

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Часть 2

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

Составители
Л.И. Бондалетова, В.Г. Бондалетов

Издательство
Томского политехнического университета
2020

УДК 620.22-419.8(075.8)

ББК 35.71-3я73

П50

Полимерные композиционные материалы : учебное пособие. Часть 2 / сост. Л.И. Бондалетова, В.Г. Бондалетов. – Томск : Изд-во Томского политехнического университета, 2020. – 130 с.

В пособии изложены общие сведения о различных видах полимерных композиционных материалов: полимерах, содержащих твердые дисперсные частицы, короткие и длинные волокна; смесях полимеров; полимерах, содержащих жидкости в виде включений или пластификаторов; полимерах, содержащих газообразные наполнители, а также сведения о высоко- и предельноармированных пластиках. Приводятся основные технологические методы получения композиционных материалов и методы формования изделий на их основе.

Предназначено для студентов, обучающихся по направлению 18.04.01 «Химическая технология».

УДК 620.22-419.8(075.8)

ББК 35.71-3я73

Рецензенты

Доктор химических наук
директор Института химии нефти СО РАН
А.В. Восмериков

Кандидат химических наук
директор ООО «Томпласт-ЛТД»
Ю.Г. Юрьев

© Составление. ФГАОУ ВО НИ ТПУ, 2020

© Бондалетова Л.И., Бондалетов В.Г.,
составление, 2020

© Оформление. Издательство Томского
политехнического университета, 2020

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
Глава 1. ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ С ТВЕРДЫМИ ДИСПЕРСНЫМИ ЧАСТИЦАМИ.....	7
1.1. Свойства наполненных полимерных композитов	8
1.2. Влияние характеристик наполнителя на деформационные свойства	8
1.3. Прочность наполненных полимеров.....	11
1.4. Фазовая структура композитов с дисперсными наполнителями	13
1.5. Другие свойства композитов с дисперсными твердыми частицами	14
1.6. Способы введения твердых дисперсных частиц в полимеры	15
Контрольные вопросы и задания	15
Глава 2. НАПОЛНЕННЫЕ ВОЛОКНАМИ ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ.....	17
2.1. Компоненты композитов с волокнистыми наполнителями	17
2.2. Влияние различных факторов на свойства полимеров с волокнистым наполнителем	19
2.3. Получение полимерных композитов, наполненных волокнами.....	23
Контрольные вопросы и задания	25
Глава 3. СМЕСИ ПОЛИМЕРОВ.....	27
3.1. Совместимость полимеров.....	28
3.2. Фазовая структура смеси полимеров.....	30
3.3. Основные свойства смесей	34
3.4. Модификация смесей полимеров наполнителями, пластификаторами, межфазными добавками	42
Контрольные вопросы и задания	45
Глава 4. ГАЗОНАПОЛНЕННЫЕ ПОЛИМЕРЫ.....	47
4.1. Классификации газосодержащих материалов	47
4.2. Получение газосодержащих полимерных материалов	49
4.3. Физико-химические закономерности вспенивания полимеров	50
4.4. Газообразователи – вспенивающие вещества.....	53
4.5. Переработка газосодержащих полимерных материалов	57
4.6. Параметры структуры вспененных полимерных материалов.....	60
4.7. Механические и теплофизические свойства пеноматериалов	62
Контрольные вопросы и задания	64
Глава 5. КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРОВ И ЖИДКОСТЕЙ.....	65
5.1. Виды пластификации	66
5.2. Совместимость пластификаторов с полимерами	67
5.3. Механизм пластификации	71
5.4. Виды пластификаторов	72
5.5. Эффективность пластифицирующего действия	75
5.6. Свойства пластифицированных полимеров.....	77

5.7. Технология пластификации	78
Контрольные вопросы и задания	80
Глава 6. АРМИРОВАННЫЕ ТЕРМОПЛАСТЫ	81
6.1. Непрерывноармированные термопласты	83
6.2. Зависимость свойств термопластичных композиционных материалов от способа совмещения компонентов	86
6.3. Высокоармированные термопласты	91
6.4. Предельно армированные органоволокниты	97
Контрольные вопросы и задания	100
Глава 7. ПРОИЗВОДСТВО ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ И ИЗДЕЛИЙ ИЗ НИХ.....	101
7.1. Получение изделий из полимерных композиционных материалов способом контактного формования полимеров	103
7.2. Получение изделий из полимерных композиционных материалов по технологии формования с эластичной диафрагмой.....	108
7.3. Получение изделий из полимерных композиционных материалов по технологии формообразования давлением	113
7.4. Получение изделий из полимерных композиционных материалов прессованием в формах.....	115
7.5. Получение изделий из полимерных композиционных материалов по технологии формообразования намоткой	120
7.6. Получение изделий из полимерных композиционных материалов методом пултрузии	123
Контрольные вопросы и задания	125
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	127
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	128

ВВЕДЕНИЕ

Уровень развития техники в значительной степени определяется наличием необходимых материалов. Развитие научно-технического прогресса требует разработки новых материалов с высокой прочностью и модулем упругости, с высокой надежностью и долговечностью, термо- и светостабильностью, водостойкостью и стойкостью в агрессивных средах, атмосферо- и погодоустойчивостью, позволяющих получать конструкции с минимальной массой, достаточно легко перерабатываемых, способных работать при высоких и низких температурах, в тяжелых условиях нагружения.

Но открытие принципиально новых материалов происходит крайне редко, поэтому в настоящее время основным направлением в разработке новых материалов является создание материалов путем соединения уже известных, т. е. получение композиционных материалов. Аналогичная ситуация и в области полимерного материаловедения – требуются полимерные материалы с новыми свойствами, но создание новых полимеров и освоение их выпуска практически не происходит. Кроме того, традиционные полимеры в большинстве случаев не удовлетворяют жестким и часто противоречивым требованиям, предъявляемым к новым материалам. А композиционный материал, состоящий из нескольких фаз – одной непрерывной фазы (матрицы) и второй (одной или более) дисперсной фазы, или состоящий из двух или более непрерывных фаз (матрицы) с различными дисперсными фазами в каждой непрерывной фазе, позволяет широко варьировать свойства материала и достигать свойств, не присущих компонентам в отдельности.

Поэтому модификация известных полимеров и комбинирование их с различными веществами и между собой является в настоящее время одним из основных способов создания новых полимерных материалов.

Существуют следующие виды полимерных композиционных материалов (ПКМ): полимеры, содержащие твердые дисперсные частицы или волокна; смеси полимеров; полимеры, содержащие жидкости в виде включений или пластификаторов; полимеры, содержащие газообразные наполнители. Введение того или иного наполнителя в определенном количестве, выбранный способ получения композита позволяют разработать материал с особым комплексом свойств, существенно зависящих от вида наполнителя, и, в ряде случаев, удешевить его.

Несмотря на успехи в области получения полимерных композитов, теоретические основы, позволяющие установить закономерности между составом и условиями получения композита с его структурой и свойствами до сих пор отсутствуют. Поэтому экспериментальные достиже-

ния в области разработки композиционных полимерных материалов значительно опережают их теоретическую интерпретацию. В связи с этим расширение и углубление знаний о полимерных композиционных материалах является актуальным.

В настоящем учебном пособии рассмотрены основные виды полимерных композиционных материалов, основы их получения посредством объединения полимеров и газообразных, жидких и твердых наполнителей различной геометрической формы (дисперсные частицы, волокна, объемные структуры) или посредством смешения нескольких полимеров. Описаны основные закономерности изменения важнейших физико-механических свойств полимеров при наполнении.

Пособие может быть полезно студентам и аспирантам, обучающимся по направлению «Химическая технология», научным работникам и производственникам, занимающимся получением и исследованием свойств полимерных композиционных материалов.

Глава 1

ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ С ТВЕРДЫМИ ДИСПЕРСНЫМИ ЧАСТИЦАМИ

Твердые *наполнители* могут быть минеральными, органическими, керамическими и металлическими. По форме это могут быть мелкодисперсные порошки и волокнистые материалы.

Наибольшее распространение получили мелкодисперсные наполнители минерального происхождения: тальк, мел, каолин, слюда, асбест, белая сажа, аэросил, оксиды металлов. Широко используется для создания композитов, особенно эластомерных, технический углерод (сажа). В ряде случаев для наполнения полимеров применяют органические наполнители: лигнин, древесную муку и др. Для получения материалов со специальными свойствами, в частности с повышенными тепло- и электропроводностью, полимеры наполняют металлическими порошками [1].

Свойства некоторых дисперсных наполнителей приведены в табл. 1.

Таблица 1

Свойства дисперсных наполнителей

Наименование	Формула	Плотность, г/см ³	Твердость по Моосу	Температура, °С	
				плавления	размягчения
Каолин	$Al_4[Si_2O_5]_2(OH)_8$	2,6	1	–	1000
Тальк	$Mg_3[Si_4O_{10}](OH)_2$	2,8	1	1500	–
Слюда	$KAl_2[AlSi_3O_{10}](OH;F)_2$	2,8	2,5–3,5	–	1290
Мел	$CaCO_3$	2,6–2,9	3	–	920
Аэросил	SiO_2	2,4	4–6	1400	–
Белая сажа	$SiO_2 \cdot H_2O$	2,2	–	1200	–
Асбест	$Mg_6[Si_4O_{10}](OH)_8$	2,7	–	1550	–
Гипс	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	2,3	2	–	550
Технический углерод (сажа)	C	1,8	3	–	–

К наполнителям предъявляют *общие* и *специальные* требования, соответствие которым позволяет придавать полимерным композитам необходимые свойства. К *общим требованиям* относятся высокая сма-

чиваемость полимерным материалом, низкая стоимость, химическая и термическая стойкость, хорошая диспергируемость в полимере, нетоксичность. *Специальные* требования определяются решаемыми задачами при разработке нового материала: повышение теплостойкости, электропроводности, создание негорючих материалов, улучшение технологичности, снижение плотности материала и др.

Наполнители влияют на технологические, физико-механические, теплофизические и другие свойства материалов, кроме того, они, как правило, уменьшают их стоимость, поскольку в большинстве случаев дешевле полимеров.

1.1. Свойства наполненных полимерных композитов

Наполненный дисперсными частицами полимер представляет собой двухфазную коллоидную систему, состоящую из полимерной дисперсионной среды и частиц жесткой дисперсной фазы. Для таких систем действует общее правило: механические свойства любых двухфазных систем в основном определяются свойствами дисперсионной среды, а влияние дисперсной фазы менее значительно и проявляется через дисперсионную среду. Поэтому свойства многокомпонентных систем зависят от состава не линейно, а изменяются весьма сложным образом [2].

Для создания полимерных материалов с заданными свойствами путем наполнения дисперсными частицами необходимо знать закономерности влияния наполнителей (дисперсной фазы) на свойства полимеров (дисперсионную среду). Только в этом случае возможно научно обоснованное управление свойствами полимера. Но, к сожалению, это влияние в полной мере еще не изучено, имеется много необъясненных экспериментальных фактов, влияние многих параметров до конца не установлено. Поэтому в данном учебном пособии будут рассмотрены наиболее общие закономерности.

1.2. Влияние характеристик наполнителя на деформационные свойства

Все деформационные свойства полимеров можно разделить на две группы.

Первая группа деформационных свойств характеризует сопротивляемость тел деформации – это вязкость расплава (μ), модуль упругости (E – при продольной деформации, G – при сдвиге, M – общий), твердость (H), предел текучести (σ_T).

Вторая группа свойств характеризует предельную способность тел деформироваться – это предельная деформация при разрушении, например относительное удлинение при разрыве (ϵ_p) (рис. 1).

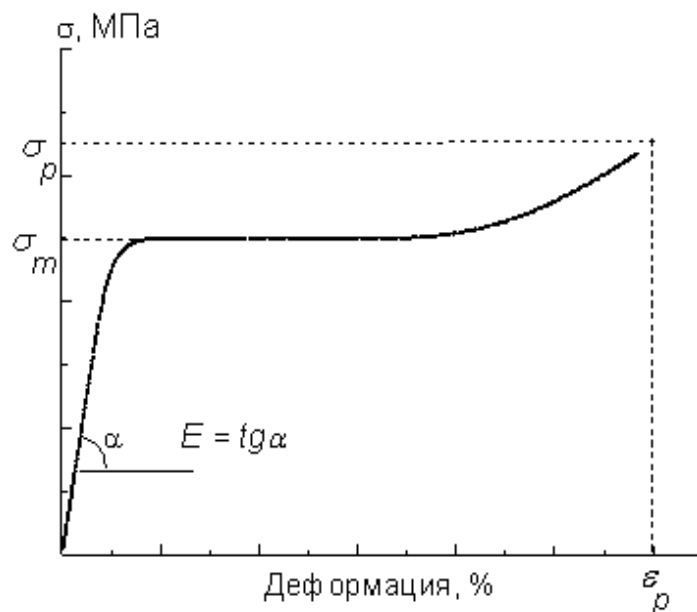


Рис. 1. Деформационно-прочностная кривая полимера при $T_{xp} < T < T_{cm(nl)}$

Форма частиц

Наиболее сильное влияние на деформационные свойства композита оказывает форма частиц наполнителя: чем сложнее форма частицы, тем больший объем полимера эта частица связывает и тем большее сопротивление деформированию макромолекул она оказывает.

Удельная поверхность и размер частиц

Увеличение размера частиц наполнителя вызывает противоположное влияние на свойства полимерного композиционного материала (ПКМ). Это обусловлено тем, что с увеличением размера частиц наполнителя уменьшается его удельная поверхность. С повышением удельной поверхности ($S_{уд}$) наполнителя сопротивляемость ПКМ деформированию возрастает.

Влияние качества диспергирования наполнителя

Качество диспергирования наполнителя характеризуется количеством и размером агломератов, образованных первичными частицами. Образование агломератов означает усложнение формы диспергированных частиц. Следовательно, ухудшение качества диспергирования наполнителя ведет к повышению модулей упругости (E , G , M), вязкости μ , твердости H , предела текучести σ_T и уменьшению относительного удлинения при разрыве ϵ_p .

Деформация полимера под действием внешних механических сил обусловлена следующими *тремя факторами*:

- изменением межзатомных расстояний;
- изменением конформаций макромолекул;
- перемещением макромолекул относительно друг друга (течением).

Введение твердых дисперсных частиц в полимеры снижает способность полимеров к *изменению конформации макромолекул* и к *перемещению* относительно друг друга. В результате этого повышается их сопротивляемость деформированию и снижается величина предельной деформации.

Такое влияние обусловлено следующими причинами.

Первая причина – это наличие на поверхности частиц наполнителя адсорбированных макромолекул полимера, в результате чего у твердой поверхности наполнителя образуется слой полимера с пониженной подвижностью. С удалением от поверхности наполнителя подвижность сегментов адсорбированных макромолекул повышается. Поскольку удельная поверхность наполнителей может быть очень высока (сотни м²/г), то доля полимера с пониженной подвижностью довольно значительна. Наличие части «заторможенных» макромолекул затрудняет деформацию композиции и ведет к повышению упругости, твердости и вязкости полимера, снижению деформации течения.

Зависимость модуля упругости (E), твердости H , вязкости μ полимеров от объемного содержания наполнителя отражена на рис. 2.

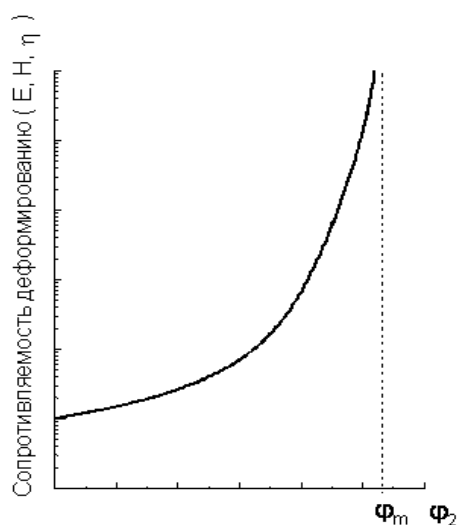


Рис. 2. Зависимость сопротивляемости деформированию полимеров от объемного содержания наполнителя

Вторая причина – это образование дисперсными частицами пространственной непрерывной сетки, которая оказывает дополнительное сопротивление деформированию. Образование такой непрерывной сетки возможно лишь при достижении определенной концентрации наполнителя в полимере, называемой *перколяционной*. Роль этой причины увеличивается с ростом концентрации наполнителя.

Третья причина – модуль упругости твердых частицы наполнителя выше модуля упругости полимеров, поэтому наполнители не способны

к значительным деформациям по сравнению с полимерами. Поэтому замена части полимера твердыми частицами снижает способность композиции к деформации и повышает ее сопротивление деформированию.

Все эти факторы вызывают нелинейное повышение модулей упругости (E , G , M), вязкости μ , твердости H , предела текучести σ_T и уменьшение относительного удлинения при разрыве ϵ_p с увеличением содержания наполнителя. Однако математическая интерпретация этих зависимостей очень сложна.

Свойства наполненных полимерных композитов определяются характеристиками полимерной матрицы, дисперсного наполнителя и их взаимодействием на границе раздела. В результате этого взаимодействия уменьшается подвижность макромолекул и их сегментов в граничном слое, что приводит к повышению температур стеклования и текучести.

Высокие твердость и модуль упругости являются универсальными свойствами всех твердых дисперсных наполнителей. Поэтому наполнители нашли широкое применение для повышения этих характеристик у полимерных композиционных материалов как на основе термопластов, так и реактопластов.

Однако повышение прочности при введении наполнителя наблюдается не у всех полимеров. С другой стороны, не каждый наполнитель повышает прочность полимерного тела.

1.3. Прочность наполненных полимеров

Прочность характеризует способность тел противостоят какому-либо виду разрушения, например механическому. Разрушение может происходить при различных видах механического воздействия. Наиболее часто используемыми характеристиками прочности являются: разрушающее напряжение при растяжении σ_p , разрушающее напряжение при сжатии $\sigma_{сж}$, ударная вязкость a и a_n (индекс n означает, что образец с надрезом), работа разрушения w и ряд других характеристик. Зависимости прочностных свойств полимерных композитов от типа дисперсных наполнителей весьма сложны и разнообразны [2].

Процесс разрушения наполненного полимера согласно *теории прочности*, основоположником которой является А.А. Гриффит, а ее продолжателем – С.Н. Журков, имеет три стадии: зарождение трещин, их стабильный рост и катастрофический рост трещин, приводящий к разрушению материала. Теория прочности основана на сопоставлении упругой энергии, высвобождающейся при распространении трещин, с энергией, затрачиваемой на создание новой поверхности при образовании этих трещин.

Под действием нагрузки в полимере возникают микротрещины, источником которых являются дефекты материала, а также места перенапряжений. Перенапряжения образуются при формировании образца, например как результат не успевших пройти релаксационных процессов или вследствие термической усадки материала. Кроме того, образованию первичных трещин в полимере способствуют флуктуации тепловой энергии, т. е. локальные резкие возрастания внутренней энергии, вызывающие разрыв химических связей.

В композите частицы наполнителя практически не деформируются вместе с полимерной матрицей из-за большой разницы в модулях упругости компонентов. Следовательно, в процессе деформирования на границе полимер–наполнитель возникают перенапряжения, способствующие появлению трещин в матрице. Кроме того, в случае невысокой адгезии между компонентами может происходить отслаивание полимера от наполнителя при деформировании ПКМ.

Наличие таких трещин и отслоений полимера от наполнителя хорошо видно при помощи микроскопа в растянутых композитах.

Таким образом, при деформировании материала частицы наполнителя являются источником дефектов и трещин в полимере.

Размер трещин и отслоений пропорционален размеру дисперсных частиц. Если размер частиц наполнителя меньше критического, то образующиеся трещины или отслоения также меньше критического и не вызывают разрушения материала. Вместе с тем на отслоение полимера от наполнителя и образование микротрещин тратится приложенная к образцу энергия. В результате диссипации энергии в объеме композиции её прочность повышается. Поэтому введение высокодисперсного наполнителя повышает прочность полимера.

Если размер частиц наполнителя больше критического, то его введение в полимер вызывает возникновение крупных трещин и ведет к разрушению материала при меньших нагрузках, чем без наполнителя.

Ударная вязкость (a и a_n) представляет собой работу разрушения w при высокой скорости деформирования, соответствующей удару. Поэтому закономерности влияния дисперсного наполнителя на a и w аналогичны.

Введение грубодисперсных наполнителей с размером частиц больше критического вызывает резкое снижение a и w композита аналогично снижению прочности и предельной деформации полимера. Чем больше содержание наполнителя и крупнее размер его частиц, тем меньше ударная вязкость и работа разрушения композита.

Если размер частиц наполнителя меньше критического, то влияние зависит от физического состояния полимера и может быть различным. Для высокоэластических сетчатых полимеров (резин) высокодисперс-

ные наполнители незначительно снижают предельную деформацию, но значительно повышают прочность. Работа разрушения таких полимеров при наполнении, как правило, возрастает.

Повышение работы разрушения w материалов при наполнении называют *усилением*.

Таким образом, чем больше размер частиц наполнителя, тем больше напряжения в матрице около этих частиц и тем при меньшей нагрузке в полимере возникают крупные трещины и происходит разрушение материала. Упрочнение полимеров наполнителем имеет место при размере дисперсных частиц меньше некоторого критического размера.

1.4. Фазовая структура композитов с дисперсными наполнителями

Важной характеристикой композита, наполненного дисперсными частицами, является *содержание наполнителя*, которое должно быть оптимальным как с точки зрения возможности переработки композита (с увеличением количества наполнителя значительно возрастает вязкость материала и усложняется его переработка), так и с точки зрения влияния на эксплуатационные характеристики [3]. При содержании наполнителя выше определенного значения многие свойства композита существенно ухудшаются в результате неравномерного распределения по объему материала. Обычно содержание наполнителя для композитов, полученных смешением, не превышает 50 % по массе. На рис. 3 показана зависимость модуля упругости при изгибе $E_{изг}$ композита от содержания наполнителя в полипропилене.

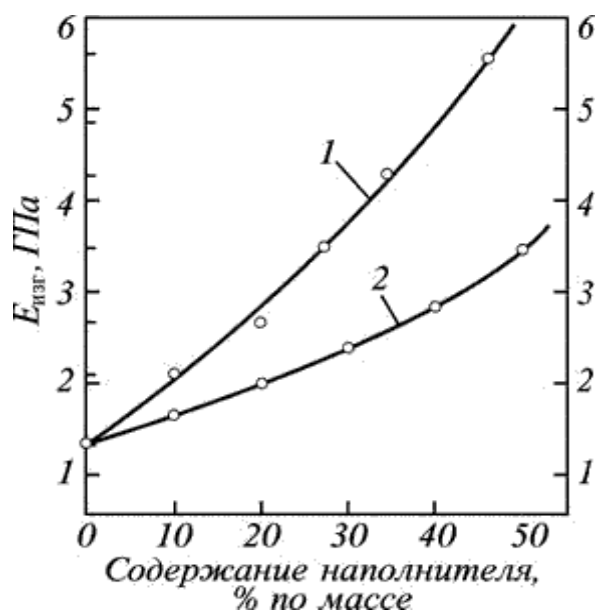


Рис. 3. Влияние содержания талька (1) и мела (2) на модуль упругости при изгибе ($E_{изг}$) полипропилена

Из приведенных данных следует, что различные наполнители по-разному влияют на модуль упругости (жесткость) композита на основе полипропилена. Но независимо от типа наполнителя при увеличении его содержания модуль упругости возрастает, что является следствием уменьшения гибкости макромолекул из-за возникающих физических связей между частицами наполнителя и макромолекулами полимера.

Другой характеристикой порошкообразного наполнителя, определяющей свойства композита, является *размер его частиц*, который может колебаться от нескольких нанометров до десятков и сотен микронов. Размер частиц, их фракционный состав, а также форма частиц влияют на технологию производства и свойства композитов и изделий из них.

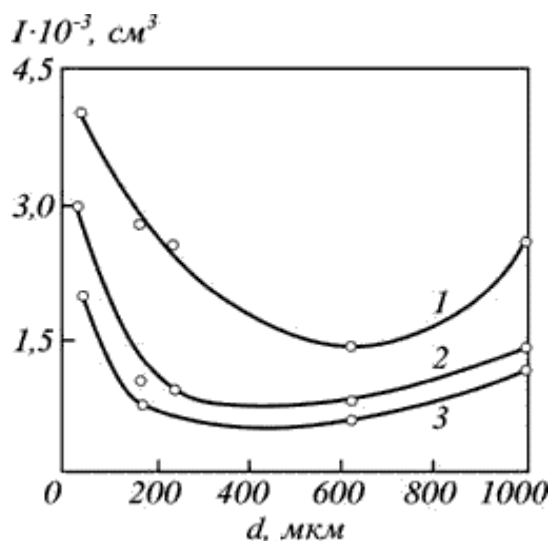


Рис. 4. Зависимость износа (I) композиций на основе полиэтилена от размера частиц наполнителя (порошка железа) при его объемном содержании:
1 – 5 %; 2 – 10 %; 3 – 20 %

На рис. 4 показано изменение износостойкости полиэтилена при увеличении размеров частиц наполнителя.

1.5. Другие свойства композитов с дисперсными твердыми частицами

Дисперсные наполнители повышают вязкость материала и температуру переработки по сравнению с «чистым» полимером, снижают технологическую усадку и повышают размерную стабильность готовых изделий, увеличивают модуль упругости материала. Введением в композиты твердых дисперсных наполнителей можно повлиять и на другие свойства материала: повысить теплостойкость, снизить горючесть, увеличить твердость и прочность, изменить адгезионную способность покрытий на основе композитов, фрикционные свойства композитов, электрофизические характеристики, теплопроводность и др. [4].

Например, для придания огнестойкости в полимеры вводят специальные наполнители – антипирены. Для защиты подводных частей морских судов от обрастания раковинами в полимеры могут вводиться соединения мышьяка, закиси меди или окиси ртути. Для предохранения изделий от поражения грибками и плесенью в полимерные материалы вводят наполнители – фунгициды (пентахлорфенол, соединения меди). Для создания термочувствительных изделий применяют пигменты, способные менять цвет в зависимости от температуры (соли меди, серебра, кобальта, никеля, хрома или молибдена, переходящие при достижении определенной температуры из одной модификации в другую с изменением первоначальной окраски).

1.6. Способы введения твердых дисперсных частиц в полимеры

Наиболее распространенными способами введения твердых дисперсных наполнителей [3] в полимеры являются следующие:

1) смешение наполнителя с полимером, находящимся в вязкотекучем состоянии (смешение производят в специальных смесителях валкового, шнекового или лопастного типа);

2) смешение раствора полимера с наполнителем с последующим удалением растворителя при необходимости (смешение производят в шаровых и бисерных мельницах и других высокоэффективных смесителях; этим способом получают эмали и краски, для которых не требуется удаление растворителя);

3) введение наполнителя в латекс полимера с последующей коагуляцией смеси и удалением воды (при получении резин смешение технического углерода (сажи) с латексом каучука производят в специальных смесителях валкового типа);

4) проведение полимеризационного наполнения, позволяющего получить равномерное и однородное распределение наполнителя в массе полимерного связующего (процесс проводят в реакторах смешением газообразного или жидкого мономера с мелкодисперсным порошком наполнителя и последующей полимеризации мономера).

Контрольные вопросы и задания

1. Какова цель введения твердых дисперсных частиц в полимеры?
2. Какие Вы знаете твердые наполнители, используемые для получения полимерных композиционных материалов?
3. Приведите основные характеристики твердых дисперсных наполнителей.
4. Какие деформационные свойства полимеров Вы знаете?

5. Какие характеристики твердых дисперсных частиц оказывают влияние на деформационные свойства композитов?
6. Что такое перколяция?
7. От чего зависит прочность наполненных полимеров?
8. Охарактеризуйте фазовую структуру композитов с дисперсными наполнителями.
9. Какие способы получения наполненных полимерных композиционных материалов Вы знаете?
10. Перечислите области применения наполненных дисперсными частицами полимеров.

Глава 2 НАПОЛНЕННЫЕ ВОЛОКНАМИ ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Главная цель наполнения полимеров волокнами – получение сверхпрочных и легких материалов [3, 5].

Прочность и легкость материала определяют возможность использования материала в космической, авиационной и автомобильной технике, поэтому композиции из наполненных волокнами (определяют прочность) полимеров (определяют легкость) получили широкое распространение.

Показатели полимеров, наполненных волокнами – удельная прочность (отношение разрывной прочности к плотности) и удельный модуль упругости (отношение модуля к плотности) волокнонаполненных полимеров (волоконитов) – превосходят такие показатели для наиболее прочных и жестких материалов, таких как алюминий или сталь.

2.1. Компоненты композитов с волокнистыми наполнителями

В качестве *полимерного связующего* для получения высокопрочных композиций используют в основном *термореактивные олигомеры*: эпоксидные, фенолформальдегидные, кремнийорганические, полиэфирные и др., которые после пропитки ими волокна и формования изделия отверждаются. Как правило, термореактивные смолы имеют различные функциональные группы (эпоксидная, гидроксильная, карбонильная и др.), поэтому обладают высокой адгезией к волокну.

В последнее время в качестве связующего все чаще стали использовать *термопластичные полимеры*. Однако наполнение их возможно только короткими хаотично расположенными волокнами. Процесс проводят смешением коротковолокнистых наполнителей или рубленого волокна с полимером с получением дисперсно-упрочненного композита.

При смешении длинное волокно ломается и соотношение длины волокна (l) к диаметру волокна (D) оказывается неудовлетворительным, менее 100. Поэтому получить композиции, наполненные длинными волокнами, на основе термопластичных полимеров с очень высокими прочностными характеристиками не удастся. При наполнении термопластичных полимеров волокнами желательно даже незначительное увеличение прочности композита.

Упрочняют волокнами в основном высокомодульные термопласты: полиамиды, полиэтилентерефталат, полибутилентерефталат, поликарбонат, полипропилен, полиимид, АБС-пластики и др. Для повышения адгезии неполярных полимеров (например, полипропилена, полиэтилена и др.) к волокну проводят их модификацию.

Связующее в наполненном волокнами полимерном композиционном материале (волокните) обеспечивает единство и форму материала, перераспределяет нагрузку между волокнами.

Волокно – это форма материала, имеющая высокое отношение продольных размеров к поперечным (не менее 10...100) при небольших поперечных размерах (менее 0,25 мм). Прочность и модуль упругости волокна значительно выше прочности и модуля этого же материала в блоке [5, 6].

Используемые для наполнения полимеров **волокна** можно разделить на две группы:

- *непрерывные волокна (безуглеродные, углеродные или органические);*
- *короткие волокна (природные и синтетические).*

К *непрерывным* безуглеродным волокнам относят стеклянные, керамические (из оксидов металлов), базальтовые, борные, металлические и др. волокна. Углеродные волокна получают медленной карбонизацией органических волокон, чаще всего волокон из полиакрилонитрила, в инертной атмосфере. Органические волокна, например арамидные, получают вытягиванием расплава полимера из фильеры.

Из *природных коротких* волокон нашли применение волластонитовые и асбестовые волокна. Волластонит – это игольчатый силикат кальция). Из асбестов используют хризотилковый асбест, который представляет собой сильно гидратированный силикат магния.

Синтетические короткие волокна получают путем выращивания нитевидных монокристаллов из различных соединений (оксидов, карбидов, нитридов и др.). Эти монокристаллы из-за совершенства строения обладают очень высокими механическими свойствами. Такие наполнители получили название «усы».

Волокна несут основную долю нагрузки, прикладываемой к материалу, и определяют его прочность.

При сочетании волокон с полимерным связующим появляется возможность получить материал, обладающий более высокой прочностью, чем отдельные его компоненты в блоке.

Полимерные композиты, наполненные длинными волокнами или волокнистыми текстильными материалами, называются **армированными пластиками**.

Таким образом, связующее в наполненном волокнами полимерном композиционном материале (волокните) обеспечивает монолитность материала, а волокна несут основную нагрузку при деформировании и обеспечивают его прочность.

2.2. Влияние различных факторов на свойства полимеров с волокнистым наполнителем

Свойства полимерных композиционных материалов с волокнистыми наполнителями зависят не только от *свойств и соотношения исходных компонентов*, но и от *длины волокна, адгезии между полимером и волокном, пространственного расположения* (укладки) волокон в материале [7, 8].

Соотношение модулей упругости волокна и связующего

Модуль упругости волокна почти всегда больше модуля упругости полимера. Именно такое соотношение модулей упругости компонентов позволяет реализовать высокие прочностные свойства композита, наполненного волокнами. Если модуль упругости связующего слишком низок, то прочностные возможности композита будут реализовываться далеко не в полной степени. Это обусловлено невозможностью передачи большой нагрузки от волокна другому волокну через матрицу с низким модулем упругости. Оптимальное соотношение модулей упругости E_1/E_2 – около 10, где E_1 – модуль упругости волокна, E_2 – модуль упругости полимера.

Содержание волокна

На рис. 5 показано изменение прочности различных термопластов: полистирола, АБС-пластика, сополимера стирола и акрилонитрила, поликарбоната, полиамида 66 при их наполнении стеклянным волокном.

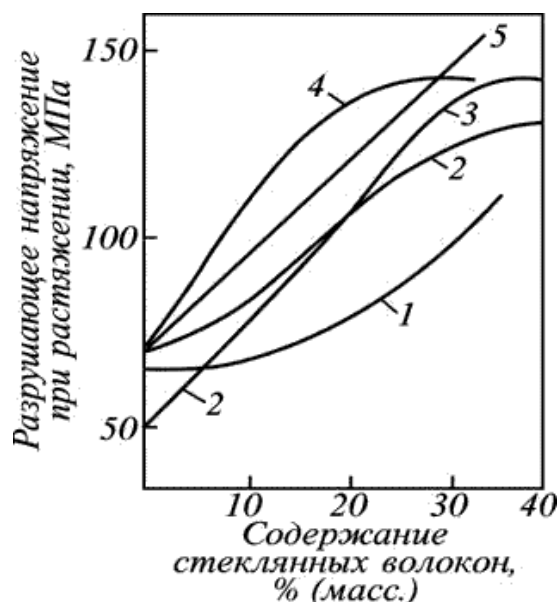


Рис. 5. Влияние содержания волокна на прочность при растяжении термопластов: 1 – полистирола; 2 – АБС-пластика; 3 – сополимера стирола и акрилонитрила; 4 – поликарбоната; 5 – полиамида 66

Из приведенных данных видно, что для полимеров существует предельное содержание наполнителя, превышение которого приводит к снижению прочностных свойств композита.

Длина волокна

Если волокна в композите не являются непрерывными, то нагрузка от одного волокна к другому в продольном направлении передается через связующее по соприкасающимся участкам волокна. При этом волокно испытывает растягивающую нагрузку, а полимер – сдвиговую.

Если все волокна имеют одинаковую длину, то в среднем волокна будут перекрываться с окружающими волокнами на половину их длины. Прочность полимера значительно ниже прочности волокна. Поэтому для обеспечения высокой прочности композита волокна должны иметь длину не менее критической ($l_{кр}$).

Отношение длины волокна ($l_{кр}$) к его диаметру (D) должно быть не менее 10. Экспериментальные данные показывают, что в большинстве случаев $l_{кр}/D$ должно составлять 100, а в некоторых – 1000.

Увеличение длины волокна существенно повышает модуль упругости композита [3].

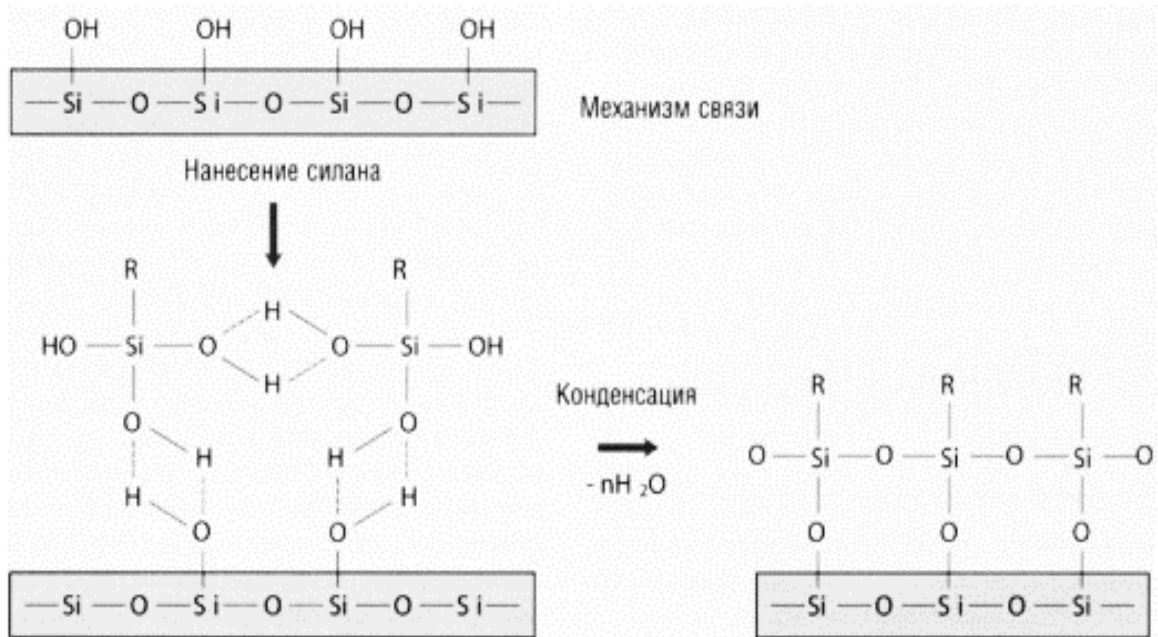
Адгезия между фазами

Для реализации высокой прочности волокниста необходима высокая адгезия между волокном и полимерным связующим.

В большинстве случаев адгезия между волокном и полимером недостаточна для реализации максимальных прочностных возможностей композита. Поэтому для улучшения связи между полимером и волокном применяется аппретирование поверхности волокна.

Аппретирование – это обработка поверхности наполнителя веществом, называемым аппретом, которая повышает прочность адгезионной связи между твердым наполнителем и полимерной матрицей [9, 10].

В качестве аппретов используют химические соединения с двойной функциональностью. Считается, что одна функциональная группа аппрета реагирует с химическими группами на поверхности наполнителя, а вторая его группа или реагирует с полимером, или обеспечивает хорошую адгезию с ним. В результате обработки аппретом на поверхности минерального наполнителя появляется тонкий слой органического вещества, с которым полимер имеет более высокое сцепление, чем с поверхностью неорганического вещества. На схеме показана обработка стеклянного наполнителя силановым аппретом.



Кроме того, возможно образование химических связей полимера с углеводородным (например, R – винильная группа) покрытием наполнителя.

В качестве аппретов используются элементоорганические соединения (кремнийорганические, титанорганические, хроморганические и др.), такие как винилтриацетоксисилан, аминопропилтриэтоксисилан и др.

Ориентация волокон

В зависимости от геометрии армирующих компонентов и их взаимного расположения композиционные материалы подразделяются:

- **на изотропные композиты** – имеют одинаковые свойства во всех направлениях;
- **анизотропные композиты** – свойства которых зависят от направления.

К числу изотропных композитов относятся хаотично армированные материалы. Упрочнение хаотично армированных композитов осуществляется дисперсными частицами или короткими (дискретными) волокнами, ориентированными в пространстве случайным образом (рис. 6, а, б). В качестве таких частиц используют отрезки волокон или нитевидные кристаллы (усы).

Такие композиты называются **квазиизотропными**, т. е. анизотропными в микрообъемах, но изотропными в макрообъеме всего изделия.

К числу изотропных также относятся композиты, армированные длинными волокнами, ориентированными в пространстве определенным образом (рис. 6, в).

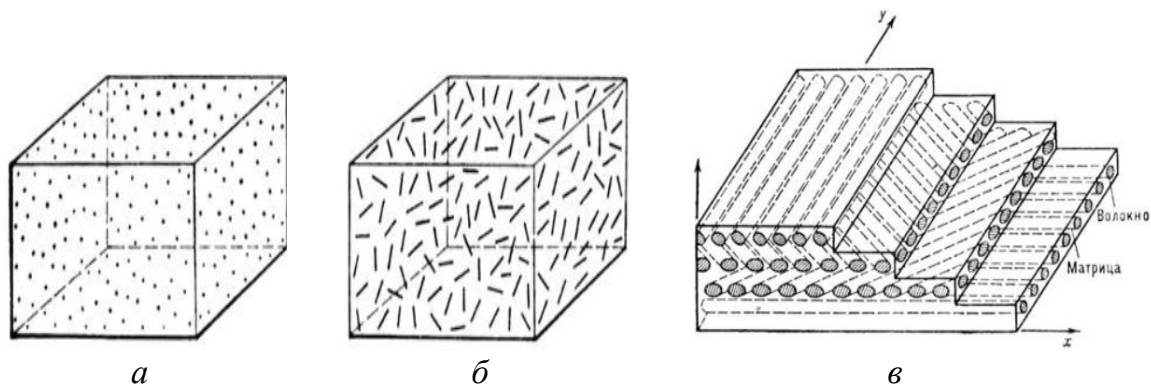


Рис. 6. Схемы композиционных материалов, наполненных дисперсными частицами (а), короткими (б) и длинными (в) волокнами

По расположению волокна композиты подразделяются:

- на одноосноармированные (с расположением арматуры вдоль одной оси);
- двухосноармированные (с плоскостным расположением арматуры);
- трехосноармированные (с объемным расположением арматуры).

Материалы, наполненные длинными однонаправленными волокнами, обладают анизотропией свойств. Для снижения анизотропии композита волокна в материале располагают так, чтобы они были ориентированы в различных направлениях (рис. 7). Композиционный материал может представлять слоистую структуру, в которой каждый слой армирован большим числом параллельных непрерывных волокон.

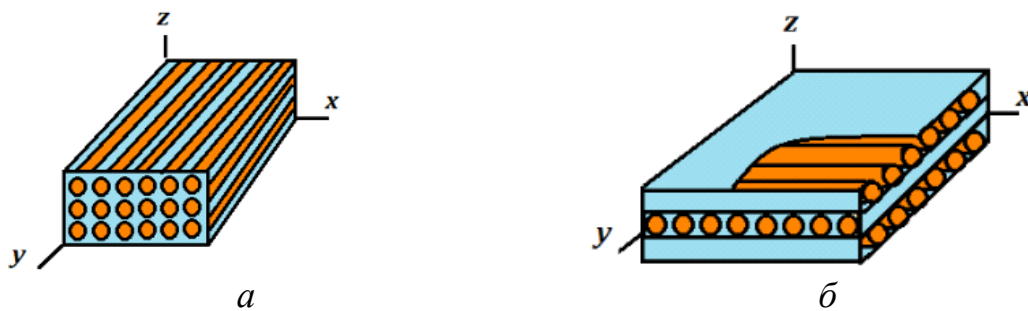


Рис. 7. Схемы композиционных материалов, наполненных волокнами: а – одноосноармированный композит; б – двухосноармированный композит

К **ортотропным** материалам относят композиты, армированные последовательно чередующимися слоями волокон в двух взаимно перпендикулярных направлениях (рис. 7, б).

Волокна упрочняют полимер только в продольном направлении, а в поперечном направлении свойства материала оказываются близкими к свойствам ненаполненного полимера. Наблюдается сильно выраженная анизотропия механических свойств. Это в подавляющем большинстве случаев отрицательное качество волокнитов.

Расположение волокон в композите с ориентацией в двух, трех или большем числе направлений позволяет устранить этот недостаток, но при этом не удастся получить такие высокие значения прочности и модуля упругости, как у композита с одноосной ориентацией в продольном направлении.

Отношение прочности композита с многоосной ориентацией волокон к теоретическому значению прочности композита с однонаправленными волокнами называется *коэффициентом эффективности упрочнения* (K_y).

Ниже приведены коэффициенты эффективности упрочнения композиций K_y для различных видов ориентации волокон в композите:

- а) при *одноосной ориентации* вдоль волокон $K_y = 1$;
- б) при *двухосной ориентации* в одной плоскости: вдоль одной из осей ориентации волокон $K_y = 0,5$; под углом 45° в плоскости волокон $K_y = 0,25$; перпендикулярно к плоскости ориентации волокон $K_y = 0,08$;
- в) при *трехосной пространственной ориентации* вдоль любой из трех осей ориентации $K_y = 0,3$;
- г) при *четырёхосной ориентации* в одной плоскости вдоль любой из четырех осей $K_y = 3/8$.

Чем больше осей ориентации, тем меньше анизотропия свойств композита, но ниже и коэффициент эффективности упрочнения. При хаотической ориентации непрерывных («бесконечно» длинных) волокон анизотропии свойств у композита не наблюдается, но коэффициент эффективности усиления равен 0,15, а для композита с хаотической ориентацией относительно коротких волокон (l/D равен 100) K_y не превышает 0,1.

2.3. Получение полимерных композитов, наполненных волокнами

Методы получения изделий из полимерных композиций с волокнистыми наполнителями очень разнообразны и зависят как от вида связующего, так и от вида наполнителя. Принципиально отличаются эти методы для композитов с короткими и «бесконечно» длинными (непрерывные) волокнами [9, 10].

Получение полимерных композитов с короткими волокнами и изделий из них

Материалы с короткими волокнами получают путем *смешения* волокон с полимерами или *пропиткой* волокон полимерным связующим. В качестве коротких волокон в полимерных композитах могут применяться как природные волокна (воластонит, асбест), так и рубленные или разрезанные до заданной длины (обычно 8 мм) волокна.

Термопластичные полимеры и высокомолекулярные поликонденсационные смолы в вязкотекучем состоянии *смешивают* с волокнами на роторных, валковых или шнековых смесителях. При смешении под действием высоких напряжений сдвига происходит разрушение и укорачивание волокна, что оказывает влияние на прочностные свойства композита.

Пропитка осуществляется жидкими олигомерными терморезактивными связующими, которые после пропитки и формования изделия подвергаются отверждению.

Для переработки композитов, наполненных короткими волокнами, в изделия применяют обычные методы переработки полимеров: литье под давлением, экструзия, прессование и др. Но композиции, наполненные волокнами, характеризуются очень высокой вязкостью. Поэтому технологические режимы их переработки несколько отличаются от режимов переработки ненаполненных полимеров.

Получение полимерных композитов с длинными волокнами и изделий из них

Волокна используют непосредственно в виде волокна, пучков, жгутов, ровницы (полуфабрикат прядильного производства – уплотнённая кручением волокнистая ленточка, из которой изготавливается пряжа), пряжи, различных текстильных материалов. Ориентация волокон в композите может быть одноосной, двухосной, слоистой и многоосной.

В качестве полимерного связующего практически всегда используют терморезактивные смолы с невысокой молекулярной массой, которые после формования изделия отверждают. Ограничение в выборе связующего обусловлено сложностью или даже невозможностью проведения смешения волокон с высоковязкими термопластичными полимерами, поскольку в результате такого смешения происходит разрушение и измельчение волокна.

Но в последнее время все чаще в качестве связующего стали применять термопластичные полимеры в виде волокон. В этом случае волокна наполнителя укладывают или переплетают с волокнами полимера так, чтобы волокна компонентов композита были равномерно распределены в объеме заготовки. Затем из такой заготовки формируют изделие под давлением при температуре выше температуры плавления полимера. При этом термопластичные волокна плавятся, растекаются за счет приложенного давления и связывают волокна наполнителя. Форму изделия фиксируют охлаждением.

Однако такой способ получения ПКМ еще не нашел широкого применения. В основном для получения композитов из полимерных материалов на основе непрерывных волокон используются *протяжка* и *намотка*.

Процессы получения изделий из композитов с бесконечно длинными волокнами очень специфичны и зависят не только от вида полимера и наполнителя, но и от конфигурации формируемого изделия.

Протяжка

Сущность метода состоит в протягивании большого числа непрерывных волокон, пропитанных вязкотекучим связующим, через фильеру, сечение которой определяет профиль получаемого изделия. После формования профиля связующее отверждают, что позволяет зафиксировать форму изделия. Этот метод еще называют *пултрузией*.

Данный метод используется для получения монолитных и полых профилей с различной формой поперечного сечения (круглой, треугольной, квадратной, прямоугольной и др.), длинномерных изделий разнообразного поперечного сечения.

Намотка

Сущность метода состоит в равномерной и послойной намотке пучка волокон, пропитанного связующим, на оправку с последующим отверждением связующего и извлечением оправки. Оправка имеет форму будущего изделия. Метод используется для получения различных пустотелых изделий, имеющих форму тел вращения: труб, бочек, цистерн, емкостей и др.

Технологический цикл формования изделия включает следующие стадии: подготовка волокнистого наполнителя, полимерного связующего (в случае «сухой» намотки используются препреги), пропитка, намотка и получение заготовки изделия, отверждение связующего (при повышенной или комнатной температуре), съем изделия с оправки.

Контрольные вопросы и задания

1. Какие волокна используются для получения полимерных композиционных материалов?
2. Какие полимеры используются для получения волокнитов?
3. Объясните причины упрочнения полимеров волокнами. Какова роль волокна и полимерного связующего в композиции?
4. Какие факторы оказывают влияние на свойства полимеров с волокнистым наполнителем?
5. Что такое аппретирование?
6. Что такое анизотропия свойств материалов с волокнистыми наполнителями?
7. Какие методы устранения анизотропии свойств Вы знаете, каковы их достоинства и недостатки?

8. Опишите влияние длины волокна, адгезии между волокнами и полимерным связующим на прочность однонаправленных волокнитов.

9. Объясните влияние концентрации компонентов (полимер, волокно) и соотношения их модулей упругости на прочностные свойства волокнитов.

10. Какие способы получения наполненных короткими и длинными волокнами полимерных композиционных материалов Вы знаете?

Глава 3 СМЕСИ ПОЛИМЕРОВ

Начиная с конца 60-х годов 20 века в развитии промышленности переработки пластмасс возникла тенденция опережающего роста объема выпуска смесей полимеров. Темп прироста выпуска смесей для создания конструкционных материалов в США уже к концу 80-х годов составил 12–14 % в год, а смесевых материалов для особо ответственных изделий – до 17 % в год, что заметно превышает рост общего объема производства пластмасс.

Указанные тенденции понятны, если их сравнить с положением дел в области классического материаловедения, где в качестве конструкционных материалов применяются в основном сплавы металлов.

Полимеры смешивают для получения полимерных материалов с *новыми улучшенными свойствами и расширения ассортимента* полимерных материалов.

Благодаря смешению удается улучшить самые разнообразные свойства полимеров:

- механические;
- реологические;
- теплофизические;
- фрикционные;
- диффузионные и другие.

Получение смесей полимеров пока не имеет столь широких возможностей для изменения свойств полимеров по сравнению с химическим синтезом, но это более простой путь создания новых материалов с комплексом полезных свойств [11].

Под *смесями полимеров* понимаются системы, полученные смешением двух или большего числа полимеров в условиях, при которых смешиваемые компоненты могут необратимо деформироваться [12].

Эти условия включают:

- *смешение при температурах* выше температуры стеклования или плавления;
- *смешение в растворе* с последующим удалением растворителя;
- *смешение олигомеров* с последующим повышением их молекулярной массы.

Для целенаправленного создания новых полимерных композиционных материалов с заданными свойствами путем смешения полимеров необходимо знать зависимости между составом композита, условиями смешения, структурой композита и его свойствами [13].

3.1. Совместимость полимеров

Если две низкомолекулярные жидкости нерастворимы друг в друге, то при их интенсивном перемешивании возникает эмульсия, которая после прекращения перемешивания быстро расслаивается.

Полимеры являются высоковязкими телами, в которых трудно достичь равновесного состояния. Если два полимера нерастворимы друг в друге, то после нагревания до температуры выше температуры текучести и интенсивного перемешивания возникшая эмульсия не расслаивается, сохраняя внешнюю однородность [14].

*Полимеры называют **совместимыми**, если они при смешении образуют истинный раствор друг в друге (однофазную смесь), и **несовместимыми**, если их смесь является эмульсией одного полимера в другом.*

Термодинамика дает в общем виде ответ на вопрос о способности полимеров к взаимному растворению.

Так, в соответствии со вторым законом термодинамики, самопроизвольный процесс сопровождается убылью свободной энергии или термодинамического потенциала ΔG . Изменение термодинамического потенциала в свою очередь связано с изменением энтальпии ΔH и энтропии ΔS :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S.$$

Изменение энтальпии определяется тепловым эффектом при смешении ($\Delta Q = \Delta H$). При выделении тепла изменение энтальпии отрицательно ($\Delta H < 0$). В большинстве случаев при смешении полимеров тепло поглощается, т. е. изменение энтальпии положительно ($\Delta H > 0$), но тепловой эффект обычно невелик.

Энтропия характеризует упорядоченность системы, поэтому при самопроизвольном перемешивании любых двух веществ, когда молекулы статистически равномерно распределяются по всему объему смеси, энтропия возрастает ($\Delta S > 0$).

Чем больше размер макромолекул полимеров, тем меньше их количество в единице объема и тем меньше число возможных комбинаций их взаимного распределения в смеси. По этой причине при смешении полимеров увеличение энтропии оказывается незначительным.

Это изменение энтропии хотя и мало, но положительно ($\Delta S > 0$). Следовательно, малое увеличение энтропии (при условии $\Delta H > 0$) не обеспечивает уменьшения ΔG , поэтому не наблюдается самопроизвольного смешения полимеров.

Возможно и снижение энтропии, так как при смешении полимеров происходит уменьшение числа способов расположения макромолекул данного полимера среди молекул другого полимера. Малое сродство полимеров друг к другу приводит к тому, что макромолекулы, как пра-

вило, располагаются вблизи себе подобных, что ведет к росту ближнего порядка в смеси и сопровождается уменьшением энтропии ($\Delta S < 0$). При условии $\Delta H > 0$ и $\Delta S < 0$ изменение термодинамического потенциала становится существенно положительным и взаимного растворения полимеров не происходит.

Сравнивая взаимную растворимость низкомолекулярных и высокомолекулярных соединений, следует отметить следующее:

- большинство мономеров смешивается друг с другом неограниченно;
- олигомеры с молекулярной массой до 10 тысяч взаиморастворимы неограниченно, или взаиморастворимость их значительна (проценты или десятки процентов);
- взаиморастворимость полимеров низка (доли процента), обычно мало зависит от температуры.

Таким образом, чем больше молекулярная масса полимеров, тем меньше их взаимная растворимость.

Из всех исследованных пар полимеров примерно 2–5 % взаиморастворимы (совместимы). Например, полностью или частично совместимы поливинилхлорид (ПВХ) и сополимер акрилонитрида с бутадиеном (СКН-40), поливинилацетат (ПВА) и нитрат целлюлозы, ПВХ и полиметилметакрилат (ПММА), полистирол (ПС) и поликапролактон, полибутадиен и бутадиен-стирольный сополимер (СКС-30), ПС и полифениленоксид (ПФО).

Несмотря на то, что подавляющее большинство полимеров несовместимы, их сродство друг к другу различно, что в определенной степени отражается на величине взаимной растворимости. Например, ПВХ более совместим с сополимером бутадиена с акрилонитрилом (СКН-18, СКН-26 и СКН-40), чем с полибутадиеном.

В ряде случаев используют простую априорную оценку совместимости. Для этого рассчитывают параметр растворимости полимеров δ , $(\text{Дж}/\text{м}^3)^{1/2}$:

$$\delta = \sqrt{E/V},$$

где E – энергия когезии, Дж; V – объем, м^3 ; E/V – плотность энергии когезии, Дж/ м^3 .

Если значения δ двух веществ приблизительно равны друг другу, то эти вещества будут смешиваться, т. е. взаимно растворяться. Это и определяет название данного параметра – «параметр растворимости». Если разница между параметрами растворимости двух полимеров A и B мала (например, меньше 0,1), то можно ожидать, что полимеры будут совместимы. Данный метод дает только приближенную оценку.

Точную информацию о взаимной растворимости полимеров дает фазовая диаграмма данной смеси – зависимость растворимости полимеров от их соотношения и температуры.

3.2. Фазовая структура смеси полимеров

Смесь двух несовместимых полимеров внешне выглядит однородной, но в действительности она является двухфазной. Рассмотрим особенности фазовой структуры смеси полимеров.

Размер частиц

Размер частиц зависит от свойств смешиваемых полимеров, условий, в которых смешение производится (температура, скорость сдвига), и от способа получения смеси.

Наименьший размер частиц при *механическом перемешивании* полимеров в вязкотекучем состоянии достигается при условии примерного равенства (или близких значений), *во-первых*, величин вязкости, *во-вторых*, параметров растворимости. Последнее обеспечивает, как правило, минимальное межфазное натяжение на границе раздела полимеров и наиболее эффективную передачу сдвиговых напряжений от матрицы (полимер *А*) к частице (полимер *Б*).

Третье условие достижения минимального размера частиц – это относительно малое их количество, когда в полимере *А* диспергируется не более 10...20 % (об.) полимера *Б*. Только в этих условиях невелико число столкновений частиц, т. е. незначительна коалесценция, приводящая к укрупнению частиц.

Размер частиц колеблется от 0,1 до 5...10 мкм. Большой размер частиц указывает на неэффективное смешение, на получение грубодисперсной смеси.

Малый размер частиц достигается *смешением латексов* (водных дисперсий) полимеров. В процессе эмульсионной полимеризации размер частиц латекса составляет 0,02...0,2 мкм. Если при смешении латексов не происходит сильной агрегации глобул диспергируемого полимера, то размер частиц в смеси может сохраниться таким же, как в исходном латексе.

При *смешении растворов* полимеров с последующим удалением растворителя размер частиц сильно зависит от скорости удаления растворителя. При медленном удалении растворителя расслаивание несовместимых полимеров может оказаться настолько интенсивным, что размер частиц составит сотни микрометров.

Часто применяют *метод полимеризационного совмещения*. При этом матричный полимер набухает в выбранном мономере, затем в

набухшей системе полимер–мономер инициируется полимеризация. Мономер, как правило, изначально совместим с полимером; расслаивание наступает лишь при достижении значительной молекулярной массы образующегося полимера из-за возникновения несовместимости двух полимеров. Обычно это происходит при достижении высокой вязкости смеси, которая препятствует коалесценции частиц, поэтому их размер оказывается небольшим (в пределах 0,01...1,0 мкм).

Форма частиц

В смеси полимеров форма частиц может быть исключительно *сферической* лишь при совмещении полимеров в виде латексов или при полимеризационном совмещении. При механическом совмещении под действием сдвиговых напряжений частицы деформируются и становятся *анизометричными*, ориентированными в том направлении сдвига, которое преобладало на заключительной стадии смешения.

Обращение фаз

При изменении соотношения полимерных компонентов в смеси полимеров происходит обращение фаз (рис. 8). Чем больше объемная доля диспергируемого полимера, тем больше частота столкновений частиц при перемешивании смеси, приводящая к коалесценции и увеличению их размера. Большие частицы эффективнее деформируются и, будучи анизотропными, легче контактируют друг с другом.

При содержании дисперсной фазы 30...70 % добавляемый полимер может образовать непрерывную фазу типа второй матрицы (рис. 8, б–г). Далее может возникнуть «*обращение фаз*», т. е. первоначальная матрица станет дисперсной фазой (рис. 8, д).

Для каждой конкретной смеси существует определенная область соотношений полимеров, в которой каждый полимер образует матрицу. Это структура двух «*взаимопроникающих фазовых сеток*» (рис. 8, в) [15].

Таким образом, соотношение полимеров, при котором может происходить обращение фаз, находится в интервале 3:7–7:3, однако для конкретной пары полимеров область сосуществования двух непрерывных фаз (матриц) оказывается более узкой.

На обращение фаз большое влияние оказывает соотношение вязкостей полимеров. Маловязкий компонент легче образует матрицу, более вязкий компонент сохраняется в виде частиц дисперсной фазы. При высоком содержании более вязкого полимера он тоже может образовать матрицу. Поэтому взаимопроникающие фазовые сетки (матрица в матрице) легче всего возникают при соотношении полимеров, близком к 1:1, и соотношении вязкостей, также близком к 1:1.

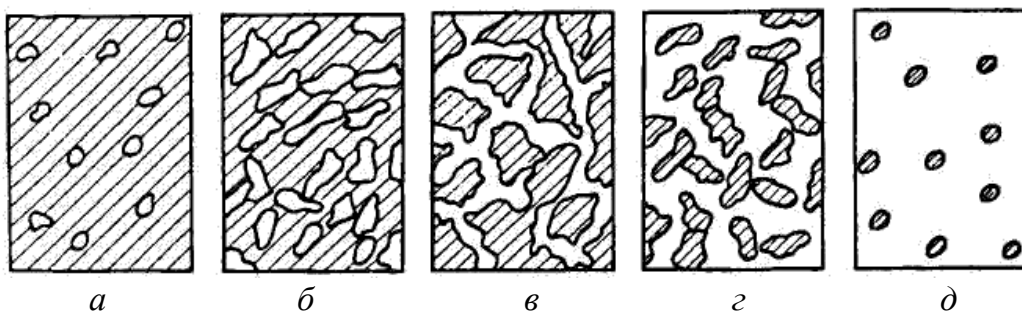


Рис. 8. Постепенный переход от одной непрерывной фазы к другой при увеличении содержания полимера дисперсной фазы в смеси (%):
a – 10, *б* – 25, *в* – 50, *г* – 75, *д* – 90

Образование взаимопроникающих сеток (ВПС) обычно наблюдается при полимеризации большого количества одного мономера в матрице другого полимера, когда неполное разделение фаз приводит к структуре полимер-полимерной смеси в виде ВПС.

В процессе полимеризации можно получить и взаимопроникающие пространственные сетки химических связей. Это возможно в случае, когда в смеси полимеризуются два мономера – каждый под действием своего, селективного инициатора. Тогда образующиеся макромолекулы разных полимеров, не будучи соединенными между собой химическими связями, оказываются тесно переплетенными. В таких случаях, как правило, происходит некоторое фазовое разделение на микроуровне также с образованием ВПС [15, 16].

Межфазный слой

Для контактирующих тел любой природы характерен межфазный слой определенной толщины. В области контакта несовместимых полимеров межфазный слой (МФС) имеет значительную толщину (порядка 2...20 нм) и состоит из смеси сегментов разнородных полимеров (рис. 9). Взаимное растворение сегментов несовместимых полимеров в зоне их контакта приводит к возникновению *слоя сегментальной совместимости*.

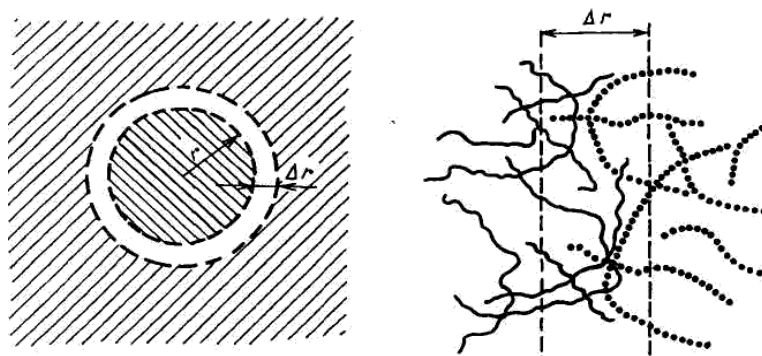


Рис. 9. Схема образования слоя сегментальной совместимости на границе раздела полимер-полимер (а) и распределение сегментов в нем (б)

Чем ближе по химической природе контактирующие полимеры и значения их параметров растворимости, тем меньше межфазное натяжение и больше слой сегментальной совместимости r . Выбор полимеров с наименьшим химическим различием позволяет обеспечить лучший контакт их в слое сегментальной совместимости. Если возможно химическое взаимодействие между полимерами, то оно происходит именно в этом слое. Слой сегментальной совместимости имеет пониженную плотность по сравнению со среднеаддитивным ее значением.

На границе раздела *несовместимых полимеров*, которые только частично растворимы друг в друге, наряду с взаимодиффузией сегментов происходит и взаимодиффузия макромолекул. Это длительный процесс, количество продиффундировавших макромолекул определяется величиной взаимной растворимости. Определив состав *слоя взаимодиффузии*, толщиной в несколько мкм, можно определить величину взаимной растворимости несовместимых полимеров. В слое взаимодиффузии также наблюдается пониженная плотность.

Пониженная плотность полимеров в слое сегментальной совместимости и в слое взаимодиффузии облегчает диффузию отвердителей, вулканизующих агентов, пластификаторов, примесей и других низкомолекулярных компонентов. В результате этого возникает протяженный (иногда в десятки мкм) слой со свойствами, отличными от свойств полимеров в объеме. Возникновению этого наиболее протяженного слоя способствует и возникновение термоусадочных напряжений на границе раздела полимеров, заметно различающихся по температурам размягчения.

Устойчивость смесей полимеров

Устойчивость смесей несовместимых полимеров как коллоидных систем велика.

Если смесь находится в условиях, близких к критическим, то изменение температуры или состава смеси может повлиять на ее фазовый состав (например, система из однофазной перейдет в двухфазную) или размер частиц (например, укрупнение частиц).

Но в большинстве случаев смеси перерабатываются и эксплуатируются в условиях, далеких от критических, поэтому они оказываются стабильными в процессе эксплуатации. Изменение свойств смесевых материалов в процессе хранения и эксплуатации (сопротивление старению) сравнимо с изменением свойств исходных полимеров под действием факторов окружающей среды.

В процессе переработки в условиях вязкого течения может происходить существенное изменение структуры, особенно в каналах с переменным сечением. Так, при течении смеси, где полимером-матрицей является более вязкий полимер, происходит постепенный переход менее вязкого

полимера на стенку канала, т. е. менее вязкий полимер переходит в область наибольшего градиента скорости сдвига. Это приводит к снижению вязкости смеси в процессе течения при достаточной длине канала.

При переходе смеси в канал меньшего сечения в зоне перехода возникает область растяжения струи расплава (поток с меньшей скоростью переходит в поток с большей скоростью). Растяжение струи приводит к вытягиванию частиц в тонкие нити (рис. 10), которые в результате одновременной коалесценции частиц могут выглядеть как непрерывные волокна. Если исходные частицы достаточно велики, то они вытягиваются в виде тонких слоев – пленок. В каналах круглого сечения при этом могут возникать чередующиеся кольцевые слои двух полимеров.

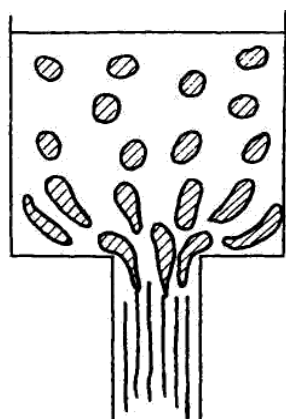


Рис. 10. Переход капель диспергированного полимера в нити в зоне растяжения при переходе расплава полимеров в узкую часть канала

Изменчивость структуры смеси полимеров в процессе переработки чаще всего играет отрицательную роль, обуславливая анизотропию свойств изделия, снижение ударной вязкости и сопротивления разрастанию трещин и т. п. Именно изменчивость фазовой структуры смеси часто является причиной несоответствия данных лабораторных исследований и производственных испытаний больших изделий. Поэтому стабилизация структуры смеси при получении изделий является важной задачей.

3.3. Основные свойства смесей

Сравнение свойств однофазных смесей совместимых полимеров и двухфазных смесей несовместимых полимеров проводилось неоднократно и привело к выводу об отсутствии каких-либо универсальных преимуществ первых перед вторыми.

Установлено, что *преимущества смесей полимеров по свойствам возникают не вопреки их несовместимости, а благодаря ей, т. е. благодаря рационально созданной фазовой структуре гетерофазной смеси.*

Это означает, что не всякая смесь несовместимых полимеров обладает преимуществами в комплексе свойств, а лишь смесь с оптимальной фазовой структурой.

Создание оптимальной фазовой структуры, в основе которой лежит правильный выбор пары полимеров и режима смешения, и есть основная цель технологии получения смесевых материалов.

Возможные преимущества в свойствах при получении смесового материала позволяет оценить кривая «свойство–состав» [11, 15].

Если компоненты сильно различаются по свойствам и показатель свойств (например, модуль упругости G) определяется при относительно малых деформациях, существенно не нарушающих параметры исходной фазовой структуры, то зависимость «свойство–состав» имеет характерный S-образный характер, отражающий происходящее обращение фаз при изменении состава смеси (рис. 11).

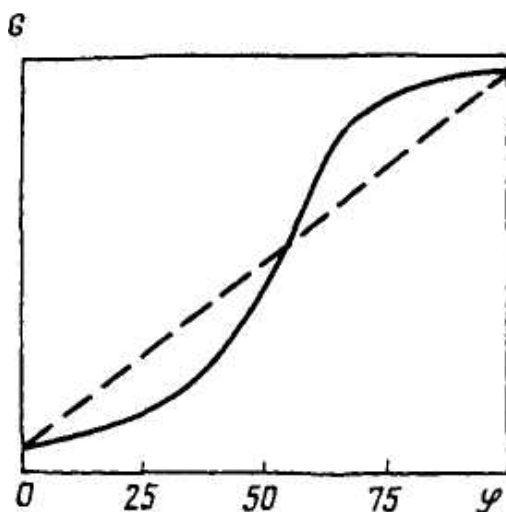


Рис. 11. Типичная зависимость модуля упругости смеси низкомолекулярного и высокомолекулярного полимеров от состава смеси

Если данный показатель свойств измеряется при больших деформациях (деформации в десятки и сотни процентов) или измерение происходит в режиме установившегося течения, то понятие «обращение фаз» становится менее определенным. Легко деформируемый компонент может образовать непрерывную фазу уже при содержании в несколько процентов, а исходная фазовая структура к моменту измерения настолько сильно деформируется, что может оказаться принципиально другой. Поэтому кривая «свойство–состав» перестает быть S-образной (рис. 12).

Отклонение формы кривой от S-образной происходит и при относительно малых деформациях, когда различия между свойствами смешиваемых полимеров невелики (рис. 12). В этом случае наряду с обращением фаз существенную роль играют межфазные взаимодействия на границе раздела полимеров, частичная взаимная растворимость компонентов, образование привитых и блок-сополимеров в процессе получения смеси и др.

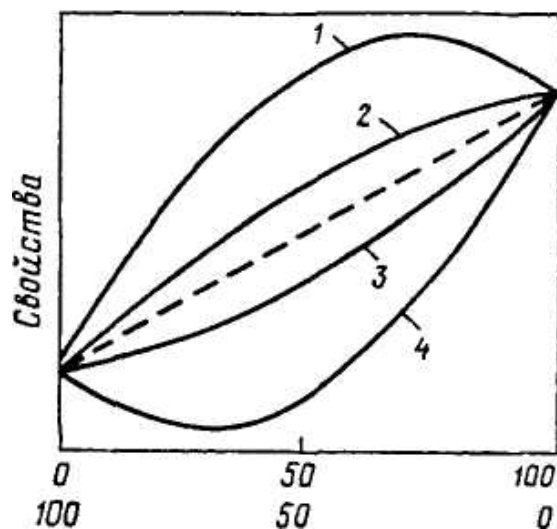


Рис. 12. Различные виды кривых свойство–состав.

Пунктиром показана аддитивная зависимость, другие пояснения – в тексте

Сравнивая кривую свойство–состав (рис. 12) с аддитивной зависимостью, можно сделать вывод об эффекте, достигнутом при смешении. Например, эффект положительный, если прочность меняется по кривой 2, эффект высок, если прочность меняется по кривой 1. Способность к переработке, определяемая вязкостью, оказывается тем лучше, чем ниже вязкость (соответственно, кривая 3 – эффект положительный, 4 – высокий эффект).

Форма кривой свойство–состав в большинстве случаев не указывает на совместимость или несовместимость полимеров в смеси. Например, такое свойство, как прочность, для совместимых и несовместимых пар полимеров «сложным образом» зависит от состава смеси. Оценка совместимости по кривой «свойство–состав» может считаться корректной только тогда, когда экспериментальная кривая совпадает с теоретической кривой, предсказанной на основе физически обоснованной модели однофазной (совместимой) или гетерофазной (несовместимой) смеси.

Температура стеклования, температура плавления, максимум механических потерь

Температура стеклования, температура плавления и максимум потерь при релаксационном переходе (T_c) характеризуются одним значением для однофазной смеси и двумя значениями для двухфазной смеси. Температурные зависимости модуля упругости для смеси совместимых и несовместимых полимеров показаны на рис. 13.

Еще более наглядно это видно на рис. 14, где оба значения T_c для двухфазной смеси мало зависят от ее состава, тогда как T_c однофазной смеси меняется монотонно [11].

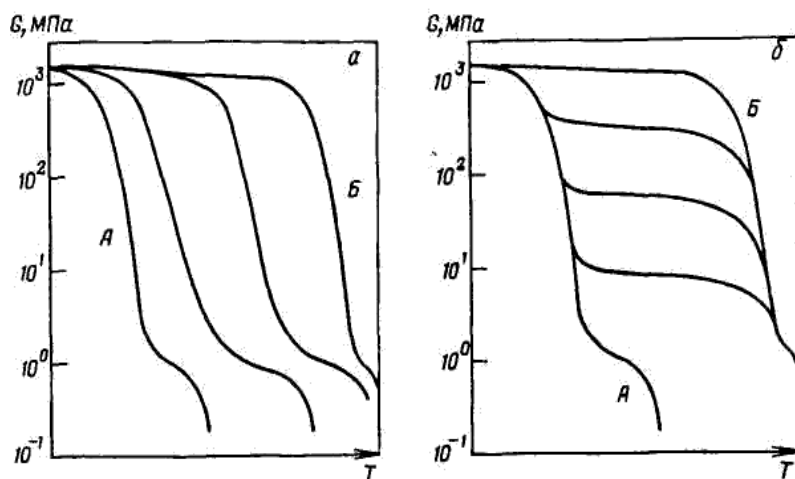


Рис. 13. Температурные зависимости модуля упругости для смеси совместимых (а) и несовместимых (б) полимеров. Разные кривые соответствуют разным соотношениям полимеров А и Б

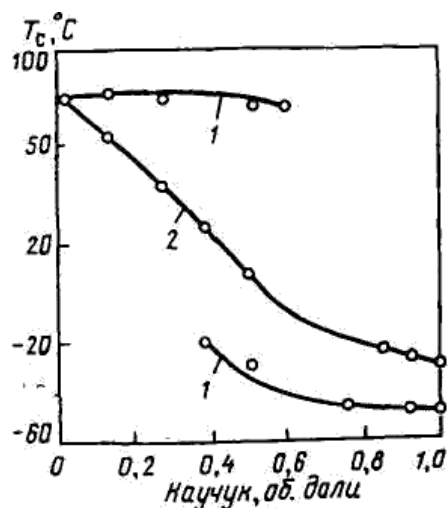


Рис. 14. Зависимость T_c от состава смеси ПВХ и нитрильного каучука:
 1 – смесь ПВХ и СКН-18 (несовместимая смесь);
 2 – смесь ПВХ и СКН-40 (совместимая смесь)

Возникающий в области стеклования максимум механических потерь, так же как T_c , является единственным в однофазной смеси (рис. 15, в). В двухфазной смеси максимум механических потерь может либо находиться при T равной T_c исходного полимера (рис. 15, а), либо смещаться по температурной шкале (рис. 15, б) из-за частичной взаимной растворимости полимеров.

Подобно температуре стеклования, смеси двух кристаллических полимеров характеризуются двумя температурами плавления $T_{пл}$. Если кристаллический полимер смешивается с кристаллическим или аморфным, то величина $T_{пл}$ будет зависеть от состава смеси из-за частичной взаимной растворимости полимеров в аморфной фазе.

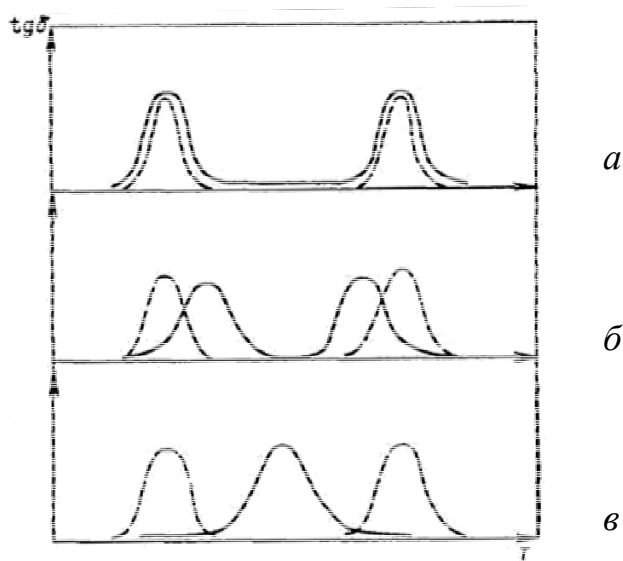


Рис. 15. Схематическое изображение температурной зависимости $\operatorname{tg} \delta$ тангенса угла механических потерь для смеси несовместимых полимеров (а), смеси с частичной взаимной растворимостью (б) и однофазной смеси с полной совместимостью компонентов (в). Пунктиром показаны свойства исходных полимеров, сплошной линией – свойства смеси полимеров

Таким образом, определяя число максимумов механических потерь и их положение на шкале температур, а также T_c и $T_{пл}$ смеси полимеров, можно судить о фазовом составе смесей (их совместимости). Число максимумов соответствует числу фаз.

Модуль упругости и податливость смеси полимеров

Модуль упругости E и обратная величина – податливость $1/E$ – меняются в зависимости от состава смеси полимеров по S -образной кривой (рис. 11).

Эти показатели (модуль упругости и податливость) смеси полимеров обычно определяют в условиях малых деформаций. Механические свойства смеси полимеров в основном определяются уровнем свойств полимера-матрицы.

Рассматривая методы расчета модуля упругости смесей полимеров для разных составов смеси, следует отметить, что удовлетворительное совпадение экспериментальных и расчетных данных наблюдается только при невысоком содержании дисперсной фазы (до 20...25 % об.).

Вязкость расплава смеси полимеров

Этот параметр определяется, как правило, в стационарном режиме течения, когда капли дисперсной фазы заметно деформированы. Чем ближе друг к другу значения вязкости матрицы и фазы (капли), тем больше вытягивается фаза (капля) в направлении потока. Чем больше форма частиц отклоняется от сферической, тем больше протяженность

межфазного слоя (МФС). Плотность упаковки в МФС сегментов разнородных полимеров ниже, чем в каждой из контактирующих фаз. Меньшая плотность упаковки и меньшее межмолекулярное взаимодействие приводят к понижению вязкости расплавов смеси полимеров.

Теоретически в однофазной (гомогенной) смеси наблюдается логарифмическая аддитивность вязкости:

$$Lg\eta_{см} = w_1Lg\eta_1 + w_2Lg\eta_2,$$

где w – массовая доля полимера в смеси.

Для двухфазной смеси вязкость практически во всем диапазоне составов ниже вязкости гомогенной смеси, рассчитанной по этому уравнению, за счет пониженного взаимодействия в МФС.

Повышение вязкости расплава по сравнению с расчетной величиной указывает на сильное межмолекулярное взаимодействие разнородных полимеров за счет функциональных групп. Но даже в этом случае возможно снижение вязкости смеси в случае определения вязкости при высоких скоростях и напряжениях сдвига. В ряде случаев можно добиться значительного снижения вязкости расплава при добавлении второго полимера в количестве, близком к пределу растворимости. При этом благодаря малому межфазному натяжению на границе раздела полимер–полимер в системе возникает ультратонкая эмульсия одного полимера в матрице другого, что приводит к сильному росту протяженности МФС и резкому падению вязкости.

Оптические свойства смеси полимеров

Прозрачность пленок, полученных из растворов или расплавов смесей полимеров, как правило, ниже, чем у пленок на основе индивидуальных полимеров. Это вызвано тем, что смесь является дисперсией одного полимера в другом. Высокая прозрачность характерна для однофазных смесей полимеров или двухфазных, образованных полимерами с близкими показателям преломления (например, ПС и полиметилстирол, полибутадиен и полиизопрен и др.).

Но и двухфазная смесь разнородных полимеров может быть прозрачна, если размер частиц сопоставим с длиной волны света. Например, при размере частиц около 1 мкм и отношении показателей преломления наполнителя и матрицы равном 1,2 наблюдается максимум мутности; при уменьшении размера частиц мутность снижается; при размере частиц 500...700 нм (0,5...0,7 мкм) смесь становится практически прозрачной. Прозрачными являются пленки на основе блоксополимеров бутадиена и стирола (термоэластопласты).

Пленки из некоторых смесей полимеров обладают рассеивающей способностью, благодаря ограниченному светопропусканию, и применяются для изготовления деталей светотехники.

Коррозионная стойкость смеси

Это свойство смеси полимеров по отношению к действию химических реагентов или растворителей определяется химической природой полимера-матрицы. Второй полимер, диспергированный в матрице, оказывается защищенным от действия окружающей среды.

Например, смесь легкогорючего АБС-пластика (акрилонитрил-бутадиен-стирольный пластика) и трудногорючего ПВХ становится менее горючей тогда, когда содержание ПВХ приближается к 50 %, и он образует непрерывную фазу (матрицу). Защитный эффект достигается и при меньшем количестве защищающего полимера, если при этом содержании он способен образовывать непрерывную фазу.

Влияние размера, формы частиц и наличия МФС на свойства смеси

Трудно назвать *размер частиц*, оптимальный для обеспечения наилучшего комплекса механических свойств. В зависимости от природы матричного полимера в смеси полимеров разный размер частиц оказывается оптимальным. Размер частиц в пределах 0,1...5,0 мкм может в целом обеспечить достаточно хорошее качество смеси.

Для смесей полимеров характерно отклонение *формы частиц* от сферической. Если частицы имеют вытянутую форму и преимущественно ориентированы в одном направлении, тогда свойства смеси существенно различаются в разных направлениях. Возникает анизотропия свойств, показанная на рис. 16 для смесей полиэтилена (ПЭ) и полипропилена (ПП), как соотношение прочностей A , измеренных в продольном и поперечном направлениях, выраженное в процентах.

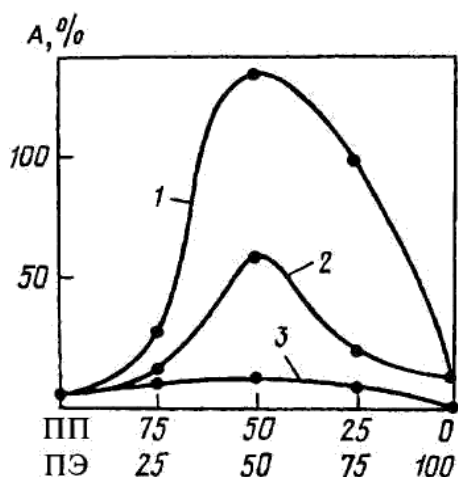


Рис. 16. Анизотропия прочности при растяжении смесей ПЭ и ПП, полученных экструзией расплава без вытяжки:

1 – сразу после экструзии и быстрого охлаждения; 2 – после прогрева экструдата при 80 °С; 3 – после прогрева при 140 °С; A – соотношение прочностей в продольном и в поперечном направлениях

Если эту же смесь ПЭ и ПП подвергнуть одноосной вытяжке, то анизотропия свойств в смеси возрастет еще более по сравнению с анизотропией свойств в пленках ПЭ и ПП. Это происходит в основном за счет снижения прочности в поперечном направлении вследствие разрушения смеси по межфазным слоям частиц, ориентированных в направлении экструзии или в направлении ориентационной вытяжки.

Роль МФС в формировании комплекса свойств смеси

Роль межфазного слоя (МФС) еще не выяснена полностью.

Ослабленное межмолекулярное взаимодействие в МФС приводит к более быстрой релаксации внутренних напряжений при формировании изделия. При ударном нагружении ударостойких полимеров в МФС зарождаются микротрещины, в которых развивается вынужденно-эластическая деформация. Это ведет к повышению стойкости к удару.

Однако сделать вывод о том, что чем меньше взаимодействие полимеров в МФС, тем лучше свойства смеси, нельзя. Малое взаимодействие приводит к межфазному расслаиванию при охлаждении изделия за счет разности в коэффициентах теплового расширения полимеров [11].

Интенсивность взаимодействия в МФС регулируют главным образом двумя путями:

- *введением функциональных групп* в один или оба полимера, что увеличивает межмолекулярное взаимодействие;
- *образованием физических связей* между разнородными макромолекулами.

Например, ПВХ плохо совмещается с ПЭ, однако хлорирование ПЭ приводит к улучшению его совместимости с ПВХ. Такой же эффект достигается при использовании сополимера этилена и винилацетата (СЭВА), который хорошо совмещается с ПВХ и вызывает эффект пластификации.

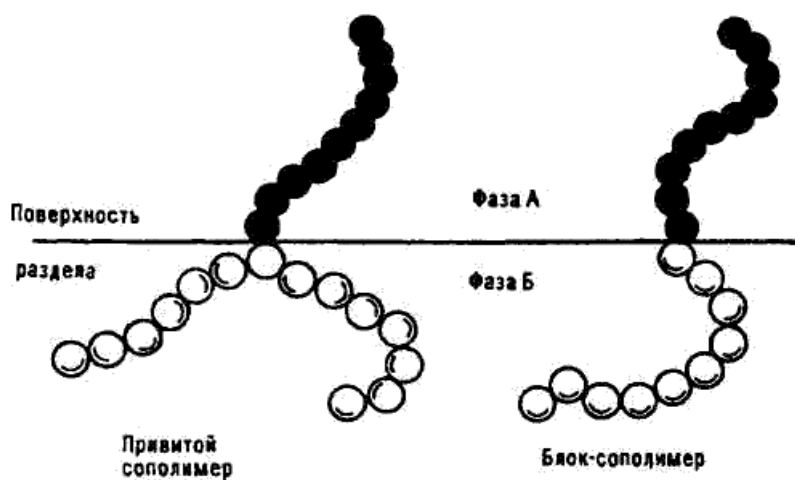


Рис. 17. Схема размещения привитого и блок-сополимера в межфазном слое смеси полимеров

Физические связи в МФС возникают при введении привитых или блок-сополимеров типа *A-B* в смесь полимеров *A* и *B*. Соответствующий сополимер частично переходит в МФС, в результате чего блок *A* сополимера преимущественно диффундирует в фазу полимера *A*, а блок *B* сополимера – в фазу полимера *B*. Таким образом на границе раздела фаз двух полимеров *A* и *B* возникают физические связи, которые усиливают межфазное взаимодействие в смеси полимеров (рис. 17).

3.4. Модификация смесей полимеров наполнителями, пластификаторами, межфазными добавками

Смесь полимеров с добавками может быть приготовлена следующим образом:

- смесь полимеров приготовлена заранее, добавка (наполнитель, пластификатор, межфазная добавка) вводится в готовую смесь;
- смешение полимеров и введение добавок соединено в одну технологическую операцию.

Полученная смесь в любом случае является гетерофазной, поэтому во многих случаях вводимая добавка не может распределиться равномерно и однородно. Распределяясь неравномерно между фазами одного и другого полимеров, вводимая добавка меняет свойства каждой фазы и, следовательно, свойства смеси в целом. Рассмотрим модификацию смесей полимеров *наполнителями, пластификаторами, межфазными добавками* [4, 6].

Наполнители

Вследствие высокой вязкости смеси полимеров наполнители, являясь твердыми частицами, не могут самопроизвольно диффундировать из фазы в фазу (из одного полимера в другой). Поэтому распределение наполнителей в смеси решающим образом зависит от *режима смешения*. Влияние на характер распределения частиц наполнителя в смеси полимеров оказывают также их *размер, сродство к полимерным компонентам смеси и соотношение вязкостей компонентов*, входящих в смесь.

Режим смешения при введении наполнителей в смесь полимеров отличается в первую очередь порядком смешения. Возможно введение всего наполнителя либо в полимер *A*, либо в полимер *B* или введение частично в полимер *A* и частично в полимер *B* с последующим смешением наполненных полимеров *A* и *B*. Это позволяет главным образом регулировать соотношение вязкостей полимеров *A* и *B*. Если весь наполнитель вводится в менее вязкий полимер (например, полимер *A*), то при этом вязкость наполненного полимера *A* растет и соотношение вязкостей полимеров приближается к единице. Указанный порядок введения напол-

нителей дает хороший эффект, но, как правило, требует дополнительной операции, что ограничивает его применение в заводских условиях.

Зависимость распределения частиц наполнителя в смесевом композите от их *размера* носит сложный характер. А влияние на свойства смесевых композитов размер частиц наполнителя оказывает аналогичное, как на свойства дисперсно-наполненных композитов: с увеличением размера частиц наполнителя уменьшается удельная поверхность ($S_{уд}$) наполнителя и сопротивляемость ПКМ деформированию снижается.

Разное сродство полимера к наполнителям проявляется в различной степени смачивания полимером поверхности наполнителя. Чем лучше смачивание (меньше краевой угол смачивания, больше теплота смачивания), тем больше частиц наполнителя концентрируется в фазе данного полимера.

Различие в вязкостях смешиваемых полимеров приводит к тому, что при наложении сдвиговых деформаций в смесительном оборудовании больше деформируется фаза полимера с меньшей вязкостью. Чем больше деформируется данная фаза, тем чаще она контактирует с частицами наполнителя и тем лучше смачивает частицы и вовлекает их в объем фазы.

Примером смеси полимер-полимер-наполнитель, имеющей промышленное значение, является смесь ПП с этиленпропиленовым эластомером (блок-сополимер или статистический сополимер этилена и пропилена), содержащая до 30...40 % коротких (до 1,5 мм) стеклянных волокон. В этом смесевом композите наполнитель увеличивает модуль упругости, размерную точность изделий за счет уменьшения усадки при литье и улучшает другие свойства, тогда как эластомер повышает морозостойкость и стойкость к удару.

Пластификаторы

Пластификаторы, являясь, как правило, высококипящими жидкостями, обладают способностью диффундировать в смесях полимеров, в результате этого распределение в смеси изменяется во времени, нарушается равномерность распределения. Имея разное сродство к полимерам, образующим смесь, пластификатор концентрируется в фазе полимера с большим сродством. Это меняет соотношение вязкостей полимеров, влияет на размер частиц полимеров в смеси, а также на комплекс механических свойств смесевых композитов.

Хорошим способом регулирования свойств смеси полимеров является введение селективного пластификатора, имеющего сродство к одному из полимеров. Таким образом также можно изменить отношение показателей преломления полимерных фаз и, следовательно, улучшить оптические свойства смеси.

Межфазные добавки

Межфазные добавки – это вещества дифильного характера, молекулы которых построены из двух блоков, один из которых имеет большее сродство к одному полимеру, а другой – к другому.

Чаще всего в качестве межфазных добавок применяют привитые и блок-сополимеры, схема расположения которых на границе раздела показана на рис. 17. В этом случае в МФС смеси возникают связи, соединяющие обе фазы. Эффект соединения фаз *A* и *B* приводит к тому, что при получении смеси возникают более мелкие капли каждого полимера благодаря повышенному взаимодействию в МФС.

Помимо связывания фаз *A* и *B*, наличие блок-сополимера приводит к дополнительному разрыхлению МФС, увеличению глубины взаимопроникновения сегментов полимеров *A* и *B* в слой сегментальной совместимости. Это ведет к снижению межфазного натяжения (рис. 18).

Действие межфазных добавок в некоторой степени аналогично действию поверхностно-активных веществ (ПАВ). Блок-сополимер, состоящий из двух блоков, геометрически правильно располагается в МФС подобно молекулам классических ПАВ (рис. 17). Экспериментально установлено, что диблок-сополимеры более эффективны в качестве межфазных добавок, чем триблок- или привитые сополимеры (рис. 18).

Следует также отметить, что межфазная добавка не обязательно должна состоять из блоков, химически идентичных полимерам, образующим смесь. Важно, чтобы блоки имели физико-химическое сродство к полимерам, образующим смесь, или могли взаимодействовать с полимерами смеси.

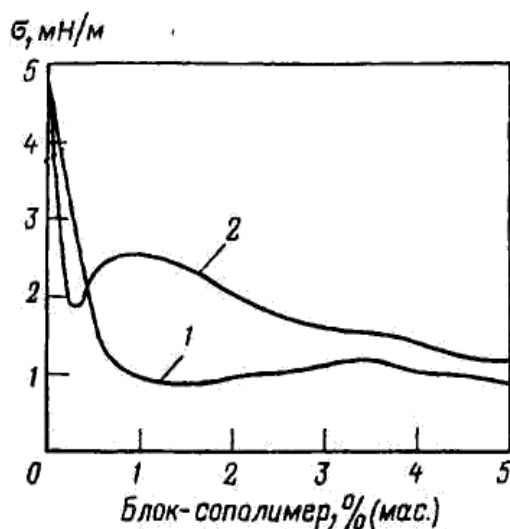


Рис. 18. Зависимость межфазного натяжения на границе расплавов полиэтилена высокой плотности (ПЭВП) и полистирола (ПС) при введении в фазу ПЭВП диблок-сополимера ПС-ПЭ (1), триблок-сополимера ПС-полибутадиен-ПС (2)

Например, блок-сополимер этилена и метилметакрилата может служить межфазной добавкой в смеси ПЭ и ПВХ, так как полиметилметакрилат (ПММА) и ПВХ являются частично совместимыми полимерами.

Вместе с тем должно соблюдаться условие: блоки блок-сополимера должны обладать «внутренней несовместимостью», т. е. блоки должны быть взаимонесовместимы настолько, чтобы образовать двухфазную структуру. Считается, что такая внутренняя несовместимость приводит к миграции блок-сополимера в МФС.

Отсюда следует *практический вывод*: межфазная добавка должна иметь достаточно высокую молекулярную массу – как общую, так и каждого блока. Лишь при этом условии блок-сополимер становится нерастворимым в каждой фазе полимера и мигрирует в область МФС.

Эффективность действия межфазной добавки зависит от доли добавки, непосредственно находящейся в МФС. Чем меньше доля добавки в МФС и чем больше ее доля в объеме смеси, тем ниже эффективность ее действия, а также ниже экономическая целесообразность ее применения.

Обычно добавки вводятся в количестве 1..5 %. Равномерность их распределения достигается выполнением следующих этапов:

- предварительным опудриванием гранул полимера порошком добавки или распределением жидкой добавки (расплава добавки) по поверхности гранул полимера в сухом смесителе;
- последующей гомогенизацией при интенсивном перемешивании расплава смеси полимеров в смесителе.

Экспериментально установлено, что в качестве межфазных добавок (хотя и менее эффективных по сравнению с блок-сополимерами) могут применяться некоторые *ПАВ неполимерного характера* или *добавки третьего полимера* с достаточным сродством к первому и второму полимерам в смеси.

Контрольные вопросы и задания

1. Что такое совместимость и несовместимость полимеров? Как эта характеристика влияет на свойства смесового композита?
2. Перечислите особенности фазовой структуры смесей полимеров.
3. Дайте определение понятию «обращение фаз».
4. Дайте определение понятию «слой сегментальной совместимости».
5. Дайте определение понятию «слой взаимодиффузии молекул».
6. Являются ли зависимости свойств смесей полимеров от их составов аддитивными?

7. Какие зависимости позволяют оценить, совместимы или несовместимы полимеры в смеси?
8. Какова роль МФС в формировании комплекса свойств смеси полимеров?
9. При получении смеси ПВХ и ПММА какую температуру смешения лучше выбрать и почему?
10. С какой целью выполняется модификация смесей полимеров наполнителями, пластификаторами, межфазными добавками?
11. Какие межфазные добавки применяются в смесях полимеров?

Глава 4

ГАЗОНАПОЛНЕННЫЕ ПОЛИМЕРЫ

Композиционные материалы на основе полимеров, содержащие в своем составе газовую фазу, называются газосодержащими или газонаполненными полимерными материалами.

Содержание газовой фазы в газонаполненных полимерных материалах в зависимости от способа ее введения, свойств полимерной матрицы и метода переработки может достигать 98 % об., что позволяет регулировать их плотность в широких пределах: практически от плотности полимера до плотности газовой фазы (например, плотность воздуха – 1,3 кг/м³).

Газосодержащие полимерные материалы *отличаются* легкостью, хорошими тепло- и звукоизоляционными свойствами и *применяются* в различных областях техники для снижения массы конструкций, тепло-, хладо- и звукоизоляции, амортизации и вибродемпфирования, фильтрации, разделения, поглощения жидкостей и газов, скрепления сыпучих материалов, декоративной отделки, упаковки, а также получения исходных заготовок при создании новых многостадийных технологий [17–19].

4.1. Классификации газосодержащих материалов

В качестве *полимерной матрицы* используются как термопластичные, так и терморезистивные полимеры.

Основой структуры газосодержащих материалов является *газоструктурный элемент* (ГСЭ), состоящий из собственно газовой ячейки, а также ее стенок и ребер из полимерной фазы, который повторяется с определенной периодичностью в объеме материала.

Все газонаполненные полимеры в зависимости от структуры ГСЭ делят на материалы с закрытыми порами (*пены или пенопласты*) и с открытыми порами (*губки или поропласты*) (рис. 19). Но это деление достаточно условно. Реальные пенопласты или поропласты имеют в составе определенную долю как закрытых, так и открытых газовых ячеек, и свойства композита определяются их соотношением. Отнесение газонаполненного полимера к одному из названных материалов осуществляется, как правило, по его проницаемости и поглощающей способности. По этим показателям *пены и губки* принципиально отличаются. Вследствие непрерывности газовой фазы *губки* характеризуются значительно большей проницаемостью и поглощающей способностью (газо-, водо-, паропоглощение и проницаемость) по сравнению с *пенами* [11].

По другой классификации газосодержащие полимерные материалы по структуре ГСЭ можно разделить на четыре группы:

- с закрытопористой структурой – пенопласты (рис. 19, а);
- с открытопористой структурой – поропласты (рис. 19, б);
- интегральные пеноматериалы (рис. 19, в);
- синтактные пенопласты (рис. 19, г).

Пеноматериалы, имеющие четко выраженный градиент плотности при переходе от поверхности к сердцевине изделия, изготовленного за одну технологическую операцию, называются интегральными или структурными.

Пенопласты, структура которых формируется путем введения полых наполнителей, получили название синтактных пен.



Рис. 19. Типы структур газосодержащих полимеров:
 а – закрытопористая; б – открытопористая; в – интегральная;
 г – синтактная (с полыми наполнителями)

По значению кажущейся плотности (кг/м^3) пеноматериалы делятся на 5 категорий:

- сверхлегкие – 10...50;
- легкие – 50...150;
- средней плотности – 150...400;
- плотные (тяжелые) – 400...700;
- сверхплотные (сверхтяжелые) – более 700.

В зависимости от значения кажущегося модуля упругости газосодержащие материалы подразделяют на эластичные и жесткие. Эластичные пеноматериалы при 50%-й деформации сжатия имеют значение напряжения менее 0,01 МПа, а жесткие – более 0,15 МПа.

В качестве среднестатистической величины, характеризующей вспенивание, используют *степень (кратность) вспенивания* K_B , которая равна отношению объема полученного пенопласта V к объему исходной композиции V_0 :

$$K_B = \frac{V}{V_0}.$$

Степень вспенивания для полимерных композиций может изменяться от 1,5 до 400. Эта величина определяет основные механические свойства пенопластов и их отличительные свойства: теплоизоляционные, звукоизоляционные и др.

4.2. Получение газосодержащих полимерных материалов

Пено- и поропласты получают из композиций на основе олигомеров и полимеров, содержащих растворенную газовую фазу или компоненты, способные в условиях переработки образовывать газообразные продукты и поры (газообразователи, порофоры, вспенивающие агенты, вымываемые наполнители, полые и пористые наполнители и т. д.) [11].

Полимерные композиции для получения газосодержащих материалов кроме основных компонентов могут содержать целый ряд соединений и наполнителей целевого назначения: *катализаторы, ингибиторы и инициаторы процессов полимеризации, сшивания, эмульгаторы, ПАВ, стабилизаторы, пластификаторы, антипирены, модифицирующие добавки, красители и т. д.*

Формирование газосодержащей структуры может:

- сопровождаться *вспениванием*;
- проходить *без вспенивания*.

Основные способы введения газовой фазы в полимеры (олигомеры), сопровождающиеся вспениванием, следующие:

- механическое или пневматическое вбивание газа в жидкую композицию при нормальном давлении;
- введение в жидкие и твердые композиции различных веществ (газообразователей), выделяющих большое количество газообразных продуктов при термическом, каталитическом, радиационном разложении, а также при химических реакциях;
- насыщение жидкой композиции инертным газом или легкокипящими жидкостями под повышенным давлением, испаряющимися при нагревании или снятии повышенного давления;
- выделение газов в результате химических реакций в самом полимере (олигомере).

Основные способы введения газовой фазы в полимеры (олигомеры), протекающие без вспенивания, следующие:

- удаление (вымывание, растворение, выплавление, сублимация и т. д.) частиц одного из компонентов ПКМ;
- наполнение полыми и пористыми наполнителями;
- частичное спекание пористых и монолитных полимерных порошков;
- высушивание жидких систем, полученных полимеризацией в растворе.

Вспенивание можно вести в неограниченном (*свободное вспенивание*) или замкнутом (*ограниченное вспенивание*) объеме.

4.3. Физико-химические закономерности вспенивания полимеров

Образование пены (или пор), т. е. формирование новой газовой фазы в жидкой среде, связано с изменением химического потенциала системы при введении новой газовой фазы, преодолением поверхностного натяжения на границе раздела фаз. Термодинамически этот процесс определяется изменением (снижением) изобарно-изотермического потенциала.

Существуют *два основных механизма вспенивания*, заключающиеся в следующем:

- в *диспергировании* газовой фазы в жидкой системе;
- *выделении (конденсации)* растворенной газовой фазы из жидкофазной системы.

Первый механизм в основном реализуется для низковязких систем (олигомеры, растворы и дисперсии полимеров), а *второй* – для вязких расплавов полимеров.

Второй механизм является более сложным и включает в себя следующие стадии:

- предварительное распределение газообразователя (или газа) в полимере;
- растворение газа и равномерное распределение растворенного газа в объеме системы;
- зарождение газовых пузырьков;
- рост пузырьков;
- фиксация структуры газосодержащего материала.

Диспергирование газовой фазы в жидкой среде требует затрат энергии на формирование новой поверхности. Снижение затрат энергии и уменьшение размера пор достигают путем введения в композицию поверхностно-активных веществ (ПАВ), которые стабилизируют образовавшуюся пену, замедляя перетекание газа из мелких пор в крупные в результате снижения перепада давления между ними. Перепад давления является причиной утечки газа из поверхностных пор изделия в окружающую среду. Адсорбционные слои ПАВ на поверхности пузырьков снижают коэффициент диффузии газов в среду и способствуют стабилизации структуры пены. Это позволяет продлить жизнь пены до ее физической или химической фиксации.

Вспенивание по второму, конденсационному, механизму определяется закономерностями *растворения газов и паров в полимерах*, выделением газовой фазы и диффузией газов из полимеров.

Растворимость газов в низкомолекулярных жидкостях или олигомерах, в жидких полимерных растворах или расплавах описывается законом Генри:

$$c = \frac{k}{p},$$

где c – концентрация газа; k – коэффициент растворимости; p – давление газа (рис. 20).

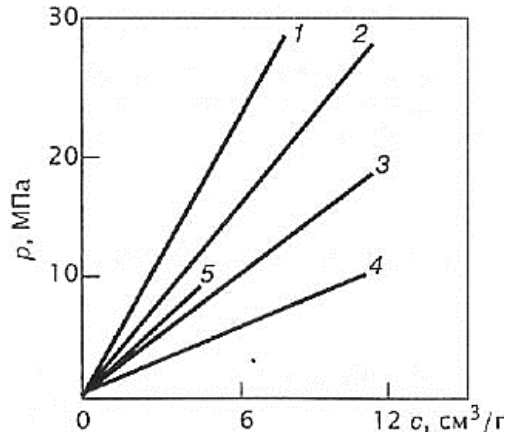


Рис. 20. Влияние давления газа на его растворимость в полистироле:
1 – N_2 (170 °C); 2 – H_2 (170 °C); 3 – H_2 (72 °C); 4 – C_2H_4 (170 °C); 5 – CO_2 (170 °C)

Коэффициент растворимости газов зависит от температуры T по экспоненциальной зависимости и рассчитывается по формуле

$$k = k_0 \cdot e^{\frac{Q_V}{RT}},$$

где Q_V – теплота растворения газа при постоянном объеме; R – универсальная газовая постоянная; k_0 – константа.

Таким образом, снижение давления и повышение температуры приводит к уменьшению растворимости газа в полимере и его выделению в виде пузырьков.

На растворимость и диффузию газов через стенки пор влияет химическая природа полимера и газа. Неполлярные газы (H_2 , N_2 , O , He , Ar) обладают незначительной растворимостью и диффузией в полярных полимерах (полиамид, полиацеталь, полиакрилонитрил, полисульфид и др.).

Скорость выделения газов из жидкой фазы определяется не только диффузионными процессами, но и реологическими свойствами жидкости (ее вязкостью), так как при росте пузырька необходимо преодолеть вязкое сопротивление среды. Выделение газовой фазы из перенасыщенного раствора происходит не мгновенно, а в течение определенного времени.

Зарождение газовой фазы и создание пеноматериалов с однородной мелкоячеистой структурой (особенно при физическом вспенивании) происходит на гетерогенных центрах (флуктуации плотности) или на твердых высокодисперсных наполнителях, вводимых в качестве зародышеобразователей газовой фазы.

Роль зародышеобразователей заключается в облегчении возникновения и увеличения числа одновременно растущих пузырьков. *В качестве зародышеобразователей* чаще всего применяют высокодисперсные порошки талька, диоксида кремния (аэросил), диоксида титана, цитрат натрия и др.

Рост газовых пузырьков происходит самопроизвольно

Процесс вспенивания полимерной композиции можно представить как сумму элементарных актов расширения большого количества пузырьков до достижения равновесия между давлением газа внутри пузырька и упругостью полимера – *свободное вспенивание* – или внешним давлением, возникающим при заполнении заданного замкнутого объема формы, – *ограниченное вспенивание*. Для получения стабильной и устойчивой структуры пеноматериала давление, развиваемое внутри газового пузырька, не должно превышать разрушающего напряжения при растяжении полимерной стенки ячейки.

Работа по расширению газа внутри пузырька затрачивается на образование новой поверхности и на преодоление вязкого сопротивления среды. При вспенивании одновременно с ростом газового пузырька наблюдаются слияние пузырьков и диффузия (утечка) газа через стенки полимерной ячейки.

Диффузия газа и, следовательно, газопроницаемость материала определяются природой газа, а также химической и физической структурой полимера.

Газопроницаемость полимеров снижается с ростом кристалличности и межмолекулярного взаимодействия полимера (например, ароматические полиамиды, полипиромеллитимиды, сетчатые фенолформальдегидные, эпоксидные и полиэфирные смолы и др.). Из жестких полимеров пространственно-сетчатой структуры наименьшей газопроницаемостью обладают отвержденные олигоэфирные и фенолоформальдегидные олигомеры, наиболее высокой – силиконовые полимеры. Коэффициент газопроницаемости для газонаполненных композитов на их основе меняется от 10^{-13} до 10^{-8} ($\text{см}^3/\text{см}^2$)·[см/(с·атм)].

Газопроницаемость возрастает при увеличении сегментальной и молекулярной подвижности в полимерах. Введение пластификаторов повышает значение коэффициентов диффузии, растворимости и газопроницаемости, что затрудняет получение материалов с равномерной микроячейистой структурой, но способствует формированию сообщающихся ячеек (поропластов).

При низкой вязкости увеличение скорости роста пузырька приводит к формированию структуры материала с неоднородными по размеру пузырьками. На заключительных стадиях формирования структуры при большом содержании газа (более 89 %) наблюдается разрушение стенок ячеек и образование *ретикулярных пен* (рис. 21).

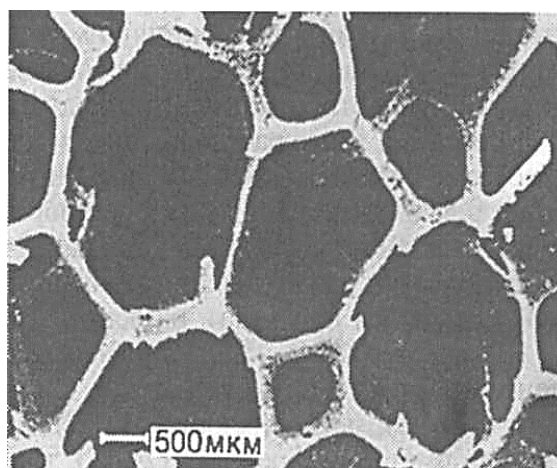


Рис. 21. Микрофотография эластичного ретикулярного открытопористого пенополиуретана (кажущаяся плотность 36 кг/м^3)

Фиксация структуры пено- и поропластов происходит без изменения химической природы полимера в процессе охлаждения (при использовании термопластичных полимеров) или путем химических реакций отверждения или сшивания (для терморезактивных полимеров). Вязкость системы непрерывно увеличивается в процессе охлаждения или отверждения, поэтому газовый пузырек не достигает своего равновесного размера.

Таким образом, параметры структуры газонаполненного материала определяются кинетикой роста газового пузырька и нарастания вязкости на стадии фиксации структуры газосодержащего материала, что приводит в целом к формированию полидисперсной структуры пено-, поропластов.

4.4. Газообразователи – вспенивающие вещества

Важнейшими характеристиками ГО являются [11, 17]:

- газовое число (Γ);
- начальная температура разложения (твердые ГО) или кипения (жидкие ГО);
- температурный интервал максимальной скорости разложения;
- скорость и кинетика газовыделения;
- давление, развиваемое газом.

Газовое число – это приведенный к нормальным условиям объем газа, выделяющегося при превращении 1 г газообразователя (мл/г , $\text{см}^3/\text{г}$) в единицу времени (1 мин) при температуре максимального газовыделения.

Различают следующие газообразователи (ГО):

- физические (ФГО);
- химические (ХГО).

Физические газообразователи (ФГО)

В группу физических газообразователей входят:

- *газы* (NH_3 , CO_2), *легко растворяющиеся в полимерах*; для их введения не требуется создание высоких давлений (достаточно 0,5...2,0 МПа);

- *газы* (N_2 , H_2 , He и др.), для введения которых необходимо создать давление 10...30 МПа и выше; эти газы используют для получения некоторых пенопластов средней кажущейся плотности на основе ПВХ, ПС и полиолефинов;

- *вещества, выделяющие газы в результате физических процессов* (испарение, десорбция) при повышении температуры и снижении давления, как правило, *низкокипящие летучие жидкости*: алифатические и галогенированные углеводороды, в т. ч. фреоны (хладоны), низкокипящие спирты, простые эфиры, кетоны, ароматические углеводороды, а также *высокопористые сорбенты, насыщенные газами и низкокипящими жидкостями*. В качестве таких ФГО используют следующие соединения (температура кипения, °С): бутан (-0,5), пентан (36), гексан (68), гептан (98), толуол (110), метиленхлорид (40), трихлорэтилен (87), трихлорфторметан – фреон-11 (24), трифторхлорметан – фреон 13 (-81), 1,2,2-трихлортрифторэтан – фреон-113 (47).

Применение для вспенивания собственно газов позволяет значительно упростить технологию получения пеноматериалов.

Требования к ФГО

ФГО должны обладать следующими свойствами:

- быть инертными по отношению к компонентам композиции;
- быть экономически доступными;
- легко растворяться в полимере или смешиваться с ним;
- иметь низкие теплоемкость, скрытую теплоту газообразования и скорость диффузии.

Количество вводимого ФГО

В зависимости от конечной кажущейся плотности (от 350 до 20 кг/м³) пеноматериала содержание ФГО может составлять 2...20 мас. ч.

Химические газообразователи (ХГО)

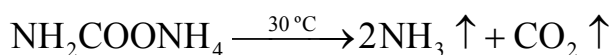
К ХГО относят вещества и их смеси, выделяющие газ в результате:

- процессов термического разложения (порофоры);
- химических реакций взаимодействия компонентов композиции.

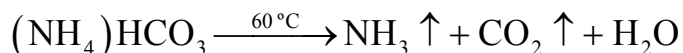
Основными представителями *ХГО первого типа* являются аммонийные соли минеральных и органических кислот; гидрокарбонаты и карбонаты щелочных или щелочноземельных металлов, а также различ-

ные ароматические, жирно-ароматические и алифатические азо- и ди-азосоединения, диазоамиды, разлагающиеся по следующим схемам:

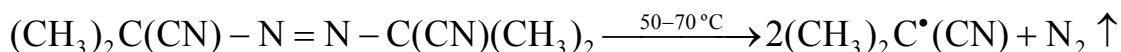
карбонат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$



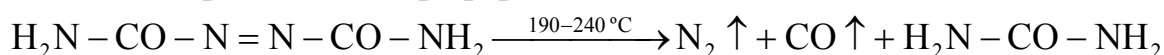
гидрокарбонат аммония



азодиизобутиронитрил (порофор ЧХЗ-57) Т разложения



азодикарбонамид (порофор ЧХЗ-21)



Широкое применение для вспенивания ПВХ, ПС, ПЭ, фенопластов, полиизоцианатов, поливинилацетата (ПВА), полиэпоксидов, полиамидов (ПА), полиакрилатов, производных целлюлозы, каучуков и резин получили порофоры ЧХЗ-57 (газовое число 140 мл/г) и ЧХЗ-21.

Азодикарбонамид (диамид азодикарбоновой кислоты) является одним из наиболее эффективных высокотемпературных ХГО:

$\text{H}_2\text{N}-\text{C}(\text{O})-\text{N}=\text{N}-\text{C}(\text{O})-\text{NH}_2$	торговое название ЧХЗ-21 (РФ),
температура разложения	190...240 °С,
газовое число	230...270 мл/г,
плотность	1,53...1,66 г/см ³ ,

не растворим в обычных растворителях и пластификаторах.

Кинетика его разложения показана на рис. 22.

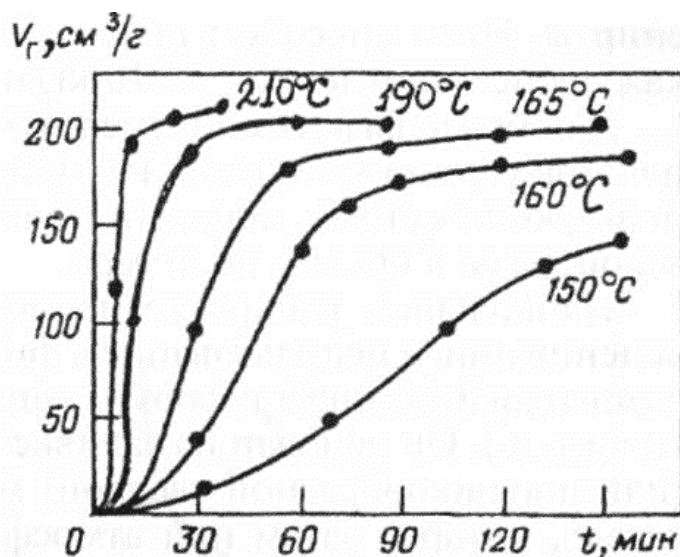


Рис. 22. Кинетика разложения азодикарбонамида при разных температурах

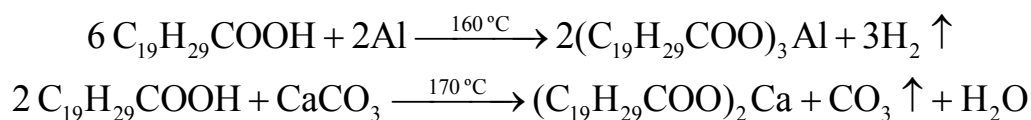
В последнее время в качестве высокотемпературного ХГО используются соли азодикарбоновой кислоты $\text{НОС(О) – N = N – С(О)ОН}$, например азодикарбонат натрия:

$\text{NaOC(О) – N = N – С(О)ONa}$	торговое название ЧХЗ-24 (РФ),
температура разложения	280...320 °С,
газовое число	177 мл/г.

Содержание порофоров

В композиции обычно вводят 2...5 % порофоров, что определяется заданной кажущейся плотностью пенопласта и методом переработки.

К *ХГО второго типа* относятся вещества, выделяющие газы в результате химического взаимодействия компонентов композиции (например, смеси порошков металлов, карбонатов) с минеральными или органическими (например, $\text{C}_{19}\text{H}_{29}\text{COOH}$ – канифоль) кислотами:



Основные требования к ХГО:

- температура разложения ХГО должна быть близка к температуре плавления или отверждения полимера;
- газ должен выделяться в узком температурном интервале.

При вспенивании различных полимеров *кинетика газовыделения и кинетика вспенивания полимера* существенно различаются, что связано с преодолением вязкости при росте газового пузырька в полимерной матрице и диффузией газа через полимерные стенки ячеек.

При переработке композиций с порофорами *время подготовки расплава* должно превышать время разложения порофора. Для увеличения скорости разложения порофоров и снижения температуры разложения используют *активаторы разложения*. Например, эффективными активаторами разложения порофора ЧХЗ-21 и аналогичных веществ являются мочевины, оксиды металлов, стеарат и ацетат цинка или свинца. Введение активаторов разложения позволяет приблизить температуру разложения порофоров к температуре переработки композиций. Содержание активатора разложения составляет до 1 %.

Выбор газообразователя зависит от метода получения и переработки пеноматериала, свойств полимерной матрицы и конечной плотности пенопласта, экономической целесообразности. Для получения легких пеноматериалов, как правило, используют ФГО, а для материалов средней плотности – ХГО. Среди промышленных газообразователей не существует универсальных веществ, что вынуждает использовать комбинированные системы на основе смесей ФГО и ХГО.

4.5. Переработка газосодержащих полимерных материалов

Переработку газосодержащих материалов проводят всеми методами переработки пластмасс. Основными условиями проведения процесса переработки являются обеспечение вспенивания материала и фиксация его пористой структуры. В связи с этим параметры процессов переработки пеноматериалов и их конструктивное оформление отличаются от аналогичных параметров переработки полимеров.

Механическое диспергирование воздуха

Первые полимерные пены были получены этим методом в растворах отверждающихся олигомеров, имеющих *низкую вязкость* (до 10 Па·с). В качестве олигомеров используют различные аминформальдегидные олигомеры и, несколько реже, латексы каучуков и пластизоли ПВХ. Очень важна роль правильного выбора газообразователя и ПАВ (жирные сульфо-, сульфонафтенновые кислоты и их соли, а также алифатические спирты). Этим способом получают сверхлегкие пеноматериалы с кажущейся плотностью 5...10 кг/м³.

Способ свободного вспенивания с использованием физических и химических газообразователей

Для более *вязких* термопластов (растворов и расплавов) метод механического диспергирования газа не пригоден. Для их вспенивания используются методы, основанные на выделении (конденсации) газовой фазы в объеме полимера. Наибольшее распространение получил *способ свободного вспенивания с использованием физических и химических газообразователей*. Он основан на заливке (или засыпке) в форму жидкой (или порошкообразной твердой) массы, содержащей газообразователь, которая затем при атмосферном давлении и нагревании вспенивается (твердая масса предварительно плавится), заполняет весь объем формы пеной и охлаждается.

Отверждающиеся олигомеры и пластизоли ПВХ вспенивают с помощью ХГО, а структуру пеноматериалов фиксируют сшиванием или желатинизацией соответственно.

ППУ вспенивают диоксидом углерода, выделяющимся при реакциях изоцианатов с водой. Для повышения пористости в рецептуру дополнительно вводят ХГО.

Подъем пены (вспенивание) требует длительного прогрева, поэтому для изделий, полученных этим методом, характерно образование более плотной поверхностной корки, чем весь материал, вследствие диффузии газа из поверхностных пузырьков вглубь материала.

Этим методом получают легкие и сверхлегкие пеноматериалы, в том числе и с интегральной структурой, изделия из пенополиуретанов (ППУ), вспененного ПС (ПСВ), пластизолой ПВХ, фенолоформальдегидных, эпоксидных, кремнийорганических смол.

Беспрессовая технология

Беспрессовая технология вспенивания полистирола (гранул, бисера) включает стадии предварительного подвспенивания, выдержки на воздухе, окончательного вспенивания, монолитизации, сушки и выдержки материала для удаления взрывоопасного ФГО.

В этой технологии используются *специальные марки полистирола*, например полистирол вспененный ПСВ, содержащий 3...5 % легкокипящего углеводорода (бутана, пентана). *Подвспенивание* проводится при температуре, близкой к стеклованию ПС. При *выдержке гранул* на воздухе поры дополнительно насыщаются газом, что увеличивает кратность вспенивания. *Стадия окончательной обработки* гранул острым паром выполняется непосредственно в форме, где происходит сплавление отдельных вспененных гранул и придание изделию формы. Структуру и плотность изделия регулируют путем ограничения степени вспенивания (рис. 23).

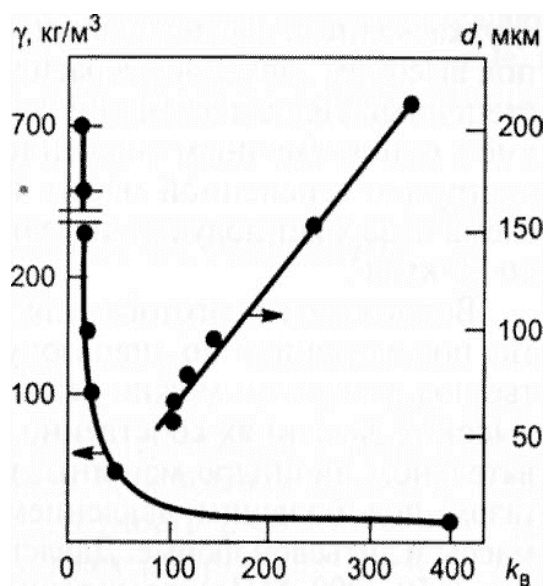


Рис. 23. Зависимости кажущейся плотности (γ) и среднего диаметра пор (d) пенополистирола от степени вспенивания (K_B)

Прессовая технология

Изготовленные по этой технологии пенопласты являются более однородными и обладают повышенными механическими свойствами по сравнению с материалами, полученными по беспрессовой технологии.

Технология заключается в следующем: расплав полимера с ХГО (реже ФГО) нагревается и выдерживается под давлением (для предот-

вращения вспенивания) до полного разложения газообразователя и растворения газообразных продуктов в полимере. Затем давление снижают – и происходит вспенивание. Структура газонаполненного материала фиксируется при охлаждении в результате повышения вязкости полимера. Этим методом изготавливают пеноматериалы из ПЭ, ПП, ПУ, ПС и других термопластов. Отсутствие свободной поверхности у пены и высокая скорость ее подъема снижают возможность образования плотной корки. Этим методом получают легкие и сверхлегкие пенопласты.

Методы переработки газонаполненных полимеров *Экструзия*

При получении газонаполненных материалов и изделий из них низкие давления в рабочей зоне экструдера (около 10 МПа) не обеспечивают полного растворения выделяющихся газов, что приводит к разрыву пузырьков при сбросе давления и утечке газа на выходе экструдата. *Обычные экструзионные установки* пригодны для получения изделий из композиций с ХГО с пористостью не более 40...50 %.

При вспенивании массы в экструзионной головке слои расплава, находящиеся вблизи стенок в зоне малых скоростей и больших напряжений сдвига, вспениваются в большей степени. Однако на выходе из головки значительная часть газа уходит в атмосферу, и поверхность изделия может разрушаться. В связи с этим увеличение содержания ХГО (более 1...1,5 %) ведет к ухудшению качества поверхности экструзионного изделия и снижению пористости.

Введение в расплав полимера с ХГО смазок приводит к изменению механизма течения материала от объемного к пробковому. Это позволяет снижать напряжение сдвига в поверхностных слоях и получать изделия с высоким качеством поверхности и пористостью до 70 %.

Для получения сверхлегких экструзионных пеноматериалов и изделий необходимы *специальные конструкции установок*, обеспечивающие дозировку ФГО (бутан, фреоны) под высоким давлением в расплав полимера (первый каскад), постепенный сброс давления и вспенивание массы в закрытом объеме с одновременным снижением температуры (второй каскад) и экструзию вспененной массы через специальную головку. Такая схема позволяет получать изделия из полиолефинов с плотностью до 30 кг/м³.

Литье под давлением

Возможности изготовления вспененных изделий методом литья под давлением ограничены по диапазону плотности. На литьевых установках реализуется два режима работы:

- *литье при невысоких давлениях* собственно пены, которая получена в нагревательном цилиндре машины;

- *литье под большим давлением* расплава с растворенным газом с последующим вспениванием массы в литевой форме.

Давление в литевой машине при впрыске (150...200 МПа) достаточно для растворения необходимого количества газа, но пористость литевых изделий не превышает 50 %. Тонкостенные изделия толщиной до 1,5 мм практически не вспениваются. При впуске материал (вблизи холодных стенок формы) охлаждается со скоростью до 400 °С/с, что полностью подавляет вспенивание в результате быстрого роста вязкости. Чем интенсивнее охлаждение, тем толще монокристаллическая корка у изделия, следовательно, образуется материал с интегральной структурой. В центральной части толстостенного изделия возможна коалесценция пузырьков, вплоть до образования полости. Неравномерность охлаждения и перепад давления по длине формы также приводят к неоднородности структуры изделия.

Получению *изделий с пористостью до 70 %* способствуют быстрое заполнение формы при невысоких давлениях, подогрев формы, удлинение цикла литья, увеличение толщины изделия и введение смазок. Получение легких изделий возможно при литье пены в горячую форму при низких давлениях. Так перерабатывают композиции на основе сэвилена со сшивающими агентами. Структура пеноматериала в форме фиксируется химическим сшиванием, которое осуществляется по всему объему, что позволяет получать изделия с однородной структурой и кажущейся плотностью менее 100 кг/м³.

Введением в полимеры полых микросфер получают пеноматериалы с повышенной прочностью, закрытопористой структурой и высоким модулем упругости. В промышленности выпускаются стеклянные, фенолоформальдегидные и керамические полые микросферы размером от 50 до 500 мкм.

Пористые материалы с открытопористой структурой получают из дисперсно-наполненных ПКМ, содержащих вымываемые и разлагающиеся наполнители, которые удаляют из сформованных изделий.

4.6. Параметры структуры вспененных полимерных материалов

Параметры структуры

Параметры структуры и природа полимерной матрицы определяют свойства вспененных материалов. К основным параметрам пенопластов относятся [11, 19]:

- объемная доля полимерной (n) и газовой (g) фаз;
- кажущаяся плотность;
- размер d и число N ячеек;

- толщина стенок ячеек;
- толщина t и длина l тяжелой ячеек;
- форма и упаковка ячеек;
- удельная поверхность $S_{уд}$;
- доля открытых и закрытых ячеек.

Объемные доли полимерной $\varphi_{п}$ и газовой $\varphi_{г}$ фаз для пенопластов рассчитывают по значениям кажущейся плотности по формулам:

$$\varphi_{п} = \frac{\gamma}{\rho},$$

$$\varphi_{г} = 1 - \frac{\gamma}{\rho},$$

где ρ – плотность исходного полимера.

Кажущаяся плотность вспененного полимерного материала зависит от содержания газовой фазы и определяется по правилу аддитивности:

$$\gamma = \rho \cdot \varphi_{п} + \gamma_{г} \cdot \varphi_{г},$$

где $\gamma_{г}$ – плотность газовой фазы, кг/м³ (плотность воздуха – 1,29; плотность азота и оксида углерода – 1,25; плотность диоксида углерода – 1,98; плотность паров этилового спирта – 0,03).

Кажущаяся плотность для пеноматериалов различной структуры может изменяться в широких пределах – от 3 до 900 кг/м³. Самыми легкими пенопластами, получаемыми в промышленности, являются пены на основе мочевиноформальдегидных смол под названием Мипора М и Н, которые имеют плотность 5...10 кг/м³, разрушающее напряжение при сжатии $(\sigma_{р})_{сж}$ – 0,025 МПа и коэффициент теплопроводности (λ) – 0,025 Вт/(м·К).

Для монодисперсных сферических ячеек пенопласта средняя толщина стенок и средний диаметр ячеек зависят от кажущейся плотности пеноматериала и плотности исходного полимера. Поэтому кажущуюся плотность можно определить и через эти параметры структуры:

$$\gamma = \frac{\pi \cdot \delta \cdot \rho}{d},$$

где δ – толщина стенок ячеек; d – размер ячеек.

Число ячеек N в единице объема является функцией размера ячеек и кажущейся плотности. Для большинства пенопластов в 1 см³ содержится от 1200 до 12000 ячеек размером 50...100 мкм. При содержании газовой фазы более 74 % разрушаются стенки ячеек и структура пори-

стого материала формируется из тяжелой толщиной t и длиной l , представляя предельный случай вспенивания – *ретикулярные поропласты*.

Удельную внутреннюю поверхность пенопластов с одномодальными сферическими газовыми включениями, которая определяет сорбционные свойства пеноматериалов с открытопористой структурой, рассчитывают по формуле

$$S_{\text{уд}} = 6 \cdot \left(1 - \frac{\gamma}{\rho}\right) \cdot \bar{d}.$$

Форма и упаковка ячеек зависят от содержания газовой фазы, т. е. от кажущейся плотности. С увеличением содержания газовой фазы структура пеноматериала самопроизвольно меняется. У наиболее легких пеноматериалов (40...60 кг/м³) ячейки имеют форму многогранников (полиэдрическая структура). С увеличением плотности ячейки превращаются в эллипсы, вытянутые в направлении вспенивания, а затем – в сферы (у тяжелых пенопластов с кажущейся плотностью более 500 кг/м³).

4.7. Механические и теплофизические свойства пеноматериалов

Деформационные и прочностные свойства полимерных пеноматериалов можно изменять в широком интервале путем введения различных добавок: сшивающих агентов, пластификаторов, модификаторов и др., получая при этом эластичные, полужесткие и жесткие пенопласты [19].

Механические свойства вспененного полимера определяются параметрами структуры пеноматериала и механическими свойствами полимерной матрицы.

Например, на упругие свойства пеноматериалов (пенополивинилхлорид, пенополиуретан, пенорезины и др.) оказывают влияние модуль упругости полимерной матрицы $E_{\text{п}}$ и кажущаяся плотность пенопласта (рис. 24).

При рассмотрении несущей способности жестких пенопластов следует различать разрушение при превышении разрушающего напряжения (реализуется при растяжении) и вследствие потери устойчивости ГСЭ (реализуется при сжатии).

Прочность пенопласта при растяжении $\sigma_{\text{р}}$ связана с прочностью полимерной матрицы $(\sigma_{\text{р}})_{\text{п}}$ и объемной долей полимера, образующего тяжи ($\varphi_{\text{т}} = 0,5/\rho$). При сжатии прочность пенопласта (рис. 24, б) зависит от модуля упругости матрицы, кажущейся плотности пенопласта, плотности полимера и его коэффициента Пуассона.

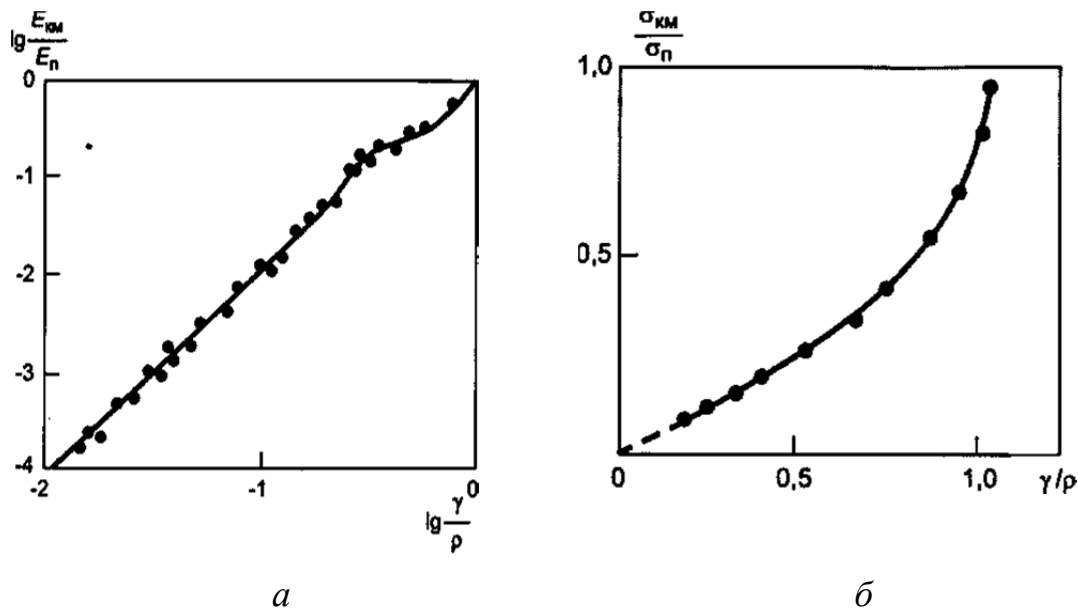


Рис. 24. Зависимость приведенного модуля упругости (а) и приведенной прочности при сжатии (б) пеноматериалов от приведенной кажущейся плотности

Коэффициент Пуассона $\left(-\frac{\Delta d}{d} \cdot \frac{l}{\Delta l}\right)$ – это величина отношения относительного поперечного сжатия $\frac{d' - d}{d} = -\frac{\Delta d}{d}$ к относительному продольному растяжению $\frac{l' - l}{l} = \frac{\Delta l}{l}$, где l, d, l', d' – длина и поперечный размер образца до растяжения и после растяжения. Этот коэффициент зависит от природы материала, из которого изготовлен образец.

Низкие значения *теплофизических характеристик* полимерных пенопластов определяют их применение в качестве тепло- и холодоизоляционных материалов.

Ниже приведены значения *коэффициентов теплопроводности*, Вт/(м·К):

- для полимеров – от 0,1 до 0,3;
- для различных газов:
диоксид углерода – 0,014;
воздух – 0,023;
- для пеноматериалов с кажущейся плотностью 5...500 кг/м³ – от 0,02 до 0,05.

Разнообразие технологий получения пеноматериалов позволяет изготавливать из полимеров легкие изделия любых размеров и форм, обладающие уникальным сочетанием эксплуатационных свойств.

Контрольные вопросы и задания

1. Какие полимерные материалы называют газонаполненными?
2. Какие структуры газонаполненных полимеров Вы знаете?
3. Какие существуют методы получения газонаполненных полимеров?
4. Перечислите основные стадии получения газонаполненных материалов в зависимости от механизма вспенивания.
5. Перечислите основные физические и химические газообразователи для полимеров.
6. Приведите реакции газообразования при разложении порофора ЧХЗ-21.
7. Из какого газонаполненного материала и с какой степенью наполнения целесообразно изготавливать плавсредства?
8. Каковы основные условия проведения процесса переработки газонаполненных полимеров?
9. Охарактеризуйте методы переработки газонаполненных полимеров.
10. Перечислите основные параметры структуры газонаполненного полимерного материала.

Глава 5

КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРОВ И ЖИДКОСТЕЙ

При совмещении полимера и низкомолекулярной жидкости может произойти их взаимное растворение с образованием *истинного раствора*. В этом случае низкомолекулярную жидкость и полимер считают совместимыми.

При отсутствии совместимости механическое смешение полимера и низкомолекулярной жидкости приводит к *коллоидному диспергированию жидкости в полимере*. Образующаяся эмульсия является термодинамически и агрегативно неустойчивой системой и может медленно расслаиваться вследствие ее высокой вязкости при хранении и эксплуатации. Это проявляется в помутнении системы, выделении капелек жидкости на поверхности изделия из полимера.

Истинные растворы полимеров в низкомолекулярных жидкостях представляют собой термодинамически устойчивые равновесные системы, обладающие очень высокой вязкостью. В случае высокой концентрации полимера раствор сохраняет достаточно высокие деформационно-прочностные свойства. Набухание полимера в жидкости приводит к повышению его эластичности и снижению жесткости.

Такое воздействие жидкости нашло широкое практическое применение для регулирования свойств полимерных материалов и получило название **пластификация**.

Пластификация является одним из способов физической модификации полимеров, заключающийся во введении жидких веществ (пластификаторов) с целью повышения эластичности, пластической деформации, морозостойкости, ударной прочности и снижения вязкости для улучшения перерабатываемости полимерных материалов.

Химическое строение, структура и физическое состояние полимера и пластификатора влияют на их совместимость, на процесс пластификации и его эффективность. Наибольший эффект достигается при пластификации *аморфных полимеров*. В *кристаллизирующихся полимерах* пластифицируется только аморфная часть, и эффективность пластификации зависит от степени кристалличности.

Пластификация полимеров *сетчатой структуры* (реактопластов, сшитых термопластов, вулканизатов) определяется параметрами их структуры. При невысокой степени сшивания полимер способен удерживать большое количество пластификатора и эффективность пластификации достаточно высока. С увеличением степени сшивания эффект пластификации снижается вследствие ограничения растворимости пла-

стификатора в полимере, а также из-за уменьшения подвижности сегментов макромолекул между узлами сшивки.

Пластифицированные полимерные материалы выпускаются промышленностью в виде пластизолов и пластикаторов.

Пластизолы представляют собой концентрированные дисперсии полимеров в пластификаторах.

Пластикаты – это термопластичные полимерные материалы, полученные при пластификации полимера различными пластификаторами.

5.1. Виды пластификации

Пластификатор с полимером может смешиваться в неограниченном (хорошо совмещается) и ограниченном (плохо совмещается) количестве [9, 10].

Хорошо совместимый пластификатор распределяется в полимере на молекулярном уровне, образуя истинный раствор. Концентрация пластификатора в полимере (предел совместимости) зависит от термодинамического сродства компонентов, режимов пластификации, метода переработки и условий эксплуатации.

Если количество пластификатора в полимере превышает предел совместимости, то избыток пластификатора выделяется в виде капель в пластифицированном полимере при переработке, хранении и эксплуатации. Избыточное количество пластификатора в полимере выполняет роль смазки или ухудшает свойства полимера.

В зависимости от совместимости и распределения пластификатора в полимере различают:

- *пластификацию молекулярную* (неограниченная совместимость полимера с пластификатором);
- *пластификацию ограниченно совместимыми пластификаторами.*

При *молекулярной пластификации* пластификатор, введенный в полимер, уменьшает межмолекулярное взаимодействие в полимере, увеличивает гибкость и подвижность макромолекул. Это приводит к снижению температур стеклования, текучести и хрупкости, вязкости, прочности, твердости и теплостойкости полимера при одновременном увеличении эластичности, деформации и ударной прочности. Для полимеров с сильным межмолекулярным взаимодействием и жесткоцепных полимеров температура текучести T_T выше температуры их разложения или близка к ней, что не позволяет перерабатывать их в изделия в вязкотекучем состоянии. Методом пластификации удастся снизить T_T , вязкость и переработать такие полимеры традиционными методами.

В тех случаях, когда стремятся улучшить перерабатываемость полимеров без снижения физико-механических характеристик готовых изделий, используют так называемую *временную пластификацию*. При этом вводимые в полимер модификаторы (реакционно-способные олигомеры, полимеры, твердые, плавкие при нагревании вещества) только на стадии переработки играют роль пластификаторов, улучшающих перерабатываемость материалов. После формования и охлаждения в результате химических превращений, стеклования или кристаллизации пластификатора в изделии образуется сетчатая или гетерогенная структура модифицированного полимера с высоким уровнем физико-механических характеристик (прочность, модуль упругости, теплостойкость).

Особое место занимает введение в полимеры *пластификаторов-смазок*. Смазки по своему действию делят на внутренние и внешние.

Внутренние смазки следует рассматривать как избыточное количество ограниченно совместимого пластификатора, выделяющееся в виде собственной микрофазы в объеме полимера и улучшающее его текучесть.

Внешние (истинные) смазки имеют низкий предел совместимости с полимером (не более 1,5 %). Введение внешних смазок практически не изменяет температуру стеклования и комплекс физико-механических свойств полимеров, но облегчает их переработку. В присутствии внешних смазок наблюдается скольжение расплава полимера относительно твердой металлической поверхности по слою смазки.

При введении пластификаторов можно наблюдать явление, обратное эффекту пластификации. Оно проявляется при введении небольших количеств совместимых пластификаторов (не более 10 %) и сопровождается увеличением модуля упругости и прочности, снижением деформации полимера. Этот эффект получил название *антипластификации* и объясняется изменением структуры полимера и пластификатора, проявляющимся в уменьшении свободного объема при введении пластификатора и ограничении молекулярной подвижности системы.

На практике с целью регулирования технологических и эксплуатационных свойств часто используют смеси пластификаторов различной природы и совместимости, т. е. различные виды пластификации одновременно.

5.2 Совместимость пластификаторов с полимерами

Совместимость пластификатора с полимером – основное условие, определяющее эффективность и механизм пластификации, выбор компонентов при создании пластифицированного материала [11].

Термодинамический подход к оценке совместимости базируется на втором законе термодинамики. Величина изобарно-изотермического по-

тенциала ΔG является мерой термодинамического сродства пластификатора с полимером.

Истинный раствор пластификатора в полимере образуется только при уменьшении ΔG , т. е. при условиях:

$$H < 0, TS > 0;$$

$$H > 0, H < TS;$$

$$\Delta H < 0, T\Delta S > 0;$$

$$\Delta H > 0, |\Delta H| < |T\Delta S|.$$

Знак и абсолютная величина ΔG позволяют оценить степень совместимости компонентов, а величины ΔH и ΔS – вклад энергетического и энтропийного факторов в процесс пластификации.

При смешении термодинамически совместимых низкомолекулярных жидких пластификаторов с высокомолекулярными полимерами протекают два процесса: *набухание* и *растворение*.

Процесс набухания – это сорбция (поглощение) низкомолекулярного пластификатора полимером, сопровождающаяся увеличением его массы, объема и изменением структуры.

Количество поглощенного полимером пластификатора возрастает во времени с увеличением термодинамического сродства компонентов и при повышении температуры. Набухание полимеров резко увеличивается при температуре выше температуры стеклования.

Таким образом, по кинетике степени набухания полимера в пластификаторе можно оценить термодинамическое сродство компонентов, определить параметр растворимости и построить диаграммы фазового состояния.

В качестве параметра, определяющего растворимость данного пластификатора (растворителя), можно использовать параметр растворимости δ ((Дж/см³)^{0,5}), равный корню квадратному из плотности энергии когезии:

$$\delta = \sqrt{E_k/V},$$

где E_k – энергия испарения; V – мольный объем пластификатора или полимера.

Теплота смешения $H_{см}$ пластификатора и полимера определяется по уравнению:

$$\Delta H_{см} = \varphi_1\varphi_2(\delta_1 - \delta_2)^2 V_{см},$$

где $\varphi_1, \varphi_2, \delta_1, \delta_2$ – объемные доли и параметры растворимости пластификатора и полимера соответственно; $V_{см}$ – общий объем смеси.

Анализ этого уравнения показывает, что чем меньше разность $(\delta_1 - \delta_2)$, тем лучше совместимость компонентов.

Сопоставление значений параметров растворимости полимеров и пластификаторов позволяет в ряде случаев выбрать для полимера хороший (совместимый) пластификатор. Так, ПВХ (δ , 9,7) хорошо пластифицируется диоктилфталатом (δ , 8,91), дибутилфталатом (δ , 9,4), диоктилсебацинатов (δ , 8,7); акриловые полимеры (δ , 9,2) – дибутилфталатом (δ , 9,4).

Концентрационные и температурные пределы совместимости пластификатора с полимером можно определить по диаграмме их фазового состояния. Общий вид диаграммы для системы «аморфный полимер – пластификатор (растворитель)» представлен на рис. 25.

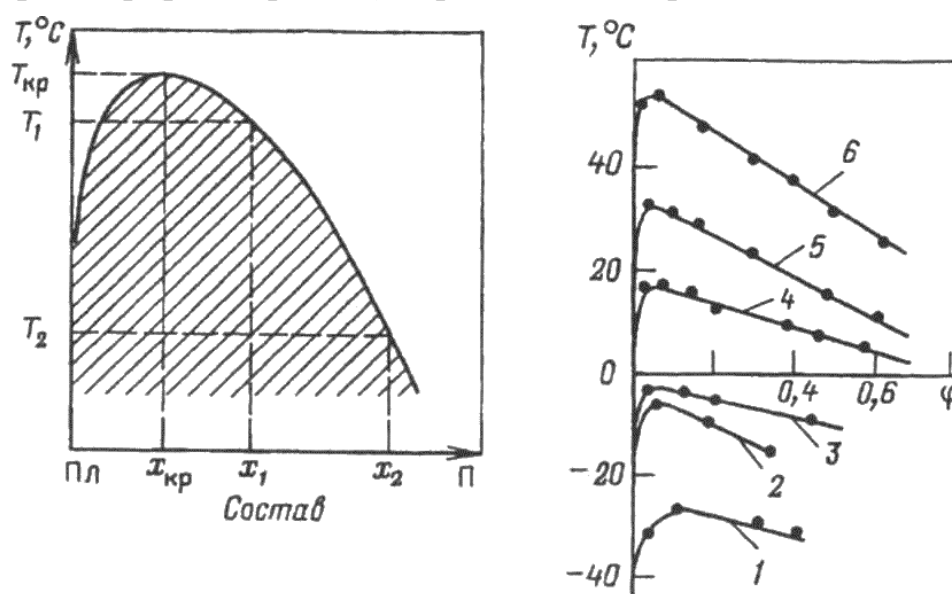


Рис. 25. Общий вид фазовой диаграммы системы «полимер (П) – пластификатор (Пл)»

Двухфазные системы «полимер–пластификатор» образуются при составах и температурах, находящихся в заштрихованной области.

Внешняя область фазовой диаграммы – область неограниченной растворимости компонентов (однофазная система).

При температурах выше критической ($T_{кр}$) оба компонента совместимы при любых соотношениях.

В зависимости от типа пластификатора для каждого полимера $T_{кр}$ может находиться как выше, так и ниже температуры эксплуатации ($T_э$) пластифицированного материала.

Если $T_{кр} < T_э$, то можно вводить неограниченное количество пластификатора в полимер, при этом система будет однофазной и разделения компонентов происходит не будет.

При $T_{кр} > T_g$ количество пластификатора надо соотносить с предельной температурой эксплуатации во избежание выделения избытка пластификатора из пластифицированного полимера.

Типичная фазовая диаграмма с верхней критической температурой растворения для систем «полистирол–фталаты» представлена на рис. 26. По мере перехода от метилового к дециловому эфиру фталевой кислоты $T_{кр}$ возрастает от -28 до 56 °С. Низшие фталаты совмещаются с полистиролом в очень широком диапазоне температур, высшие – в значительно более узком.

Пластификатор может быть полностью совместим с полимером при температурах переработки и ограниченно совместим в готовом изделии, что может быть вызвано кристаллизацией полимера при охлаждении изделия или химической реакцией образования сетчатой структуры полимера. При ограниченной совместимости полимера и пластификатора в готовом изделии происходит разделение компонентов и выделение фазы пластификатора.

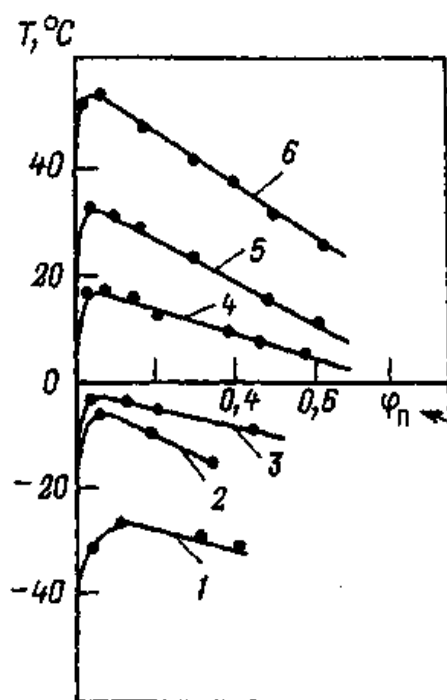


Рис. 26. Диаграмма состояния системы «полистирол–фталаты»:
 1 – диметилфталат; 2 – дибутилфталат; 3 – дигексилфталат;
 4 – диоктилфталат; 5 – динонилфталат; 6 – дидецилфталат

При кристаллизации полимера пластификатор вытесняется из кристаллических областей и концентрируется в аморфной части. При этом количество пластификатора может превысить предел его совместимости с аморфной частью, и избыток пластификатора выделится в виде собственной фазы.

Химические реакции образования трехмерной сетчатой структуры полимера сопровождаются увеличением молекулярной массы и снижением взаиморастворимости исходных компонентов.

Таким образом, при выборе вида и количества пластификатора необходимо учитывать эти физико-химические процессы во избежание расслоения системы и выделения фазы пластификатора.

5.3. Механизм пластификации

В случае пластификации по *молекулярному механизму* пластификатор, термодинамически совместимый с полимером, располагается между макромолекулами полимера. Об эффективности пластифицирующего действия количественно судят по разности температур стеклования T_c пластифицированного и непластифицированного полимеров.

При пластификации *полярных полимеров полярными пластификаторами* снижение T_c пропорционально числу молей n введенного в полимер пластификатора (правило Журкова):

$$\Delta T_c = k_1 c / M = k_1 n,$$

где k_1 – коэффициент, не зависящий от природы пластификатора; c , M – концентрация и молекулярная масса пластификатора соответственно; n – число молей введенного пластификатора.

В этом случае *механизм пластификации* заключается в сольватации полярных групп полимера полярными группами пластификатора, в ослаблении межмолекулярного взаимодействия, что и приводит к снижению T_c полимера.

Введение равных объемов различных *неполярных пластификаторов в неполярный полимер* снижает T_c на одну и ту же величину. Эффективность пластифицирующего действия в этом случае зависит от объемной доли φ пластификатора в полимере (правило Каргина–Малинского):

$$\Delta T_c = k_2 \varphi.$$

Основной вклад в пластификацию вносит не ослабление межмолекулярного взаимодействия, а увеличение молекулярной подвижности вследствие эффекта разбавления. В этом заключается *механизм пластификации*.

Приведенные закономерности пластификации справедливы лишь в случае полной совместимости пластификатора с полимером.

5.4. Виды пластификаторов

Пластификаторы представляют собой высококипящие малолетучие жидкости (до 400...450 °С) или твердые вещества, которые в процессе смешения с полимером плавятся или размягчаются. Они могут быть как низко-, так и высокомолекулярными соединениями [1].

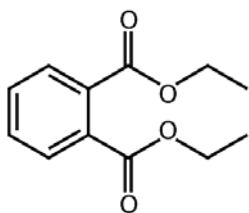
Отечественной промышленностью выпускается около 50 типов пластификаторов, основное количество (до 80 %) которых используется для пластификации поливинилхлорида (ПВХ).

Пластификаторы должны обладать:

- полной или частичной совместимостью с полимером;
- способностью максимально снижать температуру стеклования полимера;
- малой летучестью, высокими температурами кипения и вспышки;
- низкими температурами застывания и стеклования;
- стойкостью к термоокислительной деструкции;
- достаточной термостабильностью в условиях переработки;
- низким значением коэффициента диффузии;
- низкой миграционной способностью и экстрагируемостью из изделия при эксплуатации;
- низкой растворимостью в воде, маслах и других жидкостях;
- низкой вязкостью;
- отсутствием цвета;
- низкой токсичностью;
- грибо- и биостойкостью.

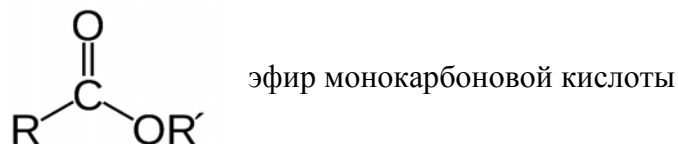
В качестве *пластификаторов* используют эфиры ароматических и алифатических карбоновых кислот, эфиры гликолей и монокарбоновых кислот, эфиры фосфорной кислоты, эпоксидированные соединения и растительные масла. Особое место занимают олигомерные и полимерные пластификаторы.

Эфиры ароматических карбоновых кислот являются основной группой промышленных пластификаторов. Широкое применение нашли эфиры фталевой кислоты и алифатических спиртов – фталаты. Основным универсальным пластификатором этой группы является ди-(2-этилгексил)фталат. Он используется в основном для пластификации ПВХ, производных целлюлозы, в изделиях пищевого и медицинского назначения и др.

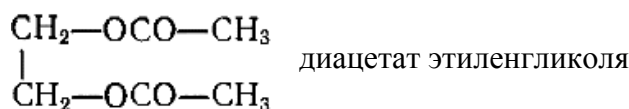


эфир фталевой кислоты

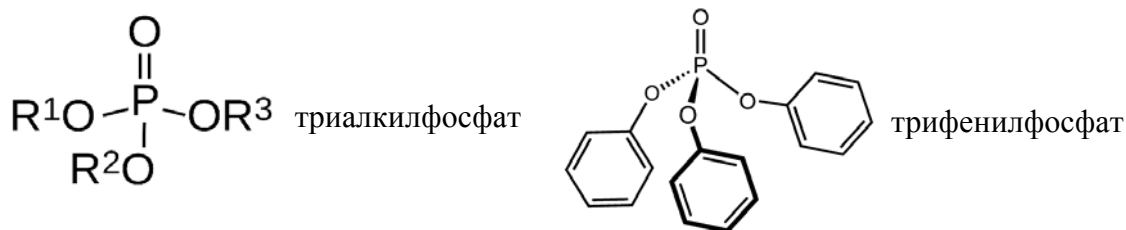
Эфиры алифатических карбоновых кислот (адипинаты, себацинаты, азелаинаты, стеараты, олеаты, производные жирных кислот таллового и соевого масел) используются для создания морозостойких, стойких к облучению, водостойких композиций на основе ПВХ и производных целлюлозы.



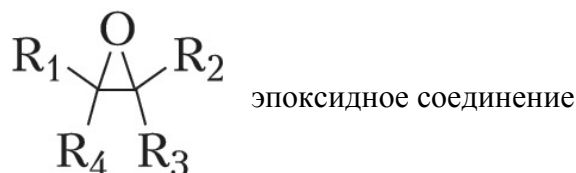
Эфиры гликолей и монокарбоновых кислот используются для пластификации ПВХ при производстве триплекса. Наибольшее значение имеют эфиры триэтиленгликоля и алифатических монокарбоновых кислот C₆-C₉.



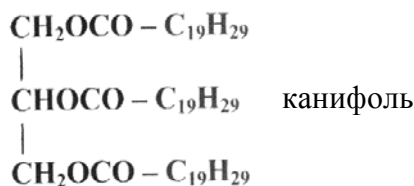
Эфиры фосфорной кислоты, такие как трикрезил-, трибутил-, трифенилфосфат, хорошо совмещаются с ПВХ, эфирами целлюлозы и придают композициям негорючесть, стойкость к экстракции маслами. Недостатком этих пластификаторов является низкая морозостойкость содержащих их композиций.



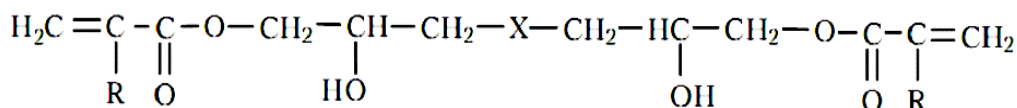
Пластификаторы на основе эпоксицированных соединений – эпоксицированное соевое масло и эфиры жирных кислот таллового масла. Эти пластификаторы придают композициям термо- и светостойкость, эластичность при низких температурах, обладают низкой летучестью, а также стабилизирующим действием.



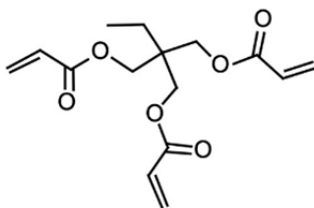
Пластификаторы растительного происхождения – канифоль, льняное, сурепное масло – в основном применяют для каучуков и реже для пластиков.



Олигомерные пластификаторы, как правило, используются при временной пластификации. Например, для хорошей переработки и создания полимер-олигомерных композиций на основе ПВХ применяют эфиры акриловой кислоты. Олигоэфиракрилаты и триметаакрилаттриметилпропан, являющиеся непердельными соединениями, эффективно снижают вязкость на стадии формования и затем полимеризуются в массе ПВХ с образованием гетерогенной смеси полимеров, обладающей хорошими эксплуатационными свойствами.

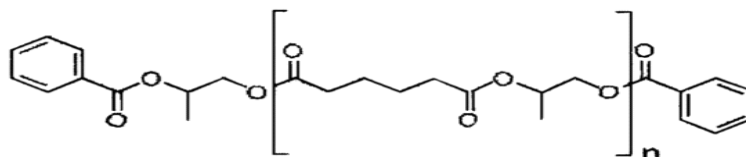


олигоэфиракрилаты



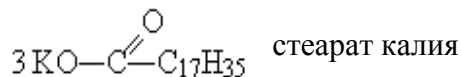
триметаакрилаттриметилпропан

Полиэфирные пластификаторы (молекулярная масса около 2000) получают поликонденсацией дикарбоновых кислот (адипиновой, себациновой, азелаиновой, фталевой) с полиолами (диэтиленгликолем, 1,2-пропандиолом, 1,3-бутандиолом и др.). Пластификаторы этого типа ограниченно совместимы с полимерами, не обладают летучестью, не мигрируют на поверхность изделий, не экстрагируются маслами, растворителями и другими средами. Они широко применяются в смеси с совместимыми диэфирными пластификаторами для получения масло- и бензостойких изделий.



Адипиновая кислота:Пропиленгликоль:Бензойная кислота
полиэфир адипиновой кислоты и пропиленгликоля
с концевыми группами бензойной кислоты

Пластификаторы-смазки с пределом совместимости, не превышающим 1,5 %, улучшают технологические характеристики и перерабатываемость полимеров. Они часто применяются в смеси с другими пластификаторами. В качестве смазок для большинства полимеров используются соли жирных кислот (стеариновой, олеиновой, лауриновой), кремнийорганические жидкости, воск и другие соединения.



5.5. Эффективность пластифицирующего действия

Эффективность пластификации оценивается по изменению технологических и эксплуатационных свойств полимера.

В качестве критериев широко используются следующие: снижение температуры стеклования T_c и температуры текучести T_T полимера, динамического модуля упругости и вязкости.

Снижение T_c полимеров позволяет расширить температурную область высокоэластического состояния полимеров и повысить их морозостойкость.

Уменьшение вязкости и T_T полимерных расплавов улучшает перерабатываемость полимеров.

Влияние пластификаторов на температуры стеклования и текучести полимеров оценивают по термомеханическим кривым (рис. 27). С увеличением содержания пластификатора температура стеклования полимера T_c снижается и материал сохраняет эластичность при более низких температурах [11].

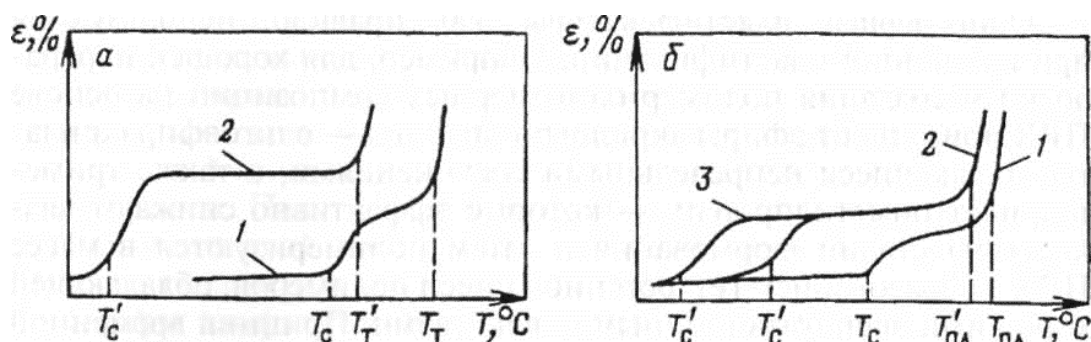


Рис. 27. Термомеханические кривые непластифицированного (1) и пластифицированного (2, 3) полимеров: а – аморфный полимер; б – кристаллизующийся полимер со степенью кристалличности α_1 (2) и α_2 (3) при условии $\alpha_1 > \alpha_2$

Температуры стеклования и текучести полимера при увеличении содержания пластификатора изменяются неодинаково, поэтому разность T ($T_T - T_c$), т. е. область высокоэластического состояния полимера,

с увеличением концентрации пластификатора (до 20...30 %) сначала растет, а затем начинает уменьшаться (рис. 28).

Для неполярных полимеров T_c лежит в области низких температур, введением пластификаторов ее удается снизить всего на 10...20 °С.

Для полярных полимеров эффективность действия пластификаторов возрастает с увеличением межмолекулярного взаимодействия в полимере. В присутствии пластификатора T_c полярных полимеров снижается на 100...120 °С.

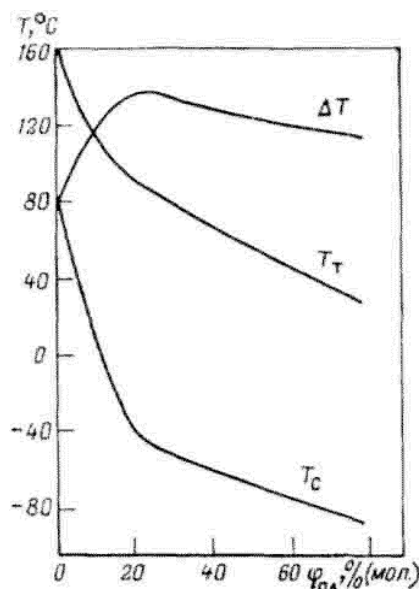


Рис. 28. Зависимость температуры текучести T_t , стеклования T_c поливинилхлорида, разности температур ΔT от содержания пластификатора (трибутирина – эфира глицерина и масляной кислоты)

При пластификации кристаллических полимеров T_c уменьшается вследствие пластификации только аморфных областей, а температура плавления $T_{пл}$ кристаллитов снижается незначительно. Температурный интервал между T_c и $T_{пл}$ расширяется с возрастанием содержания пластификатора.

Чем больше снижение T_c и T_t , тем выше эффективность пластифицирующего действия пластификатора.

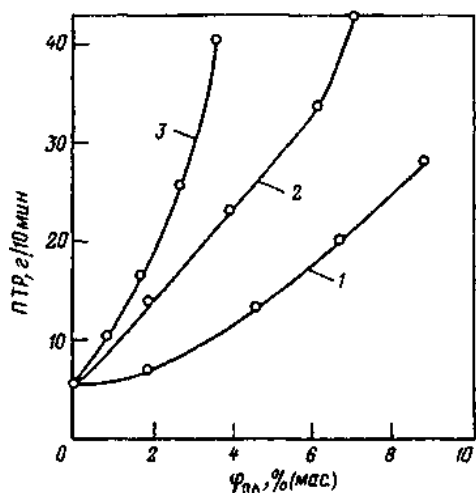


Рис. 29. Зависимость ПТР при 200 °С для ПВХ, пластифицированного диоктилфталатом (1), диоктилсебацатом (2) и полиэтилсилоксановой жидкостью ПЭС-5 (3), от содержания пластификатора $\phi_{пл}$

Эффективная вязкость расплавов полимеров существенно зависит от содержания пластификатора и его совместимости с полимером. С уменьшением термодинамического сродства между компонентами вязкость системы снижается в большей степени (рис. 29). Например, полиэтилсилоксановая жидкость значительно хуже совместима с ПВХ, чем диоктилфталат или диоктилсебацат, поэтому при введении около 2 % пластификатора показатель текучести расплава (ПТР) резко увеличивается, следовательно, резко снижается вязкость пластифицированного образца.

5.6. Свойства пластифицированных полимеров

Физико-механические свойства пластифицированных материалов зависят от содержания пластификатора и его совместимости с полимером. При увеличении содержания пластификатора прочность и модуль упругости снижаются, возрастают ударная вязкость и деформация материала. При добавлении пластификатора жесткое изделие становится эластичным, каучукоподобным [1].

Морозостойкость полимерных материалов при введении пластификаторов повышается. Для стеклообразных полимеров морозостойкость – это отсутствие хрупкости, а для эластомеров – сохранение высокой эластичности при низких температурах. Поэтому границей морозостойкости для стеклообразных полимеров является температура хрупкости, для эластомеров – температура стеклования.

Огнестойкость пластифицированных полимеров, как правило, снижается. Использование некоторых пластификаторов, например хлорсодержащих или фосфорсодержащих, способствует повышению огнестойкости пластифицированных материалов.

Биологическая коррозия пластифицированных полимеров происходит под действием микроорганизмов, в основном плесени. Пластификаторы могут являться питательной средой для микроорганизмов и плесени, поэтому мигрируя на поверхность изделий, они способствуют образованию и росту плесени. Плесневые грибы, поглощая пластификатор, уменьшают его содержание в объеме изделия, что сопровождается ухудшением комплекса эксплуатационных свойств. Снижению биологической коррозии способствует предотвращение диффузии пластификатора к поверхности изделия или введение специальных антисептических добавок в полимер.

Летучесть, миграция и экстракция пластификатора

Летучесть пластификатора определяет максимальную температуру эксплуатации изделия.

При контакте пластифицированных полимеров с другими материалами в процессе длительной эксплуатации происходит *миграция* пластифи-

катора на границу раздела или в непластифицированный полимер, что приводит к уменьшению эластичности, повышению жесткости, растрескиванию пластифицированных изделий, а также их слипанию. При выборе пластификатора следует учитывать явление миграции пластификатора, протекающее при эксплуатации или длительном хранении, отдавая предпочтение высокомолекулярным соединениям с замедленной диффузией.

При контакте пластифицированного полимера с различными жидкостями происходит *экстракция* пластификатора из изделия в жидкую среду, что приводит к изменению свойств изделия и создает опасность загрязнения жидкой среды. Это явление важно учитывать при контакте пластифицированных полимерных изделий с пищевыми продуктами.

5.7. Технология пластификации

Существует несколько *способов введения пластификаторов в полимеры* [1]:

- *растворение полимера в жидком пластификаторе (производство пленок, искусственной кожи, покрытий);*
- *сорбция пластификатора полимером (производство материалов на основе ПВХ, ПА, целлюлозы);*
- *добавление пластификатора к мономерам (олигомерам) перед их полимеризацией или поликонденсацией;*
- *введение пластификатора в эмульсию полимера перед его переработкой (производство ПВХ-пластикатов);*
- *непосредственная переработка полимера с пластификатором (производство изделий из целлюлозы);*
- *смешение порошкообразных полимеров и пластификаторов (производство труб, листов из ПВХ).*

В зависимости от содержания пластификатора и метода смешения получают два основных вида материалов: *пластизоли* и *пластикаты*.

Пластизоль – это дисперсия порошкообразного полимера в пластификаторе (содержание пластификатора – 40...150 %), включающая в себя различные модифицирующие добавки (стабилизаторы, антиоксиданты, наполнители, ПАВ, красители и др.).

Распределение жидкого пластификатора в порошкообразном полимере происходит по двум принципиально разным механизмам:

- *капиллярное проникновение пластификатора в открытые поры частиц полимера;*
- *диффузия пластификатора в объем монолитной частицы полимера, которая сопровождается ее набуханием.*

Скорость капиллярного всасывания на несколько порядков больше, чем диффузии пластификатора, что связано с низкими значениями коэффициента диффузии жидких пластификаторов. Завершенность этих процессов определяет качество пластифицированного полимера, аппаратурное оформление и параметры смешения. Температура смешения должна быть ниже температуры растворения полимера в пластификаторе.

При приготовлении пластизолей используют пластификаторы, в которых полимеры практически не набухают при комнатной температуре и быстро набухают при нагревании.

Необходимым условием переработки пластизолей в изделия является их нагревание непосредственно в форме, в результате чего происходит диффузия пластификатора в объем полимера, набухание последнего, образование гелеобразных продуктов, которые затем превращаются в прочный эластичный пластик (процесс желатинизации) с фиксацией формы изделия.

В условиях очень длительного хранения пластизоля часть пластификатора самопроизвольно диффундирует в полимер, что сопровождается ростом вязкости и снижением текучести. Для регулирования вязкости пластизоля и времени желатинизации применяют разбавители, загустители или смеси пластификаторов, а также варьируют молекулярную массу полимера.

Пластизоли используют для получения герметиков, покрытий, прокладок, фильтров, защитных перчаток, детских игрушек, медицинского инструмента, изоляционных покрытий и клеев.

Пластикат – технологическое название термопластичных материалов, полученных при пластификации полимера с пластификатором.

Получение пластиката включает в себя три основные стадии:

- *смешение,*
- *пластификацию,*
- *грануляцию.*

Смешение компонентов (пластификатора и полимера) осуществляется в высокоскоростных смесителях (до 1200 об/мин) при определенной температуре, исключающей слипание частиц полимера.

Процесс *пластификации* заключается в том, что горячую смесь компонентов выгружают на вальцы, в экструдер или смеситель Бенбери и перемешивают в вязкотекучем состоянии.

После смешения и пластификации материал в виде лент, жгутов, листов поступает на *грануляцию*, в результате чего получают гранулы размером 3...5 мм.

Из пластикатов методом экструзии, вальцевания, каландрования и литья под давлением изготавливают шланги, гибкие трубки, трубы, листы, пленки, тару для упаковки (мешки, банки, бутылки), соединительные детали трубопроводов, профили, моющиеся обои, скатерти, детали детских игрушек, обувь и другие изделия.

Введение пластификатора непосредственно в процессе формования изделий представляет большой интерес. Твердый или жидкий пластификатор подается одновременно с полимером в загрузочный бункер или загрузочную зону экструдера. В нагревательном цилиндре экструдера при повышенных температурах происходит пластификация полимера с пластификатором, затем готовый пластикат поступает в формующую головку, где и формируется изделие. Этим способом получают гибкие шланги, трубки и различные профили.

Контрольные вопросы и задания

1. К чему приводит совмещение полимера с жидкими веществами?
2. Какой процесс называют пластификацией? Как при этом изменяются свойства полимера?
3. Перечислите и охарактеризуйте виды пластификации.
4. Как можно оценить совместимость полимера и пластификатора?
5. Что такое параметр растворимости?
6. Какие механизмы пластификации вы знаете? Укажите области применения правила Журкова и правила Каргина–Малинского.
7. Перечислите требования, предъявляемые к пластификаторам.
8. Какие химические соединения используются в качестве пластификаторов?
9. Как можно оценить эффективность пластификации?
10. Какие способы получения пластифицированных полимеров Вы знаете?

Глава 6

АРМИРОВАННЫЕ ТЕРМОПЛАСТЫ

В качестве матриц полимерных композиционных материалов используются как терморезактивные, так и термопластичные полимеры. Преимущества и недостатки этих видов матриц и композитов на их основе аналогичны преимуществам и недостаткам полимеров.

Терморезактивные полимеры и композиты на их основе характеризуются высокой прочностью, теплостойкостью и химической стойкостью, низкой вязкостью, хорошими смачиваемостью и адгезией, но не подлежат вторичной переработке.

Термопластичные полимеры и композиты на их основе характеризуются химической стойкостью, высокими показателями тепло- и электроизоляционных свойств, низкой плотностью, красивым внешним видом, более высокими значениями ударной вязкости, трещиностойкости и более низкими по сравнению с терморезактивными полимерами и композитами остаточными напряжениями и химической усадкой, а также возможностью вторичной переработки и облегчения ремонта изделий, возможностью использования более эффективных интенсивных методов переработки, формования более крупных, сложной конфигурации деталей, меньшей энергоемкостью формования деталей и более высокой производительностью, имеют практически бесконечную жизнеспособность препрегов (время между изготовлением препрега и переработкой его в изделие). Для некоторых термопластичных полимеров можно добавить следующие свойства: пониженные горючесть, дымовыделение при горении, низкая токсичность продуктов горения, высокая стойкость к излучению, сочетание высокой прочности и теплостойкости (полиэфирсульфон, полиэфиримид, полифениленсульфид, полиэфирэфиркетон) с высокой ударной прочностью, трещиностойкостью.

Термопластичные полимерные материалы получили широкое распространение во всех отраслях народного хозяйства благодаря комплексу таких ценных свойств. Однако их использование в качестве конструкционных материалов ограничено относительно низкой прочностью, малой жесткостью и склонностью к ползучести [20].

Введение наполнителя в термопласты является одним из наиболее эффективных путей улучшения их свойств. В том случае, когда термопласты должны быть использованы как конструкционные материалы, наиболее целесообразно в качестве упрочняющего наполнителя вводить волокна неорганического или органического происхождения. Наполнение волокнами придает термопластам более высокую устойчивость к

длительному нагружению, повышает прочность при циклических нагрузках, стойкость к растрескиванию, жесткость и теплостойкость. Если длина волокон не превышает 2...6 мм, а степень наполнения находится в пределах 20...30 %, то технологические свойства термопластов не ухудшаются.

В качестве наполнителей могут быть использованы стеклянные, асбестовые, углеродные, органические (природные и синтетические) волокна, а также металлические волокна на основе оксидов металлов.

Возрастание физико-механических свойств термопластичных полимеров под влиянием наполнителей проявляется не столь резко, как в случае терморезактивных смол. Это объясняется рядом причин.

Во-первых, степень наполнения лимитируется интенсивным нарастанием вязкости расплава.

Во-вторых, в высоковязком расплаве чрезвычайно трудно равномерно распределить частицы наполнителя и сохранить их первоначальные размеры.

В-третьих, поверхность подавляющего большинства наполнителей является гидрофильной и плохо смачивается традиционными термопластичными полимерами.

В-четвертых, скорость достижения равновесного состояния полимера в зоне действия адсорбционных сил наполнителя очень низка.

Поэтому свойства наполненных термопластов зачастую определяются не столько природой полимера, сколько технологией введения наполнителя в полимер.

Свойства наполненных термопластов изучены недостаточно, публикации носят разрозненный и нередко противоречивый характер. Большинство работ посвящено описанию частных исследований [20].

Среди термопластичных волокнитов наиболее исследованы термопласты, наполненные *стеклянными волокнами*. Эти волокна нашли широкое применение в качестве наполнителей отверждающихся смол, поэтому естественным было использовать накопленный опыт и при наполнении термопластов. Как и в случае реактопластов, создание термопластичного волокнита включает выбор наполнителя применительно к заданным требованиям, установление оптимального соотношения наполнителя и термопластичного связующего, длины волокон и их взаимного расположения в термопластичной матрице.

Введение в состав термопластов минеральных волокон не только повышает показатели их прочностных и деформационных свойств (разрушающего напряжения при растяжении, сжатии и изгибе, модуля упругости, устойчивости к изменению формы под нагрузкой при повышенных температурах), но и снижает усадку в процессе формования,

коэффициент теплового расширения, повышает температуру стеклования, изменяет соотношение фаз и морфологию кристаллической фазы.

Оптимальная степень наполнения стеклянным волокном для большинства термопластов составляет 25...30 %. При степени наполнения более 30 % вязкость расплава полимера резко возрастает, волокно измельчается в процессе формования изделий, тонкая пленка полимера не выдерживает напряжений, обусловленных различием в термоупругих свойствах матрицы и наполнителя. Все это приводит к ухудшению свойств наполненного пластика.

В настоящее время только стеклонаполненные полиамиды и поликарбонаты выпускаются в промышленном масштабе.

Наполнение термопластов *синтетическими полимерными высокопрочными и высокомодульными волокнами* является наиболее перспективным способом их упрочнения. Такой наполнитель не создает высокого уровня остаточных напряжений в матрице, поскольку наполнитель и связующее близки по своей химической природе.

Далее более подробно рассмотрим наполнение термопластов армирующими волокнами.

6.1. Непрерывноармированные термопласты

Максимальное повышение массового (C) или объемного содержания армирующих волокон (V_a) – один из самых эффективных способов совершенствования свойств ТКМ, реализация которого долгое время сдерживалась проблемами пропитки армирующей фазы растворами или расплавами термопластов [20].

В отношении *дисперсно-армированных термопластов* это наглядно подтверждается зависимостями, представленными на рис. 30. При повышении содержания армирующих волокон C до 20 % мас. прочность ТКМ увеличивается, а способность к деформации снижается более чем на порядок. Однако из-за резкого увеличения вязкости и снижения показателя текучести расплава (ПТР) термопластичного связующего дальнейшее армирование обычно ограничивается 30 % мас. Увеличение содержания армирующего наполнителя редко составляет 40 % мас. и более, так как одновременно растет объемное содержание пор в материале.

Но даже при содержании наполнителя до 10...15 % основные эксплуатационные характеристики дисперсноармированных термопластов продолжают увеличиваться (табл. 2).

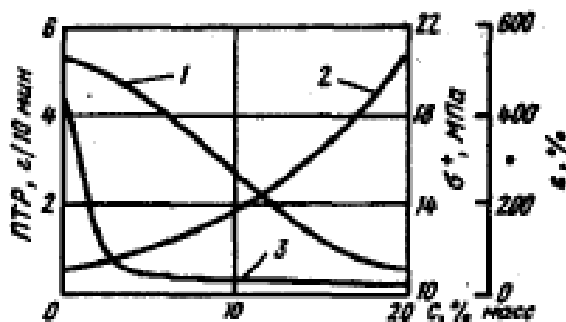


Рис. 30. Зависимости относительного удлинения при разрыве (1), прочности при растяжении σ^+ (2) и показателя текучести расплава ПТР (3) ПЭВД марки 1083-020 от содержания C базальтового волокна

Таблица 2

Средний прирост теплостойкости при армировании термопластов

Показатели теплостойкости, °С	Полиэтилен ПЭ	Полипропилен ПП	Полиамид ПА6	Полиамид ПА66	Полибутилен-терефталат ПБТФ
Полимер	88	50	70	80	55
ТКМ	132	160	216	260	232
Прирост, %	50	220	208	225	327

Армирование термопластов, в отличие от обычного наполнения дисперсными частицами, предполагает принципиально иной характер изменения их механических, теплофизических, электрических и других свойств.

Регулируемое армирование (при намотке, выкладке, канальном литье, экструзии, пултрузии, роллтрязии или других способах) обеспечивает заданную анизотропию этих свойств как по направлениям, так и по величине (соотносительно осям анизотропии).

При армировании полимеров волокнистыми элементами с длинами, превышающими критическое значение для данного состава композиционного материала, прирост сопротивления термопластичных композиционных материалов (ТКМ) внешней нагрузке может исчисляться сотнями процентов. Армирование длинными волокнами отражается не только на повышении механических характеристик, но и, например, на теплостойкости, причем прирост теплостойкости наиболее интенсивен при армировании низкотеплостойких термопластов (табл. 2). В итоге армированные термопласты становятся конкурентоспособными широко применяемым ПКМ на основе терморезистивных полимеров.

Непрерывноармированные термопласты с содержанием армирующей фазы до 50...70 % об. ($V_a - 0,5...0,7$) обладают рядом технологических и конструкторских преимуществ перед армированными реактопластами.

К технологическим преимуществам относятся:

- неограниченная жизнеспособность сырья и полуфабрикатов;
- резкое сокращение циклов формования изделий из-за ненужности отверждения связующего;
- возможность применения прогрессивных технологических способов производства, таких как гибка, штамповка, рулонирование, диффузионная и химическая сварка;
- высокая ремонтпригодность ТКМ;
- утилизируемость отходов и вторичная перерабатываемость готовой продукции, что повышает эффективность решения экологических проблем промышленного производства.

К конструкторским преимуществам ТКМ относятся:

- низкий уровень остаточных напряжений;
- лучшие демпфирующие свойства и ударная вязкость (600–700 кДж/м²);
- высокие электро- и радиотехнические характеристики;
- повышенные триботехнические показатели, водо-, хемо-, крио-, огнестойкость армированных термопластов;
- высокие механические показатели (особенно усталостные);
- широкий температурный диапазон эксплуатации: от минус 60 °С до плюс 250 °С и более.

Технологические и конструкторские преимущества (табл. 3) объясняют тенденцию, наметившуюся с конца 70-х годов 20 века и выраженную в неуклонном расширении научно-технических разработок и увеличении объема применения ТКМ в новых образцах техники.

Таблица 3

Эффективность влияния армирования (наполнения) на свойства ТКМ (усредненные характеристики)

Термопластичное связующее	Обозначение	Прирост прочности, %	Прирост жесткости, %	Теплостойкость материала, °С		Максимальный прирост теплостойкости, %
				исходного	армированного	
Полиэтилен	ПЭ	600	500	88	132	50
Полипропилен	ПП	160	400	50	160	220
Полистирол	ПС	120	350	77	110	43
АБС-пластики	АБС	840	350	80	116	45
Полиэтилен-терефталат	ПЭТФ	100	270	70	230	228
Полибутилен-терефталат	ПБТФ	200	270	55	232	322

Окончание табл. 3

Термопластичное связующее	Обозначение	Прирост прочности, %	Прирост жесткости, %	Теплостойкость материала, °С		Максимальный прирост теплостойкости, %
				исходного	армированного	
Поливинилхлорид	ПВХ	130	170	76	82	8
Поликарбонат	ПК	130	400	130	150	15
Полиацетали	ПАц	115	260	124	168	35
Полиамид-6	ПА-6	300	350	70	216	209
Полиамид-66	ПА-66	250	600	80	260	225
Полиамид-12	ПА-12	150	190	54	177	228
Полиамид-612	ПА-612	230	320	80	220	175
Полиамид-610	ПА-610	260	–	45	220	389
Полифениленоксид	ПФО	180	600	88	157	78
Полифениленсульфид	ПФС _у	180	700	135	260	93
Полиимиды	ПИ	410	340	260	349	34
Полиэфирсульфоны	ПЭС _у	90	460	203	221	9
Полисульфон	ПС _у	125	470	174	188	8

6.2. Зависимость свойств термопластичных композиционных материалов от способа совмещения компонентов

Получение термопластичных композиционных материалов затруднено сложной пропиткой волокнистых армирующих элементов (нитей, жгутов, тканей) высокомолекулярными термопластичными связующими [20].

Для снижения вязкости термопластичных полимеров при получении ТКМ используют следующие технологические приемы:

- пропитка волокнистых армирующих элементов растворами полимеров (связующих);
- пропитка расплавами полимеров и повышение температуры расплава полимера при совмещении его с волокном;
- снижение молекулярной массы термопластичных полимеров посредством их деструкции.

Однако указанные технологические приемы не лишены недостатков.

Использование растворов термопластичных полимеров, в отличие от растворов олигомерных отверждающихся смол, малоэффективно для пропитки армирующих волокон, поскольку из-за высокой молекулярной массы термопластов (на 2–3 порядка выше, чем у реактопластов) рас-

творы могут быть только *низкоконцентрированными*, становясь уже при 3–6-процентной концентрации *студнеобразными*.

Это обстоятельство вынуждает делать многократную пропитку наполнителя, но без гарантии равномерной и беспористой пропитки. Обычно пористость термопластичных волокнонаполненных пластиков, полученных с использованием растворителей, превышает 10 %, в то время как у отвержденных ПКМ она может быть в 10–15 раз ниже. Высокая пористость ТКМ снижает эксплуатационные показатели (например, механические) армированных термопластов.

Типичные зависимости некоторых свойств ТКМ от объемного содержания технологических пор приведены на рис. 31. Разрыхление структуры армированного пластика приводит к интенсивному снижению разрушающих напряжений при растяжении как в сухой, так и во влажной среде испытаний (рис. 31, кривые 1, 2). При увеличении пористости резко растет интенсивность массопереноса (рис. 31, кривая 3), вплоть до полного нарушения гидроизоляционных функций материала.

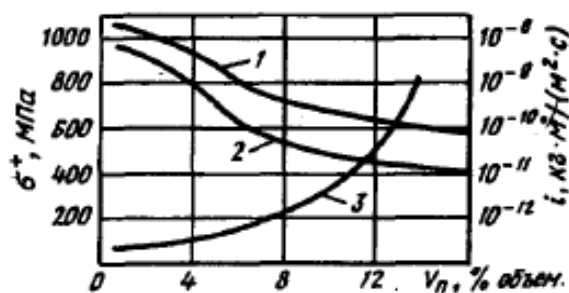


Рис. 31. Зависимости прочности при разрушении σ^+ ортотропного стеклопластика (1:1) в сухой (1) и влажной (2) средах; интенсивности массопереноса i (3) от пористости V_n термопластичного композиционного материала

Применение растворителей в производстве ТКМ ограничено еще и тем, что многие термопласты, особенно кристаллизующиеся, растворяются только в *высококипящих токсичных полярных растворителях* или *кислотах*.

Использование расплавов термопластичных полимеров для пропитки волокнистых наполнителей еще более затруднено, поскольку их вязкость при рабочих температурах может достигать $10^4 \dots 10^5$ Па·с, в отдельных случаях еще выше – $10^{11} \dots 10^{12}$ Па·с. Но уже при вязкости $10 \dots 10^3$ Па·с скорость пропитки волокнистых наполнителей расплавами термопластов не превышает 2,5...5,0 см/мин и может стремиться к нулю при отсутствии внешнего давления. При *повышении температуры* снижение вязкости расплавов термопластичных полимеров ограничивается возможностью термоокислительной деструкции полимера.

Снижение *молекулярной массы термопластичного полимера*, наблюдаемое в результате деструкции полимера и облегчающее пропитку растворами или расплавами полимеров, приводит к снижению механических свойств ТКМ.

Кроме регулирования вязкости раствора или расплава термопластичных полимеров при пропитке волокнистых наполнителей, необходимо также решить проблему, связанную с повышением *смачивающей способности* полимеров. Улучшение смачиваемости армирующих волокон расплавами термопластичных полимеров предопределяет наиболее полный контакт между компонентами ТКМ. К числу наиболее эффективных методов повышения смачиваемости относятся технологические способы модификации поверхности армирующих волокон: окисление, аппретирование и т. п.

Решение проблемы пропитки достигается также *способами, основанными на уменьшении пути течения расплава термопласта в волокнистом наполнителе*, поскольку время пропитки пропорционально квадрату длины этого пути. Уменьшение этой технологической характеристики (пути течения расплава полимера) реализуется твердофазным совмещением армирующих волокон с термопластами в виде *порошка, пленки или волокон*.

Совмещение армирующих волокон с термопластами в виде порошка

В этом способе совмещения порошки термопластов (например, полиэтилена, полистирола, полиамидов или др.) диспергируют в составе тканей или матов с помощью ультразвуковых и вибрационных установок, электростатическим или газоплазменным напылением. Недостатком твердофазного совмещения компонентов ТКМ являются неравномерность распределения и плохая фиксация порошков в объеме полуфабрикатов.

Совмещение пленочных термопластов с армирующими слоями из тканей, жгутов или нитей

Чередование пленочных термопластов с армирующими слоями выполняется так, чтобы добиться требуемого объемного соотношения компонентов в ТКМ. К недостаткам пленочного варианта получения полуфабрикатов ТКМ относят неплотное прилегание матричной пленки к армирующей подложке в условиях отсутствия адгезионного взаимодействия. Лучший результат дает нанесение пленки во время протягивания армирующей фазы через щелевую головку экструдера. Однако этот вид жидкофазного совмещения компонентов *нетехнологичен* как при изготовлении полуфабриката, так и при его последующем использовании для производства изделий из ТКМ.

Применение матричных термопластичных волокон

Применение матричных термопластичных волокон позволяет устранить отмеченные выше недостатки. В этом методе наиболее эффективно уменьшается длина пути течения расплава полимера при оптимальном чередовании непрерывных армирующих и матричных волокон в гибридных тканях (тканых полуфабрикатах) или в регулярно намотанных на оправки слоях волокон (намотанных полуфабрикатах).

Термопласт еще до плавления равномерно распределен по сечению полуфабриката и максимально соприкасается с поверхностью армирующих волокон (рис. 32). Причем остаточный путь перемещения расплава тем короче, чем чаще и равномернее уложены матричные волокна.

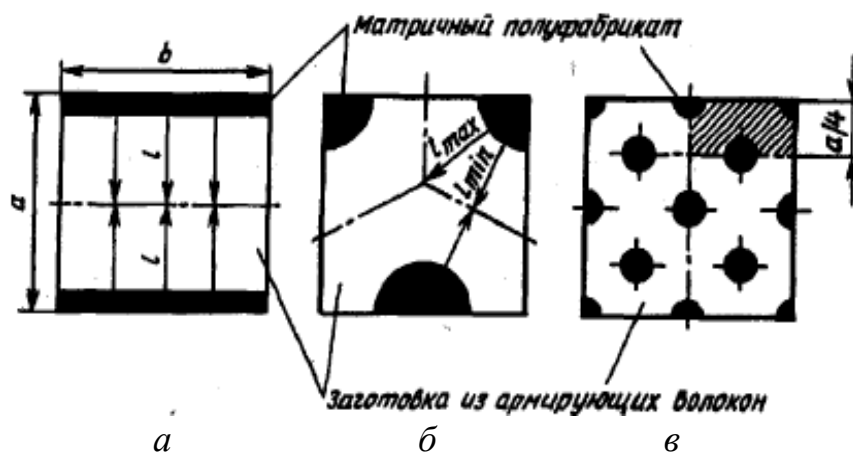


Рис. 32. Схемы перемещения полимера в заготовках из армирующих волокон при традиционной пропитке или из расплава пленки (а); пропитке расплавом матричных волокон, равномерно распределенных по сечению заготовок (б, в). Содержание армирующей фазы постоянно

В результате при создании ТКМ, например с содержанием армирующей фазы 70 %, длина пути расплава теоретически может быть сокращена более чем на 80 %, т. е. при прочих равных условиях время или давление пропитки снижается в 25 раз. При этом резко улучшается качество ТКМ за счет снижения пористости в среднем до 0,5...1,0 %, роста разрушающего напряжения при растяжении в 1,2...1,5 раза, модуля упругости – в 1,1 раза, ударной вязкости – в 2...3 раза по сравнению с ТКМ, получаемыми по схеме а (рис. 32).

Установлено, что физико-механические характеристики ТКМ определяются не столько видом термопластичного полимера (связующего), сколько технологическими способами его совмещения с армирующими волокнами. Сравнительная характеристика технологических свойств полуфабрикатов ТКМ с твердофазным совмещением компонентов приведена в табл. 4.

Таблица 4

*Технологические свойства полуфабрикатов ТКМ с твердофазным
совмещением компонентов*

Технологические свойства	Форма полуфабриката термопластичного полимера		
	порошок	пленка	волокно
Равномерность распределения компонентов по сечению пакета заготовки	низкая	средняя	высокая
Стабильность состава полуфабриката при хранении, раскрое и сборке пакетов заготовок	низкая	высокая	высокая
Способность к выкладке на криволинейной поверхности оснастки без складок	средняя	низкая	высокая
Форма полуфабриката	листовая	листовая	однонаправленная, листовая и объемная
Возможность использования отходов при раскрое	затруднено	затруднено	полное использование
Схема армирования получаемого изделия	изотропная, ортотропная	ортотропная	любая
Пористость ТКМ	высокая	средняя	низкая
Необходимость горячей фиксации компонентов в полуфабрикате	имеется	имеется	отсутствует
Форма изделий	плоская и с одномерной кривизной	плоская и с одномерной кривизной	любая
Технологический способ переработки в изделия	прессование, штамповка, прокатка	прессование, пневмоформование, прокатка	прессование, штамповка, вакуум- и пневмоформование, намотка, протяжка, прокатка

Таким образом, современными технологическими методами не только удастся обеспечить содержание армирующей фазы на традиционном уровне для ПКМ на основе терморезактивных полимеров (отверждающихся смол), равном 50...70 % ($V_a \sim 0,5...0,7$), но и, как будет показано ниже, существенно превысить его в высокоармированных термопластах ($V_a \sim 0,7...0,9$) и довести степень наполнения практически до 1 ($V_a \sim 1$) в предельно армированных термопластах.

6.3. Высокоармированные термопласты

Создание высокоармированных термопластов с целью совершенствования структуры и свойств ПКМ основано на перепрофилировании синтетических волокон (СВ) [20].

Перепрофилирование волокон с исходным (обычно круглым) сечением осуществляется в процессе поперечного сжатия препрега или заготовки изделия, в которой волокна уложены хаотически или в соответствии с заданной схемой армирования.

Высокоармированными термопластами (ВАТП) называются матричные композиционные материалы, в которых объемное содержание (V_a) профилированных армирующих СВ составляет:

- для однонаправленных композитов от 70...75 % до 95...96 %;
- для ортотропных композитов от 50...55 % до 80 %
- при коэффициентах реализации механических свойств СВ не ниже 0,88...0,92 от исходных значений.

Ортотропные композиты – это двумерноармированные пластики, имеющие взаимно перпендикулярную укладку армирующих элементов. Ортотропные (ортогонально анизотропные) материалы характеризуются наличием в каждом элементарном объеме трех взаимно перпендикулярных плоскостей симметрии свойств. К таким материалам относятся композиты, армированные последовательно чередующимися слоями волокон в двух взаимно перпендикулярных направлениях (рис. 7, б) и тканями с продольно-поперечной укладкой, а также слоистые композиты, армированные в двух неортогональных направлениях x_1 и x_2 .

Нижний предел области существования ВАТП по объемному содержанию (V_a) профилированных армирующих СВ (0,7...0,75) – величина достаточно условная и корректируется для каждого состава КМ. В общем случае нижний предел характеризует значение V_a , при котором начинается снижение показателей механических свойств КМ, т. е. армирующие волокна с круглым сечением становятся неэффективными. Верхний предел V_a обусловлен началом резкого увеличения давления перепрофилирования.

Принципы создания ВАТП

В основу традиционной схемы получения монолитных пластиков положены принципы:

- избыточность полимера (связующего) при пропитке (50 % об.);
- перераспределение полимера (связующего) в объеме материала для устранения пористости;
- удаление излишка полимера (связующего) при формовании.

В отличие от традиционной схемы монолитизации пластиков в случае ВАТП используются значительно меньшие объемы полимера (связующего), а монолитизация осуществляется путем вытеснения пор из объема пластика за счет перепрофилирования СВ.

Процесс получения ВАТП состоит из трех этапов.

1-й этап

Получение волокнистого препрега с дозированным (5...30 %) количеством связующего в результате однократной пропитки. Пористость препрега после удаления растворителя должна варьироваться в интервале от 8 до 15 объем. %. Схема поперечного сечения препрега показана на рис 33, а.

2-й этап

Ликвидация пористости препрега осуществляется путем перепрофилирования армирующих СВ, при этом волокнообразующий полимер и связующее должны деформироваться совместно (синхронно), т. е. податливость связующего должна быть соизмерима с податливостью СВ. Схема монослоя беспористого препрега приведена на рис. 33, б.

3-й этап

Формирование под действием температуры и давления ВАТП из беспористых монослоев. Схема поперечного сечения однонаправленного ВАТП показана на рис. 33, в.

Этапы 2 и 3 могут быть объединены при изготовлении тонкостенных изделий.

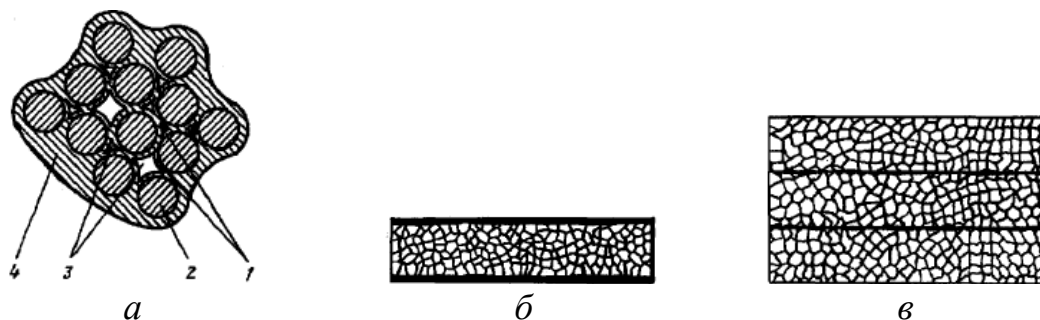


Рис. 33. Изменение схем поперечных слоев препрега при создании ВАТП:
 а – схема поперечного сечения препрега: 1 – оболочка полимера на филаменте,
 2 – филамента, 3 – поры, 4 – наружная оболочка;
 б – схема монослоя беспористого препрега;
 в – схема поперечного сечения однонаправленного ВАТП ($V_a \sim 0,9$)

Выбор компонентов и экономическая эффективность ВАТП

Выбор конкретной пары компонентов обусловлен функциональным назначением ВАТП. Компонентами ВАТП могут быть любые синтетические волокна (СВ) с соответственно подобранным термопластичным полимером [20, 21].

Для получения высокоармированных композитов могут использоваться и терморезактивные полимеры (отверждающиеся связующие), но они быстро меняют вязкость и, следовательно, податливость при отверждении, что создает трудности при синхронизации их деформирования с СВ.

У термопластичных полимеров податливость при сжатии регулируется в интервале эластичности: от температуры стеклования до температуры текучести.

Несмотря на разнообразие СВ, при создании ВАТП предпочтение отдается арамидным волокнам. Для таких ВАТП в качестве термопластичных связующих используются растворяющиеся, тугоплавкие линейные полимеры: полифениленоксид, полиарилат, полиарилсульфон. В качестве отверждающихся матриц для получения высокоармированных композитов используются эпоксидные смолы с отвердителем и пластификатором.

Температурные интервалы перепрофилирования СВ оказывают решающее влияние на выбор полимера (связующего). Главным условием для деформирования системы «волокно – слой полимера (связующего)» должно быть приблизительное равенство трансверсальных (поперечных) модулей упругости компонентов при сжатии. Тогда формоизменение слоя связующего должно происходить без смещения и отрыва от поверхности волокна.

Конструирование изделий из ВАТП экономически эффективно, если обобщенный коэффициент $V_a K > 0,675$ (объемное содержание $V_a = 0,75$; коэффициент реализации прочности $K = 0,9$).

Область реализуемых значений прочности армированных термопластов с круглым сечением СВ находится в диапазоне значений $V_a K < 0,675$.

Тогда, например, создание равнопрочных конструкций из композитов с $V_a = 0,75$ и ВАТП с $V_a = 0,9$ при одинаковых значениях K позволяет снизить расход волокнистого компонента на 18 %, а вес – более чем в 1,4 раза.

Особенности получения препрегов ВАТП

Наиболее простым и доступным способом пропитки является окутывание (погружение) наполнителя в раствор, осуществляемое на пропиточных машинах. При вертикальном размещении наполнителя (волокна) в растворе связующего движущей силой пропитки является капиллярное давление.

Каждое элементарное волокно (филамента) для препрега ВАТП должно быть покрыто слоем связующего, что выполнимо лишь при полном заполнении межфиламентного пространства комплексной нити раствором связующего. В противном случае создание качественной макро-

структуры ВАТП невозможно, так как устранение пористости в препреге путем совместного деформирования волокон и связующего не означает объемного перераспределения матричного полимера. Поэтому выявление условий полной пропитки при движении наполнителя (волокна) в растворе связующего является определяющим фактором совмещения компонентов ВАТП.

Условия полной пропитки

Условия полной пропитки, т. е. заполнение межфиламентного пространства нитей раствором связующего, определяют прямыми измерениями. Возможность регулирования абсолютной вязкости растворов в широких пределах путем варьирования молекулярной массы полимера, его концентрации в растворе, выбора типа растворителя или смесей растворителей и изменения температуры позволяет проводить исследования процесса пропитки комплексных нитей, абстрагируясь от конкретного раствора. Для получения универсальных зависимостей необходимо выполнение двух дополнительных условий.

Во-первых, учет поверхностной энергии волокнообразующего полимера, влияние которой проявляется в способности раствора растекаться по поверхности филамент и характеризуется текущими (мгновенными) углами смачивания. Тогда для исследований интервал вязкости растворов должен быть выбран так, чтобы был перекрыт весь диапазон углов смачивания: от полного растекания ($= 0^\circ$) до несмачивания поверхности ($> 90^\circ$).

Во-вторых, используемые растворители не должны оказывать растворяющего и пластифицирующего действия на СВ. Предельные абсолютные вязкости растворов связующих для ВАТП не должны превышать 210 мПа·с.

В зависимости от вязкости раствора капиллярная скорость пропитки арамидных нитей составляет от 1,2 м/мин (вязкость – 210 мПа·с) до 2,0 м/мин (вязкость – 30 мПа·с).

При получении препрегов ВАТП пропиткой растворами полимеров (связующих) необходимо исключить отжим наполнителя после его выхода из раствора, так как в противном случае происходит удаление раствора не только с поверхности наполнителя (волокна), но и из межфиламентного пространства нитей.

Оптимальным условием сушки является трехступенчатый режим: после термостабилизации массы препрега осуществляется его выдержка при более высокой температуре. Первый этап сушки проводят при температуре кипения растворителя, второй – при температуре в 1,5 раз выше температуры кипения растворителя, третий этап – при температуре в 2 раза выше температуры кипения растворителя. После сушки объемное содержание связующего в препреге варьируется от 8...10 % (для растворов с концентрацией 4,5 г/дл) до 45...48 % (для растворов с концентрацией 26 г/дл).

Существенная доля наносимого на нить полимера формируется в виде наружной оболочки (рис. 33, а, поз. 4), толщина которой в 10...20 раз превышает толщину полимера на филаментах (рис. 33, а, поз. 1). Ввиду малых толщин оболочек полимера на филаментах между ними образуется свободное пространство (макропоры) в виде изолированных продольных капилляров (рис. 33, а, поз. 3).

Макропоры в препрегах ВАТП характеризуются коэффициентом пористости $m_{пр}$, который в зависимости от концентрации раствора изменяется в диапазоне 8,5...14 об. %

Беспористые монослои ВАТП

Для формирования макроструктуры ВАТП необходимо определить уровень поперечной деформации волокон в зависимости от толщины оболочки полимера на их поверхности. В препреге волокна максимально приближены друг к другу, что является одним из необходимых условий для перепрофилирования.

Поперечная деформация препрега должна быть равна коэффициенту пористости $m_{пр}$. Это является основным условием получения беспористых монослоев ВАТП.

Беспористые монослои изготавливают на прессовом оборудовании «шаговым» методом или на валковых агрегатах и ленточных прессах непрерывным методом.

Формирование изделий из беспористых монослоев

Процесс получения изделий на основе беспористых монослоев ВАТП принципиально не отличается от традиционной схемы переработки композиционных материалов.

Соединение слоев беспористых препрегов осуществляется за счет слоя имеющегося на поверхности полимера (связующего), который при повышении температуры переходит в расплав. С помощью расплава слои препрега соединяются в монолитное изделие. При монолитизации ВАТП приоритетную роль играют диффузионные процессы на межслоевой границе раздела, прочность которой определяется давлением формования.

Для терморезактивных однонаправленных высокоармированных композитов ($V_{max} = 0,86$) максимальные значения межслоевой прочности достигаются при давлении формования до 1,5 МПа.

Для термопластичных ВАТП оптимальные значения давления формования возрастают с повышением V_a и составляют:

- 4,0 МПа – для $V_a = 0,76$;
- 5,0 МПа – для $V_a = 0,82$;
- 7,0 МПа – для $V_a = 0,90$.

Макроструктура и физико-механические свойства ВАТП

Неравномерность распределения связующего по объему пропитанной нити после удаления растворителя определяет соответствующую неравномерность макроструктуры готового ВАТП, имеющую слоистое строение. Слои состоят из плотно упакованных перепрофилированных волокон (рис. 4, б, в). Между слоями имеется прослойка связующего, толщина которой варьируется от 5 до 30 мкм. Этот диапазон обусловлен исходной разнотолщинностью наружных оболочек беспористых слоев. Перепрофилирование СВ при совместном деформировании происходит независимо от величины V_a . Неравномерность распределения полимера (связующего) в ВАТП практически исчезает при $V_a = 0,9$ и достигается упорядоченная высокоармированная структура.

Основные физико-механические свойства однонаправленных и ортотропных ВАТП представлены в табл. 5.

Таблица 5

Физико-механические свойства высокоармированных композитов

Состав, показатели свойств	Однонаправленные высокоармированные композиты		Ортотропные ВАТП
	Термореактивные полимеры	Термопластичные полимеры	
Наполнитель	Нить арамидная СВМ, 58 текс	Нить арамидная СВМ, 14 текс	Ткань арамидная, СВМ, арт. 56313
Полимер (связующее)	Эпоксидная смола ЭХД-МК	Полифенилен-оксид	Полифенилен-оксид
Объемное содержание V_a	0,9	0,91	0,78
Плотность ρ , кг/м ³	1390	1390	1365
Прочность при растяжении σ_p , МПа	2910	3160	750
Прочность при сжатии σ_c , МПа	280	380	225
Прочность при изгибе σ_n , МПа	–	825	760
Прочность при сдвиге τ , МПа	23	25	30
Модуль упругости при растяжении E_p , ГПа	118	110	35
Модуль упругости при сжатии E_c , ГПа	–	118	32
Деформация при растяжении ϵ_p , %	2,4	3,6	4,7

Аналогичные высокоармированные композиты могут быть созданы на основе любых армирующих волокон, способных проявлять трансверсальную деформируемость, в т. ч. в нагретом состоянии. Такими волокнами могут быть и стеклянные, и базальтовые, и борные волокна.

6.4. Предельно армированные органоволокниты

Предельно армированными органоволокнитами (ПАОВ) называются органопластики с объемным содержанием органических волокон (коэффициентом наполнения V_n) равным 0,96...1,00 [20].

Для композитов такого типа иногда используется термин «самоармированные материалы».

Способы получения предельно армированных органоволокнитов основаны на перепрофилировании (смятии) волокон. При этом используются обычные для производства армированных пластиков методы сборки пакетов-заготовок.

Высокая поперечная податливость синтетических (органических) волокон обусловлена особенностями надмолекулярной структуры ориентированных полимеров, у которых поперечные характеристики определяются слабыми межмолекулярными связями. Это позволяет перепрофилировать волокна без заметного ухудшения их механических свойств. Достижимое увеличение количества волокон в единице объема композитов обуславливает возможность получения высокоармированных или предельно армированных органоволокнитов с заданными эксплуатационными свойствами. Преобразование исходной формы поперечного сечения волокон в многоугольную в процессе поперечного сжатия сопровождается сложными процессами структурной перестройки, которые могут приводить к изменению характеристик органических волокон. Поэтому выбор условий перепрофилирования волокон, при которых сохраняются свойства и стабилизируется достигнутый профиль, является основной задачей при создании ПАОВ.

Нерегулярность пространственного расположения волокон в жгуты или заготовках приводит к неравномерному распределению давления на волокно, тем самым влияя на результаты перепрофилирования и вариабельность коэффициента наполнения (от 1,0 до 0,95) по отдельным зонам ПАОВ.

Монолитность ПАОВ в процессе эксплуатации достигается соединением контактирующих поверхностей перепрофилированных волокон с помощью одного из видов сварки полимеров или адгезионным взаимодействием.

Возможно и комбинированное соединение, когда матричный полимер используется для устранения пористости, оставшейся в зонах неполного перепрофилирования волокон.

Таким образом, *отличительной особенностью ПАОВ является полное отсутствие матричной фазы или ее дискретное содержание в зонах неполного прилегания волокон.*

Другим важным свойством ПАОВ является то, что 96...98 % объема материала составляет высокоориентированный линейный полимер.

Материалы этого типа находят применение в изделиях, работающих при экстремальных растягивающих напряжениях (корпуса, емкости, работающие под внутренним давлением), а также в мало- и средне-нагруженных изделиях различного назначения.

Классификация предельно армированных органолокнитов

При классификации ПАОВ по функциональному назначению можно выделить три группы материалов.

Первая группа – материалы на основе высокопрочных арамидных волокон с реализацией удельной прочности при растяжении 250...280 км¹ и теплостойкостью до 473...503 К. Такие ПАОВ особенно эффективны в изделиях, работающих при высоких растягивающих нагрузках.

Вторая группа – это ПАОВ, формируемые из волокон на основе различных нетугоплавких и тугоплавких полимеров. К ним относятся ароматические сложные и простые полиэфиры, полиамиды и другие линейные полимеры, обладающие комплексом ценных свойств, но не поддающиеся переработке в изделия традиционными методами при высокой молекулярной массе полимера. Волокна из таких полимеров могут не иметь высокой прочности, но являются удобными полуфабрикатами для производства радиотехнических, износостойких или химстойких деталей с теплостойкостью до 520...550 К.

Третья группа – это ПАОВ, содержащие волокна на основе крупнотонажных гибкоцепных полимеров (например, поликапроамидных, полиэтилентерефталатных, полиэтиленовых или полипропиленовых).

Технология ПАОВ позволяет создавать из этих материалов детали машиностроения, сочетающие механическую прочность с ударной прочностью и износостойкостью, а также перерабатывать отходы органических волокон.

¹ Удельная прочность – предел прочности материала, отнесенный к его плотности. Эта характеристика показывает, насколько прочной будет конструкция при заданной массе. Единица измерения – м²/с². Удельная прочность характеризует весовые преимущества данного материала, изготовленного в виде стержня и работающего на растяжение-сжатие, по сравнению с другими материалами при одинаковой прочности. Удельная прочность материалов особенно важна при создании изделий для авиастроения, ракетостроения, космических аппаратов. Чем больше удельная прочность материала, тем меньшую массу имеет элемент конструкции, работающий на растяжение или сжатие. Если разделить удельную прочность на ускорение свободного падения, то получается максимальная длина нити постоянного сечения, которая в однородном гравитационном поле может висеть вертикально вниз без обрыва под своим собственным весом. Для сталей эта длина составляет величину до 26 км.

Спецификой ПАОВ является классификация *по виду сварочной монолитизации материала*.

По этому признаку ПАОВ делятся:

- на диффузионно-сварные: в процессе сварки между макромолекулами и их сегментами происходит физическое взаимодействие и образуется структура, подобная структурам соединяемых материалов. Толщина переходного слоя должна быть мала, поэтому диффузионные процессы необходимо локализовать в поверхностных слоях при сохранении ориентированной структуры в центральной части. Коэффициент реализации прочности волокон сохраняется на уровне 0,95...0,98 в пленочных изделиях;

- химически сварные: метод используется для редкосетчатых, линейных тугоплавких и высококристаллических полимеров, структура которых разрушается при диффузионной сварке. Соединение полимеров происходит при температуре ниже температуры текучести при сохранении кристаллической и ориентированных структур. Коэффициент реализации прочности волокон достигает 0,90...0,95. Для реализации сварки используют низкомолекулярные полифункциональные вещества, способствующие образованию межмолекулярных химических связей;

- материалы с комплексной (матрично-сварочной) монолитизацией.

Матричный полимер в этом случае используется для заполнения пор, а также для фиксации и равномерного распределения на поверхности волокон присадочных и пластифицированных реагентов. Содержание матричного полимера не превышает 3...4 об. %.

В зависимости от способа монолитизации волокон в составе ПАОВ образуются различные структуры межволоконных зон. Протекание диффузионных процессов или образование сетчатой структуры при химической сварке волокон ведет к образованию переходных слоев в области контакта, отличающихся от остального объема волокон. Степень однородности материала и плавность перехода между волокнами зависят от целого ряда условий, но само наличие переходных (граничных) слоев предопределяет двухфазную структуру ПАОВ (без учета пор). Состав и структура граничных слоев в значительной степени определяют работоспособность ПАОВ, а исследование их свойств и оптимизация состава являются основными направлениями в создании материалов данного типа.

Таким образом, характер связей сварного соединения волокон предопределяет термоустойчивость и химстойкость ПАОВ, которые, по возможности, должны приближаться к аналогичным показателям волокнообразующего полимера, а протяженность граничных (переход-

ных) областей обуславливает долю полимера с ориентированной структурой в объеме ПАОВ. Основное требование к материалам такого типа – реализация физических и химических свойств ориентированных линейных полимеров в изделиях с направленной анизотропией свойств.

Требования к волокнам для производства ПАОВ

Для производства ПАОВ используются различные типы волокон. Полное перепрофилирование ($V_n \sim 1,0$) определяется гибкостью макромолекул, силой межмолекулярного взаимодействия и степенью ориентации молекул и влияет на выбор давления и температуры перепрофилирования.

Максимально допустимая температура перепрофилирования волокон на основе гибкоцепных кристаллизующихся полимеров (ПЭ, ПП, ПЭТФ и др.) ниже температуры их плавления на 20...30 градусов, а для волокон полимеров со средней или высокой жесткостью цепей (например, полифениленоксид) выше их температуры стеклования на 10...40 градусов.

Фиксация достигнутого профиля (поперечная деформация) волокон обеспечивается охлаждением волокон под давлением до температуры на 60...80 градусов ниже температуры профилирования.

Основные ограничения при выборе волокон накладывает требование сохранения их прочности при поперечном сжатии.

Контрольные вопросы и задания

1. Какие полимеры используются в качестве матриц в полимерных композитах? Охарактеризуйте их.
2. В чем заключаются трудности использования термопластичных полимеров?
3. Какие композиты называют непрерывно армированными?
4. Укажите технологические и конструкторские достоинства непрерывно армированных термопластов?
5. Как свойства термопластичных композиционных материалов зависят от способа совмещения компонентов?
6. Что такое перепрофилирование волокон?
7. Какие термопласты называют высокоармированными?
8. Назовите основные принципы получения высокоармированных термопластов.
9. Какие термопласты называют предельно армированными?
10. Какие классификации предельно армированных термопластов Вы знаете?

Глава 7

ПРОИЗВОДСТВО ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ И ИЗДЕЛИЙ ИЗ НИХ

Важнейшей особенностью производства современных композиционных материалов является то, что композит и технология его изготовления разрабатываются для использования в конкретной конструкции [3, 21].

В этой связи следующие этапы представляют собой три стороны единой проблемы:

- разработка конструкции детали;
- создание композиционного материала для ее изготовления;
- разработка технологического процесса получения требуемой конструкторской документацией формы.

Учитывая отмеченное, вопросы разработки новых композиционных материалов и их технологической переработки следует рассматривать совместно и учитывать при этом назначение детали, ее форму, габариты, условия эксплуатации.

В общем случае технология производства изделий из полимерных композиционных материалов включает в себя следующие операции:

- подготовка армирующего наполнителя;
- приготовление полимерного связующего;
- совмещение матрицы с армирующим наполнителем;
- формообразование детали;
- отверждение связующего;
- механическая доводка детали (при необходимости);
- контроль качества детали.

В данной главе основное внимание будет уделено методам формообразования деталей из полимерных композиционных материалов.

В настоящее время разработано большое количество методов изготовления деталей из полимерных композиционных материалов, основными из которых являются следующие:

- контактное формование;
- формование с эластичной диафрагмой;
- формование давлением;
- прессование в формах;
- намотка;
- пултрузия;
- предварительное формование заготовок и матов.

Рекомендуемые компоненты, используемые в указанных методах изготовления деталей из полимерных композиционных материалов, приведены в табл. 6 [3].

Таблица 6

*Основные технологические процессы формообразования изделий
из ПКМ и рекомендуемые компоненты для них*

Технологический процесс	Рекомендуемые компоненты	
	Тип армирующего наполнителя	Тип полимера (связующего)
Контактное формование: <ul style="list-style-type: none"> • ручная выкладка • напыление • автоматизированная выкладка 	Короткие волокна, ленты, ткани Маты Ленты	Полиэфирные Эпоксидные Фенольные Фурановые Термопластичные
Формование с эластичной диафрагмой: <ul style="list-style-type: none"> • вакуумное • вакуумно-автоклавное • вакуумно-пресс-камерное 	Ткани, маты, ленты	Эпоксидные Полиэфирные Полиамидные Фенольные Полисульфон
Формообразование давлением: <ul style="list-style-type: none"> • пропитка под давлением 	Ткани, маты, ленты, короткие волокна	Полиэфирные Эпоксидные Фенольные Фурановые Полиамидные
Прессование в формах: <ul style="list-style-type: none"> • прямое • литьевое • термокомпрессионное 	Ткани, маты, ленты Короткие волокна Ткани, маты, ленты	Полиэфирные Эпоксидные Фенольные Силиконовые Термопластичные
Намотка: <ul style="list-style-type: none"> • «мокрая» • «сухая» 	Нити, ленты, жгуты, ткани, пленки Препреги, нити, ленты, жгуты, ткани	Эпоксидные Полиэфирные Фенольные Полиимидные Термопластичные
Пултрузия	Нити, жгуты, тканые ленты, тканеплетеные заготовки	Термореактивные Термопластичные
Предварительное формование заготовок и матов	Короткие рубленые волокна, нитевидные кристаллы	Водные растворы этилового спирта, четыреххлористый углерод, полимерные связующие

Применимость перечисленных методов 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.). Особенности реализации различных методов формообразования изделий из полимерных композиционных материалов рассмотрены в следующих разделах [3, 22–24].

7.1. Получение изделий из полимерных композиционных материалов способом контактного формования полимеров

При производстве изделий из полимерных композиционных материалов широко используется способ контактного формования. Этим способом изготавливают корпуса лодок, яхт, детали автомобилей, мебель, панели и другие конструкции [3, 22].

Процесс формования включает следующие операции:

- послойная укладка упрочняющих элементов на подготовленную форму;
- их пропитка полимерным связующим;
- уплотнение с целью удаления пузырьков воздуха.

Пропитка волокнистого наполнителя может осуществляться не только после его укладки в форму, но и на предшествующей стадии.

Существует *три разновидности* способа контактного формования:

- ручная выкладка;
- автоматизированная выкладка;
- напыление.

Ручная выкладка

Форма – основной вид технологической оснастки, используемой при реализации метода. Различают позитивные и негативные формы.

Позитивная форма позволяет получать гладкую и точную внутреннюю поверхность изделия (рис. 34).

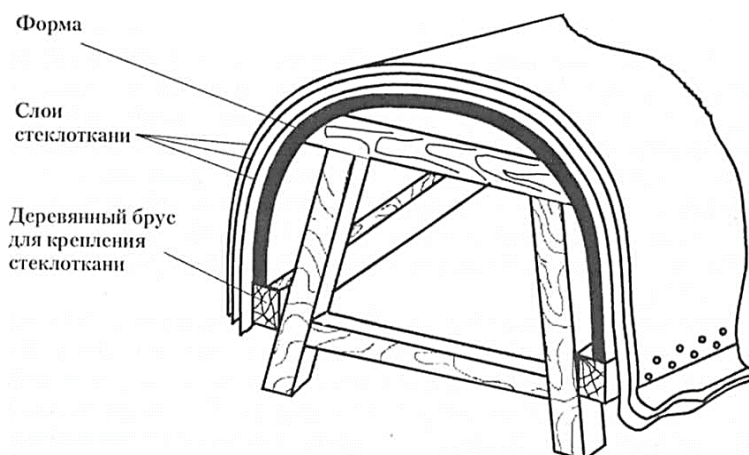


Рис. 34. Схема укладки волокнистого материала на позитивной форме

При использовании *негативной формы* качественной является наружная поверхность изделия (рис. 35).

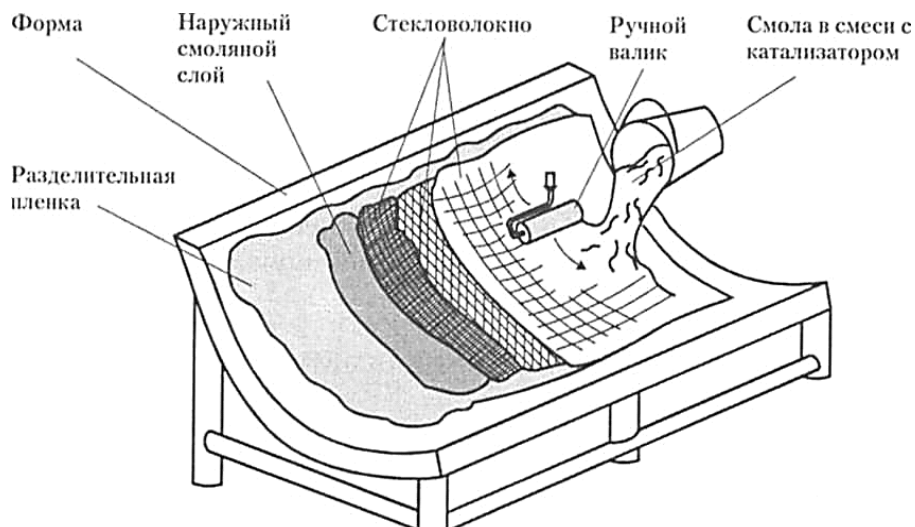


Рис. 35. Элементы конструкции негативной формы и изделия при формировании ручной выкладкой

Основными элементами схемы ручной выкладки являются форма, разделительная пленка, наружный смоляной слой (гелькоат), три слоя стекловолнистого наполнителя, ручной валик и смола в смеси с катализатором.

Поверхность *формы* должна отвечать требованиям геометрии, жесткости, адгезии. Для изготовления формы могут быть использованы такие материалы, как дерево, фанера, металл, бетон, гипс, стеклопластик и др.

Для того чтобы связующее не прилипало к поверхности формы, используют специальные *разделительные пленки*. Если полимер (связующее) попадет на поверхность формы, изделие прилипнет к форме. Прилипание приведет к образованию дефектов на поверхности изделия и порче самой формы. Особенно это касается форм, выполненных из пористых материалов, – дерева, гипса и др. Поэтому поверхность формы обрабатывается парафином, воском или другими материалами, препятствующими слипанию формы с формируемым изделием. Форму можно использовать многократно. Для того чтобы качество поверхности изделий не ухудшалось, после каждого цикла формирования форму рекомендуется полировать чистой салфеткой. После получения нескольких изделий на поверхность формы необходимо нанести новый разделительный слой, например, парафина.

На разделительную пленку кистью, малярным валиком или из пульверизатора наносят наружный смоляной слой – *гелькоат*, который должен обеспечивать требуемые декоративные свойства и выполнять защитные функции без последующей отделки поверхности.

Следующими этапами являются укладка и пропитка *слоев армирующего материала*. На рис. 34, 35 эту функцию выполняют три слоя стеклоткани. Листы армирующего материала вырубают из рулонов, а затем, при необходимости, с помощью ножей, ножниц или специальных устройств обрезают по шаблону.

В качестве упрочняющего наполнителя могут служить маты и тканый ровинг (ровинг – это пряжа, состоящая из нескольких комплексных нитей, собранных без скручивания; из ровинга производят стеклоткани, стекломаты). Количество слоев матов и ровингов, последовательность их расположения определяются требуемой толщиной изделия и свойствами, которыми оно должно обладать. Объемная доля волокна в полученном таким образом композите составляет 35...50 %.

Для пропитки смешивают смолу, отвердитель, пластификатор, катализатор в необходимом соотношении. Пропитку армирующих слоев выполняют либо в форме, либо вне ее. Между слоями не должно быть пузырьков воздуха, расслоений. Для того чтобы избежать появления дефектов подобного рода, материал уплотняют с помощью щеток, резиновых и зубчатых валиков. Форма валиков, используемых для уплотнения материала, показана на рис. 36. Из-за простоты инструмента в США этот способ уплотнения называют методом ведра и щетки (bucket and brush).

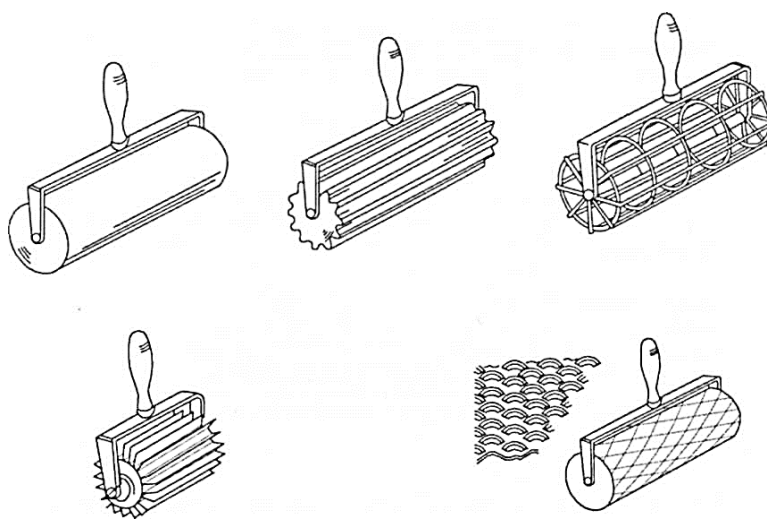


Рис. 36. Валики для уплотнения полимерного композиционного материала при формовании изделия по методу ручной выкладки

Если в качестве связующего используют термореактивные смолы, после завершения операции выкладки наполнителя изделие необходимо выдержать в форме до завершения процедуры отверждения матрицы.

Использование термопластичных полимерных материалов имеет некоторые особенности: каждый последующий слой может последовательно приформовываться к предыдущему с получением монолитной

конструкции. Операции приформовывания выполняются до достижения необходимой толщины изделия. При температуре 20...25 °С полимеры не становятся липкими, поэтому для приваривания каждого слоя к предыдущему требуется использовать инструмент, нагретый до температуры, превышающей температуру плавления связующего.

Автоматизированная выкладка

Технология автоматизированной выкладки реализуется при получении изделий сложной формы и основана на использовании станков, детали которых способны осуществлять движения по сложным траекториям. Управление станками осуществляется по программам, разработанным для каждой конкретной детали.

Материалом при изготовлении изделий по технологии автоматизированной выкладки служит препрег. После выкладки слоя препрега с целью устранения воздушных пузырей его уплотняют с помощью прокатки роликми. Схема устройства для автоматизированной выкладки показана на рис. 37.

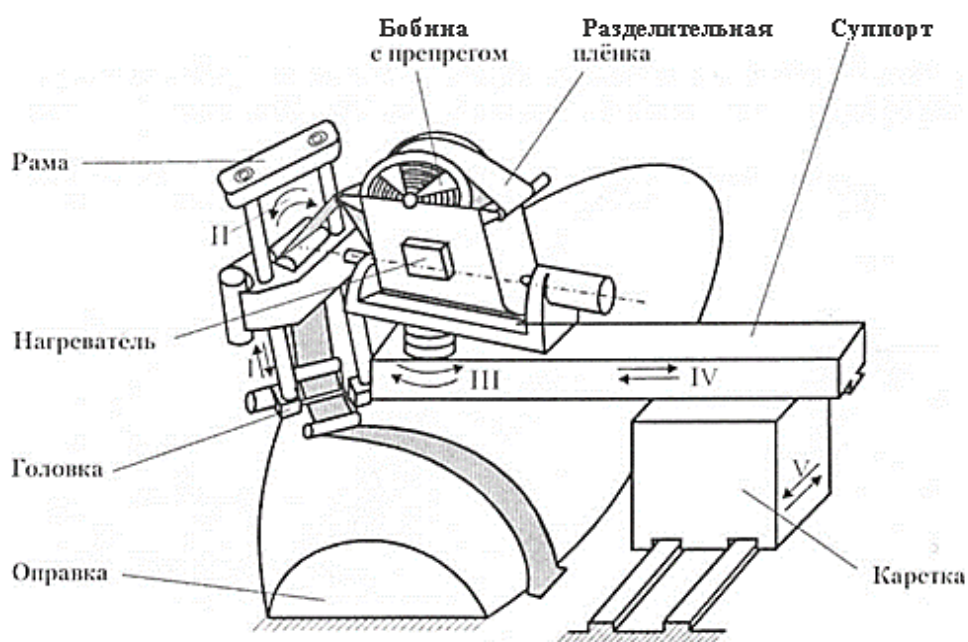


Рис. 37. Схема автоматизированной выкладки препрегом оболочки двойной кривизны (I–V – степени подвижности станка)

При выкладке препрега на поверхности оправки сложной формы возможно образование складок. Для уменьшения опасности складкообразования используют препрег малой ширины или тканый препрег плотняного переплетения. При некоторой ширине препрега его удастся укладывать без образования дефектов на пологие поверхности двойной кривизны. Прогрев препрега повышает его способность к деформации в плоскости армирования.

Напыление

Технология получения полимерных композиционных материалов по методу напыления компонентов приведена на рис. 38.

В форму одновременно подаются измельченное волокно, полученное из ровинга с помощью рубильного устройства, и смола. На схеме изображены две распылительные головки. Через одну подается смола, смешанная с катализатором, через другую – смола в смеси с ускорителем. Полимерная композиция покрывает измельченное волокно и в виде потока распыляется по форме. Для удаления пузырьков воздуха и выравнивания поверхности образованный слой вручную прикатывается валиком. Метод напыления является вариантом технологии ручной выкладки изделий.

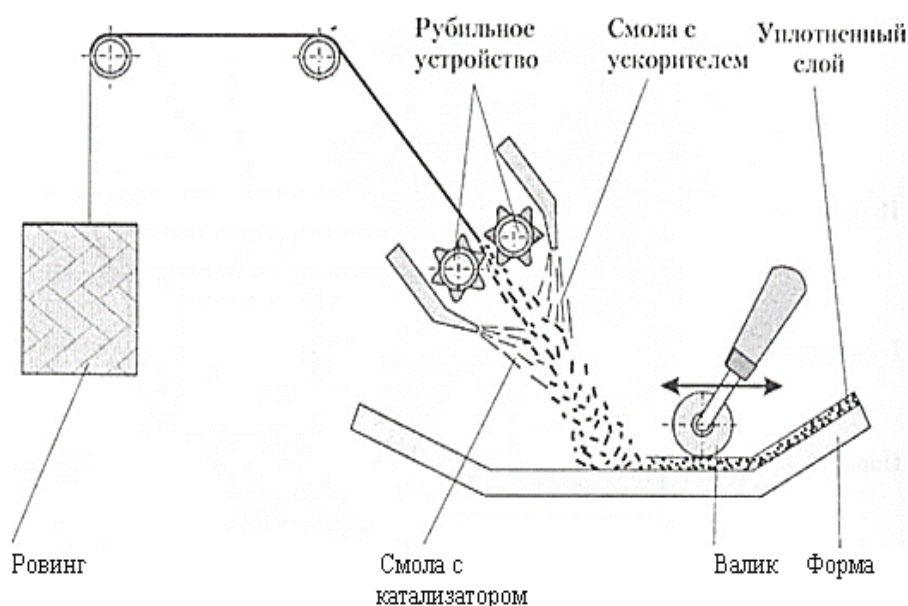


Рис. 38. Безвоздушная система напыления

При производстве изделий большими партиями для выполнения операций напыления экономически выгодно использовать роботов. Применение роботов отвечает требованиям безопасности труда.

На рис. 39 приведена роботизированная установка для напыления полимерных композиционных материалов. В состав оборудования, используемого для реализации технологии напыления композитов, входят:

- насосы для смолы и катализатора;
- нагнетательные баки для катализатора;
- нагнетательные баки для растворителей, применяемых при промывке;
- рубильное устройство для измельчения армирующего материала;
- регуляторы подачи материалов, воздуха;
- измерительные приборы;

- шланги для подачи используемых материалов;
- распылительные устройства.

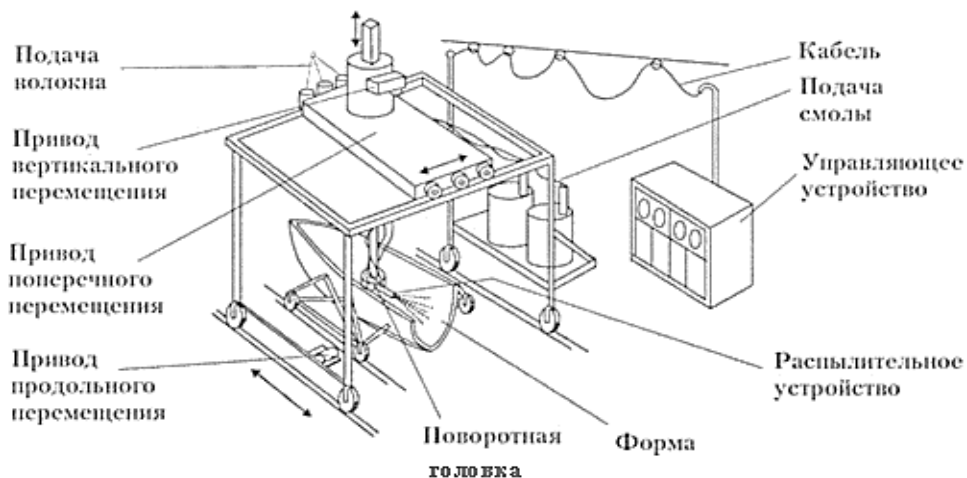


Рис. 39. Трехкоординатный роботизированный автомат для формования изделий из полимерных композиционных материалов методом напыления

Важным элементом технологического оборудования, используемого для напыления материалов, является распылительное устройство.

7.2. Получение изделий из полимерных композиционных материалов по технологии формования с эластичной диафрагмой

Процесс получения изделий из ПКМ по технологии формования с эластичной диафрагмой заключается в вакуумировании заготовок в резиновом мешке и их формовании под действием равномерного давления воздуха или смеси газов (в автоклаве). Процессы формования с эластичной диафрагмой позволяют получать изделия с качественной структурой и высоким уровнем механических свойств. Плотная структура материалов с минимальным количеством дефектов обеспечивается равномерным распределением давления по всей поверхности формируемого изделия.

Разновидностями данного метода формования изделий из композитов являются [3]:

- вакуумное формование;
- вакуумно-автоклавное формование;
- пресс-камерное формование.

Метод вакуумного формования

Схемы устройств, позволяющих реализовать метод вакуумного формования изделий с эластичной диафрагмой, приведены на рис. 40. Левая схема предусматривает использование позитивной, правая – негативной форм.

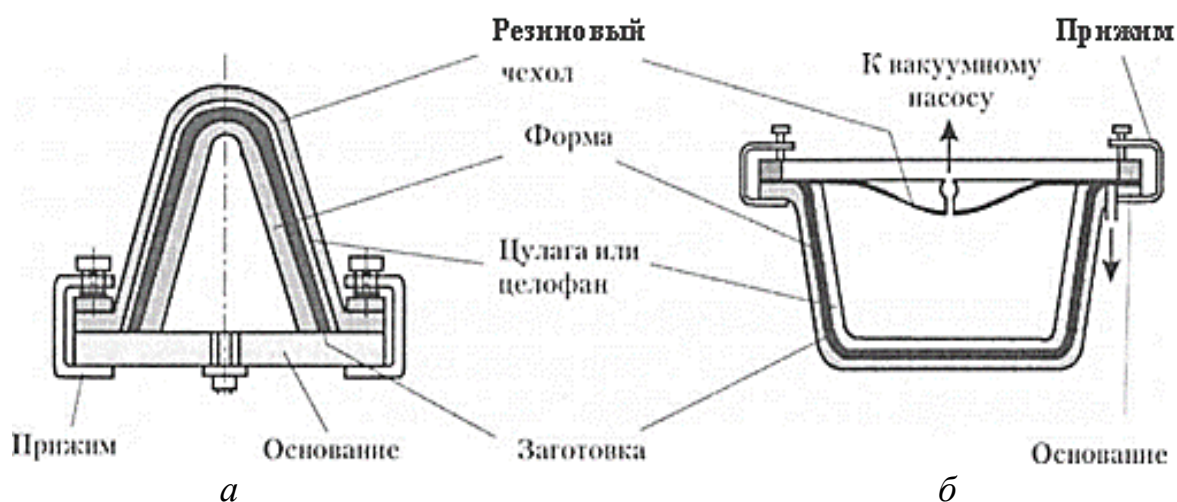


Рис. 40. Схема установки для формования полимерных композитов вакуумным методом с использованием внутренней (а), наружной (б) форм

Основной элемент устройства – *основание*, к которому с помощью прижима крепятся *форма*, формируемая *заготовка*, *цулага* (или целлофан) и *резиновый чехол*.

Цулага представляет собой тонкую обшивку (толщиной 0,5...1,5 мм), форма которой соответствует контурам формируемого изделия. Цулага выполняется из алюминиевого сплава, текстолита или стеклотекстолита. При откачке из резинового чехла воздуха он (чехол) равномерно со всех сторон обжимает формируемую заготовку.

Функции внешнего давления, передаваемого на заготовку через резиновый чехол, заключаются в следующем:

- уплотнении слоев армирующего материала;
- обеспечении качественной глубокой пропитки волокна полимером (связующим);
- выдавливании из пустот пузырьков воздуха и побочных летучих продуктов реакции, а также избытка смолы из слоев материала.

Важным требованием, предъявляемым к связующему, является минимальное выделение газообразных продуктов, поскольку они способны создавать давление под резиновым чехлом и вызывать расслоение композиционного материала.

Для изготовления *форм* применяются различные материалы: металлические сплавы, гипс, слоистые пластики, дерево. Выбор материала проводят с учетом температурного коэффициента линейного расширения материала. Чем больше изменяются размеры формы в процессе ее нагрева, тем ниже точность получаемых изделий. Деревянные формы находят применение при изготовлении небольших партий изделий в случае использования связующих холодного отверждения.

Для предотвращения схватывания формуемого материала с формой ее поверхность покрывают *слоем антиадгезива*. В качестве антиадгезивов могут быть использованы следующие материалы:

- пастообразный парафин (до 121 °С);
- фторированные углеводороды (до 177 °С);
- силиконовая смазка (до 204 °С);
- смазка на основе силановой смолы (до 482 °С).

Антиадгезионный слой возобновляют через 4–5 запрессовок. Функцию антиадгезива может выполнять и целлофановая пленка.

Сверху на антиадгезионный слой укладывают формуемую *заготовку* – предварительно пропитанные связующим слою ткани или маты в необходимом количестве. Для удаления из формуемой заготовки пузырьков воздуха, повышения плотности уложенные слою прикатывают роликом к форме. На поверхность заготовки укладывают разделительные дренажные пленки (ткани). Эти пленки в процессе отверждения материала абсорбируют излишки смолы. Иногда в качестве разделительного слоя используют цулагу. Верхний слой, прилегающий к вакуумному мешку, препятствует прилипанию мешка к пакету. Схема конструкции, подготовленной к вакуумному формованию, показана на рис. 41.

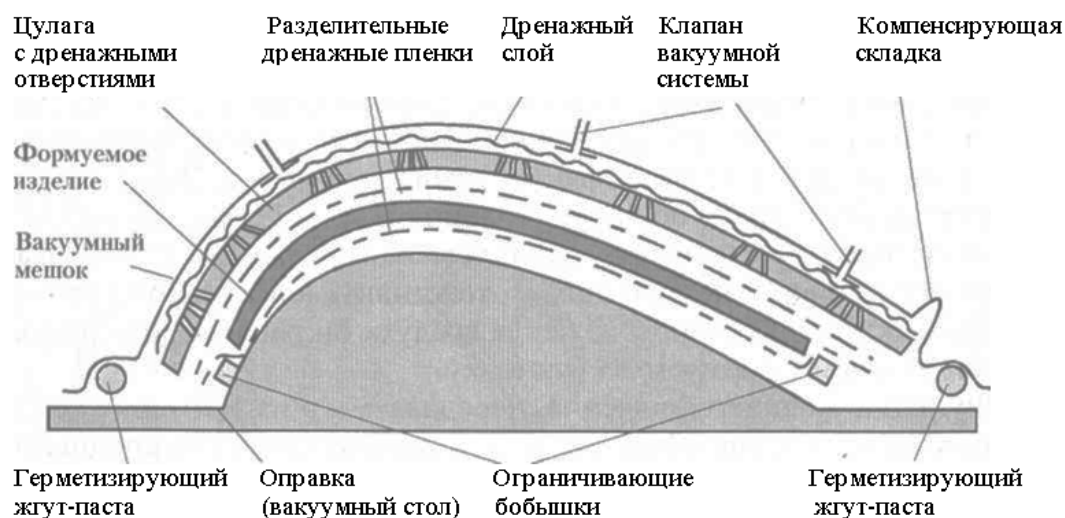


Рис. 41. Схема конструкции, подготовленной к реализации технологии формования с эластичной диафрагмой

Материалами для изготовления *резинового чехла* (вакуумного мешка, эластичной диафрагмы) служат резины специальных марок, способные эксплуатироваться при воздействии смол и высоких температур: прорезиненные ткани, силоксановый каучук, армированный стекловолокном. Возможно применение термостойких пленок, например полиимидных (до 316 °С), полиамидных (до 230 °С), нейлоновых (до 204 °С), пленок из поливинилового спирта (до 121 °С).

Штуцеры, вплавленные или вклеенные внутрь резинового чехла (эластичной диафрагмы), соединяют его с вакуумным насосом. Количество штуцеров определяется площадью диафрагмы. Важное технологическое требование – герметичность эластичной диафрагмы. На практике реализуются различные схемы уплотнения, обеспечивающие герметичность резинового чехла.

Метод вакуумно-автоклавного формования

Метод вакуумно-автоклавного формования принципиально похож на описанный выше метод вакуумного формования. Но для его осуществления кроме вакуумной системы необходим автоклав, обеспечивающий дополнительное давление на поверхность формируемого изделия.

Принципиальные схемы устройства автоклавов, используемых для формования полимерных композиционных материалов, приведены на рис. 42 и 43.

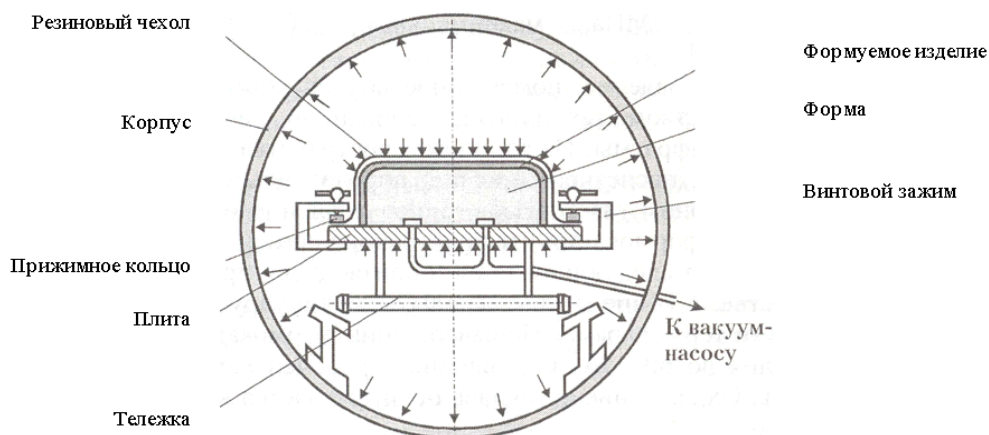


Рис. 42. Схема формования изделий из ПКМ в автоклавах и гидроклавах

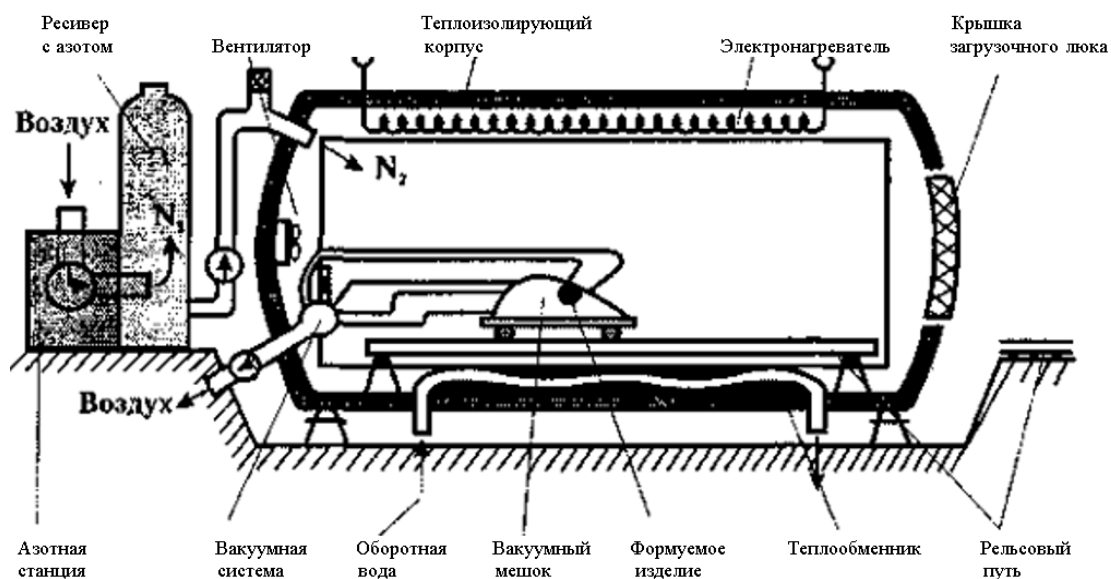


Рис. 43. Вакуумно-автоклавное формование (схема автоклава)

Автоклав представляет собой емкость, в которую помещается формируемое изделие. В состав автоклава входят системы обеспечения вакуума, подачи газа, разогрева до необходимой температуры, регулирования давления, аварийного сброса давления. Корпус автоклава защищен теплоизоляцией. В отечественных автоклавах возможна обработка изделий диаметром 4,5 м, длиной 26 м. Величина рабочего давления составляет 1,6...3,0 МПа, максимальная рабочая температура – 250...450 °С.

Формуемое изделие, помещенное внутрь автоклава, вакуумируется посредством технологии, основанной на использовании эластичной диафрагмы. Из рабочего пространства автоклава откачивают воздух, после чего оно под определенным давлением заполняется рабочим газом (избыточное давление необходимо для равномерного формирования изделия, находящегося под эластичной диафрагмой).

На следующем этапе производится прогрев рабочего пространства. Температура среды контролируется хромель-копелевыми термопарами. После завершения формирования и охлаждения изделия до 60...70 °С давление в рабочей камере автоклава снижается. Охлаждение автоклава осуществляется с помощью водяного теплообменника.

Схема, поясняющая особенности технологии пресс-камерного формирования изделий из полимерных композитов, приведена на рис. 44.

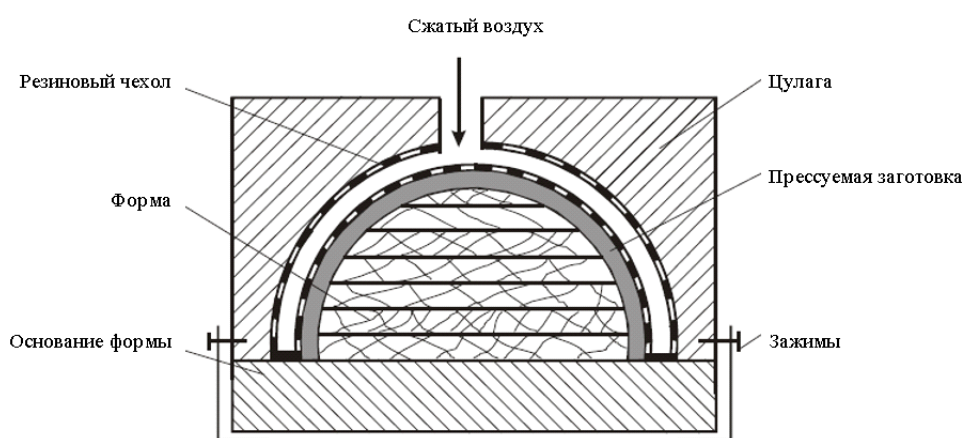


Рис. 44. Схема пресс-камерного формирования изделий

В качестве технологической оснастки используется пресс-форма, на которую укладывается прессуемая заготовка. Внешняя поверхность заготовки покрывается резиновым чехлом.

При подаче воздуха резиновый чехол (мешок) растягивается и прижимается с одной стороны к внешней поверхности заготовки, а с другой – к внутренней поверхности цулаги. Давление мешка равномерно распределяется по всей поверхности заготовки, обеспечивая хорошее качество получаемого композиционного материала. Давление прессования обычно не превышает 0,5 МПа.

7.3. Получение изделий из полимерных композиционных материалов по технологии формообразования давлением

Методы формообразования деталей давлением обеспечивают высокое качество получаемых изделий: высокую геометрическую точность, равномерную плотность по объему, отсутствие пустот и расслоений [3, 23].

В промышленности используются две разновидности технологических процессов, основанных на формообразовании деталей давлением:

- пропитка под давлением;
- пропитка в вакууме.

Пропитка под давлением

Для получения изделий из полимерных композиционных материалов по технологии пропитки под давлением необходимы форма (матрица-пуансон) и емкость со связующим, а также компрессор, нагнетающий связующее в форму. Конструкция формы приведена на рис. 45.

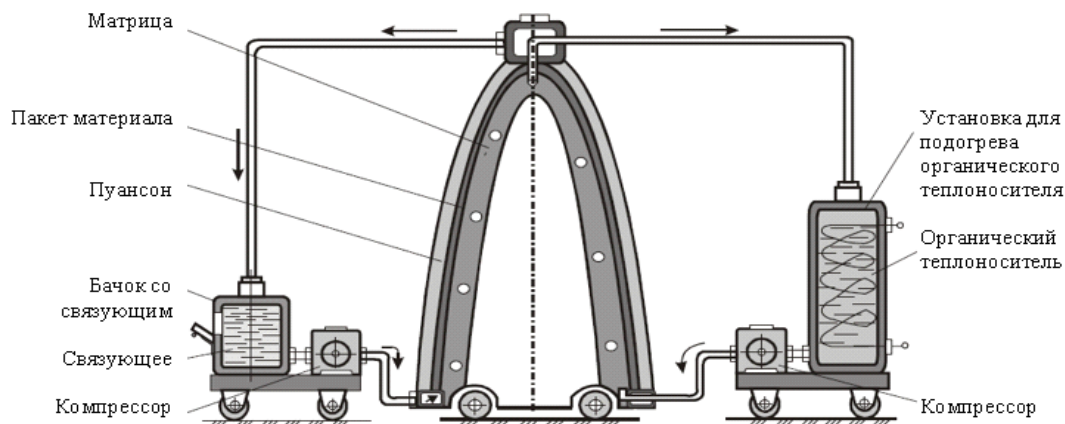


Рис. 45. Схема пропитки материала под давлением

Пакет материала укладывается на матрицу и закрывается пуансоном. Предварительно поверхности матрицы и пуансона покрывают слоем антиадгезионного материала. Сушку материала, уложенного в форму (матрица-пуансон), проводят путем продувки через нее горячего воздуха, нагреваемого калорифером.

В пространство между пуансоном и матрицей под давлением с помощью компрессора из емкости закачивают связующее. Связующее постепенно поднимается вверх и вытесняет воздух из находящегося в промежутке материала. Производительность процесса и качество получаемого материала обеспечивается оптимальной скоростью подъема связующего по форме. При ее превышении в связующем остаются пузырьки воздуха, отрицательно сказывающиеся на свойствах получаемого полимерного композиционного материала.

Излишки связующего, выходящие из рабочего пространства формы, сливаются в бак и используются при получении других изделий. После заполнения формы связующим процесс его нагнетания компрессором прекращают и связующее начинает отверждаться. Ускорению этого процесса способствует прогрев материала. Отверждение материала может осуществляться при помещении формы в печь.

При использовании термопластичного связующего фиксация формы изделия осуществляется при охлаждении.

Температуры связующего и формы – важные технологические параметры процесса пропитки. При необходимости управление температурой формы осуществляется с помощью теплоносителя, прокачиваемого компрессором через матрицу.

Пропитка в вакууме

Для пропитки в вакууме используются формы, аналогичные формам для пропитки давлением, содержащие матрицу и пуансон (рис. 46).

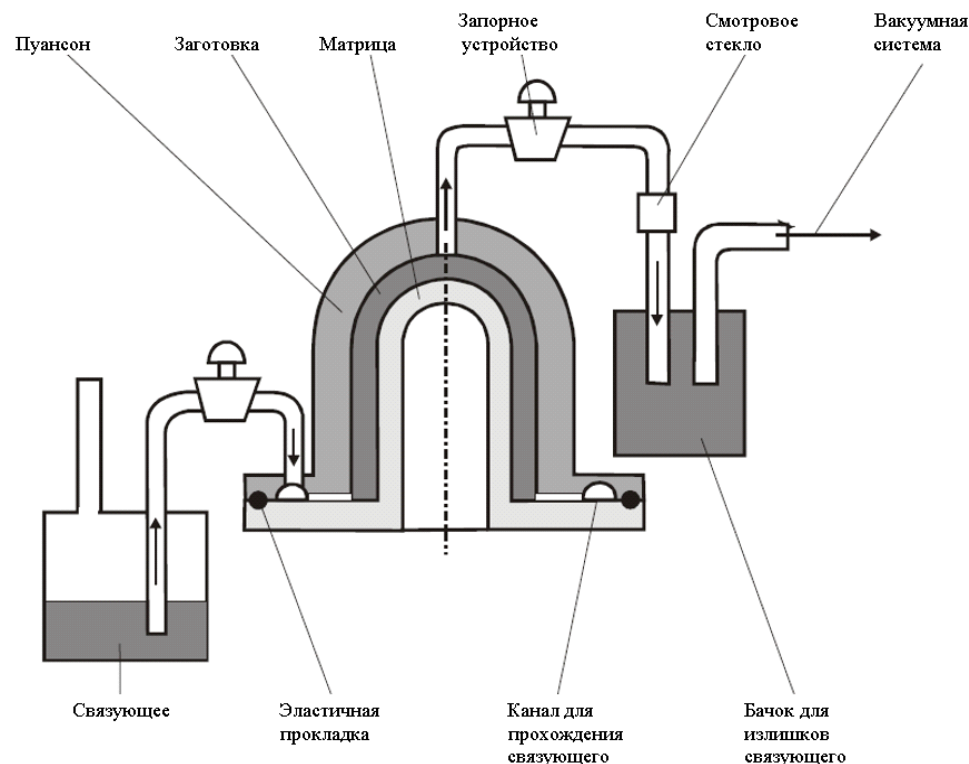


Рис. 46. Схема пропитки материала в вакууме

Перед сборкой формы на матрицу укладывают материал заготовки (армирующий элемент). Отличительной особенностью данного метода формообразования является то, что пропитка материала связующим осуществляется при откачивании из формы воздуха. Атмосферное давление давит на связующее, находящееся в бачке, и заставляет его подниматься по форме, заполняя всю свободную от армирующего элемента

полость. Для того чтобы не происходило сдавливания атмосферным давлением матрицы и пуансона, они должны быть достаточно жесткими. В противном случае связующее не сможет подниматься по форме и равномерно заполнять рабочее пространство.

7.4. Получение изделий из полимерных композиционных материалов прессованием в формах

Методами прессования в формах получают около 50 % изделий из полимерных композиционных материалов. Использование пресс-форм обеспечивает нужную конфигурацию изделий [3, 23].

Наиболее выгодно применение методов прессования в формах в тех случаях, когда необходимо изготовить большие партии деталей. Однако в некоторых случаях технология прессования может быть использована даже при изготовлении деталей мелкосерийного производства, что объясняется высоким качеством получаемого в пресс-формах материала и обеспечением высокой точности размеров и формы изделий.

Различают три основных метода прессования:

- прямое,
- литьевое,
- термокомпрессионное.

Для реализации любого из разработанных и используемых методов прессования необходимо изготовить пресс-форму, рабочий объем которой соответствует форме получаемого изделия. Основными элементами формы являются пуансон и матрица. При их смыкании в форме остается рабочий зазор, толщина которого соответствует толщине изделия.

Выбор метода прессования определяется конструкцией формы, свойствами применяемого материала, способом его загрузки в форму.

Прямое прессование изделий из полимерных композитов

Материалом для изготовления деталей методом прямого прессования служат:

- волокнистая масса, пропитанная связующим;
- таблетированные полимерные композиты;
- пропитанные связующим маты или ткани;
- предварительно отформованные заготовки из полимерных композитов;
- премиксы.

В зависимости от режимов обработки и методов пропитки содержание армирующих элементов в композиционных материалах, полученных прессованием, может составлять 20...50 %.

Схема реализации процесса прямого прессования представлена на рис. 47.

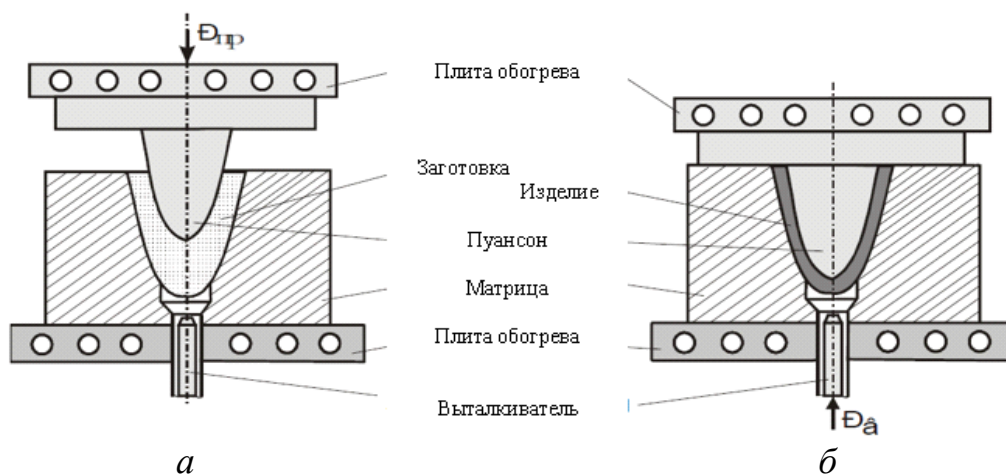


Рис. 47. Схема прямого прессования изделий из композитов:
а – начальная стадия процесса; б – окончание процесса прессования

Прессуемый материал загружают в матрицу, нагретую до определенной температуры. Сверху на него воздействует пуансон. Под действием приложенного давления ($D_{пр}$) разогретый в матрице материал принимает форму рабочей полости матрицы. Отверждение терморезактивного материала происходит в течение некоторого времени при определенной температуре. Извлечение изделия из матрицы осуществляют после отверждения композиционного материала с помощью выталкивателя (под действием давления D_a). Термопластичный материал фиксирует форму при понижении температуры.

С целью защиты пресс-форм от коррозии рабочие поверхности пуансонов и матриц рекомендуется хромировать. Хромовое покрытие облегчает также извлечение полученных изделий из формы. В качестве антиадгезионных материалов, наносимых на рабочие поверхности пресс-формы, при реализации методов прямого прессования используют целлофан, лавсан, фторопласт, водные растворы поливинилового спирта. Более удобными для нанесения являются воск, парафин, кремнийорганические смазки.

Кроме давления важными технологическими параметрами процесса прессования являются температура и время. Подогрев материала необходим для обеспечения его пластичности, облегчения заполнения рабочего пространства пресс-формы. При использовании в качестве матричного материала терморезактивных связующих нагрев необходим для отверждения материала. Нагрев пресс-форм может осуществляться с помощью специальных встраиваемых нагревателей, а также подогреваемых плит, на которых крепятся элементы форм.

Метод прямого прессования применяют для переработки как термопластичных, так и термореактивных материалов. На практике этим методом обычно изготавливают изделия из термореактивных материалов. Переработку термопластичных материалов ограничивает относительно большая длительность процесса прессования. При производстве изделий из ПКМ с термопластичной матрицей необходимо в каждом цикле работы пресса, т. е. при изготовлении каждой детали, попеременно нагревать и охлаждать форму. Примерные режимы прямого прессования изделий из различных материалов отражены в табл. 7 [3, 22, 23].

Таблица 7

Примерные режимы прямого прессования изделий из полимерных композитов

Полимерная матрица	Температура, К	Удельное давление, min–max, МПа	Время выдержки, мин	Усадка, %
Термопластичные полимеры	393–523	2–15	5–15	1,0–3,0
Эластомеры	343–473	0,4–25	3–60	1,0–2,0
Термореактивные полимеры	393–473	3,0–75	3–15	0,2–1,2
Премиксы	393–473	3,5–7,0	1–3	0,5–1,0

Литьевое прессование изделий из полимерных композитов

Схема пресс-формы для литьевого прессования приведена на рис. 48.

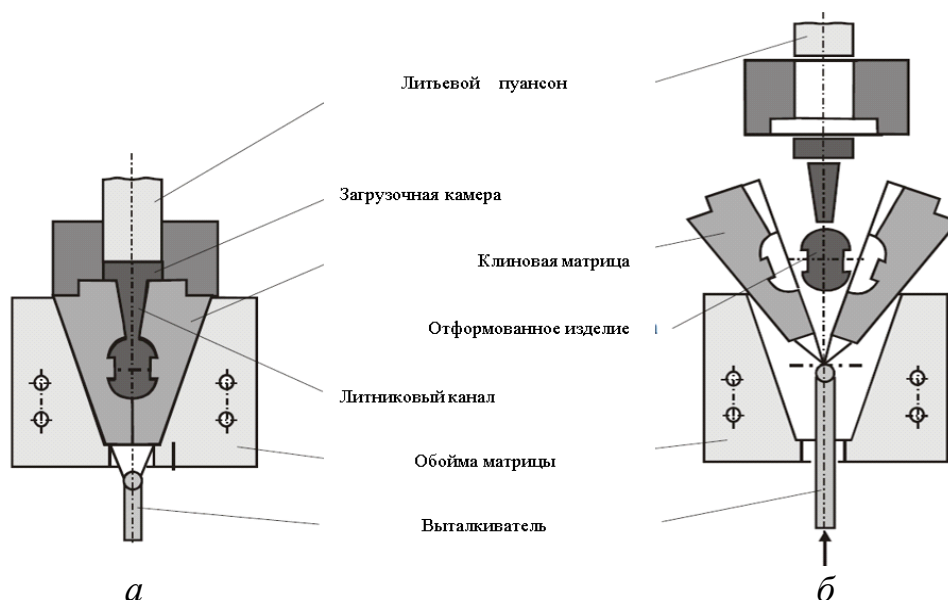


Рис. 48. Схема пресс-формы для литьевого прессования полимерных композитов на прессах с одним рабочим цилиндром: а – форма в замкнутом состоянии; б – форма в разомкнутом состоянии

В загрузочную камеру помещают прессуемый материал, который нагревается, размягчается и под действием литьевого пуансона через литниковый канал поступает в полость пресс-формы, имеющую контуры изделия. В нагретом состоянии материал выдерживается некоторое время, необходимое для отверждения материала. После отверждения пресс-форма размыкается и полученное изделие вместе с литниковой системой извлекается из нее. В дальнейшем литниковый остаток обрезается.

Материал в оформляющую полость поступает уже в пластичном состоянии, не позволяющем оказывать значительное силовое воздействие на впрессовываемую арматуру. Это обстоятельство допускает возможность использования низкопрочной арматуры.

Метод литьевого прессования характеризуется следующими особенностями:

- внутренние напряжения меньше из-за малого перепада температур по толщине стенок деталей по сравнению с технологией прямого прессования;
- длительность процесса литьевого прессования также меньше по сравнению с обычным прессованием;
- детали, полученные по технологии литьевого прессования, отличаются более высокой точностью размеров;
- оформляющая полость пресс-формы закрывается еще до заполнения ее материалом, поэтому грата (грат – заусенец, приподнятый край или небольшой кусок материала, который остается прикрепленным к заготовке после процесса литья) на поверхностях деталей мало;
- повышенный расход материала, связанный с наличием литникового канала и пресс-остатка.

Термокомпрессионное прессование

Для реализации метода термокомпрессионного прессования используют специальные пресс-формы, основными частями которых являются жесткая металлическая матрица, имеющая конфигурацию изделия, и эластичный формуемый элемент (ЭФЭ). Между ЭФЭ и матрицей располагается уплотняемый пакет. Деформация пакета осуществляется за счет расширения материала эластичного формующего элемента при нагревании.

К материалам, из которых изготавливают эластичные формующие элементы, предъявляют следующие требования:

- высокая эластичность, необходимая для передачи давления по всем направлениям;
- стабильность свойств;
- высокое значение термического коэффициента линейного расширения.

Указанным требованиям удовлетворяют резины на основе силоксановых каучуков. Для эксплуатации при температуре не выше 200 °С пригодна резина на основе силиконового каучука СКТВ-1.

На практике используют два типа пресс-форм для термокомпрессионного прессования (рис. 49) – формы с постоянным (а) и переменным (б) объемом формования.

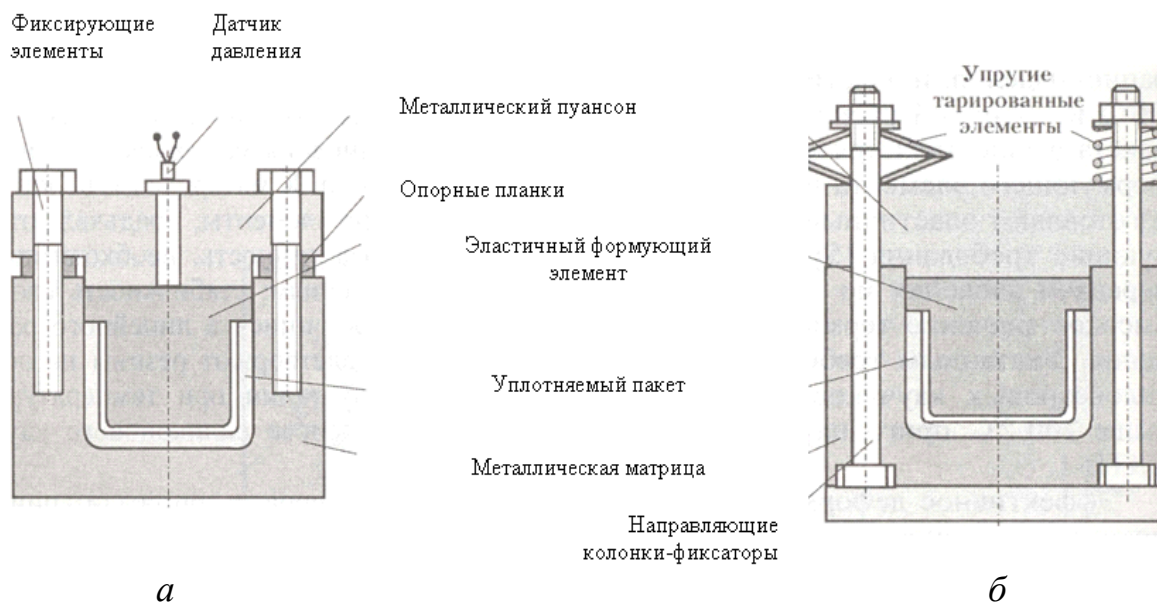


Рис. 49. Схемы пресс-форм для термокомпрессионного формования полимерных композитов с постоянным (а) и переменным (б) объемом

В формах первого типа (рис. 49, а) металлический пуансон и металлическая матрица жестко связаны друг с другом. Давление прессования в них можно изменять, управляя величиной зазора и температурой нагрева эластичного формирующего элемента.

В формах с переменным объемом формования (рис. 49, б) металлический пуансон связан с матрицей посредством упругих тарированных элементов. При повышении в форме давления за счет перемещения пуансона по направляющим колонкам давление формования сохраняется на заданном уровне.

Метод термокомпрессионного прессования позволяет изготавливать равнотолщинные изделия из полимерных композиционных материалов. Материал, полученный этим методом, отличается хорошей структурой и высоким уровнем механических свойств. Важным достоинством данного метода является относительно невысокая трудоемкость изготовления технологической оснастки.

7.5. Получение изделий из полимерных композиционных материалов по технологии формообразования намоткой

Метод намотки широко используется для получения изделий из полимерных композиционных материалов. Для его практической реализации необходимы оправки, контуры которых соответствуют форме получаемых изделий. Методом намотки обычно получают изделия, имеющие форму тел вращения. В качестве примеров типичных изделий можно назвать баллоны, баки, корпуса ракетных двигателей и подводных аппаратов, цистерны, трубы [3, 22–24].

Армирующими элементами в технологии намотки служат нити, ленты, жгуты, ткани, тонкие пленки, которые пропитываются полимерным связующим и по определенной схеме наматываются на предварительно подготовленную оправку. После завершения операции намотки происходит отверждение связующего. Оптимальное содержание армирующего элемента в полимерных композиционных материалах, полученных методом намотки, составляет ~ 50...70 %. Оправка становится элементом получаемого изделия или удаляется.

Важным достоинством композиционных материалов, полученных методом намотки, является возможность эффективного управления механическими свойствами за счет усиления конструкции в наиболее нагруженных направлениях. Метод позволяет в максимальной степени реализовать прочностные свойства волокон на растяжение.

Для получения изделий методом намотки разработано большое количество станков и устройств, управляемых электронно-вычислительными машинами. Эти устройства относительно просто перенастраиваются для изготовления различных изделий сложной формы.

В практических условиях применяют следующие разновидности метода намотки:

- «сухая»,
- «мокрая»,
- промежуточная.

Метод «сухой» намотки

При выполнении «сухой» намотки пропитку армирующего материала осуществляют заранее. Для пропитки применяют специальное оборудование, обеспечивающее необходимое содержание связующего в препрегах, степень пропитки, вязкость полимера.

В процессе предварительной пропитки получают препреги на основе стеклянных, органических и углеродных волокон.

В качестве связующих материалов используют эпоксидные, фенолформальдегидные, полиимидные, эпоксидно-фенольные смолы.

Схема реализации метода «сухой» намотки показана на рис. 50.

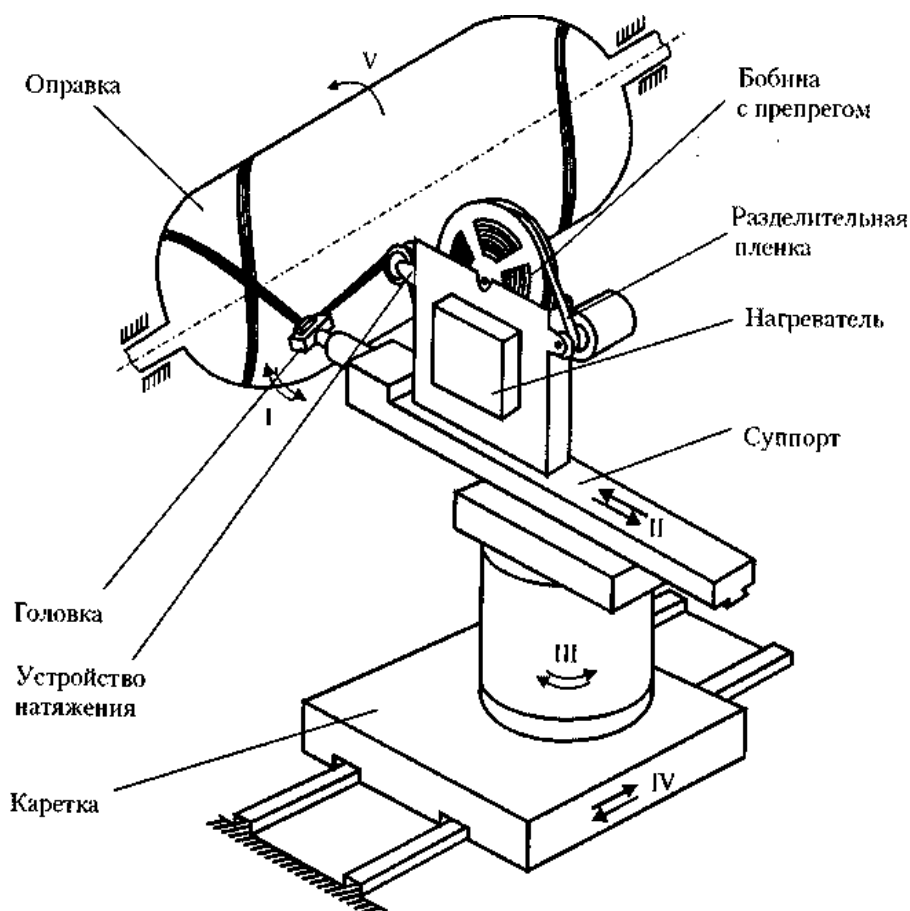


Рис. 50. Схема получения изделия из полимерного композиционного материала методом «сухой» намотки

Метод «сухой» намотки характеризуется следующими достоинствами и недостатками:

- высокая культура производства (оборудование и рабочее место загрязняются в меньшей степени, чем при «мокрой» намотке);
- высокая производительность процесса;
- точное контролирование объемной доли армирующих элементов и связующего;
- высокая стабильность механических свойств материала;
- возможность проводить «сухую» намотку на объекты с крутыми уклонами за счет прилипания препрега к поверхности оправки;
- возможность проводить намотку препрегов на станках с программным управлением;
- более высокая стоимость по сравнению с «мокрой» намоткой (~ в 2–3 раза),
- необходимость применения специальной технологической оснастки.

Метод «мокрой» намотки

Метод «мокрой» намотки предусматривает пропитку армирующих элементов непосредственно перед укладкой арматуры на оправку. Так, например, при использовании в качестве армирующих элементов нитей они разматываются со шпулей, поступают на индивидуальные натяжители, формируются в прядь и поступают в ванночку со связующим. Затем пропитанная прядь нитей отжимается, натягивается с необходимым усилием и наматывается на оправку, имеющую контуры изделия. Намотка пряди на оправку осуществляется раскладывающим устройством. Схематически процесс «мокрой» намотки изображен на рис. 51.

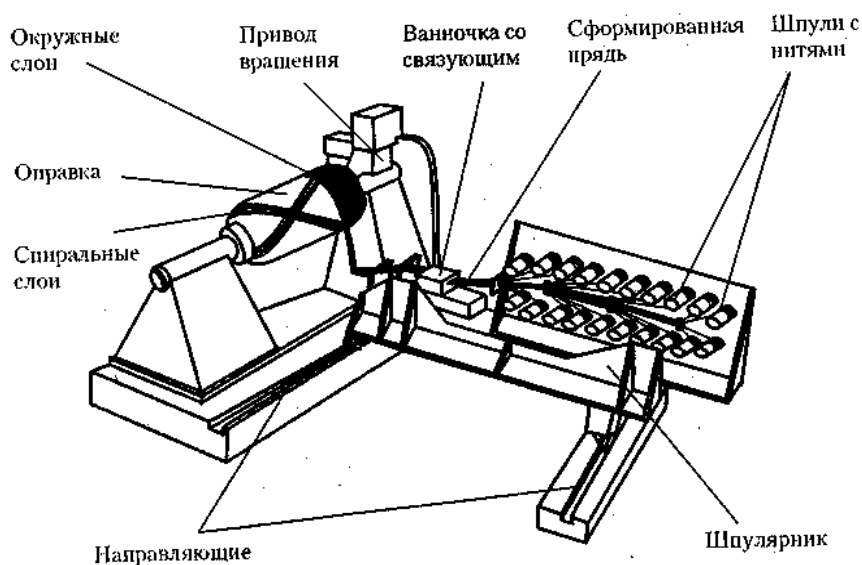


Рис. 51. Схема получения изделия из полимерного композиционного материала методом «мокрой» намотки

«Мокрая» намотка применяется, как правило, для изготовления крупногабаритных оболочек, имеющих сложную форму. Преимуществом этого метода является более низкий уровень контактного давления.

Недостатки метода заключаются в следующем:

- относительно низкая скорость намотки, что обусловлено ограниченной скоростью пропитки арматуры;
- неравномерное содержание связующего по толщине формируемого изделия;
- повышенное (по сравнению с методом «сухой» намотки) количество отходов связующего;
- невозможность использования в качестве связующего термопластичных полимеров и других материалов, обладающих высокой вязкостью;
- загрязнение рабочего места и технологической оснастки связующим.

Промежуточный метод

Третий способ получения изделий из ПКМ заключается в предварительной намотке арматуры на оправку и последующей ее пропитке связующим. Пропитку армирующего материала на оправке проводят распылением связующего пульверизатором, кистью (вручную), с использованием вакуума и давления.

Применение того или иного типа намотки диктуется назначением и конструкцией изделия, его размерами, массой, типом материала и другими особенностями.

7.6. Получение изделий из полимерных композиционных материалов методом пултрузии

Пултрузия – это технологический процесс производства изделий из полимерных композиционных материалов, основанный на непрерывном протягивании армирующего материала, пропитанного связующим, через нагретую фильеру.

Рабочее отверстие фильеры соответствует форме получаемого изделия [3, 22–24].

Схема процесса пултрузии показана на рис. 52. На этом же рисунке приведены формы сечений изделий (рис. 52, б), получаемых с использованием пултрузии.

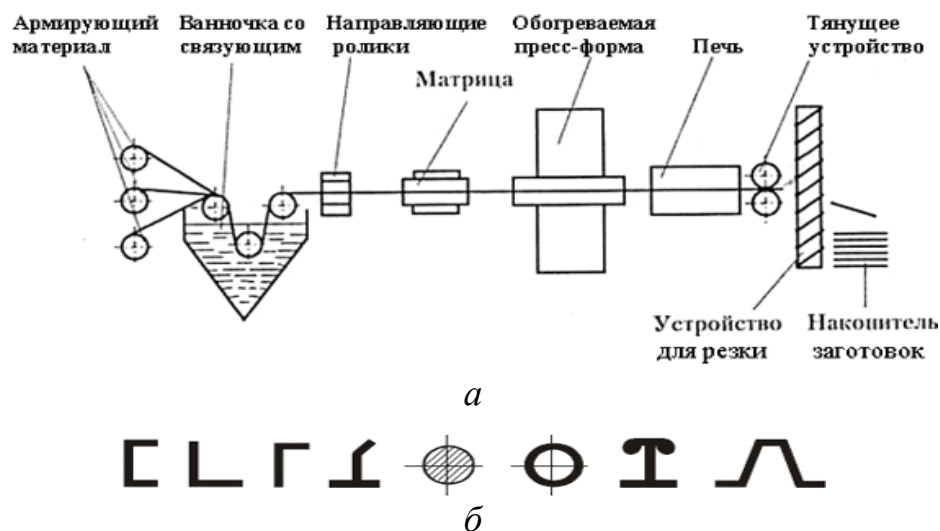


Рис. 52. Схема получения изделий из полимерных композиционных материалов методом пултрузии (а) и формы профилей (б)

В качестве армирующих элементов при реализации технологии пултрузии используются нити, жгуты, тканые ленты. Армирующие элементы поступают со шпулярника в ванночку со связующим, пропитываются смолой и через направляющие ролики протягиваются в матрицу

предварительного формования, где материал постепенно приобретает контуры будущего изделия (по сечению). Из матрицы предварительного формования заготовка перемещается в обогреваемую пресс-форму. В ней окончательно формируется изделие нужного сечения и происходит полимеризация связующего. Окончательное отверждение материала производится в печи. На последнем этапе изделие режется на отрезки необходимой длины.

В отличие от экструзии при пултрузии изделие не продавливается через фильеры, а вытягивается путем прикладывания тянущего усилия. Усилие вытягивания обеспечивается тянущим устройством.

Пропитка армирующего материала при пултрузии может осуществляться в ванночке со связующим, расположенной до матрицы предварительного формования, как показано на рис. 52.

Второй способ получения изделий заключается в предварительном формовании профиля сухими волокнами и последующей его пропитке в формующей фильере.

Важным этапом в технологии пултрузии является *отверждение изделий*. Продолжительность этого этапа определяет производительность процесса пултрузии. В зависимости от типа связующего и толщины получаемых изделий скорость вытягивания профиля составляет $\sim 0,6 \dots 1,5$ м/мин.

Этап отверждения *термореактивных матриц* реализуется в туннельных термических камерах при использовании внешних нагревателей или непосредственно в формующей фильере при обработке материала электромагнитным полем сверхвысокой частоты (рис. 53). Последний способ нагрева изделий отличается большей производительностью.

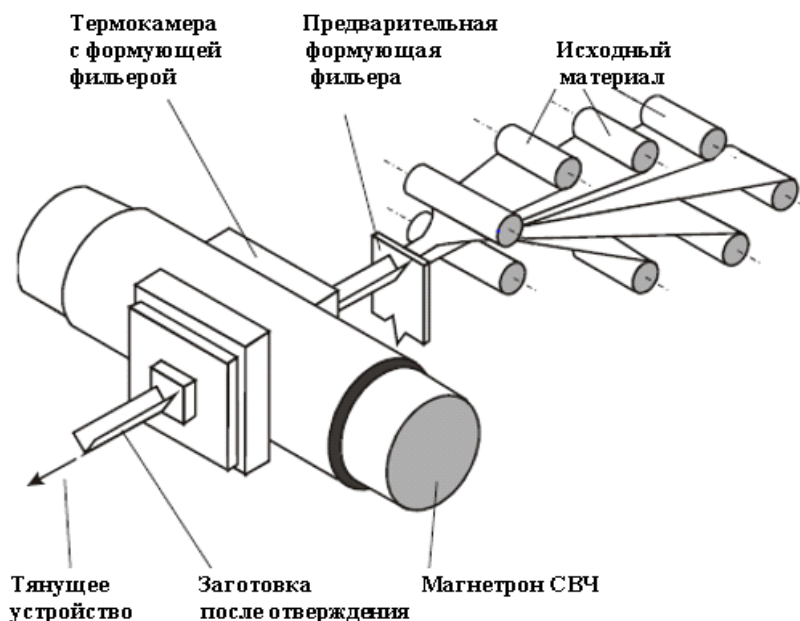


Рис. 53. Схема пултрузионной установки

На мерные длины изделия разделяют пилами, оснащенными режущими элементами на основе сверхтвердых материалов (алмазов, карбидов и др.). В некоторых случаях применяют технологию гидравлической резки.

Процесс пултрузии композиционных материалов с *термопластичной полимерной матрицей* имеет существенные технологические отличия от процесса производства ПКМ с матрицей термореактивного типа. При использовании термопластичных полимеров пропитка армирующих элементов осуществляется непосредственно в формующей фильере. Охлаждают изделие до температуры стеклования матрицы также в фильере, иначе оно при выходе из фильеры потеряет форму. Таким образом, при производстве ПКМ на основе термопластичных полимеров конструкция фильеры сложнее, чем при использовании в качестве матричного материала термореактивных смол.

Давление формования в фильере создается за счет уменьшения сечения канала по длине формующей зоны (зоны пропитки), увеличения скорости протягивания материала через фильеру и некоторого избытка формируемого материала. При получении ПКМ с термопластичными матрицами рекомендуется обеспечить избыток плавких (матричных) волокон в объеме ~5...15 % от расчетного содержания.

Процесс пултрузии обеспечивает:

- высокую точность формы изделий из ПКМ;
- возможность изготовления длинномерных изделий;
- высокий коэффициент использования материала;
- высокую производительность;
- высокое качество состава материала (точное регулирование соотношения между объемными долями армирующих элементов и связующего);
- применение устройств относительно простой конструкции (шпулярика, ванночек, формующих фильер, термокамер), используемых и в других технологических процессах;
- возможность переформовки изделий из термопластичных полимеров.

Контрольные вопросы и задания

1. Какие методы формования изделий из полимерных композиционных материалов Вы знаете?
2. Проведите сравнение трех разновидностей метода контактного формования.
3. В чем заключается суть методов получения изделий из полимерных композиционных материалов по технологии формования с эластичной диафрагмой?

4. Что такое «цулага»? Какую функцию она выполняет?
5. Какие материалы используются для нанесения антиадгезивных слоев?
6. В чем заключается суть метода получения изделий из полимерных композиционных материалов по технологии формообразования давлением? Какие разновидности этого метода Вы знаете?
7. Охарактеризуйте методы прессования в формах.
8. Какие материалы используются для изготовления деталей методом прямого прессования?
9. В чем заключается суть метода получения изделий из полимерных композиционных материалов по технологии формообразования намоткой?
10. Что такое пултрузия? Какие изделия из полимерных композиционных материалов позволяет получить этот метод?

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Объем применения композиционных материалов в течение последних лет стремительно растет. Появляются новые композиционные материалы с широким диапазоном свойств путем объединения полимеров с различными наполнителями или армирующими элементами, разрабатываются более совершенные технологические процессы их производства.

Армированные полимерные композиты – полимеры, наполненные непрерывными волокнами, обладают уникальными физико-механическими свойствами, благодаря которым широко используются в различных областях техники, строительстве, 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 – полимерных связующих и армирующих волокнистых наполнителей. Конструирование и исследование таких материалов во всем мире является приоритетной задачей науки.

Современные достижения материаловедения, информационных технологий, наличие объемных баз данных позволяют автоматизировать проектирование полимерных композитов.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология : учебное пособие / под ред. А.А. Берлина. – Санкт-Петербург : Профессия, 2018. – 624 с.
2. Полимерные композиционные материалы. Прочность и технология / С.Л. Баженов и др. – Долгопрудный : Интеллект, 2010. – 347 с.
3. Батаев А.А. Композиционные материалы: строение, получение, применение : учебное пособие для вузов / А.А. Батаев, В.А. Батаев. – Москва : Логос, 2006. – 398 с.
4. Наполнители для полимерных композиционных материалов : справочник ; пер. с англ. / под ред. Д.В. Милевски, Г.С. Каца. – Москва : Химия, 1981. – 736 с.
5. Михайлин Ю.А. Волокнистые полимерные композиционные материалы в технике / Ю.А. Михайлин. – Санкт-Петербург : Научные основы и технологии, 2013. – 715 с.
6. Михайлин Ю.А. Специальные полимерные композиционные материалы / Ю.А. Михайлин. – Санкт-Петербург : Научные основы и технологии, 2009. – 660 с.
7. Цвайфель Х. Добавки к полимерам : справочник / Х. Цвайфель, Р.Д. Маер, М. Шиллер. – Санкт-Петербург : Профессия, 2010. – 1144 с.
8. Михайлин Ю.А. Конструкционные полимерные композиционные материалы / Ю.А. Михайлин. – Санкт-Петербург : Научные основы и технологии, 2008. – 822 с.
9. Технология полимерных материалов : учебное пособие / А.Ф. Николаев, В.К. Крыжановский, В.В. Бурлов и др. ; под ред. В.К. Крыжановского. – Санкт-Петербург : Профессия, 2008. – 544 с.
10. Амбросович Ю.А. Основы технологии полимерных композиционных материалов : курс лекций / Ю.А. Амбросович, Л.Г. Хижняк. – Красноярск : Изд-во СибГТУ, 2011. – 71 с.
11. Основы технологии переработки пластмасс : учебник / под ред. В.Н. Кулезнева, В.К. Гусева. – Москва : Мир, 2006. – 600 с.
12. Кулезнев В.Н. Смеси и сплавы полимеров : конспект лекций / В.Н. Кулезнев. – Санкт-Петербург : Научные основы и технологии, 2013. – 216 с.
13. Биоразлагаемые полимерные смеси и композиты из возобновляемых источников : пер. с англ. / под ред. Ю. Лонга. – Санкт-Петербург : Научные основы и технологии, 2014. – 464 с.
14. Гуль В.Е. Структура и механические свойства полимеров / В.Е. Гуль, В.Н. Кулезнев. – Москва : Высшая школа, 1991. – 420 с.

15. Сперлинг Л. Взаимопроникающие полимерные сетки и аналогичные материалы / Л. Сперлинг. – Москва : Мир, 1983. – 289 с.
16. Беспалов Ю.А. Многокомпонентные системы на основе смесей полимеров / Ю.А. Беспалов, Н.Г. Коноваленко. – Ленинград : Химия, 1981. – 88 с.
17. Берлин А.А. Химия и технология газонаполненных высокополимеров / А.А. Берлин, Ф.А. Шутов. – Москва : Наука, 1980. – 503 с.
18. Берлин А.А. Пенополимеры на основе реакционно-способных олигомеров / Берлин, Ф.А. Шутов. – Москва : Химия, 1978. – 365 с.
19. Дементьев А.Г. Структура и свойства пенопластов / А.Г. Дементьев, О.Г. Тараканов. – Москва : Химия, 1983. – 286 с.
20. Армированные пластики / В.А. Бунаков, Г.С. Головкин, Г.П. Машинская и др. – Москва : Изд-во МАИ, 1997. – 404 с.
21. Бобович Б.Б. Полимерные конструкционные материалы (структура, свойства, применение) : учебное пособие / Б.Б. Бобович. – Москва : Инфра-М : Форум, 2014. – 399 с.
22. Пахаренко В.А. Переработка полимерных композиционных материалов : учебное пособие / В.А. Пахаренко, Р.А. Яковлева, А.В. Пахаренко. – Киев : Воля, 2006. – 552 с.
23. Шварц О. Переработка пластмасс : пер. с нем. / О. Шварц, Ф.-В. Эбелинг, Б. Фурт. – Санкт-Петербург : Профессия, 2008. – 316 с.
24. Крыжановский В.К. Технические свойства пластмасс : учебное пособие для вузов / В.К. Крыжановский. – Санкт-Петербург : Профессия, 2014. – 246 с.

Учебное издание

ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Часть 2

Учебное пособие

Составители

БОНДАЛЕТОВА Людмила Ивановна
БОНДАЛЕТОВ Владимир Григорьевич

Научный редактор
доктор химических наук, профессор
А.А. Бакибаев

Корректурa Д.В. Заремба
Компьютерная верстка Д.В. Сотникова
Дизайн обложки Т.В. Буланова

Подписано к печати 10.11.2020. Формат 60x84/16. Бумага «Снегурочка».
Печать CANON. Усл. печ. л. 7,56. Уч.-изд. л. 6,84.
Заказ 00-20. Тираж 100 экз.



Издательство

ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ