Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова

Научно-образовательный центр по нанотехнологиям

Химический факультет

Кафедра химической технологии и новых материалов

А.Ю. Алентьев, М.Ю. Яблокова

СВЯЗУЮЩИЕ ДЛЯ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Учебное пособие для студентов по специальности «Композиционные наноматериалы»

МОСКВА 2010

Редакционный совет:

проф. В.В. Авдеев

проф. А.Ю. Алентьев

проф. Б.И. Лазоряк

доц. О.Н. Шорникова

Методическое руководство предназначено для слушателей магистерской программы химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова по направлению «композиционные наноматериалы»

Настоящее методическое руководство подготовлено в рамках образовательной программы магистерской подготовки, ориентированной на инвестиционные проекты ГК «Роснанотех» в области промышленного производства препрегов на основе наномодифицированных углеродных и минеральных волокон и наномодифицированных связующих

Содержание

1. Введение 5

2. Армированные полимерные композиционные материалы и методы определения их технических характеристик 7

2.1. Методы анализа свойств связующих 9

2.2. Методы анализа свойств препрегов 11

2.3. Методы анализа свойств композитов 13

3. Типы связующих, применяемых для ПКМ 20

3.1. Термореактивные (олигомерные) связующие. 23

3.1.1. Ненасыщенные олигоэфирные связующие: олигомалеинаты и олигоакрилаты. 25

3.1.1.1. Глифтали 26

3.1.1.2. Ненасыщенные олиго- и полиэфиры 27

3.1.2. Фенолоальдегидные смолы: новолачные и резольные 29

3.1.2.1. Резольные фенолоформальдегидные смолы (олигомеры) 30

3.1.2.2. Новолачные фенолформальдегидные смолы 32

3.1.3. Уретановые смолы (полиуретаны) 33

3.1.4. Эпоксидные смолы. 34

3.1.4.1. Получение и применение эпоксидных смол. 34

3.1.4.2. Отвердители для эпоксидных смол 36

3.1.4.3. Влияние природы отвердителя на свойства эпоксидных матриц 37

3.1.4.4. Модификация эпоксидных композиций термопластами 39

3.1.5. Кремнийорганические связующие 41

3.1.6. Полиимидные и бисмалеимидные связующие. 43

3.1.6.1. Получение полиимидов и бисмалеимидов 43

3.1.6.2. Переработка и применение сетчатых полиимидов 46

3.1.6.3. Бисмалеимидные связующие 47
3.2. Термопластичные связующие. 48
3.2.1. Полиолефины и другие термопласты с низкой термостойкостью. 48
3.2.1.1. Полиэтилен 49
3.2.1.2. Полипропилен 50
3.2.1.3. Полистирол 51
3.2.2. Полиэтилентерефталат 53
3.2.3. Алифатические полиамиды 54
3.2.4. Полиформальдегид 55
3.2.5. Поликарбонаты и полиарилаты 55
3.2.6. Фторопласты 57
3.2.7. Полиимиды и полиэфиримиды 58
3.2.8. Ароматические полиамиды и полиамидоимиды 61
3.2.9. Полисульфоны 63
3.2.10. Полиэфиркетоны 65
3.2.11. Полифениленсульфид 66
4. Литература 69
5. Контрольные вопросы 70

1. Введение

Композиционный материал (КМ)– материал, состоящий из двух или более компонентов (фаз) и обладающий комплексом свойств, отличным от составляющих материал компонентов, при этом каждый из компонентов сохраняет индивидуальные характеристики.
Полимерный композиционный материал (ПКМ) – материал, в котором хотя бы одна из непрерывных фаз – органический полимер (полимерная матрица, полимерное связующее).

С природными ПКМ мы сталкиваемся ежедневно. Так, материалы, обеспечивающие достижение высоких механических свойств отдельных элементов «конструкции» живых организмов – стебли растений, древесина, кости животных, панцири моллюсков, насекомых – по определению являются ПКМ. С древних времен и человек стал изобретать и применять новые, не встречающиеся в природе, КМ, по свойствам превосходящие свойства отдельных компонентов – кирпич, бетон, пропитанные смолами тростник и древесина, краски – все эти материалы относятся к классу композиционных. С развитием полимерной химии параллельно развивались и технологии производства ПКМ на основе различных наполнителей и красителей, придающих изделиям новые свойства. Так, к классу ПКМ можно отнести и лакокрасочные покрытия, пластмассы, упаковочные материалы, активно использующиеся в современной промышленности и быту. Особый интерес представляют ПКМ конструкционного назначения, обеспечивающие высокую прочность конструкций и низкую плотность материала по сравнению с металлическими изделиями. Уже к началу второй мировой войны различные детали в авиатехнике стали делать из тканей, пропитанных фенольными смолами, в 50-х гг XX века ПКМ на основе высокопрочных стекловолокон

стали активно заменять металлические конструкции в авиации, а в 70-е применение ПКМ на основе углеродных, борных и стекловолокон стали обыденным явлением в различных областях промышленности: в авиации и космонавтике, в автомобилестроении и судостроении, в строительстве и производстве бытовой техники, в спорте и медицине. На сегодняшний день ПКМ применяются практически во всех областях техники и технологии. В зависимости от состояния наполнителя ПКМ можно разделить на 3 большие группы:

1. ПКМ с твердыми дисперсными или непрерывными наполнителями

- полимеры, пластмассы, наполненные дисперсными наполнителями (минеральные, органические, металлические порошки, красители, короткие волокна), несовместимые смеси полимеров - как правило, широкого спектра назначения

- ПКМ, армированные непрерывными волокнами, тканями (полимерные, углеродные, стекловолокна, базальтовые волокна) – как правило, конструкционного назначения.

2. ПКМ с жидкими наполнителями, дисперсными (эмульсии) и непрерывными (мембраны)

3. Газонаполненные ПКМ – пены (пенопласты с закрытой пористостью) и поропласты с открытой пористостью (непрерывной газовой фазой), а также мембраны.

Первая группа ПКМ наиболее широко применяется в промышленности, поскольку от вида твердого наполнителя и его концентрации разнообразные свойства материала (прочность, вязкость разрушения, термостабильность, огнестойкость) можно варьировать очень широко. Так, на Рис 1 представлена принципиальная зависимость прочности полимерного материала при введении наполнителей разных видов и концентраций.

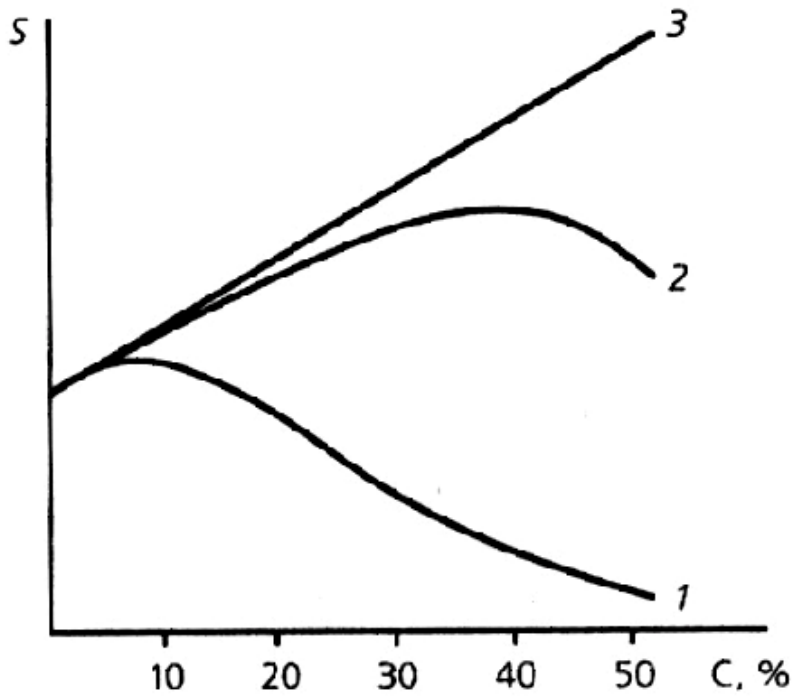


Рис.1. Принципиальная зависимость прочности (σ) полимерного материала от содержания (С,%) наполнителя: 1 – дисперсного, 2 – волокнистого рубленого, 3 – армирующего непрерывного (волокно, ткань).

Как очевидно из представленных зависимостей прочность армированных пластиков с увеличением концентрации наполнителя только возрастает, поэтому на сегодняшний день конструкционные ПКМ, а именно, материалы, армированные высокопрочными волокнами, представляют наибольший интерес в высокотехнологичных областях промышленности.

2. Армированные полимерные композиционные материалы и методы определения их технических характеристик

Механические характеристики армированных ПКМ в значительной степени зависят от свойств наполнителя (волокна). Однако свойства полимерного связующего (полимерной матрицы) оказывают решающее влияние на эксплуатационные свойства композита. Именно матрица связывает волокна друг с другом, создавая монолитный конструкционный материал. В связи с тем,

что прочность полимерной матрицы в целом ниже прочности волокна на порядок или более, расположение волокна внутри структуры композиционного материала должно быть организовано таким образом, чтобы на него ложились основные механические нагрузки. Непрерывная полимерная матрица должна как фиксировать волокна в нужном направлении, так и перераспределять усилия между волокнами, предотвращать развитие трещин, защищать волокна от внешних воздействий. Насколько реализуются высокие механические свойства волокон, зависит от таких свойств матрицы, как прочность, жесткость, пластичность, вязкость разрушения, ударная вязкость. Температурное поведение, ударная прочность, водо- и атмосферостойкость, химическая стойкость, механические свойства ПКМ при сжатии, сдвиге в плоскости сечения образца, межслоевой и ударной прочности композита в конечном счете определяются свойствами полимерной матрицы и границы раздела фаз матрица – волокно. Кроме того, при грамотном подборе связующих к ПКМ специализированного назначения необходимо учитывать и их технологические свойства в процессе формования изделия (например, время и кинетика отверждения, вязкость и давление переработки, смачиваемость армирующего материала, усадка, и.т.д.), часто именно эти свойства могут оказаться решающими. ПКМ могут получать как непосредственно пропиткой, или смешением армированного материала и связующего и последующего отверждения, так и приготовлением препрега, т.е. смеси волокна и неотвержденного связующего, который при определенных условиях хранится и транспортируется до завода-изготовителя изделия, где из препрега выкладывается деталь и подвергается термоотверждению. Поэтому имеет значение и экологическое совершенство процессов получения, хранения и переработки препрегов и изделий из ПКМ, в том числе наличие и токсичность применяемых растворителей, модификаторов и других компонентов связующего.

Таким образом, получение на конечном этапе изделий из ПКМ с заданными техническими характеристиками из волокон с известной термостойкостью и

механической прочностью требует тщательного анализа каждого этапа получения изделия от анализа связующих до контроля качества изделия из ПКМ. Эта сложная многоуровневая задача решается комплексом современных методов исследования, методы ее решения регламентируются современными системами стандартов для определения технических характеристик связующих, препрегов и ПКМ.

2.1. Методы анализа свойств связующих

Свойства и технические характеристики связующих в отвержденном состоянии (термостойкость, химическая стойкость, механические свойства, пластичность, и.т.д.), определяющие конечные характеристики образца ПКМ, зависят от свойств матрицы в неотвержденном состоянии (химический состав, вязкость, и.т.д..) и поведения полимера в процессе термоотверждения Методы испытания связующих и их компонентов (химические, физические, термомеханические) характеризуют неотвержденные и отвержденные стандартизованные образцы связующих материалов и параметры процесса их отверждения.

При идентификации связующего и выборе характеристических методов анализа важно знать тип полимера или преполимера. Если материал изначально не идентифицирован, необходимо выполнить серию простых испытаний (Уровень I на рис. 2), чтобы ответить на вопрос о наличии полимера в образце, и далее - чтобы идентифицировать полимер или преполимер.

Анализ образца на Уровне I предполагает отбор пробы, т.е. отделение небольшой части от образца.

Информация о структуре и составе, полученная в ходе испытаний на Уровне I, используется далее для разработки более сложных схем подготовки образцов и применении специализированных характеристических методов. Уровень II определяет количественные характеристики состава образца (процентное содержание полимера, присадок, летучих веществ, неорганических и других

органических остатков) и, при необходимости, дополняется идентификацией неполимерных компонентов.

Общая схема анализа полимера представлена на рис. 2. Для анализа полимера необходимо отделить его от летучих компонентов (растворителя, смеси растворителей). Для этого могут применяться различные методы (например, выделение, осаждение, фильтрация, жидкостная хроматография). При необходимости применяются специальные методики подготовки образца полимера, чтобы охарактеризовать химические свойства: молекулярную массу, распределение молекулярной массы, проанализировать морфологическую структуру и объемные свойства (Уровень III на рис. 2.)

Для определения содержания растворимых компонентов смолы используются методы высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) и ИК-спектроскопии.

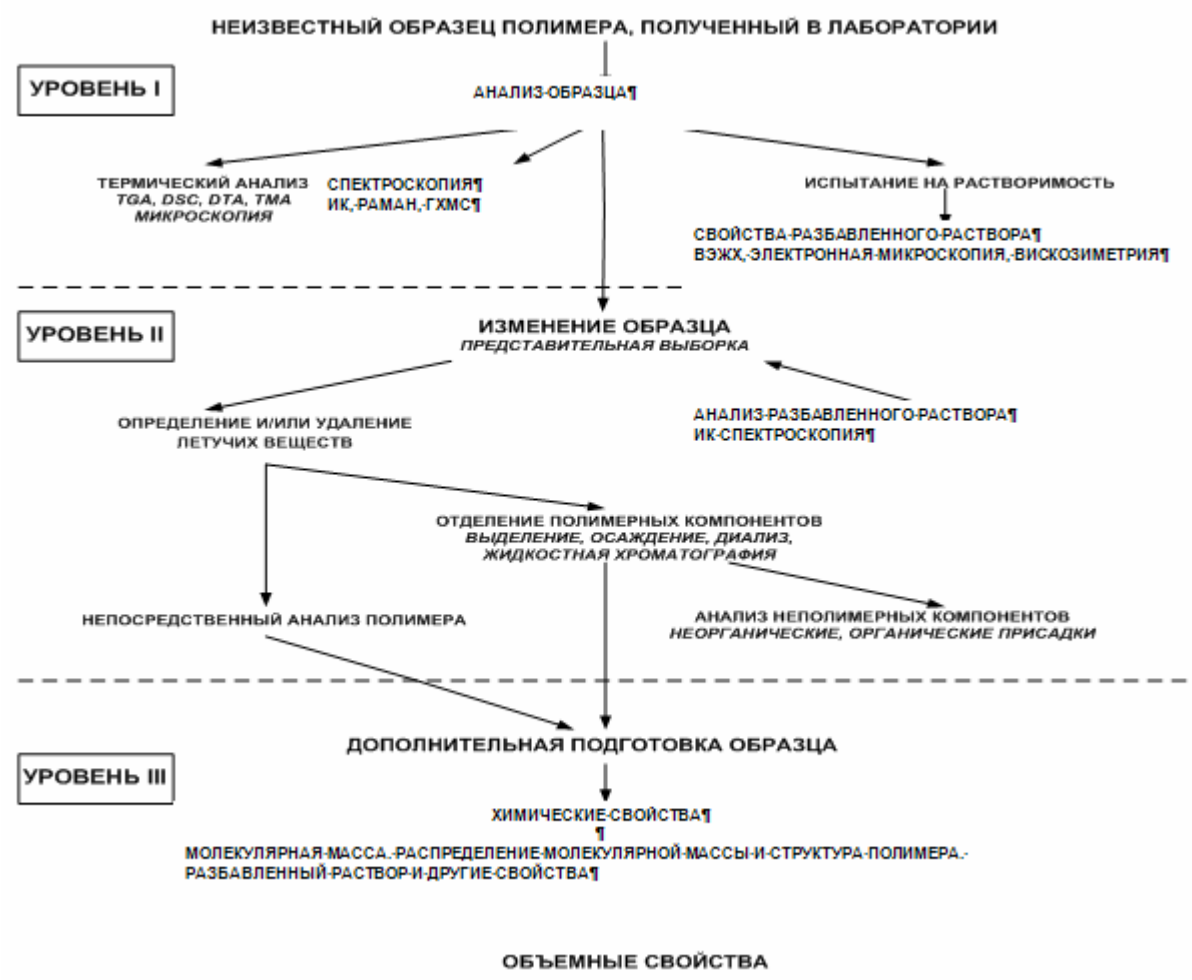


Рис. 2. Схема идентификации и определения свойств связующего

2.2. Методы определения технических характеристик препрегов

Возможность реализации комплекса высоких физико-механических свойств композитов, произведенных из препрегов, в значительной степени определяется качеством и составом препрега, т.е. армирующего материала (волокна, ткани), пропитанного неотвержденным полимерным связующим. Как правило, препреги состоят из волокон с предварительно обработанной поверхностью, пропитанных термореактивным и химически сложным по составу связующим. Содержание отвержденного связующего в композите, в зависимости от требований конструкции, колеблется от 28 до 60 процентов. В типичном термореактивном связующем содержится, например, несколько видов различных эпоксидных смол, отвердители, разбавители, модификаторы, термопластичные или эластифицирующие добавки, активаторы или катализаторы, остаточные растворители, неорганические вещества, а также различные примеси и побочные синтетические продукты. Кроме того, подобные связующие зачастую проходят несколько этапов отверждения или частичной реакции сшивки с волокном, в некоторых случаях и во время пропитки, чтобы исключить возможные изменения состава и качества при транспортировке, погрузке и хранении. Так, изменения молекулярной массы, молекулярно массового распределения полимера и равномерности пропитки весьма существенно сказываются на качестве композита при переработке. Также известно, что неконтролируемые незначительные изменения состава связующего могут явиться причиной возникновения сложностей при переработке и оказать негативное воздействие на комплекс свойств композиционных материалов при их использовании.

Определение характеристик препрега подразумевает качественный и количественный анализ волокна, его поверхности, границы раздела фаз волокно – связующее, химического состава связующего, примесей и загрязнений. Для композиционных материалов определение характеристик

сводится к описанию основных свойств и степени конверсии смолы в препреге, а также реологического и механического поведения сформованного композита при разных температурах и воздействии окружающей среды.

Самыми широко применяемыми методами для определения характеристик и качества препрегов являются:

1. Высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ)
2. Инфракрасная спектроскопия
3. Термический анализ
4. Реологический анализ

ВЭЖХ и ИК-спектроскопия позволяют быстро определять состав и изменения состава препрега, поэтому этими методами осуществляется контроль качества препрега и отдельных компонентов связующего. Методы термического анализа, такие как термогравиметрический анализ, дифференциальный термический анализ, дифференциальная сканирующая калориметрия, термический механический анализ, динамический механический анализ, а также исследование методом торсионного маятника дают важную косвенную информацию о составе связующих, о технологических режимах их переработки и их пригодности для получения композитов с высоким уровнем свойств. Для оценки вязкости и текучести термореактивных смол при отверждении часто применяют реологические и диэлектрические методы.

2.3. Методы анализа свойств композитов

При формировании и эксплуатации образца (изделия) из ПКМ возможно протекание различных процессов, сказывающихся на их характеристиках. Поэтому при анализе технических и эксплуатационных характеристик композитов и изделий из них необходимо учитывать широкий набор свойств. При этом многие характеристики необходимо измерять после различных воздействий (температура, среда, вибрация, длительные нагрузки) на образец (изделие) для оценки изменения этих характеристик после воздействий.

Таким образом, методы анализа свойств композитов можно разделить на несколько групп методов, причем многие методы необходимо применять как до воздействия на материал, так и после, для оценки произошедших в композите изменений.(см. рис.3)

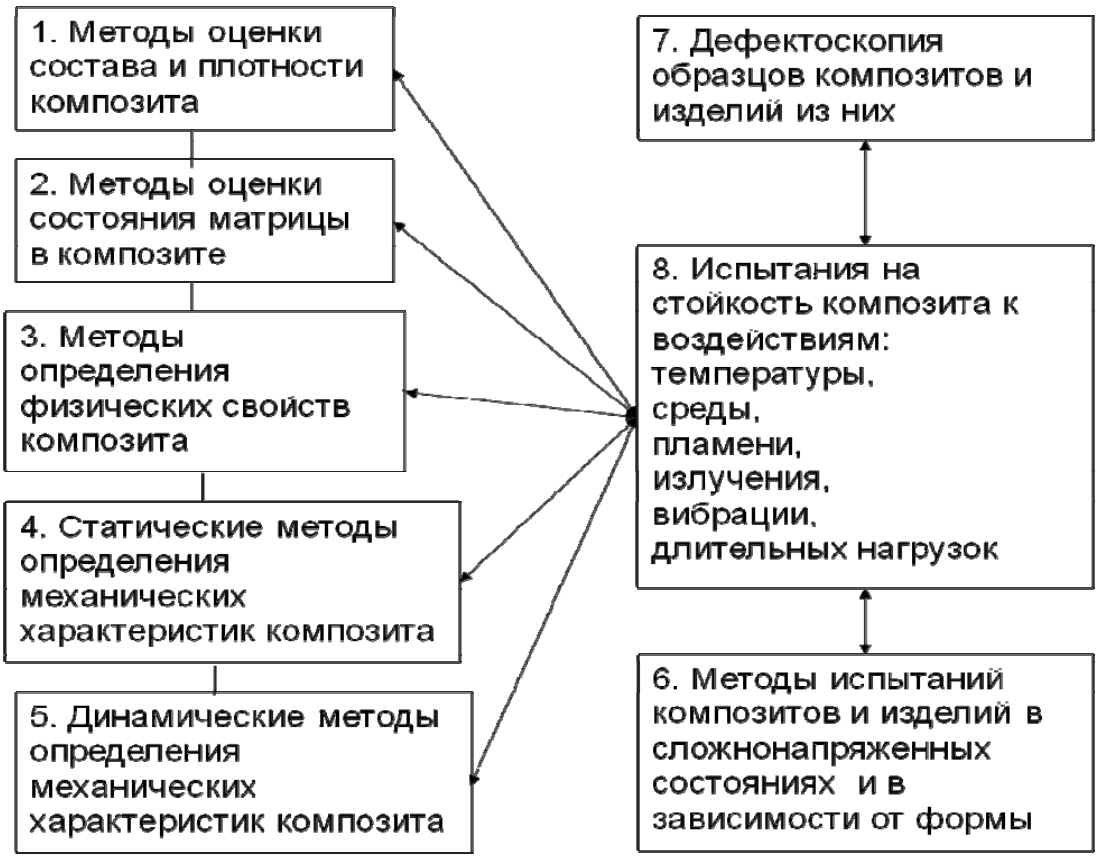


Рис. 3. Методы анализа свойств композитов

1. Методы, характеризующие брутто-состав (содержание волокна, связующего и микропустот), как правило, выявляют соотношение компонентов в отвержденном композите с помощью определения:

- плотности,
- толщины отвержденного слоя,
- поверхностной плотности,
- объемной доли волокна (удалением связующего)
- объемной доли пустот (анализ поперечных срезов),

- пористости.

Эта группа методов обязательна при анализе полученных образцов (изделий) и необходима после различных воздействий на них.

2. Методы, характеризующие состояние матрицы (состав и степень отверждения связующего в образце), как правило, определяют термохимические характеристики матрицы после отверждения и оценивают ее химический состав. К этой же группе методов можно отнести методы, характеризующие адгезию матрицы к волокну. По косвенным данным, получаем этой группой методов можно судить о полноте протекания процессов отверждения при данном режиме формования и соответствия состава связующего заявленному поставщиком. Этими методами определяют:

- температуру стеклования
- температуру плавления
- температуру разложения
- тепловые эффекты переходных процессов
- химический состав матрицы на поверхности и срезе материала
- смачиваемость матрицы на поверхности и срезе материал

Изменение характеристик, определяемых этими методами, после воздействий, моделирующих условия эксплуатации, также можно судить о изменении состояния матрицы и границы раздела фаз матрица – волокно в результате этих воздействий.

К этой же группе методов можно отнести и такие важнейшие технические характеристики композита как

- влагопоглощение
- влагопроницаемость

Эти технические характеристики образца композита связаны как с пористостью образца, так и с химическим составом и состоянием матрицы и границы раздела фаз матрица – волокно. Конденсация влаги внутри пор композита в условиях

резких перепадов температур приводит к значительным изменениями его технических характеристик.

С помощью этой же группы методов оценивают изменения, происходящие в матрице в результате воздействия внешней среды, что является одним из параметров, определяющих:

- влагостойкость
- керосиностойкость
- термостойкость
- атмосферостойкость,
- радиационная стойкость, и.т.д.

Стойкость композита по отношению к внешним воздействиям, как правило, определяется состоянием и изменениями в матрице, однако необходимо учитывать и изменения, происходящие в волокне и на межфазной границе.

Также к этой группе методов, характеризующих, в основном, состояние матрицы в композите можно отнести важнейшие технические характеристики, определяющие огнестойкость композитного материала:

- кислородный индекс (воспламеняемость)
- скорость распространения пламени
- задымление, токсичность дыма
- теплота, выделяемая при горении.

Огнестойкость композит, как правило, определяется химическим составом матрицы.

3. Методы определения физических свойств композита и изделия из композитов включают в себя теплофизические, электрофизические, и.т.д. По данным, определяемым этой группой методов определяют:

- КТР,
- теплопроводность,
- температуропроводность,
- электропроводность,

- диэлектрические характеристики,
- диэлектрические потери.

Эти методы характеризуют состояние композита как целого анизотропного материала, хотя КТР в направлении поперек волокна в большей степени определяется матрицей. Все теплофизические и электрофизические свойства в разных направлениях относительно армирующего материала различны, поэтому характеризуют анизотропию физических свойств композита. При этом также необходимо испытывать образцы как до имитирующих эксплуатационные факторы воздействий, так и после.

4. Статические одноосные механические свойства композита являются наиболее важными и информативными для практических рекомендаций использования композиционного материала в определенных видах конструкций. Эти же методы однозначно выявляют дефекты формования, косвенно свидетельствуют о недостатках связующего и являются основным инструментом оценки, сертификации и квалификации материала. Без испытания статических одноосных механических свойств композита ни один материал не может быть рекомендован к применению. Эти же методы дают однозначную оценку произошедшим изменениям в материале в результате внешних воздействий. Даже если все методы первых трех групп указывают на неизменность свойств матрицы и композита в результате, скажем, циклических температурных нагрузок, только механические испытания могут дать однозначный ответ, действительно ли материал сохраняет свою работоспособность. Поэтому именно эти методы испытаний представляются наиболее важными как с точки зрения сертификации образцов материалов из известных армирующих наполнителей и связующих, так и при малейших вводимых технологических новшествах и, особенно, при разработке новых типов связующих, добавок, армирующих наполнителей, и, собственно, композитов. К одноосным статическим испытаниям относят испытания на:

- растяжение,
- сжатие,
- сдвиг,
- изгиб,
- ударную вязкость
- трещиностойкость.

Весь комплекс испытаний проводится для специализированных образцов, размер и форма которых выбрана для получения однозначных и сравнимых характеристик, получаемых на приборах различного типа, подходящих для такого рода испытаний и жестко регламентируется системами стандартов. Получаемые характеристики используются при расчетах конструкций из композитов. Все эти свойства, благодаря анизотропности композитов, также различны в разных направлениях по отношению к армирующему волокну.

5. Динамические механические испытания композитов непосредственно связаны с предыдущей группой методов, однако отличаются от них измерением тех же свойств во времени, при циклических нагрузках и температурно-временных режимах нагрузок. Эти методы применяются только после положительного ответа на применимость материала в требуемой конструкции, полученных предыдущими группами методов, и моделируют условия эксплуатации. Поскольку температурно-временные зависимости характерны для любых изделий из полимеров, частично эти характеристики определяются свойствами матрицы. Однако роль границы раздела фаз и свойств самого волокна вносят в эти характеристики свой вклад, зачастую непредсказуемый никакими другими методами испытаний. Наиболее часто используются испытания на:

- усталостные свойства,
- вязкоупругие свойства,
- вибростойкость,
- износостойкость.

Получаемые характеристики и зависимости также используются при прогнозировании работоспособности композитных конструкций. Испытания проводятся как до, так и после воздействий окружающей среды, имитирующих эксплуатационные факторы.

6. Методы испытаний композитов и изделий в сложнонапряженных состояниях и в зависимости от формы являются завершающей стадией механических испытаний ПКМ в том случае, когда все предыдущие механические испытания дают положительный результат для использования композита в качестве материала конструкции. Сложнонапряженные состояния учитывают сочетание нагрузок различного типа в условиях, имитирующих эксплуатационные нагрузки. Например, это могут быть испытания на деформации кручения и растяжения, сочетающие деформации растяжения, изгиба и сдвига, имитирующие реальные нагрузки при деформации крыла. Стандарты на такие испытания не предусмотрены и выбираются по согласованию с заказчиком изделия. Механические испытания изделий в зависимости от формы также являются характеристиками композита, приближенными к эксплуатационным.

7. Дефектоскопические методы исследования образцов композитов и изделий из них являются неразрушающими методами, позволяющими выявить макро- и микро- дефекты структуры композита. Эти методы не определяют значения параметров материалов, а используются для выявления дефектов, возникших при изготовлении детали из-за нарушения технологии или обусловленные этой технологией. Также эти методы применяют для выявления дефектов возникших в процессе эксплуатации детали. Наиболее распространены методы ультразвуковой диагностики, однако в последние годы разрабатывается и ведется активное внедрение более современных методов неразрушающей диагностики композитов. В настоящее время для неразрушающей дефектоскопии используют:

- ультразвуковые методы,

- вибрационные методы,
- тепловые методы,
- методы акустико-эмиссионной диагностики,
- оптико-акустические методы
- компьютерную томографию.

Как правило, ультразвуковая диагностика применяется на предприятиях, выпускающих изделия из композитов, однако другие методы также применимы и сравнение данных всех методов позволяют выявить картину распространения дефектов в материале. Эти методы также не всегда стандартизованы, но желательны, особенно как методы контроля технологического процесса и при разработке новых композиционных материалов и новых типов изделий из них.

8. Испытания на стойкость композита к воздействиям температуры, среды (влага, керосин, окислители, атмосфера, и.т.д.), пламени, излучения, и.т.д. обязательны при разработке изделий из композитов. При этом образец композита (изделия) подвергают внешним воздействиям (натурные испытания, или ускоренная имитация внешних воздействий), а затем испытывают его механические свойства, и если эти свойства меняются, выясняют причину изменения всем комплексом используемых методов.

3. Типы связующих, применяемых для ПКМ

В настоящее время для получения изделий из ПКМ применяют широкий спектр полимерных связующих, в основном, подразделяющихся на два больших класса: термопластичные и термореактивные. Так, для авиационной промышленности, термопластичные полимеры применяют для получения композиционных материалов в деталях интерьера, внутренних воздуховодов и прочих неответственных элементов внутренних конструкций. Преимуществом термопластов является технологичность переработки, высокая ударная вязкость

и трещиностойкость. Термореактивные связующие в авиации широко применяют для конструкционно-ответственных деталей самолета (детали крыла, фюзеляжа, лопатки турбин, и.т.д.). Преимуществом термореактивных связующих является высокая механическая прочность и теплостойкость изделий, однако они уступают термопластам по ударной вязкости и трещиностойкости. Применяемые в конструкциях термореактивные полимеры также разделяют на несколько классов по уровню свойств. В последнее время активно развивается направление гибридных связующих, сочетающих термопластичные и термореактивные компоненты в смеси, что позволяет реализовать преимущества двух основных классов связующих.

Таблица. Преимущества и недостатки термореактивных и термопластичных связующих для ПКМ

Класс полимеров	Преимущества	Недостатки	Примеры связующих
Термореак-тивные	Высокая прочность Высокая термостойкость Высокая радиационная и химическая стойкость Низкая вязкость растворов (расплавов) Хорошие адгезионные свойства Долговечность	Хрупкость Низкая трещиностойкость Низкая ударная вязкость Плохая перерабатываемость Применение растворителей при приготовлении препрегов	Эпоксидные смолы Полиэфирные смолы Феноло-альдегидные смолы Полиимидные олигомеры
Термопла-стичные	Хорошая перерабатываемость Высокая ударная вязкость и трещиностойкость Отсутствие растворителей	Средняя и низкая прочность и термостойкость Низкая усталостная прочность Высокая вязкость расплава	Полиолефины Полиакрилаты Полисульфоны Полиэфир-имиды Полиэфир-кетоны Полифенилен-сульфид

Свойства ПКМ определяются свойствами наполнителя (волокон), полимерной матрицы (связующего) и межфазной границы волокно-связующее. Насколько реализуются механические характеристики волокон, зависит от таких свойств полимерной матрицы, как прочность, жесткость, пластичность, вязкость разрушения, ударная вязкость. Термостойкость, термостабильность, ударная прочность, водо- и атмосферостойкость, химическая стойкость, механические свойства ПКМ в направлении поперек волокон определяются именно полимерной матрицей и свойствами границы раздела фаз. Кроме того, при разработке связующих необходимо учитывать и их технологические свойства (время и кинетика отверждения, вязкость и давление переработки, смачиваемость армирующего материала, усадка, наличие и токсичность применяемых растворителей и прочие).

Для изделий из ПКМ, в зависимости от их назначения, применяют различные виды наполнителей, полимерных связующих и технологий получения. Технические параметры, определяющие качество ПКМ, и технологии их изготовления, а также определяющие характеристики связующих и образцов ПКМ, выбираются соответственно целевым свойствам ПКМ, которые определяются как свойствами наполнителя и полимерного связующего, так и свойствами препрега.

3.1. Термореактивные (олигомерные) связующие.

Отличительной чертой всех термореактивных (олигомерных) связующих является образование сетчатых структур в результате химической реакции би- или полифункциональных олигомеров и (или) низкомолекулярных веществ (процесс отверждения).

По определению Штаудингера, сетчатыми или пространственными называются полимеры, в которых составляющие их цепи соединены химическими связями в трех направлениях. Вопрос о связи свойств сетчатых полимеров со структурой является одной из наиболее сложных проблем физической химии полимеров. В значительной мере сложность этой проблемы обусловлена тем, что до настоящего времени не разработано адекватных методов количественного описания структуры трехмерных полимеров.

Можно выделить два уровня структуры полимеров - молекулярный и надмолекулярный. Молекулярная структура полимера описывает его химическое строение, т. е. состав и порядок связи отдельных атомов и групп в полимерной молекуле. Однако свойства сетчатых эпоксидных полимеров зависят не только от химического строения молекул полимера, но и от пространственного расположения образующих полимер молекулярных цепей. В настоящее время можно считать установленным, что все полимеры от аморфных до кристаллических обладают той или иной степенью упорядоченности, зависящей как от химической природы полимера, так и от способов его получения и переработки, причем эта упорядоченность обусловливается не только наличием кристаллической решетки даже в кристаллических полимерах, а связана именно с характерной чертой полимеров - наличием длинных молекулярных цепей.

Для описания этого уровня организации полимеров вводится термин «топологическая структура», под которым подразумевается тот уровень организации молекулярных цепей полимера и связи между их элементами,

который можно выражать в виде графа без учета конкретного химического строения элементов. При таком описании полимер представляют в виде пространственной системы нитей, абстрагируясь от химической природы молекул полимера. С топологической точки зрения под сетчатыми, или трехмерными полимерами следует понимать такую полимерную систему, молекулы которой могут достигать макроскопических размеров и характеризоваться наличием большого числа разветвлений и циклов разного размера, т. е. могут представлять собой бесконечный циклический граф.

Надмолекулярная структура характеризует такие структурные образования в полимерах, размеры которых значительно превосходят размеры молекул. Термин «надмолекулярная структура» является довольно расплывчатым, особенно для трехмерных полимеров, в которых невозможно выделить отдельные молекулы, и может относиться к самым различным по своей природе образованиям.

Жидкие смеси олигомеров с отверждающими агентами, как правило, имеют низкую вязкость и легко пропитывают наполнитель, образую непрерывную олигомерную отверждаемую матрицу. Отверждение матрицы может проходить при комнатных и повышенных температурах. При этом пропитанные наполнители (препреги) могут существовать в течение длительного времени при определенных условиях хранения, когда скорость химической реакции отверждения (образования полимерной сетки) крайне низка. Смеси олигомеров, как правило, называют смолами. Поскольку функциональных групп и химических реакций, приводящих к образованию полимерных сеток, существует огромное количество, термореактивных связующих (смол), применяемых на практике для получения ПКМ, также очень много. Наиболее широко употребляемые смолы можно разделить на несколько основных классов по химическому строению олигомерных компонентов. Ниже рассматриваются важнейшие классы термореактивных смол.

3.1.1. Ненасыщенные олигоэфирные связующие: олигомалеинаты и олигоакрилаты.

К полиэфирам относят полимеры, основным элементом химического дизайна элементарного звена которых являются кислородсодержащие простые эфирные **– C – O – C -** или сложноэфирные группы $-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-O-$.

Первый тип полиэфиров называется простые полиэфиры, а второй тип - сложные полиэфиры. Соответственно, олигомеры полиэфиров называются олигоэфирами, или полиэфирными смолами. Сложные поли- или олигоэфиры применяются, например, в деревообработке в значительных объемах.

Сложные поли- или олигоэфиры подразделяют на насыщенные и ненасыщенные.

В цепях молекул насыщенных поли- или олигоэфиров нет кратных двойных связей. Насыщенные полиэфиры получают поликонденсацией насыщенных двухосновных кислот (или их ангидридов) с двух- или трехатомными спиртами.

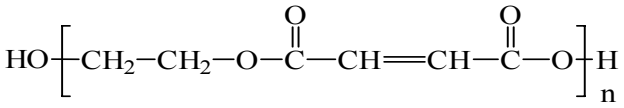
Насыщенные олигоэфиры, полученные в присутствии растительных масел, называются алкидными смолами.

Насыщенный олигоэфир на основе двухатомного спирта этиленгликоля и адипиновой кислоты имеет следующее строение:

$$HO\left[CH_2-CH_2-O-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-O\right]_n H$$

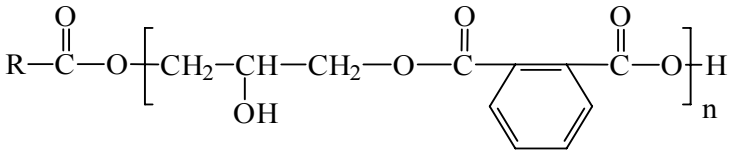
Ненасыщенные полиэфиры получают поликонденсацией непредельных (ненасыщенных) двухосновных кислот (или их ангидридов) с двух- или трехатомными спиртами, поэтому в цепочках молекул получаемых олигомеров или полимеров имеется реакционноспособная двойная связь - R - CH = CH - R -.

Ненасыщенный полиэфир на основе непредельного малеинового ангидрида и двухатомного спирта этиленгликоля имеет вид:



3.1.1.1. Глифтали

Алкидные глифталевые смолы синтезируют конденсацией глицерина с фталевым ангидридом в присутствии жирных кислот растительных масел в расплаве при температуре 220-240 ^{0}С. Получают олигомеры следующего строения:



В результате конденсации образуются линейные и разветвленные термореактивные олигомеры, которые впоследствии медленно отверждаются за счет взаимодействия оставшихся реакционноспособных гидроксильных **- OH** и карбоксильных **- COOH** групп и образуют сетчатые нерастворимые и неплавкие покрытия.

Глифтали представляют собой высоковязкие липкие полупрозрачные вещества. Цвет глифталей от светло-желтого до желто-коричневого. Глифтали имеют молекулярную массу от 1500 до 5000. Они растворяются в толуоле, спирте, ксилоле, уайт-спирите. Обычно глифтали сразу растворяют в органических растворителях и получают растворы с концентрацией олигомера (глифталя) 40÷60%. Плотность растворов 900 – 1050 кг/м^3.

Глифтали при комнатной температуре медленно отверждаются или как обычно говорят "высыхают". В отсутствие растительных масел при отверждении наблюдается значительная усадка материала и после "высыхания" образуются хрупкие покрытия.

Для снижения усадки, ускорения отверждения и повышения эластичности покрытий глифтали модифицируют растительными маслами.

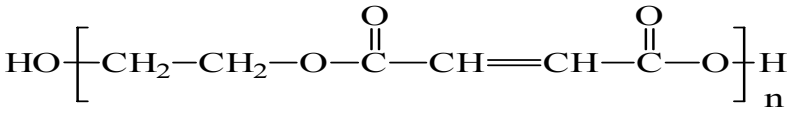
Глифталевые смолы (олигомеры) преимущественно используют:

- как основной компонент (основу) лакокрасочных (отделочных) материалов, таких как лаки, эмали, краски, грунтовки
- как основу клеев,
- как связующие в производстве стеклопластиков,
- для пропитки текстурных и кроющих бумаг в производстве бумажных смоляных пленок для облицовки мебели.

Более 70 % всего объема выпускаемых алкидных полиэфирных смол идет на изготовление лаков и эмалей. Покрытия или клеевые швы после отверждения глифталей обладают антикоррозионными свойствами, приятным внешним видом, хорошей атмосферостойкостью и термостойкостью до 150 ^{0}С. Помимо масел для ускоренного отверждения в глифтали добавляют ускорители – сиккативы, в основном, нафтенаты или резинаты кобальта и марганца

3.1.1.2. Ненасыщенные олиго- и полиэфиры

Среди ненасыщенных полиэфиров наиболее распространены продукты конденсации малеинового ангидрида с этиленгликолем, которые называют олигоэфирмалеинаты и имеют следующее строение:



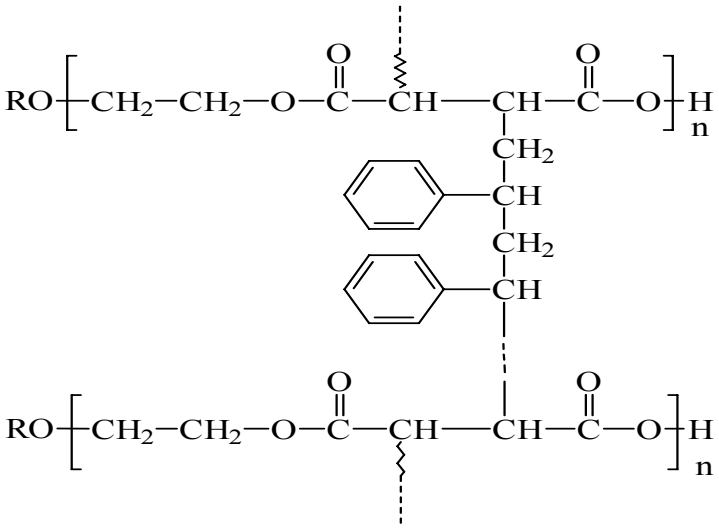
Получаемые олигоэфирмалеинаты содержат ненасыщенную связь - R - CH_2 = CH_2 - R -, которая способна легко отверждаться при комнатной температуре без выделения низкомолекулярных побочных продуктов.

Олигоэфирмалеинаты представляют собой прозрачные бесцветные жидкости невысокой вязкости. Пропускают 92 % солнечного света. Не изменяют естественного цвета древесины. Олигоэфирмалеинаты имеют

молекулярная массу от 300 до 3000 и плотность 1100-1500 кг/см^3, хорошо растворяются в органических растворителях и в мономерах. Растворы олигоэфирмалеинатов имеют невысокую вязкость, прозрачны и не изменяют естественного цвета древесины. Отличаются хорошей адгезией к стекловолокну, бумаге и металлам. При «высыхании», т.е. отверждении с образованием прочного полимера сетчатой структуры, наблюдается минимальная усадка покрытий.

Как правило, ненасыщенные олигоэфиры растворяют при Т = 70^{0}С в мономере (чаще всего в стироле) и получают 60-75 %-ные растворы. Эти растворы называют ненасыщенными полиэфирными смолами **НПС**. Они служат основой связующих в производстве стеклопластиков, применяются для пропитки бумаг и для изготовления лаков, эмалей и грунтовок.

Ускоренное отверждение покрытий проводят либо при нагревании, либо под действием УФ или ИК – излучения, либо под воздействием пучка ускоренных электронов. Отверждение (сшивание) молекул происходит за счет раскрытия двойных связей в молекулах олигоэфиров и в молекулах мономера стирола, в результате чего молекулы олигоэфира сшиваются «мостиками» из молекул стирола.



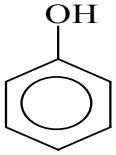
Для устранения хрупкости, повышения эластичности и механической прочности покрытий ненасыщенные олиго- (поли)эфиры модифицируют насыщенными кислотами (адипиновая, себациновая, фталевая).

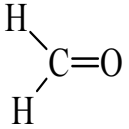
Покрытия на основе модифицированных полиэфиров твердые, механически прочные, обладают блеском, хорошими электроизоляционными свойствами и стойки к действию воды, бензина, масел и разбавленных кислот. Покрытия устойчивы до температуры +80 - +100^{0}С.

Из ненасыщенных поли- и олигоэфиров получают изоляцию в электро- и радиотехнике, цементы, наливные полы, а также стеклопластики. Стеклопластики используются для изготовления кузовов, бамперов, тюнинговых деталей автомобилей. Из стеклоткани, пропитанной ненасыщенным полиэфиром, формуют корпуса лодок и катеров, устраняют повреждения на кузовах автомобилей, лодок и катеров. Ненасыщенные полиэфирные смолы дешевле и удобнее, чем эпоксидные. Они менее вязки, легко наносятся и быстро отверждаются при обычных условиях. Ненасыщенные полиэфирные смолы хорошо совмещаются с различными пигментами, красителями, пластификаторами и сухими сыпучими наполнителями (мел, тальк, песок, каолин и т.д.) Из них методом заливки в формы изготавливаются изделия декоративного назначения: фурнитура, статуэтки, пуговицы и др. галантерейные изделия, полимербетоны и искусственный камень (столешницы мебели, подоконники, плинтуса, облицовка каминов, раковины, ванны, мойки, плитка).

3.1.2. Фенолоальдегидные смолы: новолачные и резольные

Среди фенолоальдегидных смол наиболее широко применяются продукты конденсации фенола и формальдегида – фенолформальдегидные смолы (ФФС).





фенол формальдегид

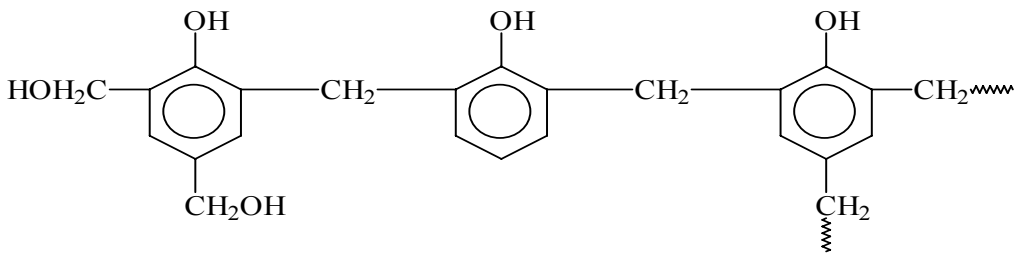
В настоящее время выпускается в основном 2 вида ФФС: резольные и новолачные.

3.1.2.1. Резольные фенолоформальдегидные смолы (олигомеры)

Сырьем для производства ФФС служит кристаллический фенол и формальдегид в виде водного раствора – формалина.

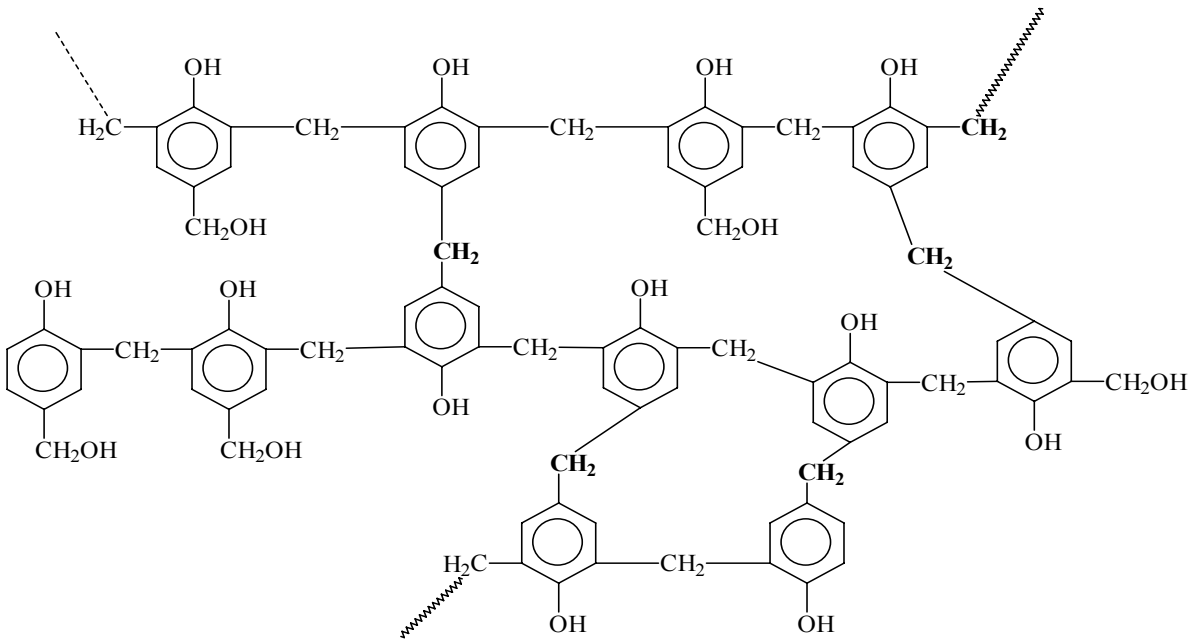
Синтез резольных ФФС проводят в щелочной среде при температуре около 70^0С при мольном избытке формальдегида.

Молекулы резольных ФФС имеют разветвленное строение



Резольные ФФС (резолы) чаще всего – это вязкие клейкие водные эмульсии. Цвет смол зависит от типа катализатора, применяемого при синтезе. Олигомеры (смолы), полученные в присутствии аммиачной воды, гидроксида бария, имеют желтовато-коричневый цвет. ФФС, полученные в присутствии едкого натра или едкого кали, имеют красновато-коричневый (часто вишневый) цвет. Плотность резольных ФФС - 1100÷1300 кг/м^3.

Резольные ФФС хорошо растворяются в спиртах, ацетоне, сложных эфирах (этилацетате, бутилацетате) и в растворах щелочей. ФФС обладают хорошей адгезией (клеящей способностью). Резолы не стабильны при хранении. Максимальный срок их хранения – 3 недели. При длительном хранении у резолов возрастает вязкость, понижается текучесть и растворимость.



При нагревании до 170÷180^{0}С происходит отверждение резольных ФФС, молекулы резольных ФФС взаимодействуют друг с другом и образуют полимер сетчатого строения, который называется резит**.**

Резиты не растворяются в органических растворителях, не плавятся.

Отверждение (сшивание) обычно проводят в момент изготовления готового изделия: в ходе прессования древесностружечных плит ДСП, древесно-слоистых пластиков, древесноволокнистых плит ДВП, фанеры, гнутоклееных изделий, в период сушки , пропитанных бумаг, лаковых покрытий и клеевых слоев.

Резиты стойки к воде, органическим растворителям, кислотам (за исключением серной H_2SO_4, азотной H_2NO_3). Набухают и разрушаются в растворах щелочей, особенно при нагревании. Резиты атмосферостойкие, механически прочные, устойчивы при нагревании до температуры 200^{0}С. Резиты обладают хорошими диэлектрическими (электроизоляционными) свойствами.

Основные направления использования резольных ФФС приведены ниже на схеме

3.1.2.2. Новолачные фенолформальдегидные смолы

Новолачные ФФС отличаются от резольных линейным строением молекул.

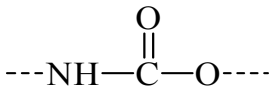
Новолачные ФФС получают в кислой среде при небольшом избытке фенола. Новолачные ФФС – это твердые стекловидные полупрозрачные чешуйчатые вещества, которые хорошо растворяются в органических растворителях. Долго хранятся в сухих помещениях. Отверждаются только после добавки отвердителей (параформ или уротропин). Основное применение новолачных ФФС – приготовление лаков и пресс-порошков, производство пенопластов и абразивных материалов.

Самостоятельное применение имеют фенолоспирты - продукты первичной конденсации фенола с формальдегидом в щелочной среде в виде водных растворов с концентрацией олигомера 45-55 %. Фенолоспирты применяют как связующее в производстве абразивных материалов (например, шлифовальных кругов) и в производстве теплоизоляционных материалов.

Покрытия, клеевые швы на основе ФФО обладают высокой водостойкостью.

3.1.3. Уретановые смолы (полиуретаны)

Полиуретанами называют полимеры, макромолекулы которых содержат в основной цепи уретановую группу вида.



Внешний вид и свойства полиуретанов зависят от природы и длины участков цепи между уретановыми группировками, от структуры цепей (линейная или сетчатая), от молекулярной массы и др. Полиуретаны могут быть вязкими жидкостями или твёрдыми продуктами — от высокоэластичных мягких резин до жёстких пластиков.

Полиуретаны могут быть как линейные, так и сшитые. Плотность – 1100-1220 кг/м^3. Хорошие диэлектрики. Не растворяются в воде и традиционных растворителях.

Линейные ПУ обладают высокой адгезией к дереву, бумаге, тканям, металлам, стеклу, штукатурке, поэтому их применяют как основу полиуретановых лаков для мебели, эмалей и клеев. Растворяются только в сильнополярных растворителях, таких как диметилформамид.

Полиуретановые покрытия имеют матовый цвет, эластичны, устойчивы к действию кислот, минеральных и органических масел, бензина, окислителей, теплостойкие. Недостаток жидких ПУ - их горючесть и токсичность вследствие токсичности исходных мономеров-изоцианатов. Маркировка полиуретановых

лаков обычно начинается с буквенного обозначения **УР**, а полиуретановых клеев – **ПУ, ВК** и др.

Сшитые полиуретаны могут быть эластичные и жесткие. Около 80-90% всех выпускаемых ПУ составляют вспененные пенополиуретаны. Вспенивание полиуретанов происходит в момент отверждения и изготовления готового изделия. Эластичные пенополиуретаны называют поролоном. Из поролона изготовляют блоки и отдельные элементы мягкой мебели, сиденья, подлокотники, подголовники для всех видов транспорта и др. изделия

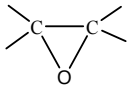
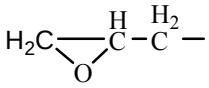
Из жесткого ПУ изготовляют каркасы кресел, решетки радиаторов для автомобилей, мебельные ручки, мебельные пуговицы, карнизы, декоративные элементы (потолочные розетки), емкости и др. изделия (смотри фото). Жесткий вспененный полиуретан используется в качестве теплоизоляционного материала.. Стойкость к старению у полиуретановых эластомеров в несколько сотен раз выше, чем у натурального и искусственного каучуков.

Полиуретановые клеи дороги, но обеспечивают очень высокую прочность склейки, поэтому их применяют как в космической технике, так и для приклеивания верха обуви к подошвам. Температурный интервал эксплуатации ПУ изделий о т - 50 ^{0}С до + 130 ^{0}С.

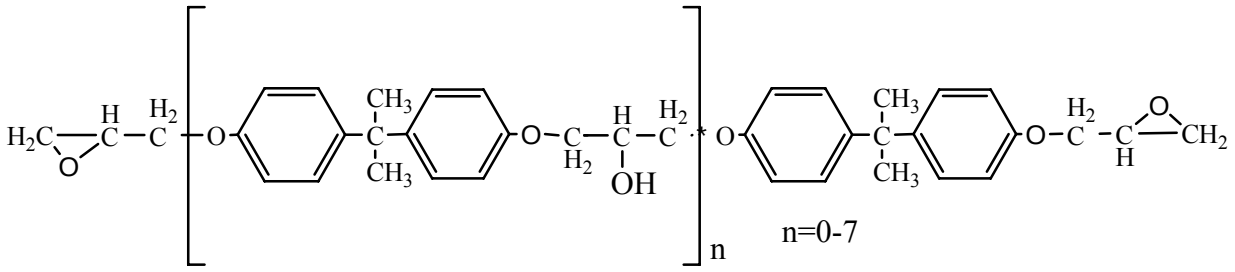
3.1.4. Эпоксидные смолы.

Эпоксидные смолы являются важнейшим классом реактопластов, широко применяемым от бытовых клеевых композиций до конструкционных ПКМ.

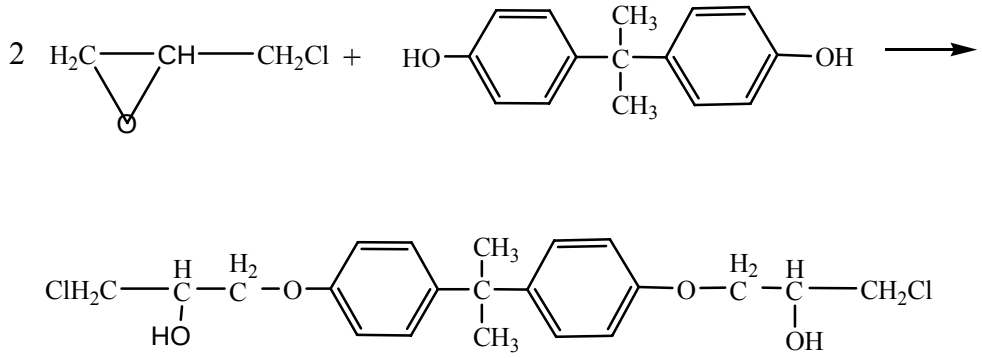
3.1.4.1. Получение и применение эпоксидных смол.

Эпоксидные смолы, содержащие в молекуле не менее двух эпоксидных  (оксирановых, α-оксидных) или глицидиловых  групп, включают множество разнообразных соединений.

Наиболее широкое распространение получили диановые ЭС, синтезируемые на основе 4,4`-дигидроксифенил-2-пропана (бисфенола А) и эпихлоргидрина. ЭС этого типа составляют основную часть рынка эпоксидных соединений. Диановая ЭС представляет собой простой полиэфир с концевыми эпоксидными и вторичными гидроксильными группами, распределенными по полимерной цепи:



При взаимодействии эпихлоргидрина и бисфенола А образуется дихлоргидринглицериновый эфир при дальнейшей поликонденсации которого получается линейная олигомерная эпоксидно-диановая смола. С увеличением степени поликонденсации ЭС превращаются из вязких продуктов в полутвердые и хрупкие материалы.



Полифункциональные смолы на основе эпоксисодержащих фенольных, крезольных и новолаков на основе бисфенола А используются для производства материалов подложек с высокой плотностью сшивки.

Фенольные и бисфенол А новолаки характерны чрезвычайно низким содержанием свободных фенолов, и в то же время – особенно высокой физической и химической чистотой. Они используются в качестве отвердителей материалов, для которых необходима высокая

термостабильность. Эти продукты могут поставляться как в виде твердых смол (применяются в процессах пропитки без растворителя), так и в виде растворов.

Неотвержденные ЭС – термопластичные продукты, имеющие цвет от желтого до светло-коричневого и консистенцию от вязкой жидкости (Mn<600) до твердого стеклообразного вещества (Mn>1000). Они растворяются в кетонах, сложных эфирах, диоксане, хлорбензоле, особенно хорошо – в метилэтилкетоне, метилциклогексаноне. Низкомолекулярные смолы, в отличие от высокомолекулярных, растворяются в спиртах и ароматических углеводородах. Растворы и расплавы смол могут храниться длительное время (более года).

Для характеристики ЭС используют эпоксидное число, т.е. содержание эпоксидных групп на 100 г смолы. Так, смолы ЭД-20 и ЭД-16 содержат соответственно 19-22% и 16-18% эпоксидных групп.

Эпоксидные смолы имеют широкое распространение в различных отраслях, как клеи, связующие для ПКМ, лаки и краски различного типа. При получении изделий из эпоксидных смол из сравнительно низкомолекулярных олигомеров с добавками различных модификаторов при отверждении получают неплавкие и нерастворимые матрицы и покрытия с хорошей химической и водостойкостью.

3.1.4.2. Отвердители для эпоксидных смол

Эпоксидные группы могут взаимодействовать с разнообразными химическими соединениями, образуя развитую трехмерную пространственную структуру. Наиболее распространенными типами отвердителей являются:

- первичные и вторичные амины, диамины, полиамины и их смеси;
- ангидриды;
- фенолы;
- соединения каталитического типа (кислоты и основания Льюиса).

Для специальных целей применяют также полиамиды, тиолы, изоцианаты, основания Манниха, имидазолы, различные ускорители и катализаторы отверждения.

Основные механизмы отверждения эпоксидных смол представлены на Рис…

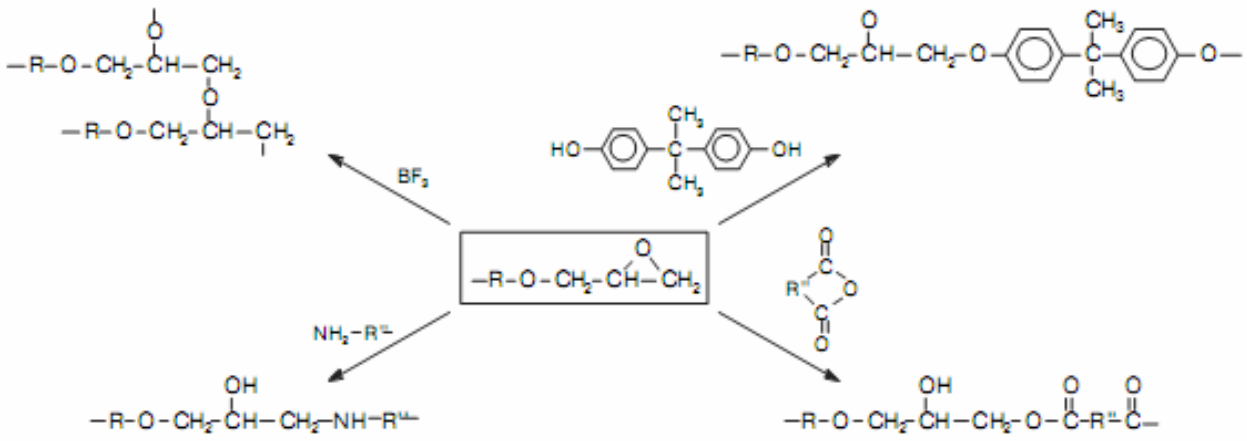
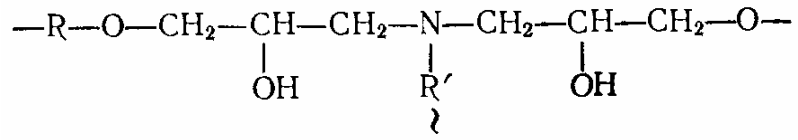


Рис. 4. Основные механизмы отверждения эпоксидных смол

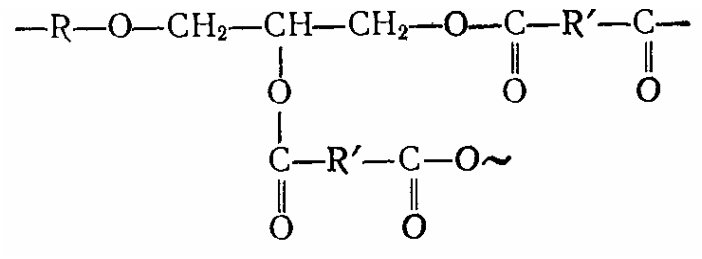
3.1.4.3. Влияние природы отвердителя на свойства эпоксидных матриц

Строение и свойства эпоксидных полимеров из одних и тех же эпоксидных олигомеров, получаемых тремя основными способами (с помощью отвердителей аминного и ангидридного типов и путем катионной гомополимеризации) принципиально различны. В каждом из этих трех случаев фрагменты пространственной сетки, содержащие химические узлы, будут иметь различное строение:

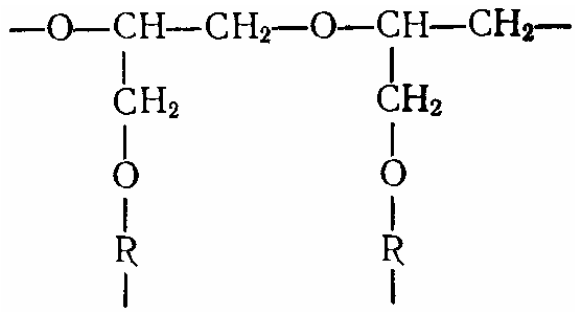
при аминном отверждении



при ангидридном отверждении



при гомополимеризации



Эпоксидный полимер, образованный с помощью аминного сшивающего агента, характеризуется большим содержанием ОН-групп в единице объема, чем исходный олигомер, тогда как при отверждении ангидридами содержание ОН-групп несколько снижается [11], а при гомополимеризации олигомеров новые гидроксильные группы не появляются. Таким образом, характерным отличием представленных выше модельных фрагментов пространственной сетки будет в первом случае наличие групп ОН и третичного атома азота, во втором — сложных, а в третьем — простых эфирных связей. Химическое строение сетки определяет, в частности, термостойкость эпоксидного полимера. Так полимеры, полученные ангидридным отверждением более

термостойки, чем полученные остальными методами, однако для отвеждения такого типа требуются и повышенные температуры.

При подборе отвердителя обычно учитывают следующие факторы:

- свойства самого отвердителя и легкость переработки композиций (токсичность, температура и продолжительность отверждения, вязкость и жизнеспособность, тепловыделение и усадка в процессе отверждения и другие технологические параметры);
- свойства получаемых полимеров (адгезия к различным материалам, деформационно-прочностные и диэлектрические характеристики, теплостойкость, химическая стойкость и т. п.).

Выбор отвердителя определяется конкретным назначением изделия и условиями его эксплуатации.[8]

3.1.4.4. Модификация эпоксидных композиций термопластами

Известно, что отвержденные эпоксидные полимеры являются достаточно хрупкими матрицами, поэтому широкое распространение получили различные методы их модификации. Например, введение в олигомер термопластичных модификаторов позволяет повысить прочностные характеристики отвержденных композиций без снижения модуля упругости и температуры стеклования.

В качестве добавок могут применяться реакционноспособные и нереакционноспособные эластомеры, полисульфоны, полиимиды, полиэфииримиды, сополиэфиры, полиэтилентерефталат, полиметилметакрилат, поликарбонаты.

При разработке эпоксидных, а также и некоторых других связующих, являющихся в большинстве случаев многокомпонентными системами, особое значение приобретает вопрос о совместимости компонентов. Как правило, термопласт растворяется в эпоксидном олигомере, а в процессе отверждения происходит фазовое разделение, которое инициируется ростом молекулярной

массы эпоксидного олигомера. В зависимости от условий отверждения фазовое разделение может протекать через образование и рост зародышей второй фазы или через спинодальный распад, т.е. формируется микрогетерогенная структура с областями, обогащенными одним из компонентов [17, 18]. При этом несовместимость компонентов и как следствие этого, неоднородность композиций, позволяют в ряде случаев получать системы с улучшенными свойствами по сравнению с немодифицированными эпоксидными полимерами.

Температурный режим отверждения определяет тип фазового разделения, а, следовательно, размер частиц дисперсной фазы. Тип фазового разделения оказывает существенное влияние на ударную прочность ПКМ. Считается, что выделяющаяся в процессе отверждения фаза полимера образует гомогенную дисперсию с размером частиц менее 1 мкм, обеспечивая снижение внутренних напряжений и повышение ударной вязкости, эластичности и трещиностойкости.

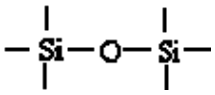
Максимальная теплостойкость композиции зависит от значения Тс модификатора. Если Тс модификатора ниже, чем у полимера-матрицы, то желательно добиваться максимального фазового разделения в процессе отверждения (модификация эластомерами). Если модификатор более теплостоек, чем эпоксиполимер - оптимальным может оказаться получение однофазной системы.

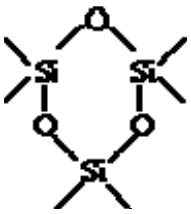
Для достижения наибольшего модифицирующего эффекта добавки необходимо сильное адгезионное взаимодействие межу матрицей и включениями. Очевидно, что наиболее прочным межфазное взаимодействие будет при образовании химических связей между фазами, т.е. модификатор должен иметь в своем составе функциональные группы, способные реагировать с одним из компонентов отверждающейся системы [27].

3.1.5. Кремнийорганические связующие

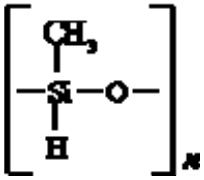
Кремнийорганические связующие представляют собой жидкости, каучуки и смолы разных молекулярных масс, содержащие кремний в основной цепи.

Силоксаны содержат атомы кремния, связанных кислородными мостиками: дисилоксан, трисилоксан; полисилоксаны, замкнутые циклы – циклосилоксаны.





Жидкости, в молекулах которых к каждому атому кремния присоединены одна метильная группа CH_3 и один атом водорода H



нашли широкое применение для обработки (аппретирования) текстиля. Ткани, обработанные ими, приобретают водоотталкивающие свойства. Более того, силиконовый аппрет не удаляется ни стиркой, ни химической чисткой.

Кремнийорганические смолы благодаря своим превосходным качествам находят разнообразное применение. Исключительная гидрофобность, термостойкость и другие ценные качества материалов на их основе позволили повысить надежность работы машин и оборудования, уменьшить их вес, сократить расход материалов и способствовали созданию новых более совершенных электроизоляторов, защитных покрытий и т.д. Ниже указаны основные области применения кремнийорганических смол.

Смолы для покрытий используются в производстве красок, лаков и эмалей для улучшения внешнего вида и защиты объектов от коррозии и от воздействия высоких температур (например, в случае металлических дымовых труб).

Связующие для слоистых материалов применяются для соединения в блоки большого числа слоев бумаги, ткани, асбеста или стеклоткани с целью получения прочных, надежных листовых материалов – слоистых диэлектриков, используемых для изготовления электрических панелей, изоляторов и прокладок в высоковольтных трансформаторах.

Водоотталкивающие смолы применяют в составах для пропитки или обмазки каменной кладки и для получения водостойкого бетона.

Формуемые смолы сходны со связующими для слоистых материалов с тем лишь различием, что в них вместо ткани или бумаги используются наполнители. Этим смолам можно придавать самую сложную форму. Из них штампуют втулки, шестерни, детали электрических переключателей, разъемов, патронов, электронного оборудования и моторов.

Электроизоляционные материалы, сделанные из кремнийорганических смол, термостойки, устойчивы к озону и агрессивным средам. Переход на детали из таких смол позволяет улучшить технические характеристики и долговечность электрооборудования.

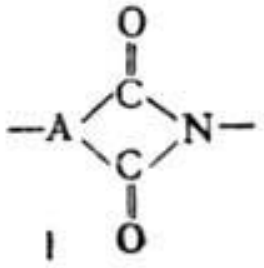
Кремнийорганические полимеры с большими молекулярными массами после соответствующей термической обработки сшиваются поперечными связями с образованием силиконового каучука, при дальнейшей вулканизации которого получаются эластомеры, почти неотличимые от резин, получаемых из натурального каучука. В зависимости от степени сшивания можно изменять свойства (эластичность, прочность, твердость и т.п.) получаемых материалов. Силиконовые резины эластичны при растяжении и по отскоку. Их можно отформовать в листы, трубы или изделия сложной формы, а также превратить в массу, затвердевающую при комнатной температуре. Они сохраняют эластичность при достаточно низких температурах, когда обычная синтетическая резина становится хрупкой, и при довольно высоких температурах, когда обычная резина превращается в клейкую массу. Они также не подвержены старению, воздействию погоды, воды, электричества, большинства кислот, щелочей, солей и масел.

Такие свойства полиорганосиликоновых эластомеров неоценимы для многих специальных целей.

Неполный список изделий из них включает: прокладки и заглушки в домашних паровых утюгах и тостерах; изолирующие трубки для защиты свечей зажигания и электрооборудования в автомобилях, самолетах и судах; изоляционные втулки для конденсаторов и трансформаторов; изоляторы для наружной осветительной арматуры, электрических печей и нагревателей, моторов и навигационных систем; упругие уплотнители и замазки; покрытия для тканей из стеклянного и асбестового волокна и герметизирующих прокладок для самолетов, летающих на больших высотах.

3.1.6. Полиимидные и бисмалеимидные связующие.

Одним из важнейших классов термостойких термореактивных связующих являются сетчатые полиимиды и бисмалеимиды, т.е. полимеры, содержащие в основной или боковой цепи имидные циклы,



координирующиеся друг с другом в полимерной матрице, что и придает ей повышенную механическую прочность и термостойкость

3.1.6.1. Получение полиимидов и бисмалеимидов.

Для синтеза сетчатых полиимидов и бисмалеимидов используют мономеры с числом функциональных групп в молекуле больше двух, а также реакционноспособные олигомеры, содержащие имидные циклы. Функциональные концевые группы: этинильные, нитрильные, изоцианатные,

акриламидные или др., а также кетонные, дифениленовые и др. в основной цепи. При их технологической переработке необходимо, чтобы олигомер мог плавиться и течь в процессе формовании композита при температурах от 150 ºС. Сетчатые полиимиды не размягчаются до начала термического разложения на воздухе (до 400^0С); не растворяются и не набухают в органических растворителях.

Например, в случае связующих на основе смесей имидообразующих мономеров растворимый олигомер получают в результате реакции диангидрида тетракарбоновой кислоты, ароматического диамина и норборненового (эндикового) ангидрида через образование со спиртами диэфиров с последующими превращениями в имидный олигомер с концевыми норборненовыми группами, рис.5. Молекулярный вес олигомера можно варьировать путем изменения соотношения концентраций реагентов.

Пиролитическое отверждение происходит путем реакции между концевыми норборненовыми группами, в результате которой при температуре 270— 310 °С образуются малеимидные концевые группы и циклопентадиен. Химически очень активные малеимидные группы сополимеризуются с циклопентадиеновыми и норборненовыми группами. Таким образом происходит трехмерное сшивание полимера без выделения летучих веществ и образования пор, рис.6.

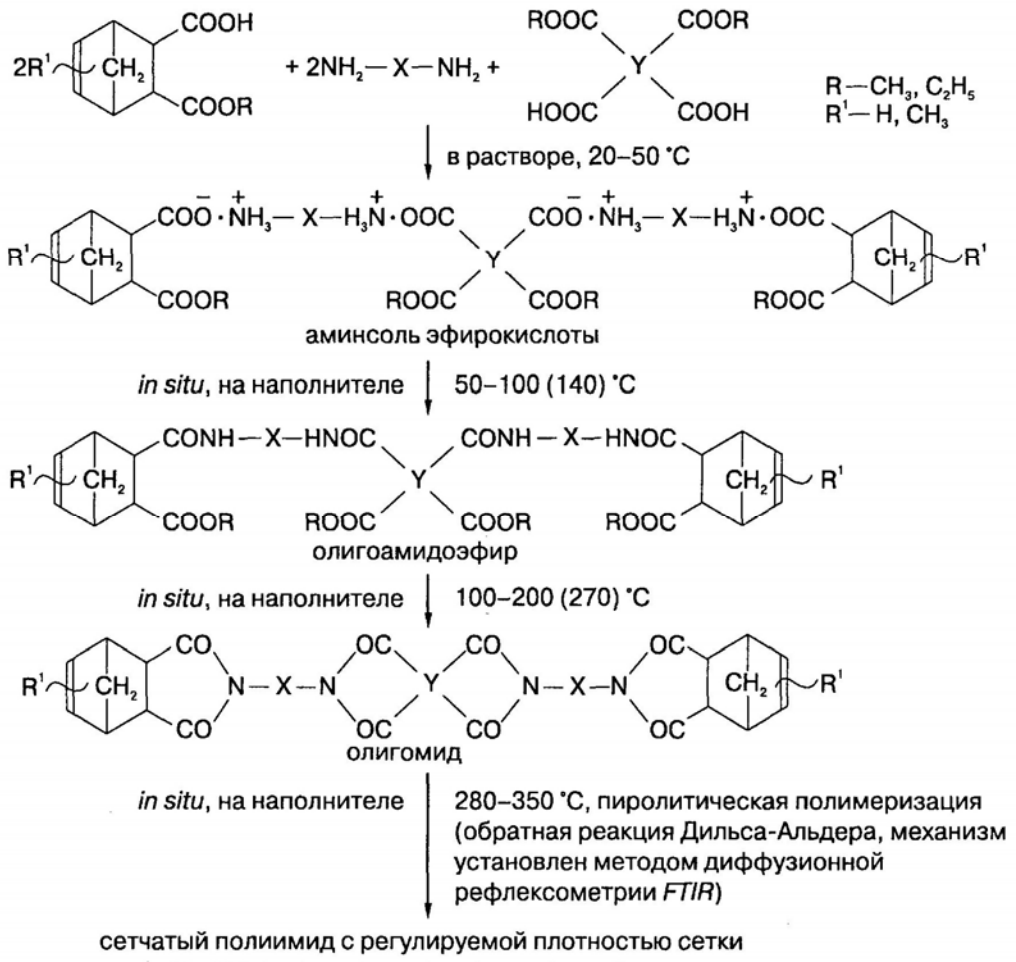


Рис.5. Превращения мономеров при получении композита на основе сетчатого полиимида.

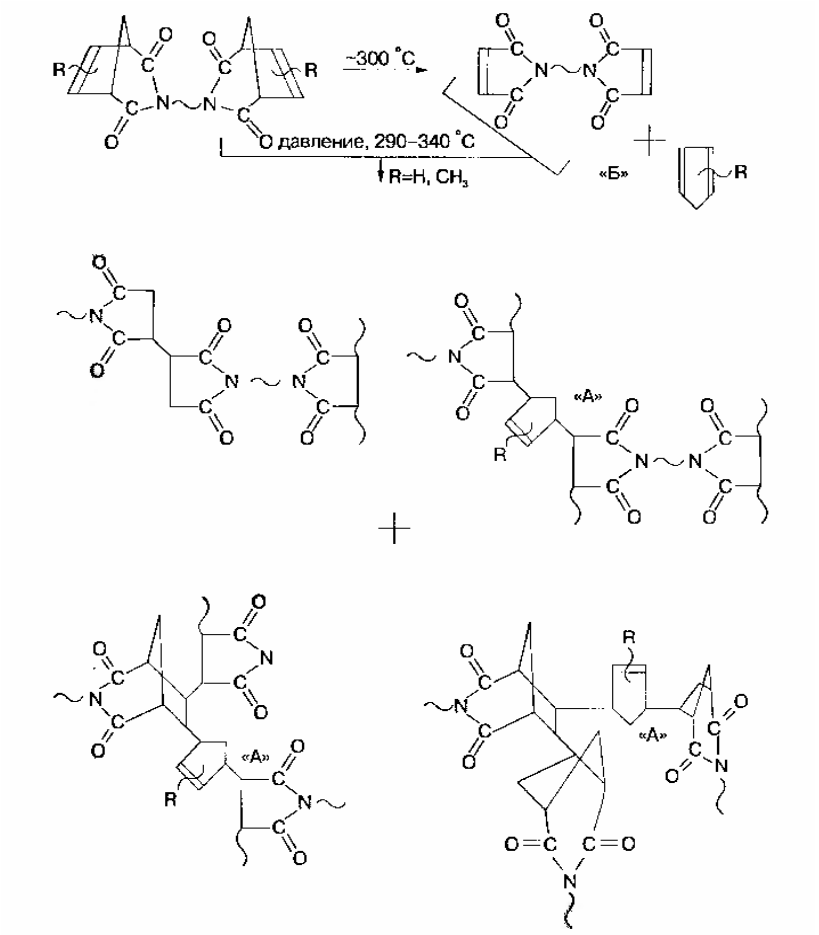


Рис.6. Отверждение связующих на основе смесей имидообразующих мономеров

3.1.6.2. Переработка и применение сетчатых полиимидов.

Монолитные изделия из неплавких полиимидов получают по технологии, аналогичной порошковой металлургии, подвергая полученные заготовки механической обработке. Армированные пластики получают методами намотки, прессования, вакуум-формования. Термопластичные полиимиды перерабатывают прессованием или литьем под давлением.

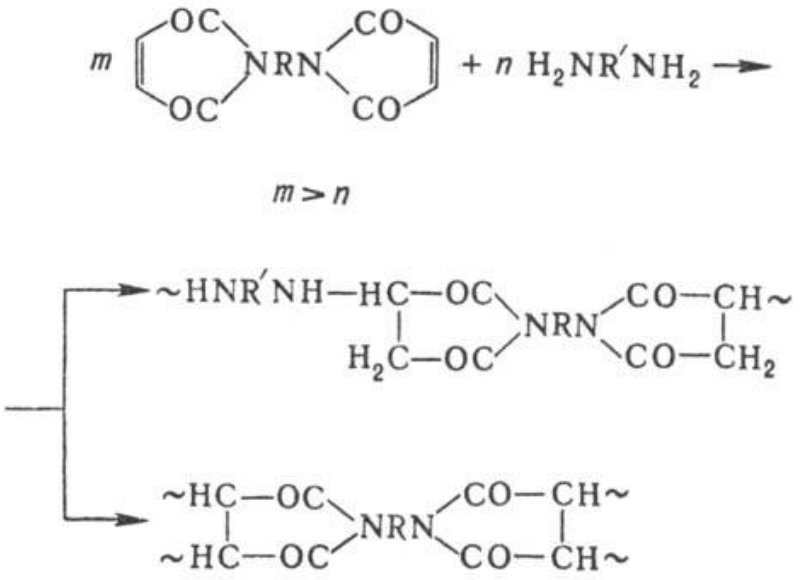
На основе ароматических полиимидов получают все виды технических материалов, предназначенных для длительной эксплуатации при 250-300 ^{0}C, а иногда и при более высоких температурах. Выпускают: электроизоляционную полиимидную пленку, эмаль для обмоточных проводов, заливочные компаунды, связующие, клеи, пластмассы (порошковые кольца, подшипники,

уплотнения, электрич. арматура, арматура атомных реакторов и др.), волокна, пенопласты (звукоизоляция, напр. в реактивных двигателях), лакокрасочные материалы**.** Армированные пластики на основе полиимидов используются в качестве материалов для лопаток турбин, обтекателей самолетов, электронных печатных схем и т.п.

3.1.6.3. Бисмалеимидные связующие.

Наибольшее распространение среди имидных связующих получили сетчатые полиимиды на основе бисмалеинимидов благодаря доступности исходных реагентов, легкости получения и переработки.

Формирование трехмерной структуры в бисмалеимидах совмещают с переработкой полиимидов, при этом не происходит выделение низкомолекулярных продуктов реакции, увеличивающих пористость материалов и ухудшающих их свойства. Реакцию проводят обычно в расплаве при 160-200^{0}С, используя избыток ненасыщенного компонента, например, бис-(малеинимидо)ди-фенилметана, и диамины (например, 4,4'-диаминодифенилметан), дитиолы. При этом протекают две реакции по активированной двойной связи бис-малеинимида – нуклеофильное присоединение второго компонента и полимеризация:



3.2. Термопластичные связующие.

Термопластичные связующие представляют собой линейные полимеры, перерабатываемые выше их температуры плавления (температуры перехода в вязкотекучее состояние). Поскольку не все линейные полимеры могут находиться в вязкотекучем состоянии по ряду причин, в частности, из-за того, что температура перехода в вязкотекучее состояние может быть выше температуры разложения полимера, термопластичные полимеры, обычно выделяют в отдельный класс термопластов.

В расплавы термопластов вводят наполнители, или армирующие волокна пропитывают расплавами термопластов, а при охлаждении материал затвердевает в монолитную структуру наполненного полимера. Термопластичные материалы подвергаются вторичной переработке, поэтому ремонт и утилизация изделий из ПКМ на основе термопластов существенно легче, чем для ПКМ на основе термореактивных связующих.

Расплавы термопластов, как правило, имеют высокую вязкость, поэтому при пропитке наполнителя применяют повышенные давления и крайне важными являются вопросы адгезии и равномерной пропитки материала.

Наиболее широко употребляемые термопластичные связующие можно разделить на несколько основных классов по химическому строению элементарного звена. Ниже рассматриваются важнейшие классы термопластичных связующих.

3.2.1. Полиолефины и другие термопласты с низкой термостойкостью.

К этому классу термопластов относят полимеры, имеющие температуру эксплуатации до 140оС. Как правило, ПКМ на основе этих полимеров не могут быть конструкционными материалами, однако широко применяются благодаря дешевизне используемых полимеров.

3.2.1.1. Полиэтилен

Полиэтилен (ПЭ) занимает первое место по объему производства среди всех выпускаемых в мире полимеров.

Схематично реакцию превращения мономера этилена в полимер полиэтилен можно представить так:

$$n\ CH_2{=}CH_2 \xrightarrow[\text{Давление, инициатор}]{\text{температура}} \left[CH_2 - CH_2 \right]_n$$

Плотность ПЭ в зависимости от способа получения колеблется от 920 до 960 кг/м^3. С ростом плотности снижается эластичность полиэтилена и растет жесткость. Хорошо выдерживает ударные нагрузки без разрушения. Хороший диэлектрик. Температура эксплуатации от - 80^{0}С до + 60^{0}С. При температурах ниже - 80^{0}С полиэтилен хрупок, а при температурах выше + 60^{0}С он размягчается.

ПЭ устойчив к действию воды, водяных паров, органических растворителей, минеральных кислот и щелочей. Растворяется преимущественно при нагревании в хлорированных углеводородах (дихлорэтан, хлороформ), в ароматических углеводородах (толуол, бензол). Медленно окисляется на воздухе.

Промышленность в основном выпускает два вида полиэтилена: ПЭ высокого давления (ПЭВД), который иначе называют ПЭ низкой плотности (ПЭНП) и ПЭ низкого или среднего давления (ПЭНД), который иначе называют ПЭ высокой плотности (ПЭВП). Выпускается также сверхвысокомолекулярный ПЭ (СВМПЭ), обладающий повышенными прочностными показателями по сравнению с обычным ПЭ. Эксплуатационные свойства и структура ПЭ зависят от способа получения.

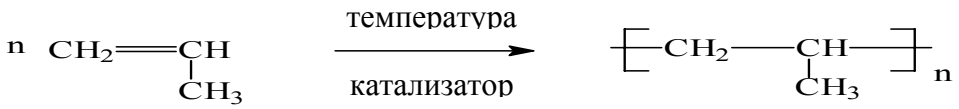
Наиболее широко полиэтилен применяют для производства пленок технического и бытового назначения. Из ПЭ с наполнителями и без

наполнителей изготовляют емкости для хранения агрессивных сред, конструкционные детали, арматуру, вентиляционные установки, гальванические ванны, струйные насосы, детали автомашин, протезы внутренних органов, электроизоляцию, высокопрочное волокно, пенополиэтилен, предметы домашнего обихода и др.

3.2.1.2. Полипропилен

Полипропилен **(ПП)** – полимер, занимающий третье место по объему производства в мире.

Реакция превращения мономера пропилена в полимер полипропилен имеет следующий вид:



Плотность полипропилена немного ниже, чем у полиэтилена и составляет около 910 кг/м^3.

ПП – хороший диэлектрик. Температура эксплуатации от - 5 ÷ - 15^{0}С до + 120 ÷140^{0}С. Морозостойкость ПП хуже, чем у ПЭ, т.к. уже при температурах около – 5^{0}С полипропилен теряет прочностные свойства и становится хрупким. Морозостойкость ПП повышают путем введения в полимер добавок морозоустойчивого полибутадиенового каучука или благодаря совместной полимеризации с морозостойким полиэтиленом. Температура плавления Тпл = 164 – 170^{0}С. ПП – преимущественно упорядоченный кристаллический полимер со степенью кристалличности 75 – 80 %.

Полипропилен также как и ПЭ устойчив к действию воды, органических растворителей, минеральных кислот и щелочей. Растворяется при нагревании в хлорированных углеводородах (дихлорэтан, хлороформ), в ароматических углеводородах (толуол, бензол). Медленно окисляется на воздухе. Пленки из ПП немного пропускают пары воды и газов.

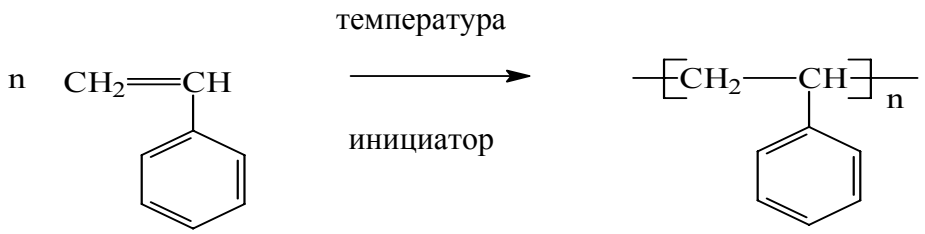
Полипропилен имеет самую высокую прочность при изгибе среди всех термопластов.

Основными областями применения ПП является производство пленок, волокон и нитей для технических и бытовых целей, автомобильная промышленность, изготовление деталей бытовой электроаппаратуры и конструкционных слабонагруженных изделий.

3.2.1.3. Полистирол

В настоящее время полистирол (ПС) и его сополимеры занимают 4 место по объему производства в мире.

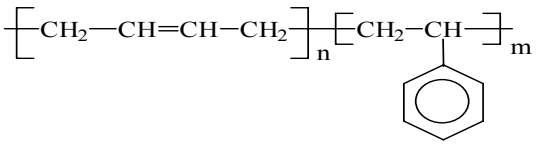
Процесс образования полимера полистирола из мономера стирола можно изобразить следующим образом:



Вследствие прозрачности ПС относят к группе органических стекол. Плотность полистирола выше плотности воды и составляет 1050 - 1100 кг/м^3. Хороший диэлектрик. Устойчив к действию органических растворителей, таких как спирты, гексан, гептан, петролейный эфир. Стоек к воздействию концентрированных растворов щелочей и кислот за исключением азотной кислоты. Растворяется в ароматических углеводородах (толуол, бензол), в хлорированных углеводородах (дихлорэтан, хлороформ) и в некоторых кетонах и сложных эфирах. Полистирол хрупок и обладает низкой теплопроводностью.

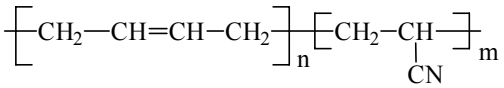
Сополимеры полистирола обладают более высокой термостойкостью и стойкостью к ударным нагрузкам. Наибольшее распространение получили следующие сополимеры:

- Ударопрочный полистирол (УПС). Это сополимер стирола с бутадиеном



Он имеет температуру эксплуатации от - 40 до + 100^{0}С.

- Сополимер стирола с акрилонитрилом, обладающий хорошей масло- и бензостойкостью



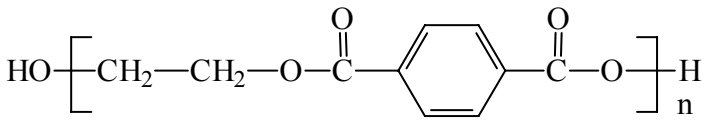
- АБС – пластик – привитой тройной сополимер акрилонитрила, бутадиена и стирола. Он имеет исключительно высокую химическую стойкость, теплостойкость, твердость, прочность при сжатии, при изгибе, стоек к ударным нагрузкам, хорошо совмещаются с металлами.

Из ударопрочного полистирола изготавливают мебельные ящики, детали детской мебели, сиденья табуреток. Из АБС – пластика производят опоры мебели, фурнитуру, мебельные изделия больших размеров, особенно для кухни и медицинских учреждений.

Широкое применение нашел пенополистирол (пенопласт), наполненный воздухом ПКМ. Пенопласт - легкий, пористый материал белого цвета. Легко растворяется в ацетоне. Пенопласт имеет очень малую плотность (~40 – 80 кг/м^3) и низкую теплопроводность, поэтому используется для тепло- и звукоизоляции зданий, в качестве противоударных прокладок, как добавка к бетону. Из пенополистирола изготовляют клеевые потолки, декоративные розетки, карнизы, декор и другие профильные строительные и мебельные изделия.

3.2.2. Полиэтилентерефталат

Полиэтилентерефталат (ПЭТФ или ПЭТ) относится к группе насыщенных полиэфиров на основе двухатомного спирта этиленгликоля и терефталевой кислоты и имеет следующее строение:



Плотность ПЭТФ 1380 – 1400 кг/м^3, температура плавления ~ 255 - 265^{0}С. Температура размягчения ~ 245 - 248^{0}С. Обладает высокой химической стойкостью; на холоду не растворяется в воде, в традиционных органических растворителях, в разбавленных растворах кислот и щелочей. Устойчив в растворах отбеливающих агентов. Растворяется только при нагревании до 40 – 150^{0}С в ароматических (подобных по строению) углеводородах, таких как фенол, крезол, в спиртобензольной смеси. Устойчив к действию моли и микроорганизмов, хороший диэлектрик. Полиэтилентерефталат характеризуется высокой прочностью, устойчивостью к истиранию и многократным деформациям при растяжении и изгибе; устойчив к действию световых, рентгеновских, γ-лучей. Температурный интервал эксплуатации от - 60^{0}С до + 170 ^{0}С.

Около 80% всего выпускаемого ПЭТФ идет на изготовление волокна типа «лавсан». Другие торговые названия волокна - терилен, дакрон, тетерон, элан, тергаль, тесил. Волокна не сминаются, имеют высокую прочность, эластичность, стойки к действию света, к истиранию. По свойствам близки к ацетатным волокнам. Модифицированные волокна хорошо окрашиваются.

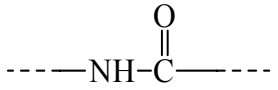
Из волокон ПЭТФ изготавливают ткани технического назначения для спецодежды, брезента, рыболовных сетей, канатов, пожарных шлангов, ремней. Кроме того из волокон ПЭТФ производят мебельные и драпировочные ткани для обивки мягкой мебели.

Около 20% выпускаемого ПЭТФ идет на изготовление пленки. Пленки прозрачные, прочные, не пропускают пары воды, кислород, азот и пары растворителей. В связи с этим их применяют для упаковки пищевых продуктов, для изготовления бутылей для газированных напитков и соков. Кроме того пленки используют в качестве подложки различных лент для аудио- и звукозаписи, в производстве кино- и фотопленки.

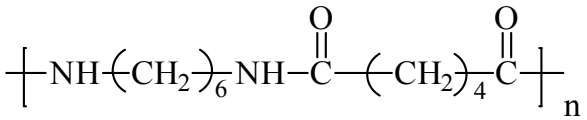
Лавсановую пленку используют и для получения пористых трековых мембран, газонаполненных ПКМ.

3.2.2. Алифатические полиамиды.

Полиамидами называются полимеры, содержащие амидную группу



в основной цепи макромолекул, например, Полиамид ПА-66



Полиамиды – термопластичные полимеры невысокой молекулярной массы – 8 000 – 25 000. Имеют плотность 1140 - 1170 кг/м^3 и температуру плавления $T_{ПЛ}$ = 215-290 ^{0}С. Отличительные свойства полиамидов – высокая твердость, прочность на изгиб, износоустойчивость, т.е. высокая стойкость к истиранию, устойчивость к действию воды, масел и растворителей, хорошая совместимость с металлами. Благодаря этому полиамиды применяют для производства трущихся деталей (шестерни, подшипники), крепежной фурнитуры (мебельные стяжки, петли, дюбели, полкодержатели, опоры и колесики для мебели небольших размеров) и металлопластовой фурнитуры (мебельные ручки), а также при изготовлении нагруженных деталей офисных кресел.

Полиамиды используют для производства износостойких, эластичных волокон, из которых изготовляют прочные ткани для обивки мебели, сетки для стульев, качалок и кресел. На основе полиамидов выпускают клеевые нити, искусственную кожу, меха и ковры.

3.2.3. Полиформальдегид

[—CH_2O—] $_n$, линейный полимер формальдегида;

Полиформальдегид — один из наиболее жёстких конструкционных термопластов. Характеризуется высокими механической прочностью, усталостной выносливостью. износостойкостью, влагостойкостью. Используется в нагруженном состоянии в интервале температур от —40 до 90—120 °С. Устойчив к действию практически всех нейтральных растворителей и щелочей, но разлагается минеральными кислотами, горюч. Нестабилизированный П. при нагревании выше 200 °С полностью разлагается на формальдегид.

Полиформальдегид получают полимеризацией безводного мономера или его циклического тримера — триоксана; для повышения термостойкости в реакционную смесь при его синтезе вводят 2—4% сомономера (например, окиси этилена, 1,3-диоксолана). Перерабатывают полиформальдегид. литьём под давлением и экструзией; используют главным образом для изготовления различных деталей машин и ограниченно для производства волокна.

3.2.5. Поликарбонаты и полиарилаты

Поликарбонаты и полиарилаты - сложные полиэфиры общей ф-лы

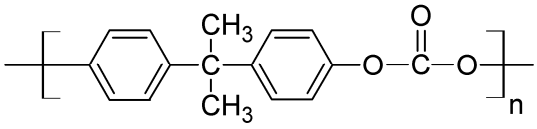
[—(O)CRC(O)OArO-]$_n$, где R и Ar-остатки соответственно дикарбоновой кислоты и двухатомного фенола**.**

Температуры размягчения полиарилатов на основе алифатических дикарбоновых кислот лежат в области 30-240 ^{0}С, а полиарилатов на основе

ароматических дикарбоновых кислот в интервале 120-350^{0}С. Аморфные кардовые полиарилаты (на основе, например, фенолфталеина) сочетают высокую температуру размягчения с хорошей растворимостью в органических растворителях. Полностью ароматические полиарилаты на основе *пара*-замещенных мономеров без кардовых группировок, напр. полигидрохинонтерефталат, поли-*п*-гидроксибензоат (эканол), разлагаются не размягчаясь. Температуры разложения ароматических полиарилатов на воздухе составляют 300-350^{0}С.

К полиарилатам относятся ароматические поликарбонаты.

Поликарбонаты — сложные полиэфиры угольной кислоты и двухатомных спиртов общей формулы $(\text{-O-R-O-CO-})_n$. Наибольшее промышленное значение имеют ароматические поликарбонаты, в первую очередь, поликарбонат на основе Бисфенола А**,** благодаря доступности бисфенола А, синтезируемого конденсацией фенола и ацетона.



При переработке поликарбонатов применяют большинство методов переработки и формовки термопластичных полимеров: литьё под давлением (производство изделий), выдувное литьё (разного рода сосуды), экструзию (производство профилей и плёнок), формовку волокон из расплава. При производстве поликарбонатных плёнок также применяется формовка из растворов - этот метод позволяет получать тонкие плёнки из поликарбонатов высокой молекулярной массы, формовка тонких плёнок из которых затруднена вследствие их высокой вязкости, в качестве растворителя обычно используют метиленхлорид**.**

3.2.6. Фторопласты

Фторопласты - техническое название полимеров фторолефинов. Наиболее, распространены политетрафторэтилен, политрифторхлорэтилен, поливинилиденфторид, а также сополимеры тетрафторэтилена (ТФЭ) с этиленом, винилиденфторидом, гексафторпропиленом, перфторалкилвиниловыми эфирами и сополимеры хлортрифторэтилена с этиленом, табл.4.

Фторопласты получают главным образом радикальной полимеризацией (или сополимеризацией) мономеров в массе, суспензии или эмульсии в органической или водной среде в присутствии различных инициаторов, реже - в газовой фазе под действием ионизирующего или УФ излучения. Выпускают фторопласты в виде паст, порошков, гранул, суспензий и дисперсий в водной среде, реже - растворов. Фторопласты характеризуются широким диапазоном механических свойств, хорошими диэлектрическими свойствами (табл.4), высокой электрической. прочностью, низким коэффициентом. трения; стойки к действию различных агрессивных сред при комнатной и повышенной температуре, атмосферо-, коррозионно- и радиационностойки, слабо газопроницаемы, негорючи или самозатухают при возгорании. Плохо растворимы или не растворимы во многих органических растворителях, не растворимы в воде.

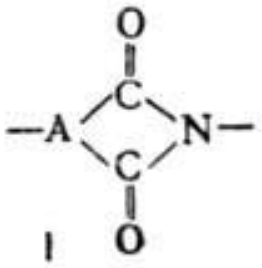
Из фторопластов изготовляют листы, пленки, волокна, трубы, шланги, изоляцию для проводов и кабелей, радио- и электротехн. детали, коррозионностойкие контейнеры, химические реакторы, теплообменники и лабораторную посуду, конструкционные детали, протезы органов человека, мембраны, металлопласты, лакокрасочные материалы;

низкомолекулярные фторопласты (мол. масса до 20 тыс.) - сухие смазки, компоненты антифрикционных материалов, наполнители пластмасс и каучуков;

растворы фторопластов - пропиточный материал для тканей, работающих в агрессивных средах.

3.2.7. Полиимиды и полиэфиримиды.

Среди термопластичных связующих особое место занимают термостойкие полиимиды (ПИ), содержащие в основной цепи макромолекулы имидные циклы,



как правило, конденсированные с ароматическими циклами.

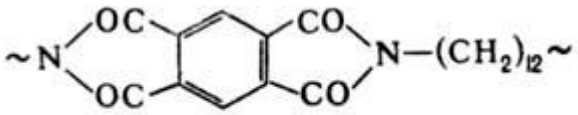
Наибольшее практическое применение получили ароматические линейные ПИ с пятичленными имидными циклами в основной цепи, содержащие остатки пиромеллитовой кислоты, 3,3',4,4'-тетракарбоксидифекилоксида, 3,3',4,4'-тетракарбоксидифенила или 3,3',4,4'-тетракарбоксибензофенона и 4,4'-диаминодифенилоксида, м-фенилендиамина или других диаминов**.** Такие ПИ, благодаря специфической паркетной упаковке координирующихся друг с другом полярных имидных циклов, сохраняют высокие физико-химические показатели в очень широком интервале температур (от —270 до 325 ^{0}С).

Линейные ПИ получают обычно полициклоконденсацией диангидридов тетракарбоновых кислот и ароматических диаминов в растворе или расплаве в одну и две стадии.

Растворимые и (или) плавкие ПИ, которые можно перерабатывать после циклизации, получают одностадийной полициклоконденсацией в высококипящих растворителях (м|-крезол, нитробензол) при 160-210^{0}С. Для получения высокомолекулярных ПИ необходимо тщательно удалять выделяющуюся при реакции H_2O; этот процесс ускоряется в присутствии

карбоновых кислот или их амидов, третичных и гетероциклических аминов, кислот Льюиса.

В зависимости от применяемого при поликонденсации диамина, различают алифатические ПИ и чисто ароматические. Алифатические ПИ – твердые, легко кристаллизующиеся вещества белого или желтого цвета. Полипиромеллитимиды на основе алифатических диаминов, содержащих менее 7 атомов С в молекуле, имеют высокие температуры плавления, лежащие выше температур их начала разложения (выше 350^0С), и не растворяются в известных органических растворителях. Полипиромеллитимиды на основе алифатических диаминов, содержащих более 7 атомов С в молекуле, а также ПИ на основе других ароматических тетракарбоновых кислот и различных алифатических диаминов размягчаются при температурах 300^0С, хорошо перерабатываются прессованием, литьем под давлением или экструзией. В аморфном состоянии они хорошо растворимы в м-крезоле, тетрахлорэтане, хлороформе, не растворимы в ДМФА, ацетоне, бензоле. Из растворов и расплавов этих ПИ можно формовать эластичные весьма прочные пленки. Практическое применение в качестве кабельной изоляции находит поли-1,12-додекаметилен-пиромеллитимид, относительное удлинение для пленки 300%.



V

Ароматические ПИ – трудно горючие полимеры аморфной, мезоморфной или кристаллической структуры, их цвет зависит от способа их получения и химического строения исходных мономеров. От многих других полимеров ароматические ПИ отличаются весьма высокой плотностью (1,35-1,48 г/см^3); среднемассовая молекулярная масса (20-200)$\cdot 10^3$.

Ароматические ПИ отличаются высокой теплостойкостью, наиболее теплостойки полиимиды на основе пиромеллитовой и 1,4,5,8-нафталинтетракарбоновой к-т, практически не размягчающиеся до начала термического разложения, их температура стеклования 500^0С. Теплостойкость

других ПИ хорошо регулируется варьированием природы мономеров и составляет обычно 300-430^{0}С.

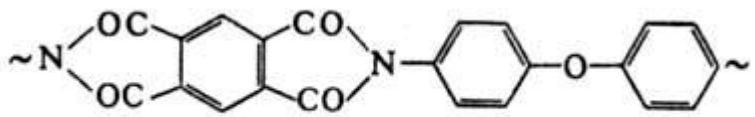
Большинство ароматических ПИ, особенно наиболее высокотеплостойкие, не растворимы в известных органических растворителях и инертны к действию масел, и разбавленных кислот. Такие ПИ растворимы только в $SbCl_5$ и смеси его с $AsCl_3$, с разложением - в концентрированных HNO_3 и H_2SO_4. С введением в диаминные фрагменты различных заместителей, растворимость полиимидов существенно улучшается. В качестве растворителей используют ДМФА, м-крезол, тетрахлорэтан, метиленхлорид, хлороформ.

Под действием щелочей и перегретого пара ароматические полиимиды гидролизуются, однако склонность к гидролизу существенно зависит от их природы. Так, полиимиды с 5-членными имидными циклами заметно менее гидролитически устойчивы, чем аналогичные полиимиды с 6-членными циклами. ПИ подвергаются аминолизу, на этом основано травление полиимидов гидразингидратом (при использовании в электронной промышленности).

Ароматические ПИ отличаются высокой радиационной стойкостью. Так, пленки из поли-4,4'-дифениленоксидпиромеллитимида сохраняют хорошие механические и электрические характеристики после облучения электронами высокой энергии дозой 10^2 МДж/кг (пленки из ПС и ПЭТФ становятся хрупкими после облучения дозой 5 МДж/кг). ПИ стойки к действию O_3: сохраняют 50% прочности после выдержки 3700 ч на воздухе с примесью 2% озона, стойки к УФ излучению.

Важная особенность ароматических ПИ – их высокая термостойкость. Так в вакууме и инертной атмосфере ароматические полипиромеллитимиды стойки до 500^{0}С. Ароматические ПИ устойчивы также в условиях длительного изотермического нагревания. ПИ – среднечастотные диэлектрики, характеристики которых мало зависят от частоты и температуры.

В ряду ароматических полиимидов наиболее ценным комплексом свойств обладает поли-4,4'-дифениленоксидпиромеллитимид.



VI

Пленка этого полиимида (пленка ПМ в СССР, Kapton H в США фирмы DuPont) применяется как при повышенных, так и при криогенных температурах, и незаменима для космической техники.

Полиэфиримиды – термопластичные ПИ с простыми эфирными связями в диамином фрагменте. Основной продукт Ultem фирмы General electric производится из полиэфиримидной смолы на основе бисфенола А и характеризуется комбинацией термических, механических и электрических свойств одновременно с низкой воспламеняемостью. Этот материал применяется в областях, где одновременно требуется высокая теплостойкость и хорошие механические свойства при повышенных температурах (max. t = 210°C, рабочая t = 170°C), также активно применяется в авиационной промышленности.

3.2.8. Ароматические полиамиды и полиамидоимиды.

Ароматические полиамиды – бесцветные высокоплавкие кристаллические или аморфные полимеры с молекулярной массой $(30\text{-}100)\cdot 10^3$.

Ароматические полиамиды, содержащие в макромолекулах n-фениленовые циклы, например, поли-n-фенилентерефталамид или поли-п-бензамид, относятся к числу наиб. жесткоцепных синтетических полимеров, сегмент Куна достигает $(5\text{-}6)\cdot 10^{-2}$ мкм при очень больших значениях характеристической вязкости в H_2SO_4 (до 7-14 дл/г). Жесткость цепей существенно ниже у полиамидов, содержащих м-фениленовые циклы в цепях (так, сегмент Куна поли-м-фениленизофталамида составляет уже только $4\cdot 10^{-3}$ мкм) или мостиковые атомы и группы атомов (например, —O—, —S—, —SO_2— , —$C(CF_3)_2$—) между элементарными звеньями макромолекул.

Надмолекулярная структура ароматических полиамидов определяется межцепными водородными связями и, соответственно, от регулярности этой структуры зависят их свойства: растворимость, теплостойкость и др. Универсальный растворитель для них - концентрированная H_2SO_4, из растворов которой формуют волокна. Наиболее плохо растворимы полиамиды, содержащие только n-фениленовые циклы, так поли-n-фенилентерефталамид) растворим в смеси N-метилпирролидона, гексаметилфосфортриамида и LiCl с образованием лиотропных жидкокристаллич. растворов. Лучшей растворимостью характеризуются полиамиды, содержащие м-фениленовые циклы, мостиковые группы фениленовыми циклами, боковые объемистые заместители. Такие ароматические полиамиды растворимы в растворителях амидного типа (ДМФА, N,N-диметилацетамиде, N-метилпирролидоне), чаще при введении добавок галогенидов щелочных или щелочноземельных металлов (например, $CaCl_2$ или LiCl).

Ароматические полиамиды плавятся или размягчаются при высоких температурах (300-400^{0}C), причем наиболее жесткоцепные полиамиды не размягчаются до начала термического разложения. По теплостойкости благодаря наличию межмолекулярных водородных связей ароматические полиамиды превосходят соответствующие полиарилаты, однако несколько уступают им по термостойкости: температуры начала термического разложения многих полиамидов составляют ~ 400 ^{0}C.

Практически важную группу представляют ароматические полиамиды с реакционноспособными заместителями (напр., COOH, OH, SH) в орто-положениях ароматических ядер. Вследствие хорошей растворимости в ряде органических растворителей (например, N,N-диметилацетамиде, N-метилпирролидоне) такие полиамиды можно перерабатывать в изделия из растворов. При нагревании или под действием химических агентов в полиамидах этой группы протекает внутримолекккулярная циклизация с образованием полигетероариленов (например, полиимидов, полибензоксазолов,

полибензтиазолов) - высокотермостойких полимеров, находящих широкое применение в различных отраслях техники.

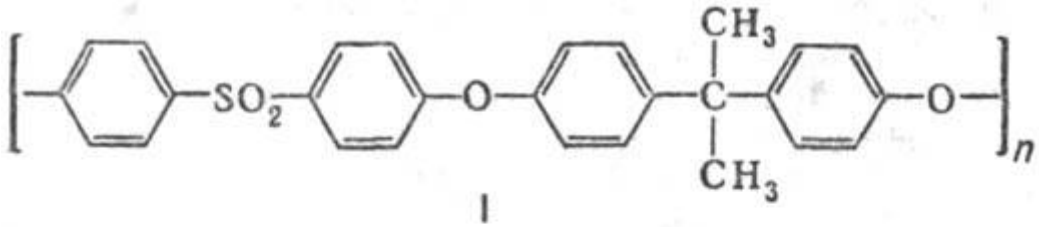
Ароматические полиамиды получают поликонденсацией эквимолярных количеств дикарбоновых кислот или их производных с диаминами. Наиб. распространение в промышленности получила низкотемпературная поликонденсация (от -20 до 20^0C) в растворе, например, в N,N-диметилацетамиде, N-метилпирролидоне, гексаметилфосфортриамиде, тетраметиленмочевине, или в их смесях с добавками неорганических солей (чаще LiCl). Исходными веществами при этом обычно служат диамины и дихлорангидриды дикарбоновых к-т. Растворитель выполняет также роль акцептора выделяющегося в реакции HCl. Если полученные реакционные растворы ароматических полиамидов предназначены для непосредственного использования, то после окончания поликонденсации, не выделяя полиамиды, HCl нейтрализуют пропусканием газообразного NH_3, добавлением другого основания или алкиленоксида**.**

Из ароматических полиамидов в промышленном масштабе выпускаются поли-м-фениленизофталамид, поли-п-фенилентерефталамид. Применяют их, в основном, для производства высокопрочных органических волокон (Kevlar, Torlon, Русар, Армос, СВМ). Выпускается в промышленности также и полиамидоимиды на основе тримеллитовой к-ты и 4,4'-диаминодифенилоксида или 4,4'-диаминодифенилметана, термопластичные полимеры, применяемые как замена полиэфиримидам, а также в качестве электроизоляционных термостойких лаков.

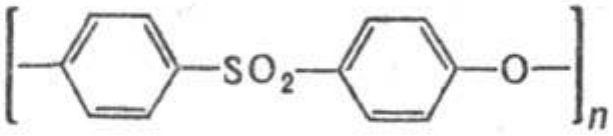
3.2.9. Полисульфоны.

Полисульфоны (ПСФ) – полимеры, содержащие в основной цепи повторяющиеся группы SO_2. Наибольшее промышленное значение имеют ароматические полисульфоны (полиариленэфирсульфоны). В промышленности производят три типа полисульфонов под следующими традиционными

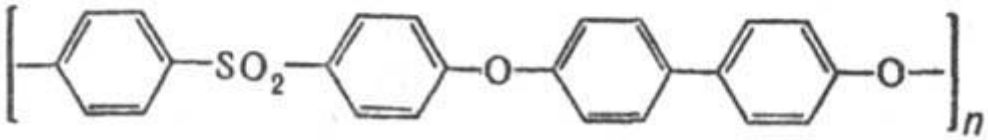
названиями: полисульфон (I; выпускается под торговыми названиями Udel, Ultrason S, ПС-Н), полиэфирсульфон (II; Victrex, Ultrason E) и полифениленсульфон (III; Radel):



I



II



III

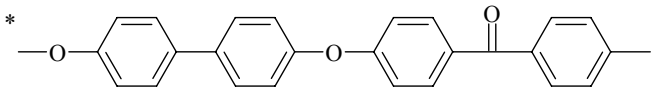
ПСФ – аморфные прозрачные термопластичные полимеры от светло-желтого до коричневого цвета, молекулярной массой (30-60) 10^3.

ПСФ растворимы. в хлорированных углеводородах, ДМФА, ДМАА, ДМСО, N-метилпирролидоне, диоксане, ТГФ и др., обладают стойкостью к радиоактивному излучению и хорошей химической стойкостью (в растворах щелочей, слабых растворах минеральных кислот, слабых и насыщенных растворах минеральных солей, алифатических углеводородах, моторных и дизельных топливах, растительных и нефтяных маслах, ПАВ); частично набухают в карбоновых кислотах, простых и сложных эфирах, кетонах, альдегидах, ароматических углеводородах**,** негорючи, температура начала термического разложения выше 400 °С, т.е. на 40-60°С выше температуры переработки. Перерабатывают ПСФ при 300-380 °С литьем под давлением и экструзией, реже – прессованием. Применяют как конструкционные материалы для изготовления изделий инженерно-технического назначения, работающих длительное время в экстремальных условиях (при температурах от —100 до 200 °С, под нагрузкой, в агрессивных средах) без ухудшения физико-механических

и электрических характеристик, а также в производстве электроизоляционных пленок, в т. ч. для печатных плат. ПСФ – связующие при изготовлении препрегов, армированных углеродным и др. высокопрочными волокнами.

3.2.10. Полиэфиркетоны.

Полиэфиркетоны (ПЭК) – ароматические полимеры (полиарилены), состоящие из фениленовых циклов, карбонильных групп и мостиковых простых эфирных групп, обеспечивающих их термопластичность.



На рисунке приведена структура полиэфирэфиркетона (ПЭЭК), наиболее широко используемого в промышленности. В зависимости от содержания кетонных групп относительно эфирных от 33% (ПЭЭК) до 67% (ПЭКК) температура стеклования меняется от 141 до 165 оС, а температура плавления от 335 до 390 оС. Все ПЭК обладают высокой степенью кристалличности, зависящей от содержания кетонных групп.

Так, полукристалический ПЭЭК даже при температуре 260 °С более устойчив к ползучести, чем ПТФЭ, обладает высокой деформационной теплостойкостью, устойчивостью к гидролизу (в том числе в среде горячего водяного пара), к кислотам, щелочам, алифатическим и ароматическим углеводородам (растворителям). Химическая природа ПЭЭК исключает необходимость применения модифицирующих добавок, что вместе с незначительным количеством экстрагируемых веществ придает ему высокую чистоту, достаточную для использования в медицине.

Благодаря высокой тепло-, термо- и огнестойкости (дымовыделение меньше, чем у ПСФ, политетрафторэтилена, поликарбонатов), стойкости к УФ, уникальной устойчивости к горячей воде и пару порошковые расплавляемые лаки и эмали на основе ПЭЭК используют для изоляции проводов и кабелей в

самолетостроении, военной, ядерной промышленности, подземном оборудовании, электронике.

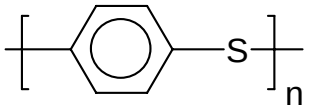
Из композиций на основе смесей ПЭЭК и ПЭС литьем под давлением при 350 °С изготавливают штекеры, разъемы, платы, сердечники, из стеклонаполненных композиций — изоляторы для мощных теристоров и диодов. Экструзионным ПЭЭК *Victrex* 381*C* (фирма *Victrex USA Inc)* используют для изготовления трубок, профилей, покрытий.

ПЭЭК применяется в качестве связующего в материалах специального назначения (взрывчатка, пиротехнические составы, активаторы, детонаторы) благодаря высокой термоустойчивости (потеря массы при 400 °С — 1 % *в* течение часа*)* и совместимости с окислителями, пиротехническими смесями ($KClO_4$, гидриды титана).

ПЭЭК благодаря высокой теплостойкости, стойкости к гидролизу, химической стойкости, упругопрочностным свойствам используются в ряде важнейших деталей автомобиля. Он заменяет металл в деталях ротора питающего зубчатого насоса при *T*= 150-180 °С (кратковременно) сложного профиля (зубчатые колеса с циклоидным зацеплением улучшают гидравлические характеристики и снижают шум при работе). ПЭЭК используют в автоматических коробках передач легковых автомобилей (доля таких коробок в США более 90%, в Европе — 15%) для изготовления регулировочных шайб.

3.2.11. Полифениленсульфид.

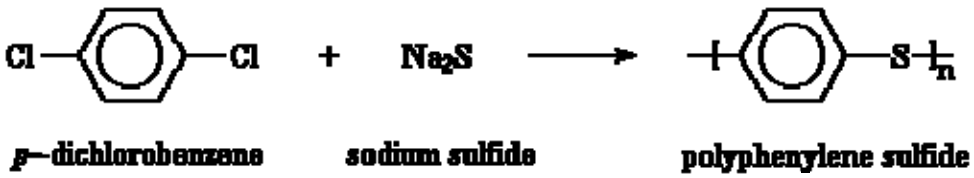
Полифениленсульфид (ПФС)



является высокотехнологичным материалом из разряда, так называемых, суперконструкционных термопластов, также являющийся полимером с высоекой степенью кристалличности. Температура стеклования аморфной фазы всего 85-90 оС, однако температура плавления кристаллической фазы 280 – 290

оС. ПФС быстро кристаллизуется из расплава (степень кристалличности более 50%). ПФС является одним из наиболее теплостойких термопластов. Изделия из данного материала могут работать постоянно в интервале температур от -60^0С до +220^0С и выдерживать кратковременный нагрев до 260 -270^oС. Практическое применение материала обеспечивается уникальным набором его свойств. ПФС применяется в автомобильной и авиационной промышленности, машиностроении, нефтяной и газовой промышленности, электротехнике и электронике, светотехнике и.т.д. Он успешно заменяет не только другие пластики, но, также реактопласты и металлы.

Получают ПФС из п-дихлорбензола по реакции:



.

Конструкционные марки ПФС содержат, помимо полимерной матрицы, стекловолокно (40-60%), минералы (50-60%) или стекловолокно и минералы вместе взятые (суммарно до 65%). Специальные марки содержат 20% и менее стекловолокна (экструзионные марки), 15-30% углеволокна (тепло- и электропроводящие марки), тефлон (антифрикционные марки). Стандартные (стеклонаполненные и стекломинералонаполненные) марки ПФС характеризуются супержесткостью в сочетании с ударопрочностью и стабильностью размеров при длительных нагрузках. Это позволяет применять материал при изготовлении полых изделий, находящихся под повышенным давлением, патронов электроламп, корпусных изделий, манжетных уплотнений, сложных конструкций с ребрами жесткости. ПФС обладает исключительной химической стойкостью, в том числе к автомобильному и авиационному топливу и горюче- смазочным материалам, кислотам, щелочам, детергентам и другим моющим средствам, а, также, стойкостью к гидролизу. Низкий уровень водопоглощения (до 0,02%) позволяет использовать материал для изготовления

различных деталей погружных насосов или деталей, работающих во влажной среде. Материал сохраняет химическую стабильность и при повышенных температурах, например при контакте с горячим воздухом или горюче-смазочными материалами в процессе эксплуатации двигателей. Одним из уникальных свойств ПФС является его огнестойкость без введения каких бы то ни было добавок, что является дополнительным преимуществом использования материала в автомобилестроении, производстве авиационно-космической техники (детали интерьера самолетов и космических кораблей), нефтехимической и газовой промышленности. По своей природе ПФС является прекрасным диэлектриком. Эти свойства сохраняются во всем диапазоне температур эксплуатации и при различной влажности. В то же время, при наполнении ПФС углеволокном можно получить электропроводящий материал при одновременном улучшении его износостойкости, теплопроводности и сохранении жесткости. При этом композиции из ПФС перерабатываются литьем под давлением, характеризуется высокой стабильностью размеров, рекомендуется для точного литья. При вторичной переработке можно использовать рециклат с добавлением до 10-20% к первичному материалу без изменения физико-механических свойств полимера.

4. Литература.

1. М. Ричардсон. Промышленные полимерные композиционные материалы перевод с английского П. Г. Бабаевского, А. А. Грабильникова, С. Г. Кулика. М., 1980.

2. Справочник по композиционным материалам. Под ред. Дж. Любина, М.: «Машиностроение» 1988 в 2 кн.

3. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология / под ред. Берлина А.А. СПб: Профессия, 2009.

4. COMPOSITE MATERIALS HANDBOOK V. 1 – 3. MIL-HDBK-17-1F, MIL-HDBK-17-2F, MIL-HDBK-17-3F. 17 JUNE 2002.

5. Михайлин Ю.А.Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы. // СПб., «Профессия», 2006

6. Энциклопедия полимеров: в трёх томах. М., Советская энциклопедия, 1972

7. Коршак В.В., Кутепов Д.Ф. и др. Технология пластических масс. // М., «Химия», 1976

8. Власов С.В., Кандырин Л.Б., Кулезнев В.Н. и др. Основы технологии переработки пластмасс. // М., «Химия», 2004

9. Технология полимерных маитериалов / под. ред. В.К. Крыжановского. СПб: Профессия, 2008.

9. Бессонов М. II., Котон М. М., Кудрявцев В. В., Лайус Л. А. Полиимиды – класс термостойких полимеров. Л.: Наука. 1983.

10. Кочнова З.А., Жаворонок Е.С., Чалых А.Е. Эпоксидные смолы и отвердители: промышленные продукты. М.: ООО “Пэйнт-Медиа”, 2006.

11. Хананашвили Л.М., Андрианов К.А. Технология элементоорганических мономеров и полимеров. М., 1983

12. Ениколопян Н. С., Вольфсон С. А., Химия и технология полиформальдегида, М., 1968.

5. Контрольные вопросы.

1. Дать определение полимерным композиционным материалам, привести примеры различных ПКМ и наполнителей.
2. Объяснить отличие армированных ПКМ от дисперсно-наполненных и особенности принципов определения их технических характеристик
3. Указать основные методы анализа свойств связующих и препрегов
4. Объяснить принципы и методы анализа свойств композитов
5. Дать определение двум типам связующих, применяемых для ПКМ и объяснить их преимущества и недостатки
6. Синтез, свойства и применение глифталей
7. Синтез, свойства и применение ненасыщенных олиго- и полиэфиров
8. Синтез, свойства и применение резольных фенолоформальдегидных смол
9. Синтез, свойства и применение ногволачных фенолоформальдегидных смол
10. Синтез, свойства и применение уретановых смол
11. Синтез, свойства и применение эпоксидных смол
12. Объяснить влияние природы отвердителя на свойства эпоксидных матриц
13. Указать способы модификации эпоксидных композиций
14. Синтез, свойства и применение кремнийорганических связующих
15. Синтез, свойства и применение сетчатых полиимидов
16. Синтез, свойства и применение бисмалеимидных связующих
17. Синтез, свойства и применение термопластов с низкой термостойкостью
18. Синтез, свойства и применение полиарилатов
19. Синтез, свойства и применение полиамидов и полиамидоимидов
20. Синтез, свойства и применение фторопластов
21. Синтез, свойства и применение термостойких аморфных термопластов
22. Синтез, свойства и применение термостойких кристаллизующихся термопластов