials based on polyetheretherketone. *Plasticheskie massy*, 2023, no. 1-2, pp. 11–16. DOI: 10.35164/0554-2901-2023-1-2-11-13.
9. Gurov D.A., Tsapenko A.N., Pavlukovich N.G. Effect of mutual stabilization of polyetheretherketone and thermotropic liquid crystal polymers in polymer composites based on them for 3D printing. *Trudy VIAM*, 2024, no. 8 (138), pp. 3–18. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: November 20, 2025). DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-8-3-18.
10. Gurov D.A., Tsapenko A.N., Pavlukovich N.G. Effect of mutual strengthening in polymer composites based on polyetheretherketone and thermotropic liquid crystal polymers obtained by 3D-printing. *Trudy VIAM*, 2024, no. 10 (140), pp. 45–62. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: November 20, 2025). DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-10-45-62.
11. Musin I.N., Lisanevich M.S., Lutova D.A. et al. Application of 3D printing of superstructural plastics for medicine (review). *Vestnik Tekhnologicheskogo universiteta*, 2024, vol. 27, no. 12, pp. 23–33.
12. Shakhmurzova K.T., Kurdanova Zh.I., Zhansitev A.A. et al. Synthesis and properties of polyether ketone ketone (review). *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Ser.: Tekhnologiya tekstilnoy promyshlennosti*, 2024, no. 6 (414), pp. 49–66. DOI: 10.47367/0021-3497_2024_6_49.
13. Kurdanova Zh.I., Shakhmurzova K.T., Zhansitov A.A. et al. Polyetherketoneketone and composites based on it (review). *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Ser.: Tekhnologiya tekstilnoy promyshlennosti*, 2023, no. 5 (407), pp. 5–19. DOI: 10.47367/0021-3497_2023_5_5.
14. Slonov A.L., Musov I.V., Zhansitov A.A. et al. Study of the properties of monofilament based on polyetherketoneketone. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Ser.: Tekhnologiya tekstilnoy promyshlennosti*, 2023, no. 6 (408), pp. 71–80. DOI: 10.47367/0021-3497_2023_6_71.
15. Maloney A., Manaf E., Gatley N. Annealing 3D printed PEKK: Investigating the impact of annealing on the mechanical, physical, and thermal properties in additively manufactured PEKK. *Materials & Design*, 2025, vol. 253, art. 113938. DOI: 10.1016/j.matdes.2025.113938.
16. *Method for producing polyether ketone ketone fibers based on a non-destructive wet dissolution process*: pat. 114232109 CN; appl. 24.11.21; publ. 25.03.22.
17. Perez-Martin H., Mackenzie P., Baidak A. Crystallisation behaviour and morphological studies of PEKK and carbon fibre/PEKK composites. *Composites: Part A*, 2022, vol. 159, art. 106992. DOI: 10.1016/j.compositesa.2022.106992.
18. Hoang V.-T., Kwon B.-S., Sung J.-W. Postprocessing method-induced mechanical properties of carbon fiber in forced thermoplastic composites. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 2020, vol. 36 (1), pp. 1–16. DOI: 10.1177/0892705720945376.
19. Roland S., Moghaddam M., Tence-Girault S. et al. Evolution of Mechanical Properties of Aged Poly(ether ketoneketone) explained by a Microstructural Approach. *Polymer Degradation and Stability*, 2020, vol. 123, pp. 1–23. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2020.109412.
20. Cortes L.Q., Causse N., Dantras E. et al. Morphology and dynamical mechanical properties of poly ether ketoneketone (PEKK) with meta phenyl links. *Applied Polymer Science*, 2016, vol. 133, pp. 1–10. DOI: 10.1002/app.43396.
21. Coulson M., Cortes L.E.Q., Dantras E. et al. Dynamic rheological behavior of poly(ether ketone ketone) from solid state to melt state. *Journal of Applied Polymer Science*, 2018, vol. 135 (27), P. 1–7. DOI: 10.1002/APP.46456.

22. Pomatto M.E., Crater E.R., Godshall G.F. et al. Blocky bromination of poly(ether ketone ketone) as a means to preserve crystallizability and rapid crystallization kinetics. *Polymer Chemistry*, 2024, vol. 15, pp. 609–621. DOI: 10.1039/d3py01338c.
23. Tence-Girault S., Quibel J., Cherri A. et al. Quantitative Structural Study of Cold-Crystallized PEKK. *ACS Applied Polymer Materials*, 2021, vol. 3, pp. 1795–1808. DOI: 10.1021/acscpm.0c01380.
24. *Method for producing polyether ketone ketone*: pat. 2791106 Rus. Federation; appl. 15.08.22; publ. 02.03.23.
25. Gardner K.H., Hsiao B.S., Matheson Jr. R.R., Wood B.A. Structure, crystallization and morphology of poly (aryl ether ketone ketone). *Polymer*, 1992, vol. 33, pp. 2483–2495. DOI: 10.1016/0032-3861(92)91128-O.
26. Marinosci V., Chen K., Helthuis G.J. et al. Direct observation of the fracture behavior of the polyether ketone ketone (PEKK) spherulites. *Applied Polymer Science*, 2024, vol. 141 (1), p. 11. DOI: 10.1002/app.54764.

Информация об авторах

Лосев Андрей Валерьевич, инженер, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Гуляев Артем Игоревич, ведущий научный сотрудник, к.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Журавлева Полина Леонидовна, ведущий инженер, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Антюфеева Наталия Викторовна, старший научный сотрудник, к.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

Andrei V. Losev, Engineer, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Artem I. Gulyaev, Leading Researcher, Candidate of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Polina L. Zhuravleva, Leading Engineer, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Nataliya V. Antyufeeva, Senior Researcher, Candidate of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 18.12.2025; получена после доработки 26.12.2025; одобрена и принята к публикации после рецензирования 29.12.2025.
The article was submitted 18.12.2025; received in revised form 26.12.2025; approved and accepted for publication after reviewing 29.12.2025.