

Кейбал Н.А., Крекалева Т.В.

**Материаловедение
Полимерные материалы**

Волжский

2019

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ
ВОЛЖСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ (ФИЛИАЛ)
ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО
УЧРЕЖДЕНИЯ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ВОЛГОГРАДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Кейбал Н.А., Крекалева Т.В.

Материаловедение

Полимерные материалы

Электронное учебное пособие



2019

УДК 678.8(07)
ББК 38.36я73
К 338

Рецензенты:

канд. тех. наук, технолог технического отдела ПК «ДИА»
Кравцова Е.В.,
канд. хим. наук, начальник отдела качества сырья и готовой продукции
ООО «Компания Вереск»
Логвинова М.Я.

Издается по решению редакционно-издательского совета
Волгоградского государственного технического университета

Кейбал, Н.А.

Материаловедение. Полимерные материалы [Электронный ресурс] :
учебное пособие / Н.А. Кейбал, Т.В. Крекалева ; ; ВПИ (филиал)
ВолгГТУ, – Электрон. текстовые дан. (1 файл: 930 Кб). – Волжский,
2019. – Режим доступа: <http://lib.volpi.ru>. – Загл. с титул. экрана.

ISBN 978-5-9948-3338-4

В учебном пособии более полно представлены данные о полимерных материалах, которые используются в производстве композиционных материалов, в соответствии с современными тенденциями развития материаловедения. Изложены вопросы классификации полимеров, свойства и области применения полимерных материалов.

Предназначено для студентов, обучающихся по направлению бакалавриата 18.03.01 – «Химическая технология» и магистров по направлению 18.04.01 – «Химическая технология»

Табл. 1, библиограф.: 14 назв.

ISBN 978-5-9948-3338-4

© Волгоградский государственный
технический университет, 2019
© Волжский политехнический
институт, 2019

Содержание

Введение	5
1 Из истории полимеров	7
2 Классификация полимеров	9
2.1. Классификация по источникам происхождения	9
2.2 Классификация по способу получения	10
2.3 Классификация по пространственному положению атомов в макро- молекуле	11
2.4 Классификация по химическому составу макромолекулы	12
2.5 Классификация по структуре полимеров	12
2.6 Классификация по отношению к нагреванию	14
3 Промышленные полимерные материалы	15
3.1 Термопласты	15
3.1.1 Полиолефины	15
3.1.1.1 Полиэтилен	15
3.1.1.2 Полипропилен	17
3.1.2 Поливинилхлорид	18
3.1.3 Полистирольные пластики	19
3.1.4 Полиметилметакрилат	20
3.1.5 Полиамиды	21
3.1.5.1 Алифатические полиамиды	21
3.1.5.2 Ароматические полиамиды	22
3.1.6 Полиформальдегид	23
3.1.7 Ароматические полиэфирсы	24
3.1.7.1 Поликарбонаты	24
3.1.7.2 Полибутилентерефталат	25
3.1.7.3 Полиэтилентерефталат	26
3.1.8 Полиимиды	27
3.1.9 Ароматические полиамидоимиды и полиэфиримиды	28
3.1.10 Полисульфон	29

3.1.11 Фторполимеры	30
3.1.12 Полифениленсульфид	32
3.1.13 Полиэфиркетоны	33
3.1.14 Полифениленоксид	33
3.2 Реактопласты	34
3.2.1 Фенолформальдегидные полимеры	34
3.2.2 Аминопласты	38
3.2.3 Фурановые полимеры	39
3.2.4 Кремнийорганические полимеры	40
3.2.5 Ненасыщенные олигоэфиры	42
3.2.6 Эпоксидные олигомеры	46
3.2.7 Полиимиды	51
3.3 Модифицированные матричные полимеры	58
Список литературы	62

ВВЕДЕНИЕ

Человек издавна знаком с полимерами, поскольку они составляют основу как растительного, так и животного мира. Самыми распространенными химическими соединениями на земле являются неорганические полимеры, преимущественно соединения кремния (диоксид кремния, различные силикаты, алюмосиликаты), из которых построена земная кора. Однако в самостоятельную группу веществ полимеры были выделены лишь в конце XIX века, когда были предприняты первые попытки синтеза полимеров.

В настоящее время в быстро развивающемся мире резко увеличился спрос на полимерные и композиционные материалы с высокими эксплуатационными свойствами. Изделий из "чистого" полимера практически не существует. Индивидуальные полимеры полностью заменены полимерными и эластомерными композициями и смесями полимеров. Изделия из полимеров – многокомпонентные системы. Полимер является основой композиции, связующим, обеспечивающим ее монолитность и определяет основные свойства композиции. При создании полимерного технического изделия разработчик осуществляет выбор промышленного полимерного материала в ряду: термопласт, реактопласт, эластомер, термоэластопласт. Он должен быть обеспечен достоверной информацией о структуре, свойствах полимера: химических, электрических, оптических, теплофизических, физико-механических, технологических и др. Знание свойств полимерного материала чрезвычайно важно с точки зрения определения способа его переработки. Состояние полимера: стеклообразное, высокоэластическое, вязкотекучее – предопределяет его технологичность и диапазон параметров переработки и, кроме того, позволяет предсказать поведение изделий при эксплуатации.

Информация о технологическом поведении полимера дает возможность проектировать и осуществлять процесс изготовления изделия, разрабатывать схемы, подбирать режимы, рассчитывать оборудование, оснастку и др. Выбор полимера, пригодного для изготовления того или иного конкретного изделия, кроме перечисленных, определяется очень многими факторами, среди которых и доступность полимера, и его стоимость, и возможность затем выхода на рынок сбыта.

Модифицированием полимера путем введения в него наполнителей, пластификаторов, стабилизаторов, сшивающих агентов, отвердителей и прочих добавок можно в значительной степени изменить его технологические и эксплуатационные характеристики.

От инженера требуется глубокая профессиональная подготовка в такой наукоемкой области знаний как материаловедение. Важнейшим качеством технолога в условиях усиления информационного потока становится способность выбирать пути решения тех технических задач, которые обеспечат наряду с высокой производительностью необходимые эксплуатационные характеристики изделий и экономические показатели производства.

В предлагаемом пособии рассматриваются полимерные материалы, которые используются в производстве композиционных материалов, в соответствии

с современными тенденциями развития материаловедения.

Учебное пособие предназначено для студентов, будущая специальность которых связана с получением, переработкой полимеров и эксплуатацией полимерных изделий. Пособие может быть полезно инженерно-техническим работникам различных отраслей промышленности, связанных с изготовлением композиционных материалов и эксплуатацией полимеров.

1 ИЗ ИСТОРИИ ПОЛИМЕРОВ

Полимеры (высокомолекулярные соединения) – сложные вещества с большой молекулярной массой (от нескольких тысяч до нескольких миллионов), молекулы которых – макромолекулы, состоят из многочисленных одинаковых или различных звеньев, соединённых между собой химическими связями.

При таких больших размерах макромолекул свойства полимера определяются не только химическим составом этих молекул, но и их взаимным расположением и строением.

К полимерам относятся многочисленные природные соединения: белки, нуклеиновые кислоты, целлюлоза, крахмал, каучук и другие органические вещества, а также соединения, синтезированные человеком, – полиэтилен, полистирол, поливинилхлорид, капрон, лавсан и др.

В Европе о полимерах длительное время ничего не было известно. Однако еще в XVII веке Гук, а веком позже Бюффон и Реомюр, наблюдавшие за пауками, высказали предположение, что если удастся отыскать «клейкую жидкость», подобную той, из которой образуется паутина, то из нее можно будет изготавливать паутинообразные нити. «Клейкая жидкость» нашлась только в XIX веке: это была нитроцеллюлоза, которую тогда еще не называли полимером. Термин «полимер» и «полимерия» был введен в науку И. Берцелиусом в 1833 г. для обозначения особого вида изомерии, при которой вещества (полимеры), имеющие одинаковый состав, обладают различной молекулярной массой, например этилен и бутилен, кислород и озон. Такое содержание термина не соответствует современным представлениям о полимерах. «Истинные» полимеры к тому времени ещё не были известны, Термин «полимер» остался, только значение его в настоящее время совсем другое.

Джоуль интересовался другим натуральным полимером – каучуком, завезенным испанцами в Европу в период Великих географических открытий из Южной Америки. Он тщательно исследовал фундаментальный факт: каучук при растяжении нагревается, т.е. ведет себя подобно сжимаемому газу, но с переменной знака. С этих опытов началась теория высокоэластичности полимеров.

С начала 20-х годов XX века развиваются и теоретические представления о строении полимеров. Вначале предполагалось, что такие биополимеры, как целлюлоза, крахмал, каучук, белки, а также некоторые синтетические полимеры, сходные с ними по свойствам (например, полиизопрен), состоят из малых молекул, обладающих необычной способностью ассоциировать в растворе в комплексы коллоидной природы благодаря нековалентным связям (теория «малых блоков»).

Автором принципиально нового представления о полимерах был немецкий химик Г. Штаудингер. Он показал, что полимеры представляют собой соединения, состоящие из больших молекул, атомы которых связаны между собой ковалентными связями. Для описания таких молекул ввёл в науку понятие «макромолекула». Выдвинул теорию цепного строения макромолекул, кото-

рую в дальнейшем дополнил понятиями разветвлённой макромолекулы и трёхмерной полимерной сетки.

В первой трети XX века ассортимент материалов для получения полимеров значительно расширился эфирами целлюлозы, полиамидами, синтетическими каучуками. В последнем случае решающая роль принадлежит отечественным химикам – Ипатьеву и Лебедеву, которые не только впервые синтезировали полибутадиеновый каучук, но и предложили для «укрепления» каучука при превращении его в резину использовать в качестве наполнителя сажу.

Одновременно начинается «пластмассовый бум». Вначале полимеры применяют в качестве заменителей фарфора или таких материалов, идущих на украшения, как янтарь, кораллы, перламутр. Затем обнаружилось, что полимеры, благодаря их низкой плотности, можно использовать для облегчения различных конструкций и сооружений. Особенно эта тенденция усилилась при переходе к композиционным материалам, т.е. наполненным и армированным полимерам.

Нашу современную, да и будущую жизнь вообще нельзя представить без полимеров.

Сегодня полимеры это:

- одежда, которую мы носим;
- строительные и отделочные материалы;
- транспорт: шины, большое количество деталей автомобилей;
- изделия бытового назначения: зубные щетки, пластыри, упаковка продуктов, лекарств, канцелярские принадлежности, игрушки и др.
- лаки, краски, клеи, адгезивы и многое другое.

Современная промышленность, перерабатывающая пластические массы и эластомерные композиции, располагает богатым спектром рецептур и широким выбором технологических приемов и оборудования для их переработки, что позволяет производить изделия как для современных приборов и машин космической и военной техники, так и для широкого потребления.

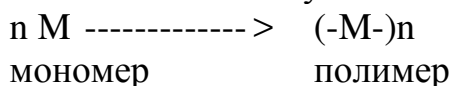
2 КЛАССИФИКАЦИЯ ПОЛИМЕРОВ

Слово *полимер* буквально означает «много частей (сегментов)». В отличие от простых (низкомолекулярных) веществ, состоящих из молекул, полимеры и олигомеры построены из протяженных цепочек атомов – *макромолекул*. Для большинства полимеров повторяющимся элементом (мономерным звеном) – (M) – является небольшая группа атомов.

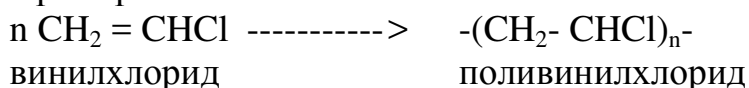
Мономеры – вещества с неустойчивыми кратными связями, при «раскрытии» которых образуются полимеры. Молекулярная масса полимера определяется как произведение молекулярной массы повторяющегося звена на степень полимеризации: $M_n = M \cdot n$, где n – *степень полимеризации*

Макромолекула представляет собой молекулу низкомолекулярного аналога – мономера, – соединенного с другими такими же молекулами n раз простыми химическими связями.

Схематически получение полимера можно представить в виде:



Пример:



Термин *полимер* используется, если число мономерных звеньев n достаточно велико: $n > 100$ (большая молекулярная масса ($M > 5 \cdot 10^3$)). Для большинства реальных полимеров $n = 10^3 - 10^4$. Если $n = 10 - 100$, такие вещества называют *олигомерами* (соединения с меньшей молекулярной массой ($M = 500 - 5000$)). Они занимают промежуточное положение по физическим и химическим свойствам между полимерами и простыми веществами.

В настоящее время известно огромное количество полимеров. Их можно классифицировать по различным признакам: по источникам происхождения; способу получения; с точки зрения пространственного положения атомов в макромолекуле; химического состава макромолекул и т.д.

2.1. Классификация по источникам происхождения

Полимеры могут быть природного, синтетического и искусственного происхождения.

Природные полимеры

Среди природных полимеров наибольшее значение для промышленного и бытового использования имеют *природные волокна* и *натуральный каучук*.

Различают природные волокна *растительного* (хлопок, лен, джут) и животного происхождения (шерсть, шелк). Главным образом они используются для изготовления текстильных изделий. Вытяжка, кручение, а

также ткачество или вязание нитей способствуют сцеплению волокон и созданию воздушных прослоек между ними, являющихся причиной его низкой теплопроводности тканей.

В основе природных растительных волокон лежит *целлюлоза*, химическое строение которой определяется формулой $(-C_6H_{10}O_5-)_n$.

В основе волокон животного происхождения лежат белки общей формулы $(-NH-CH(R)-CO-)_n$,

где радикалы боковой ветви R различны в каждом звене (статистический сополимер) и соответствуют 30-ти аминокислотам. Белок шерсти называют *кератином*; шелк состоит из смеси двух белков: *фибрина* и *серицина*. В отличие от кератина, они не содержат серы.

Из кожи и костей животных в промышленности получают *желатин*, представляющий собой смесь белковых веществ.

Натуральный каучук (гуттаперча) получают из сока бразильской гевеи (*латекса*), который представляет вязкую жидкость, содержащую каучук в виде суспензии.

Мышцы человека и животных построены из связок белковых волокон. Наряду с основной функцией – перевод химической энергии пищи в механическую – мышцы, как биополимеры, являются амортизаторами и защищают внутренние органы от повреждений. *Кожа* и *сухожилия* построены из особого белка – *коллагена*. Прочность кожи как швейного материала достигается химической обработкой – дублированием – и обусловлена сеткой составляющих ее коллагеновых волокон.

2.2 Классификация по способу получения

В зависимости от способа образования высокомолекулярных синтетических соединений различают полимеры, получаемые либо в процессе поликонденсации, либо в результате реакции присоединения.

Полимеризация – это процесс соединения маломолекулярных соединений в высокомолекулярные с образованием длинных цепей. Величиной степени полимеризации является количество мономерных звеньев в молекуле полимера. В большинстве полимеров их количество составляет от 1000 до 10000 единиц. В результате полимеризации получают такие часто применяемые полимеры, как полиэтилен, полипропилен, полистирол, поливинилхлорид, политетрафторэтилен, полибутадиен и др.

Поликонденсация – это ступенчатая реакция, заключающаяся в соединении большого количества одинаковых мономеров или двух различных групп (А и В) мономеров в макромолекулы (поликонденсаты) с одновременным образованием побочных продуктов (вода, аммиак, хлороводород, диоксид углерода, метиловый спирт и др.).

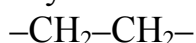
Полимераналогичное превращение – это химическая реакция макромолекул с низкомолекулярными соединениями, в процессе которых изменяется природа связанных с основной цепью функциональных групп, но

сохраняется длина и строение скелета основной цепи. В результате полимераналогичных превращений фрагменты низкомолекулярного реагента (атомы или группы атомов) входят в состав образующегося полимера.

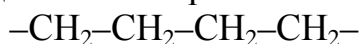
2.3 Классификация по пространственному положению атомов в макромолекуле

Одним из наиболее простых с точки зрения химического строения полимеров является полиэтилен (ПЭ), который получают присоединением друг к другу молекул (мономеров) этилена $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$.

На первой стадии получения ПЭ происходит «раскрытие» двойной связи в молекуле этилена с помощью химического активатора или катализатора.



Затем две внешние простые связи соединяются с такими же соседними элементами, образуя цепочку метиленовых групп, в которой все атомы углерода связаны простыми химическими связями.



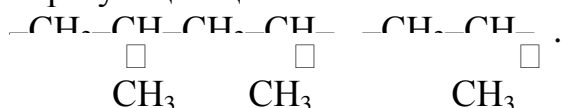
Формулу ПЭ записывают в виде $[-\text{CH}_2-\text{CH}_2-]_n$.

Макромолекула ПЭ имеет линейное строение (линейный полимер). Линейные макромолекулы обычно образуют кристаллические структуры.

Другой широко распространенный полимер – полипропилен (ПП) – получают присоединением друг к другу молекул пропилена:



образующих цепь:



Формулу ПП записывают в виде $[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-]_n$.

Макромолекула ПП является разветвленной (*разветвленный полимер*). Разветвленные макромолекулы обычно образуют *аморфные структуры*.

Повторяющееся звено натурального каучука – полиизопрена (ПИ) – имеет вид: $[-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-]_n$.

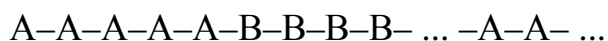
Наличие двойной связи в основной цепи мономерного звена приводит к появлению химических сшивок между соседними макромолекулами и образованию сетчатой структуры (*сшитые* или *сетчатые полимеры*).

Если в полимере содержатся мономеры только одного вида, то такой полимер называется *гомополимером*. Если полимер в основной цепи содержит молекулы двух и более разных мономеров (например, (А) и (В)), он называется *сополимером*.



Если звенья А и В чередуются с определенной периодичностью, сополимер называется *регулярным*, если нет – то *статистическим*.

Линейные сополимеры, в которых звенья А и В образуют длинные последовательности, называются *блок-сополимерами*.



Привитыми сополимерами называются разветвленные сополимеры, у которых главная цепь и боковые ответвления состоят из разных видов звеньев, например



где А - элемент основной цепи, В - радикал боковой ветви.

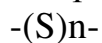
2.4 Классификация по химическому составу макромолекулы

Если цепь макромолекулы состоит из атомов органического происхождения (С, О, N, Н), то полимер называют *органическим*; если только из атомов углерода – то *карбоцепным* (например, ПЭ, ПП, ПИ). Если в цепь макромолекулы органического полимера включены атомы Р, S, Si, полимер называют *элементоорганическим*. Если в цепи макромолекулы атомы элементов органического происхождения отсутствуют, полимер называют *неорганическим*.

Примеры неорганических полимеров:



полисилан



полисера

2.5 Классификация по структуре полимеров

Полимеры могут иметь *аморфное* или *кристаллическое* строение. Это определяет его физические и другие свойства.

Аморфное строение имеют полимеры, макромолекулы которых расположены неупорядоченно, хаотично. Аморфные полимеры при механической деформации в зависимости от температуры могут существовать в следующих физических состояниях: стеклообразном, высокоэластичном и вязкотекучем. При низкой температуре полимер находится в стеклообразном состоянии, в котором он ведет себя как упругое тело (не деформируется при нагрузках). При повышении температуры полимер переходит в высокоэластичное состояние (изменяет свою форму под действием силы, а потом возвращается в исходное состояние).

Это обусловлено подвижностью звеньев и соответственно гибкостью макромолекул. Высокоэластичное состояние полимеров проявляется в интервале от температуры стеклования ($T_{ст}$) до температуры текучести (T_T). Если данный температурный интервал $T_{ст} - T_T$ достаточно широк, то такие полимеры называют эластомерами или каучуками. Значительное повышение температуры (выше температуры текучести) ведет к разрушению полимера. Вещество в вязкотекучем состоянии течет как вязкая жидкость, причем деформация полимера является необратимой. Аморфные полимеры – мягкие, эластичные мате-

риалы. Пример: полимеры, содержащие не более нескольких процентов кристаллических структур (акриловое стекло, полистирол и все сетчатые полимеры).

Кристаллическое строение имеют полимеры только стереорегулярной структуры макромолекул. Кристаллические полимеры содержат области, в которых отдельные участки макромолекул имеют плотную упаковку. Эти участки называют кристаллитами. Кристаллические полимеры состоят из большого числа кристаллитов, между которыми находятся участки с неупорядоченной структурой (аморфные области). Кристаллические участки делают полимер более жестким, они снижают его способность к удлинению, поэтому полимеры имеют более высокую твердость, чем аморфные. Кристаллические полимеры характеризуются температурой плавления, а аморфные областью температур размягчения. Пример: полимеры, содержащие более 2/3 кристаллических структур (полиэтилен низкого давления, полипропилен, тефлон).

2.6 Классификация по отношению к нагреванию

В основу других классификаций полимерных материалов положены фазовая структура, физические и другие их свойства. Однако с точки зрения переработки полимеров, их делят на три группы: термопласты, реактопласты и эластомеры.

В отдельную группу можно выделить термоэластопласты, сочетающие свойства термопластов и эластомеров.

Термопластичные полимеры (термопласты) обладают свойством многократно переходить при нагревании в состояние расплава, то есть при повышенных температурах они находятся в пластическом, вязкотекучем состоянии, а при пониженных температурах переходят в стеклообразное или кристаллическое состояние.

Эти переходы обратимы, что свидетельствует о возможности многократной переработки термопластов, а также о возможности переработки бытовых и производственных отходов непосредственно в изделия.

Термопласты получают двумя методами: либо полимеризацией в соответствующих условиях с использованием соответствующих катализаторов (ПЭ, ПП, ПС, ПММА, ПАН, ПВХ, ПТФЭ, ПВХФ, ПФ, ПТП), либо поликонденсацией (ПФО, ПСФ, ПЭТФ, ПК, ПА).

Терморективные полимеры (реактопласты) при нагревании выше определенных, характерных для данного типа полимера, температур становятся неплавкими и практически нерастворимыми. К реактопластам относят материалы, переработка которых сопровождается образованием сетчатых полимеров. Такое преобразование происходит под действием тепла, отвердителей, катализаторов или инициаторов химических реакций. В чистом виде реактопласты применяются редко, а свойства изделий на их основе определяются в значительной мере природой и дозировкой других компонентов композиции, в особенности, наполнителей.

Эластомерами называют материалы, обладающие высокой эластичностью, то есть способностью к большим обратимым деформациям при температурах эксплуатации. К эластомерам относят полимеры, находящиеся в так называемом высокоэластичном состоянии. Типичными представителями эластомеров являются вулканизированные каучуки (резины). Исходные каучуки тоже способны к высокоэластической деформации, однако основной составляющей в общей деформации каучуков является пластическая деформация, то есть исходные каучуки являются термопластами. Сырьем для получения эластомеров могут также служить жидкие каучуки или олигомеры.

3 ПРОМЫШЛЕННЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

3.1 Термопласты

3.1.1 Полиолефины

Полиолефинами называется группа полимерных материалов, получаемых путем полимеризации и сополимеризации непредельных соединений ряда олефинов – этилена, пропилена, бутена, гексена и др.

Полиолефины – наиболее крупнотоннажные полимеры, производство которых достигает десятков миллионов тонн (35 % мирового объема производства полимеров). Важнейшими представителями этого класса полимеров являются полиэтилен и полипропилен.

3.1.1.1 Полиэтилен

Полиэтилен (ПЭ) – высокомолекулярный продукт полимеризации этилена $(-CH_2-CH_2-)_n$. Обладает ценным комплексом свойств – высокой прочностью, стойкостью к действию агрессивных сред и радиации, исключительными диэлектрическими свойствами, он работоспособен в широком интервале температур (от 0 до плюс 80 °С). В зависимости от метода получения в настоящее время выпускается несколько типов полиэтилена: полиэтилен низкой плотности (ПЭНП), полиэтилен средней плотности (ПЭСП), полиэтилен высокой плотности (ПЭВП), сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ).

При обозначении марок ПЭ первая цифра указывает процесс полимеризации этилена; вторая и третья цифры – порядковый номер базовой марки; четвертая цифра – степень гомогенизации; пятая цифра указывает на плотность полиэтилена; три цифры, написанные через дефис, соответствуют десятикратному значению ПТР.

Например, в марке ПЭ 10204-003: цифра 1 – соответствует полимеризации при высоком давлении; 02 – номеру базовой марки; 0 – без гомогенизации в расплаве; 4 – низкой плотности (922-926 кг/м³); 003 – ПТР равен 0,3 г/10 мин.

Полиэтилен низкой плотности получают полимеризацией этилена при высоком давлении (100-350 МПа), температуре 200-300 °С в присутствии инициаторов (кислород, перекиси). Молекулярная масса ПЭНП 20 000-500 000 (главным образом 20 000-40 000).

Полиэтилен высокой плотности получают полимеризацией этилена при низком давлении (0,2-6 МПа), температуре 80-180 °С с использованием металлоорганических катализаторов. Молекулярная масса ПЭВП может меняться в пределах 80 000-3 000 000, однако основная масса полимера (стандартный ПЭВП) имеет молекулярную массу от 30 000 до 700 000.

Сверхвысокомолекулярный полиэтилен – это также полиэтилен, получаемый на металлоорганических катализаторах, но его молекулярная

масса может достигать 5 000 000-8 000 000.

Различия в методах и условиях полимеризации позволяют получить полимеры, значительно различающиеся по структуре и свойствам. У полиэтилена эти различия проявляются в значениях плотности (916-930 кг/м³ у ПЭНП, 930-940 у ПЭСП, 940-970 у ПЭВП, 936-960 у СВМПЭ), степени кристалличности (50-60 % у ПЭНП, 75-85 % у ПЭВП и 80 % у СВМПЭ) и связаны с различиями в степени разветвленности цепи полимера (количество и размеры боковых ответвлений).

Высокая технологичность позволяет перерабатывать полиэтилен практически всеми известными методами переработки термопластов. Полиэтилены легко формуются, свариваются. ПЭ стойки к вибрационным нагрузкам, химически стойки и отличаются высокими электроизоляционными показателями.

При оптимальном наполнении полиэтилена штапельными стеклянными волокнами прочность композиции при растяжении возрастает в 2,5 раза, при изгибе – в 2 раза, ударная вязкость – в 4 раза, теплостойкость – в 2,2 раза.

Композиции на основе ПЭ широко применяются при изоляции проводов и кабелей, как диэлектрики в высокочастотных установках, для изготовления труб и емкостей для агрессивных сред, конструкционных деталей и пленок технического и бытового назначения.

На основе ПЭ можно изготавливать композиции с разнообразными свойствами: самозатухающие, стойкие к растрескиванию, электропроводящие, антистатические и т. д.

Полиэтилен низкой плотности – легкий, прочный, гибкий материал с низкой газо- и водопроницаемостью, хороший диэлектрик. Обладает высокой химической стойкостью к органическим растворителям и агрессивным средам при определенных температурах и концентрациях. Применяется для изготовления пленок, ламинированных упаковочных материалов (с фольгой, с бумагой), для изоляции проводов и кабелей, для изготовления детских игрушек, изделий бытового назначения, медицинских изделий, для изготовления бутылок (для воды и соков, моющих средств и т. д.) и других видов упаковочных изделий (банки, коробки), для изготовления пенополиэтилена (герметизация швов в строительстве, защита хрупких изделий, амортизирующие материалы и т. д.). Выпускается в виде гранул или порошков без добавок (базовые марки) и в виде композиций на их основе со стабилизаторами и другими добавками, окрашенный и неокрашенный.

Полиэтилен высокой плотности. По сравнению с ПЭНП характеризуется более высокой теплостойкостью, повышенными показателями физико-механических характеристик при растяжении и изгибе. Применяется для изготовления трубопроводов для транспортировки жидкостей и газов, коррозионно-устойчивой аппаратуры, всевозможных бутылок, бочек и других емкостей, в производстве автомобильных бензобаков, в качестве изоляционного материала в электротехнике и электронике, для изготовления тары, для транспортировки мясной и рыбной продукции (ящики, кораба), в медицинской технике и при эндопротезировании. Выпускается в виде по-

рошка (базовые марки), а композиции на их основе – в виде порошка или гранул, содержащих стабилизаторы, пигменты и разнообразные целевые добавки. Кроме того, выпускается ряд марок модифицированного ПЭВП (сополимеры с пропиленом и другими сомономерами).

Сверхвысокомолекулярный полиэтилен – по сравнению с обычным ПЭВП обладает повышенными прочностными показателями, низким коэффициентом трения и высокой износостойкостью, стойкостью к растрескиванию, химической стойкостью в наиболее агрессивных средах; температурный интервал его эксплуатации от -260 до +120 °С. В отличие от ПЭНП и ПЭВП из-за очень больших значений молекулярной массы (> 1 000 000) переработка СВМПЭ осуществляется методами спекания, прессования и плунжерной экструзии (штранг-прессование). В последние годы разработаны марки СВМПЭ, пригодные для переработки методами экструзии и литья под давлением.

Выпускается в виде порошка; при необходимости введения модифицирующих добавок (стабилизаторов, красителей, наполнителей) требуется особо тщательное и интенсивное перемешивание.

Применяется для изготовления высокопрочных технических изделий, стойких к удару, растрескиванию и истиранию (шестерен, втулок, муфт, роликов, валиков, звездочек и т. п.); находит все более широкое применение в эндопротезировании (суставы, черепные и челюстно-лицевые протезы), изолирующих деталей аппаратуры, работающей в диапазоне высоких и сверхвысоких частот, для изготовления пористых изделий (фильтров, глушителей шума, прокладок), для изготовления высокопрочных волокон, для замены дорогостоящего и дефицитного фторопласта.

В последние годы за рубежом налажен выпуск линейного полиэтилена низкой плотности (ЛПЭНП) и полиэтилена, получаемого на металлоценовых катализаторах (МЦПЭ), однако в России они пока применения не нашли.

3.1.1.2 Полипропилен

Полипропилен (ПП) – высокомолекулярный продукт полимеризации пропилена $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$ при низком и среднем давлении (0,3-10 МПа) и температуре 80 °С на стереоспецифических катализаторах Циглера-Натта. В зависимости от условий полимеризации структура полипропилена (ПП) может меняться. Выпускаемый в промышленности полимер является смесью различных структур с различным содержанием изотактической части, что сказывается на его свойствах. Наибольший интерес представляет полипропилен с молекулярной массой $80-200 \cdot 10^3$ и содержанием изотактической части 80-95 %. Полипропилен более жесткий материал, чем полиэтилен, его температура плавления выше 100-170 °С. Температурный интервал эксплуатации полипропилена от минус 10 до плюс 120-140 °С, все изделия из полипропилена могут подвергаться стерилизации.

ПП выпускается в виде порошка белого цвета или гранул,

стабилизированным, окрашенным или неокрашенным. На основе базовых марок выпускается значительное число композиций (морозостойких, наполненных различными наполнителями, самозатухающих), а также окрашенные материалы с широкой цветовой гаммой. В последние годы освоено производство новых марок полипропилена на металлоценовых катализаторах, а также ряда блок- и привитых сополимеров пропилена с другими олефинами.

Основным направлением использования полипропилена являются производство двухосноориентированной пленки для упаковки пищевых продуктов и изготовления конденсаторов, производство волокон и нитей для технических и бытовых целей. Большой ассортимент изделий из полипропилена используется в автомобильной промышленности; кроме того, изделия из полипропилена широко используются для изготовления слабонагруженных изделий, а также для изготовления деталей бытовой электроаппаратуры. На основе полипропилена выпускаются различные композиции: с каучуком – повышенной морозостойкости; с асбестом – повышенной теплостойкости; с диоксидом титана – светотехнические композиции для светильников, отражателей и т. д. Полипропиленовые композиции легко обрабатываются на стандартном технологическом оборудовании.

3.1.2 Поливинилхлорид

Поливинилхлорид (ПВХ) $(-CH_2-CHCl)_n$ – термопластичный материал, получаемый полимеризацией винилхлорида – хлорзамещенного этилена. Получается методами радикальной полимеризации в массе, в суспензии или эмульсии. Является основным компонентом двух типов материалов – жесткого (винилпласт) и эластичного (пластикат). Выпускается в виде белого порошка, структура и размер частиц которого зависят от метода полимеризации (от 0,1-1,0 мкм у эмульсионного до 100-200 мкм у суспензионного). Один из наиболее крупнотоннажных полимеров, по объему производства занимает второе место (после полиэтилена).

Марочный ассортимент очень широк, большинство марок предназначено для изготовления конкретных видов изделий – листов, труб, шлангов, кабельной изоляции, паст, пленок, линолеума и т. д. При обозначении марок первая буква показывает способ полимеризации (С – суспензионный, Е – эмульсионный, М – массовый), цифры показывают нижний предел значения константы Фикентчера (K_{Φ}), которая соответствует вязкости раствора полимера. Для промышленных марок константа Фикентчера изменяется от 50 до 80. Буква Т в марке ПВХ означает термостабилизированный; П – для изготовления паст; Ж – для жестких изделий (например, ПВХ - Е74П). Большое содержание хлора в ПВХ делает его самозатухающим материалом. На практике имеют дело с винилпластами, пластикатами и пластизолями.

Жесткий ПВХ (винилпласт) обладает достаточно высокой механической

прочностью, высокими водо- и химостойкостью, хорошими диэлектрическими характеристиками. К числу недостатков относятся низкая ударная прочность и невысокая температура эксплуатации (не выше 70-80 °С). Применяется для изготовления листов, труб, профильных изделий, пленки. Рецепт включает полимер, стабилизаторы, смазки, красители (пигменты), наполнители. Перерабатывается в широкий ассортимент изделий методами экструзии, вальцевания и каландрования, или прессованием (в виде сухих смесей) и литьем под давлением (в виде предварительно приготовленных гранул).

Эластичный ПВХ (пластикат), содержащий значительные количества различных пластификаторов (до 50 %), характеризуется большим разрывным удлинением, возможностью эксплуатации при низких температурах (до минус 50 °С). Перерабатывается методами вальцевания и экструзии; используется в производстве шлангов, кабелей, пленок, искусственной кожи.

Пластизоли (пасты) – это дисперсии эмульсионного или суспензионного ПВХ в жидких пластификаторах (30-80 %). При обычных температурах частицы ПВХ практически не набухают в пластификаторах, что обеспечивает стабильность пластизолей. При нагревании происходит набухание частиц и их слипание (желатинизация), пластизоли превращаются в высоковязкие массы, которые при охлаждении переходят в эластичные материалы. Пластизоли применяются для изготовления обуви и защитных перчаток заливкой и макингом; искусственной кожи, пено- и поропластов и т. д.

3.1.3 Полистирольные пластики

Полистирольные пластики (ПС) $-\text{[CH}_2\text{-CH(C}_6\text{H}_5\text{)]}_n\text{-}$. К этой группе термопластов общего назначения относятся полимеры стирола, а также его сополимеры с другими мономерами (акрилонитрил, метилметакрилат, α -метилстирол, бутадиен и др.), получаемые различными методами. По объему производства полимеры и сополимеры стирола уступают только полиолефинам и поливинилхлориду.

Полистирол общего назначения получают непрерывной блочной полимеризацией в аппаратах колонного типа, а также суспензионным или эмульсионным способом. Он выпускается в виде порошка или гранул, хорошо окрашивается. Отличается высокими диэлектрическими свойствами, оптической прозрачностью, низкой теплостойкостью (до 70 °С) и низкой ударной вязкостью, хорошо перерабатывается в изделия методами литья под давлением и экструзии.

Предназначен для изготовления широкого ассортимента изделий электронной, электротехнической и радиотехнической промышленности, товаров народного потребления, а также листов, профилей, пленок и нитей.

К недостаткам ПС следует отнести его небольшую механическую прочность, склонность к старению и сравнительно низкую теплостойкость. Для устранения этих недостатков ПС модифицируют каучуком или проводят сополимеризацию, в результате чего получен целый ряд материалов: МС –

сополимер с метилметакрилатом с отличными оптическими свойствами; МСН – сополимер с метилметакрилатом и акрилонитрилом с улучшенными прочностными свойствами; САН – сополимер с акрилонитрилом с повышенной агрессивной- и теплостойкостью; АБС-пластик – тройной сополимер акрилонитрила, бутадиена и стирола, характеризуется высокими прочностными показателями, жесткостью, стойкостью к динамическим нагрузкам. На основе полистирола разработан ряд марок ударопрочных материалов, содержащих каучук (УПС, УПМ, УПК – продукты сополимеризации стирола с каучуком).

Полистирол и его сополимеры используются для изготовления композиционных материалов:

- композиция на основе ПС, наполнителей и других добавок для получения пресс-материала, идущего на изготовление формовых деталей, работающих в поле токов высокой частоты;

- композиция ПС и фторопластов с каучуками, наполнителями и другими добавками для высокочастотных деталей любой сложности;

- композиция на основе САН с диоксидом титана и алюминиевой пудрой для типографского шрифта многократной переработки (до 20 раз);

- литьевая масса на основе ПС и нитрильного каучука для армированных деталей;

- листовой материал на основе САН, бутадиен-нитрильного каучука, ПВХ для конструктивно-облицовочных деталей;

- композиция на основе АБС-пластика и ПВХ используется как изоляционный материал высокого качества.

3.1.4 Полиметилметакрилат

Среди полиакрилатов (ПАК) наибольшее практическое значение имеет полиметилметакрилат (ПММА) $[\text{CH}_2-\text{CH}_3(\text{COCH}_3)]_n$ и его сополимеры, известные как органическое стекло. Термопластичный материал, получаемый полимеризацией метилметакрилата или его сополимеризацией с другими мономерами акрилового ряда; производится в виде листовых, гранулированных и порошкообразных материалов. Отличается исключительно высокой прозрачностью (коэффициент светопропускания до 90-95 %), высокой температурой размягчения (90-140 °С для различных марок), хорошими механическими свойствами, которые могут существенно возрастать при вытяжке. К его недостаткам следует отнести склонность к поверхностному растрескиванию (сначала помутнение, затем появление трещин «серебра» – растрескивания поверхности), а также чувствительность механических характеристик к концентраторам напряжений.

Полимеризацией в форме получается органическое стекло – листовой полиметилметакрилат толщиной до 25 мм, с размерами от 400 x 500 до 1400 x 1600 мм; выпускаются прозрачные бесцветные, прозрачные цветные и замутненные органические стекла.

Марочный ассортимент включает около 15 марок органического стекла, предназначенного для остекления самолетов, окон и световых проемов (фонарей) бытовых и промышленных зданий. Переработка листового и блочного (свыше 25 мм) органического стекла осуществляется механическими методами (сверление, фрезерование), методами свободной вытяжки или с помощью матриц и пуансонов (механо пневмоформование).

Гранулированные и порошкообразные материалы перерабатываются в изделия методами литья под давлением, экструзии и прессования.

Гранулированный полимер также выпускается прозрачным, замутненным (с различной величиной интегрального светопропускания) и окрашенным в различные цвета. Имеются марки, предназначенные для изготовления часовых стекол и остекления приборов.

На основе ПММА и его сополимеров выпускаются композиции холодного отверждения для литейного производства и строительства, герметики для фланцевых соединений, компаунды для пропитки электрических машин и герметизации электронной аппаратуры, для медицинских целей.

3.1.5 Полиамиды

3.1.5.1 Алифатические полиамиды

Полиамиды (ПА) представляют собой гетероцепные полимеры, содержащие в основной цепи повторяющиеся амидные группы $-CO-NH-$. Они относятся к группе конструкционных термопластов, способных длительное время работать при воздействии значительных нагрузок.

Полиамиды получают двумя методами – полимеризацией циклических лактамов (капролактама, энантолактама, лауриллактама и др.) и поликонденсацией диаминов с дикарбоновыми кислотами (или их солями).

Наибольшее промышленное распространение получили алифатические полиамиды – продукты поликонденсации аминокислот или дикарбоновых кислот и диаминов: поли-ε-капроамид (ПА-6) – капрон; полигексаметилендиамид (ПА-66) – анид; полигексаметиленсебацинамид (ПА-610); поли-ω-удеканамид (ПА-12). ПА – инженерные пластики, представляют собой разнообразные продукты с высокой температурой плавления. По износостойкости они превосходят фторопласты и полиэферы. Обладают высокой прочностью и ударной вязкостью в широком интервале температур (от –60 до 200 °С).

Полиамиды характеризуются высокими физико-механическими показателями (особенно при ударных нагрузках), прекрасной стойкостью к маслам, углеводородам (бензин, керосин), химической стойкостью (особенно в щелочных средах), низким коэффициентом трения и высокой износостойкостью, способностью работать в абразивных средах. К недостаткам полиамидов следует отнести нестабильность размеров в условиях эксплуатации, связанную с довольно значительным водопоглощением (в зависимости от химического строения от 1,0 до 4,2 % во влажной атмосфере,

от 1,5 до 11 % в воде).

По внешнему виду полиамиды – твердые, рогоподобные вещества от белого до светло-кремового цвета. Температуры плавления полиамидов 6; 6.6; 12 соответственно равны 210-215, 264, 175-180 °С.

Среди конструкционных термопластов полиамиды занимают первое место в мире по объему производства. Изделия из них нашли широкое применение в электротехнике, машиностроении, приборостроении и в производстве товаров широкого потребления.

Основным методом переработки ПА является литье под давлением. Экструзией изготавливают стержни и трубки. ПА можно подвергать холодной вытяжке, что обуславливает их применение в производстве волокон и пленок.

Свойства термопластов, в том числе полиамидов, могут быть значительно улучшены введением в них различных наполнителей, таких как стекловолокно, асбест, синтетические и углеродные волокна, графит, тальк, дисульфид молибдена, кварц, нитрид бора. При введении до 35 % стеклянного волокна, механическая прочность и теплостойкость композиций ПА возрастают в 2-3 раза, уменьшается ползучесть и повышается износостойкость.

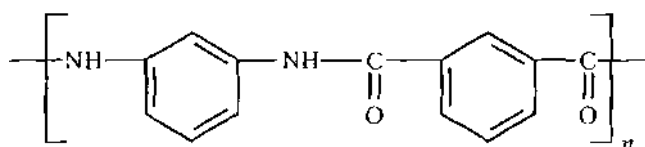
Ассортимент выпускаемых полиамидов включает значительное количество марок, наполненных порошкообразными и волокнистыми наполнителями. Дисперсные наполнители позволяют улучшить антифрикционные свойства, повысить физико-механические и диэлектрические характеристики, снизить деформируемость под нагрузкой, их содержание колеблется от 2 до 40 %. Волокнистые наполнители (содержание до 30 %) используются с различной длиной – до 10 мм (ВС) и до 5 мм (КС). Стеклонаполненные полиамиды обладают повышенными физико-механическими и электрическими показателями (в том числе по сравнению с дисперсными наполнителями), более высокой теплостойкостью и деформационной стойкостью, имеют более низкие показатели коэффициента линейного термического расширения и усадки.

Наиболее распространенные методы переработки алифатических полиамидов – литье под давлением, экструзия, центробежное формование.

Промышленностью выпускаются материалы на основе полиамидов с органическими и неорганическими наполнителями различных марок, применяемые для изготовления деталей машин (шестерен, подшипников, втулок и других), стойких к маслам и бензину, в производстве электрической аппаратуры, проводов и кабелей. Кроме этого, из этих композиций производятся изделия, стойкие к солнечной радиации и гнилостным бактериям.

3.1.5.2 Ароматические полиамиды

Ароматические полиамиды – термопластичные поликонденсационные полимеры на основе ароматических дикарбоновых кислот и ароматических диаминов различного строения.



Получают поликонденсацией хлорангидридов дикарбоновых кислот (в первую очередь терефталевой и изофталевой) с ароматическими диаминами в эмульсии или в растворе в полярных растворителях (тетрагидрофуран, диметилацетамид и др.). Выпускаются в виде мелкодисперсного белого или слегка окрашенного порошка.

Поли-м-фениленизофталамид (фенилон) относится к классу ароматических полиамидов. Его получают поликонденсацией *м*-фенилендиамина и дихлорангидрида изофталевой кислоты.

Для фенилона, как и для других ароматических полиамидов, характерны высокие температуры плавления. Фенилон обладает стойкостью к длительному тепловому (при 220-250 °С) и атмосферному старению, повышенной радиационной и химической стойкостью и другими ценными свойствами. Благодаря этому фенилон используется преимущественно для изготовления деталей и узлов, эксплуатирующихся в жестких условиях. По внешнему виду полиамиды – твердые, рогоподобные вещества от белого до светло-кремового цвета. Температура плавления фенилона равна 430 °С.

По сравнению с алифатическими полиамидами фенилон характеризуется более высокой теплостойкостью, что позволяет использовать материалы на его основе при более высоких температурах, чем в случае алифатических полиамидов. Фенилон можно перерабатывать прессованием при 320 °С и давлении 40-100 МПа и пресс-литьем при 360-380°С и давлении 150-200 МПа.

Материалы обладают высокими прочностными характеристиками, способны длительно выдерживать значительные статические нагрузки при высоких температурах; характеризуются низкими значениями коэффициента трения и очень высокой износостойкостью. Температурный интервал эксплуатации достаточно широк: от -70 °С до 250-260 °С. На основе ароматических полиамидов типа «фенилон» изготавливают пресс-материалы – ненаполненные и наполненные графитом, дисульфидом молибдена, нитридом бора и фторопластом. Марочный ассортимент пресс-материалов включает ряд марок, предназначенных для переработки и изделия методами прессования и пресс-литья.

3.1.6 Полиформальдегид

Полиформальдегид (ПФ) $(\text{CH}_2\text{O})_n$ – термопластичный линейный полимер (полиметиленоксид), в главной цепи которого чередуются атомы углерода и кислорода. Получается методами ионной полимеризации; из-за недостаточной термической стабильности гомополимера широкое распространение получили его сополимеры с диоксаланом и окисью этилена (2-3%).

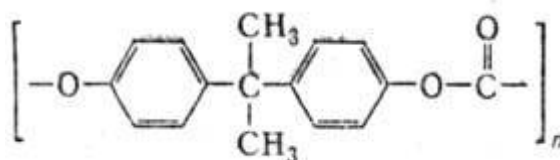
Полиформальдегид характеризуется достаточно высокой теплостойкостью (температура эксплуатации до 140 °С), один из наиболее жестких материалов, ударопрочен, обладает высокой стойкостью к истиранию и сжатию, имеет незначительную усадку, химостоек, стоек к углеводородам и маслам, обладает низким водопоглощением и высокой размерной стабильностью, низким коэффициентом трения. Полиформальдегид относится к группе конструкционных материалов, предназначенных для изготовления самых разнообразных деталей технического назначения. Применяется для изготовления втулок, шестерен, труб и других изделий. Для этих же целей используются сополимеры формальдегида с диоксоланом (СФД) и триоксаном (СТД), отличающиеся более высокой теплостойкостью. Названия зарубежных аналогов ПФ, СФД и СТД – дельрин, хостаформ, дуракон.

По механическим характеристикам ПФ и его сополимеры превосходят большинство термопластов, отличаются высокой износостойкостью, низким коэффициентом трения, малой ползучестью.

3.1.7 Ароматические полиэферы

3.1.7.1 Поликарбонаты

Поликарбонаты (ПК) – сложные эфиры угольной кислоты и ароматических дигидросоединений. Наибольшее значение имеет поликарбонат, получаемый поликонденсацией дифенилолпропана с фосгеном:



Полученный таким образом поликарбонат имеет температуру плавления 220-230 °С, окраску от светло-желтой до темно-коричневой, хорошо растворим в хлорированных углеводородах, фенолах, кетонах, тетрагидрофуране, диметилформамиде, частично – в ароматических углеводородах.

Поликарбонаты обладают хорошими механическими свойствами, в особенности ударной прочностью (120-140 кДж/м²), в сочетании с высокой прозрачностью и хорошими диэлектрическими свойствами.

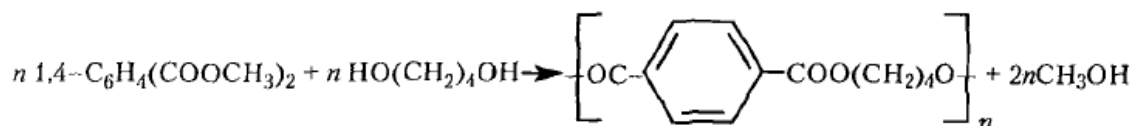
Поликарбонат относится к материалам конструкционного назначения. Он характеризуется высокими прочностными характеристиками, особенно при действии ударных нагрузок, низким водопоглощением, высокими диэлектрическими характеристиками, высокой оптической прозрачностью (светопропускание выше 80 %). Температурный интервал эксплуатации поликарбоната достаточно широк (от минус 100 до плюс 135 °С).

Для улучшения эксплуатационных свойств поликарбонат наполняют стеклянными волокнами (25 %). Введение стекловолокна значительно повышает прочность при растяжении и изгибе, модуль упругости, твердость и теплостойкость.

Поликарбонат перерабатывают методами литья под давлением, экструзии, вакуумным формованием; пленка из поликарбоната (молекулярная масса $> 50 \cdot 10^3$) получается методом полива из раствора в метиленхлориде. Вязкость поликарбоната при температурах переработки (250-300 °С) весьма высока, достигая 10^5 Па/с. При переработке поликарбонат очень чувствителен к следовым количествам влаги, содержание которой выше 0,01-0,02 % вызывает интенсивную деструкцию полимера. Поэтому перед переработкой требуется тщательная сушка полимера, и для снижения сорбции влаги в процессе переработки бункер литьевой машины или экструдера рекомендуется обогревать. ПК применяются для изготовления точных, прозрачных, ударостойких и прочных деталей в радио- и электротехнической промышленности, медицинском приборостроении.

3.1.7.2 Полибутилентерефталат

Полибутилентерефталат (ПБТФ) получают поликонденсацией диметилтерефталата с бутиленгликолем:



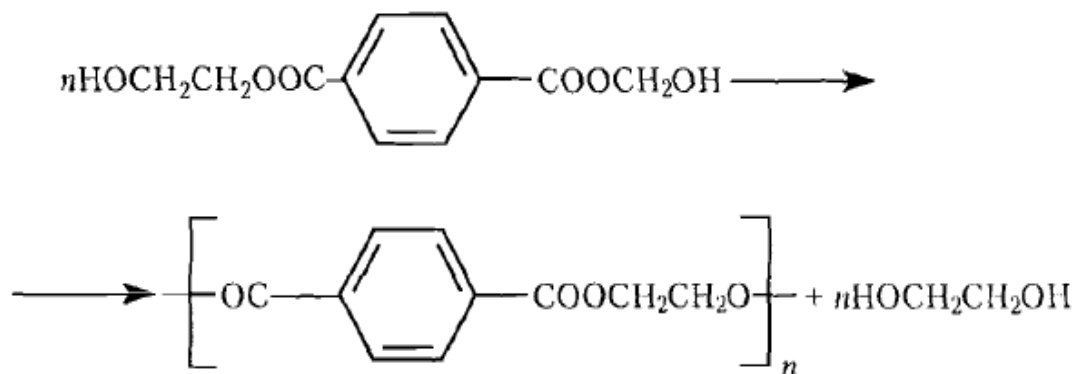
Выпускается в виде гранул, окрашенным и неокрашенным. Марочный ассортимент включает материалы на основе полибутилентерефталата, наполненные стекловолокном (до 30 %), стеклосферами (до 40 %) и минеральными наполнителями.

Полибутилентерефталат – термопластичный кристаллический полимер с температурой плавления 225 °С и плотностью $1,31 \text{ т/см}^3$, разрушающим напряжением при растяжении и сжатии соответственно 60 и 90 МПа, удлинением при разрыве 300 %, обладает хорошими диэлектрическими свойствами. Полимер перерабатывают в монолитные изделия экструзией и литьем под давлением. Полимер применяют в электротехнике, радиотехнике, автомобилестроении и других областях; обычно используют стеклонаполненные материалы с разрушающим напряжением при растяжении и изгибе – 200-210 и 130-140 МПа соответственно.

Характеризуется высокой твердостью и жесткостью, высокой размерной стабильностью, низким коэффициентом трения и высокой износостойкостью, хорошей теплостойкостью (эксплуатационная температура до 140 °С).

3.1.7.3 Полиэтилентерефталат

Полиэтилентерефталат (ПЭТФ) является полиэфиром терефталевой кислоты и этиленгликоля. В промышленности полимер получают поликонденсацией ди (2-гидроксиэтил) терефталата по схеме:



Полиэтилентерефталат – кристаллический полимер (температура плавления 265 °С) с плотностью 1,38 г/см³. Он устойчив к действию таких растворителей, как этилацетат, ацетон, ксилол, диоксан, ледяная уксусная кислота; растворяется в фенолах, трифторуксусной кислоте, дифенилоксиде, концентрированной серной кислоте; разрушается под действием щелочей и концентрированного раствора аммиака. Пластик с высокими тепло-, морозостойкими и физико-механическими характеристиками. Характеризуется высокими жесткостью, твердостью, длительной прочностью, прекрасными диэлектрическими свойствами, повышенной теплостойкостью (эксплуатационная температура до 150 °С), высокой атмосферостойкостью.

Применяется, в основном, в виде пленок и волокон, с рабочим температурным интервалом от -20 до 80 °С (кратковременно до 160 °С). Пленка из ПЭТФ практически непроницаемая для водяных паров, кислорода и азота. Пленка в 10 раз прочнее полиэтиленовой, прочнее алюминиевой фольги; разрушающее напряжение и модуль упругости при растяжении пленки соответственно 100-180 МПа и 2,9-3,8 ГПа, относительное удлинение при разрыве более 50 %. Пленка используется в качестве электроизоляции, в производстве фотопленки, материала для звукозаписи, упаковочного материала; из металлизированной пленки изготавливают портативные конденсаторы. Синтетическое волокно из ПЭТФ – лавсан – широко применяется для изготовления нитей, кордов, кордшнуров и тканей различного назначения, используемых для изготовления сетей и морских канатов, транспортерных лент и приводных ремней, пожарных рукавов и брезентов, фильтровальных тканей, тканей для одежды и т. п.

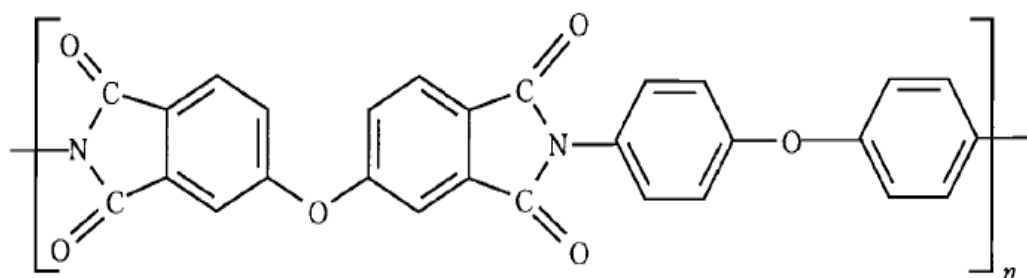
Находит широкое применение для изготовления различных видов тары (бутылки, флаконы, канистры), а также в электротехнике, электронике, машино- и автомобилестроении (шестерни, подшипники, кулачки, ролики и звенья цепных передач, детали замков и т. д.). Перерабатывается методами литья под давлением, экструзии, а также раздувом предварительно отлитых преформ

(производство тары и объемных изделий). Перед переработкой требует тщательной сушки.

Для получения литевых марок полиэтилентерефталат модифицируется полиэтиленом или полиамидом. Выпускается в виде гранул, окрашенным и неокрашенным. Марочный ассортимент включает материалы, наполненные стеклянным волокном (до 45 %). ПЭТФ выпускается в виде квадратных гранул в стабилизированном виде, хорошо перерабатывается литьем и экструзией при производстве корпусных деталей.

3.1.8 Полиимиды

Термостойкие поликонденсационные полимеры на основе ароматических тетракарбоновых кислот и ароматических диаминов.



Получаются поликонденсацией ангидридов (или хлорангидридов) тетракарбоновых кислот и диаминов в среде инертных растворителей с образованием на первой стадии полиамидокислоты (концентрация 10-25 %). Процесс имидизации проводится при постепенном нагревании раствора (или пропитанных им наполнителей) до 250-280 °С в инертной среде или в вакууме. В зависимости от химического строения свойства полиимидов меняются в широких пределах; наибольшее распространение получили полиимиды на основе пиромеллитовой кислоты и диаминодифенилового эфира.

Полиимиды обладают высокой термостойкостью, высокими механическими характеристиками при повышенных температурах, радиационной стойкостью, стойкостью к органическим растворителям и маслам. Интервал рабочих температур очень широк: от -200 до 250 °С, кратковременно до 300-400 °С; они не окисляются до 250-275 °С.

На основе полиимидов получают лаки и пленки электроизоляционного назначения (пазовая изоляция, изоляция проводов и кабелей, ленточные провода и кабели и т. п.). Используются в качестве связующих для изготовления стеклопластиков и высокомодульных композиционных материалов. При этом после завершения имидизации они теряют способность растворяться (сшиваются).

На основе полиимидов выпускаются пресс-материалы – мелкодисперсные порошки, которые могут содержать до 60-80 % наполнителей (графит, ди-

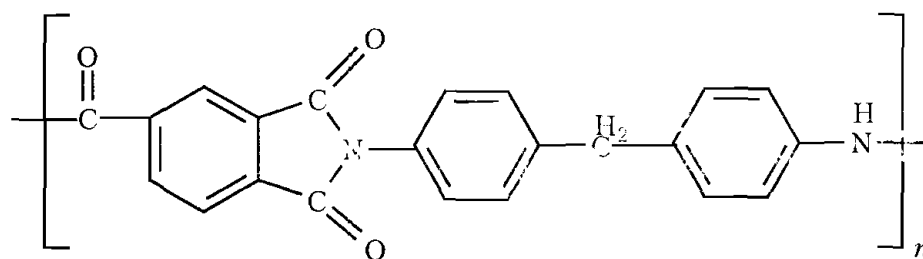
сульфид молибдена, оксиды металлов и др.). Пресс-материалы обладают высокими механическими характеристиками, включая ударную вязкость, высоким сопротивлением ползучести, прекрасными диэлектрическими свойствами, низким водопоглощением и малой усадкой.

Используются для изготовления изделий конструкционного, электроизоляционного и антифрикционного назначения, способных длительно работать при повышенных и низких температурах.

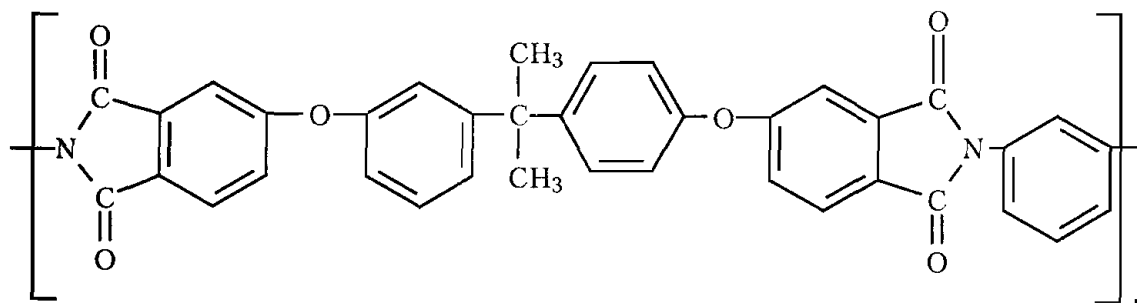
Пресс-материалы перерабатываются в изделия методами компрессионного и литевального прессования, а также литьем под давлением.

3.1.9 Ароматические полиамидоимиды и полиэфиримиды

Полиимиды линейного строения характеризуются высокими теплостойкостью и термостойкостью, однако вследствие высокой жесткости цепей они, как правило, нерастворимы в промышленных растворителях и имеют низкую текучесть расплава, что создает серьезные проблемы для переработки их в изделия. Один из эффективных путей преодоления проблем, связанных с переработкой, заключается во введении в полиимидные цепи амидных или простых эфирных групп. Такие полимеры называют соответственно полиамидоимидами и полиэфиримидами. Из этих двух групп полимеров наибольшее значение в промышленности приобрели два полимера следующего строения:



Полиамидоимид



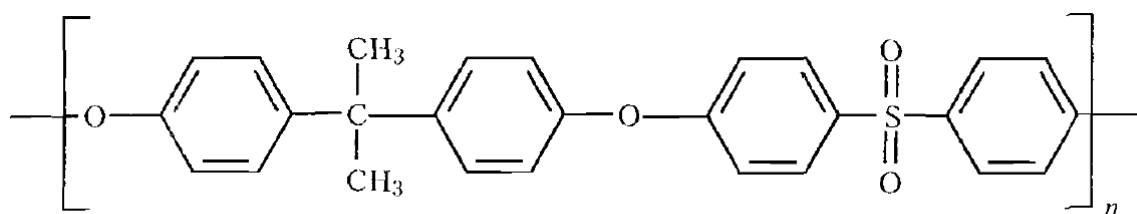
Полиэфиримид

Полиамидоимиды и полиэфиримиды перерабатываются из расплавов или растворов. В отличие от ароматических полиимидов полиамидоимиды растворяются в высокополярных растворителях. Полиамидоимиды и полиэфиримиды по термостойкости несколько уступают ароматическим полиимидам. Так, верхний температурный предел длительной эксплуатации изделий из поли-

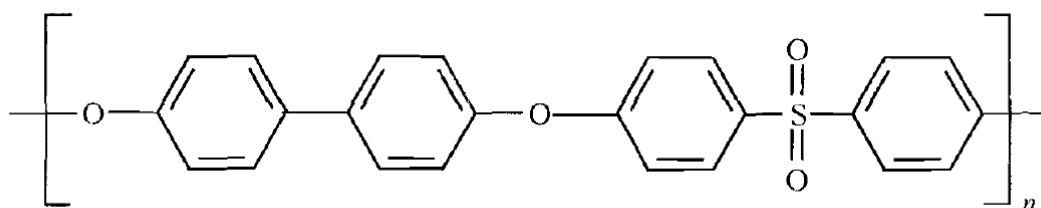
амидоимида 240 °С, полиэфиримида – 180 °С, а из полиимидов – 240-260 °С. Полиамидоимиды и полиэфиримиды характеризуются хорошими механическими и диэлектрическими свойствами, высокой радиационной стойкостью. Полиэфиримиды отличаются высокой гидролитической стабильностью и устойчивостью к УФ-облучению. Оба типа полимеров характеризуются самозатуханием и низким дымовыделением.

3.1.10 Полисульфон

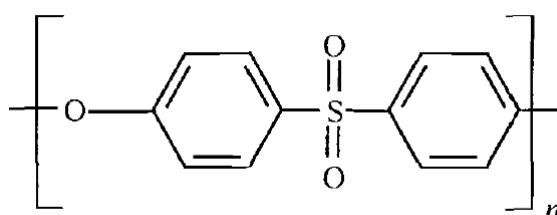
Полисульфоны – ароматические гетероцепные полимеры, содержащие в основной цепи ароматические группировки, соединенные сульфоновыми, простыми эфирными группами и, возможно, алифатическими, например, изопропилидеиновыми группами. Наибольшее практическое значение приобрели следующие промышленные полимеры:



Полисульфон



Полифенилсульфон



Полиэфирсульфон

Эти три разновидности объединяются под общим названием «полисульфоны».

Полисульфоны получают обычно взаимодействием 4,4'-дихлордифенилсульфона с солями двухатомных фенолов и щелочных металлов.

Полисульфоны – прозрачные, аморфные термопласты, обладающие высокой термостойкостью, стойкостью к окислительной деструкции,

ионизирующим излучением. Температуры длительной эксплуатации полисульфона, полифениленсульфона и полиэфирсульфона соответственно 160, 180 и 200 °С. Полисульфоны обладают хорошими диэлектрическими свойствами, растворимы в полярных органических растворителях. Полисульфоны относятся к самозатухающим материалам с низким дымовыделением; кислородный индекс полисульфона 30-32, полиэфирсульфона – 38-42. Области применения полисульфонов разнообразны и включают применение в электротехнике и электронике, автомобилестроении, самолетостроении, производстве промышленного, медицинского и конторского оборудования, товаров бытового назначения и упаковки.

Выпускается в виде гранул, неокрашенный и окрашенный с использованием красителей и пигментов.

Характеризуется высокой прочностью, жесткостью в сочетании с хорошими электрическими и термическими свойствами. Стоек к тепловому старению, устойчив к действию щелочей, кислот, бензинов, масел и гликолей. Температурный интервал эксплуатации от минус 50 до 180 °С, температура разложения около 400 °С, обладает низкой горючестью.

Ароматические полисульфоны производятся также наполненными стекловолокном (до 40 %), стеклосферами и минеральными наполнителями.

3.1.11 Фторполимеры

Полимеризационные полимеры на основе тетрафторэтилена и его сополимеров с диеновыми соединениями различного строения наиболее известны под названием «фторопласты». Получаются методами суспензионной или эмульсионной полимеризации на перекисных инициаторах или с использованием радиационного облучения.

Фторопласты по химической стойкости превосходят все другие полимеры, сохраняют работоспособность в интервале температур от -200 до 260 °С, не горючи, биологически инертны и являются лучшими диэлектриками. Сравнительная термостойкость политетрафторэтилена с другими термопластами приведена в таблице 1.

Таблица 1 – Термостойкость некоторых термопластов

Полимер	T_d , °С	T_{50} , °С
ПВХ	170	270
ПП	300	380
ПС	310	365
ПЭ	320	405
ПТФЭ	400	500

Примечание. T_d – температура начала деструкции;

T_{50} – температура 50 %-й потери массы образца.

Из фторсодержащих пластиков наиболее широко используются

политетрафторэтилен (ПТФЭ), политрифторхлорэтилен (ПТФХЭ) и поливинилиденфторид (ПВДФ).

ПТФЭ выпускается в массе, порошком и водной суспензией под индексами Ф-4, Ф-4Д (дисперсионный); импортные аналоги: тефлон, флюон. ПТФХЭ выпускается под индексом Ф-3 (импортные аналоги: фторлон-3, дайфлон, флюоретен) и по свойствам близок к Ф-4, ПВДФ – под индексом Ф-2.

Основными недостатками Ф-4 и Ф-3 являются сложность их переработки на штатном оборудовании, плохая клейкость и хладотекучесть. ПВДФ имеет несколько худшие эксплуатационные показатели, чем Ф-4 и Ф-3, но, являясь твердым, теплостойким материалом, лишенным хладотекучести, является также самозатухающим пластиком, хорошо перерабатывается литьем и экструзией, хорошо сваривается и окрашивается.

Сополимер с этиленом фторопласт-40, $[(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-(\text{CF}_2-\text{CF}_2)_m]$ получают методом эмульсионной полимеризации на различных каталитических системах; полимер получается в виде порошка. Кроме порошков, фторопласт-4 и фторопласт-40 выпускаются в виде водных и неводных дисперсий, предназначенных для пропитки, нанесения покрытий, получения пленок и волокон.

Фторопласты-4 и -40 характеризуются чрезвычайно высокими химической стойкостью и диэлектрическими характеристиками, широким диапазоном эксплуатации (от -260 до 350 °С для Ф-4, от -100 до 280 °С для Ф-40), очень низкими значениями коэффициента трения. Недостатками фторопласта-4 являются склонность к ползучести под нагрузкой и низкая радиационная стойкость.

Марочный ассортимент фторопласта-4 включает большое число марок, предназначенных для переработки в изделия различного назначения. Имеется ряд наполненных материалов на основе Ф-4, содержащих графит, кокс, двусернистый молибден, металлические порошки и другие наполнители. Наиболее перспективными являются различные композиции фторопластов с бронзой, графитом, стеклянным волокном, которые по износостойкости на несколько порядков выше, чем чистые фторопласты.

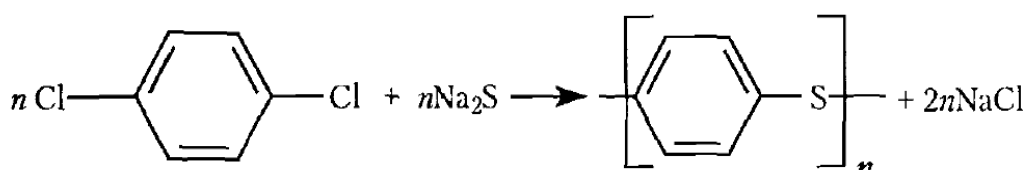
Из-за особенностей структуры для переработки Ф-4 в изделия разработан ряд специальных методов, основанных на спекании (свободно или под давлением) спрессованной заготовки при повышенных температурах. Наряду с этим используются также методы прессования, штранг-прессования, экструзии.

Марочный ассортимент фторопласта-40 включает ряд марок, предназначенных для переработки различными методами – прессованием, пресс-литьем, экструзии, литьем под давлением и др. В зависимости от метода переработки различные марки выпускаются в форме порошка, гранул и дисперсий. Фторопласт-40 характеризуется высокой вязкостью расплава, но переработка его осуществляется при температурах, близких к температуре деструкции (350 °С), что требует особых мер предосторожности из-за опасности выделения токсичных продуктов. При этом формирующее

оборудование должно быть изготовлено из коррозионно-стойких легированных сплавов или иметь качественное хромовое покрытие. Фторопласт-40 используется как конструкционный, высокотепло- и химостойкий материал. Устойчивость к радиационным излучениям позволяет использовать его в атомной технике.

3.1.12 Полифениленсульфид

Полифениленсульфид получают поликонденсацией *n*-дихлорбензола с сульфидом натрия при температуре выше 125 °С по схеме



Полифениленсульфид относится к высокотермостойким конструкционным термопластам. Он имеет температуру плавления 288 °С, плотность 1,3 г/см³, разрушающее напряжение при растяжении, сжатии и изгибе соответственно 74, 110 и 100 МПа, модуль упругости при изгибе 4 ГПа, ударную вязкость 1,6 кДж/м², теплостойкость при нагрузке 1,8 МПа 137 °С, кислородный индекс 44. Температура длительной эксплуатации изделий из полифениленсульфида 200-240 °С, кратковременно они выдерживают до 400 °С.

Полифениленсульфид относится к огнестойким самозатухающим материалам. Выход кокса при нагревании полимера в инертной атмосфере до 1000 °С равен 60 %. Полифениленсульфид инертен по отношению к органическим растворителям, водным растворам неорганических и органических кислот и щелочей при температурах ниже 200 °С.

Полифениленсульфид выпускается в виде наполненных или ненаполненных материалов. Последние используются, главным образом, для изготовления покрытий, характеризующихся высокой твердостью, стойкостью к коррозии и износу и нетоксичностью. При введении в полифениленсульфид 40 % стекловолокна прочностные показатели возрастают в 1,5-2 раза. Полифениленсульфид также армируют арамидными и углеродными волокнами, аппретированными полисульфонами, получая углепластики с высокими физико-механическими характеристиками; подобные композиции обладают хорошими абляционными свойствами.

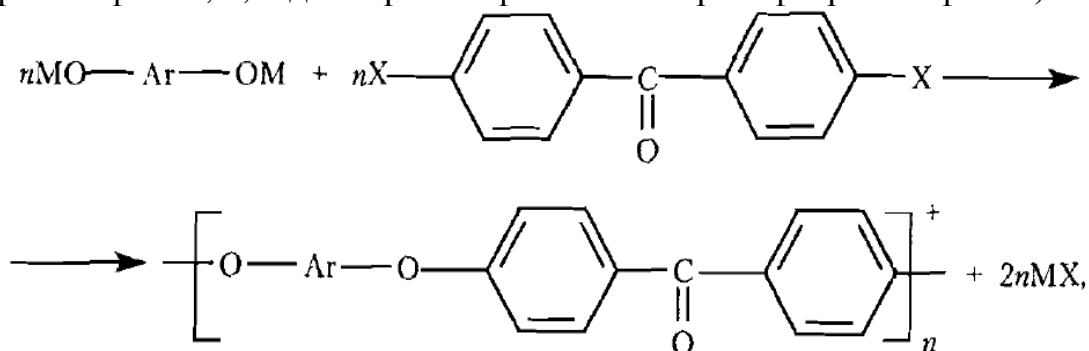
Полифениленсульфид перерабатывают литьем под давлением или прессованием. Из наполненных углеродом литьевых композиций изготавливают нагревательные приборы; из композиций, содержащих сажу, получают материалы с антистатическими свойствами.

Разработаны ферритовые магниты с полифениленсульфидной матрицей – для автомобилей и видеоаппаратуры. Металлосодержащие

полифениленсульфидные композиции используются в производстве часов.

3.1.13 Полиэфиркетоны

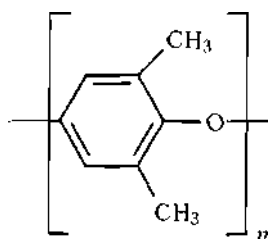
Обычно получают ноликонденсацией солей щелочных металлов и двухатомных фенолов (гидрохинон, 4,4'-дигидроксибензофенон, 4,4'-дигидроксибифешл, 4,4'-дигидроксибифенилпропан, 4,4'-дигидроксибифенилоксид) с 4,4'-дигалогеш производными бензофенона (4,4'-дифторбензофенон, 4,4'-дихлорбензофеион, 4-хлор-4-фторбензофенон):



где М – Na или K; X – галоген; Ar – остаток двухатомного фенола.

Наибольшее практическое значение имеет полиэфиркетон на основе гидрохинона (Ar-п-фенилен). Этот полимер, как и другие полиэфиркетоны, является кристаллическим термопластом, его температура плавления 335 °С, температура длительной эксплуатации 243 °С, кратковременной – до 315 °С.

3.1.14 Полифениленоксид



Полифениленоксид (ПФО) является слабополярным, аморфным, гибкоцепным, медленно кристаллизующимся полимером с температурой плавления 267 °С, температурой стеклования аморфных областей от 230 до 250 °С. Молекулярная масса промышленных марок колеблется от 25 до 30 тыс. Деструкция на воздухе начинается при 200 °С и заметно ускоряется выше 350 °С. При этом окисление происходит по металльным группам с последующим превращением их в оксиметиленовые, альдегидные и карбоксильные группы. Конденсация вновь образовавшихся групп с ароматическими ядрами главной цепи приводит к появлению в полимере лестничных или далее сшитых структур, что приводит к увеличению вязкости и потере способности к растворению.

Он устойчив к действию бензина, керосина, нефти, спиртов, кетонов, кипящей воды, перегретого пара концентрированных растворов солен, кислот и щелочей. Растворяется в ароматических и хлорированных углеводородах, диметилформамиде. Обладает высокими физико-механическими показателями, в том числе ударной вязкостью и эластичностью, а также хорошими электроизоляционными свойствами, сохраняя их стабильность в интервале температур от минус 60 до 200 °С. ПФО имеет высокую адгезию к металлам.

ПФО применяется в электротехнике (корпуса электромоторов и т.п.), электронике и радиотехнике (печатные схемы, детали высокочастотной изоляции, радаров и др.), сантехнике (элементы водомерного оборудования), медицине (элементы протезов, трансплантаты и т. п.). автомобилестроении. Благодаря более низкой стоимости ПФО успешно конкурирует с поликарбонатами, фторопластами и полиакрилатами.

3.2 Реактопласты

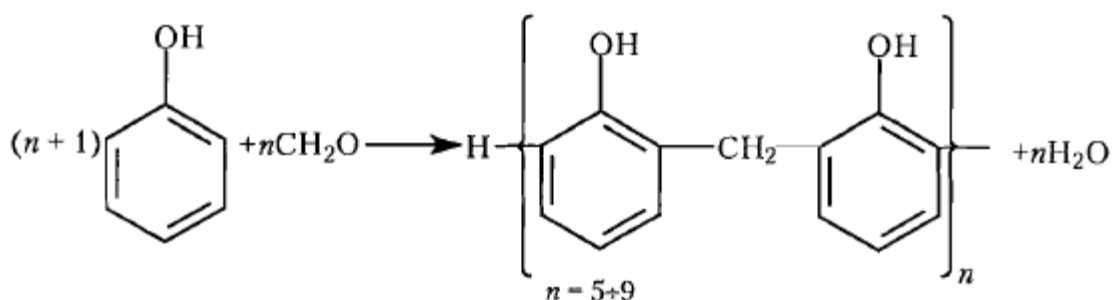
3.2.1 Фенолформальдегидные полимеры

Широкое применение фенолформальдегидных олигомеров обусловлено низкой стоимостью сырья, его доступностью, легкостью получения полимеров и переработки композиционных материалов, хорошими потребительскими свойствами изделий.

Фенолформальдегидные смолы (ФС) получают реакцией фенола с формальдегидом. На начальных стадиях реакции образуются низкомолекулярные (молекулярная масса не выше 1500-2000) вещества – олигомеры, которые плавки и хорошо растворимы в органических растворителях.

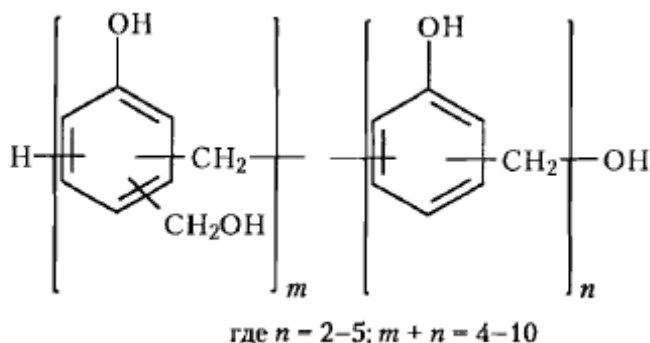
Термопластичные (новолачные) олигомеры получают взаимодействием избытка фенола с формальдегидом (мольное соотношение 1:0,78-0,86) в присутствии кислотных катализаторов, тогда как *терморективные (резольные) олигомеры* синтезируют при избытке формальдегида (мольное соотношение 1:1,1-2,1) в присутствии оснований.

На основании фенолформальдегидных олигомеров и различных наполнителей получают композиционные материалы, называемые фенопластами. В общем виде процесс получения новолачных олигомеров может быть представлен схемой:



В молекулах новолаков имеются активные атомы водорода в орто- и паразположениях к фенольным гидроксильным группам. При обработке новолаков формальдегидом в присутствии оснований можно получить резольные олигомеры или неплавкий и нерастворимый полимер пространственно-сетчатого строения – резит.

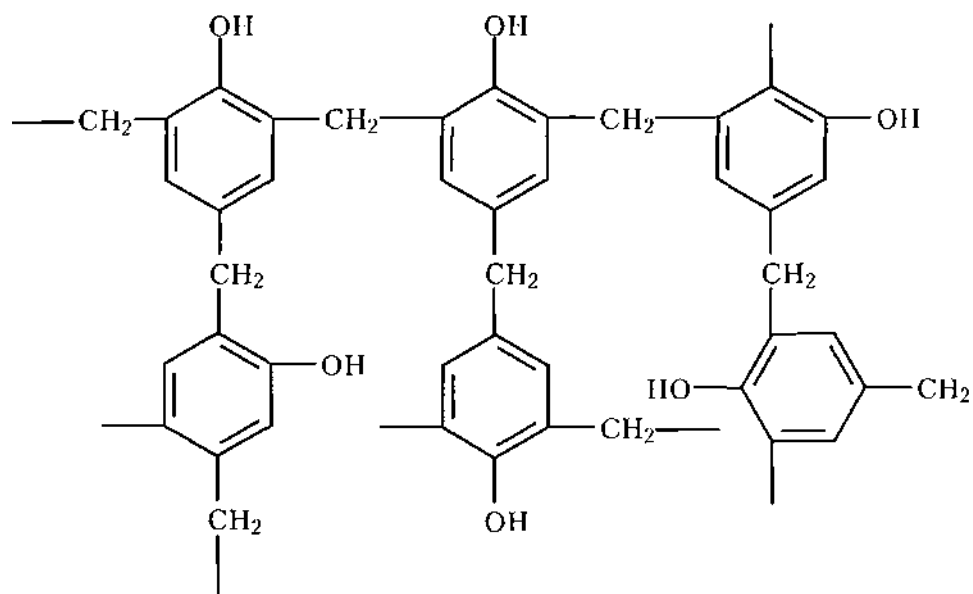
Новолачные олигомеры представляют собой твердые термопластичные продукты от светло-коричневого до темно-коричневого цвета, хорошо растворимые в спирте и ацетоне, но не растворимые в ароматических углеводородах. Температура каплепадения новолаков 95-105 °С. Для получения резитов новолачные олигомеры отверждают, используя в качестве отвердителя обычно гексаметиленetetрамин. Резольные олигомеры представляют собой смесь молекул общей формулы.



При нагревании резолы постепенно отверждаются (кислоты катализируют этот процесс), т. е. превращаются в полимеры пространственно-сетчатого строения – резиты.

Процесс отверждения включает три стадии: *A*, *B*, *C*. Стадия *A* (*резол*) – олигомер плавкий и растворим в спирте, ацетоне. Стадия *B* (*резитол*) – полимер не плавится, но частично растворим в спирте, ацетоне. Стадия *C* (*резит*) – полимер не плавится и не растворим в спирте, ацетоне.

Строение полимера в стадии резита можно представить следующим образом:



Резольные олигомеры в зависимости от назначения, выпускаются промышленностью в виде жидких и практически безводных или твердых (сухих) резолов. Кроме того, выпускают резолы для лаков (спиртовые растворы), эмульсионные олигомеры (содержание влаги до 30 %) и фенолоспирты (водорастворимые начальные продукты конденсации фенола с формальдегидом). Резольные олигомеры применимы для изготовления значительно более широкого круга композиционных материалов по сравнению с новолачными олигомерами, поэтому ассортимент выпускаемых резолов значительно шире ассортимента новолаков.

Фенолформальдегидные полимеры пространственно-сетчатого строения (резиты) характеризуются довольно высокой термической стабильностью. Так, изделия на их основе выдерживают длительное воздействие температур до 200 °С, сутками – 200-250 °С, минутами – 500-1000 °С, в течение секунд – 1000-1500 °С. При температурах выше 250 °С полимеры образуют термостойкий, прочный углеродистый продукт

Фенолформальдегидные олигомеры используют в производстве различных композиционных материалов – пресс-порошков, волокнитов, слоистых пластиков и т. п.

Пресс-порошки готовятся по следующей схеме: подготовка сырья, смешение компонентов, пластикация, дробление, помол и стандартизация.

В зависимости от типа фенольного олигомера, пресс-порошки делятся на новолачные и резольные. Рецептуры резольных порошков изменяются в более широких пределах, в зависимости от назначения, чем рецептуры новолачных.

В зависимости от назначения, пресс-порошки подразделяются на следующие группы:

- общетехнического назначения (От) на основе новолачной смолы с древесной мукой;
- влагохимостойкие (Вх) на основе новолачной смолы и ПВХ с минеральным или органическим наполнителем для кислотостойких и радиотехнических деталей;

- жаростойкие (Ж) на основе новолаков с минеральным наполнителем для радио- и электродеталей, работающих при повышенных температурах;
- электроизоляционные (Э) резольного типа с органическими или минеральными наполнителями для армированных и неармированных деталей радиотехнического назначения;
- высокочастотные (Вч) на основе резольных олигомеров с минеральным наполнителем для радиотехнических деталей, работающих при повышенной влажности и в тропиках;
- ударопрочные (У) на основе новолаков и каучуков с древесной мукой для изделий общетехнического назначения.
- безаммиачные порошки специального назначения (Сп) резольного типа, не содержащие уротропина с древесной мукой для радиотехнических деталей, контактирующих с серебродержащими элементами.

Волокниты. Недостатком изделий из пресс-порошков всех видов является невысокая прочность при статических и ударных нагрузках. Более высокие прочностные показатели промышленных фенопластов обеспечивают волокнистые наполнители: хлопковая целлюлоза, длинноволокнистый асбест, стеклянное волокно. Волокнистые фенопласты (волокниты) выпускаются на основе резольных олигомеров мокрым способом, что обеспечивает лучшую пропитку наполнителя. Технологический процесс включает следующие стадии: смешение в бегунковых или лопастных смесителях; сушку в аппаратах ленточного типа при температурах от 50 до 90 °С; стандартизацию и упаковку. Волокниты перерабатываются в изделия методом горячего прессования.

Благодаря своим выдающимся свойствам, волокнистые материалы широко используются для изготовления:

- волокниты – для деталей, обладающих повышенной стойкостью к истиранию, изгибу, кручению и хорошими антифрикционными свойствами;
- асбоволокниты – для деталей с высокой стойкостью к агрессивным средам и температуростойкостью;
- стекловолокниты – для деталей с высокой работоспособностью в жестком механическом режиме при температурах от –60 до 200 °С.

Слоистые пластики. Пресс-материалы на основе фенопластов с листовыми наполнителями имеют слоистую структуру и называются слоистыми пластика-ми. Они имеют самые высокие механические показатели среди фенопластов.

В качестве связующего используются твердые олигомеры резольного типа, водные эмульсии и водно-спиртовые растворы олигомеров. В качестве наполнителей применяются: хлопчатобумажная ткань – для текстолита; асбестовая ткань – для асботекстолита; стеклянная ткань – для стеклотекстолита; бумага – для гетинакса; древесный шпон – для древесно-слоистого пластика (ДСП).

Слоистые пластики получают по схеме: подготовка сырья, пропитка и сушка ткани, набор пакетов, горячее прессование.

В зависимости от типа наполнителя, слоистые пластики широко используются в машиностроении:

- текстолиты – для изготовления шестерен, подшипников, прокладочных колец;

асботекстолиты – для изготовления тормозных колодок, теплоизоляционных деталей;

стеклотекстолиты – для изготовления кузовов автомобилей, спасательных шлюпок, катеров.

Все слоистые пластики широко используются в радио-, электротехнической и химической промышленности.

Одним из основных достоинств древесно-слоистых пластиков являются хорошие антифрикционные свойства, поэтому ДСП заменяют бронзу, баббит. К недостаткам ДСП относятся способность поглощать воду (до 5 %) и набухать.

Газонаполненные фенопласты представляют собой ячеистые или пенистые материалы (пенофенопласты) и сотовые пластмассы (сотифенопласты).

Пенопласты получают на основе новолачных и резольных смол. В первом случае вспенивание проводится газом, выделяющимся при разложении органических порофоров, и фиксированием структуры термообработкой.

При использовании резолов в качестве порообразователей используются вещества, взаимодействующие с кислотами с выделением газа, или низкокипящие углеводороды.

Сотифенопласты – газонаполненные материалы в форме сот, получаемые склеиванием гофрированных листов наполнителя, пропитанного олигомером.

Основным показателем газонаполненных пластиков является кажущаяся плотность, которая составляет: 40-80 кг/м³ для резольных; 180-300 кг/м³ для новолачных; 60-140 кг/м³ для сотифенопластов.

Газонаполненные фенопласты применяются в качестве заполнителей многослойных конструкций в самолето- и судостроении.

Изделия на основе фенолформальдегидных смол характеризуются высокой механической прочностью, теплостойкостью, устойчивостью к кислотам, хорошими электроизоляционными свойствами. Карбонизованные и графитированные фенолформальдегидные материалы нашли широкое применение в качестве тепловой защиты в авиационной и космической технике.

3.2.2 Аминопласты

Аминопласты на основе карбамидных олигомеров имеют высокую механическую прочность, теплостойкость, легко окрашиваются, устойчивы к свету, бензину, спиртам, ацетону, но мало устойчивы к воде и нагреванию. Температура их эксплуатации до 90-95 °С.

Аминопласты выпускаются в виде пресс-порошков, волокнитов, слоистых пластиков и пористых материалов.

Пресс-порошки на основе карбамидных олигомеров изготавливаются вододисперсионным или суховальцевым способами. Вододисперсионный способ заключается в получении вододисперсионного олигомера, смешении компонентов, сушки, измельчении и просеве пресс-порошка. Типовой состав карбамидного пресс-порошка (в массовых частях): карбамид – 100; формальдегид – 75;

уротропин – 5–7; щавелевая кислота – 0,5; стеарат цинка – 1,0; сульфитная целлюлоза – 80.

Пресс-порошки на основе мочевиноформальдегидной смолы называются аминопластами, а меламиноформальдегидной – меламинами.

Аминопласты используются для изготовления прозрачных и цветных изделий технического и бытового назначения.

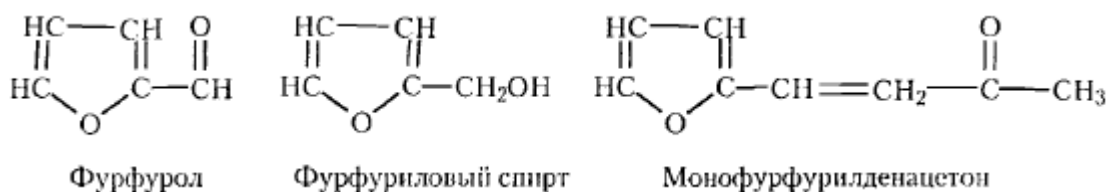
Слоистые пластики на основе аминокальдегидных олигомеров изготавливают путем пропитки бумаги, ткани или древесного шпона, по технологической схеме, аналогичной производству слоистых фенопластов. Слоистые аминопласты широко используются как отделочный материал в строительстве, мебельной промышленности и электротехнике.

Пористые аминопласты (мипоры) получают на основе вододисперсионных мочевиноформальдегидных олигомеров с использованием в качестве пенообразователя композиции следующего состава, (%): натриевая соль нефтяных сульфокислот (пенообразователь) – 33,3; резорцин (стабилизатор пены) – 2,9; фосфорная кислота (100%-я) (антипирен) – 25,3; вода – 38,5.

Мипоры в 10 раз легче пробки, а их теплопроводность в 2 раза ниже, чем у пробки. Недостатками мипоры являются хрупкость и сравнительно низкая водостойкость.

3.2.3 Фурановые полимеры

Фурановые полимеры относятся к гетероцепным высокомолекулярным соединениям, образующимся из фурановых соединений: фурфурола, фурфурилового спирта и фурфурилиденкетон, например, монофурфурилиденацетона:

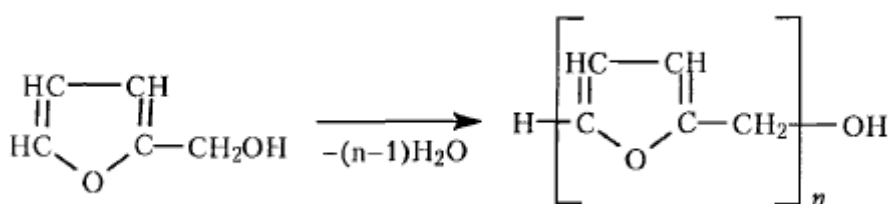


В зависимости от химической природы применимых мономеров фурановые полимеры подразделяются на фурфурольные, фуриловые и фурфуролацетонные.

Высокая функциональность производных фурана (наличие ненасыщенных связей, карбонильных и гидроксильных групп, а также подвижных атомов водорода) позволяет получать на их основе термореактивные олигомеры и неплавкие и нерастворимые густосетчатые полимеры. Последние характеризуются высокими теплостойкостью, химостойкостью и пиролитическим остатком (коксовое число 85-90 %). При карбонизации фурановые полимеры образуют более плотный и более прочный кокс по сравнению с фенолформальдегидными олигомерами и применяются при

производстве углерод-углеродных композиционных материалов. Кроме того, следует отметить доступность сырьевой базы для производства фурановых мономеров.

Плавление и растворимые олигомерные продукты получают при нагревании до 120-140 °С фурфурола в присутствии аминов (гексаметилентетрамина). Олигомеры фурфурола имеют температуру каплепадения по Уббеллоде 70-115 °С, ММ – 550-1200 и отверждаются при 190-250 °С как без катализатора, так и в присутствии сульфокислот. На основе мономеров монофурфурилденацетона и дифурфурилиденацетона (ДФА) получают олигомеры путем их нагревания при 160-200 °С. Олигомеры имеют температуру каплепадения по Уббеллоде 70-115 °С. Фуриловые олигомеры получают гомополиконденсацией фурфурилового спирта в присутствии кислот, кислых солей и галогенидов металлов по схеме:

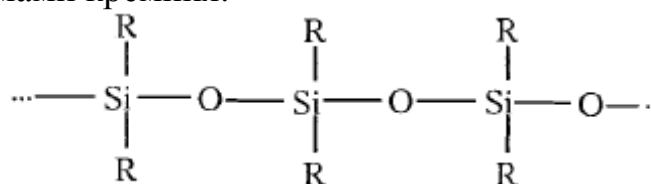


Олигомеры представляют собой вязкие жидкости, хорошо растворимые в ацетоне, спирте, бензоле. Отверждение олигомеров происходит вследствие раскрытия двойных связей в фурановых циклах и проводится при 120-140 °С в присутствии сильных органических кислот или при 20-25 °С в присутствии сульфокислот.

3.2.4 Кремнийорганические полимеры

К кремнийорганическим полимерам (полиорганосилоксанам) относятся полимеры, которые в своих молекулах наряду с органическими радикалами и группировками содержат также атомы кремния. Среди кремнийорганических полимеров наибольшее применение нашли полиорганосилоксаны, обладающие рядом ценных, часто уникальных свойств. В первую очередь, это высокие термо-, морозо- и светостойкость, хорошие диэлектрические показатели, высокие водо- и атмосферостойкость, устойчивость к слабым кислотам и щелочам.

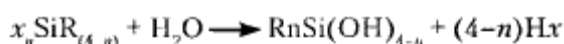
Полимерные цепи полиорганосилоксанов состоят из чередующихся атомов кремния и кислорода и «обрамлены» органическими радикалами, соединенными с атомами кремния:



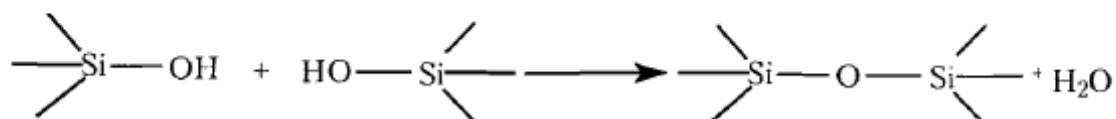
где R – алкил- или арилгруппа.

Уникальные свойства полиорганосилоксанов, в первую очередь высокая термостойкость (вплоть до 400-500 °С), определяются специфическим характером связи Si-O и ее влиянием на органические заместители, соединенные с атомом кремния (энергия связи Si-O = 422-494 кДж/моль, тогда как C-C – всего 262 кДж/моль).

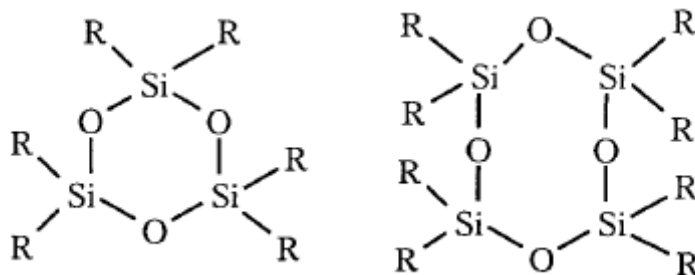
Полиорганосилоксаны получают методом гидролитической поликонденсации алкил(арил)хлорсиланов и алкил(арил)этоксисиланов, который основан на гидролизе этих соединений до органосиланолов с последующей конденсацией органосиланолов по схеме



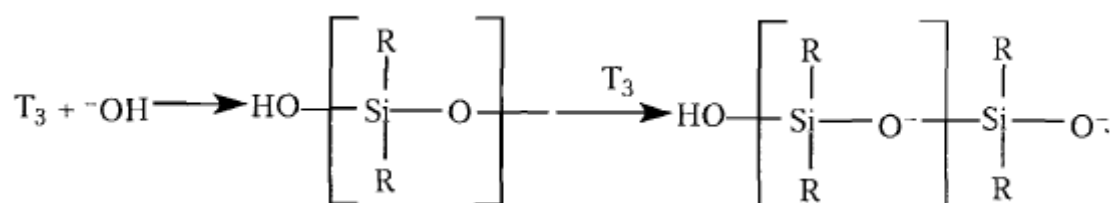
где x – Cl или OC_2H_5 , $\text{R} = \text{CH}_3$, C_2H_5 , C_6H_5 , $n = 1-3$



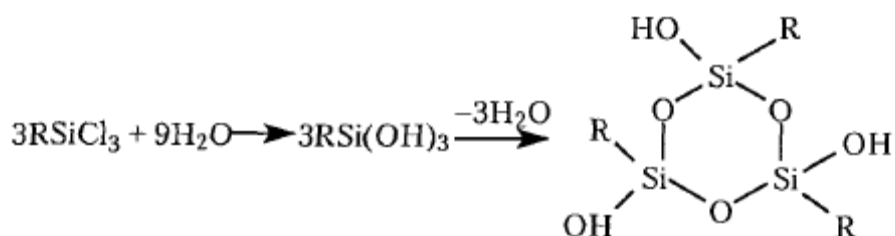
При гидролитической поликонденсации бифункциональных мономеров образуются линейные и циклические соединения: циклические соединения (циклосилоксаны) преимущественно шести- и восьмичленные ($k = 3$ или 4):



Циклосилоксаны полимеризуются с раскрытием цикла под действием сильных кислот и оснований (KOH, HCl, H_2SO_4 , TiCl). Так, анионная полимеризация циклотримера (T_3) протекает по схеме

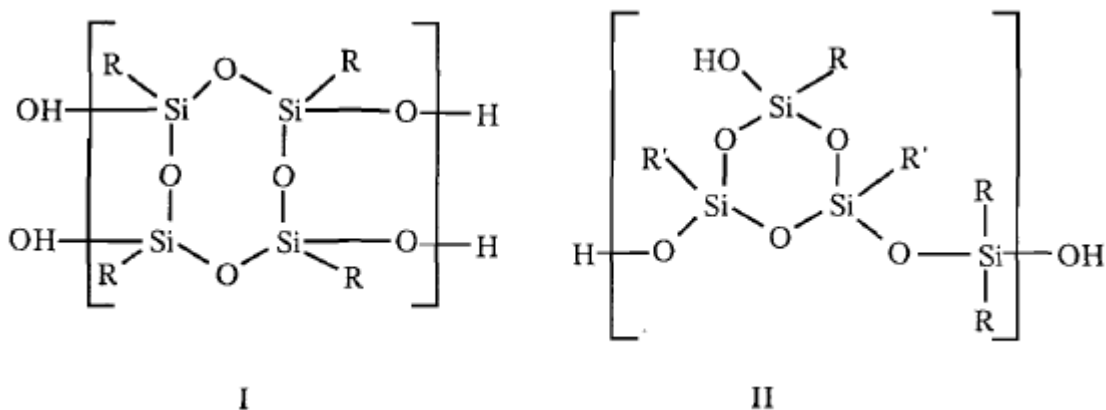


При гидролитической поликонденсации трифункциональных мономеров образуются продукты значительно более сложного строения. Так, из органотрихлорсиланов сначала образуются циклические тримеры со свободными гидроксильными группами:



Дальнейшая поликонденсация циклотримеров по гидроксильным группам приводит к получению циклоцепных полимеров разветвленного строения и затем к неплавким и нерастворимым полимерам пространственно-сетчатого строения, соответствующего брутто-формуле $\text{RSiO}_{1,5}$.

В специальных условиях путем гидролитической поликонденсации органотрихлорсиланов могут быть получены полимеры с «лестничным» строением цепей – полиорганосилесквиоксаны (I), а из смеси трифункционального RSiCl_3 и бифункционального RSiCl_2 мономеров циклоцепные полимеры линейного строения (II):



Промышленностью выпускаются термореактивные олигомеры на основе трифункциональных мономеров и их смесей с бифункциональными.

Эти продукты обычно применяют в виде лаков, в которых в качестве растворителей используют неполярные органические растворители, такие как толуол, бензол, ксилол.

К недостаткам кремнийорганических полимеров следует отнести сравнительно невысокие показатели механических свойств и высокую стоимость, хотя эти полимеры широко используются в народном хозяйстве.

3.2.5 Ненасыщенные олигоэфиры

Ненасыщенными олигоэфирами называют олигомерные эфиры, получаемые с использованием ненасыщенных мономеров, содержащих винильную группу. Такие олигомеры широко используют в производстве армированных пластиков в качестве клеев, лаков и заливочных композиций. При этом используют ненасыщенные олигоэфиры двух видов:

- олигоэфирмалеинаты;
- олигоэфиракрилаты.

Из наполненных полиэфирных пластиков наиболее широко используются стеклопластики, премиксы и препреги.

Полиэфирные стеклопластики изготавливаются на основе полиэфирмалеинатов по общепринятой технологии, для повышения тепло- и огнестойкости в состав композиции вводят антипирены. Полиэфирные стеклопластики применяются для изготовления корпусов яхт, катеров, шлюпок, кузовов автомобилей, а также мебели и спортивного инвентаря.

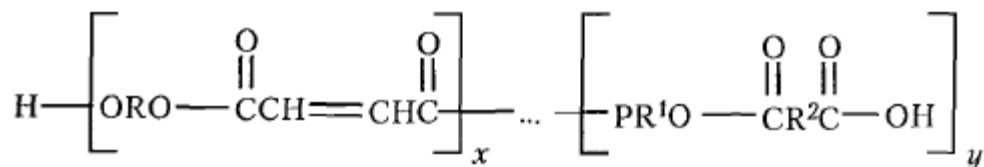
Премиксы – это реактопласты, которые содержат 20-50 % связующего, 50-80 % наполнителя (стекловолокно, асбест, мел, каолин и другие), 1,5-3 % смазок и красителя. В отличие от пресс-порошков, изготовление премиксов заканчивается на стадии смешения. Они выпускаются в виде пасты, расфасованной в заготовки. Полиэфирные связующие не содержат растворителя и не подвергаются предварительному отверждению.

Свойства премиксов колеблются в широких пределах в зависимости от природы и соотношения компонентов. Премиксы используются для изготовления конструкционных и электротехнических изделий.

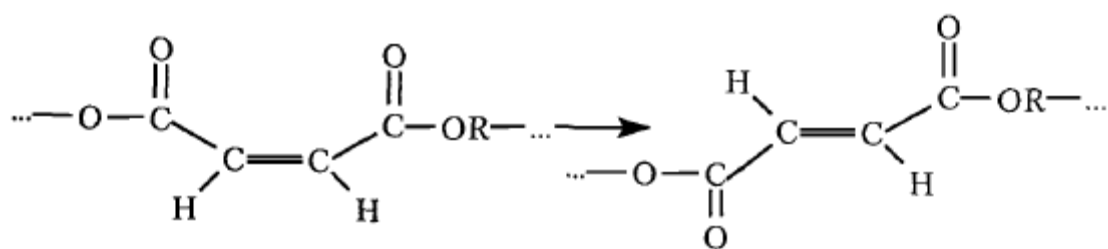
Препреги – реактопласты с рулонным наполнителем, они делятся на три группы:

- на основе тканей и бумаги для изготовления крупногабаритных изделий простой конфигурации;
- на основе матов из рубленого волокна (растекающиеся препреги) для изделий более сложной конфигурации;
- на основе ориентированных нитей, жгутов, лент для формования деталей, имеющих форму тел вращения.

Олигоэфирмалеинаты получают взаимодействием малеинового ангидрида с двухатомными спиртами (этиленгликоль, диэтиленгликоль, 1,2-пропиленгликоль), при этом для регулирования количества двойных связей в получаемом олигомере и получения конечного полимера с требуемыми свойствами в реакционную систему вводят также другие дикарбоновые кислоты (адипиновая, изофталевая, фталевый ангидрид и др.). Строение ненасыщенного олигомера можно представить следующей формулой:

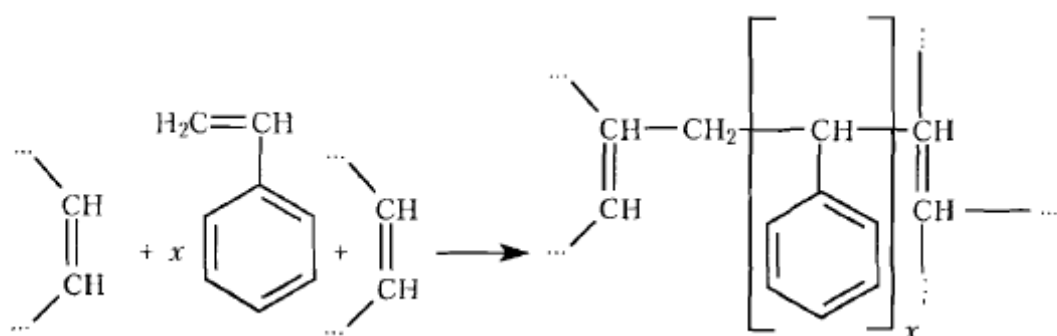


где R^1 и R^2 – соответственно остатки гликоля и модифицирующей дикарбоновой кислоты, $x = 1-5$, $y = 0-5$. Следует отметить, что в процессе синтеза олигомеров, который проводят при нагревании от 50 до 230 °С, происходит частичная или практически полная изомеризация малеинатных звеньев в фумаратные:



Фумаратные двойные связи в 20-60 раз активнее малеинатных в реакциях отверждения и способствуют получению отвержденного полимера более высокого качества. Ненасыщенные олигоэфиры отверждают, сополимеризуя их с мономерами, служащими одновременно растворителями и отвердителями.

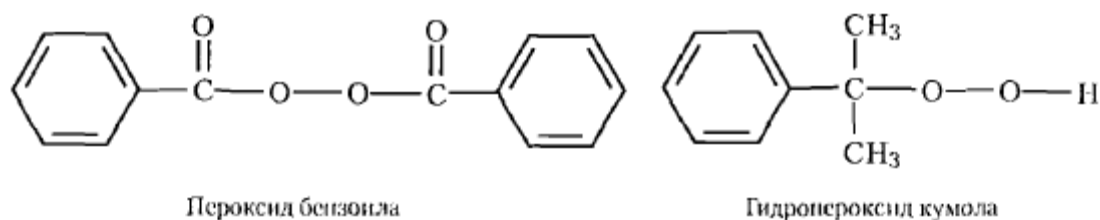
Схему отверждения олигоэфирмалеинатов в присутствии стирола можно представить следующим образом



Процесс отверждения, хотя и медленно, протекает даже в условиях хранения смесей, поэтому для повышения их стабильности при хранении в них вводят ингибитор полимеризации (обычно гидрохинон).

Поскольку отверждение проходит по радикальному механизму, в смеси при отверждении вводят инициаторы, служащие источником свободных радикалов и инициирующие цепную реакцию полимеризации. Свободные радикалы могут образовываться из пероксидов или других нестабильных соединений, например, азосоединений. Для увеличения скорости их разложения в композицию дополнительно вводят активаторы (промоторы).

Типичными инициаторами отверждения являются пероксид бензоила и гидропероксид кумола:



В качестве активаторов, применяемых в сочетании с пероксидом бензоила, обычно используют третичные амины, например, диметиланилин.

В сочетании с гидропероксидом кумола в качестве активаторов обычно используют соли переменной валентности, например, нафтенат кобальта.

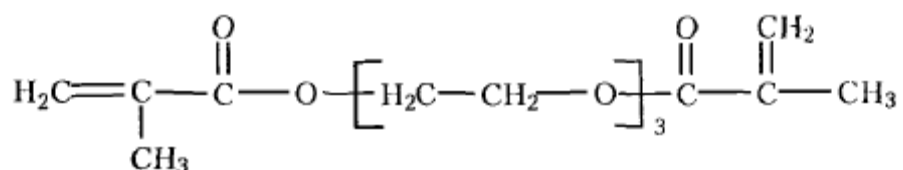
Применение рассмотренных иницирующих систем позволяет осуществлять отверждение растворов ненасыщенных олигоэфиров в мономерах без нагревания. Из новых способов отверждения олигоэфирных композиций, в частности лаковых композиций для покрытий, следует отметить отверждение под действием УФ- и радиационного облучения, позволяющее уменьшить энергоемкость процесса отверждения и стоимость покрытий, улучшить условия труда и повысить его производительность.

Благодаря возможности получения широкого ассортимента материалов, доступности и низкой стоимости, полиэфирмалеинатные олигомеры успешно используются в различных областях техники. В зависимости от конкретных областей применения промышленностью выпускаются несколько типов композиций на основе олигоэфирмалеинатов.

Используя при синтезе олигомеров ангидриды и гликоли различного строения, разработан ассортимент олигомеров с повышенной эластичностью, хнмстойкостью, огнестойкостью и др.

Бесстирольные полиэфирные композиции получают, заменяя стирол на менее летучие (стирол летуч и токсичен) мономеры, такие как дивинилбензол, винилтолуол, диаллилфталат.

Вместо стирола успешно применяют в качестве активного разбавителя триэтиленгликольдиметакрилат (ТГМ-3):



Олигоэфиракрилаты получают поликонденсацией многоатомных спиртов, предельных алифатических дикарбоновых кислот и непредельных алифатических кислот акрилового ряда. Для синтеза этих олигомеров обычно используют двухатомные спирты (гликоли).

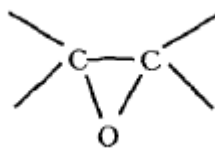
Олигоэфиракрилаты – жидкие или низкоплавкие вещества с молекулярной массой 300-5000. Полимеризуясь в присутствии инициаторов радикальной полимеризации, они превращаются в неплавкие и нерастворимые полимеры трехмерного строения, которые в зависимости от химического строения исходного олигомера представляют собой твердые стеклообразные или эластичные материалы. Олигоэфиракрилаты способны к сополимеризации с различными мономерами (стирол, метилметакрилат и т. п.), а также с полиэфирмалеинатами.

Олигоэфиракрилаты имеют определенное преимущество перед олигоэфирмалеинатами: они способны к гомополимеризации, что позволяет готовить лаки и другие композиции на их основе без использования легколетучих и токсичных ненасыщенных мономеров.

В технике олигоэфиракрилаты отверждают путем радикальной полимеризации или сополимеризации; объемная усадка при отверждении

отсутствие выделения летучих побочных продуктов при отверждении, пониженная усадка по сравнению с фенольными и полиэфирными материалами, высокая химическая стойкость, хорошие электроизоляционные показатели.

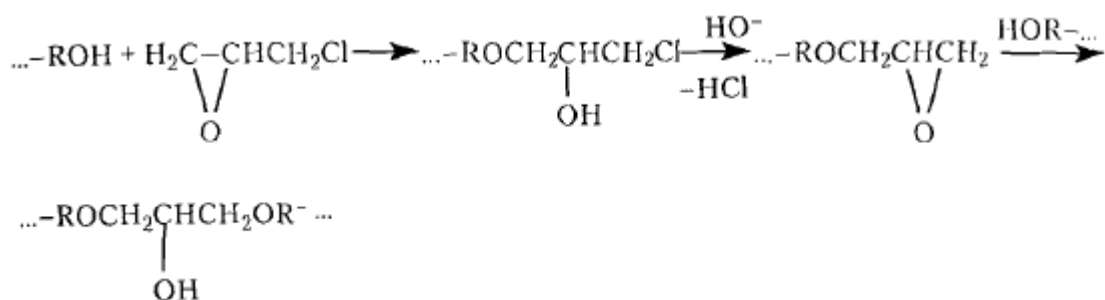
К эпоксидным соединениям относятся вещества, содержащие в молекулах эпоксидные группы:



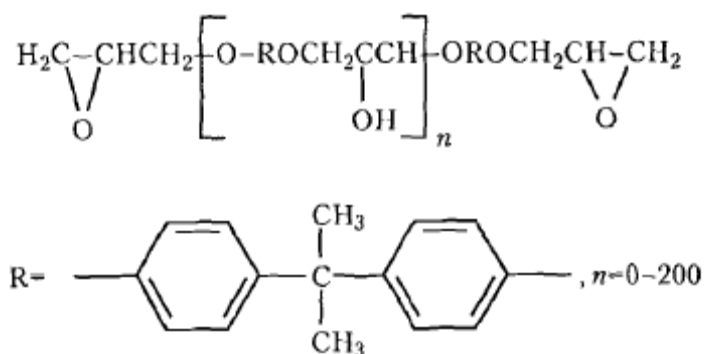
Эпоксидные соединения обычно получают взаимодействием протодонорных соединений (фенолы, спирты, амины, карбоновые кислоты) с эпихлоргидрином.

Наибольшее значение в промышленности приобрели эпоксидные олигомеры на основе 4,4'-дигидроксибензилпропана (или диана) и эпихлоргидрина.

Реакции, лежащие в основе получения диановых эпоксидных олигомеров и полимеров, можно представить следующей схемой:



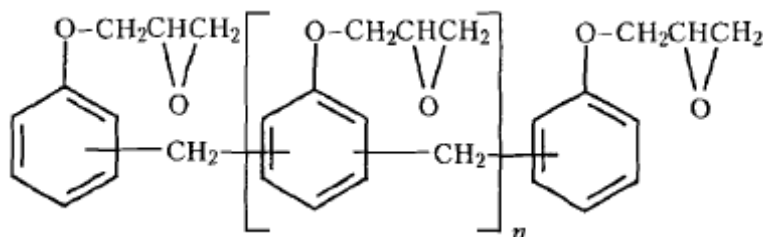
Таким образом получают эпоксидные олигомеры и полимеры общей формулы:



При получении эпоксидных олигомеров и полимеров эпихлоргидрины обычно берут в мольном избытке к диану [(n+2):(n+1)], поэтому продукты реакции содержат концевые эпоксидные группы. Эти группы и боковые OH-группы используют для получения пространственно-сетчатой структуры.

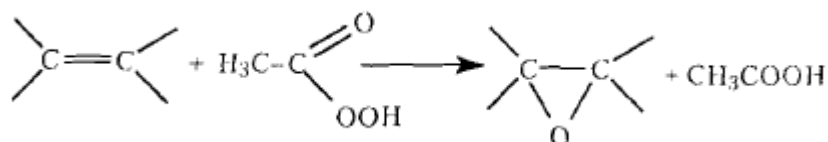
Наряду с диановыми эпоксидными олигомерами в промышленности

используются полиэпоксиды формулы:



где $n = 0-10$, получаемые взаимодействием фенолформальдегидных новолаков с большим избытком (по отношению к фенольным ОН-группам) эпихлоргидрина.

В отличие от диановых олигомеров полиэпоксиды содержат значительно больше эпоксидных групп, что позволяет формировать сетчатые полимеры с высокой степенью сшивки, и, как следствие, с высокой теплостойкостью. Эпоксидные олигомеры получают также путем окисления непредельных соединений – обычно циклоалифатических и каучуков. Эпоксидирование обычно проводят с помощью надкислот, в особенности надуксусной кислоты:



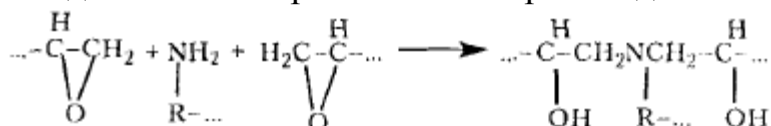
В качестве циклоалифатического исходного соединения широко используют дициклопентадиен – дешевый доступный продукт, являющийся отходом нефтехимических производств.

подавляющее большинство эпоксидных олигомеров представляют собой либо вязкие жидкости, либо низкоплавкие твердые вещества, хорошо растворимые в кетонах, эфирах, толуоле.

Отвердители эпоксидных олигомеров по механизму действия подразделяются на две большие группы:

- *сшивающие отвердители* содержат функциональные группы, химически взаимодействующие с функциональными группами эпоксидного олигомера;
- *отвердители каталитического действия* вызывают образование пространственно-сетчатой структуры путем полимеризации эпоксидных групп.

Сшивающие отвердители содержат в молекулах amino-, карбоксильные, ангидридные, изоцианатные, гидроксильные и другие группы. Процесс отверждения эпоксидных олигомеров аминами происходит по схеме:



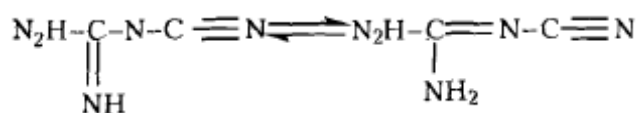
Отвердители аминного типа используются для отверждения в области рабочих температур 0-150 °С. В качестве алифатических аминов широко используют 1,6-гексаметилендиамин и полиэтиленполиамины общей формулы:



где $n = 1-4$, обладающие высокой активностью даже при температуре $20\text{ }^{\circ}\text{C}$.

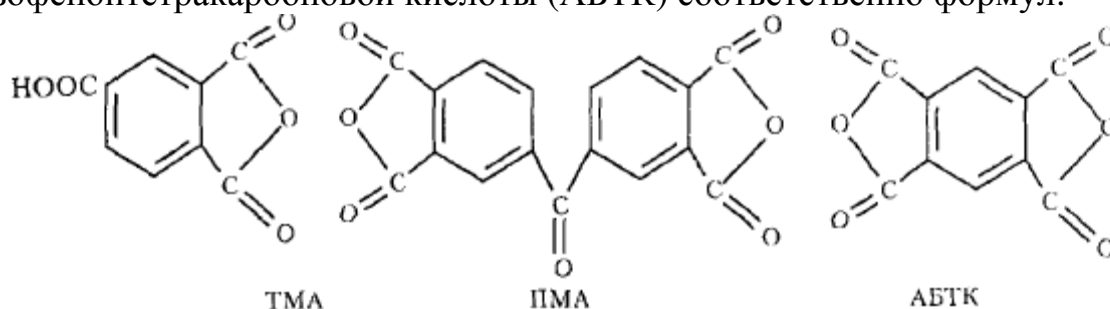
В качестве ароматических аминов применяют *m*-фенилендиамин, 4,4'-диаминодифенилметан, 4,4'-диаминодифенилсульфон. Ароматические амины менее активны, чем алифатические, и отверждение ими осуществляется при температурах $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ и выше.

В качестве отвердителя аминного типа широко используют дициандиамин, существующий в двух таутомерных формах:

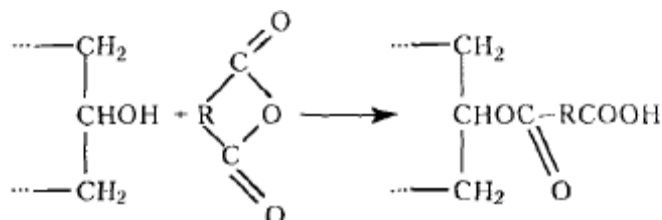


Дициандиамин практически не реагирует с эпоксидными олигомерами при комнатной температуре, но быстро отверждает их при повышенных температурах ($150\text{ }^{\circ}\text{C}$ и выше).

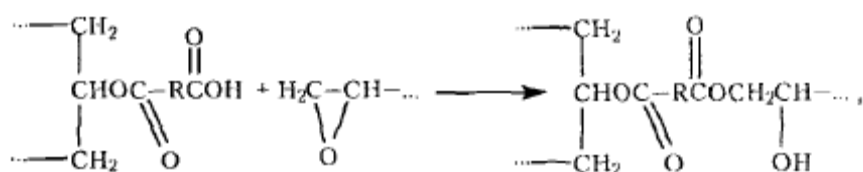
В качестве кислотных отвердителей наибольшее применение нашли циклические альдегиды карбоновых кислот, такие как фталевый, малеиновый, а также тримеллитовый (ТМА), пиромеллитовый (ПМА), ангидрид бензофенонтетракарбоповой кислоты (АБТК) соответственно формул:



Отверждение диановых эпоксидных олигомеров ангидридами (например, фталевым) происходит следующим образом. В начале ангидрид ацилирует гидроксильную группу олигомера:

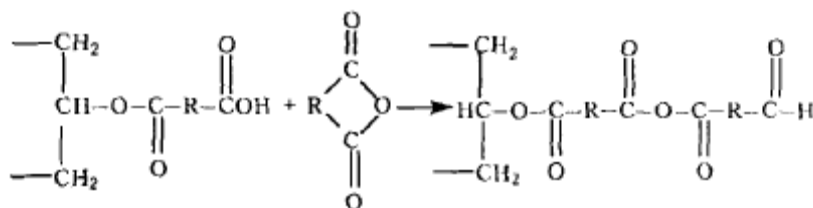


Карбоксильная группа получившегося моноэфира реагирует с эпоксидной группой с образованием диэфира, содержащего гидроксильную группу



либо может реагировать с ангидридом.

При высоких температурах эпоксидная группа может реагировать с гидроксильной группой



Отверждение с помощью ангидридов карбоновых кислот проводят при 120-180 °С.

Изоцианатные отвердители легко реагируют с гидроксильными группами эпоксидных олигомеров даже на холоде (≈ 20 °С).

При высоких температурах отверждения (180-200 °С) возможна реакция изоцианатной группы с эпоксидной с образованием оксазолидинового цикла.

В качестве изоцианатов используют 2,4- и 2,6-толуилنديизоцианаты, гексаметилендиизоцианат и форполимеры на их основе с концевыми изоцианатными группами.

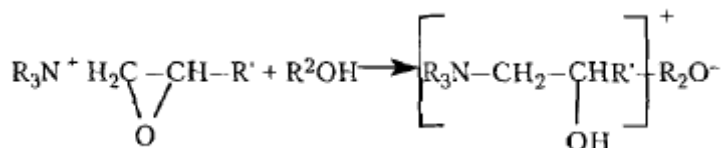
Для отверждения эпоксидных олигомеров широко используют фенолформальдегидные олигомеры как новолачного, так и резольного типов. Новолаки отверждают эпоксидные олигомеры путем реакции фенольных гидроксидов с эпоксидными группами при 150-180 °С, а в присутствии катализаторов (третичных аминов) – при 80-100 °С. В случае резолов гидроксиметильные группы резолов реагируют со вторичными ОН-группами эпоксидных олигомеров, и, кроме того, могут алкилировать ароматические циклы эпоксидных олигомеров.

Отвердители каталитического действия катализируют полимеризацию эпоксидных групп по катионному и анионному механизмам.

Катионную полимеризацию инициируют кислоты Льюиса – BF_3 , $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, SnCl_4 и т. п.

Анионную полимеризацию инициируют гидроксиды и алкоголяты щелочных металлов, а также третичные амины, такие как триэтиламин и 2,4,6-трис(диметиламинометил)фенол.

При анионной полимеризации в присутствии третичных аминов активный центр образуется при совместной реакции амина, эпоксидного центра и спирта по схеме:



Алифатические третичные амины обычно являются отвердителями холодного отверждения. В последнее время в качестве отвердителей типа оснований Льюиса успешно используют имидазолы (в частности, 2-этил-4-метилимидазол), придающие полимерам повышенную теплостойкость.

Эпоксидные олигомеры и полимеры применяются в различных областях

техники благодаря удачному сочетанию несложной технологии переработки с высокими физико-механическими показателями, теплостойкостью, адгезией к различным материалам, стойкостью к различным средам, а также способностью отверждаться при атмосферном давлении с малой усадкой. Так, они широко используются в производстве высокопрочных конструкционных материалов, в ракетной и космической технике, авиации, судостроении, машиностроении, электротехнике, радиоэлектронике, приборостроении.

Эпоксидные олигомеры и полимеры широко используют в качестве матриц для получения углепластиков, характеризующихся сочетанием высокой прочности и жесткости с малой плотностью, низким температурным коэффициентом трения, высокими тепло- и электропроводностью, износостойкостью, устойчивостью к термическому и радиационному воздействиям. Коксованные и пироуглеродные эпоксидные углепластики устойчивы к термической и термоокислительной деструкции, имеют высокие прочностные характеристики, обладают хорошими теплозащитными свойствами.

Эпоксидные полимеры – хорошие матрицы для создания стеклопластиков. Помимо стекловолокон и стеклотканей, *используют* кварцевые волокна и ткани, бороуглеродные волокна, карбидокремниевые и др. неорганические волокна.

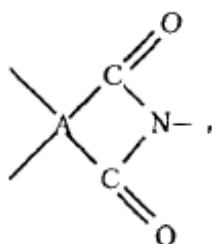
Кроме неорганических волокон для получения армированных эпоксидных пластиков применяют волокна из органических полимеров, в частности, высокопрочные синтетические волокна из поли-*n*-фенилентерефтал амида и других арамидов.

Благодаря хорошей адгезии к стеклу, керамике, дереву, пластмассам, металлам, эпоксидные олигомеры и полимеры широко используются в производстве клеев, компаундов горячего и холодного отверждения.

Эпоксидные олигомеры применяют для герметизации и капсулирования различных деталей в целях защиты от действия окружающей среды. В электротехнике эпоксидные олигомеры используют для заливки обмоток трансформаторов и двигателей, для герметизации стыков электрических кабелей и т.п.

3.2.7 Полиимиды

Полиимиды – это полимеры, содержащие циклические имидные группировки общей формулы

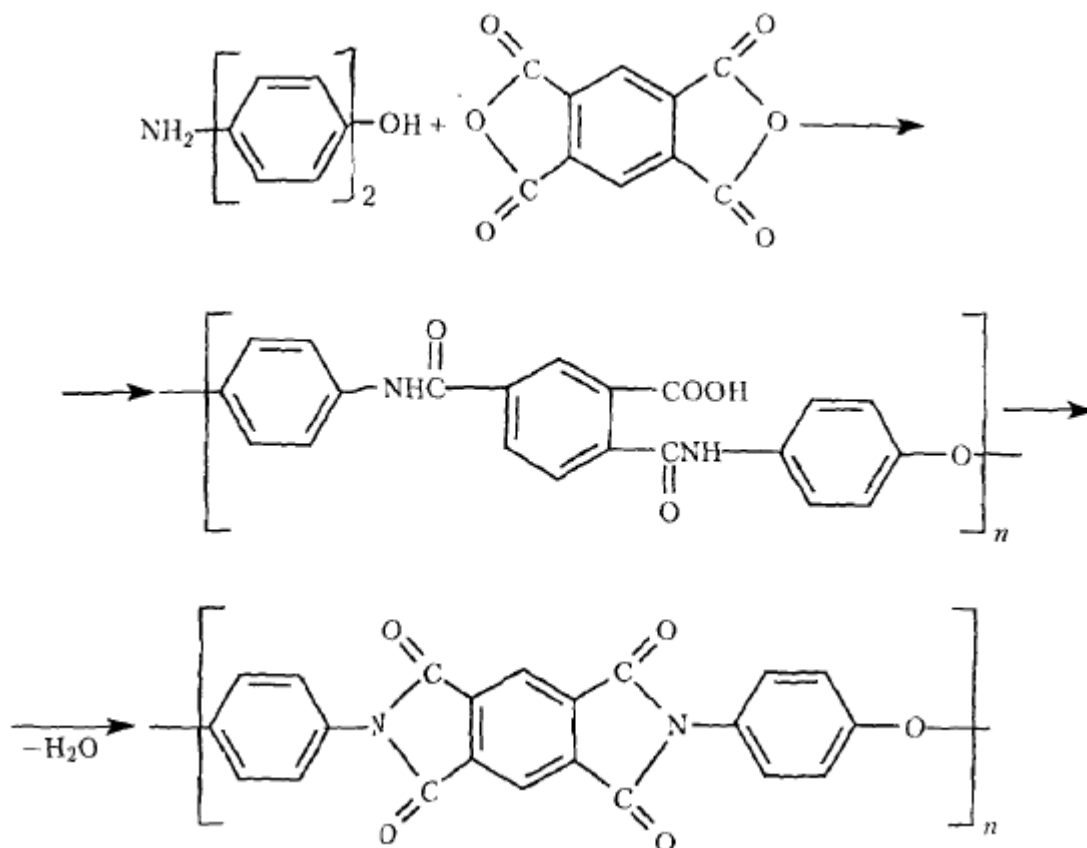


где А – четырехвалентный органический радикал.

В зависимости от химического строения органических радикалов, входящих в состав имидных группировок, полиимиды подразделяются на ароматические, алифатические и алициклические, а по форме цепей – на линейные или трехмерные (пространственно-сетчатые).

Полиимиды широко используются в перспективной технике (авиационная и космическая техника, электротехника, электроника, машиностроение) благодаря способности сохранять на высоком уровне комплекс ценных механических, физико-механических свойств в широком диапазоне температур (от минус 270 до 300 °С). Для полиимида характерны высокая термостабильность, теплостойкость, радиационная стойкость, устойчивость к органическим растворителям и другие ценные свойства.

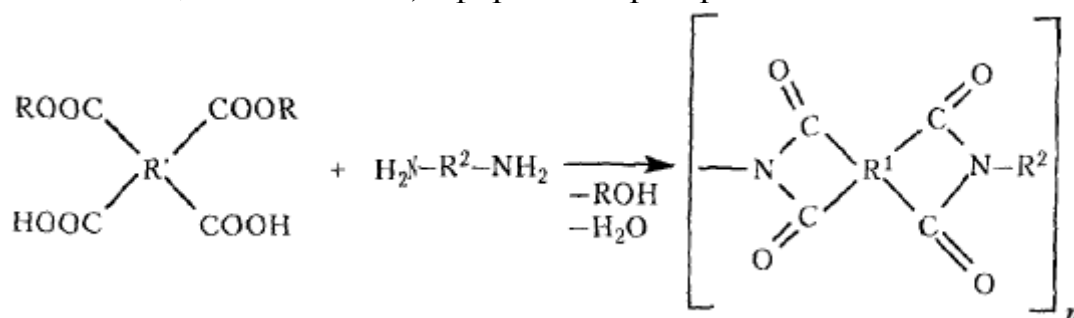
Наибольшее практическое применение получили линейные ароматические полиимиды. Их обычно получают двухстадийной поликонденсацией диангидридов ароматических тетракарбоновых кислот с ароматическими диаминами. Наиболее часто используют системы реагентов 4,4-диаминодифенилоксид – диангидрид пиромеллитовой кислоты:



Первую стадию реакции – синтез полиамидокислоты – проводят в высокополярном апротонном растворителе (обычно диметилформамид) при комнатной температуре (15-25 °С). Из раствора полиамидокислоты формуют пленки, волокна, покрытия и другие изделия. Вторую стадию реакции – циклизацию полиимида с образованием полиимида (имидизация) – обычно проводят нагреванием до 300 °С полиамидокислоты в форме пленки, волокна или порошка.

Практическое значение имеет также метод получения полиимидов циклополиконденсацией диаминов с диалкиловыми (например,

диметиловыми, диэтиловыми) эфирами тетракарбоновых кислот:



По химическому строению и физическим свойствам, в первую очередь по способности размягчаться и плавиться, ароматические полиимиды линейного строения можно подразделить на четыре группы: А, Б, В и Г.

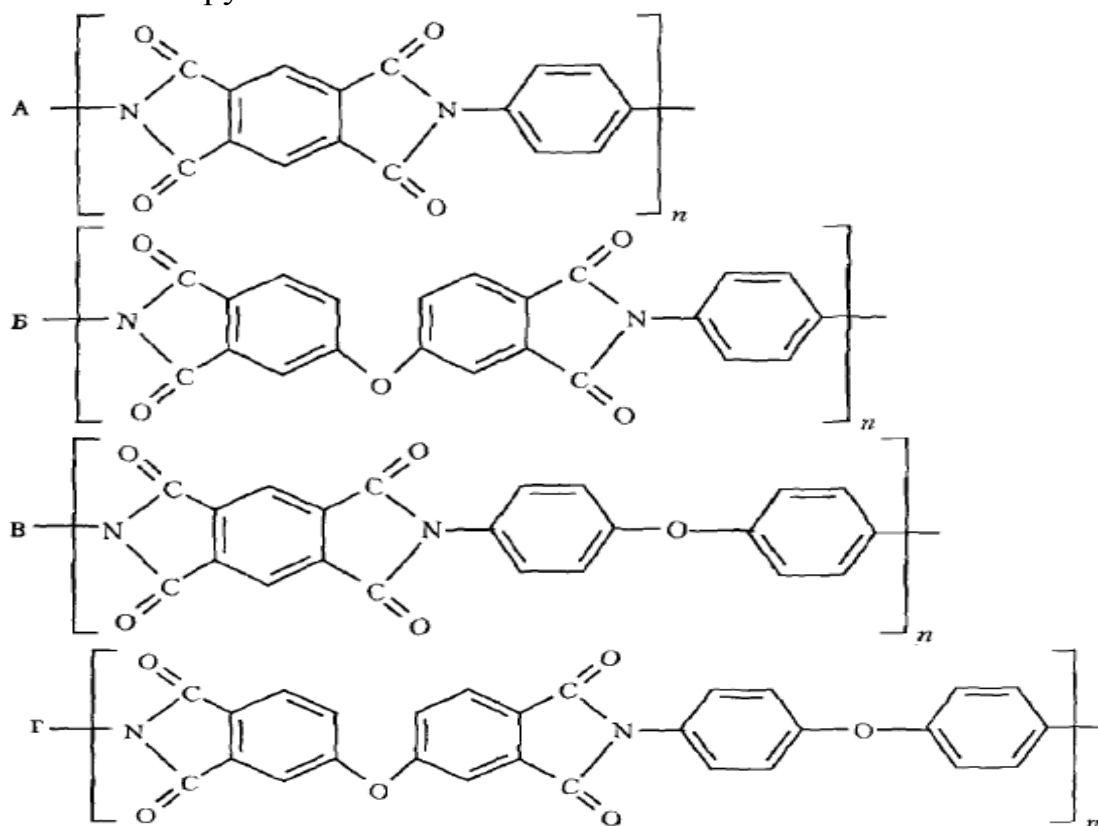
- К группе А относят полиимиды, не содержащие «шарнирных» групп (обычно кислородных) как в ангидридном, так и в аминном остатках.

- Полиимиды группы Б содержат «шарнирную» группу только в ангидридном остатке.

- Полиимиды группы В, напротив, содержат «шарнирную» группу только в аминном остатке.

- Группа Г характеризуется наличием «шарнирных» групп как в ангидридном, так и в аминном остатках.

Ниже приведены формулы типичных представителей полиимидов перечисленных групп:



Полиимиды группы А – жесткие, хрупкие и неразмягчающиеся полимеры.

- Групп Б и В – неразмягчающиеся, но обнаруживающие эластичность полимеры, особенно группы В.

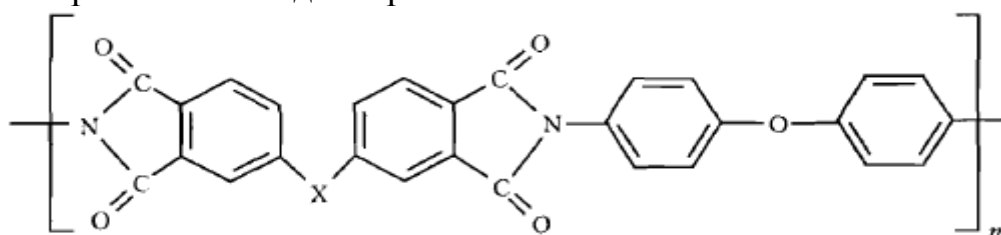
- Группы Г – размягчающиеся и плавкие полимеры, что обеспечивает

возможность их использования в качестве матриц для композиционных материалов.

В производстве полиимидов в качестве диангидридов наиболее часто используют диангидриды пиромеллитовой и бензофенон-3,3',4,4'-тетракарбоновой кислот.

Из диаминов наибольшее применение находят 4,4'-диаминодифенилоксид и 4,4'-диаминодифенилметан.

Лучшей способностью к переработке характеризуются разработанные в нашей стране полиимиды марок ПМ-67 и ПМ-69:



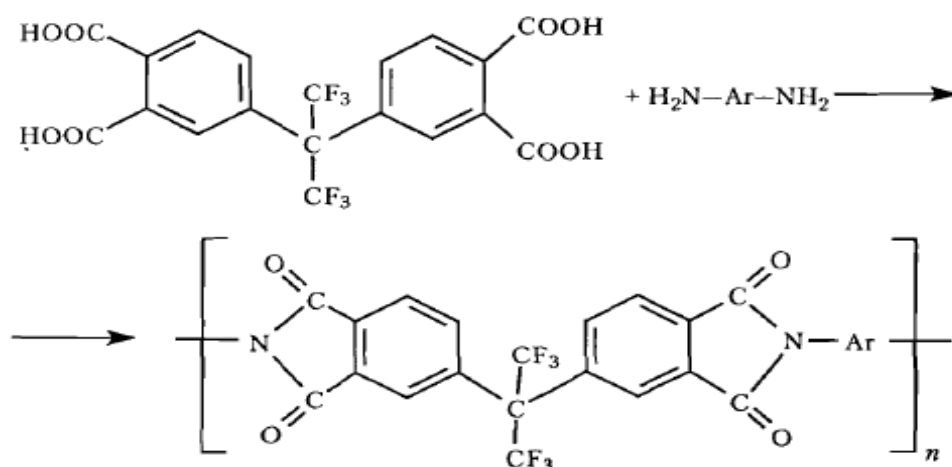
где X = O (ПМ-67); -CO- (ПМ-69).

Пресс-материалы на основе этих полимеров применяют как без наполнителя, так и с наполнителями (графит, дисульфид молибдена, нитрид бора, фторопласт, абразивные добавки и т. п.).

В производстве полиимидных композиционных материалов, содержащих волокнистый наполнитель, обычно применяют растворы смеси диалкилового эфира тетракарбоновой кислоты с ароматическим диамином в высокополярном апротонном растворителе (например, в N-метилпирролидоне) или его смеси со спиртом (например, с этанолом).

Раствор смеси реагентов с добавкой избытка диамина с низкой основностью наносят на наполнитель и подвергают термообработке. Таким образом, получают полиимиды пространственно-сетчатого строения.

В 1970-е гг. в США были разработаны линейные аморфные термопластичные полимеры на основе тетракарбоновой кислоты бФ и ароматических диаминов (4,4'-диаминодифенилоксид, *m*-фенилендиамин, *p*-фенилендиамин), получившие наименование NR-150.



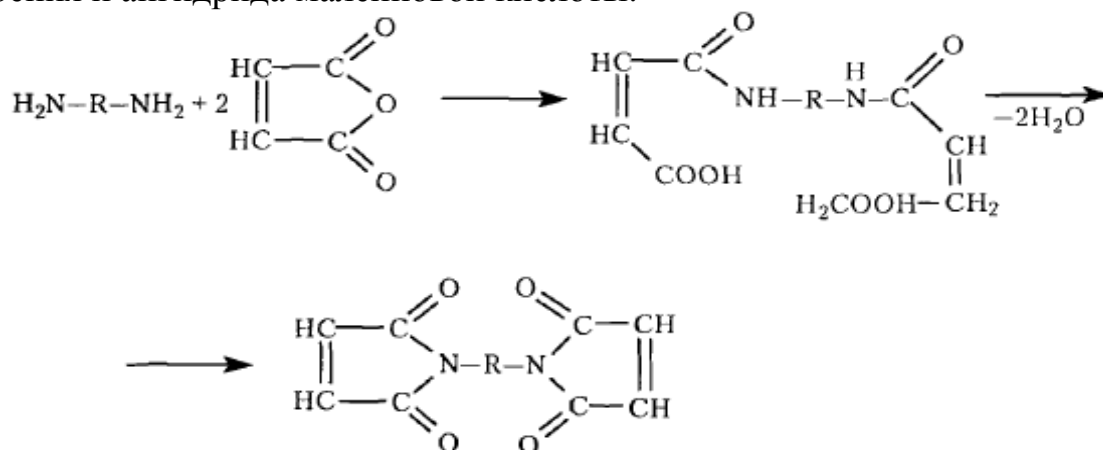
Полимеры NR-150 имеют температуры размягчения 270-370°C и перерабатываются при температурах выше температур размягчения.

Эти полимеры характеризуются очень высокой устойчивостью к термической и термоокислительной деструкции, гидролитической стабильностью и хорошими диэлектрическими свойствами. Полимеры NR-150 применяют главным образом в качестве адгезивов и связующих для стекло- и углепластиков. Пропитку наполнителя производят либо раствором, либо расплавом полимера.

Главным недостатком композиционных материалов на основе высокомолекулярных полиимидов является высокая пористость, которая резко ограничивает возможности эффективного практического применения этих материалов в условиях одновременного воздействия высоких механических нагрузок, высоких температур и окислительной атмосферы.

Поэтому более целесообразным представляется использование исходных плавких олигомерных имидов, способных отверждаться по реакции полимеризации, поскольку полимеризация не сопровождается выделением побочных летучих продуктов, приводящих к высокой пористости получаемых материалов. Наибольшее значение имеют полимеризационноспособные олигомерные имиды, содержащие на концах цепей малеинимидные и эндометилентетрагидрофталимидные группы.

Перечисленным требованиям в значительной степени удовлетворяют бисмалеинимиды, получаемые взаимодействием диаминов различного строения и ангидрида малеиновой кислоты.

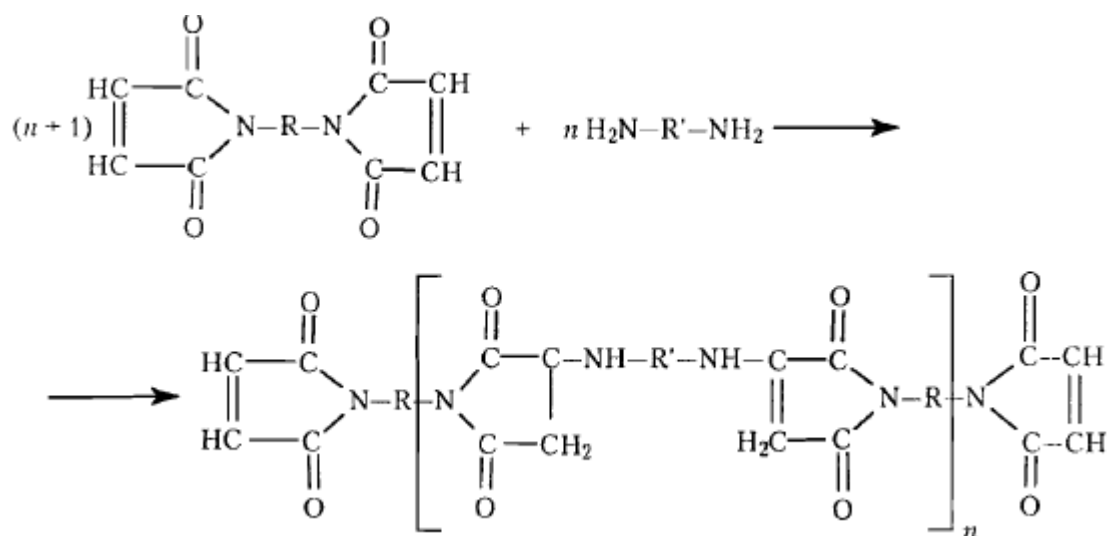


Двойная связь в бис-малеинимидах электронодефицитна ввиду соседства с карбонильными группами имидного цикла, поэтому бис-малеинимиды легко полимеризуются при нагревании выше температуры плавления, образуя полимеры трехмерного строения.

Бис-малеинимиды широко используются для изготовления прессованных изделий, электроизоляционных покрытий в качестве связующих для конструкционных композиционных материалов. Стеклопластики на основе бис-малеинимидов огнестойки, имеют хорошие диэлектрические свойства, устойчивы к разбавленным кислотам и органическим растворителям.

Серьезными недостатками бис-малеинимидов как связующих являются ограниченная растворимость, даже в горячих амидных растворителях, нестабильность растворов, слишком быстрое отверждение расплавов, неудовлетворительные механические свойства изделий. Перечисленных

недостатков лишены олигомерные продукты реакции присоединения Михаэля между бие-малеинимидами и диаминами, получаемые по схеме:



Такие олигомеры, полученные с использованием избытка бие-малеинимида, образуют стабильные концентрированные (например, 50%-ные) растворы в N-метилпирролидоне и характеризуются плавкостью. Подобно бие-малеинимидам олигомеры при нагревании образуют полимеры трехмерного строения.

Наиболее эффективное применение такие олигомеры нашли в качестве связующих для конструкционных пластмасс. Переработку композиций с дисперсными наполнителями осуществляют методами прямого (200 °С, 30-60 МПа) и литьевого (220-260 °С, 10-30 МПа) прессования.

Композиционные материалы на основе рассмотренных олигомерных имидов сочетают в себе легкость с высокими механическими показателями, негорючестью, радиационной стойкостью при стоимости, сравнимой со стоимостью аналогичных материалов с фенольной и эпоксидной матрицами. Предельная температура длительной эксплуатации таких материалов 200-220 °С; они успешно применяются в авиационной и космической технике, электронике, автомобилестроении и других областях техники.

Кроме олигомеров, содержащих концевые малеинимидные группы, при изготовлении композиционных материалов широко используют олигоимиды, содержащие на концах молекул эндометилентетрагидрофталимидные группы, также способные к полимеризации с образованием полимеров трехмерного строения.

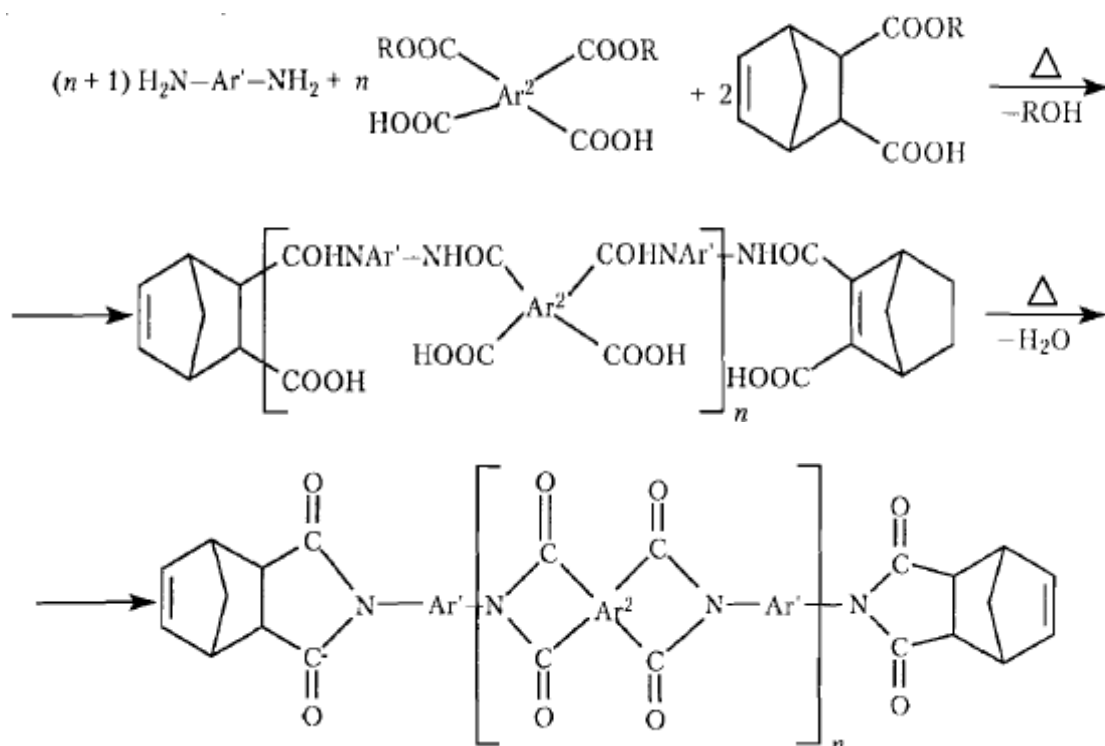
Главными недостатками технологии материалов на основе олигомерных имидов с концевыми эндометилентетрагидрофталимидными группами являются нестабильность растворов соответствующих олигомерных имидокислот и сложность удаления используемых высококипящих и токсичных растворителей (эти же недостатки характерны и для рассмотренных ранее малеинимидных олигомеров).

В целях исключения этих недостатков был разработан метод получения олигомерных имидов и их полимеризации непосредственно на поверхности

наполнителя. При этом в качестве мономеров используют моноалкиловый (метиловый, этиловый, бутиловый) эфир эндиковой кислоты и диалкиловый эфир ароматической тетракарбоновой кислоты (обычно бензофенон-3,3',4,4'-тетракарбоновой).

Смесью этих мономеров с ароматическим диамином, растворенной в соответствующем спирте (метиловом, этиловом, бутиловом), пропитывают наполнитель, проводят сушку и затем формирование полученного материала при контролируемых температуре, давлении и атмосфере.

Схему получения олигоимидов на основе перечисленных мономеров можно представить:



Так как образование олигомерного имида из мономеров и его полимеризация происходят непосредственно на поверхности наполнителя, этот метод в США получил наименование *PMR (in situ Polymerization of Monomeric Reactants)*. Отечественным аналогом *PMR* является система АПИ-Э. Достоинством олигомеров *PMR* и АПИ-Э является отсутствие необходимости употребления при синтезе и переработке олигомеров токсичного и высококипящего растворителя. Напротив, применяют низкокипящие алифатические спирты, в особенности этиловый. При изготовлении композиционных материалов наполнитель пропитывают раствором смеси мономеров в соответствующем спирте, проводят сушку и материал формуют при ступенчатом повышении температуры до 320-350°C. При этом используют две технологии формования: прессование при высоком давлении (прямое прессование) и формование при низком давлении (автоклавное формование).

Благодаря удачному сочетанию высокой прочности, термостойкости и

легкости, композиционные материалы на основе терморезактивных полиимидов, в особенности систем типа PMR, нашли эффективное применение в авиационной и космической технике. Так, полиимидные стеклопластики применяют для изготовления антенных обтекателей сверхзвуковых самолетов.

3.3 Модифицированные матричные полимеры

Наряду с термопластами и реактопластами в качестве связующих полимерных композиционных материалов (ПКМ) используют составы, представляющие собой смеси как отдельных полимеров этих групп между собой, так и смеси термопластов и реактопластов.

Применение таких смесей преследует ряд целей. Как правило, в первую очередь в этом случае удается избежать недостатков, присущих каждому из компонентов в отдельности – улучшить реологические характеристики, изменить кинетику процесса формирования оптимальной структуры, улучшить комплекс эксплуатационных (в первую очередь механических и термических) характеристик.

В случае использования смесей терморезактивных олигомеров удается, как правило, сформировать более плотную сетку пространственных связей, обладающих в то же время большей деформативностью (как, например, при использовании активных разбавителей типа ДЭГ или эпоксифенольных связующих). Ведение эпоксидных фрагментов снижает хрупкость, характерную для фенольных полимеров, не ухудшая при этом остальные характеристики.

Содержание компонентов в смеси в зависимости от строения олигомеров и требуемого комплекса свойств может меняться в пределах 40-60 % масс. Несомненный интерес представляют также смеси фенольных олигомеров с кремнийорганическими, фурановыми, полиимидными с фенольными и эпоксидными олигомерами. Известны также полиимидные связующие на основе смесей мономеров и олигомеров, например типа АПИ. Применение олигокарборанов для модифицирования малеимидных и имидных олигомерных связующих позволяет заметно (на 50-100 °С) повысить рабочие температуры пресс-материалов на их основе.

Использование смесей термопластов, как правило, связано с повышением ударных характеристик таких материалов. Известно большое количество так называемых ударопрочных полимеров на основе ПС, ПП, ПВХ и т.п., получающихся в результате смешения основного полимера с каучукоподобными модификаторами. Однако такие смеси термопластов в качестве связующих ПКМ практически не применяются, так как характер распределения модификатора не обеспечивает реализации высокого уровня механических характеристик (за исключением ударных). Кроме того, в таких смесях практически всегда имеет место снижение T_c .

Наибольший интерес с точки зрения использования в качестве связующих

ПКМ представляют смеси на основе термостойких полимеров. Из-за чрезвычайно высокой вязкости расплавов таких полимеров: полифениленоксиды (ПФО), полисульфоны (ПСФ), полифениленсульфид (ПФС), полиэфирэфиркетоны (ПЭЭК) и др., их переработка через расплав очень затруднена; дополнительные трудности создает их низкая термостабильность при температурах переработки.

Оказалось, что использование некоторых термопластов, обладающих жидкокристаллической структурой (ЖК), (например полиэфиров типа «Вектра» на основе 2,6-оксинафтойной кислоты или «Ультракс» на основе сополимера оксибензойной кислоты) позволяет при их введении в небольших количествах (до 10-15 %) существенно снизить вязкость расплавов термостойких полимеров без ухудшения их остальных свойств, в первую очередь без понижения температуры стеклования (T_g). Более того, в ряде случаев отмечалось повышение прочности и относительного удлинения при разрыве, что делает их использование в качестве связующих ПКМ более привлекательным. У всех полимеров, как аморфной, так и кристаллической структуры, было отмечено также повышение термостабильности.

Анализ литературных данных показывает, что значительное снижение вязкости достигается, как правило, в интервале концентраций ЖК-полимера 10-30 %. Так, для полисульфона при 10 %-ном содержании ЖК-полимера «Ультракс» отмечено снижение вязкости на порядок. При добавлении 5 % ЖК-полпэфира «Вектра» в аморфный полиамид наблюдалось снижение вязкости расплава в 20-25 раз; дальнейшее увеличение содержания ЖК-полимера сопровождается монотонным снижением вязкости вплоть до 100 % содержания ЖК. Подобный характер влияния связывают с переходом капель ЖК-фазы в форму волокон и возникновением значительной анизотропии, которой соответствует фибриллярная структура.

Особый интерес представляют механические характеристики таких смесей. Оказалось, что механические свойства могут существенно меняться в зависимости от температурных условий смешения, что связано со спецификой формирования структуры ЖК-фазы при соответствующем содержании ЖК-компонента и увеличении кратности вытяжки. Эти изменения могут носить скачкообразный характер, что свидетельствует о необходимости соответствующего выбора как состава смеси, так и условий смешения. Интересно, что при этом механические свойства смеси полиамида с 15 % ЖК эквивалентны свойствам полиамида, наполненного 30% стекловолокна.

Исследования последних лет показали однако, что наибольший интерес для использования в качестве связующих ПКМ представляют смеси «реактопласт – термопласт». Первые работы в этом направлении были выполнены давно, в 1950-е гг., когда были показаны исключительно высокие адгезионные характеристики в системе «фенольный олигомер-поливинилбутираль». Эта композиция под названием клей БФ-6 в течение многих лет использовалась и как клеевой состав, и как связующее в производстве стеклопластиков, в частности марки СВМ. Были отмечены возможность повышения в подобных системах ударных характеристик (до

20 %), а также температуры стеклования.

Последнее обстоятельство оказало решающее влияние при создании высокопрочных, трещиностойких связующих на основе эпоксидных олигомеров, для модификации которых использовались полисульфон, поликарбонат, полиэфиримид и др. термостойкие термопласты на основе полиариленов и полигетероариленов.

Одним из факторов, оказывающим влияние на повышение трещиностойкости и ударной вязкости, является совместимость термопласта с реактопластом. Как правило, термопласт растворяется в олигомере, а в процессе отверждения может происходить фазовое разделение, которое определяется ростом молекулярной массы олигомера. При этом формируется микрогетерогенная структура с областями, обогащенными одним из компонентов.

Возникновение структурной неоднородности в процессе отверждения композиции происходит в том случае, когда полимер выделяется в виде новой фазы, причем окончательное формирование системы происходит не только в объеме, но и на границе раздела фаз. Температурный режим отверждения определяет тип фазового разделения, а следовательно, и размер частиц дисперсной фазы. т. е. влияет на ударную прочность и температуру стеклования матрицы.

Считается, что выделяющаяся в процессе отверждения фаза полимера образует гомогенную дисперсию с размером частиц менее 1 мкм, обеспечивая снижение внутренних напряжений и повышение прочности и эластичности. Трещиностойкость эпоксидного связующего может возрасти в 1,5-4 раза при содержании модификатора полисульфона 20-25 %. При этом отмечено, что с ростом молекулярной массы модификатора его эффективность увеличивается.

Одновременно температура стеклования отвержденной системы повышалась на 15-20 °С, а прочность стеклоармированных композитов на основе эпоксидной матрицы, модифицированной 20 % полисульфона, повышалась на 15-20 %.

При содержании полиариленэфиркетонов (ПАЭК) до 25 % отмечено повышение прочностных характеристик эпоксидного олигомера, отвержденного диаминодифенилсульфоном: прочность при изгибе возросла на 130 %, ударная вязкость – в 3 раза.

Наряду с возникновением фазового разделения в смесях олигомеров с термопластами было отмечено возникновение структур типа «змейка в клетке», а также взаимопроникающих сеток.

На основании литературных данных по использованию термопластов в качестве модификаторов эпоксидных смол можно сделать вывод о том, что конечные свойства отвержденных систем будут определяться химической природой полимера, его совместимостью с эпоксидным олигомером, адгезионным взаимодействием на границе «полимер-матрица» при фазовом разделении, а также влиянием полимера на процесс отверждения композиции и фазовое разделение.

Дальнейшего увеличения механических свойств и теплостойкости таких

связующих можно достигнуть путем введения реакционноспособных групп в структуру термопластичных модификаторов.

Еще одним направлением модификации матричных полимеров является получение привитых полимеров либо на стадии синтеза, либо на этапе приготовления связующего.

Так, в целях повышения адгезии неполярного ПП к стеклянному волокну в процессе смешения ПП с волокном в расплав вводится малеинизированный полипропилен или метафенилендималеимид. При этом формируется адгезивноактивный слой на поверхности стеклянного волокна, что сопровождается существенным улучшением ряда характеристик стеклонаполненного ПП.

Аналогичным образом удается достигнуть существенного повышения эксплуатационных характеристик наполненного тальком полиамида при введении в расплав небольших количеств эпоксидных олигомеров. Благодаря высокой реакционной способности эпоксидных групп, они активно взаимодействуют с гидроксилами или аминогруппами связующего, что сопровождается формированием пространственной сетки межмолекулярных связей и, как следствие, повышением теплостойкости и прочностных показателей.

Список литературы

1. Лукасик, В. А. Материаловедение и технология конструкционных полимерных материалов: Учеб. пособие / Под ред. чл.-корр. РАН И.А. Новакова; Волгоград. гос. техн. ун-т. – Волгоград, 2003. – 156 с.
2. Зуев, В.В. Физика и химия полимеров: Учеб. Пособие / В.В. Зуев, М.В. Успенская, А.О. Олехнович. – СПб.: СПбГУ ИТМО, 2010. – 45 с.
3. Кербер, М.Л. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология: учеб, пособие / М. Л. Кербер, В. М. Виноградов, Г. С. Головкин и др.; под ред. А.А. Берлина. – СПб.: Профессия, 2008. – 560 с., ил.
4. Солнцев Ю. П., Пряхин Е. И. Материаловедение: Учебник для вузов. Изд. 4-е, перераб. и доп. - СПб.: ХИМИЗДАТ, 2007. - 784 с.: ил.
5. Тугов И.И., Костыркина Г.И. Химия и физика полимеров. М.: Химия, 1989.– 432 с.
6. Шур А.М. Высокомолекулярные соединения: Учебник для университетов. 3е изд., переработанное и дополненное. Высшая школа, 1981 - 656 с.
7. Технология пластических масс. – 3-е изд. Под ред. В.В. Коршака. – М.: Химия, 1995. – 560 с.
8. Чернин, И.З., Смехов, Ф.М., Жердев, Ю.В. Эпоксидные полимеры и композиции. – М., Химия. 1982. – 232 с.
9. Макаров, Г.В., Контенармусов, В.Б. Промышленные термопласты. – М.: Химия. 2003, – 208 с.
10. Седов, Л.Н., Михайлова, З.В. Ненасыщенные полиэферы. – М.: Химия, 1977. – 231 с.
11. Андрианов, К.А., Хананашвили, Л.М. Технология элементоорганических мономеров и полимеров. – М.: Химия, 1983. – 416 с.
12. Кноп А, Шейб В. Фенольные смолы и материалы па их основе. – М.: Химия. 1983. — 280 с.
13. Ланицкий, В.А.. Крицук А.А. Физико-механические свойства эпоксидных полимеров и стеклопластиков. – Киев: Наукова думка. – 1986. – 92 с.
14. Михайлин Ю.А. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы. – СПб.: Профессия, 2006. 624 с.

Электронное учебное издание

Наталья Александровна **Кейбал**
Тамара Викторовна **Крекалева**

Материаловедение.
Полимерные материалы

Учебное пособие

Электронное издание сетевого распространения

Редактор Матвеева Н.И.

Темплан 2019 г. Поз. № 14.
Подписано к использованию 15.07.2019. Формат 60x84 1/16.
Гарнитура Times. Усл. печ. л. 3,94.

Волгоградский государственный технический университет.
400005, г. Волгоград, пр. Ленина, 28, корп. 1.

ВПИ (филиал) ВолгГТУ.
404121, г. Волжский, ул. Энгельса, 42а.