

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования

**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Л.И. Бондалетова, В.Г. Бондалетов

ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ

*Рекомендовано в качестве учебного пособия
Редакционно-издательским советом
Томского политехнического университета*

Издательство
Томского политехнического университета
2013

УДК 678.5.067:53(075.8)

ББК 30.36:35.71я73

Б811

Бондалетова Л.И.

Б811 Полимерные композиционные материалы (часть 1): учебное пособие / Л.И. Бондалетова, В.Г. Бондалетов. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2013. – 118 с.

В пособии изложены общие сведения о композитах, принципы создания полимерных композиционных материалов. Приводятся основные технологические методы получения композиционных материалов и методы формования изделий на их основе. Содержатся данные об особенностях структуры и свойствах основных видов полимерных композитов: дисперсно- и газонаполненных, армированных волокнами, смесях полимеров, пластифицированных пластмасс.

Предназначено для студентов и магистрантов, обучающихся по направлению 240100 «Химическая технология».

УДК 678.5.067:53(075.8)

ББК 30.36:35.71я73

Рецензенты

Кандидат химических наук, директор ООО «Томпласт-ЛТД»

Ю.Г. Юрьев

Кандидат химических наук, главный технолог

Института химии нефти СО РАН

А.В. Борило

© ФГБОУ ВПО НИ ТПУ, 2013

© Бондалетова Л.И., Бондалетов В.Г., 2013

© Оформление. Издательство Томского
политехнического университета, 2013

ОГЛАВЛЕНИЕ

<i>ВВЕДЕНИЕ</i>	5
<i>Глава 1</i>	6
<i>ОБЩИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛАХ</i>	6
1.1. КРАТКИЙ ИСТОРИЧЕСКИЙ ОЧЕРК	7
1.2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ.....	10
1.3. КЛАССИФИКАЦИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ	11
<i>Контрольные вопросы:</i>	15
<i>Глава 2</i>	16
<i>МАТРИЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ</i>	16
2.1. МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ МАТРИЦЫ	16
2.2. ПОЛИМЕРНЫЕ МАТРИЦЫ.....	18
2.2.1. Терморреактивные полимеры	18
2.2.2. Термопластичные полимеры	25
2.2.3. Эластомеры	29
2.3. КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТРИЦЫ	29
<i>Контрольные вопросы:</i>	31
<i>Глава 3</i>	32
<i>ОСНОВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НАПОЛНИТЕЛЕЙ</i>	32
3.1. ДИСПЕРСНЫЕ НАПОЛНИТЕЛИ	32
3.2. ВОЛОКНИСТЫЕ НАПОЛНИТЕЛИ.....	36
3.3. ЛИСТОВЫЕ НАПОЛНИТЕЛИ	37
3.4. ОБЪЕМНЫЕ НАПОЛНИТЕЛИ.....	38
3.5. ПОЛУЧЕНИЕ ЗАГОТОВОК ДЛЯ ПКМ.....	39
3.5.1. Получение препрегов методом пропитки арматуры в смолах	39
3.5.2. Получение препрегов с использованием порошковых дисперсных полимеров	39
3.5.3. Получение сотовых конструкций	41
<i>Контрольные вопросы:</i>	43
<i>Глава 4</i>	44
<i>СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ХАРАКТЕРИСТИКИ ВОЛОКОН</i>	44
4.1. СТЕКЛЯННЫЕ ВОЛОКНА	45
4.2. УГЛЕРОДНЫЕ ВОЛОКНА	48
4.3. БОРНЫЕ ВОЛОКНА	49
4.4. ОРГАНИЧЕСКИЕ ВОЛОКНА.....	51

4.5. ОБЪЕДИНЕНИЕ УПРОЧНЯЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ.....	54
<i>Контрольные вопросы:</i>	56
ГЛАВА 5.....	57
ПРИНЦИПЫ СОЗДАНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ	57
5.1. КЛАССИФИКАЦИЯ И ОСОБЕННОСТИ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ	57
5.2. ВЛИЯНИЕ ФАЗОВОЙ СТРУКТУРЫ ПОЛИМЕРНОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ЕГО СВОЙСТВА	63
5.2.1. Содержание наполнителя в ПКМ.....	63
5.2.2. Размер и форма дисперсных частиц в ПКМ	65
5.2.3. Межфазное взаимодействие (свойства МФС)	67
<i>Контрольные вопросы:</i>	70
ГЛАВА 6.....	71
ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ.....	71
6.1. ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ СМЕШЕНИЕМ КОМПОНЕНТОВ	72
6.1.1. Подготовка компонентов ПКМ к смешению	73
6.1.2. Технология введения наполнителя	89
6.1.2.1. Смешение с малым количеством добавки	92
6.1.2.2. Введение пластификаторов в полимеры	92
6.1.2.3. Смешение полимеров.....	93
6.1.2.4. Диспергирующее смешение	94
6.1.2.5. Смешение порошков	95
6.1.2.6. Оценка качества смешения.....	96
6.2. ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИМЕРНОГО СЛОЯ НА ПОВЕРХНОСТИ НАПОЛНИТЕЛЯ МЕТОДОМ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ	96
6.3. ИОННО-КООРДИНАЦИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ НАПОЛНИТЕЛЕЙ	101
6.4. МОДИФИКАЦИЯ МАТРИЦЫ	107
6.5. СРАВНЕНИЕ МЕТОДА СМЕШЕНИЯ И ПОЛИМЕРИЗАЦИОННОГО НАПОЛНЕНИЯ	109
<i>Контрольные вопросы:</i>	113
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	114
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	115

ВВЕДЕНИЕ

Развитие современной техники требует новых конструкционных материалов, превосходящих по своим прочностным, упругим и другим свойствам традиционные. К числу наиболее интересных и перспективных относятся полимерные материалы (пластики, эластомеры, волокна), и в первую очередь наполненные. Конструкционные полимерные материалы все чаще применяют в современном машиностроении, причем их используют в тех случаях, когда ни один другой материал не отвечает все более возрастающим требованиям новой техники.

В настоящее время полимеры и материалы на их основе серьезно потеснили такие основные конструкционные материалы, как железобетон, металл, дерево. Возможности полимерных материалов чрезвычайно широки благодаря многообразию полимеров и наполнителей, неисчерпаемой вариабельности составов композитов на их основе и методов их модификации.

Основным технологическим приемом получения полимерных композитов длительное время являло механическое смешение наполнителя и полимерной матрицы. Полимеризационное наполнение – химическая прививка катализатора либо инициатора к поверхности наполнителя и последующая полимеризация или сополимеризация мономеров на этих поверхностях – возможно, открывает новую страницу в химии и технологии композитов. Развитие технологии композиционных полимерных материалов в настоящее время определяется научными исследованиями в области полимерного материаловедения, поскольку проблема взаимодействия наполнителей и матриц весьма многогранна.

Современный человек сталкивается с полимерными материалами не только в технике, но и в повседневной практике, поэтому знание основных свойств этих материалов и умение правильно использовать их постепенно становятся необходимыми все более широкому кругу людей. Поэтому в данном пособии приведены основные принципы получения и использования полимерных композиционных материалов и сведения о наиболее важных видах композитов.

Глава 1

ОБЩИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛАХ

Основным классом материалов, удовлетворяющих жестким, часто противоречивым друг другу требованиям, таким как *обеспечение минимальной массы конструкций, максимальной прочности, жесткости, надежности, долговечности* при работе в *тяжелых условиях нагружения, при высоких температурах и в агрессивных средах* являются композиционные материалы.

Современная наука о композиционных материалах обязана своему динамичному развитию в течение последних десятилетий, главным образом, применению композитов в ракетной технике и самолетостроении. В качестве примера можно привести необходимость решения проблем, связанных с реализацией проекта в США разработки аэрокосмических аппаратов для заатмосферных полетов. Предполагается, что летательный аппарат, названный «Восточный экспресс» (рис. 1), сможет взлетать и садиться на обычных взлетных полосах современных аэродромов. Полет с западного побережья США в страны Азии будет длиться менее двух часов. Во время полета некоторые элементы конструкции самолета будут нагреваться до 1800 °С, поэтому для изготовления конструкции подобного типа не могут применяться металлические материалы. Эффективное решение может быть достигнуто только при использовании новых высокопрочных, легких, жестких, температуростойких композиционных материалов.

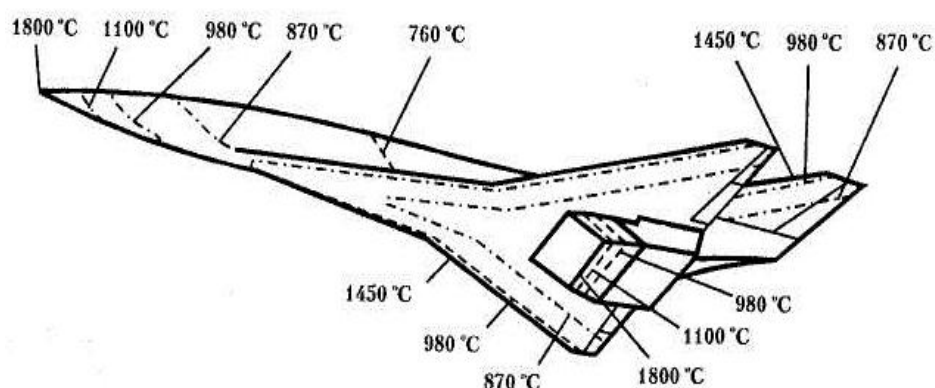


Рис. 1. Заатмосферный пассажирский самолет «Восточный экспресс»

Как прикладные, так и чисто научные аспекты полимерного материаловедения развиваются весьма интенсивно в течение последних десятилетий. В одной из своих работ профессор МТИ Альберт Дитц пи-

шет: «Наука и техника, подобно литературе и искусству, имеют свои модные фразы и штампы. Одним из самых модных в наше время является выражение «композиционные материалы», содержащее в новой форме очень старую и простую мысль о том, что совместная работа разнородных материалов дает эффект, равносильный созданию нового материала, свойства которого количественно и качественно отличаются от свойств каждого из его составляющих».

Композиты эффективно конкурируют с такими конструкционными материалами, как алюминий, титан, сталь. К отраслям, активно использующим композиционные материалы, относятся авиация, космонавтика, наземный транспорт, химическое машиностроение, медицина, спорт, туризм, образование. Композиты используются для производства автомобилей, объектов железнодорожного транспорта, самолетов, ракет, судов, яхт, подводных лодок, емкостей для хранения различного рода жидкостей, трубопроводов, стволов артиллерийских орудий. Материалы, разработка которых первоначально осуществлялась по заказам военных ведомств, в первую очередь для применения в летательных аппаратах, внедрены во многих отраслях гражданской промышленности.

Как правило, стоимость композиционных материалов очень высока, что связано со сложностью технологических процессов, высокой ценой используемых компонентов. Однако следует отметить возможность экономии за счет уменьшения количества технологических разъемов, уменьшения количества деталей, сокращения числа сборочных операций при производстве сложных конструкций. Трудоемкость производства изделий из композиционных материалов можно снизить в 1,5-2 раза по сравнению с металлическими аналогами.

При разработке современных композиционных материалов в начале 80-х гг. XX века сформулирован принцип, предусматривающий комплексное решение вопросов *выбора композиционных материалов, проектирования из них конструкций и разработки технологических процессов*. Это три стороны единой проблемы и во многих случаях одновременно разрабатываются новая конструкция, композиционный материал для ее изготовления и технологический процесс получения детали.

1.1. КРАТКИЙ ИСТОРИЧЕСКИЙ ОЧЕРК

История создания полимерных композиционных материалов уходит к началу развития самой цивилизации.

История использования человеком композиционных материалов насчитывает много веков, а представление о композиционных материалах заимствовано человеком у природы.

Даже самые первые, высушенные на солнце *кирпичи и гончарные изделия*, появившиеся за 5000 лет до н. э., были сложными материалами. Древние люди часто добавляли *измельченные камни или материалы органического происхождения в глину*, чтобы уменьшить ее усадку и растрескивание при обжиге. А регулируя *пористость керамических изделий*, длительное время сохраняли жидкость в них холодной вследствие испарения.

Первые армированные материалы на полимерной основе использовались в Вавилоне в период от 4000 до 2000 лет до н. э. Это были строительные материалы на основе *армированной битумной смолы*. В Египте и Месопотамии в третьем тысячелетии до н. э. строили речные суда из тростника, пропитанного битумом (рис. 2). По конструкции они аналогичны судам, используемым даже в настоящее время жителями дельты Нила, и их с некоторым допущением можно считать предшественниками современных судов из стеклопластика.

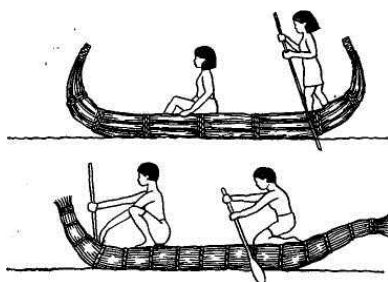


Рис. 2. Египетские и месопотамские папирусные лодки

В Месопотамии около 2500 лет до н. э. *проблема износа и истирания стен* из необожженных кирпичей была решена созданием композиционных конструкций. Конус из камня или отожженной глины забивали в мягкую поверхность стены (рис. 3) в наиболее ответственном месте.

В Египте примерно в это же время стали получать листы, подобные бумаге и представляющие собой *композиционный материал на основе целлюлозы*, которые изготавливались путем выкладки и сбивания листов тростника с помощью деревянных молотков.

Искусство мумифицирования, распространенное в Египте также около 2500 лет до н. э., является первым примером использования метода ленточной намотки. Тело умершего после соответствующей обработки обматывали лентой из ткани и пропитывали природной смолой с образованием жесткого кокона. Этот процесс в принципе аналогичен процессу изготовления намоткой современных корпусов ракетных двигателей, антенных обтекателей, емкостей, труб, сосудов давления несмотря на различие в материалах.

Ассирийцы изготавливали *понтонные мосты*, используя плетеные лодки, пропитанные водостойкими битумами (1000 лет до н. э.). Эти лодки, известные под названием гуфас, используются на Ближнем Востоке и сегодня.

В Западной Азии и Китае в это же время делали *луки из композиционного материала на основе древесины и слоев рога* (рис. 4).

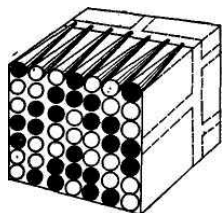


Рис. 3. Схема распределения в стене конусов из обожженной глины

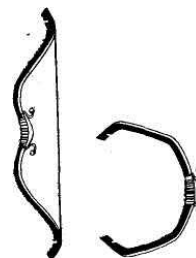


Рис. 4. Китайские луки из композиционных материалов

Природный лак, при очистке которого получают шеллак, использовался в Индии и Китае в течение нескольких тысячелетий для *заполнения рукояток мечей и для изготовления точильных камней* смешением его с мелким песком. Последний пример является прообразом современных шлифовальных кругов на полимерной основе.

Между 500 г. до н. э. и 500 г. н. э. практически не появилось никаких новых материалов, хотя были достигнуты большие успехи в вопросах конструирования. Человек в это время стремился улучшить технику и экономику использования имеющихся материалов, а не искал пути и возможности их комбинирования – в противоположность современному развитию полимерного материаловедения. В настоящее время промышленность редко доводит производство новых полимеров до масштабов крупнотоннажных полимеров, таких как поливинилхлорид (ПВХ) или полиэтилен (ПЭ), но значительно больше производит новых композиций на основе известных полимеров, например, вспененный ПВХ.

Таким образом, начало технологии композиционных материалов, и в первую очередь технологии полимерных композиционных материалов, уходит в античные времена. Комбинирование различных материалов остается наиболее важным путем создания новых материалов в настоящее время.

1.2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Слово «композиция» (от лат. *compositio* – составление, связывание) широко применяется в художественной литературе, музыке, скульптуре, графике. Исходя из этого говорят о литературно-музыкальной композиции или о музыкальной композиции, состоящей из различных произведений и отрывков. Если перенести эти рассуждения на понятие «композиционный материал», то в самом общем случае *композиционным материалом является материал, состоящий из каких-либо различных частей.*

Достаточно известно определение, согласно которому:

композиции – это материалы, состоящие из двух или более компонентов (армирующих элементов и скрепляющей их матрицы) и обладающие свойствами, отличными от суммарных свойств компонентов. При этом предполагается, что компоненты, входящие в состав композита, должны быть хорошо совместимыми и не растворяться или иным способом поглощать друг друга.

В широком смысле *композиционный материал – это любой материал с гетерогенной структурой, т. е. со структурой, состоящей минимум из двух фаз.*

Такое определение позволяет отнести к композиционным материалам абсолютное большинство металлических материалов, поскольку они либо намеренно создаются многофазными, либо считаются однофазными, но в них есть неметаллические включения. Полимерные материалы также можно отнести к композитам, поскольку кроме основного компонента (полимера) в них присутствуют различные наполнители, красители и др. Материалы природного происхождения (кости человека и животных, древесина) также можно отнести к композиционным. Например, древесина представляет собой композицию из пучков целлюлозных волокон трубчатого строения, скрепленных матрицей из органического вещества – лигнина.

Для того чтобы выделить композиционные материалы (КМ) *искусственного происхождения*, подчеркнуть их характерные особенности наиболее полным считается определение, согласно которому:

к композитам относятся материалы, обладающие рядом признаков:

1. состав, форма и распределение компонентов материала «запроектированы заранее»;
2. материал не встречается в природе, а создан человеком;
3. материал состоит из двух или более компонентов, различающихся по химическому составу и разделенных выраженной границей;

4. свойства материала определяются каждым из его компонентов, которые должны присутствовать в материале в достаточно больших количествах (больше некоторого критического содержания);

5. материал обладает такими свойствами, которых не имеют его компоненты, взятые в отдельности;

6. материал неоднороден в микромасштабе и однороден в макромасштабе.

Первыми примерами научного подхода к созданию искусственных композиционных материалов считают появление железобетона и стеклопластиков. Железобетон состоит из стальной арматуры и бетона, отлично воспринимающего сжимающие нагрузки и очень плохо сопротивляющегося растягивающим напряжениям. При сочетании бетона и металла в виде стальных прутков, определенным образом расположенных в изделии и хорошо воспринимающих растягивающие нагрузки, получается железобетон, соединяющий достоинства обоих компонентов.

Первый патент на полимерный композиционный материал, содержащий армированную природными волокнами синтетическую смолу, выдан в 1909 г.

1.3. КЛАССИФИКАЦИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Для того чтобы систематизировать КМ по различным признакам, грамотно реализовать процедуру выбора КМ для изготовления различных деталей, упорядочить терминологию в области материаловедения композитов, необходима обоснованная классификация этих материалов.

Единой общепринятой классификации композиционных материалов нет. Это объясняется тем, что КМ представляют самый широкий класс материалов, объединяющий металлы, полимеры и керамику.

Наиболее часто используется классификация композиционных материалов, в основу которой положено их деление по материаловедческому признаку.

Классификация КМ по материалу матрицы (материаловедческий принцип)

Наиболее важным признаком классификации КМ является материал матрицы. КМ с металлической матрицей называют металлическими композиционными материалами (МКМ), с полимерной матрицей – полимерными композиционными материалами (ПКМ), с керамической – керамическими композиционными материалами (ККМ). КМ, содержащие два

и более различных по составу матричных материала, называют полиматричными.

Название ПКМ обычно состоит из двух частей. В первой части называется материал наполнителя, во второй приводится слово «пластик», или «волокнит». Например, полимерные композиты, армированные стекловолокном, называются *стеклопластиками (стекловолокнитами)*; металлическими волокнами – *металлопластиками (металловолокнитами)*, органическими волокнами – *органопластиками (органоволокнитами)*, борными волокнами – *боропластиками (бороволокнитами)*, углеродными волокнами – *углепластиками (углеволокнитами)*, асбестовыми волокнами – *асбoplastиками (асбоволокнитами)*.

Для характеристики МКМ чаще используют двойное обозначение: вначале пишут материал матрицы, затем – материал волокна. Например, обозначение медь – вольфрам (Cu – W) соответствует композиционному материалу, в котором матрицей является медь, а волокнами – вольфрам.

Для ККМ характерно такое же обозначение, как и для МКМ. Например, обозначение окись алюминия–молибден (Al_2O_3 – Mo) соответствует композиционному материалу с матрицей из окиси алюминия и молибденовыми волокнами.

В некоторых случаях для обозначения КМ используется одно сложное слово, например бороалюминий или углеалюминий. В этом случае первая часть слова соответствует материалу волокна, а вторая – материалу матрицы.

Классификация КМ по геометрии армирующих элементов

Классификация в соответствии с геометрией армирующих элементов (порошки или гранулы, волокна, пластины) приведена в табл. 1.

Таблица 1

Классификация композиционных материалов по геометрии

Армирующие элементы	Композиционные материалы
Порошки	Порошковые – дисперсно-упрочненные КМ
Волокна	Волокнистые – КМ, армированные непрерывными и дискретными волокнами
Пластины	Пластинчатые – слоистые КМ, состоящие из чередующихся непрерывных и дискретных пластин

Классификация КМ по структуре и расположению компонентов

В соответствии с этой классификацией КМ делятся на группы с *матричной, слоистой, каркасной и комбинированной структурой*.

Матричную структуру имеют дисперсно-упрочненные и армированные КМ.

К материалам со *слоистой структурой* относятся композиции, полученные из набора чередующихся слоев фольги или листов материалов различной природы и состава.

К композиционным материалам с *каркасной структурой* относятся материалы, полученные методом пропитки.

Комбинированную структуру имеют материалы, содержащие комбинации первых трех групп.

Классификация матричных КМ по схеме армирования (конструкционный принцип)

По ориентации и типу арматуры все КМ можно разделить на две группы – *изотропные и анизотропные*.

Изотропными называют материалы, которые имеют одинаковые свойства во всех направлениях.

Свойства *анизотропных* материалов зависят от направления в исследуемом объекте.

КМ с матричной структурой делятся на *хаотично-армированные и упорядоченно-армированные* (рис. 5).

Хаотично-армированные КМ содержат армирующие элементы в виде дисперсных включений, дискретных или непрерывных волокон. Эти материалы являются изотропными или квазиизотропными.

Термин «квазиизотропный» означает, что КМ является анизотропным в микрообъеме, но изотропным в объеме всего изделия.

Упорядоченно-армированные КМ подразделяются на однонаправленные, т. е. одноосно армированные, двухосно-армированные (с плоскостным расположением арматуры) и трехосно-армированные (с объемным расположением арматуры).

Классификация КМ по методам получения (технологический принцип)

В соответствии с этой классификацией КМ делятся на материалы, полученные жидкофазными и твердофазными методами, а также методами осаждения – напыления, комбинированными методами.

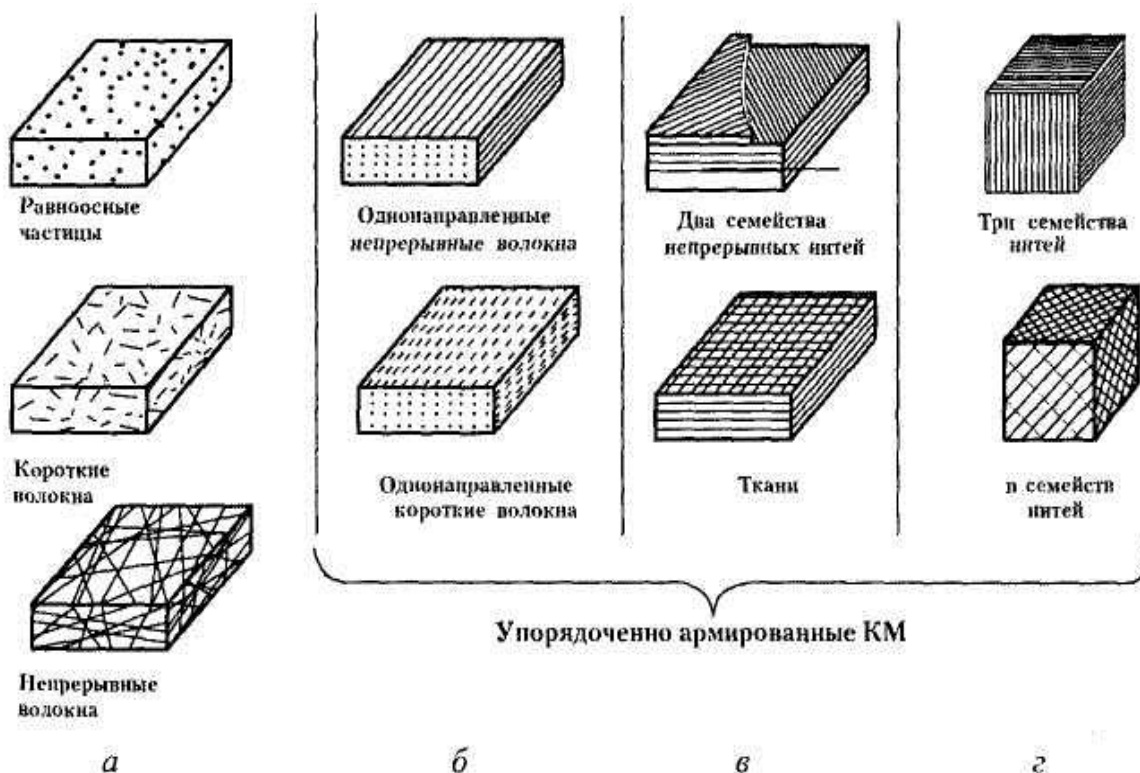


Рис. 5. Классификация композиционных материалов по конструкционному признаку: хаотично- (а), одномерно- и пространственно армированные (б – г)

К жидкофазным методам относится пропитка (пропитка арматуры полимерами или расплавленными металлами) и направленная кристаллизация сплавов.

К твердофазным методам получения КМ относятся прокатка, экструзия, ковка, штамповка, уплотнение взрывом, диффузионная сварка, волочение и др. Композиционные материалы, получаемые твердофазными методами, используются в виде порошка или тонких листов.

При получении КМ методами осаждения – напыления матрица наносится на волокна из растворов солей или других соединений, из парогазовой фазы, из плазмы и т. п.

Комбинированные методы заключаются в последовательном или параллельном применении нескольких методов.

Классификация КМ по назначению (эксплуатационный принцип)

Классификация КМ по назначению достаточно условна, поскольку часто композиты являются многофункциональными материалами. Тем не менее, среди множества КМ выделяют материалы *общеконструкционного* назначения (несущие конструкции судов, самолетов, автомоби-

лей и др.), *жаропрочные материалы* (лопатки турбин самолетов, камеры сгорания), *термостойкие материалы* (изделия, работающие в условиях частых теплосмен), *фрикционные материалы* (тормозные колодки), *антифрикционные материалы* (подшипники скольжения), *ударопрочные материалы* (броня самолетов, танков), *теплозащитные материалы*, *материалы со специальными свойствами* (магнитными, электрическими) и др.

Контрольные вопросы:

1. Дайте определение композиционных материалов
2. Приведите примеры классификации композиционных материалов (по материаловедческому, конструкционному, технологическому, эксплуатационному принципам)
3. Обоснуйте необходимость получения композитов

Глава 2

МАТРИЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Понятие «*матрица*» (от лат. *matrix* – матка, источник, начало) характеризует непрерывную пространственную фазу, ответственную за сохранение конфигурации изделия, передачу эксплуатационных нагрузок на арматуру, сопротивление действию других внешних факторов.

Разработка полимерных матриц для ПКМ – серьезная и важная проблема, поскольку многие свойства композита определяются структурой матрицы.

Требования к матрицам можно разделить на 3 группы:

к первой группе можно отнести прочность, жесткость, теплостойкость полимерной матрицы,

к другой – пластичность, трещиностойкость, ударную вязкость;

к третьей – перерабатываемость, технологичность связующего.

Задача исследователя, конструирующего композиционный материал, – найти компромисс, оптимизировать выбор связующего, учитывая еще экологические, экономические, конъюнктурные и другие соображения.

Можно выделить следующие типы матриц: **металлические** (алюминий и сплавы, магниевые сплавы, титан и его сплавы, медь, сплавы никеля и кобальта); **полимерные** (*термопласты*: полиэтилен, полипропилен, полистирол, политетрафторэтилен, поливинилхлорид, полифениленоксид, полифениленсульфид, полиэтилентерефталат, поликарбонат, полиамиды и др; *реактопласты*: фенолоальдегидные смолы, аминосмолы (карбамидоформальдегидные смолы, меламиноформальдегидные, анилиноформальдегидные смолы), ненасыщенные полиэфирные смолы, эпоксидные, полиуретановые смолы; *эластомеры*: изопреновые каучуки, бутадиеновые, бутадиен-стирольные каучуки; **керамические** (*обычная керамика*: силикаты; *техническая керамика*: оксиды Al_2O_3 , карбиды SiC, нитриды Si_3N_4 , бориды TiB_2 , сульфиды BeS; *керметы*: соединения, содержащие керамическую (Al_2O_3) и металлическую составляющие (Cr, Ni, Co, Fe)).

2.1. МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ МАТРИЦЫ

Алюминий и деформируемые и литейные сплавы на его основе наиболее часто применяются при изготовлении композитов. Алюминий используется при получении композитов как жидко-, так и твердофазными методами. При изготовлении композиционных материалов твер-

дофазными способами широко применяют *деформируемые алюминиевые сплавы*. Достоинства деформируемых алюминиевых сплавов: малая плотность, высокий уровень механических свойств, высокая технологическая пластичность. Для получения композитов жидкофазными методами (литьем, пропиткой) применяют *литейные алюминиевые сплавы*. Эти сплавы содержат кроме алюминия *Mg, Si, Mn, Cu* в незначительных количествах и отличаются повышенной жидкотекучестью, малой линейной усадкой, пониженной склонностью к образованию трещин при повышенных температурах. Композиционные материалы на основе алюминия также могут быть получены методами порошковой металлургии и газотермического напыления.

Высокой удельной прочностью, малой плотностью обладают *магние-вые сплавы*. Магний практически не реагирует со многими материалами, используемыми для получения упрочняющих волокон.

Высокая удельная прочность *титана и его сплавов* позволяет широко использовать их в самолетостроении и космической технике. Армируя титан и его сплавы высокомодульными волокнами, можно обеспечить высокую жесткость композиционных материалов.

Низкий уровень прочностных свойств при повышенных температурах ограничивает применение *меди*. При производстве композиционных материалов возможно устранение этого недостатка за счет армирования меди волокнами вольфрама, железа, графита.

Недостатком композиционных материалов на основе *технически чистого никеля* является их низкая жаростойкость. Для устранения этого недостатка применяют жаропрочные деформируемые и литейные сплавы *Ni – Cr*. Высокий уровень длительной прочности, сопротивления ползучести и усталости деформируемых сплавов достигается введением титана и алюминия, образующих дисперсные частицы интерметаллидов типа Ni_3Ti и Ni_3Al , а также легированием тугоплавкими элементами *W, Mo, Nb*. Композиционные материалы на основе никелевых сплавов получают с помощью жидкофазных и твердофазных методов, а также методами порошковой металлургии.

Кобальт и его сплавы применяют в виде порошков, ленты, расплава или частиц, наносимых газофазными методами. От никелевых кобальтовые сплавы отличает меньшая прочность при повышенных температурах, что объясняется отсутствием интерметаллидного упрочнения. Различают литейные и деформируемые сплавы на основе кобальта. Жидкофазные методы получения композиционных материалов пригодны как для литейных, так и для деформируемых сплавов. А методы пластической деформации применимы только к деформируемым сплавам.

2.2. ПОЛИМЕРНЫЕ МАТРИЦЫ

Полимерную матрицу для композиционных материалов выбирают, учитывая условия эксплуатации изделий. От материала матрицы значительно зависят свойства композита: прочность, тепло- и влагостойкость, стойкость к действию агрессивных сред, метод получения изделия.

Полимеры в качестве матрицы используют либо *в чистом виде* (порошки, гранулы, листы, пленки), либо *в виде связующих*.

Связующее представляет собой двух- или многокомпонентную систему из синтетического полимера и отвердителей, инициаторов или катализаторов, ускорителей отверждения. В связующее с целью придания необходимых технологических и эксплуатационных свойств могут быть добавлены растворители, красители, пластификаторы, стабилизаторы и другие компоненты.

При производстве армированных пластиков наиболее часто применяют терморезактивные связующие, при нагревании которых происходят необратимые структурные и химические превращения; непрерывно расширяется использование термопластичных полимеров и эластомеров. Ниже дана краткая характеристика основных типов полимеров, нашедших применение при изготовлении ПКМ.

2.2.1. Терморезактивные полимеры

Терморезактивные полимеры под действием тепла и химически активных добавок могут приобретать пространственную структуру, что сопровождается потерей текучести.

Терморезактивные полимеры сравнительно редко применяются в чистом виде, когда они содержат только структурирующие добавки. Обычно в них вводят совместимые и несовместимые добавки, такие, как наполнители, разбавители, загустители, стабилизаторы, красители, смазки, и благодаря этому получают сложные многокомпонентные материалы – реактопласты. Полимерную основу реактопласта – терморезактивный полимер – называют при этом «смола» или «связующее».

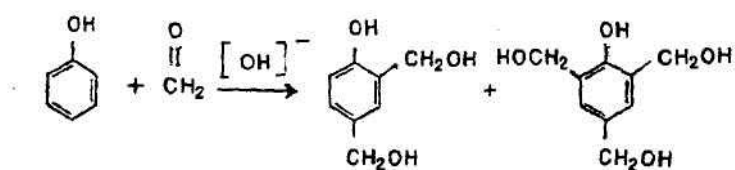
В качестве связующих используются реакционноспособные олигомеры с молекулярной массой до 1500, в молекуле которых имеется более двух функциональных групп. На начальной стадии получения материалов и изделий терморезактивные связующие имеют низкую вязкость, что облегчает процесс формования изделий.

Различие в химической структуре терморезактивных связующих, широкий спектр отвердителей, инициаторов отверждения, модифицирующих

добавок, использование различных наполнителей позволяют получать конструкционные материалы с очень большим диапазоном прочностных, электротехнических, триботехнических и других эксплуатационных характеристик.

В зависимости от типа связующего реактопласты подразделяются на фенопласты, аминопласты, полиэфирные, эпоксидные, полиуретановые, кремнийорганические и другие пластики.

Фенолоальдегидные смолы – это продукты взаимодействия фенолов и альдегидов, чаще всего фенола и формальдегида. В зависимости от условий получения конечные продукты различаются по химическому строению, молекулярной массе и способности к отверждению. Различают два вида фенолформальдегидных смол (ФФС) – резольные (терморезактивные смолы, получают при избытке формальдегида) и новолачные (термопластичные смолы, получают при избытке фенола).



В неотвержденном состоянии фенолформальдегидные смолы представляют собой хрупкую прозрачную аморфную массу, переходящую при 60... 120 °С в жидкое состояние. Свойства резольных смол со временем изменяются, а новолачные смолы в отсутствие влаги при хранении стабильны.

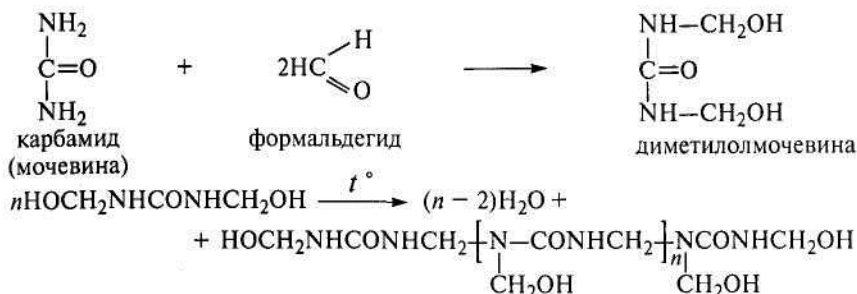
Максимальная температура отверждения смол лежит в диапазоне 140-200 °С. Продукты отверждения смол – резиты – хрупкие материалы с некристаллической структурой, обладающие высокими прочностными, электроизоляционными, антикоррозионными свойствами. Резиты устойчивы к действию большинства кислот. Температура деструкции фенолформальдегидных смол выше 300 °С.

Переработка фенолформальдегидных смол при производстве полимерных композиционных материалов включает пропитку тканых и нетканых волокнистых наполнителей, бумаги и других материалов. После отверждения композиционные материалы обрабатываются методами прямого и литьевого прессования, литья под давлением, экструзии, вакуумного формования.

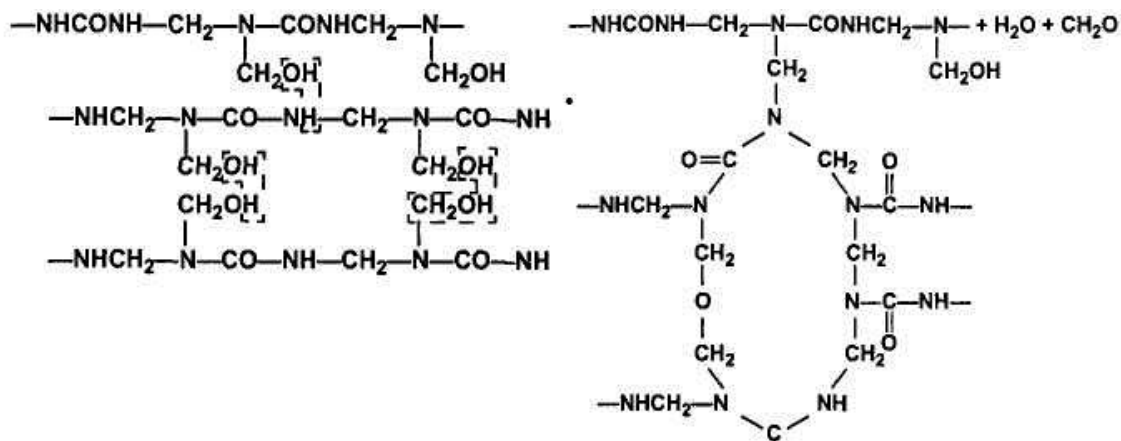
Аминосмолы – связующие, получаемые путем конденсации карбамида (меламин, анилин) с формальдегидом.

Карбаминоформальдегидные (или мочевиноформальдегидные) смолы получают путем нагревания водных растворов смеси моно- и диметилолмочевины с формальдегидом в слабокислой среде (рН 5-6) при температуре 60-100 °С при соотношении метилолмочевины и формальдегида 1 к 1,5-2.

Схема получения мочевиноформальдегидной смолы приведена ниже:



В молекуле смолы содержатся реакционноспособные метилольные группы, которые при уменьшении рН среды способны к дальнейшей поликонденсации с образованием высокомолекулярных продуктов и выделением воды и формальдегида по следующей схеме:



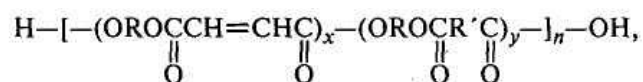
Переход от низкомолекулярных продуктов линейного строения к трехмерному высокомолекулярному полимеру происходит постепенно с потерей растворимости и способности плавиться. Но из-за малого числа поперечных связей смола набухает в воде, спирте, формалине и глицерине, обладает низкой стойкостью к горячей воде и водным растворам кислот. Мочевиноформальдегидные смолы прозрачны и используются для изготовления изделий методом заливки.

Ненасыщенные полиэфирные смолы – это гетероцепные термо-реактивные олигомеры и полимеры, содержащие сложноэфирные группы и кратные углерод-углеродные связи.

Сырьем для получения ненасыщенных полиэфиров являются ненасыщенные дикарбоновые кислоты, их смеси с насыщенными дикарбоновыми кислотами и многоатомные спирты.

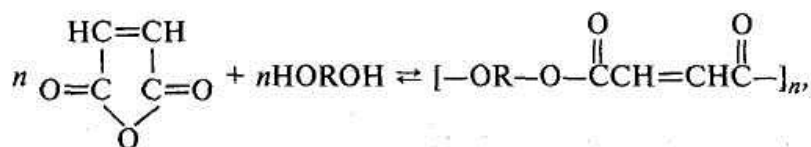
60-75 % растворы ненасыщенных полиэфиров в мономерах (например, стирол) называют ненасыщенными полиэфирными смолами. Поскольку мономеры способны вступать в реакцию с растворенными в них полиэфирами, их называют активными растворителями. При сополимеризации полиэфиров с активными растворителями образуются неплавкие и нерастворимые соединения пространственной структуры.

Полималеинаты и полифумараты – олигомерные продукты поликонденсации малеиновой и фумаровой кислот (или их производных) с алифатическими, реже – с арилалифатическими и алициклическими гликолями. Их общая формула:



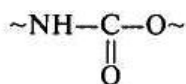
где R и R' – радикалы, входящие в состав гликолей и ненасыщенных кислот, обычно x равен 1-5, y – 1-5, n – 1-20.

Малеиновая кислота легко переходит при нагревании в малеиновый ангидрид, который используется при синтезе полиэфиров. Реакция образования полиэфира идет по следующей схеме:



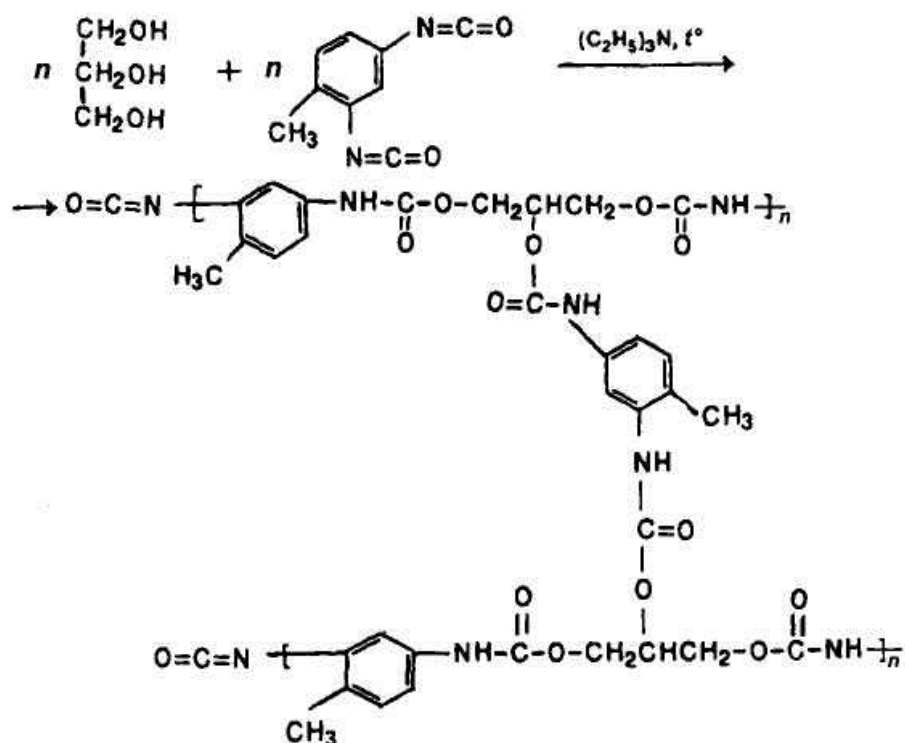
где R – группы C₂H₂, C₄H₈, C₆H₁₂, C₄H₆.

Полиуретановые полимеры (ПУ) содержат в основной цепи макромолекул уретановые группы:



и могут иметь как линейное, так и пространственное строение (сшитые полиуретаны). Сшитые ПУ получают при взаимодействии ди- и трифункциональных соединений, содержащих гидроксильные и изоци-

анатные группы. Так, при взаимодействии глицерина с толуилنديизоцианатом в присутствии третичного амина, являющегося катализатором, реакция идет с образованием трехмерного полимера по схеме:



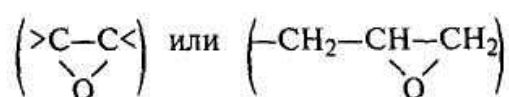
В промышленности для одностадийного синтеза сшитых ПУ используют диизоцианаты и олигомеры, содержащие три гидроксильные группы в молекуле (полиокситетраметилэтиленгликоль, полиоксиэтилен- и полиоксипропиленгликоли, сополимеры оксида этилена, продукты поликонденсации адипиновой или фталевой кислот или их смеси с этилен-, пропилен- или диэтиленгликолями).

Сшитые ПУ могут иметь как аморфную, так и кристаллическую структуру. Способность их к кристаллизации определяется строением и молекулярной массой олигомерного блока. В отличие от других реактопластов физические связи (ван-дер-ваальсовы и водородные) в ПУ составляют 50...90 % от общего числа поперечных связей в объеме полимера. Поэтому структура ПУ обладает даже в сшитом состоянии способностью разрушаться и перестраиваться при нагревании или механическом нагружении, т. е. способна «самозалечивать» дефекты, возникшие при деформации. Преобладание физических связей в сетке сшитых ПУ приводит к тому, что температура стеклования определяется не числом поперечных связей, а природой олигомерного блока и количеством уретановых групп в нем. С увеличением числа уретановых групп растет температура стеклования.

Путем изменения природы и молекулярной массы олигомерного блока и плотности сетки можно получать высокоэластичные или твердые, жесткие сшитые ПУ. Физико-механические свойства ПУ определяются строением диизоцианата, олигоэфира и отвердителя, используемых при их получении.

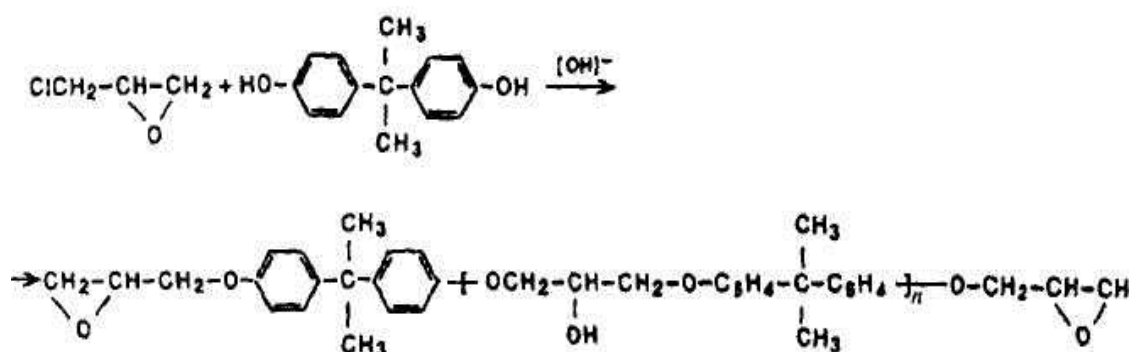
Сшитые ПУ применяют в качестве эластомеров, основы лаков, эмалей, клеев, герметиков, волокон и искусственных кож, а также в виде эластичных и жестких пенопластов.

Эпоксидные смолы (ЭС) – мономерные, олигомерные или полимерные растворимые соединения, в состав молекул которых входит не менее двух эпоксидных или глицидиловых групп:



Получение ЭС проводится при конденсации в щелочной среде эпихлоргидрина или дихлоргидрина глицерина с соединениями, содержащими подвижные атомы водорода (фенолами, аминами, гликолями, кислотами), а также при прямом эпоксидировании непредельных соединений органическими пероксикислотами или пероксидом водорода.

Реакция между эпихлоргидрином и дифенилпропаном приводит к получению *диановой ЭС*:



Неотвержденные смолы являются термопластичными вязкими жидкостями или хрупкими твердыми веществами.

В молекулах диановых смол имеются функциональные группы двух типов – эпоксидные и гидроксильные. Поэтому отвердителями этих смол могут быть соединения различных классов, а режимы отвержде-

ния варьируются в широком диапазоне: как без подвода тепла, при нагревании, в воде.

Диановые ЭС с молекулярной массой ниже 600-1000 являются жидкими продуктами, выше 1000 – стеклообразными продуктами. Смолы растворимы в кетонах, эфирах, ароматических углеводородах; обладают высокой стойкостью к действию щелочей, солей, окислителей, органических растворителей. Полимерные композиционные материалы, изготовленные на основе эпоксидных смол, обладают высокими механическими свойствами.

Технология получения материалов на основе эпоксидных смол заключается в пропитке волокон, тканей, бумаги; отверждении и обработке методами прямого прессования, контактного формования, вакуумного формования и др. Температура переработки составляет 20...180 °С.

Кремнийорганические полимеры (силиконы, полиорганосиликоны) представляют собой термостойкие высокомолекулярные элементоорганические соединения, содержащие в составе элементарного звена макромолекулы атомы кремния и углерода. Полимеры устойчивы к действию большинства кислот и щелочей. Смолы перерабатываются в полимерные композиционные материалы путем пропитки наполнителей с последующим отверждением. Изделия изготавливают методами прямого прессования, контактного формования и др.

Таким образом, термореактивные связующие представляют собой сравнительно низковязкие жидкости (при температуре переработки), которые после пропитки армирующего материала (волокон, нитей, лент, тканей) за счет химических реакций превращаются в неплавкую твердую полимерную матрицу.

Термореактивные связующие обладают хорошими технологическими свойствами (низкой вязкостью и температурой отверждения); хорошо смачивают и пропитывают армирующий материал; имеют хорошую адгезию к большинству волокон, повышенную теплостойкость, стойкость в различных средах; их свойства можно регулировать в широком диапазоне путем варьирования компонентов, добавления модификаторов, катализаторов и изменения условий отверждения.

Недостатками этих связующих является хрупкость, низкая вязкость разрушения и ударная прочность, невозможность вторичной переработки, ограниченное время жизни препрега, значительная химическая усадка в большинстве случаев.

2.2.2. Термопластичные полимеры

Термопластичные полимеры (термопласты) – это полимеры, которые размягчаются при нагревании и затвердевают при охлаждении.

При обычной температуре термопласты находятся в твердом (стеклообразном или кристаллическом) состоянии. При повышении температуры они переходят в высокоэластическое и далее – в вязкотекучее состояние, что обеспечивает возможность формования их различными методами. Эти переходы обратимы и могут повторяться многократно, что делает возможной, в частности, переработку бытовых и производственных отходов в изделия.

Выбор термопласта определяется очень многими факторами: условиями эксплуатации изделия, технологическими свойствами полимера, стоимостью пластмассы, ее доступностью, способностью окрашиваться.

Полиэтилен (ПЭ) – один из наиболее широко применяемых полимеров. Промышленностью выпускается полиэтилен низкого давления (ПЭНД) и полиэтилен высокого давления (ПЭВД). Прочность, теплостойкость и химическая стойкость ПЭНД выше, чем ПЭВД. Газопроницаемость, наоборот, выше у ПЭВД. Деструкция полиэтилена протекает при температуре выше 290 °С, а солнечная радиация ведет к термостарению. При комнатной температуре полиэтилен устойчив к действию разбавленных серной и азотной кислот, концентрированной соляной, фосфорной и плавиковой кислот, обладает низким водопоглощением.

ПЭ перерабатывается литьем под давлением, экструзией, прессованием, хорошо сваривается и механически обрабатывается.

Полипропилен (ПП) обладает высокой износостойкостью и хорошо выдерживает изгиб. В отсутствие воздуха термодеструкция проявляется при 300 °С. Полипропилен устойчив к действию многих кислот и щелочей. Концентрированная серная кислота слабо разрушает полипропилен при комнатной температуре и катастрофически при минус 60 °С. К действию сильных окислителей полипропилен неустойчив.

Полипропилен перерабатывается литьем под давлением, экструзией, вакуумформованием, пневмоформованием, раздувом, сваркой, прессованием, напылением, обрабатывается резанием.

Полистирол (ПС) – хрупкий полимер, обладающий высокой радиационной стойкостью, легко подвергающийся старению. Термическая

деструкция начинается при температуре выше 266 °С. Полистирол устойчив к действию некоторых минеральных и органических кислот, щелочей, трансформаторного масла, разрушается концентрированной азотной и уксусной кислотами.

Технологии переработки полистирола: литьем под давлением, экструзией, вакуумформованием, пневмоформованием.

Политетрафторэтилен – это линейный полимер, имеющий химическую формулу $[-CF_2-CF_2-]_n$, торговые марки политетрафторэтилена: фторопласт-4 (Россия), тефлон (США), полифлон (Япония) и др. Степень кристалличности полимера – 95 %, температура плавления ($T_{пл}$) – 310-315 °С, плотность – 2100-2300 кг/м³ (наибольшая у известных полимеров). Полимер непрозрачен. Разлагается с выделением соединений фтора при температуре ($T_{дестр}$) выше 415 °С. Фторопласт-4 обладает свойствами самосмазки, имеет низкий коэффициент трения. Это наиболее химически стойкий к действию высококонцентрированных и разбавленных кислот и щелочей, сильных окислителей полимер, не подверженный действию грибов. Прекрасный диэлектрик.

Фторопласт-4 перерабатывается спеканием предварительно спрессованных таблеток. После предварительной специальной обработки полимер обрабатывается резанием, сваривается и склеивается. Некоторые модификации фторопласта перерабатываются методами порошковой металлургии, прессованием, экструзией, литьем под давлением, напылением.

Поливинилхлорид (ПВХ) – аморфный полимер с хорошими электроизоляционными свойствами, стойкий к химическим реагентам, не поддерживающий горение. Атмосферостоек, при температуре выше 150-170 °С разлагается с выделением хлороводорода, тепла и образованием двойных связей. Обладает низкими морозостойкостью (до минус 10 °С) и теплостойкостью.

Полиметиленоксид – линейный полимер, имеющий химическую формулу $[-CH_2-O-]_n$. За рубежом полиметиленоксид известен под названием «ацетальные или полиацетальные смолы». Полимер хорошо сопротивляется усталостным и динамическим знакопеременным нагрузкам, обладает низкой ползучестью и высокой износостойкостью, имеет низкий коэффициент трения по стали (0,2-0,35).

При переработке полиметиленоксида используют метод литья под давлением, экструзию. Материал хорошо обрабатывается резанием.

Полифениленоксид – простой ароматический полиэфир линейного строения. Получают дегидрополиконденсацией 2,6-диметилфенола. Полифениленоксид может многократно без изменения свойств перерабатываться на литьевых машинах, отличается высокой технологичностью. Полимер нетоксичен, стоек к агрессивным средам, грибковой плесени.

Перерабатывается литьем под давлением, экструзией. Из полифениленоксида можно получать тонкостенные изделия сложной формы.

Полифениленсульфид – простой ароматический полиэфир. Получают поликонденсацией солей дифенилолпропана с 4,4'-дихлордифенилсульфоном. Характеризуется высокой термостойкостью, устойчивостью к окислению, радиационной стойкостью. По химической стойкости уступает лишь политетрафторэтилену. Изделия из полифениленсульфида могут длительное время эксплуатироваться при 260 °С, механические и физические свойства полимера сохраняются неизменными в течение 200 ч при 260 °С, полное разложение происходит при 720 °С.

Полифениленсульфид перерабатывается литьем под давлением, прессованием, плазменным напылением, используется для пропитки тканей.

Полиэтилентерефталат (ПЭТФ)– сложный линейный ароматический полиэфир терефталевой кислоты. В нашей стране хорошо известен как лавсан. Полимер отличается низким коэффициентом трения и гигроскопичностью. Для изделий, изготовленных из него, характерна стабильность формы. Полиэтилентерефталат устойчив к действию слабых кислот, минеральных солей, эфиров, жиров.

В изделия полимер перерабатывается литьем под давлением.

Поликарбонат (ПК) – это сложный полиэфир хлорангидрида угольной кислоты (фосгена) и дифенилолпропана. В России поликарбонаты выпускаются под маркой «дифлон». Полимер оптически прозрачен, устойчив к действию ультрафиолетового излучения, обладает низкой гигроскопичностью и стойкостью к действию микроорганизмов. Для изделий, изготовленных из него, характерна высокая стабильность размеров.

Поликарбонаты перерабатываются всеми методами, используемыми для переработки термопластичных полимеров. Температура переработки составляет 240...300 °С. Полученные из поликарбонатов изделия свариваются, склеиваются, обрабатываются резанием, соединяются заклепками и гвоздями.

Полиарилаты – сложные ароматические полиэфиры двухатомных фенолов. Получают поликонденсацией хлорангидрида терефталевой кислоты с солями дифенилолпропана. Обладают высокой прочностью и термостойкостью. В некоторых случаях успешно конкурируют с конструкционными металлическими материалами. Температура термического разложения полиарилатов составляет 420 °С. Полимеры устойчивы к действию ультрафиолетового и ионизирующего излучения, к длительному воздействию разбавленных минеральных и органических кислот, бензина, керосина.

В зависимости от марки полиарилаты перерабатываются в изделия литьем под давлением, литьевым и компрессионным прессованием, экструзией, формованием с раздувом.

Полиамиды (ПА) в нашей стране хорошо известны по маркам «капрон», «наилон-7», «наилон-11» и др. Получают ионной полимеризацией капролактама ($-\text{NH}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_5-$). Для полимеров характерны высокая усталостная прочность, износостойкость, ударная вязкость, низкая гигроскопичность, стабильность свойств при повышенных температурах, резко выраженная температура плавления. Полиамиды устойчивы к действию органических растворителей.

Основные способы получения изделий из алифатических полиамидов – литье под давлением и экструзия. Ароматические полиамиды перерабатываются методом прямого прессования с предварительным подогревом.

Полиимиды (ПИ) получают поликонденсацией пиромеллитовой кислоты и диаминодифенилоксида. Физико-механические свойства полиимидов стабильны в широком температурном интервале (от минус 200 до плюс 300 °С). Для изделий, изготовленных из полиимидов, характерны высокая стабильность размеров, низкая ползучесть при высоких температурах, высокая термостойкость и устойчивость к действию γ -излучения, быстрых электронов и нейтронов. Разбавленные кислоты на полиимиды влияния почти не оказывают. Имеют низкий коэффициент трения по стали (0,05...0,17).

Пресс-порошки полиимидов перерабатывают методами прямого и компрессионного прессования, литья под давлением, горячего прессования.

Таким образом, для большинства термопластов характерна более высокая производительность и более интенсивные методы переработки; формование деталей менее энергоемко; возможно формование круп-

ных, сложной конфигурации деталей; возможна вторичная переработка; характерна практически бесконечная жизнеспособность препрегов (время между изготовлением и переработкой в изделие); пониженная горючесть, дымовыделение при горении и токсичность продуктов горения; высокая стойкость к излучению; сочетание высокой прочности и теплостойкости (полиэфирсульфон, полиэфиримид, полифениленсульфид) с высокой ударной прочностью и трещиностойкостью.

2.2.3. Эластомеры

Эластомеры применяются в промышленности переработки пластмасс чаще всего как высокомолекулярные пластификаторы для снижения хрупкости стеклообразных или кристаллических полимеров.

Применение эластомеров в составе полимерных композиционных материалов затруднено пониженным сопротивлением тепловому старению и термоокислительной деструкции. Кроме того, повышенная липкость, деформируемость эластомеров обычно не позволяют выпускать их в гранулированном виде (лишь немногие эластомеры доступны сегодня в виде гранул), что также затрудняет их использование.

Тем не менее, применение эластомеров как компонентов смесевых композиционных материалов (в том числе конструкционных) непрерывно расширяется.

2.3. КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТРИЦЫ

В настоящее время различают *обычную* и *техническую* керамику.

В состав *обычной керамики* входят силикаты (SiO_2), поэтому промышленность, выпускающую обычную керамику, называют силикатной.

В технике используется *керамика специального назначения* (техническая керамика), в состав которой входят различные оксиды, карбиды, нитриды, бориды, силициды, сульфиды.

Известны примеры разработки *керамики смешанного типа*. Например, на основе двух типов керамики – ионной оксидной AlO_3 и ковалентной бескислородной Si_3N – создан эффективный материал «сиалон» общей формулы $\text{Si}_{6-x}\text{Al}_x\text{N}_{8-x}\text{O}_x$, из которого изготовлены опытные образцы блоков цилиндров двигателей внутреннего сгорания, газотурбинных лопаток и др.

В некоторых случаях к классу керамических материалов условно относят и материалы, называемые *керметами* – керамикометаллические материалы типа оксид алюминия – металл (например хром). Кроме ок-

сида алюминия могут быть использованы оксиды магния, бериллия, титана, циркония, хрома и других элементов. Металлической составляющей служат никель, кобальт, железо, некоторые металлические сплавы.

Иногда под *керамикой* понимают твердое вещество, характеризующееся неметаллической природой связи и неполимерной (цепочечной) структурой, т. е. керамикой является все, что не является металлом и полимером.

По функциональному назначению различают механо-, термо-, электро-, магнето-, опто-, хемо-, био-, ядерную и сверхпроводящую керамику. Основными свойствами *механокерамики* являются твердость, прочность, модуль упругости, вязкость разрушения, износостойкость, триботехнические свойства, коэффициент линейного термического расширения, термостойкость. Обеспечивают эти свойства соединения Si_3N_4 , ZrO_2 , SiC , TiB_2 , ZrB_2 , TiC , TiN , WC , B_4C , Al_2O_3 , BN . *Термической керамике* свойственны жаропрочность, жаростойкость, огнеупорность. В качестве керамической составляющей используют SiC , TiC , B_4C , TiB_2 , ZrB_2 , Si_3N_4 , BeS , CeS , BeO , MgO , ZrO_2 , Al_2O_3 , TiO .

В качестве примеров керамических материалов, успешно применяющихся на практике, можно назвать: *карбид кремния* (защита графита от окисления, вкладыши сопел пороховых и некоторых жидкостно-реактивных двигателей, абразив); *карбид титана* (жаропрочные материалы для изготовления деталей реактивной и атомной техники); *дидборид циркония* (кромки летательных аппаратов и сопел двигателей); *нитрид бора* (обтекатели антенн и электронного оборудования летательных аппаратов).

Основными достоинствами керамических материалов являются высокие температуры плавления, высокие прочностные свойства в условиях действия сжимающих напряжений, химическая стойкость в агрессивных средах. К современным керамическим материалам конструкционного назначения предъявляются и другие требования: обеспечение высоких прочностных свойств, повышенной ударной вязкости и других свойствах, характерных для металлических конструкционных материалов.

Основным недостатком конструкционной керамики, сдерживающим ее широкое распространение как конструкционного материала, является низкий уровень трещиностойкости (вязкости разрушения). Вязкость разрушения керамики составляет примерно $1-2 \text{ МПа/м}^{1/2}$ (у металлических материалов – значения более $40 \text{ МПа/м}^{1/2}$). Низкая трещиностойкость керамики обусловлена высокой прочностью химических связей, характерных для нее. Материалы, обладающие ковалентным типом связи, как правило, являются прочными и хрупкими.

Контрольные вопросы:

1. Какие требования предъявляют к полимерным матрицам?
2. Дайте общую характеристику металлических матриц.
3. Дайте общую характеристику полимерных матриц.
4. Дайте общую характеристику керамических матриц.
5. Дайте определение и перечислите термореактивные полимеры, используемые в качестве полимерной матрицы композита, и выделите их достоинства и недостатки.
6. Назовите термопластичные полимеры, используемые в качестве полимерной матрицы композита, и выделите их достоинства и недостатки.
7. Назовите эластомеры, используемые в качестве полимерной матрицы композита, и выделите их достоинства и недостатки.

Глава 3

ОСНОВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НАПОЛНИТЕЛЕЙ

Наполнители полимеров – твердые, жидкие и газообразные органические и неорганические вещества, которые распределяются в непрерывной фазе полимера (матрице) с образованием гетерофазной системы с выраженной границей раздела фаз.

Наполнители вводят в полимеры с целью создания новых полимерных материалов с комплексом ценных эксплуатационных свойств; улучшения технологических свойств и перерабатываемости наполненных полимеров; удешевления материалов; утилизации отходов и решения экологических задач; получения декоративных эффектов. Основные виды наполнителей: *дисперсные* (мел, асбест, гидроксид алюминия, тальк и др), *волокнистые* (металлические, стеклянные, углеродные, борные, органические, керамические, нитевидные кристаллы – усы), *листовые* (ткани, бумага, древесный шпон, ленты, холсты, сетки, нетканые материалы), *объемные* (объемные ткани, каркасные системы) и наполненных полимерных материалов представлены на рис. 6.

3.1. ДИСПЕРСНЫЕ НАПОЛНИТЕЛИ

Для оценки свойств дисперсных наполнителей известны свыше 40 различных показателей, включающих физико-механические, электротехнические, теплофизические, оптические характеристики. Формулы и значения плотности наиболее важных дисперсных наполнителей для полимеров приведены в табл. 2.

Таблица 2

Плотность дисперсных наполнителей для полимеров

Наполнитель	Формула	Плотность, кг/м ³
Каолин	$Al_4[Si_2O_5]_2(OH)_8$	2600
Тальк	$Mg_3[Si_4O_{10}](OH)_2$	2788
Слюда (мусковит)	$KAl_2[AlSi_3O_{10}](OH;F)_2$	2834
Мел	$CaCO_3$	2600-2900
Кварц (стекло)	SiO_2	2248
Барит	$BaSO_4$	4480
Аэросил	SiO_2	2350
Асбест	$Mg_6[Si_4O_{10}](OH)_8$	2100-2800
Белая сажа	$SiO_2 \cdot H_2O$	2100-2200
Технический углерод	C	1820
Литопон	$ZnS (30 \%) + BaSO_4 (70 \%)$	2500-3500

Наполнитель	Формула	Плотность, кг/м ³
Гидроксид алюминия	Al(OH) ₃	2400
Рутил	TiO ₂	4200-4300
Гипс	CaSO ₄ · 2H ₂ O	2317
Корунд	Al ₂ O ₃	3900-4000

При разработке заданной структуры дисперсно-наполненного материала необходимо иметь данные об основных характеристиках наполнителя: форме частиц; размере и распределении частиц по размерам; удельной поверхности; пористости частиц; насыпной и истинной плотности; максимальной объемной доле; рН поверхности частиц.

Коэффициент формы частиц k_e (коэффициент Эйнштейна) влияет на вязкость композиции и распределение напряжений в наполненных пластиках. Значение k_e определяется реологическим методом и меняется от 2,5 для шарообразных до 5,9 для эллипсоидных частиц с отношением длин полуосей, равным 10. С увеличением k_e возрастают вязкость и концентрация напряжений в наполненных полимерах. Большинство наполнителей имеют неправильную форму частиц. Наполнители с шарообразной формой частиц (стеклосферы, кварцевый песок) характеризуются k_e равным 2,5; с кубической формой (кальцит, полевой шпат) – 3; чешуйчатой (каолин, тальк, слюда, графит) – 5.

Размеры частиц наполнителей изменяются от 7 нм до 50 мм.

Дисперсные наполнители по размеру частиц делятся на крупнодисперсные (диаметр > 40 мкм), среднедисперсные (10 < d < 40), высокодисперсные (1 < d < 10) и ультрадисперсные (d < 1 мкм). Выбор оптимальных размеров частиц наполнителя определяется целью его введения, уровнем свойств материала, скоростью седиментации и склонностью к агломерации частиц, конструкцией изделия (толщиной стенки) и методом формования.

Скорость оседания наполнителя (расслаивание композиции) возрастает с уменьшением вязкости полимера, увеличением плотности и размера частиц. Агломерация (слипание) частиц наблюдается в низковязких композициях при размерах частиц <10 мкм.

Практически все наполнители являются полифракционными с широким или узким распределением частиц по размерам. Различия в гранулометрическом составе наполнителей проявляются в упаковке частиц, в реологических физико-механических и других свойствах материалов.

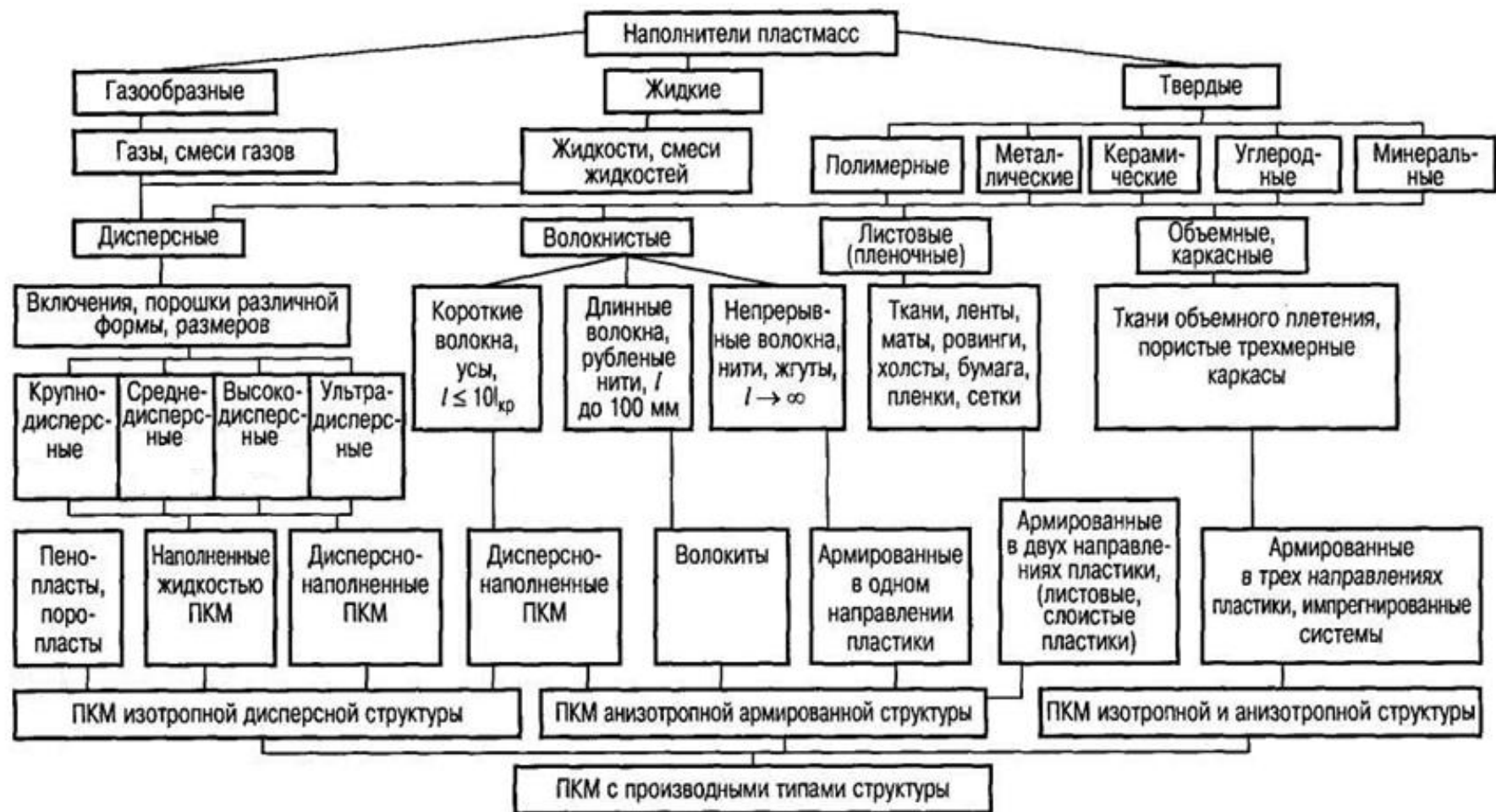


Рис. 6. Основные виды наполнителей и наполненных полимерных материалов

Общая удельная поверхность $S_{об}$ ($\text{м}^2/\text{г}$) является мерой площади поверхности 1 г дисперсного наполнителя. Величина удельной поверхности наполнителя в композиционном материале указывает на протяженность границы раздела фаз и долю граничного слоя. Для наполнения полимеров используются соединения с $S_{уд}$ от 0,01 до 300 $\text{м}^2/\text{г}$.

Общая удельная поверхность частиц наполнителя ($S_{об}$) характеризует размер частиц, зависит от их пористости и равна сумме внутренней ($S_{вн}$) и геометрической ($S_{г}$) поверхности наполнителей.

Общую удельную поверхность $S_{об}$ наполнителя определяют методами сорбции газов, органических веществ и т. д. Наибольшее распространение получил метод низкотемпературной сорбции азота (метод БЭТ).

Удельную геометрическую поверхность наполнителя $S_г$ любого гранулометрического состава можно рассчитать по формуле:

$$S_г = \frac{k}{\rho_{ист}} \cdot \sum \frac{dw}{x},$$

где dw – массовая доля данной фракции наполнителя; x – средний диаметр частиц соответствующей фракции; n – число фракций; k – коэффициент, учитывающий форму частиц (для сферы – 6, для призмы – 12, для пластины – 18, для чешуйки – 20-30).

Внутреннюю поверхность пористого наполнителя рассчитывают как разность $S_{об}$ и $S_{г}$. Значение $S_{вн}$ для пористых наполнителей может в 10-100 раз превышать $S_{г}$.

Пористые наполнители бывают с *открытыми и закрытыми порами*. О внутреннем объеме пор судят по разности между истинной и кажущейся плотностью наполнителя, по количеству поглощенной низкомолекулярной жидкости. При введении пористого наполнителя в полимер последний может полностью или частично заполнять поры, или совсем в них не проникать. Степенью пропитки можно регулировать прочностные, тепло- и звукоизоляционные характеристики наполненных пластмасс, например древ-пластов. Особое место занимают легкие полые дисперсные наполнители в виде частиц шарообразной формы – полые микросферы, которые получают промышленными методами. Введение полых микросфер в полимеры позволяет получать легкие прочные газосодержащие материалы со строго заданными параметрами структуры, получившие название сферопластов или синтактных пен.

К основным параметрам наполнителя относят его *истинную* $\rho_{\text{ист}}$ и *насыпную* $\rho_{\text{нас}}$ *плотности*. Для пористых и агрегирующих наполнителей насыпная плотность всегда ниже, чем для непористых частиц. Значения $\rho_{\text{нас}}$, $\rho_{\text{ист}}$ наполнителей пресс-порошков используются для расчета навесок материала и определения *максимальной объемной доли наполнителя* φ_{max} .

Для получения плотной упаковки используют наполнители специального гранулометрического состава (так называемые плотные составы), подобранного по прерывистой и непрерывной гранулометрии, позволяющие увеличить φ_{max} :

для двухфракционного наполнителя – до 0,7-0,75;

для трехфракционного – до 0,8-0,85;

для четырехфракционного – до 0,9.

На практике редко применяют плотные составы, содержащие более трех фракций наполнителя. При прессовании дисперсные наполнители могут уплотняться и значение φ_{max} может меняться от $\rho_{\text{нас}}/\rho_{\text{ист}}$ примерно до единицы. Это позволяет создавать двухфазные ПКМ с максимальным содержанием дисперсной фазы до 95 % (об.).

Химический состав и природу поверхности наполнителя определить довольно сложно. Часто природу поверхности наполнителя оценивают по значению рН водной вытяжки из наполнителя. Природа поверхности наполнителя влияет на смачивание, кинетику и полноту отверждения полимера, а также на комплекс эксплуатационных свойств наполненных пластмасс.

3.2. ВОЛОКНИСТЫЕ НАПОЛНИТЕЛИ

Наполнители в виде волокон, нитей, жгутов, ровингов и рубленых жгутов используют для создания конструкционных, высокопрочных, высокомодульных армированных полимерных материалов. Эффективность волокон в пластике возрастает с увеличением их длины.

Существует понятие *критической длины волокна* $l_{\text{кр}}$. Это длина (l) волокна, до которой напряжение, воспринимаемое собственно волокном в пластике, возрастает и при l равной $l_{\text{кр}}$ становится равным прочности волокна.

При разрушении пластика, наполненного волокном с $l < l_{\text{кр}}$, наблюдается выдергивание коротких волокон из полимерной матрицы, т. е. пластик разрушается по границе волокно – полимер. Волокна с $l > l_{\text{кр}}$ сами разрушаются и полностью реализуют свою прочность в полимер-

ной матрице. Критическая длина волокон в зависимости от их природы меняется от 100 мкм (углеродные волокна) до 400 мкм (стеклянные волокна).

Значения $l_{кр}$ (мм) стеклянных волокон (диаметр волокна $d \sim 10$ мкм) для различных полимерных матриц различны: для ПЭ – 1,8; ПП – 0,6; ПС – 0,36; ПА – 0,26; отвержденной ЭС – 0,15. Чем меньше значение $l_{кр}$ волокна, тем эффективнее волокно с $l > l_{кр}$ упрочняет полимерную матрицу.

Волокна длиной 0,2-14 мм (короткие волокна) используют для получения конструкционных литевых и экструзионных термопластичных материалов; длиной менее 1-2 мм – для заливочных отверждающихся компаундов с малой усадкой; длиной от 15 до 70 мм (длинные волокна) – для получения пресс-материалов (волоконитов и премиксов на основе фенолоформальдегидных и полиэфирных смол); непрерывные волокна ($l \rightarrow \infty$) – для создания высокопрочных, высокомодульных армированных ПКМ.

Основные виды волокон (углеродные, стеклянные) выпускаются круглого сечения диаметром 8-20 мкм, а также треугольного, ромбического и других форм. Оптимальное значение диаметра волокна d_{opt} зависит от его природы и полимерной матрицы, а также от метода формирования и размеров изделия.

Значение параметра ϕ_{max} для непрерывных волокон можно увеличить, используя волокна различных диаметров (плотные составы) и сечений (треугольные, квадратные, ромбические). Полимерные и металлические волокна уплотняются под давлением, перепрофилируются, и значение ϕ_{max} может достигать 1.

Волокнистые наполнители получают из металла, керамики, полимеров. Наибольшее распространение для создания ПКМ получили стеклянные, углеродные, борные и органические волокна. Способы получения и характеристики волокон различной природы, применяющихся для получения армированных пластиков, будут рассмотрены далее.

3.3. ЛИСТОВЫЕ НАПОЛНИТЕЛИ

Волокнистым наполнителям можно придать и зафиксировать плетением, клейкой и другими методами различную структуру. Листовые (пленочные) наполнители с заданной структурой в виде тканей различного плетения (сатиновое, саржевое, полотняное), бумаги, древесного шпона, лент, холстов, тканых ровингов, сеток и нетканых материалов используют для получения слоистых пластиков.

Из слоистых пластиков наибольшее распространение получили текстолиты. Для изготовления текстолитов применяют легкие (масса 1 м^2 – до 150 г), средние (до 300 г) и тяжелые (более 300 г) ткани различного плетения и нетканые волокнистые материалы массой до 820 г. Широко используются хлопчатобумажные (бязь, миткаль, бельтинг, шифон) и синтетические ткани (вискозные, ацетатные, полиамидные, полиэфирные). Самыми распространенными наполнителями являются стекло- и углеродные ткани и материалы на их основе – стеклотекстолиты и карботекстолиты. По сравнению со стеклотекстолитами (плотность 1600-2100 кг/м^3) органотекстолиты имеют меньшую плотность (1300-1400 кг/м^3) и теплопроводность, лучше поддаются механической обработке, но уступают им по прочности, тепло- и химической стойкости.

Природу волокна, вид плетения, массу 1 м^2 , пористость листовых наполнителей выбирают в зависимости от требований, предъявленных к изделиям.

Наполнители в виде сеток используют для армирования полимерных материалов в двух направлениях, а также получения антифрикционных ленточных материалов. Материалом для изготовления сеток чаще всего служат металлические, стеклянные, углеродные и полимерные волокна.

3.4. ОБЪЕМНЫЕ НАПОЛНИТЕЛИ

К объемным наполнителям пластмасс относятся объемные ткани, открытопористые каркасные системы, структура которых непрерывна в трех направлениях. Открытопористая объемная структура наполнителя формируется в процессе ткачества либо путем вспенивания или спекания порошков металлов, керамик и полимеров. Природная древесина также может быть использована в качестве объемного наполнителя.

К основным характеристикам таких наполнителей относятся объемная масса, общая, закрытая и открытая пористость и размер пор.

При заполнении пор каркасного наполнителя полимерным связующим формируется *взаимопроникающая структура материала*. Свойства таких систем в зависимости от концентрации наполнителя в разных направлениях могут быть изотропными или анизотропными и определяются свойствами исходных компонентов, их соотношением и степенью пропитки.

3.5. ПОЛУЧЕНИЕ ЗАГОТОВОК ДЛЯ ПКМ

При производстве полимерных композиционных материалов широко используются промежуточные полуфабрикаты в виде *препрегов*.

Для повышения изгибной жесткости конструкций используются *сотовые наполнители*.

Препрег представляет собой полуфабрикат, хранящийся в виде рулонов или пакетов, слои препрега разделены пленкой. Полуфабрикаты обладают большой жизнеспособностью. При комнатной температуре срок хранения препрегов составляет ~ 3 месяца. Охлажденные препреги могут сохранять свои свойства до 1 года.

При комнатной температуре препреги приобретают технологические свойства «чистых» материалов. Степень липкости, характерная для данной температуры, делает удобным процесс ручной выкладки. Препреги могут раскраиваться на станках с числовым программным управлением.

3.5.1. Получение препрегов методом пропитки арматуры в смолах

Для изготовления препрегов используют пропиточные установки вертикального или горизонтального типов. На рис. 7 приведена схема пропиточной машины вертикального типа.

Нити наполнителя поступают со шпулярика, формируются в ленту, сушатся нагревателем, после чего попадают в ванну со связующим. Пропитанная связующим лента отжимается в специальном устройстве и сушится в печи. Готовый препрег покрывается разделительной пленкой и сматывается в рулон.

Препрег, полученный на специальных пропиточных установках, отличается высоким качеством пропитки, минимальными повреждениями волокон, равномерностью содержания связующего.

3.5.2. Получение препрегов с использованием порошковых дисперсных полимеров

В последние годы разрабатываются и применяются методы получения препрегов с использованием полимеров, находящихся в тонкодисперсном порошкообразном состоянии.

Для нанесения порошковых материалов на волокнистый наполнитель их переводят в псевдооживленное («кипящее») состояние в результате продувки газа, под действием механических колебаний (виброоживление) или при совместном воздействии продуваемого газа и механических колебаний (вибрации).

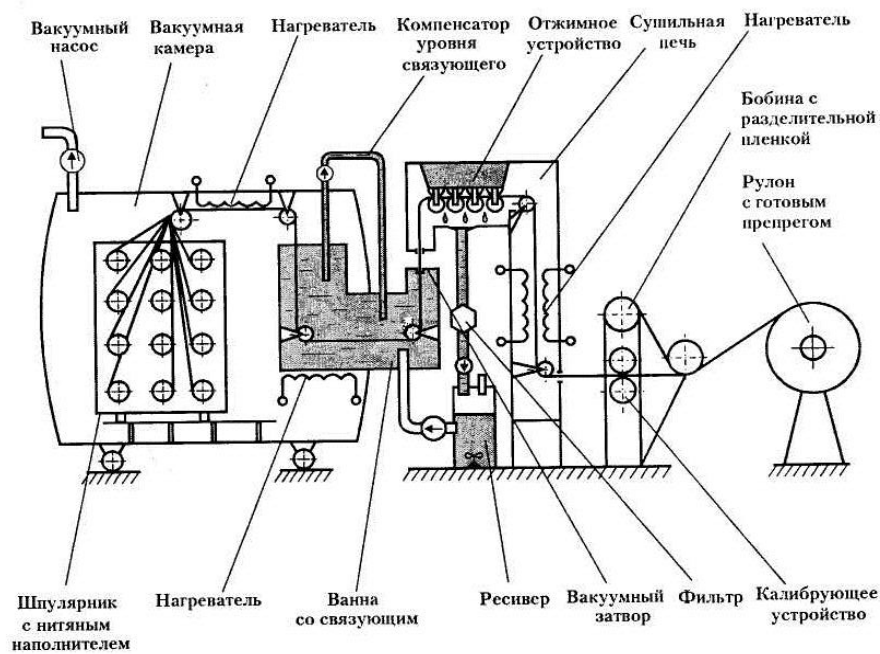


Рис. 7. Схема пропиточной установки для получения препрега

Возможно и электростатическое нанесение порошков на волокнистую арматуру (рис. 8).

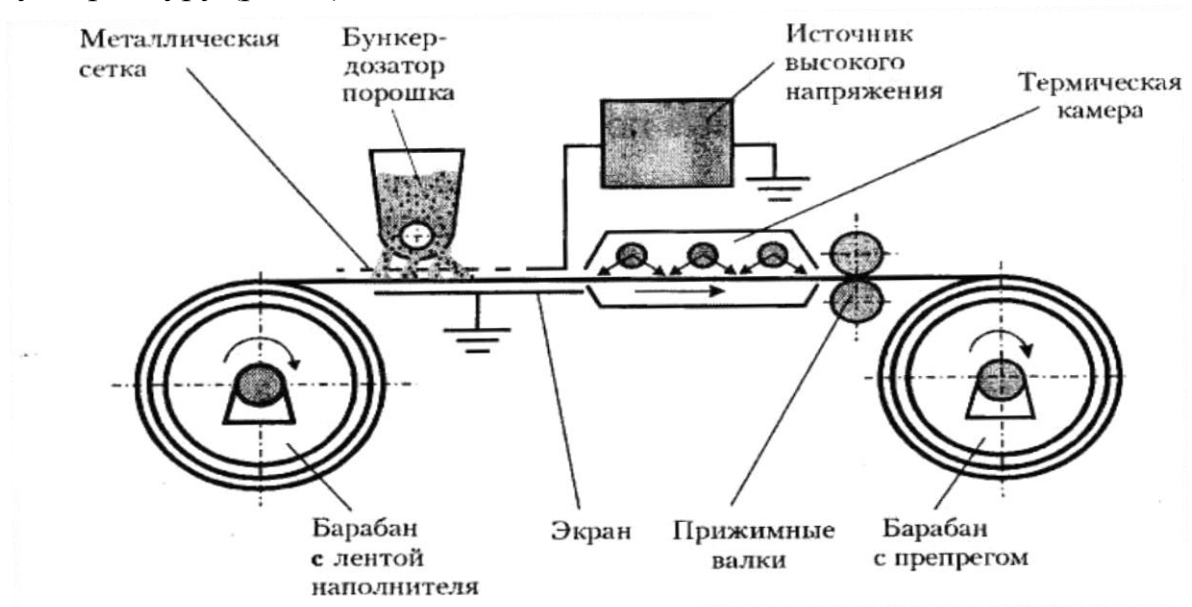


Рис. 8. Схема получения препрегов на основе дисперсного порошка полимера

Процесс нанесения полимеров заключается в электрозарядении частиц порошка, переносе их во внешнем электрическом поле, осаждении и удержании на волокнах. В результате этого в объеме волокнистого наполнителя формируется электроосажденный слой заряженных частиц.

Технология получения препрегов, основанная на использовании дисперсных связующих имеет значительные технические и экономические преимущества по сравнению с другими методами изготовления препрегов.

3.5.3. Получение сотовых конструкций

Особую форму композиционных материалов представляют так называемые *сэндвичевые (сотовые) конструкции*. Они применяются практически во всех видах гражданских и военных самолетов и вертолетов.

Сотовая конструкция содержит две прочные облицовочные пластины, наполнитель (легкую жесткую сердцевину) и два адгезионных слоя, связывающих облицовочные пластины с наполнителем, имеющим различную форму ячеек (рис.9).

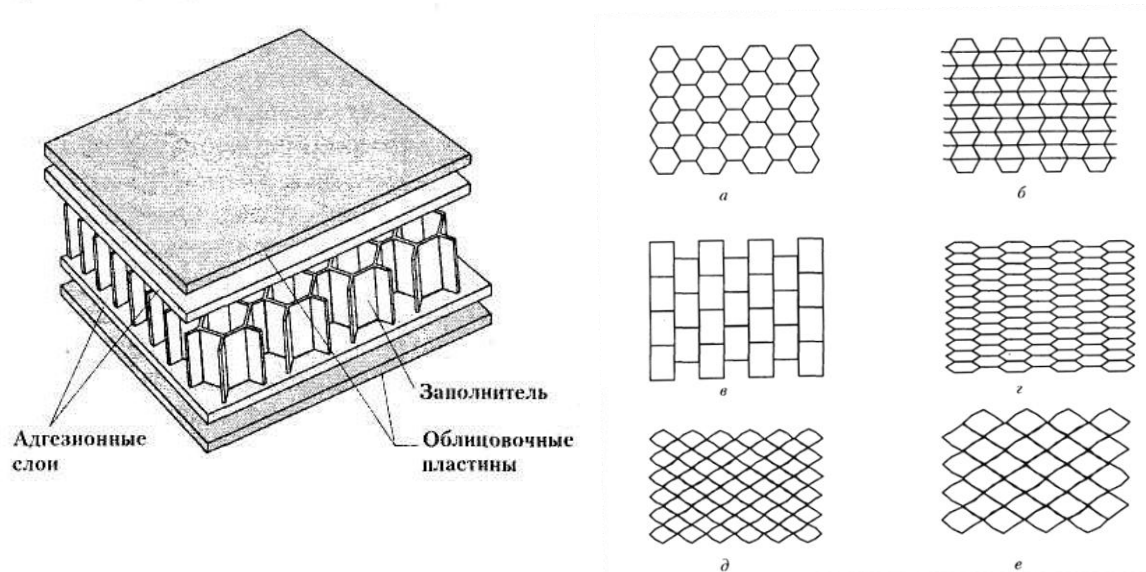


Рис. 9. Сотовая конструкция формы ячеек наполнителя (а-е)

Материалами несущих (облицовочных) пластин в сэндвичевых конструкциях могут служить стекловолокнистые препреги, препреги на основе углеродных волокон, алюминиевые, титановые сплавы, стали и др.

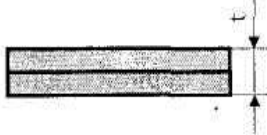
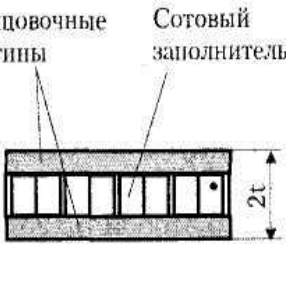
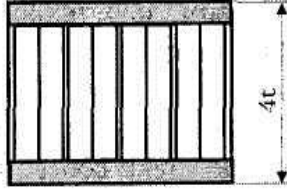
Основные функции сотового наполнителя заключаются в обеспечении устойчивости несущих поверхностей и передаче сдвиговых нагрузок по толщине композита. Для успешного выполнения этих функций

заполнитель должен быть жестким и легким. В качестве материала для изготовления сотовых заполнителей могут быть использованы дерево, металл, крафт-бумаги, арамидные бумаги, пены (пенополистирол, вспененный металл).

Эффективность сотовой конструкции различной толщины с алюминиевыми листами иллюстрируется данными, приведенными в табл. 3.

Таблица 3

Свойства сэндвичевых конструкций различной толщины

Свойства сотовых конструкций	Тип конструкции		
			
Жесткость, кг·см ² /см	1822	13933	71004
Относительное изменение жесткости	1,0	7,4	39,0
Объемная плотность, кг/м ³	29	30	31
Относительное изменение плотности	1,00	1,03	1,06

Приведенные результаты можно считать уникальными, поскольку при относительном повышении плотности на 6 % изменение параметров конструкции привело к увеличению ее жесткости в 39 раз.

Сотовые структуры выпускаются с использованием, главным образом, двух технологических процессов (рис. 10).

Первый заключается в следующем (рис. 10, а): из листового материала собирают пакет, листы соединяют между собой, далее собранный пакет растягивается, образуя ячеистую структуру.

По второй технологии – первоначально выполняют процесс рифления исходного листа (пластика, бумаги, металла), далее рифленые листы соединяются между собой сваркой или склеиванием (рис. 10, б).

При использовании алюминиевых сплавов плотность сотового заполнителя, полученного по технологии растяжения пакета, составляет $32-192 \text{ кг/м}^3$, а заполнителя, полученного методом рифления, – $128-880 \text{ кг/м}^3$.

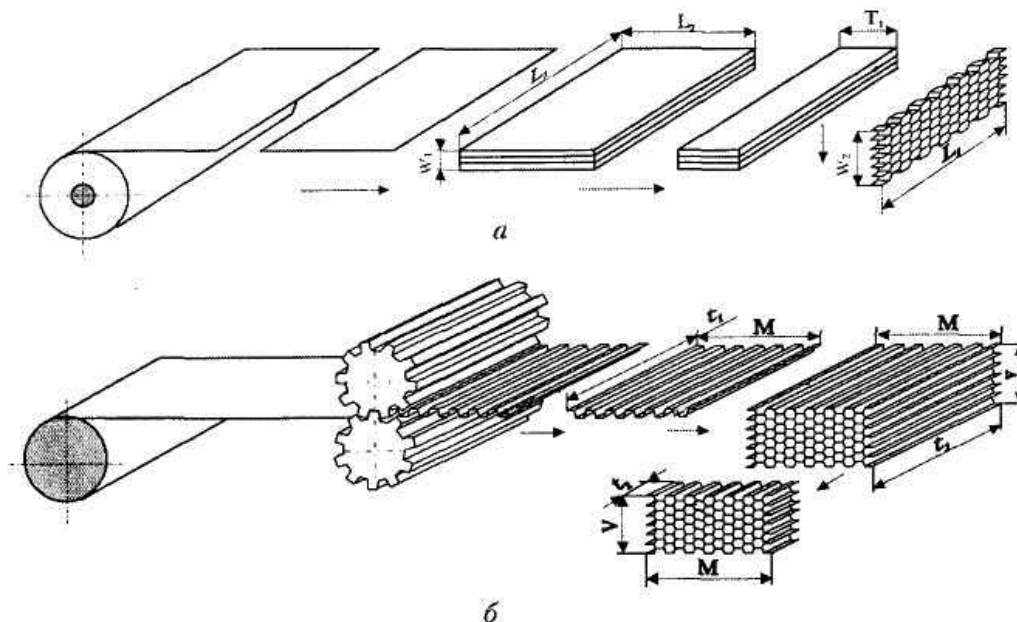


Рис. 10. Схемы получения сотового заполнителя при растяжении пакета (а) и рифлении листа (б)

Контрольные вопросы:

1. Какие существуют наполнители ПКМ, какие требования к ним предъявляют?
2. Дайте характеристику дисперсных наполнителей, какова основная цель их введения?
3. Дайте характеристику волокнистых наполнителей, какова основная цель их введения?
4. Дайте характеристику листовых и объемных наполнителей, какова основная цель их введения?
5. Что такое препреги?
6. Какие технологические методы получения препрегов существуют?
7. Что такое сотовый заполнитель, как он изменяет свойства материала?

Глава 4

СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ХАРАКТЕРИСТИКИ ВОЛОКОН

Ведущее положение среди композиционных материалов на основе синтетических полимеров занимают *армированные пластики*, главными компонентами которых являются волокно и полимерная матрица. Основную механическую нагрузку несут волокна, и они, главным образом, определяют прочность и жесткость материала. Сравнительная характеристика волокон приведена в табл. 4.

Таблица 4

Сравнительная характеристика волокон

Свойства	Волокно			
	Стеклоанное	Борное	Углеродное	Арамидное
Механические свойства				
Удельная прочность	Очень высокая	Высокая	Средняя	Высокая
Удельный модуль	Низкий	Высокий	Средний	Высокий
Сопротивление удару	Удовлетворительное	Высокое	Плохое	Высокое
Удлинение при разрыве	Высокое	Низкое	Среднее	Среднее
Теплофизические				
Стабильность	Отличная	Отличная	Средняя	Отличная
Теплопроводность	Низкая	Средняя	Высокая	Низкая
Коэффициент линейного температурного расширения	Очень низкий	Очень низкий	Средний	Средний
Демпфирующая способность	Удовлетворительная	Высокая	Хорошая	Отличная
Производственно-технологические				
Наименьший радиус изгиба	Очень большой	Малый	Малый	Малый
Чувствительность к повреждениям при переработке	Средняя	Средняя	Высокая	Низкая
Возможность переработки в ленты, ткани	Хорошая	Плохая	Хорошая	Хорошая
Стоимость	Низкая	Высокая	Умеренная	Умеренная

Для производства полимерных композиционных материалов чаще применяют стеклянные, углеродные, борные и органические волокна.

4.1. СТЕКЛЯННЫЕ ВОЛОКНА

Стеклопластики являются одними из наиболее применяемых композиционных материалов, что обусловлено их высокими свойствами и относительно невысокой стоимостью.

Для производства стеклопластиков используются стеклянные волокна различного типа. Основу стекол составляет кремнезем SiO_2 . Температура плавления диоксида кремния очень высока, для ее снижения в стекло могут быть введены различные добавки, изменяющие при этом свойства конечного продукта. Стекло – это аморфный материал, не имеющий кристаллического строения. Широкую распространенность стеклянных волокон предопределяет их спектр достоинств:

- относительно невысокая плотность волокон $2,4-2,6 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$;
- высокий уровень прочности в условиях действия растягивающих напряжений, удельная прочность (отношение предела прочности к плотности) стекловолокна выше, чем стальной проволоки;
- хорошие электроизоляционные свойства;
- волокна не горят и не поддерживают горение;
- возможность эксплуатации при повышенных температурах;
- низкий коэффициент линейного температурного расширения и высокий коэффициент теплопроводности;
- химическая стойкость, устойчивость к действию грибков, бактерий и насекомых;
- повышенная влагостойкостью, сохранение высоких прочностных свойств в средах с повышенной влажностью.

Обычно форма сечения стеклянных волокон представляет собой круг. Однако в некоторых случаях выпускают полые и профилированные волокна с формой сечения в виде треугольника, квадрата, шестиугольника и прямоугольника.

Стеклянные волокна используются в виде как непрерывных нитей, так и резаного (штапельного) волокна.

Технологический процесс получения волокна заключается в подготовке кварцевого песка, известняка, борной кислоты, глины, угля, флюорита и других компонентов, их перемешивании и плавлении в высокотемпературных печах (температура плавления примерно $1260 \text{ }^\circ\text{C}$).

Различают *одно- и двухстадийные процессы получения стекловолокна*.

При *однотадийном* процессе расплав стекла поступает непосредственно в оборудование, позволяющее получать стеклянную нить, пряжу, ровинг или резаное волокно (штапель). Схема однотадийного процесса приведена на рис. 11.

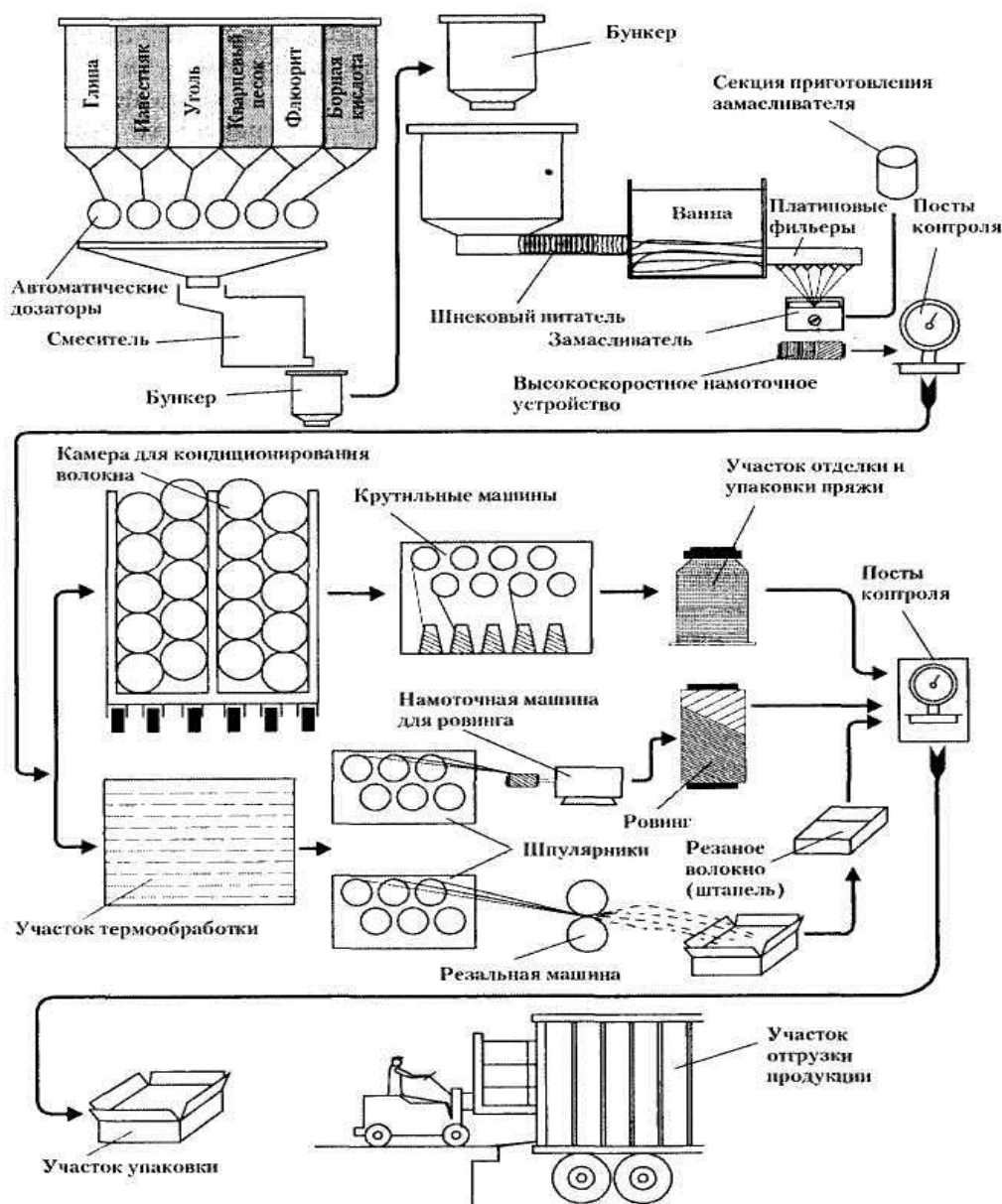


Рис. 11. Схема однотадийного процесса получения стекловолокна

Элементарные волокна объединяют в нити и пропускают через устройство, в котором на нить наносится специальное покрытие – замасливатель, повышающий компактность нити и защищающий ее от механического воздействия. Собранные в единый пучок элементарные волокна называют *жгутом* или *стренгой*. В зависимости от потребности

происходит дальнейшая переработка стекловолокна в пряжу, ровинг или штапельное (резаное) волокно.

При реализации *двухстадийного процесса* расплав сначала перерабатывается в стеклосферы, которые затем поступают в плавильные печи и далее перерабатываются в конечный продукт (рис. 12).

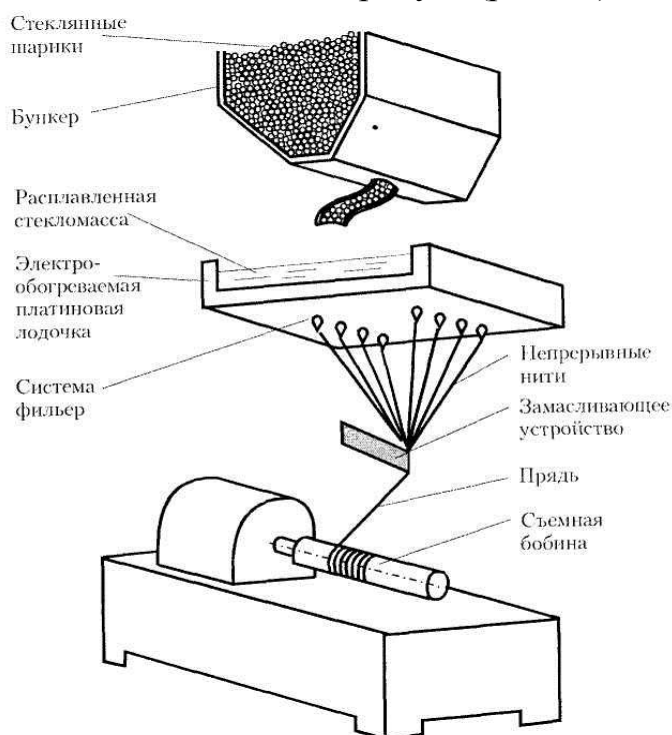


Рис. 12. Схема получения стекловолокон из стекломассы

При производстве стеклянных волокон используют два типа замасливателей, предотвращающих истирание волокон при их транспортировке и дальнейшей переработке.

Одни из них – *технологические замасливатели* – применяют только на стадии переработки волокна. Перед изготовлением композиционного материала технологические замасливатели смывают или удаляют путем нагрева волокна до 1400 °С. В качестве технологических замасливателей применяют парафиновую эмульсию, материалы на основе крахмала и другие составы. Для того чтобы обеспечить хорошие адгезионные свойства стеклянных волокон, иногда после удаления технологических замасливателей на их поверхность наносят специальные материалы, называемые *аппретами*, способствующими созданию прочной связи на границе между волокном и полимерной матрицей.

Другой тип замасливателей – *активные замасливатели* – выполняют двойную функцию. Они одновременно предохраняют поверхность волокна от механического воздействия и улучшают адгезию между стек-

лом и полимерной матрицей. Активные замазливатели с поверхности стекловолокна не удаляются.

Свойства стекол определяются их химическим составом. Типичными (коммерческими) марками стекла считаются марки *A, C, E, S*. Наиболее распространены высокощелочные (натриевые, бутылочные) стекла. Наличие большого содержания щелочи определяет их невысокие электрические свойства. Для устранения этого недостатка были разработаны низкощелочные стекла, имеющие хорошие электроизоляционные свойства.

4.2. УГЛЕРОДНЫЕ ВОЛОКНА

Уникальным видом упрочняющих волокон являются углеродные волокна (УВ). Объем применения углеродных волокон при изготовлении композиционных материалов постоянно возрастает, что объясняется высоким уровнем их свойств:

- по удельным показателям углеродные волокна превосходят все жаростойкие волокна;
- предел прочности высокомодульных УВ составляет 2,5-3,5 ГПа;
- модуль упругости равен 200-700 ГПа;
- плотность углеродных волокон (1600-1800) кг/м³ ниже плотности графита (2260 кг/м³), что связано с большой пористостью волокон и их менее совершенной структурой;
- высокая химическая стойкость к действию большинства агрессивных сред характерна для УВ.

В зависимости от условий обработки углеродные волокна делятся на *карбонизованные* и *графитизированные*.

Температура термической обработки *карбонизованных* волокон составляет 900-2000 °С, содержание углерода в них – 80-99 %.

При получении *графитизированных* волокон температура термообработки достигает 3000 °С. Углерода в них содержится более 99 %. Для проведения графитизации, как правило, используют карбонизованные волокна.

Производство углеродных волокон основано на нагреве полимеров в инертной среде и их термической деструкции.

Карбонизация и графитизация проводятся в вакууме, в различных контролируемых средах (метан, азот, аргон и др.), а также в угольной, коксовой и графитовой засыпках. Во время разложения полимеров образуются летучие продукты и остается твердый коксовый остаток. Преобразование органических волокон в углеродные волокна связано с

протеканием сложных реакций, кардинальным изменением структуры при сохранении элементов первоначального полимерного скелета.

Для получения УВ *используют только волокнистые полимеры*, не плавящиеся при термической обработке и обеспечивающие в конечном продукте высокий выход по углероду и высокие механические свойства. К таким полимерам относят полиакрилонитрильные волокна (ПАН-В), гидратцеллюлозные волокна (вискозные, ГЦ-В), богатые углеродом пеки (обыкновенные и мезофазные) и органические волокна, полученные из фенольных смол. Из них основными видами сырья при получении углеродных волокон являются ПАН-В и ГЦ-В.

Из *полиакрилонитрильных волокон* получают высокопрочные высокомодульные УВ. Достоинствами этого вида сырья является большой выход по углероду и более простая технология (более низкая температура нагрева материала). Недостаток их использования заключается в выделении ядовитого вещества – синильной кислоты. *Гидратцеллюлозные* волокна лишены этого недостатка, кроме того они дешевле ПАН-В, поэтому широко используются для производства углеродных волокон.

Технологический процесс получения волокон из гидратцеллюлозных нитей включает стадии текстильной подготовки материала, окисления, карбонизации, графитизации.

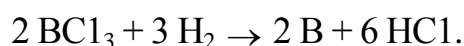
Текстильная подготовка растворителями или поверхностно-активными веществами необходима для удаления влаги, неорганических примесей и органических веществ, в том числе и замасливателей. После сушки целлюлозы на стадии *окисления* при температуре 350-400 °С наблюдаются большие потери массы материала и в результате в остатке содержится не более 60-70 % углерода. Далее при температуре 900-1500 °С осуществляется *карбонизация* волокон. Материал еще в большей степени обогащается углеродом. Окончательная стадия термической обработки волокон – *графитизация* – реализуется в среде аргона и длится всего лишь несколько минут. Начальная температура этой стадии определяется конечной температурой карбонизации, а конечная температура составляет ~ 2600-2800 °С. Содержание углерода в волокне по окончании графитизации превышает 99 %. При совмещении процесса превращения ГЦ-В в углеродные с операцией их *вытягивания* получают волокна с улучшенными прочностными и упругими свойствами.

4.3. БОРНЫЕ ВОЛОКНА

Борные волокна, обладающие высокой прочностью и высокими значениями модуля упругости, были получены методом химического оса-

ждения из газовой фазы в 1959 г. Их использовали в основном в качестве армирующих волокон для изготовления тяжело нагруженных несущих конструкций самолетов. По сравнению с другими типами армирующих волокон борные обладают высокой сдвиговой жесткостью (180 ГПа) и считаются одними из наиболее эффективных упрочнителей композиционных материалов.

Основу технологии получения борных волокон составляет осаждение бора на вольфрамовую нить. Получают бор из смеси водорода H_2 и трихлорида бора BCl_3 по следующей реакции:



Бор осаждается в газовом реакторе длиной около 2 м на вольфрамовую нить диаметром ~ 12 мкм, раскаленную пропускаемым через нее электрическим током (рис. 13). Температура нагрева нити составляет ~ 1350 °С. Скорость осаждения бора при использовании такого реактора невысока и составляет $\sim 0,9$ кг в неделю. При осаждении бора разлагается только 2 % BCl_3 , после чего непрореагировавший хлорид бора конденсируют при минус 80 °С. Пары образующегося хлористого водорода улавливают, а водород либо выпускают в атмосферу, либо вновь включают в технологический цикл получения борного волокна.

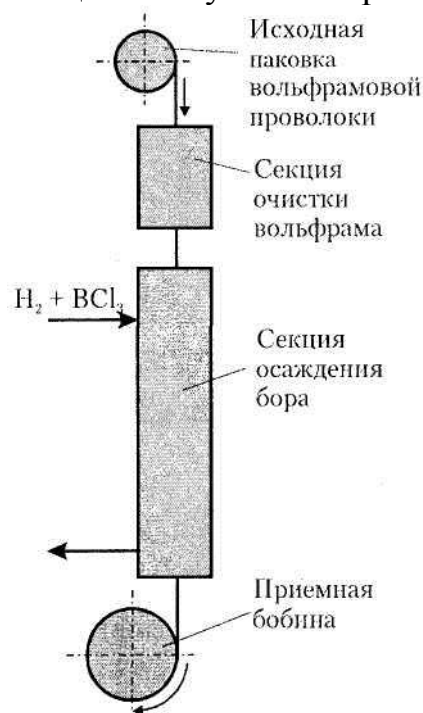


Рис. 13. Схема установки для производства непрерывного борного волокна

По мере осаждения бора на вольфрамовую нить электрическое сопротивление волокна изменяется, поэтому меняется и температурный профиль волокна по длине реактора. Для того чтобы его выровнять, применяют двух- или многостадийную схему подведения электрического тока. Обязательным условием технологического процесса является поддержание оптимальной скорости осаждения кристаллов бора. Если скорость осаждения больше или меньше оптимальной, то прочностные свойства получаемых волокон снижаются. Предел прочности борвольфрамовых волокон при растяжении превышает 3000 МПа.

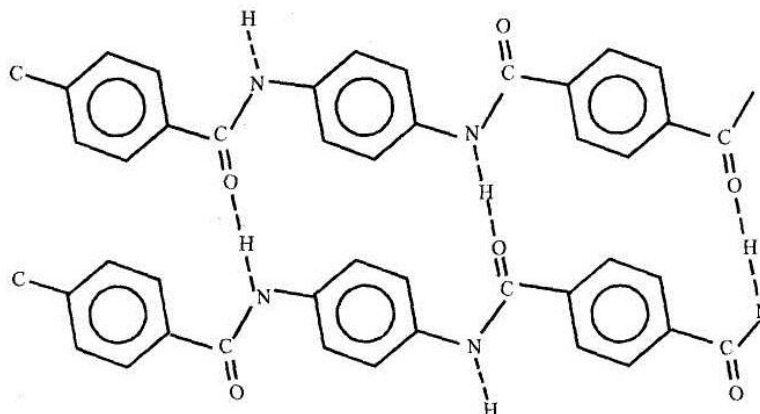
Борвольфрамовые волокна отличаются высокой стоимостью, что связано с ценностью вольфрамовой нити. Это обстоятельство диктует поиск более дешевых материалов для основы. В частности, разработана технология использования в качестве основы более дешевого углеродного волокна. Полученные бороуглеродные волокна имеют более низкий модуль упругости по сравнению с борвольфрамовыми.

Значительные объемы выпускаемых борных волокон перерабатываются в непрерывные ленты и маты, пропитанные эпоксидным связующим (препреги).

4.4. ОРГАНИЧЕСКИЕ ВОЛОКНА

Органические арамидные и полиэтиленовые волокна в основном используются для производства полимерных композиционных материалов.

Арамидные волокна относятся к классу ароматических полиамидных материалов:



Впервые они появились в 1971 г. под торговой маркой «Кевлар» (фирма «Дюпон»). Волокна «Кевлар-29» выпускается в виде технических нитей различного назначения и используются преимущественно при производстве кабелей и канатов, для изготовления корда автомобильных шин. Волокна «Кевлар-49» производят в виде пряжи, ровинга

и тканей и используют для изготовления полов, дверей, переборок самолетов и вертолетов. Эти материалы находят применение при изготовлении корпусов ракетных двигателей, защитных касок, пуленепробиваемых жилетов, лодок, хоккейных клюшек и другого спортивного снаряжения. При производстве полимерных композиционных материалов в качестве матричного материала чаще используются эпоксидные либо полиэфирные связующие.

Достоинствами этих волокон являются высокие механические свойства в широком диапазоне температур и хорошая химическая стойкость.

Ароматические кольца способствуют преимущественной ориентации макромолекул полиамида вдоль одной оси, совпадающей с осями волокон «Кевлар». В поперечном направлении взаимодействие осуществляется посредством водородных связей, а в продольном направлении реализуются ковалентные связи макромолекулы. Таким образом, волокна обладают высокой анизотропией механических свойств: высокой продольной и низкой поперечной прочностью.

Химический состав и структура арамидных волокон определяют их уникальные свойства. Они обладают самыми высокими среди органических волокон значениями прочностных свойств и модуля упругости: при плотности волокон $\sim 1440 \text{ кг/м}^3$ предел прочности при растяжении составляет 2700-3300 МПа, максимальный модуль упругости 96,5 ГПа (Кевлар-29) и $\sim 128 \text{ ГПа}$ (Кевлар-49).

По сравнению со стеклянными и углеродными волокнами арамидные волокна являются более пластичными. Их удлинение при растяжении составляет $\sim 2-4 \%$. Недостатком арамидных волокон является сорбирование влаги, в результате чего свойства снижаются на 15-20 %.

Получение арамидных нитей осуществляют «сухо-мокрым» способом. Раствор очищенного волокнообразующего полимера в сильной кислоте при 50-100 °С экструдируется через фильеру прядильной головки и попадает в воздушную прослойку толщиной 5-19 мм. Диаметр одиночного волокна составляет $\sim 12 \text{ мкм}$. Далее волокна проходят через осадительную ванну с холодной водой (температура ниже 4 °С). Формуемая нить после упрочнения наматывается на приемную бобину.

Другими органическими волокнами, используемыми в производстве ПКМ, являются *полиэтиленовые*, достоинством которых является низкий уровень плотности (970 кг/м^3). При этом волокна типа «Спектра» (США), «Дайнема» (Нидерланды), «Текмилон» (Япония) обладают упругопластическими свойствами на уровне арамидных волокон.

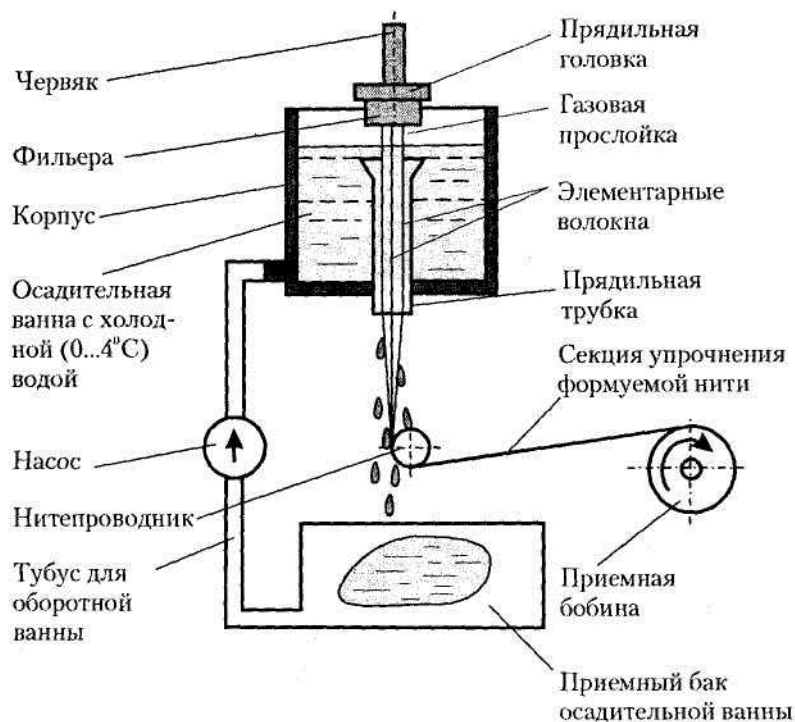


Рис. 14. Схема «сухо-мокрого» формирования арамидной нити

Соотношение между свойствами различных типов армирующих волокон, применяющихся для производства композиционных материалов, показаны на рис. 15 и в сравнении с металлическими волокнами – в табл. 5.

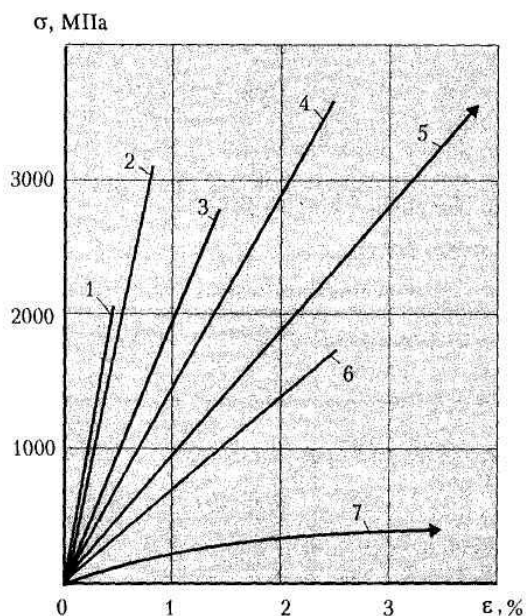


Рис. 15. Зависимости «растягивающее напряжение–деформация» для различных армирующих волокон:
 1 – высокомодульная пряжа из углеродных волокон (E , 414 ГПа),
 2 – бороволокно (E , 379 ГПа),
 3 – высокопрочная пряжа из углеродных волокон (E , 262 ГПа),
 4 – ровинг из волокна «Кевлар-49» (E , 131 ГПа),
 5 – ровинг из S-стекловолокна (E , 82,7 ГПа),
 6 – ровинг из стекловолокна (E , 68,9 ГПа),
 7 – волокно «Номекс»

Прочностные свойства волокон «Кевлар-49» в продольном направлении уникальны даже по сравнению с неорганическими армирующими волокнами.

Таблица 5

Свойства различных армирующих волокон

Марка волокна	Прочность, ГПа	Модуль упругости, ГПа	Плотность, г/см ³	Диаметр волокна, мкм
Сталь	2-3	200	7,8	3-25
Стекло	3,5-4,6	72-110	2,5-2,9	80
Ароматический полиамид	3,8-5,5	120-185	1,43-1,47	10-12
Полибензтиазол	3,0-3,3	335	1,5	–
Полиэтилен	2-3,5(7)	50-125(200)	<1	30-35
Углеродное высокопрочное	3,6-7,2	300	1,8	5-10
Углеродное высокомодульное	2,5-3,25	500-800	1,8-2,2	5-10
Оксид алюминия	2,2-2,4	385420	3,95	10-25
Карбид кремния	3,1-4,0	410-450	2,7-3,4	100-140
Бор	3,45	400	2,6	100-200

Таким образом, свойства высокопрочных и высокомодульных углеродных и некоторых полимерных волокон превосходят характеристики стальных. Для углеродных и органических полимерных волокон характерны низкая плотность, высокая удельная прочность при растяжении и высокое сопротивление динамическим нагрузкам.

4.5. ОБЪЕДИНЕНИЕ УПРОЧНЯЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Моноволокна, полученные различными методами, могут быть непосредственно использованы для упрочнения композиционных материалов. Однако часто волокна объединяются в пряжу.

Пряжей называется нить из волокон, соединенных при помощи кручения. Пряжа бывает однородной, т. е. полученной из одинаковых волокон, и смешанной (из смеси различных волокон). Для оценки линейной плотности волокон или нитей часто используют внештатную единицу – текс (мг/м) – отношение массы нити (волокна) к длине.

Пряжа может быть использована для армирования композитов в виде нитей, а также в виде тканей.

Ткани, полученные при ткацкой переработке нитей и волокон, являются результатом закономерного переплетения продольно расположенных элементов (основа) и элементов поперечного расположения (утка). По конструктивному признаку различают материалы с полотняным, ситцевым, сатиновым, саржевым и трикотажным типом переплетения (рис. 16).

Основными техническими характеристиками тканей являются состав волокна, вид переплетения, способ отделки, ширина, толщина, масса квадратного метра, плотность ткани, разрывная нагрузка, удлинение при разрыве.

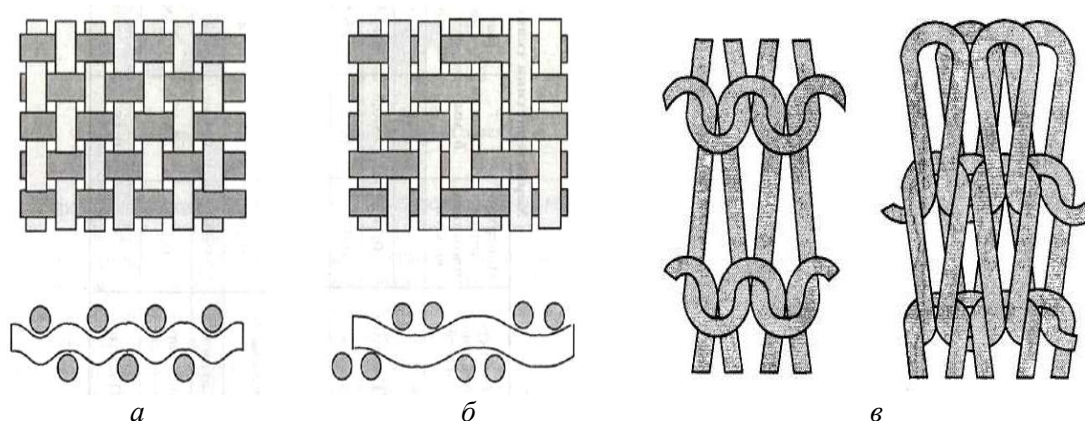


Рис. 16. Схемы плетения: полотняное (а), саржевое (б), трикотажное (в)

Недостатком материалов (тканей и сеток), получаемых способом ткацкой переработки, является необходимость применения только достаточно пластичных волокон и пряжи. В местах контакта элементов основы и утка происходит деформация материала, образуются дефекты, что снижает механические свойства композиционных материалов. Более широкие возможности использования волокон и пряжи реализуются при получении вязаных, трикотажных сеток.

Упрочняющие волокна могут быть объединены также и в *нетканые материалы* (типа войлока), в которых отсутствует их закономерная ориентация. Разработаны методы жидкостного, воздушного, гравитационного, вакуумного войлокования. Например, основой для получения войлока методом жидкостного войлокования служит суспензия коротких волокон, залитая в бак, из которого она поступает на сетку, покрытую фильтровальной бумагой. Далее из объема материала удаляется жидкость, лист обжимается валками и при необходимости спекается в печи.

Контрольные вопросы:

1. Какие волокна используют для создания ПКМ, приведите их сравнительную характеристику.
2. Как получают стеклянные волокна, какими свойствам они обладают?
3. Как получают углеродные волокна, какими свойствам они обладают?
4. Как получают борные волокна, какими свойствам они обладают?
5. Как получают органические волокна, какими свойствам они обладают?
6. Что представляют тканые и нетканые упрочняющие элементы?

ГЛАВА 5

ПРИНЦИПЫ СОЗДАНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

При создании новых материалов главной задачей является *улучшение комплекса физико-механических свойств*. При этом основной показатель свойств – сопротивление материала разрушению. Самое высокое значение прочности характерно для систем с идеальной или близкой к идеальной структурой, а реальное значение прочности намного ниже. Не имея возможности реализовать на практике прочность идеальных структур, ученые с давних пор идут по пути улучшения свойств реальных, доступных материалов. Во многих случаях наряду с повышением прочности при создании композитов ставят задачу повышения модуля упругости, характеризующего жесткость материала, повышения теплоустойчивости, стойкости к удару, химической, масло-, бензостойкости, улучшения перерабатываемое, внешнего вида или размерной стабильности изделий и т. д.

В ряде случаев ПКМ создают с целью расширения *ассортимента доступных материалов или расширения сырьевой базы*.

Все более важной становится роль ПКМ при *переработке промышленных и бытовых отходов пластмасс*. Переработка вторичного полимерного сырья в новые изделия будет развиваться в основном путем создания ПКМ.

Создание ПКМ в последние годы рассматривается как основной путь получения новых материалов с улучшенными свойствами.

5.1. КЛАССИФИКАЦИЯ И ОСОБЕННОСТИ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Свойства различных ПКМ в первую очередь зависят от свойств полимера-матрицы. В то же время очевидно, что все разнообразие ПКМ на основе одного полимера определяется химической природой второй фазы, формой ее частиц, размерами или возможной ориентацией коротких или непрерывных армирующих волокон или чешуйчатого наполнителя.

В связи с этим можно выделить:

- полимерные дисперсии – полимеры, наполненные минеральными или металлическими порошками, короткими волокнами, полимерами (смеси, сплавы);
- полимерные эмульсии – полимеры, наполненные водой, маслами и другими жидкостями, образующими дискретную фазу;

- полимерные пены – пенопласты, поропласты, пенорезины, губки с открытыми и закрытыми порами;
- армированные системы – полимеры, наполненные ориентированными длинными (непрерывными) волокнами.

Ограниченное применение имеют твердые полимеры, наполненные диспергированной жидкостью, поэтому такие системы рассматриваются в разделе о пластификации.

Принципиальные недостатки ПКМ

1. *Внесение любой частицы в полимер с модулем упругости, отличным от модуля матрицы, приводит к возникновению перенапряжений на границе частица-матрица.*

Это справедливо как при внесении твердых частиц, так и газообразных включений.

Если частица твердая, т. е. модуль частицы (фазы) больше модуля матрицы ($E_{\phi} > E_{\text{м}}$), то она деформируется меньше, чем матрица, и наибольшие напряжения возникают на полюсах частицы (рис. 17, а).

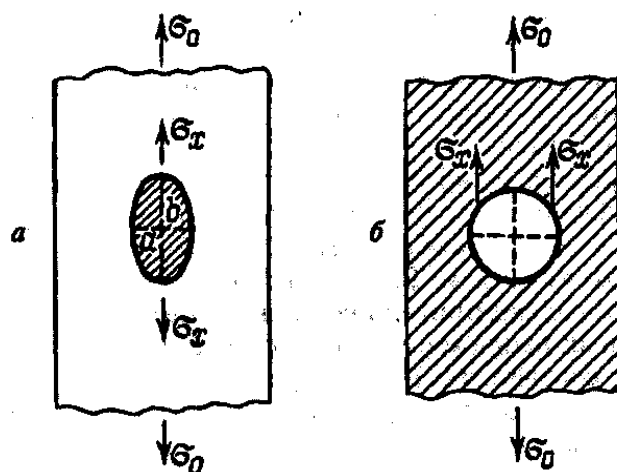


Рис. 17. Схема возникновения перенапряжений на частице наполнителя:
а – твердая частица; б – пузырек воздуха

Если частица твердая, недеформируемая и к тому же анизометричная, то избыточное напряжение (перенапряжение) равно:

$$\sigma_x = \left(\frac{15}{16} + \frac{9b}{16a} \right) \cdot \sigma_0$$

Это значит, что перенапряжение даже для сферической частицы в 1,5 раза больше среднего напряжения, действующего в образце. Для газообразного включения наибольшие σ_x возникают в экваториальных точках (рис. 17, б), при этом $\sigma_x \sim 3\sigma_0$.

Наличие перенапряжений на границе между частицей и матрицей может привести к микроразрушению и последующему разрастанию трещины, разрушающей образец.

2. Материалы, из которых состоят матрица и частица, имеют различные коэффициенты линейного температурного расширения (α_m и α_f).

При формовании изделия любым методом нагрев сопровождается охлаждением. Разница в тепловом расширении приводит к возникновению значительных усадочных напряжений. В результате охлаждения давление P полимерной матрицы на частицу максимально в приграничном слое матрицы и уменьшается по мере удаления от него. При $P < 0$ напряжение сжимающее, а при $P > 0$ – растягивающее.

Таким образом, различие между α_m и α_f приводит к возникновению термоусадочных напряжений, ослабляющих материал.

3. Введение твердых, заметно не деформирующихся под нагрузкой частиц наполнителя, приводит к снижению деформируемости ПКМ с ростом содержания наполнителя.

Если растянуть на одинаковую длину полимер и композит на его основе, то матрица сама по себе (без участия твердого наполнителя) должна обеспечить заданную деформацию, и поэтому она деформируется сильнее по сравнению с индивидуальным полимером при увеличении степени наполнения φ :

$$\varepsilon_m = \frac{\varepsilon_{\text{ПКМ}}}{1 - \varphi}$$

Если полимер не наполнен, т. е. $\varphi = 0$, то $\varepsilon_m = \varepsilon_{\text{ПКМ}}$. Если композит содержит 50 % частиц наполнителя, т. е. $\varphi = 0,5$; то $\varepsilon_m = 2\varepsilon_{\text{ПКМ}}$. При растяжении такого ПКМ вдвое, матрицу должна деформироваться в 4 раза, но для многих пластмасс это приведет к разрушению композита.

Повышенная деформация матричного полимера наряду с возникновением перенапряжений на границе матрица-частица может привести к отслоению полимера от частицы, появлению пористости, т. е. к возникновению новых микродефектов в композите.

Такое снижение деформируемости является отрицательным результатом в случае относительно легко деформируемых матриц: термопластичных полимеров или эластомеров. При введении наполнителя в жесткую, малодеформируемую матрицу на основе терморезистивных смол снижение деформируемости оказывается положительным явлением, приводящим к дополнительному увеличению модуля этих жестких пластиков.

4. Введение менее прочного наполнителя (например, эластомера) в твердую пластмассу ослабляет сечение, в котором действуют напряжения, и снижает сопротивление разрушению.

Наиболее типичным случаем является введение газообразных частиц, т. е. формирование пены, прочность которой в расчете на общее сечение всегда ниже, чем прочность монолитного матричного полимера.

Указанные причины должны приводить к снижению прочности композита по сравнению с прочностью матричного полимера. Однако в действительности введение наполнителя улучшает некоторые свойства ПКМ. Поэтому должны существовать причины улучшения свойств, эффект действия которых более выражен, чем эффект указанных выше отрицательно действующих факторов.

Факторы, приводящие к улучшению свойств ПКМ

1. В соответствии с теорией хрупкого разрушения (теория Гриффита) прочность (σ_p) определяется удельной энергией (α) вновь образованной поверхности разрушения:

$$\sigma_p = \left(\frac{2\alpha E}{\pi l_0} \right)^{1/2}$$

где E – модуль упругости материала, l_0 – начальная длина микродефекта, от которого начала расти трещина.

Если разрушение не идеально хрупкое и в вершине роста трещины успевает развиваться заметная деформация, то удельная энергия образования новой поверхности многократно возрастает из-за наличия микроориентационных процессов (упрочнение полимера в вершине трещины, диссипация энергии в виде тепла). Если к тому же путь распространения трещины искривлен, то фактическая площадь разрушения много больше, чем определяемая геометрией поперечного сечения образца, а следовательно, возрастают значения α и σ_p .

Образовавшаяся трещина, встретившись с частицей твердого наполнителя, может либо обогнуть ее, либо разрушить (рис. 18, А). В первом случае существенно искривляется путь трещины, а во втором трещина проходит через частицу с более высокой энергией поверхности разрушения. В обоих случаях резко возрастает величина энергии α и, следовательно, прочность.

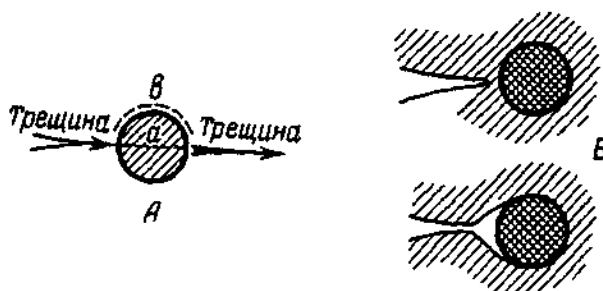


Рис. 18. Схема распространения трещины в среде с наполнителем:
 А – большая прочность связи в МФС: в – трещина огибает частицу, а – разрушает;
 Б – малая прочность связи в МФС: трещина прекращает рост из-за отслаивания матрицы от частицы

Распространение трещины может приостановиться или вовсе прекратиться при встрече с межфазным слоем (МФС) полимера на поверхности твердой частицы. Этому могут быть две причины.

Первая причина состоит в следующем. Поверхность активного наполнителя (технический углерод, аэросил, ультрадисперсный каолин и др.) обладает высокой адсорбционной способностью. Фиксация на его поверхности сегментов макромолекул приводит к деформации молекулярного клубка и ориентации нефиксированных сегментов по направлению от частицы в объем полимера. Возникает упорядоченный, частично ориентированный межфазный слой полимера с повышенной прочностью. Это замедляет рост трещины, приводя к дополнительному значительному росту энергии вновь образуемой поверхности α .

Вторая причина заключается в том, что если взаимодействие полимера с поверхностью наполнителя мало, МФС ослаблен, то при встрече трещины с таким слоем перенапряжения в вершине трещины быстро релаксируют за счет облегченной деформации полимера в МФС или даже за счет отслоения полимера от поверхности частицы (рис. 18, Б). Этот эффект особенно выражен в пенопластах из нехрупкого полимера, где трещина прекращает расти при встрече с пузырьком воздуха.

2. Наличие ослабленного МФС обеспечивает не только релаксацию перенапряжений в вершине трещины, но и релаксацию внутренних

(остаточных) напряжений, в том числе и термоусадочных. Особенно это характерно для смесей полимеров с протяженным МФС. Такой слой обеспечивает меньшие напряжения при формовании ПКМ (меньшая вязкость расплава) и более полную их релаксацию при охлаждении изделия.

Снижение остаточных напряжений и рост прочности могут быть достигнуты также незначительным подвспениванием материала, особенно хрупкого или высоконаполненного.

3. Величина МФС существенно зависит от интенсивности взаимодействия полимера с твердой поверхностью наполнителя.

Особенностью МФС в полимерах вообще является их значительная протяженность. Это особенно характерно для кристаллических полимеров, где поверхность наполнителя может инициировать кристаллизацию при охлаждении расплава, и тогда вся масса полимера оказывается мелкокристаллической по сравнению с полимером без наполнителя. Введения 0,1-0,5 % высокодисперсного наполнителя бывает достаточно для модификации кристаллической структуры всего объема полимера.

В аморфных полимерах сильное изменение надмолекулярной структуры в зоне контакта с частицей вызывает некоторое изменение структуры и в более удаленных слоях. Такой «эстафетный» эффект может создавать слои толщиной в десятки и сотни нанометров.

Расстояние между частицами зависит от их числа в единице объема. Последнее тем больше, чем больше объемная доля наполнителя в полимере и меньше размер частиц. Расстояние между частицами равно их диаметру уже при содержании наполнителя 8 % (об.), если диаметр частиц 10 мкм. Следовательно, протяженные МФС могут перекрываться уже при относительно малом содержании наполнителя, т. е. измененная структура МФС становится характерной для всего объема.

4. Возникновение термических напряжений при охлаждении ПКМ приводит к изменению надмолекулярной структуры.

Особенно это характерно для системы стеклообразная матрица-частицы эластомера, например в ударопрочных пластмассах типа АБС-пластики, ударопрочный полистирол (УПС). Обе фазы в УПС имеют примерно одинаковый коэффициент тепловой усадки при $T > T_c$. Поэтому при охлаждении в условиях $T < T_c$ частицы эластомера сжимаются быстрее, чем матрица ПС. Если есть химические связи ПС-эластомер на границе раздела, обеспечивающие прочное соединение фаз, то интенсивное сжатие частиц эластомера приводит к объемному растяжению прилегающего слоя матрицы ПС. В таком слое вместо обычной трещи-

ны, возникающей при ударе, образуются микротрещины («крэйзы»). При этом происходит сильная диссипация энергии удара, что ведет к росту ударной вязкости.

6. Влияние взаимодействия контактирующих фаз на свойства каждой фазы может иметь место вследствие чисто поверхностного эффекта «залечивания» микродефектов на поверхности наполнителя за счет смазывания поверхности полимером. В результате этого снижаются перенапряжения в вершинах микротрещин в наполнителе, вследствие чего возрастает реальное значение прочности наполнителя и ПКМ.

Этот эффект обнаруживается в армированных пластинах. Так, прочность армирующих стеклянных волокон и нитей оказывается в 1,15-2,2 раза больше, чем исходных, не покрытых полимером.

5.2. ВЛИЯНИЕ ФАЗОВОЙ СТРУКТУРЫ ПОЛИМЕРНОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ЕГО СВОЙСТВА

Три основных параметра определяют фазовую структуру композитов с дисперсными наполнителями: содержание наполнителя в ПКМ; размер и форма частиц наполнителя; межфазное взаимодействие (свойства МФС).

5.2.1. Содержание наполнителя в ПКМ

Рассмотрим в общем виде изменение трех основных показателей свойств: модуля упругости, вязкости и прочности ПКМ.

Модуль упругости ПКМ

При введении деформируемого наполнителя в деформируемую матрицу получается ПКМ типа смеси полимеров, в которой каждый полимер способен к заметной деформации. Изменение относительного модуля упругости ПКМ при различном содержании наполнителя показано на рис. 19, кривая 1. При φ равном 100 % модуль ПКМ равен модулю второго полимера (дисперсного наполнителя). При малом значении φ модуль ПКМ определяется свойствами первого полимера (матрицы) и умеренно возрастает с ростом φ . При φ равном 20-30 %, когда расстояния между частицами становятся меньше диаметра и увеличивается вероятность их непосредственного контакта, модуль композита начинает быстро возрастать.

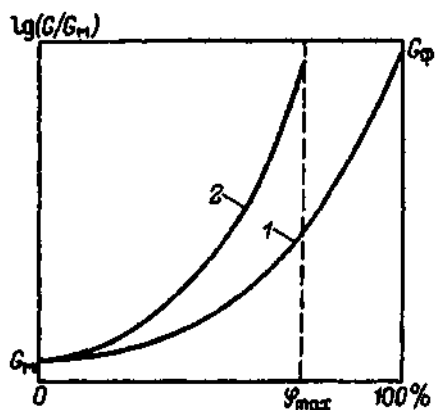


Рис. 19. Зависимость относительного модуля упругости G/G_M от содержания наполнителя φ .

1 — расчетная кривая, не учитывающая предельной упаковки частиц;
2 — кривая с учетом наличия предельной (плотной) упаковки частиц φ_{max}

При смешении полимеров в интервале 30-70 % происходит обращение фаз, и второй полимер образует вторую непрерывную фазу, а при φ более 70-80 % структура полимера соответствует обращенной дисперсии: частицы первого полимера в матрице второго.

Прогнозировать значение модуля упругости смеси полимеров путем расчета можно лишь ориентировочно, наилучшее совпадение экспериментальных данных с расчетом наблюдается в интервале концентрацией наполнителя до 20 и выше 80 % (об.); расчеты малопригодны для средней области, где происходит обращение фаз.

Кривая 2 на рис. 19 показывает рост модуля G с ростом содержания недеформируемых сферических частиц наполнителя в интервале от 0 до φ_{max} . При φ_{max} модуль системы стремится к величине модуля самого наполнителя.

Другой тип ПКМ — это твердая полимерная матрица с относительно мягким, податливым наполнителем. Таковы твердые полимеры, в которых диспергированы частицы эластомера (ударопрочные пластмассы) или пузырьки газа (пенопласты, поропласты). В этом случае модуль упругости композита падает с ростом содержания наполнителя.

Вязкость ПКМ зависит от содержания наполнителя часто аналогично модулю упругости. Если деформируемая матрица ПКМ наполнена твердыми частицами, то $G/G_M = \eta/\eta_m$, т. е. изменение вязкости можно рассчитывать по тем же формулам, что и изменение модуля.

Прочность ПКМ хуже, чем вязкость коррелирует с изменением модуля упругости при увеличении содержания полимерного или минерального наполнителя. Иногда корреляции полностью отсутствуют. Причина в том, что прочность определяется условиями разрастания микродефектов при разрушении, тогда как модуль — характеристика

свойств неразрушенной структуры. Возникновение термоусадочных внутренних напряжений или концентрация напряжения на частицах наполнителя при деформировании оказывает существенное влияние на прочность и малое влияние на модуль.

При наличии достаточно прочной связи на границе раздела матрица-наполнитель, когда матрица не является хрупкой, предел текучести ПКМ увеличивается с ростом φ (рис. 20, кривая 1).

При увеличении относительной степени наполнения до 0,2-0,3 перенапряженные области вокруг частиц начинают перекрываться, что облегчает разрастание трещин, и прочность резко снижается.

Прочность при сжатии, которая для твердых ненаполненных полимеров примерно в 2 раза больше прочности при растяжении, менее чувствительна к наличию микродефектов. Прочность при сжатии высоконаполненных термореактивных смол заметно уменьшается лишь при $\varphi \rightarrow \varphi_{\max}$, когда связующего недостаточно для заполнения пространства между частицами, и в ПКМ возрастает пористость.

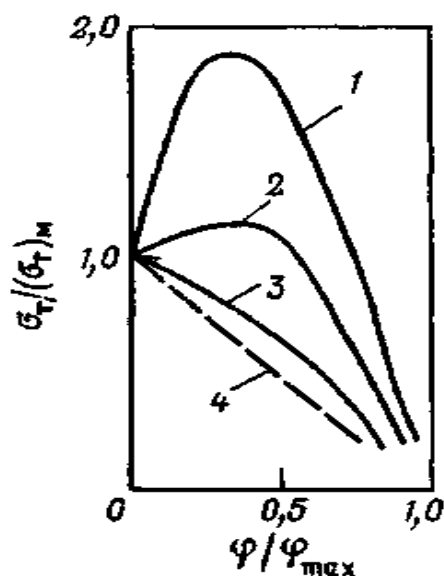


Рис. 20. Зависимость отношения пределов текучести ПКМ (σ_T) и матричного полимера (σ_T)_М от φ/φ_{\max} :

1 — частично кристаллический полимер при $T > T_g$;

2 — то же, но с большим размером частиц наполнителя;

3 — стеклообразный полимер ($T < T_g$);

4 — то же, но с большим размером частиц

Прочность при растяжении и сжатии снижается с уменьшением прочности связи на границе полимер-наполнитель и с увеличением размера частиц при постоянной φ .

5.2.2. Размер и форма дисперсных частиц в ПКМ

Размер частиц дисперсной фазы в ПКМ колеблется в широких пределах. Так, наиболее высокодисперсный наполнитель — аэросил (колло-

идный кремнезем SiO_2) имеет размер частиц около 0,01 мкм, а наиболее крупный – такой, как органические полые микросферы, – 20-130 мкм.

Форма частиц изменяется от идеально сферической с гладкой (например, полые микросферы) или пористой (технический углерод) поверхностью до анизометричной (чешуйки слюды, волокна асбеста) или предельно анизометричной (армирующие непрерывные волокна).

С уменьшением размера частиц резко возрастает их *общая удельная поверхность*, резко растет число частиц при том же объемном содержании, а значит, *уменьшается расстояние между частицами* наполнителя в ПКМ и возрастает их способность к образованию агломератов.

Увеличение удельной поверхности наполнителя означает увеличение межфазной поверхности в ПКМ и даже при неизменной толщине МФС приводит к росту объема полимера, образующего МФС, т. е. увеличению доли модифицированного полимера-матрицы. В аэросиле удельная поверхность достигает $300 \text{ м}^2/\text{г}$, и наполнитель обладает высокой адсорбционной способностью.

Расстояние между частицами наполнителя в ПКМ уменьшается с уменьшением размера частиц, поскольку растет число частиц в единице объема при данной степени наполнения (рис. 21), причем отсутствует пропорциональная зависимость между размером частиц и расстоянием между ними.

При размере частиц менее 10 мкм происходит резкое уменьшение расстояния между частицами в определенном диапазоне φ . Чем меньше размер частиц, тем меньше φ , при котором достигается заданное значение a , например равное диаметру частиц. Когда a достигает величины, при которой соприкасаются МФС соседних частиц, достигается наибольший усиливающий эффект.

Увеличение способности к агломерации с уменьшением размера частиц и затем рост размера агломератов являются следствием адсорбционной способности. Чем больше склонность к агломерации, тем меньше величина предельного заполнения объема φ_{max} , тем интенсивнее меняются свойства ПКМ с ростом адсорбционной способности. Чем больше склонность к агломерации, тем меньше величина предельного заполнения объема φ_{max} , тем интенсивнее меняются свойства ПКМ с ростом φ (рис. 19).

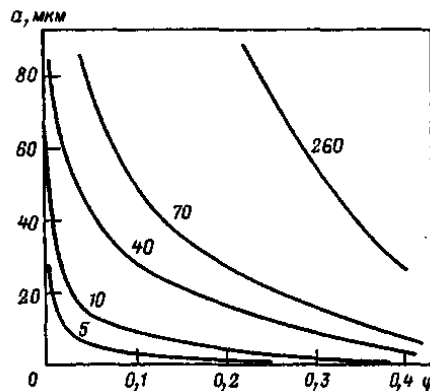


Рис. 21. Зависимость среднего расстояния между частицами (a) от объемной доли наполнителя (φ) и от размера частиц (числа на кривых, мкм)

Существенной отрицательной особенностью при этом является нежелательное «загущение» расплавов полимеров. При введении наполнителя, склонного к агломерации, уже при малом его содержании резко возрастает вязкость расплава и ухудшается перерабатываемость вследствие роста энергозатрат, а также увеличение упругости расплава (разбухание экструдата на выходе из головки, тиксотропные эффекты, рост остаточных напряжений и т. п.).

При сильном уменьшении размера частиц существенно увеличивается доля граничного слоя в самой частице по сравнению с ее объемом. Граничный слой возникает под влиянием поверхностных сил или в процессе дробления минерала, полимера, керамики при получении дисперсного наполнителя. Это – следствие множественных микро-разрушений, накапливающихся в граничном слое. Частицы размером менее 1 мкм, как правило, получают не в результате дробления (измельчения), а, наоборот, в результате синтеза (укрупнения) из газовой или жидкой фазы или раствора в процессе фазового разделения и т. п. Типичный пример – технический углерод, частицы которого возникают в результате роста элементарных частиц, образующихся при конденсации паров углерода.

Таким образом, увеличивающаяся удельная поверхность частиц наполнителя влияет как на свойства матричного полимера, так и на свойства самих частиц.

5.2.3. Межфазное взаимодействие (свойства МФС)

Интенсивность межфазного взаимодействия играет важную роль в формировании свойств ПКМ.

Понятие «межфазный слой» впервые предложено Гиббсом, который считал его неоднородной «поверхностью разрыва» с конечной толщиной. В настоящее время *межфазным слоем* принято называть определенный объем полимера-матрицы, прилегающий непосредственно к границе раздела полимер-наполнитель и имеющий структуру и свойства, отличающиеся от таковых в объеме (рис. 22).

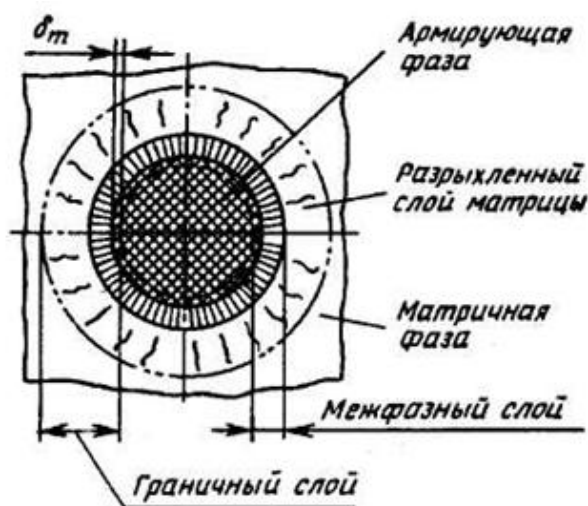


Рис. 22. Модель межфазного слоя в системе полимер – наполнитель

Межфазный слой, как правило, существенно отличается от матричной фазы по составу, поскольку он вбирает в себя аппрет, замасливатели и другие низкомолекулярные включения связующего и поверхности наполнителей (армирующих волокон).

Граница раздела фаз очень часто является наиболее слабым местом материала, и именно здесь начинается разрушение, как при механических нагрузках, так и при других воздействиях, например, под влиянием внешней атмосферы, воды и прочих.

Граница раздела фаз определяет интенсивность взаимодействия полимер-наполнитель посредством двух структурных параметров: прямого адгезионного взаимодействия контактирующих фаз и модификации структуры матричного полимера в области контакта.

Очевидно, что структура и свойства МФС для данного ПКМ целиком определяются величиной адгезионного взаимодействия, но в то же время изменение структуры и свойств полимера в объеме МФС изменяет адгезионное взаимодействие на поверхности контакта.

Сложная структура МФС с наличием в ней дефектов приводит к тому, что при разрушении ПКМ трещина, как правило, проходит не

точно по границе раздела фаз, а по МФС или по матрице вблизи частицы. Лишь при очень слабом адгезионном взаимодействии происходит отслоение матрицы от частицы точно по границе контакта. Отклонение пути трещины от геометрической границы особенно характерно для пористых наполнителей или наполнителей с шероховатой поверхностью.

Интенсивность межфазного взаимодействия зависит от времени контакта фаз: через определенное время контакта сопротивление отслаиванию достигает предельного значения. Следующие процессы сопровождают рост усилия расслаивания.

Затекание. Полимерная матрица под прижимающим усилием деформируется, развиваются реологические процессы переноса полимера в углубления и поры на поверхности наполнителя, что приводит к росту фактической площади контакта полимера с наполнителем и способствует установлению адгезионного взаимодействия (смачивания).

Адсорбция. Это процесс, сопровождающийся изменением надмолекулярной структуры прилегающего слоя матрицы, а также адсорбцией (накоплением на поверхности раздела) низкомолекулярных фракций полимера, примесей или специально вводимых добавок типа отвердителей, стабилизаторов и т. п. Все это приводит к формированию МФС.

Взаимодиффузия. Наиболее характерна для смесей полимеров, когда происходит взаиморастворение сегментов несовместимых полимеров и образуется слой сегментальной совместимости как часть МФС. Происходит также частичная взаимодиффузия макромолекул, так как даже несовместимые полимеры частично взаиморастворимы.

Релаксация. Этот процесс приводит к снижению локальных перенапряжений вблизи поверхности раздела и к ограниченной ползучести. Обычно перенапряжения вокруг частицы (в том числе термоусадочные) не релаксируют полностью, тем не менее, процессы релаксации проходят в достаточной степени, приводя к росту сопротивления отслаиванию.

Для увеличения межфазного взаимодействия в ПКМ вводят специальные добавки – *анпреты* (для систем полимер-минеральный наполнитель) и *совмещающие добавки*, или *компатибилизаторы* (для смесей полимеров).

Систематические исследования границы раздела фаз в композиционных материалах начались в США с 1963 г., однако полной ясности нет до сих пор, хотя работ по этому вопросу появилось довольно много.

Известно, что большинство волокнистых и упрочняющих дисперсных наполнителей подвергаются перед их непосредственным использованием поверхностной обработке. Наиболее распространенной

обработкой является нанесение аппретов на поверхность наполнителя для создания переходного слоя между ним и полимерной матрицей.

Аппрет – это обычное органическое соединение с одним типом функциональных групп, способных реагировать с полимерной матрицей в процессе ее отверждения, и другим типом групп, способных реагировать с активными группами на поверхности наполнителя.

Наиболее распространены *силановые аппреты* типа RSiX_3 . Органический радикал R обеспечивает взаимодействие с полимерной матрицей, а SiX_3 образует связи с группами $-\text{OSi}-$ поверхности наполнителя. Применяют также алкоксититанаты и фосфатотитанаты, играющие ту же роль агента сочетания двух разнородных фаз, и другие вещества для увеличения, а иногда и для некоторого снижения прочности связи фаз, в зависимости от химической природы компонентов ПКМ.

Регулирование прочности связи полимер-полимер в ПКМ типа смесей и сплавов полимеров достигается введением на границу раздела *блок-сополимеров (совмещающих добавок)*, у которых каждый блок макромолекулы совместим с одним из компонентов ПКМ. Таким образом, блок-сополимер, каждый блок которого находится в одной из контактирующих фаз, обеспечивает хорошее межфазное взаимодействие.

Увеличение межфазного взаимодействия происходит и *за счет химической реакции*, например при нагревании, между компонентами ПКМ, если в них имеются реакционноспособные функциональные группы.

Даже небольшое количество аппрета, около 0,1-0,5 %, нанесенное на поверхность наполнителя, резко улучшает технологические свойства материалов. Многие аппреты, например кремнийорганические, эффективны практически для всех связующих стеклопластиков, тем не менее, следует учитывать, что степень улучшения свойств сильно меняется в зависимости от типа связующего.

Контрольные вопросы:

1. Каковы основные цели создания ПКМ?
2. Назовите принципиальные недостатки ПКМ, чем они вызваны?
3. Назовите факторы, приводящие к улучшению свойств ПКМ.
4. Какие параметры определяют фазовую структуру ПКМ, как они влияют на свойства ПКМ?
5. Что такое аппреты, компатибилизаторы? Приведите примеры этих соединений.

ГЛАВА 6

ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Возможности полимерных композиционных материалов (ПКМ) чрезвычайно широки благодаря неисчерпаемой вариабельности их составов, многообразию полимеров и наполнителей, способам их модификации и взаимораспределения.

Способы получения полимерных композитов определяются как типом наполнителя (волокнистый, порошкообразный), так и агрегатным состоянием полимера (жидкий или твердый).

В зависимости от этого используют для введения *дисперсных наполнителей* способы получения ПКМ, включающие стадию изготовления так называемых пресс-порошков либо мокрым методом, например пропиткой смолами, либо сухим методом, например вальцеванием. Для введения *волокнистых наполнителей* используют методы пропитки, промазки или ранее полученные препреги.

Одним из нежелательных явлений, наблюдающихся при изготовлении композитов, являются *усадочные процессы*. Процессы полимеризации, поликонденсации и отверждения всегда сопровождаются уменьшением объема. Такое уплотнение при переходе от мономера или олигомера к полимеру связано с сокращением межмолекулярных расстояний от 3-4 до $\sim 1,54$ А (длина валентных связей). Например, при полимеризации непредельных соединений на каждый моль мономера объем уменьшается примерно на 20 см^3 . Изменение объема связующего в процессе переработки может привести к искажению формы изделия и возникновению внутренних напряжений, которые губительно сказываются на прочностных характеристиках изделия. Лишь при использовании связующих с минимальной усадкой могут быть получены высококачественные композиционные материалы.

Другой серьезный недостаток использования жидких олигомерных соединений состоит в том, что вязкость связующего в процессе получения композиционных материалов резко возрастает. Поэтому для обеспечения равномерного распределения наполнителя в массе связующего приходится ступенчато повышать давление формования.

Отмеченные недостатки свойственны традиционному методу получения композитов – *смешению*. Этот метод успешно применяют во всех случаях, когда степень наполнения полимера не слишком велика (до 50 %). При более высоких степенях наполнения неизбежно появляются

неоднородность и неравномерность распределения армирующей добавки в полимерной матрице.

Указанных недостатков можно избежать с помощью нового способа получения композиционных материалов, разработанного в 80-х годах XX века под руководством академика Н. С. Ениколопова. Специфика *нового метода получения ПКМ* состоит в том, что наполнитель сначала обрабатывают инициатором полимеризации (газообразным или жидким), который адсорбируется на поверхности частиц неорганического наполнителя. Затем подготовленный наполнитель обрабатывают газообразным или жидким мономером и на поверхности частиц наполнителя начинается полимеризация, в результате которой они обрастают полимерной пленкой, словно шубой. После достижения нужной толщины пленки полимеризацию обрывают добавлением ингибитора. Таким способом удалось получить термопласты с содержанием минеральных наполнителей до 90-95 %. Для создания полимерной матрицы рекомендуется использовать самые дешевые и доступные мономеры: этилен, пропилен, бутадиен, винилхлорид, стирол.

Этот метод получения ПКМ, названный *полимеризационным наполнением*, позволяет получать качественно новые материалы. Их основное отличие от традиционных – исключительная равномерность и однородность распределения наполнителя в массе полимерного связующего, так как газообразный или жидкий мономер смешивается с мелкодисперсным порошком наполнителя намного легче, чем высоковязкий олигомер или полимер. В результате каждая минеральная частица становится «укутанной» однородной пленкой полимера, при этом достаточно часто макромолекулы химически связаны с поверхностью наполнителя. Традиционный способ получения ПКМ не позволяют получать материалы такого рода.

Таким образом, в настоящее время основными способами получения композиционных материалов являются смешение и полимеризационное наполнение.

6.1. ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ СМЕШЕНИЕМ КОМПОНЕНТОВ

В основе получения многих видов полимерных композиционных материалов лежит процесс смешения.

Смешение – это процесс, уменьшающий композиционную неоднородность системы, в результате чего она становится более однородной.

Виды процессов смешения разнообразны: это смешение через расплав, когда в расплав вводятся жидкие или твердые порошкообразные добавки; смешение двух жидких компонентов (олигомеры, расплавы полимеров); смешение порошков и т. п. Предварительно все ингредиенты должны быть соответствующим образом подготовлены: измельчены, высушены, нагреты, аппретированы и т. д.

6.1.1. Подготовка компонентов ПКМ к смешению

Сушка

Избыточная влага приводит к увеличению пористости, появлению пузырей (особенно в пленке), деструкции и ухудшению физико-механических свойств.

Сушка ингредиентов в хорошо организованном производстве не требуется. Порошкообразные наполнители, красители, концентраты, гранулированные или порошкообразные полимеры поступают в упакованном виде, предохраняемом от увлажнения, а технологический процесс организован так, что после растаривания материалы в процессе движения со склада к оборудованию не успевают поглотить излишнее количество влаги. Некоторые виды экструдеров снабжены вакуумным отсосом летучих продуктов непосредственно из расплава, что позволяет удалять избыток влаги и выделяющиеся при переработке летучие вещества.

Сушку осуществляют в тех случаях, когда наличие влаги заметно ухудшает свойства изделий для чего применяют барабанные, шнековые, ленточные вакуум-сушилки, а также сушилки с кипящим слоем периодического и непрерывного действия. Сушку ведут при максимально возможной температуре, при которой не происходит слипания гранул или частиц порошка. При повышенной влажности в цехе имеется подогрев непосредственно в загрузочном бункере для предотвращения конденсации и адсорбции влаги, а также для интенсификации процесса переработки.

Сушка термопластов ведется до содержания влаги в сотые доли процента. К числу наиболее чувствительных к присутствию влаги термопластов относятся ПА, ПЭТФ, ПК.

Допустимое содержание влаги в порошках реактопластов может достигать 2-4,5 %. Реактопласты досушиваются в процессе предварительного подогрева и таблетирования.

Гранулирование

Гранулирование термопластов производится при их компаундировании – введении ингредиентов (стабилизаторов, красителей и их концентратов, наполнителей и т. п.), реже при совмещении разных марок одной и той же пластмассы, при переработке отходов.

В основном этот процесс проводится на заводах по синтезу пластмасс. В зависимости от способа гранулирования гранулы имеют форму чечевицы, цилиндра, куба или пластинок. Осуществляют процесс на экструдерах с относительно коротким шнеком. Расплав продавливается через гранулирующую головку, в которой имеются каналы, через которые и выходят струи расплава. Вращающийся нож или (чаще) несколько ножей срезают выходящие струи. Слипание предотвращается охлаждением срезанных гранул током сжатого воздуха, пароводяной смеси или воды. В последнем случае гранулы сушат. Число ножей, частоту их вращения и скорость подачи расплава через отверстия головки подбирают так, чтобы обеспечить необходимый размер гранул. Обычный размер гранул 1,5-3 мм, могут быть и более крупные гранулы – 2-5 мм.

Маловязкие расплавы (типа ПА) после выхода из головки гранулятора поступают на приемное (тянущее) устройство и в виде затвердевших жгутов подаются на резку. Так гранулируют блочный ПС, АБС-пластик, ПЭТФ, ПЭВП.

Форма гранул влияет на качество запитки оборудования и на производительность процесса, что видно на примере экструзии полиэтилена (табл. 6).

Таблица 6

Производительность экструдера в зависимости от формы гранул полиэтилена и его насыпной плотности

Форма гранул	Насыпная плотность, кг/м ³	Производительность, кг/ч
Обрезки произвольной формы	300	1,73
Кубики	440	3,16
Цилиндры	500	3,30
Чечевицеобразные гранулы	550	3,48

При получении композиционных материалов непосредственно в экструдере последний снабжается гранулирующей головкой, и операции смешения и гранулирования совмещаются.

Терморреактивные полимеры гранулируют путем механического уплотнения при оптимальной температуре. Основным элементом гра-

нуляции здесь являются валки с выступами и впадинами. При вращении валков порошок попадает во впадины и спрессовывается входящими в них выступами.

Измельчение

Измельчение (дробление) полимерных материалов проводят в случае их повторного использования (переработка бытовых или технологических отходов) либо при целевом получении тонких полимерных порошков. Последнее необходимо для нанесения полимерных покрытий напылением. Эффективность измельчения полимеров зависит от соотношения их пластичности и хрупкости: пластичные измельчают путем среза, хрупкие – путем удара.

Измельчение срезом производится на ножевой дробилке, где листы, ленты или куски поступают в зону действия диска с закрепленными ножами. В молотковой дробилке, эффективной по отношению к хрупким материалам, измельчение производится молотками, шарнирно закрепленными на вращающемся диске.

Для более тонкого размола применяют струйные мельницы (измельчение в струе газа, движущегося с большой скоростью по сложной траектории) и коллоидные мельницы (истирание при сдвиге в тонком зазоре).

При наполнении большинства пластмасс желательно, чтобы размер частиц наполнителя был в пределах 1-20 мкм. Меньшие размеры частиц можно получить путем усложнения технологии размола и фракционирования, что влечет увеличение цены. Крупные частицы отрицательно сказываются на технологических свойствах материала.

Обработка поверхности наполнителя

Одна из возможных классификаций взаимодействия полимер-наполнитель выглядит следующим образом:

- простая механическая смесь наполнителя с неполярным полимером обеспечивает простое разбавление и снижение прочности композита;
- смачивание поверхности наполнителя полимером улучшает взаимодействие и, соответственно, свойства композита;
- физический контакт фаз дает еще больший эффект;
- химические связи на границе фаз – идеал, к которому следует стремиться.

Среди физико-химических явлений, происходящих на границе раздела фаз наполнитель-полимер особое место отводят *смачиванию*. Хорошее смачивание поверхности наполнителя связующим – одно из необходимых условий создания ПКМ с высокими прочностными характеристиками.

Смачивание одного тела другим термодинамически определяется соотношением поверхностных натяжений (свободных поверхностных энергий) этих тел. Все твердые материалы можно условно разделить на две большие группы: материалы с высокой и низкой поверхностной энергией, отличающиеся по способности смачиваться.

Материалы *с высокой поверхностной энергией*, к которым относятся такие наполнители, как металлические, угольные и стеклянные волокна, как правило, хорошо смачиваются и адсорбируют органическое полимерное связующее. Известны и наполнители *с низкой поверхностной энергией* и плохой смачиваемостью – это полимерные волокна.

Для достижения достаточной смачиваемости полимером поверхности наполнителя можно использовать два приема.

Первый состоит во введении в полимер поверхностно-активных веществ, обеспечивающих смачивание.

Второй прием заключается в специальной обработке волокон, приводящей к более сильному взаимодействию связующего с волокнистым наполнителем (аппретирование).

Большинство технологов уверено, что хороший контакт наполнителя с полимером всегда является фактором, способствующим улучшению свойств композита. Установлено, что *свежеобразованная поверхность твердых минералов обладает высокой поверхностной энергией*. В патентной литературе неоднократно предлагались технологические приемы, позволяющие сочетать размалывание минералов в шаровых, струйных мельницах или дезинтеграторах со смешением их с полимерами. Однако эффективность методов физической активации спорна, а невозпроизводимость результатов достаточно высока. Вероятно, ведущая роль в наблюдаемых эффектах принадлежит влаге и определяется степенью удаления поверхностной влаги.

Влага существенно влияет на величину угла смачивания между поверхностью наполнителя и полимерной матрицей. На примере волокнистых и пластинчатых наполнителей неоднократно было показано наличие корреляции между углом смачивания, методом обработки поверхности и прочностными свойствами композита. Такие измерения были проведены для слюды и полипропилена. Значения поверхностной энергии слюды (около 200 кДж/м²) и полипропилена (29 кДж/м²) настолько

различаются, что должны обеспечивать сильное взаимодействие. Однако из-за адсорбции влаги из воздуха величина поверхностной энергии слюды снижается до 30 кДж/м². Угол смачивания (характеристика поверхностного натяжения при смачивании полимера какой-либо жидкостью) при этом возрастает с 12,5 до 61 °, а обработка силанами и другими «совмещающими агентами» позволяет значительно снизить его.

Прямых измерений угла смачивания для дисперсных наполнителей провести нельзя, но использование дополнительно подсушенного наполнителя обычно дает положительный результат. Но удаление адсорбированной влаги с поверхности наполнителя требует его нагрева до температур 300-400 °С, что достаточно сложно.

Наибольшее распространение получила техника введения в композиты аппретов для улучшения взаимодействия наполнитель-полимер. Детальный анализ механизма взаимодействия аппретов с наполнителем и полимерной матрицей в большинстве случаев весьма сложен.

Жирные кислоты и их соли традиционно вводят в некоторые термопласты для улучшения технологических свойств при переработке в качестве «смазки». Они оказались также эффективны в композициях мела с ПВХ, так как понижают вязкость расплава и тем самым повышают текучесть при переработке.

В композициях неполярных полимеров с карбонатами, каолином и другими минералами распространение получили *стеараты*, которые способствуют дезагрегации наполнителя и заметно улучшают механические свойства ПКМ при добавлении в количестве 0,5-2 %.

С этой же целью в композиции ПВХ с мелом и каолином вводят *воск и низкомолекулярные полиолефины*. Если температура плавления этих добавок несколько ниже, чем у матриц, то они в большей степени способствуют улучшению диспергирования наполнителя.

Для ряда систем, например карбонаты-ПВХ, слюда-полипропилен, эффективными оказались добавки *хлорированных парафинов*. Механизм их действия в конкретных системах, по-видимому, различен, так как в первом случае они способствуют повышению ударной вязкости, а во втором – прочности при изгибе.

Малеинаты восков полипропилена оказались эффективны для увеличения жесткости и прочности композитов слюды с полипропиленом, так как улучшают смачивание полимером частиц наполнителя.

Наиболее универсальными аппретирующими добавками являются *силановые аппреты и органические титанаты*.

Первоначально их разрабатывали для стеклонеполненных полимеров, в основном ненасыщенных полиэфиров. Изменение типа силаноль-

ного аппарата приводит к изменению характеристик композита, что иллюстрируется значениями прочности при изгибе стеклонеполненных полиэфиров (МПа): без аппарата – 386, в присутствии винилсилана – 503, катионного силана – 620, винилбензилсилана – 623. Каждая пара наполнитель – матрица требует специального аппарата для реализации определенного комплекса свойств (табл. 7).

Таблица 7

Важнейшие типы промышленных силановых аппаратов

Тип силана	Структурная формула	Применение
Катионсодержащее производное винилбензилсилана	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}^{\text{HCl}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	Для всех связующих
Винил-три(β-метоксиэтоксисилан)	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3)_3$	Для ненасыщенных полиэфиров
Винилтриацетоксисилан	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}(\text{OOC}-\text{CH}_3)_3$	
γ-Метакрил-оксипропил-триметоксисилан	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COO}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	
γ-Аминопропил-триэтоксисилан	$\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	Для эпоксидных и фенолформальдегидных смол, полиамидов
γ-(β-Аминоэтил)-аминопропил-триметоксисилан	$\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	
γ-Глицид-оксипропил-триметоксисилан	$(\text{CH}_2\text{CHO})-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	Практически для всех связующих
γ-Меркаптопропил-триметоксисилан	$\text{HS}-(\text{CH}_2)_2-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	
γ-Хлорпропил-триметоксисилан	$\text{ClCH}_2-(\text{CH}_2)_2-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	Для эпоксидных смол

В 1975 г. на мировом рынке появились и стали конкурентами силановым аппаратам титанаты, а затем и органические цирконаты. Все они используются как в наполненных пластмассах, так и в резинах.

Органические группы органосилана могут взаимодействовать с матрицей, образуя привитые сополимеры или взаимопроникающие сетки. Для большей эффективности силановое соединение должно иметь оптимальные свойства, включая водорастворимость, смачиваемость смолой поверхности, каталитическую активность реакционной группы. Эта схема кажется убедительной при обработке наполнителей и наличии матрицы, способной химически взаимодействовать с органосиланами. Но, если матрица относится к полиолефинам или эластомерам,

такие связи не образуются и объяснить комплекс положительных свойств образованием привитого сополимера нельзя. Гипотеза создания гибкого эластичного слоя, снижающего напряжения при термической усадке, неприемлема, т. к. содержание силана слишком мало (0,5-1,0 % от содержания наполнителя).

Исследование влияния различных типов органосиланов на свойства ПКМ на основе каолина (20 % об.) и ПЭ высокой плотности показало, что, вероятно, органосиланы способны создавать градиентные структурные слои, включая полимерные структуры (табл. 8).

Таблица 8

Свойства ПКМ на основе каолина и полиэтилена высокой плотности

Вид силана	Механизм действия силана	Прочность при изгибе, МПа
Без обработки	–	369
Винилсилан	Прививка к матрице	379
Метакрилатсилан	Взаимопроникающая сетка	483

Интересно, что возможность образования химических связей с матрицей оказалась наименее эффективной.

Среди других аппретов известен *метакрилатохромовый комплекс*, разработанный фирмой «Du Pont» (США), *органические титанаты* и *алкокси- и фосфатоцирконаты*. Согласно рекламным объявлениям, они улучшают диспергируемость, снижают вязкость расплава композита, улучшают смачивание, повышают гидрофобность. По сравнению с органосиланами органические титанаты обладают большей термостабильностью и стойкостью к сольволизу. Обработанный ими наполнитель не нужно подсушивать. Ниже (табл. 9) приведен типичный «рекламный» пример эффективности органотитанатов – влияние способа обработки на свойства ПКМ полипропилен (75 %) – графит (25 %):

Таблица 9

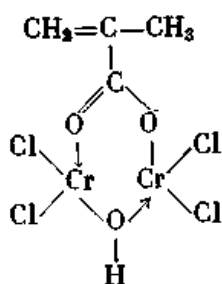
Свойства ПКМ на основе графита и полипропилена

Вид аппрета	Количество аппрета, %	Прочность при разрыве, МПа
Без обработки	0,0	29
Винилсилан	0,3	41
Фосфатоорганотитанат	0,3	21

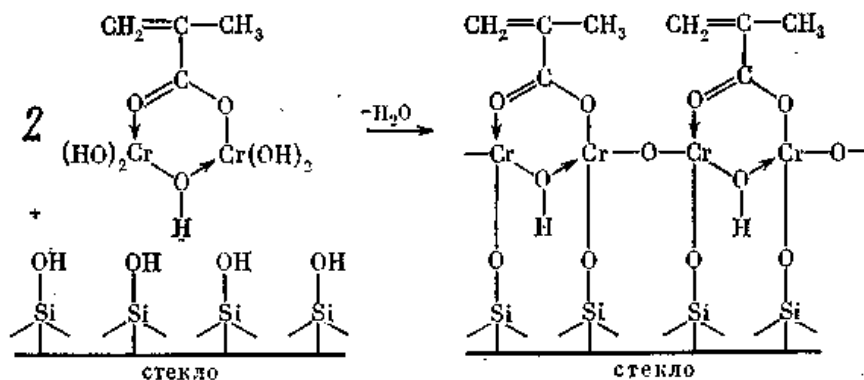
Оптимальная концентрация аппрета – около 0,3-0,5 % от массы наполнителя – примерно соответствует образованию монослоя при взаимодействии с гидроксильными группами. Смачивающие агенты (например, воски с функциональными группами) используют в количестве 0,5-2 % от массы наполнителя. Комбинируя их с органосиланами и другими аппретами, часто удается добиться синергического эффекта.

Неполярные смачивающие агенты (олигомеры полиэтиленоксида, атактический полипропилен, жидкие силиконовые каучуки) вводят путем механического смешения с сухим, а затем расплавленным полимером. Эффективные их количества составляют 1-5 % в зависимости от типа модификатора.

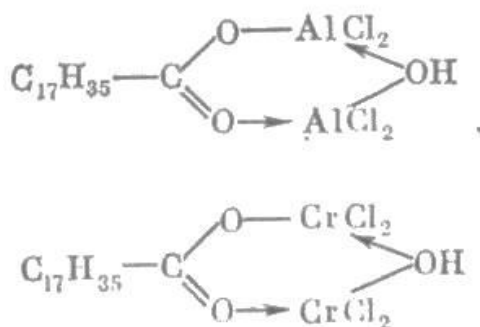
В качестве универсального аппретирующего агента благодаря способности образовывать прочные связи с полимерами, содержащими разнообразные полярные группы, используется аппрет под фирменным названием «волан» – *хромовый комплекс метакриловой кислоты*:



Структурная формула этого соединения позволяет предположить, что на первой стадии его контакта со стекловолокном происходит гидролиз хромосил-хлоридных групп водой, адсорбированной на поверхности стекловолокна. Образующийся гидроксилсодержащий хромовый комплекс далее легко реагирует с силанольными группами стекла:

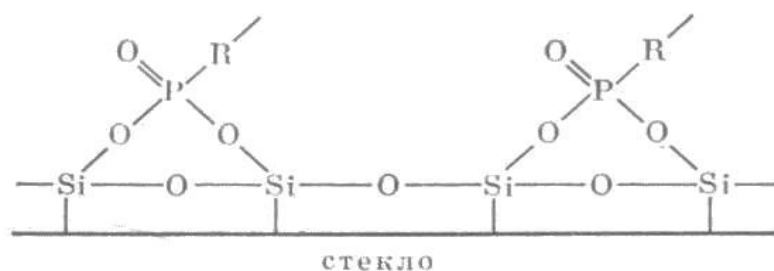


По механизму, близкому к описанному, протекает присоединение к поверхности стекловолокна алюминий-содержащих аппретов.



Смесь алюмолана и хромолана

Американские исследователи предложили использовать в качестве аппретов фосфорорганические соединения, которые образуют с поверхностью стекла связи типа:



Достоинства таких аппретов состоят в том, что стеклопластики на основе обработанных ими волокон и эпоксидных смол обладают, во-первых, хорошей водостойкостью, связанной с наличием групп P = O, а во-вторых, повышенной устойчивостью к действию солнечных лучей, обусловленной группами Si—O—P.

Технологические приемы обработки наполнителей органосиланами в последнее время претерпели изменения. Первоначально их растворяли в спирте или другом органическом растворителе. Водорастворимые органосиланы используют главным образом для обработки стеклянных волокон сразу после вытяжки из фильеры. В последние годы вводят порошкообразные органосиланы в сухие смеси до экструзии. Сравнительные испытания показывают, что введение их в виде раствора не дает выигрыша, хотя, естественно, усложняет технологию.

Следовательно, кроме деления аппретов по химическим признакам, их можно классифицировать по способам нанесения на стекловолокно. Можно выделить три способа нанесения аппрета:

- 1) из растворов на отоженный от замазливателя наполнитель;
- 2) добавлением в замазливатель при получении стекловолокна;
- 3) введением в полимерное связующее.

Каждый из способов аппретирования наполнителя имеет и преимущества и недостатки. Например, обнаружено, что нанесение аппретов на стекловолокно из растворов приводит к получению более прочных стеклопластиков, чем при добавлении аппретов в связующее. Этот факт не совсем ясен, так как введение аппрета в полимер позволяет получать более равномерное его распределение на поверхности наполнителя, чем в случае нанесения из раствора, когда возможно появление сгустков на поверхности стекловолокна.

Применение того или иного способа нанесения аппретирующего вещества зависит как от его химической природы, так и от свойств полимерного связующего. Например, легко гидролизующиеся силановые аппреты нецелесообразно вводить в полимерную смолу, содержащую более 0,1 % воды. Объяснить это наблюдение опять-таки не очень просто, так как более полный гидролиз до образования силанольных групп, должен бы способствовать повышению числа химических связей между аппретом и смолой.

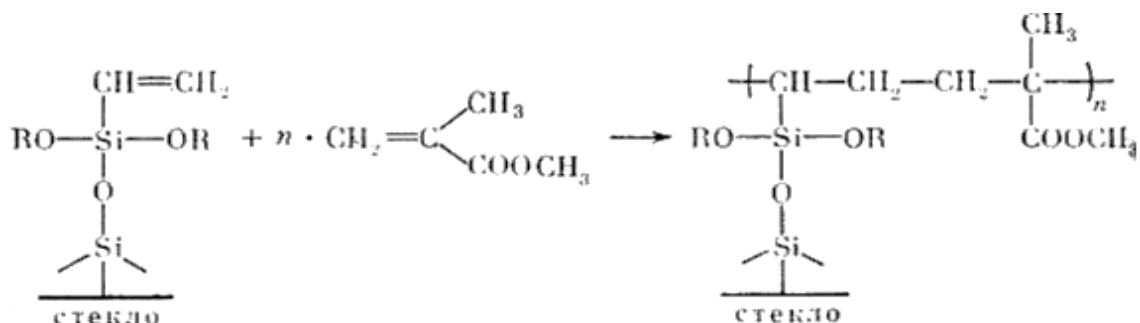
И еще один спорный результат из той же серии, касающийся деталей нанесения силанового аппрета из растворов на волокно, используемое в дальнейшем для приготовления эпоксидного стеклопластика. При введении аппрета из водного раствора прочность ПКМ оказалась много ниже, чем при нанесении его из безводного или 96%-го спирта.

К сожалению, подобных неясностей в химии и технологии стеклопластиков встречается еще много.

Многие *аппреты содержат группы с двойной связью*, присутствие которых имеет прямое отношение к образованию химической связи между наполнителем и полимером. Если учесть, что такие аппреты начали широко применяться после освоения промышленного выпуска ненасыщенных полиэфиров и олигоэфиракрилатов, то смысл основной идеи становится понятным. Очевидно, он состоит в создании на поверхности стекловолокна активной органической прослойки с группами, вступающими в реакцию совместной полимеризации с ненасыщенными фрагментами связующего. Интересно отметить, что кремнийорганические соединения с винильными группами не отличаются высокой полимеризационной способностью, а после прививки винил- или метакрил-

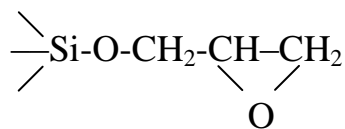
содержащих силанов к поверхности стекловолокна склонность винильных групп к реакциям сополимеризации заметно возрастает.

В случае сополимеризации с метилметакрилатом процесс может быть описан схемой:



Для доказательства протекания совместной полимеризации связанного со стекловолокном аппрета и мономера или олигомера использован довольно простой прием. Обработанную аппретом стеклоткань помещают в раствор непредельного соединения и проводят полимеризацию. Образующийся полимер затем удаляют с поверхности наполнителя подходящим растворителем, например хлороформом. Полностью удалить его не удается, и «виновата» в этом сополимеризация ненасыщенного связующего с аппретом. Подтверждение этого получено с привлечением метода ИК-спектроскопии. В ИК-спектре образца стеклоткани после сополимеризации и отмывки растворителем существенно уменьшается интенсивность полосы в области 3070 см^{-1} , характерной для колебаний винильной группы кремнийорганического аппрета. Именно этот факт и говорит об участии ненасыщенного фрагмента аппрета в процессе сополимеризации.

Связывание стекла с полимером возможно не только по полимеризационному механизму. Известно немалое число аппретов, химически присоединяющихся к связующему *в процессе реакции поликонденсации*. Например, для модификации поверхности стекловолокна часто используют эпихлоргидрин, который при повышенной температуре реагирует по силанольным группам стекла с образованием эпоксидных фрагментов:



Обработанный таким образом наполнитель «охотно» вступает в реакцию поликонденсации с гидроксилсодержащими связующими, в частности с кремнийорганическими смолами или полиэфирами.

Большинство исследователей, занимающихся модификацией поверхности стекловолокна, наряду с образованием химических ковалентных связей важную роль во взаимодействии компонентов системы стекло–аппрет–полимер отводят *возникновению водородных связей* и более слабых контактов за счет сил Ван-дер-Ваальса.

Основные закономерности, отмеченные для стекловолокна, остаются справедливыми и для наполнителей другого типа.

Кремнезем – наполнитель, весьма близкий по химическому составу к стеклу, имеющий на поверхности силанольные группы. Обработка кремнезема парами хлорсиланов, как и в случае стекловолокна, приводит к образованию связей Si–O–Si с той лишь разницей, что хорошо развитая поверхность кремнезема предварительно адсорбирует гораздо большее количество аппрета, чем стекловолокно. Химическое связывание аппретов с поверхностью кремнезема, особенно интенсивное при повышенных температурах, что придает ПКМ на основе этого наполнителя и эпоксидной смолы высокую устойчивость к воде.

Другой неорганический наполнитель – *каолин* – представляет собой соединение алюминия и кремния (алюмосиликат). Обнаружено, что каолин, модифицированный винилтриэтоксисиланом, является гораздо более эффективным наполнителем для полиэтилена, чем обычный каолин. Как показали исследования, причина улучшения механических свойств такого ПКМ заключается в образовании более полного адсорбционного контакта связующего с наполнителем, причем этот контакт связан не с химическим взаимодействием между аппретом и связующим, а с созданием буферного слоя силана, облегчающего смачивание и близкого по своей структуре и к наполнителю и к полимеру.

Химизм модификации поверхности еще одного оксидного наполнителя – *рутила* (TiO₂) – установлен достаточно надежно. Поскольку поверхность рутила всегда содержит некоторое количество гидроксильных групп, то взаимодействие ее с хлорсилановыми аппретами происходит аналогично стекловолокну.

Углеродные волокна

Среди наполнителей для ПКМ заметное место занимают *углеродные волокна*. Для поверхности этих волокон характерен неровный рельеф с многочисленными порами и тупиковыми трещинами, диаметр которых не превышает 2 нм. В местах дефектов резко падает прочность

волокон, вплоть до 50 МПа. В поверхностных слоях к углеродным атомам присоединены атомы водорода и кислородосодержащие группы: фенольные, спиртовые, альдегидные, карбоксильные. По мере углубления окислительных процессов возрастает число трещин и концентрация кислородосодержащих групп. По отношению ко многим кристаллизующимся полимерам углеродные волокна являются зародышами кристаллизации. Такое явление обнаружено при охлаждении на поверхности углеродных волокон расплава поликарбоната, полифениленсульфида, полиэфирэфиркетона.

Низкое значение энергии поверхности и присутствие на ней кислородосодержащих групп определяют характер сорбции, в том числе и компонентов связующих. Если углеродное волокно смочить раствором силановых аппретов, можно наблюдать явление, обратное тому, которое возникает на поверхности минеральных наполнителей. На поверхности волокон дифильные молекулы аппрета адсорбируются своими радикалами, особенно если в них содержатся аминогруппы, а полярные силанольные группы создают гидрофильный поверхностный слой, способствующий адсорбции воды. В связи с этим обработка силановыми аппретами является неэффективной.

Серьезным недостатком углеродных волокон, особенно высокопрочных, является *низкая адгезия* к полимерным связующим. Найдено, что одна из причин снижения адгезии заключается в адсорбции поверхностью наполнителя заметного количества воды, причем поглощение влаги волокном определяется наличием на его поверхности комплексонов – продуктов взаимодействия углерода с кислородом воздуха, структура которых не установлена. Отсюда становится ясным *один из методов* повышения адгезии углеродного волокна к связующему: термообработка при температуре 600 °С в инертной атмосфере. При такой операции кислород отщепляется в виде СО и СО₂, и происходит десорбция воды с поверхности волокна.

Другой метод увеличения адгезии углеродного волокна, казалось бы, противоположен первому: волокна подвергают окислению кислородом или оксидом азота при температурах 350-850° С. Как обстоит дело с образованием комплексонов в этом случае, неясно. Однако положительные результаты такой обработки известны: углепластики на основе эпоксидной смолы и волокна подвергнутого окислению, имеют прочность, в 3 раза большую, чем углепластики на основе исходного волокна.

Широко практикуется процесс окисления поверхности углеродных волокон различными химическими соединениями. Неплохие результаты

дает обработка углеродных волокон жидкими окислителями: азотной кислотой, смесью ее с серной кислотой или хлоритом калия, 20 %-ым раствором бихромата калия в ортофосфорной кислоте, водным раствором гипохлората натрия, содержащим свободный хлор. При этом с поверхности волокна частично выжигается углерод, поэтому рельеф становится более гладким, расширяются трещины и поры, повышается концентрация кислородосодержащих групп. В расширенные поры легче проникают молекулы олигомеров. Однако одновременно возрастает число дефектов в поверхностных слоях волокон. Химизм процессов, происходящих на поверхности наполнителя при такой обработке до конца не выяснен. Ясно лишь, что при окислении возрастает полярность волокна за счет образования на его поверхности новых групп, например карбоксильных, в результате чего появляется возможность образования химических связей наполнитель–связующее. Считают, что наибольший вклад в упрочнение углепластика вносит удаление с поверхности волокон слабого слоя углерода и расширение пор.

Часто на окисленное или неокисленное углеродное волокно наносят *протекторный слой*, который должен выполнять сначала функцию замасливателя, затем – аппрета, поскольку выжигать замасливатель с поверхности углеродных волокон (по аналогии с минеральными) невозможно. Протекторный слой выполняет следующие функции:

- предотвращает повреждение волокон от истирания в процессе хранения и текстильной обработки;
- повышает прочность волокон на разрыв;
- вытесняет из пор и трещин воздух и влагу;
- создает на поверхности волокон граничный (переходный) слой от волокна к связующему, обеспечивающий прочность при сдвиге, совместимость со связующим и снижение остаточных напряжений в зоне контакта.

В качестве протекторного слоя на поверхности углеродных волокон используют различные пленки, каждая из которых имеет и достоинства, и недостатки.

Протекторная пленка *из водорастворимых полимеров* удобна как замасливатель, но мало пригодна в качестве аппрета. Она не проникает в микродефекты волокон, поглощает влагу, затрудняет проникновение связующего в межволоконное пространство жгутов, плохо им смачивается и снижает теплостойкость пластика.

Покрытие окисленных волокон слоем *низкомолекулярной эпоксидной смолы без отвердителя* (привес 0,8-1,0 %) создает нелипкую защитную пленку. Однако такой граничный слой недостаточно устойчив

к ударным нагрузкам и его теплостойкость не превышает теплостойкость и водостойкость эпоксидных связующих.

Наиболее полно вытесняются газообразные включения из микродефектов, если волокно *смачивать мономером и полимеризовать* его на поверхности волокон. Полимеризацию мономера или смеси мономеров проводят электрохимическим методом или с помощью инициаторов. Для каждого связующего и условий эксплуатации карбопластика подбирают состав мономеров. Тонкая пленка полимера (привес до 2 %) заполняет поры и выравнивает поверхность, поэтому нет необходимости предварительно окислять волокно. Подбором мономеров можно создавать на поверхности пленки с различными функциональными группами и регулировать их концентрацию. Граничный слой, созданный сополимеризацией мономеров на поверхности волокон (привес до 1,2 %), повышает плотность волокон с 1,73 до 1,79 г/см³. Прочность элементарных волокон возрастает на 17 %, резко снижается разброс показателей, возрастает модуль упругости. Все это подтверждает «пломбирующее» действие мономеров, полимеризующихся в микродефектах углеродных волокон.

Полиарамидные волокна

Свободная энергия поверхности полиарамидных волокон низка и сопоставима с энергией натяжения расплава полимерных связующих, поэтому свободное растекание связующего по поверхности волокон маловероятно.

В «шкурку» полимерного волокна избирательно, с различной константой диффузии, проникают компоненты связующего, что снижает прочность сцепления поверхностного слоя волокна с ядром и вызывает прорастание трещины вдоль волокон с отрывом отдельных его слоев. Компоненты связующего могут вызвать химическую деструкцию полиарамидных волокон. Гидролиз ускоряется с повышением температуры и кислотности среды. В присутствии низкомолекулярных аминов или фенолов, особенно при повышенных температурах, возможно снижение молекулярной массы полимера волокна в результате реакций аминолитизации или фенолиза.

Перечисленные явления обуславливают и задачи, которые решают за счет применения *граничного слоя*, выполняющего следующие функции:

- предотвращение диффузии компонентов связующего в полимерное волокно;

- защита полимерного волокна от химической деструкции в результате контакта со связующим (особенно при повышенной температуре отверждения);

- создание слоя, совместимого и (или) химически взаимодействующего со связующим.

Граничные слои на поверхности органических волокон создают различными способами:

- прививкой к поверхности волокон полимера, совместимого с полимером связующего и (или) химически взаимодействующего с ним;

- адсорбцией на поверхности блоксополимера (преимущественно гребневидного), для того, чтобы один блок или гребни совмещались с полимером матрицы;

- подбором состава, выполняющего функцию клея между волокном и матрицей.

Первый способ (прививка к поверхности волокон полимера) получил наибольшее распространение в сочетании полиарамидных волокон и эпоксидного связующего.

Таким образом, химическая модификация поверхности наполнителей, повышающая адгезию к полимерным связующим, является эффективным способом улучшения физико-механических свойств ПКМ.

Прививка полимера к поверхности наполнителя

Прививка полимера непосредственно к поверхности наполнителя дает возможность обходиться без какого-либо промежуточного аппретирующего слоя и проводить глубокую модификацию, как поверхности наполнителя, так и свойств образующегося ПКМ в целом.

Вопросы прививки полимеров к поверхности наполнителя также нельзя рассматривать в отрыве от природы полимерных звеньев. Так, одно дело привить, связать ковалентной связью со стекловолокном неполярный и инертный *полиэтилен* и совершенно другое – *эпоксидные смолы*, обладающие реакционноспособными концевыми группами. Найдено, например, что эпоксидные смолы хорошо связываются с поверхностью стекла без всяких аппретов. Эта реакция при комнатной температуре протекает медленно, но при 150-200 °С заметное число силанольных групп конденсируется с эпоксигруппами, что и определяет высокую адгезию эпоксидных смол к стеклу. Недостаток такой композиции в том, что связь Si–O–C гидролитически неустойчива и легко разрушается под действием воды. В результате резко уменьшается адгезия и, следовательно, снижается прочность эпоксидных стеклопластиков.

Поэтому в этом случае все-таки приходится использовать аппреты, но не для повышения прочности ПКМ в исходном состоянии, а для сохранения механических свойств материала во влажной атмосфере.

6.1.2. Технология введения наполнителя

Технология сочетания твердых наполнителей с полимерами зависит от структуры, размеров наполнителя, а также природы, вязкости и состояния полимерного связующего. Наполнители можно вводить в полимеры, олигомеры, форполимеры, в растворы, расплавы, а также смешивать их с твердыми порошками или с полимером, находящимся в высокоэластическом состоянии. В результате введения наполнителя в полимер получают наполненные полимерные материалы, из которых затем изготавливают изделия. *Наиболее экономично сочетать в едином процессе, например экструзии или намотки, получение ПКМ и формование изделия.*

Дисперсные и коротковолокнистые наполнители, как правило, вводят в полимер путем смешения в смесителях различного типа;

длинноволокнистые наполнители, непрерывные волокна, листовые и объемные наполнители сочетают с полимерами методами пропитки, промазки, напыления и распыления.

Смешение порошкообразных и гранулированных наполнителей и полимеров проводят в смесителях с вращающимся корпусом (барбанные смесители), в смесителях червячно-лопастного, планетарного и ленточного типов. Значительное влияние имеет вязкость системы.

Полимерные растворы, эмульсии, мономеры и олигомеры вязкостью до $2 \cdot 10^3$ Па·с смешивают с дисперсными наполнителями в смесителях периодического действия типа мешалки. Конструкция мешалок зависит от вязкости полимера и наполненной композиции. Различают быстроходные (10 м/с) и тихоходные (1 м/с) мешалки.

Быстроходные смесители используются при смешении низковязких жидкостей и компонентов, близких по вязкости и плотности,

тихоходные – для получения качественной смеси при содержании одного из компонентов не более 5 %, и если вязкость и плотность компонентов различаются более чем в 3 раза.

Для высоковязких сред (расплавы, пасто- и тестообразные композиции) наиболее применимы лопастные, червячные, валковые и роторные смесители. Введение наполнителей в высокоэластические полимеры осуществляют на смесителях валкового и роторного типов. Самым распространенным смесителем этого типа является смеситель Бенбери.

Тип используемого полимера также оказывает влияние на выбор процесса смешения.

Смешение наполнителей с высоковязкими расплавами термопластичных полимеров, как правило, осуществляют в одно- и двухшнековых, дисковых экструдерах, а также на валковых смесителях и двухроторных модификаторах.

Высоконаполненные пресс-порошки на основе термореактивных связующих получают на валковых смесителях (вальцах). Ввести большое количество наполнителя (до 30-50 % об.) и осуществить качественное смешение удастся на смесителях специальной конструкции (смеситель типа «Фарелл» или ZSK), представляющей собой сочетание двухшнекового экструдера и двухроторного смесителя со сменными насадками. В такие смесители наполнитель вводят как вместе с полимером в зону загрузки, так и в зону расплава полимера. В последнем случае наполнитель сохраняет свои исходные размеры при смешении.

Волокнистые и листовые наполнители пропитываются низковязкими полимерными связующими.

Пропитка – это процесс проникания (заполнения пор) жидкого полимерного связующего в пористую структуру наполнителя.

Пропитка является промежуточной стадией получения полимерных материалов: волокнитов, гетинаксов, текстолитов, слоистых пластиков, препрегов, древесно-слоистых, декоративно-слоистых и объемно-армированных пластиков.

Для пропитки волокнистых, слоистых, нетканых и объемных наполнителей используют мономеры, олигомеры, форполимеры, растворы, дисперсии, эмульсии, расплавы полимеров и каучуков. Применяемые на практике пропиточные составы включают наряду с полимером отвердители, растворители, разбавители, поверхностно-активные вещества, красители и другие соединения.

Пропитку непрерывных волокнистых и листовых наполнителей проводят на пропиточных машинах непрерывного и периодического действия со скоростью до 100-150 м/мин. После этого пропитанный наполнитель сушится, предотвращается, охлаждается и режется при получении препрегов, волокнитов, пресс-масс, армированных и слоистых пластиков, либо поступает на намотку или пултрузию для изготовления изделий.

Волокнистые рыхлые наполнители, не имеющие достаточной прочности (хлопковые очесы, рубленые волокна, стекломассы), укладывают между специальными транспортирующими лентами из метал-

лических или синтетических сеток и пропитывают в пропиточных ваннах. Таким способом получают волокниты.

Рубленые короткие волокна смешивают с полимерами в смесителях разного типа в зависимости от вязкости системы. Пропитку и промазку высоковязкими расплавами термопластов и каучуков волокнистых и листовых наполнителей осуществляют на каландрах, клеепромазочных машинах и экструдерах с Т-образной головкой. Этим методом изготавливают линолеум и стеклонаполненные полиамиды.

Качество пропитки определяется глубиной проникновения связующего, заполнением пор, равномерностью распределения полимера и его содержанием. Так, при производстве электроизоляционных слоистых пластиков все поры наполнителя должны быть полностью заполнены полимером, а при создании искусственной кожи заполнение пор должно происходить не полностью, чтобы обеспечить паро- и газопроницаемость материала.

Получение изделий ПКМ

Дисперсно-наполненные полимеры в зависимости от вязкости, параметров структуры и вида изделий перерабатывают методами литья под давлением и без давления (заливки), экструзии, каландрования, прессования и другими методами.

Заготовки ПКМ – полимеры, нанесенные на ткань, волокна, бумагу методом пропитки, промазки (вручную кистью) или напылением (распылением), далее выкладывают в формы и получают изделия различной конфигурации методами, основными из которых являются

- контактное формование;
- формование с эластичной диафрагмой;
- формование давлением;
- прессование в формах;
- намотка;
- пултрузия.

Различная укладка слоев пропитанной ткани позволяет управлять параметрами структуры и свойствами композитов. Меняя схему армирования, удастся получить изотропные и анизотропные листовые материалы и изделия. Распределение непрерывного волокнистого наполнителя в изделии зависит от схемы намотки. Выбор схемы армирования

(наполнения) осуществляется на основе анализа работы изделия в условиях эксплуатации. Содержание наполнителя в изделиях, полученных методами намотки и протяжки, достигает 45-90 % (об.).

Применимость перечисленных методов получения изделий из ПКМ определяется множеством факторов, в том числе формой и габаритами изделий, их количеством, производительностью технологического процесса, физическими параметрами процесса, требованиями, предъявляемыми к изделию (прочность, точность и др.).

Некоторые технологические приемы получения ПКМ методом смешения, позволяющие достичь равномерного распределения компонентов, рассмотрены ниже.

6.1.2.1. Смешение с малым количеством добавки

При введении малого количества добавки, которое иногда может составлять доли процента или несколько процентов (красители, стабилизаторы, отвердители и т. п.), чтобы добиться ее равномерного распределения, прибегают к предварительному получению концентратов.

Так, при необходимости ввести 0,1 % красителя в полимер отдельно готовят 10-30 %-й концентрат красителя (в том же полимере). Расчетное количество концентрата вводят в исходный полимер, получая его равномерное окрашивание.

В ряде производств удобнее получать пасту красителей (пигментов), стабилизаторов, порообразователей и т. п. В этом случае применяют краскотерки, где вводимый ингредиент на валках, достаточно плотно прилегающих друг к другу, диспергируется (растирается) в пластификаторе. Паста содержит, таким образом, минимум два ингредиента – диспергируемую добавку и пластификатор. Как в пасту, так и в концентраты часто вводят поверхностно-активные вещества (ПАВ), если вводимая добавка диспергируется, но не растворяется полностью в концентрате.

6.1.2.2. Введение пластификаторов в полимеры

Первая стадия смешения полимера с пластификатором – это стадия диспергирования последнего в полимере для достижения высокой дисперсности капель пластификатора и увеличения поверхности раздела фаз. Это связано с тем, что полимер относительно медленно набухает в

растворителях, пластификаторах, олигомерных модификаторах и других жидких добавках.

При большом количестве пластификатора его вводят постепенно: добавляют 0,3-0,5 жидкости и перемешивают, после чего в относительно гомогенную систему добавляют остальную жидкость. Постепенное добавление пластификатора предотвращает резкое падение вязкости и обеспечивает эффективный сдвиг при перемешивании. При этом также предотвращается проскальзывание набухшего полимера при вращении лопастей или шнека смесителя.

Малые количества жидких добавок в гранулированные или порошкообразные полимеры вводят в смесителях, обеспечивающих переход порошка в псевдооживленное состояние или в скоростных смесителях, которые могут быть однокамерными и двухкамерными.

В однокамерных смесителях после загрузки порошка ротор начинает медленно вращаться и одновременно поступает (разбрызгивается) жидкий ингредиент. В дальнейшем скорость вращения сильно увеличивается, и частицы порошка, часто сталкиваясь, обмениваются жидкой добавкой, благодаря чему которая равномерно распределяется по всей поверхности порошка. Необходимая температура поддерживается греющей рубашкой и теплом, выделяющимся в результате движения материала.

В двухкамерных смесителях в горячей (первой) камере происходит распределение жидкой добавки, затем порошок поступает в холодную (вторую) камеру, где охлаждается при перемешивании, чтобы не происходило слипания частиц.

Если после распределения жидкой добавки по поверхности порошка (гранул) диффузия не завершает процесс смешения, то дальнейшая гомогенизация достигается смешением в расплаве.

6.1.2.3. Смешение полимеров

Полимеры в подавляющем большинстве своем нерастворимы друг в друге, однако их смеси являются дисперсиями частиц, а не волокон одного полимера в матрице другого.

При смешении полимеров *важен порядок введения компонентов*: наилучшее смешение достигается при введении маловязкого полимера в более вязкий, если не может быть обеспечено равенство вязкостей.

Закономерности смешения полимеров показывают, что для достижения максимальной дисперсности, т. е. получения однородной смеси, необходимо *выбирать компоненты с близкими значениями вязкости*.

Этого можно достичь, прежде всего, путем выбора марочного ассортимента с целью сближения значений показателя текучести расплава (ПТР) смешиваемых полимеров. При этом необходимо учитывать, что требуется не просто равенство ПТР, а равенство в условиях получения смеси. Поскольку вязкость зависит от температуры и скорости сдвига (частоты вращения ротора смесителя), то равенство показателей ПТР_А и ПТР_Б полимеров А и Б соответственно, обеспеченное по паспортным данным, может не соблюдаться при условиях смешения. Например, полистирол, более вязкий, чем полиэтилен, при 140 °С, может оказаться менее вязким при 200 °С, так как вязкость его падает с повышением температуры быстрее, чем вязкость ПЭ (сравните энергии активации вязкого течения).

Если различие в ПТР велико и изменить его выбором соответствующей марки полимера невозможно, то следует регулировать ПТР введением селективных пластификаторов, концентрирующихся в высоковязком полимере, или введением наполнителей в маловязкий полимер. Если при этом все-таки не достигается равенство ПТР_А и ПТР_Б, то смешение ведут постепенно, *добавляя маловязкий полимер к более вязкому, даже если маловязкий полимер преобладает в смеси.*

Можно интенсифицировать диспергирование введением межфазных добавок (дифильных веществ полимерного характера) типа ПАВ. Это, в частности, привитые и блок-сополимеры тех гомополимеров, из которых получают смесь. Такие добавки действуют как диспергаторы.

При интенсивном перемешивании, когда развивается заметная термомеханодеструкция, привитые и блок-сополимеры могут образоваться в процессе смешения путем рекомбинации макрорадикалов смешиваемых полимеров. Это также увеличивает эффект диспергирования полимера в полимере.

6.1.2.4. Диспергирующее смешение

При введении порошкообразных наполнителей в расплав полимера часто оказывается, что вводимые порошки содержат агрегаты частиц. Частицы в агрегате обычно связаны адсорбционными силами, достигающими порой значительной величины и обеспечивающими высокую прочность связи в агрегатах.

Задача диспергирующего смешения – разрушить агрегаты и статистически равномерно распределить составляющие их частицы по объему полимера.

Установлено, что чем выше *вязкость среды*, тем эффективнее идет распад агрегатов. Поэтому, понижая до определенного предела температуру расплава (рост вязкости) или уменьшая зазор, где движется расплав (рост γ), или увеличивая частоту вращения ротора смесителя (также рост γ), можно интенсифицировать диспергирующее смешение.

Введение ПАВ и других веществ, способствующих ослаблению связей в агрегатах, облегчает их распад. Так, незначительное увлажнение технического углерода облегчает его смешение с расплавом полиэтилена.

При очень прочной связи в агрегатах идут по пути создания концентратов, при получении которых обеспечивается высокая вязкость системы и облегчается деагрегация с последующим разбавлением концентрата расплавом полимера.

Частое изменение направления движения расплава также способствует разрушению агрегатов, наиболее прочные из которых имеют тенденцию к ориентации в направлении сдвига и могут разрушаться лишь при изменении направления сдвига.

6.1.2.5. Смешение порошков

Смешение сыпучих материалов (порошков и гранул) осуществляется множеством разных способов, основанных на изменении направления и скорости перемещения массы. Достижимый эффект тем выше, чем меньше различаются сыпучие компоненты по плотности, размеру и форме частиц.

Эффективно смешение в кипящем слое (продув сжатого воздуха через слой смешиваемых порошков), причем смесительный эффект увеличивается, если центральная часть аппарата пропускает меньше воздуха, чем по краям, что в целом усиливает циркуляцию всей массы.

Смешение также проводят с помощью шнекового смесителя или с помощью смесителя типа «пьяная бочка» (рис. 23). В заводской практике смесители последнего типа (а также их разновидности) получили широкое распространение благодаря простоте и эффективности за счет перемещения сыпучих материалов в двух направлениях – радиальном и осевом.

Смешение порошков, сильно различающихся по размерам частиц (так называемое опудривание), осуществляют в скоростных смесителях с Z- или X-образными лопастями.

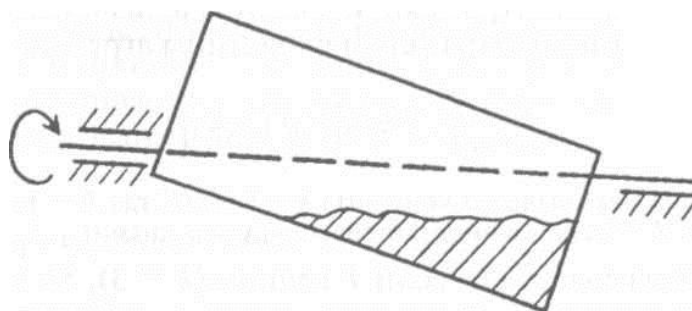


Рис. 23. Схема смешения в аппарате типа «пьяная бочка»

6.1.2.6. Оценка качества смешения

Смешение – это процесс получения однородной смеси из исходной неоднородной. Конечная однородная смесь характеризуется статистически случайным распределением компонентов. Поэтому понятие качества смешения – относительное, его можно правильно оценить, только если известно назначение смеси.

Как правило, ни одно вещество не диспергируется при смешении с образованием частиц одинакового размера, поскольку порошки, состоящие из практически монодисперсных частиц, агрегированы, и наличие агрегатов в смеси приводит к широкому распределению по размерам частиц, видимых в микроскоп. Электронные микрофотографии дают возможность рассчитать как средний размер частиц, так и разброс по размерам (вплоть до построения кривой распределения).

6.2. ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИМЕРНОГО СЛОЯ НА ПОВЕРХНОСТИ НАПОЛНИТЕЛЯ МЕТОДОМ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Взаимодействие между матрицей полимера и частицами наполнителя может быть разрешено путем химической прививки макромолекул к твердой поверхности. Такой подход обладает большими преимуществами по сравнению с обработкой наполнителей низкомолекулярными совмещающими агентами, так как позволяет очень широко варьировать структуру, свойства и толщину переходного слоя. Но сдерживающим фактором во многих случаях являются дополнительные затраты на обработку наполнителя, достаточно большие по сравнению с получаемым эффектом.

Примером экономической нецелесообразности указанного подхода являются «керапласты» – химически модифицированные глиноземы, предлагавшиеся для усиления полиэтилена. При неоспоримом выигры-

ше в свойствах композиции цена керапластов более чем в 4 раза превысила стоимость необработанного глинозема. По этой причине (высокая цена) керапласты не нашли широкого применения.

В последние годы стали развиваться более простые и более экономичные схемы синтеза полимерного покрытия частиц наполнителя. Зачастую полимеризация мономеров на поверхности наполнителя рассматривалась многими как альтернатива обработке аппретами. Но можно и совмещать эти два метода. Например, установлено, что поверхностная обработка частиц наполнителя би- и полифункциональными (силаны, органические титанаты) и монофункциональными (стеараты, хлорированные парафины, олигомеры) модификаторами должна предшествовать созданию поверхностных полимерных слоев. Только в этом случае можно рассчитывать успешно справиться с агрегацией наполнителя, побочными реакциями на поверхности частиц и т. д.

Распространенным методом полимеризации на поверхности наполнителя является свободнорадикальная полимеризация. Это обусловлено тем, что радикальная полимеризация и сополимеризация во многих случаях не зависят от присутствия на поверхности влаги. Благодаря этому часто отпадает необходимость в термообработке наполнителей, которая является энергоемким и технически сложным процессом вследствие низкой теплопроводности и малого размера дисперсных частиц.

6.2.1. Механо-химическое инициирование

К наиболее ранним работам в области химической прививки макромолекул к твердой поверхности относятся работы по механо-химическому инициированию.

В одной из первых работ (1950 г.) описано измельчение кремнезема в атмосфере азота в присутствии стирола, α -метилстирола, бутадиена, хлоропрена в шаровой мельнице. Активными центрами, образующимися в процессе измельчения минералов, являются ион-радикалы. Количество химически связанного с поверхностью полимера (не экстрагируемого растворителями) в этом случае не превышало 2 % от массы наполнителя.

Степень прививки количественно зависит от природы твердой поверхности, а кинетика полимеризации практически не зависит от структуры и характера поверхности. Этот вывод был сделан на основе анализа разнообразных дисперсных материалов, включая ионные кристаллы, оксиды металлов, карбонаты, сульфаты, аморфные стекла, металлы, графит, полимеры.

Несмотря на значительное число научных публикаций, метод не нашел промышленного применения.

6.2.2. Радиационная прививка

Радиационное облучение минеральных наполнителей приводит к полимеризации на их поверхности таких мономеров, как стирол и метилметакрилат, причем прививка имеет место, как при облучении, так и при постполимеризации. Помимо привитого полимера, всегда в больших количествах присутствует гомополимер, образующийся, по видимому, в результате радиолиза и перехода в объем свободных радикалов.

При исследовании γ -инициированной полимеризации на твердой поверхности наполнитель подвергали предварительному облучению, но при совместном облучении привитого полимера получалось больше. Скорость полимеризации в присутствии наполнителя повышалась. Особенность техники эксперимента заключалась в том, что мономер адсорбировали на поверхность наполнителя из газовой фазы, так чтобы слой мономера был очень тонким, а затем облучали.

Путем прививки полимера к поверхности полимерного волокна возможно как повышение адгезии в результате образования химических связей между связующим и армирующим полимерами, так и одновременное упрочнение волокна и материалов на его основе.

Одна из работ по радиационной прививке полимеров произвела сенсацию в полимерной химии – был получен полимер со строго упорядоченной последовательностью чередующихся звеньев. Суть работы состояла в следующем.

Ориентированное полиамидное волокно структуры $[-CO-NH-(CH_2-CH_2)_3-NH-CO-(CH_2-CH_2)_2-]_n$ помещали в разреженную атмосферу паров смеси двух мономеров: хлористого винилидена $CH_2=CCl_2$ (99,9 %) и акриловой кислоты $CH_2=CH-COOH$ (0,1 %).

Поверхность полиамида сорбирувала эти соединения строго избирательно: одна молекула $CH_2=CCl_2$ адсорбировалась на участке, соответствующем звену $-CH_2-CH_2-$ полиамида, а молекула $CH_2=CH-COOH$ – на участке, соответствующем звену $-NH-CO-$. После облучения смеси образуется привитой сополимер, каждое звено которого состоит из пяти остатков молекул первого мономера (хлористого винилидена ХВ) и двух остатков молекул второго мономера (акриловой кислоты АК). Это как раз соответствует избирательной адсорбции мономеров на каж-

дом из звеньев полиамидной цепи, и регулярный код полученного полимера может быть представлен как 1АК–3ХВ–1АК–2ХВ.

Таким образом, ориентированное полиамидное волокно служит как бы матрицей, с помощью которой «штампуются» другой полимер.

Такой синтез широко распространен в живой природе. Механизм наследственности, например, как раз и заключается в том, что молекула ДНК служит матрицей, с помощью которой осуществляется синтез тех или иных белков. Осуществить в промышленном масштабе такой синтез довольно сложно.

Таким образом можно сделать вывод: путем прививки полимера к поверхности полимерного волокна возможно, как повышение адгезии в результате образования химических связей между связующим и армирующим полимерами, так и одновременное упрочнение волокна и материалов на его основе.

О практическом использовании процессов радиационной прививки полимеров к поверхности наполнителей известно чрезвычайно мало.

6.2.3. Прививка на целлюлозные материалы

Особым случаем полимеризационного наполнения можно считать прививку полимеров на целлюлозные материалы. Исторически этот метод был развит для модификации целлюлозы с целью придания ей улучшенных свойств. Целлюлозные материалы (древесная мука и порошкообразная целлюлоза, молотая скорлупа орехов) использовались как дисперсные наполнители для пластмасс. Основным ограничением при их использовании служит низкая термостойкость целлюлозы.

Важным шагом в этом направлении было создание модифицированных древесных материалов, импрегнированных фенолоформальдегидными смолами. С развитием техники радиационного облучения после второй мировой войны возникли идеи использования этого метода для полимеризации виниловых мономеров. Пионерские работы были выполнены в СССР в Институте физической химии им. Л.Я. Карпова. В них импрегнировали древесину метилметакрилатом и его производными, стиролом с последующим γ -облучением.

Модификацию целлюлозных материалов целесообразно осуществлять гетерогенным способом при небольшом набухании в массе мономера.

Прививка полимеров на целлюлозные волокна нашла широкое применение в современной хлопчатобумажной промышленности, а дисперсно-наполненные целлюлозосодержащими наполнителями материалы в основном получают путем механического смешения.

6.2.4. Закрепление активных центров на поверхности наполнителя

Существует несколько принципиальных способов закрепления макромолекул на поверхности наполнителей с использованием химических инициаторов:

а) предварительная адсорбция инициаторов на поверхности наполнителей;

б) предварительная прививка функциональных соединений (или обработка аппретами), способных к привитой сополимеризации;

в) предварительная прививка полифункциональных групп с последующим превращением их в инициаторы.

Представления о первом подходе дает работа, в которой привитая полимеризация акрилонитрила, акриловой кислоты, полиметакриловой кислоты, метилметакрилата, винилацетата осуществлялась на различных минеральных наполнителях (Al_2O_3 , TiO_2 , $CaCO_3$ и Al). Инициаторы (пероксид бензоила и персульфат аммония) предварительно сорбировали на поверхности наполнителя, мономеры наносили из жидкой фазы. С использованием персульфата аммония достигнут высокий выход (до 50 %) привитого полимера практически на всех наполнителях, кроме алюминия, и для всех мономеров, кроме метилметакрилата. Следовательно, в этом случае *эффективна гетерогенная прививка, когда ни инициатор, ни полимер не переходят в мономерную фазу*. Пероксид бензоила растворим в мономерах и, следовательно, может переходить в объем. ПММА также растворим в своем мономере, поэтому в этом случае реализуется гомогенная прививка.

Представляет интерес один из методов, основанный на использовании винилсиланов. В этом случае наполнитель можно предварительно обработать минеральной кислотой для увеличения содержания гидроксильных групп, а затем обработать винилсиланом. Такой наполнитель будет взаимодействовать с винильными соединениями, образуя ковалентно связанные с поверхностью полимерные цепи. Этот метод оказался весьма эффективным, например, для прививки ПВХ к карбонатным наполнителям, силикагелю и аэросилу.

Для этих же типов наполнителей разработаны методы хемосорбции азо- и пероксидных соединений, иницирующих привитую полимеризацию виниловых соединений (акрилонитрила, винилхлорида).

Во всех случаях полимеризация прекращается после образования полимерной оболочки вокруг частицы из-за возникающих диффузионных затруднений для проникновения мономера к активным центрам. Параллельно с привитым полимером образуется некоторое количество гомополимера из-за передачи цепи.

Следует отметить, что некоторые методы полимеризационного наполнения, продвигаются к использованию в промышленности. Преимущество отдают методам, основанным на прививке к поверхности неперелых групп (реакция винилхлорсиланов с поверхностными гидроксильными группами) с последующей полимеризацией сорбированного мономера на хемосорбированных инициаторах. По сути, этот метод представляет собой дальнейшее развитие метода силановой обработки с созданием промежуточного полимерного слоя заданной структуры и размера.

6.3. ИОННО-КООРДИНАЦИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ НАПОЛНИТЕЛЕЙ

Методы радикальной привитой полимеризации не могут быть использованы для полимеризационного наполнения полиолефинов: полиэтилена высокой и низкой плотности, полипропилена, сополимеров этилена, пропилена, полибутена и др. Однако этот процесс можно осуществить, используя механизм ионной полимеризации.

Развитие полимеризации по ионно-координационному механизму привело в середине прошлого столетия к появлению нового поколения катализаторов, нанесенных на неорганическую или органическую подложку. Эта подложка, по существу, являлась наполнителем, но для того чтобы осознать этот факт, потребовалось около 10 лет.

Идея использования этого механизма для процесса получения полимеризационно-наполненного полиэтилена была выдвинута независимо и практически одновременно в СССР и США.

Процесс полимеризационного наполнения можно осуществить в нескольких вариантах.

Режимы синтеза полимера могут быть:

жидкофазный (мономер в растворе) или газофазный (мономер из газовой фазы).

Возможные способы фиксации катализатора на наполнителе:

- обработка наполнителя активными компонентами;
- использование активных компонентов поверхности наполнителя.

Структура получаемого композита может быть следующей:

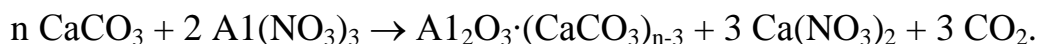
- «концентраты» наполнителя с поверхностной пленкой полимера;
- наполненный материал в смеси с ненаполненным;
- привитой полимер с заданной концентрацией наполнителя.

Синтез полиолефинов в настоящее время осуществлен на самых различных типах наполнителей, включая минералы, металлы и их оксиды, графит и технический углерод, стеклянные и органические волокна.

Во всех случаях первой стадией процесса является подготовка наполнителя в результате удаления с поверхности ингибирующих процесс полимеризации примесей: H_2O , CO , CO_2 , O_2 , SO_2 и др. Избыток гидроксильных групп на поверхности также нежелателен, поскольку вызывает торможение процесса полимеризации. При этом следует отметить, что термообработка наполнителей, содержащих физически сорбированную и кристаллогидратную воду, при различных температурах вызывает десорбцию определенного «слоя» влаги. Полное удаление влаги из гидроксида алюминия, каолинитов, перлитов и других водосодержащих минералов экономически нецелесообразно. Для осуществления полимеризации на поверхности обязательно необходим контроль содержания ОН-групп именно в поверхностном слое.

Дегидроксилирование поверхности наполнителя может быть осуществлено и химическими методами, например пассивацией алюминийорганическими соединениями.

Поскольку катализаторы типа Циглера-Натта, используемые в данном процессе, обладают кислотными свойствами, при их взаимодействии с наполнителями основного типа возможна нейтрализация активных центров. Поэтому при использовании карбонатов рекомендуют предварительную их обработку нелетучими неорганическими кислотами или солями типа $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$:



Впервые система $\text{TiCl}_4\text{--AlR}_3$ (R – алкил) как катализатор прививки полиэтилена на целлюлозные волокна и технический углерод была предложена в 1964-65 гг. Полученные продукты оказались неоднородными по свойствам.

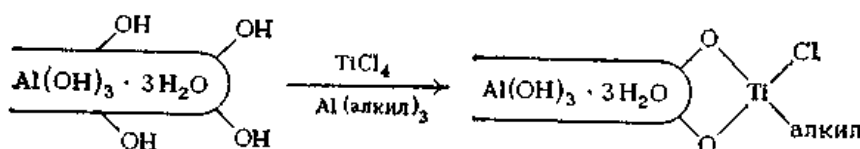
В настоящее время разработано несколько способов получения активных центров на поверхности наполнителей.

Физическая сорбция

Сублимация, импрегнирование или осаждение соединения переходного металла приводят к образованию твердой фазы на поверхности частиц или в их порах. Процесс фиксации может сопровождаться окислением или восстановлением переходного металла. Получение такого твердофазного катализатора, связанного с поверхностью, существенно для получения изотактических полимеров.

Химическое взаимодействие

Наличие гидроксильных групп на поверхности обуславливает возможность протекания реакции между ними и соединениями переходного металла или металлоорганическим соединением по схеме:



Нанесение однокомпонентных каталитических систем

Разработан тип нанесенных катализаторов полимеризации этилена, получаемых осаждением алкилов переходных металлов на оксиды. Эти катализаторы неактивны или малоактивны в свободном виде, но после взаимодействия с поверхностными гидроксильными группами носителя приобретают высокую активность и не требуют дополнительной обработки.

Общая формула этих поверхностных соединений $[Al(Si)-O]_x-MeR$, где Me – переходный металл; R – алкил.

Как правило, носители для полимеризации этилена (оксид алюминия и силикагель) имеют развитую поверхность (200-300 м²/г), для сравнения – обычные оксидные наполнители имеют поверхность 10 м²/г. Различие в поверхности сказывается на кинетике полимеризации. Выход полимера больше в первом случае, а молекулярная масса полимера выше во втором.

Активация поверхности

Запатентовано использование кальцинированной глины (монтмориллонита) как каталитически активного наполнителя при полимеризации этилена. Активация глины происходит в результате обжига при температуре выше 400 °С. Активными центрами являются, по мнению исследователей этого процесса, примесь TiO_2 , которая каталитически активна в присутствии Al .

Кинетически процесс полимеризации олефинов на наполнителях подобен их полимеризации на гетерогенных катализаторах. Природа, метод подготовки наполнителя, тип и метод нанесения катализатора влияют на начальную скорость полимеризации этилена и форму кинетических кривых. Наблюдаемое падение скорости полимеризации во времени обычно объясняют дезактивацией активных центров и ухудшением условий массопередачи.

Экспериментальные трудности при проведении полимеризации в жидкой фазе с использованием тонкодисперсных наполнителей (2-10 мкм) обусловлены их агрегацией в среде углеводорода. Для повышения гомогенности системы предложено наполнитель предварительно обрабатывать алкилами силана. При этом вязкость концентрированной суспензии снижалась примерно в 10^3 раз и приближалась к вязкости чистого растворителя.

Полимеризацию в газовой фазе проводят в псевдооживленном слое, хотя на первом этапе исследований предпринимались попытки использовать и другие устройства: барабаны с вращающимся корпусом или перемешивающими лопастями, виброустройства различного типа, пневмотранспорт частиц в токе газа. Все эти устройства оказались или конструктивно сложными (виброустройства), или не обеспечивающими однородности материала (барабаны).

Основные трудности при реализации псевдооживления связаны с размером частиц наполнителя и агрегацией частиц в начальной фазе полимеризации. Классическая техника псевдооживления в химической технологии применима к частицам, размер которых составляет в среднем 50-100 мкм. Использование частиц меньшего размера возможно и даже целесообразно в виде фракции, повышающей стабильность и плотность псевдооживленного слоя. Но такая фракция должна составлять не более 10-15 % от общего количества взвешенных частиц. Преобладание в системе ультратонких частиц (1-10 мкм) приводит к дестабилизации процесса кипения и резкому возрастанию уноса частиц.

В процессе «Юнипол», разработанном фирмой «Union Carbide Corp» (США), средний размер кипящих частиц полиэтилена при полимеризации в газовой фазе составляет 100-300 мкм. Катализатор, нанесенный на частицы силикагеля со средним размером 30 мкм, вводится в реакционный объем в количествах, не превышающих 0,05 % от массы предварительно загруженных частиц полиэтилена.

В настоящее время подобный процесс полимеризационного наполнения осуществлен в опытно-промышленном масштабе только на относительно крупном наполнителе – вспученном перлите при массовом соотношении наполнитель – полимер, равном примерно 10: 1.

Принципиальное отличие ионно-координационной от радикальной привитой полимеризации виниловых мономеров заключается в возможности широкого варьирования доли привитого к твердой поверхности полимера. Поэтому помимо поверхностной модификации наполнителя (капсулирования) возможно получение наполненного полимера в любом соотношении с наполнителем.

Молекулярная характеристика полимеризационных компози- ***тов***

В результате привитой полимеризации принципиально возможно образование двух типов макромолекул: химически связанных одним концом с поверхностью наполнителя и кристаллизующихся в объеме. Гомополимер может образовываться на частицах катализатора, оставшихся в реакционном объеме, и вследствие передачи цепи.

Общей специфической особенностью процесса полимеризации этилена на поверхности наполнителей, независимо от типа последних и применяемой каталитической системы, является образование полимера с ультравысокой молекулярной массой (СВМПЭ) – порядка $6-7 \cdot 10^6$. Молекулярно-массовое распределение (ММР) этого продукта в большой степени зависит от однородности полимеризационной системы и составляет 6,7-7,4. Полимер имеет температуру плавления 137-138 °С, а после перекристаллизации 132-134 °С, что свидетельствует о высокой степени ориентации макромолекул в процессе синтеза. Начальная степень кристалличности 78-85 %. Условия кристаллизации в большой степени зависят от типа и размера частиц наполнителя и его объемной доли.

СВМПЭ представляет собой уникальный материал по сравнению с обычными типами полиэтилена. После плавления он не переходит в вязкотекучее состояние и не может перерабатываться методами экструзии и инъекционного литья. При перегреве и в условиях сильных сдви-

говых деформаций он подвергается интенсивной деструкции с образованием материала с очень широким ММР. Механические свойства деструктированного СВМПЭ намного хуже свойств полиэтилена высокой плотности (ПЭВП) с аналогичными значениями вязкости.

СВМПЭ, конечно, не может претендовать на сферы применения массовых марок ПЭВП, но у него есть свои уникальные особенности, обеспечивающие ему растущий спрос. Это высокая стойкость к истиранию и ударным нагрузкам, прекрасная химическая стойкость. Методом прививочной полимеризации на наполнителе удалось получить СВМПЭ с содержанием минерального наполнителя 50-75 %, обладающий в интервале температур от минус 40 до 30 °С ударной вязкостью более высокой, чем ненаполненные поликарбонат и АБС-пластик.

Полимеризация в присутствии наполнителей

В некоторых случаях наполнители сами могут обладать каталитической активностью по отношению к таким мономерам, как формальдегид, капролактам или стирол. В других случаях наполнитель может присутствовать как инертный разбавитель, но технологически целесообразно вводить его на стадии полимеризации. В последнем случае метод получил в мировой литературе название «in situ».

Одним из примеров применения этого метода является получение синтетической зубной эмали. В качестве наполнителя использовали гидроксиапатит. В зубной эмали он связан с полипептидной матрицей, причем содержание минерала более 95 %. Модельное соединение получали диспергированием керамики в метилметакрилате. Содержание наполнителя достигало 75-83 %. Для улучшения диспергируемости алюмосиликат лития обрабатывали силаном, и для получения гомогенной системы смесь интенсивно перемешивали. Полимеризацию инициировали радиоактивным облучением.

Фирма «ICI» (Англия) разработала промышленный способ получения наполненного керамикой (60 %) полиметилметакрилата под торговой маркой «Астерит» для изготовления декоративных элементов сантехники – ванн, умывальников и т. п. Свойства этого и некоторых других конструкционных материалов приведены в табл. 9.

По сходной методике получают импрегнированные полимерами бетоны, древесные пластики, пропитывая пористые материалы жидкими мономерами или олигомерами, а затем полимеризуя или отверждая их радиационным, химическим или термическим методом.

Свойства материалов

Материал	Прочность при изгибе, ГПа	Относительная ударная прочность (метод падающего шара), см
Керамика	19	40
Астерит	12	150
Стеклопластик (полиэфирный)	10	700
Дерево	9	80
Акриловый полимер	3	200

В заключение следует отметить следующее.

Одна из главных идей, которой руководствовались исследователи, начиная работы по полимеризационному наполнению, заключалась в том, что этот метод позволяет обеспечивать высокую степень гомогенности получаемого композита. Предположение о преимуществах смешения частиц наполнителя с низковязким мономером по сравнению с высоковязким полимером оказались на практике не столь обоснованными, как это могло показаться. При полимеризации и в газовой, и в жидкой фазе возможность образования агрегатов наполнителя, а также частиц наполнителя с неравномерным полимерным покрытием или вообще без такового оказалась весьма велика. Поэтому в каждом конкретном случае возможность получения однородного материала при полимеризационном наполнении требует тщательной экспериментальной проверки.

6.4. МОДИФИКАЦИЯ МАТРИЦЫ

В процессе развития технологии ПКМ наибольшее внимание уделялось вначале синтезу и модификации наполнителей, прививке к поверхности наполнителей полимерных цепей. При этом использовались в основном стандартные промышленные марки полимеров. Постепенно в центр внимания начали попадать и сами полимерные матрицы.

Модификация матриц выполняется посредством

- смешения полимеров,
- использования процесса сополимеризации,
- использования привитой блок-сополимеризации,
- использования процесса сшивания,

- введения различных функциональных групп в состав полимерной цепи.

Смеси полимеров

Смеси полимеров в большинстве случаев представляют гетерофазные системы, фазовая структура которых зависит от условий смешения. Такие приемы, как введение функциональных восков и олигомеров, можно рассматривать с позиции матричной модификации.

В последние годы большой интерес проявляют к *смесям конструктивных пластиков* благодаря комплексам ценных свойств. Очевидно, в ближайшем будущем такие смеси будут использовать как матрицы для наполнения. В США в промышленном масштабе уже производят композиты на основе наполненных стекловолокном смесей полиамида и эластомера, смесей полибутилентерефталата и полиэтилентерефталата, смесей полиэтилентерефталата и полиакрилата, наполненных минералом смесей полифениленсульфона и полиэтилена высокой плотности и др.

Другое перспективное направление – *смеси термопластов и реактопластов*. Пока наиболее известны модифицированные термопластами сложные полиэфиры – матрицы для наполнения стекловолокном. Добавка термопласта позволяет улучшить технологические свойства стеклопластика (усадка при литье) и повысить ударную вязкость.

Смеси полиэтилена низкой и высокой плотности используются как матрицы для наполнения карбонатами для получения композитов с пониженной хрупкостью. ПЭВП широко применяют как добавку к пропилену для повышения его ударной прочности при наполнении.

Сополимеризация

Сополимеризация стирола с малеиновым ангидридом позволяет получить полимер, обладающий хорошей адгезией к большинству минеральных наполнителей. Подобными свойствами обладает сополимер этилена с винилацетатом. Сополимеры пропилена с небольшим количеством акриловой кислоты или малеинового ангидрида (0,3-6,0 %) получают за рубежом в промышленном масштабе, так как эти продукты в сочетании со стекловолокном благодаря хорошей адгезии обладают улучшенными механическими свойствами по сравнению с немодифицированным полимером.

Привитая блок-сополимеризация и сшивка полимерных цепей

Процесс прививки боковых цепей с последующей сшивкой полимерных цепей выполняют по радикальному механизму. Все большее значение приобретает такой процесс, осуществляемый в экструдере в присутствии инициаторов радикальной полимеризации.

Прививка функциональных групп

Основная идея этого метода заключается в том, что увеличение полярности матрицы способствует повышению эффекта упрочнения при введении наполнителя. Об этом свидетельствует анализ данных по упрочнению различных термопластов стекловолокном. Наибольший упрочняющий эффект достигается для полиамидов и полиэфиров, наименьший – для неполярных полиолефинов.

Для повышения ударной вязкости композитов на основе поливинилхлорида и полиолефинов в качестве модификаторов используют хлорированный полиэтилен и хлорированные парафины часто совместно с силанами.

Таким образом, процессы модификации полимерной матрицы приобретают все возрастающее значение в процессах получения композитов с улучшенными свойствами.

6.5. СРАВНЕНИЕ МЕТОДА СМЕШЕНИЯ И ПОЛИМЕРИЗАЦИОННОГО НАПОЛНЕНИЯ

Главное достоинство метода полимеризационного наполнения перед традиционными методами смешения состоит в том, что он позволяет достичь совместимости наполнителя и полимерной матрицы непосредственно на стадии получения композиции. Механизм усиливающего действия наполнителей в полимерных композициях в настоящее время до конца не выяснен, но установлено следующее.

В большинстве случаев механическая прочность возрастает пропорционально содержанию и степени дисперсности наполнителя.

Существует некоторый концентрационный оптимум, после чего происходит агрегация частиц наполнителя, нарушается непрерывность сетчатой структуры и упрочнения не происходит. Обычно предельная концентрация наполнителя в композиции составляет 20-30 %. Если создать такие условия формирования наполненной системы, когда происходит индивидуальное покрытие каждой дисперсной частицы слоем полимерной матрицы, то концентрационный предел усиливающего дей-

ствия наполнителей можно значительно увеличить, что и происходит при полимеризационном наполнении.

Всякие напряжения в наполненной системе, приводящие к возникновению неравновесных состояний, отрицательно сказываются на свойствах композита.

Любая наполненная система рассматривается как микрогетерогенная трехкомпонентная система, состоящая из наполнителя, полимерной матрицы с неизменными свойствами и межфазного слоя. Наличие этого слоя в композиции, который по свойствам существенно отличается от свойств и наполнителя, и полимерной матрицы, уделяется большое внимание. Для физико-механических свойств наполненных полимеров безразлично, каким образом формируется межфазный полимерный слой, создаются ли при этом условия для релаксации возникающих напряжений.

Заторможенность релаксационных процессов на поверхности, а также различие в коэффициентах термического расширения полимера и наполнителя приводят к возникновению в наполненной системе внутренних напряжений. Следовательно, в этом плане метод полимеризационного наполнения, при котором рост макромолекулы происходит на активных центрах поверхности наполнителя, создает более благоприятные условия для упаковки макромолекул на поверхности, для снижения вероятности возникновения неравновесных процессов на границе раздела фаз.

Причиной концентрации разрушающего напряжения на границе раздела между полимерной матрицей и твердой частицей является различие в значениях их модулей упругости. Такой концентрации не происходит, если частица наполнителя капсулирована в прочно связанной с ней полимерной фазе, обладающей модулем упругости, близким по значению к модулю упругости наполнителя. В роли такой фазы – капсулы может выступать слой полимерной матрицы, химически связанный с частицей наполнителя (рис. 24).



Рис. 24. Схема композита, полученного смешением (слева) и методом полимеризационного наполнения (справа)

Способы полимеризационного наполнения обеспечивают покрытие твердых частиц сплошным слоем привитого полимера, толщину которого можно варьировать в пределах 2-10 нм. Частицы наполнителя, покрытые такой полимерной «шубой», хорошо совмещаются с непривитой полимерной матрицей, в то время как в случае немодифицированного наполнителя такого совмещения не достигается даже при смешении наполнителя и полимера в среде растворителя. Следствием улучшенной совместимости наполнителя и полимера является более чем двукратное увеличение прочности образцов при разрыве.

Поскольку происходит индивидуальное покрытие каждой частицы наполнителя полимерным слоем, достигается равномерное распределение дисперсной твердой фазы в полимерной матрице и появляется возможность достижения высоких степеней наполнения при сохранении высоких прочностных показателей композиций. Более того, такие композиции можно рассматривать как новые органо-неорганоблоксополимеры, т. е. как новые материалы, обнаруживающие порой удивительные свойства.

На примере системы полиацеталь – стекловолокно показано, что химическая связь на границе раздела фаз повышает долговечность, прочность и термостойкость композиции.

При полимеризационном наполнении происходит экзотермическое взаимодействие полимеров с наполнителем, в то время как при механическом смешении полимер контактирует с наполнителем с нулевым значением теплового эффекта или с поглощением теплоты.

Это свидетельствует о том, что полимеризационное наполнение приводит к образованию более прочных контактов полимера с наполнителем (рис. 25).

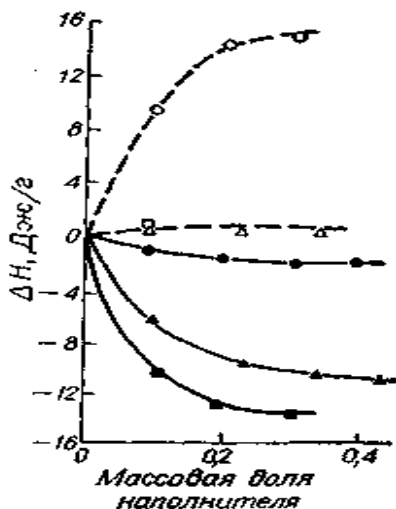


Рис. 25. Теплоты взаимодействия поливинилхлорида с мелом (○●), сополимера винилхлорида и акриловой кислоты с мелом (△, ▲), поливинилхлорида с перлитом (□, ■) в образцах, полученных при механическом смешении компонентов (пунктирная линия), при полимеризационном наполнении (сплошная линия)

В качестве примера, подтверждающего вышесказанное можно привести результаты изучения низкочастотным акустическим методом вязкоупругих свойств полистирола, привитого к аэросилу (степень наполнения 29 %). Эксперимент показал, что такой материал в интервале температур от минус 200 до плюс 200 °С более чем в 2 раза превосходит по модулю упругости аналогичный по степени наполнения композит, полученный методом компаудирования в растворе (рис. 26). Интересно, что такие, достаточно высокие, значения модуля упругости можно достичь при компаудировании полистирола и немодифицированного аэросила, но только при высоких степенях наполнения (65 %). Однако обращает на себя внимание одна особенность привитых полимеров: с уменьшением толщины привитой полимерной оболочки, например с увеличением степени наполнения от 29 до 65 %, происходит падение модуля упругости во всем интервале температур. Эти явления связывают в первую очередь с наличием в подобных системах вторичной пространственной сетки, т. е. псевдосшитой структуры, которая образуется при перекрывании привитых полимерных слоев, принадлежащих отдельным частицам наполнителя.

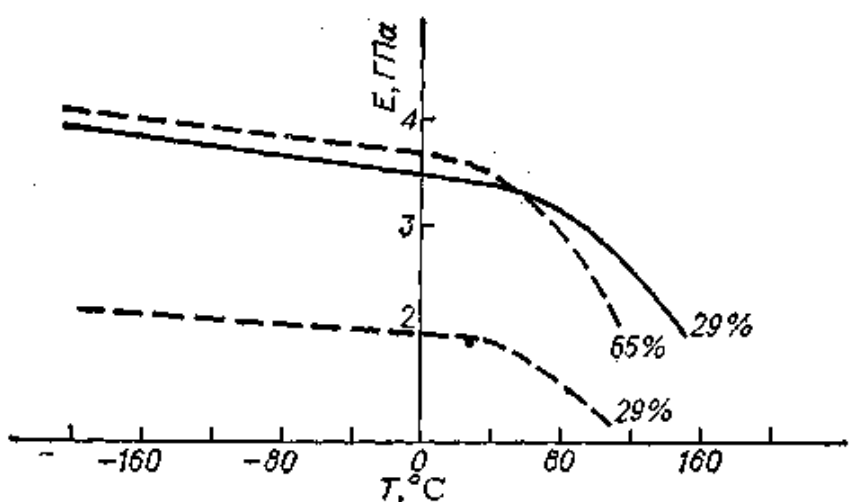


Рис. 26. Температурная зависимость модуля упругости полистирола, наполненного различным количеством аэросила при механическом смешении компонентов (пунктирная линия) и при полимеризационном наполнении (сплошная линия)

Таким образом, зарождение и формирование полимерного слоя на поверхности твердых частиц наполнителя и, более того, наличие химической связи между наполнителем и полимерной матрицей способствует улучшению прочностных свойств композиционных материалов. Именно химическая связь на границе раздела фаз наполнитель – поли-

мер принимает на себя нагрузку при разрушении материала. При наличии химической связи на границе раздела существенно снижается скорость расслоения, повышается прочность и увеличивается долговечность изделий. Все сказанное подтверждает перспективность использования метода полимеризационного наполнения для получения композиций с улучшенными эксплуатационными свойствами.

Контрольные вопросы:

1. Какие способы получения ПКМ Вы знаете?
2. Что такое смешение, какая подготовка компонентов ПКМ выполняется перед смешением?
3. Каким образом проводят модификацию поверхности наполнителя для улучшения совмещения компонентов ПКМ?
4. В чем заключается подготовка углеродных, арамидных волокон?
5. Как совмещаются дисперсные и волокнистые наполнители с полимером?
6. Как производят смешение полимера с малым количеством добавки, пластификатором, с другим полимером. В чем суть диспергирующего смешения?
7. Что такое полимеризационное наполнение?
8. Какие способы проведения полимеризационного наполнения Вы знаете? В чем их суть?
9. С какой целью проводят процессы модификации матрицы?
10. Сравните традиционный процесс получения ПКМ смешением и метод полимеризационного наполнения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Современная наука позволяет конструировать на их основе полимеров с использованием различных ингредиентов композиционные материалы с заданными свойствами, имеющих улучшенные физико-механические свойства.

Одним из видов полимерных композиционных материалов являются армированные полимерные композиты, обладающие уникальными физико-механическими свойствами, благодаря которым они широко используются в различных областях техники, строительстве, на транспорте и других отраслях экономики. Высокие прочностные свойства, долговечность, технологичность и широкий ассортимент позволяют выбрать материал практически для любых областей, удовлетворяющий современным техническим требованиям. Объемы потребления армированных пластиков постоянно растут в связи с расширением областей их применения и разработкой новых сырьевых материалов – связующих и армирующих волокнистых наполнителей. Конструирование и исследование таких материалов во всем мире является приоритетной задачей науки.

При разработке композиционных материалов основной задачей является создание оптимальной структуры, которая соответствует условиям эксплуатации изделия из него. Это достигается путем выбора компонентов композита, их соотношения, способа получения композита и изделия из него. С помощью этого регулируются упруго-прочностные свойства, тепло- и электротехнические и другие характеристики не только материала, но и готового изделия с учетом его конструкции и условий эксплуатации. Современные достижения материаловедения, информационных технологий, наличие объемных баз данных позволяют автоматизировать проектирование полимерных композитов.

Дальнейшим этапом развития композитов является создание «интеллектуальных» полимерных композитов, т.е. материалов, адекватно реагирующих на воздействия извне. Такие материалы способны не только противостоять внешним воздействиям, но и исправлять возникшие повреждения.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Батаев А.А., Батаев В.А. Композиционные материалы: строение, получение, применение: Учебник. – Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2002. – 384 с.
2. Основы технологии переработки пластмасс: Учебник для вузов / С.В. Власов, Э.С. Калинин, Л.Б. Кандырин и др. – М.: Химия, 1995. – 528 с.
3. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология: уч. пособие / М.Л. Кербер, В.М. Виноградов, Г.С. Головкин и др.; под ред. А.А. Берлина. – СПб: Профессия, 2008 – 560 с.
4. Технология полимерных материалов: учеб. пособие / А.Ф. Николаев, В.К. Крыжановский, В.В. Бурлов и др.; под ред. В.К. Крыжановского. – СПб: Профессия, 2008 – 544 с.
5. Михайлин Ю.А. Конструкционные полимерные композиционные материалы. – СПб: Научные основы и технологии, 2008 – 822 с.
6. Принципы создания композиционных полимерных материалов / Ал.Ал. Берлин и др. – М.: Химия, 1990. – 240 с.
7. Барашков Н.Н. Полимерные композиты: получение, свойства, применение. – М.: Наука, 1984. – 128 с.
8. Промышленные полимерные композиционные материалы / Под ред. П.Г. Бабаевского. – М.: Химия, 1980. – 472 с.
9. Наполнители для полимерных композиционных материалов: Справочник / Под ред. Д.В. Милевски, Г.С. Каца; Пер. с англ. – М.: Химия, 1981. – 736 с.
10. Цвайфель Х., Маер Р.Д., Шиллер М. Добавки к полимерам. Справочник – СПб: ЦОП «Профессия», 2010. – 1144 с.
11. Солнцев Ю. П. Материаловедение: Учебник / Ю.П. Солнцев, Е. И. Пряхин; Под ред. Ю. П. Солнцева. – СПб.: Химиздат, 2004. – 735 с.
12. Гормаков А. Н. Материаловедение: Учебно-методическое пособие / А. Н. Гормаков; ТПУ. – Томск: Изд-во ТПУ, 2003. – 120 с
13. Елизаров Ю.Д. Материаловедение для экономистов: Учебник / Ю. Д. Елизаров, А. Ф. Шепелев. – Ростов-на-Дону: Феникс, 2002. – 567 с.
14. Материалы будущего и их удивительные свойства / А. Г. Братухин, О. С. Сироткин, П. Ф. Сабодаж, В. Н. Егоров. – М.: Машиностроение, 1995. – 127 с.

15. Композиционные материалы: Справочник / Под ред. В. В. Васильева, Ю. М. Тарнопольского. – М.: Машиностроение, 1990. – 510 с.
16. Материаловедение; Дистанционное обучение: Учебное пособие / Ю. П. Егоров, Ю. М. Лозинский, Р. В. Роот, И. А. Хворова; Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во ТПУ, 1999. – 160 с.
17. Технология и проектирование углерод-углеродных композитов и конструкций / Ю. В. Соколкин и др. – М.: Наука: Физматлит, 1997. – 240 с.
18. Жужжалкин Г. В. Композиционные материалы в авиаракетостроении: Учебное пособие. – Тула: Б.и., 1998. – 64 с.
19. Кулезнев В. Н. Смеси полимеров. – М.: Химия, 1980. – 303 с.
20. Полимерные смеси: Сборник / Под ред. Д. Пола. С. Ньюмена. Т. 1, 2. – М.: Мир, 1981. – 549 с, 453 с.
21. Гуль В. Е., Кулезнев В. Н. Структура и механические свойства полимеров. – М.: Высшая школа, 1991. – 420 с.
22. Бакнэлл К. Ударопрочные пластики. – Л.: Химия, 1981. – 327 с.
23. Сперлинг Л. Взаимопроникающие полимерные сетки и аналогичные материалы. – М.: Мир, 1983. – 289 с.
24. Беспалов Ю. А., Коноваленко Н. Г. Многокомпонентные системы на основе смесей полимеров. – Л.: Химия, 1981. – 88 с.

Учебное издание

БОНДАЛЕТОВА Людмила Ивановна
БОНДАЛЕТОВ Владимир Григорьевич

ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Учебное пособие


Издано в авторской редакции

Научный редактор *доктор химических наук,*
профессор А.Г. Филимошкин
Дизайн обложки И.О. Фамилия

**Отпечатано в Издательстве ТПУ в полном соответствии
с качеством предоставленного оригинал-макета**

Подписано к печати 00.00.2013. Формат 60x84/16. Бумага «Снегурочка».
Печать XEROX. Усл.печ.л. 9,01. Уч.-изд.л. 8,16.
Заказ . Тираж 100 экз.

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
Система менеджмента качества
Издательства Томского политехнического университета сертифицирована
NATIONAL QUALITY ASSURANCE по стандарту BS EN ISO 9001:2008

ИЗДАТЕЛЬСТВО  **ТПУ**. 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30
Тел./факс: 8(3822)56-35-35, www.tpu.ru