

И.А. Архипова, М.Е. Ермаганбетов, Н.И. Чугунова

ПОЛИМЕРЫ С КОМПЛЕКСОМ ОСОБЫХ СВОЙСТВ

Алматы 2008

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ
КАЗАХСТАН

КАЗАХСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ имени К.И. САТПАЕВА

И.А. Архипова, М.Е. Ермаганбетов, Н.И. Чугунова

ПОЛИМЕРЫ С КОМПЛЕКСОМ ОСОБЫХ СВОЙСТВ

Рекомендовано Республиканским учебно-методическим объединением
в качестве учебного пособия

Алматы 2008

УДК 541.64+678.06

ББК К 24.7

А 87

А 87 Архипова И.А., Ермаганбетов М.Е., Чугунова Н.И.

Полимеры с комплексом особых свойств: Учеб. пособие. – Алматы: КазНТУ, 2008. – 159 с. Ил. 2. Табл. 17. Библиогр. – 47 назв.

ISBN 978-601-228-016-6

В учебном пособии рассматриваются полимеры с комплексом специальных технических свойств, которые позволяют использовать их для производства определенных типов синтетических материалов.

Охарактеризованы полимеры, используемые для производства конструкционных материалов, полимерных стекол, ионообменных смол, эластомеров (каучуков и резин), электропроводящих полимерных композитов, диэлектриков и полупроводников, а также лакокрасочных покрытий. По каждому из этих типов полимеров приводятся краткие сведения о технологиях получения и способах переработки.

Учебное пособие предназначено для будущих инженеров и бакалавров, обучающихся по специальностям: «Химическая технология органических веществ», «Химическая технология производства и переработки полимеров» и «Химическая технология переработки нефти и газа».

ББК К 24.7

Рецензенты: *В.А. Соломин*, зав. каф. «Общая и прикладная химия», д-р хим. наук, проф., КБТУ
Г.А. Мун, зав. каф. «Химическая физика и химия высокомолекулярных соединений», д-р хим. наук, проф., КазНУ им. аль-Фараби
Г.И. Бойко, д-р хим. наук, проф., КазНТУ им. К.И. Сатпаева

Печатается по плану издания Министерства образования и науки Республики Казахстан на 2008 г.

ISBN 978-601-228-016-6

© Архипова И.А., 2008
Ермаганбетов М.Е., 2008
Чугунова Н.И. 2008
© КазНТУ, 2008

ВВЕДЕНИЕ

Появление синтетических материалов является одним из основных характерных событий XX века, обеспечивших революционные изменения в технологиях и развитии цивилизации. В современном мире трудно найти такую область техники или повседневной жизни, где бы не применялись полимерные вещества.

На их основе производят многие материалы не только заменяющие традиционные (древесину и металлы, хлопок и шерсть, керамику и т. п.), но и значительно превосходящие их по многим свойствам. К ним относятся в первую очередь пластмассы, пленки и волокна, синтетический каучук, клеи, покрытия и многое другое. Значение новых материалов в хозяйственной деятельности человека и объем их производства так велики, что быстро развивающаяся наука о полимерах не остается лишь достоянием специалистов, но и вызывает широкий общественный интерес.

Именно поэтому тематика, связанная с изучением свойств полимеров, способов их синтеза и переработки, входит во многие учебные программы химического и биологического профиля. Знания о полимерах необходимы также при обучении смежным специальностям, не связанным напрямую с химией (экологии, материаловедению, пищевым, текстильным, полиграфическим технологиям и др.). В общеобразовательных программах обучения основы химии полимеров помогают формированию естественно-научного мировоззрения, способствуют пониманию взаимосвязи свойств материи с ее химическим строением и физической структурой.

Однако студенту и начинающему молодому специалисту бывает трудно составить целостное впечатление о мире полимеров и почти невозможно в начале практической работы правильно ориентироваться при выборе синтетического материала и использовании того или иного полимера. Доступной современной и достаточно популярной литературы по этому вопросу почти нет. Новая учебная и справочная литература по полимерам за последние 15 лет издавалась очень мало. Имеющиеся специальные монографии и публикации в научных периодических журналах рассчитаны на лиц, имеющих опыт научно-исследовательской или практической работы.

Предлагаемое учебное пособие должно в какой-то степени восполнить этот пробел и служить путеводителем в океане полимерных веществ на начальных этапах их изучения. Мы надеемся, что этому

будет способствовать классификация полимеров по областям их практического использования, т. е. в соответствии с теми специальными свойствами, которые необходимы для данного применения. В пособии рассмотрены полимеры, используемые для производства конструкционных пластмасс, органических стекол, синтетических каучуков и резин, ионообменных смол, полимерных покрытий, электроизоляционных, электропроводящих и термостойких материалов.

Специфика их применения связана с наличием комплекса определенных физико-химических и механических свойств каждого из рассматриваемых классов полимеров. Именно в этом аспекте мы попытались изложить материал в предлагаемом учебном пособии.

Нам казалось важным сделать содержание учебного пособия по возможности простым и доступным. Для этого мы не вдавались в обсуждение теоретических вопросов, подробностей и особенностей методов синтеза и переработки полимеров, которые изучаются в специальных курсах химии и технологии полимеров. Тем не менее учебное пособие предлагает наличие определенных знаний в этой области, полученных студентами на первых семестрах обучения. Пособие рассчитано на студентов старших курсов, обучающихся специальностям «нефтехимия», «технология органических веществ», «технология переработки нефти». Оно призвано расширить кругозор студентов по целому ряду специальных свойств полимерных веществ и синтетических материалов на их основе, выпускаемых промышленностью и нашедших широкое практическое применение.

При написании учебного пособия была использована имеющаяся учебная литература по химии и технологии полимеров, список которой приводится по каждому разделу. Некоторые фактические данные о свойствах синтетических материалов и технические сведения о специальных областях применения, в частности о новых композитных материалах (высокопрочных конструкционных, электропроводящих, термостойких, радиозащитных и радиопрозрачных) мы почерпнули из новейших справочников и учебной литературы, изданной в России совсем недавно и пока еще малодоступной у нас. Среди них нужно назвать «Основы технологии переработки пластмасс», «Технические свойства полимерных материалов» и др.

Мы благодарим наших рецензентов и редакторов за оценку учебного пособия «Полимеры с комплексом специальных технических свойств» и сделанные ими предложения и замечания.

1. КОНСТРУКЦИОННЫЕ ПЛАСТМАССЫ

Развитие новых отраслей науки и техники предопределяет широкое применение разнообразных синтетических материалов, обладающих совокупностью свойств, отсутствующих у традиционных природных. Производство новых материалов базируется на использовании полимеров различного химического строения и назначения. Одним из важнейших применений полимеров являются конструкционные материалы из пластмасс.

Конструкционными мы называем такие материалы, которые используются как детали конструкций, несущих различные механические нагрузки (усилия растяжения, сжатия, удара и др.) и хорошо им сопротивляющиеся. К традиционным конструкционным материалам, издавна нашедшим практическое применение, относятся, например, древесина, стекло, металлы, керамика и др. Синтетические материалы из пластмасс были созданы усилиями химиков-ученых и технологов всего лишь 60-70 лет назад.

Пластмассами называются твердые полимерные вещества, которые можно формовать в размягченном состоянии – вязкотекучем (пластичном) или высоко эластическом. Конструкционные пластмассы должны обладать в первую очередь прочностью, жесткостью и неизменно сохранять заданную форму в условиях длительной эксплуатации. Кроме высоких физико-механических показателей к ним предъявляются требования в отношении других свойств, часто в сочетании друг с другом, таких, как электрическая прочность, теплостойкость и химическая устойчивость, низкая горючесть и другие, что позволяет применять их во многих областях техники.

Как известно, все пластмассы делятся на два больших класса: термопласты и реактопласты [1–9]. Первые при формировании из расплава отверждаются за счет физического процесса изменения агрегатного состояния при охлаждении и застывания расплава в твердое тело. В процессе переработки термопласты могут многократно проходить цикл – расплавления-отвердевания, сохраняя первоначальную способность плавиться и растворяться в органических растворителях.

В реактопластах при отверждении происходят необратимые химические превращения, а именно, сшивка линейных макромолекул под действием тепла или специальных реакционноспособных добавок (отвердителей). В отличие от термопластов реактопласты после отверждения становятся неплавкими и нерастворимыми веществами. Реактопласты могут в исходном состоянии иметь как твердую, так и жидкую консистенцию и часто называются смолами.

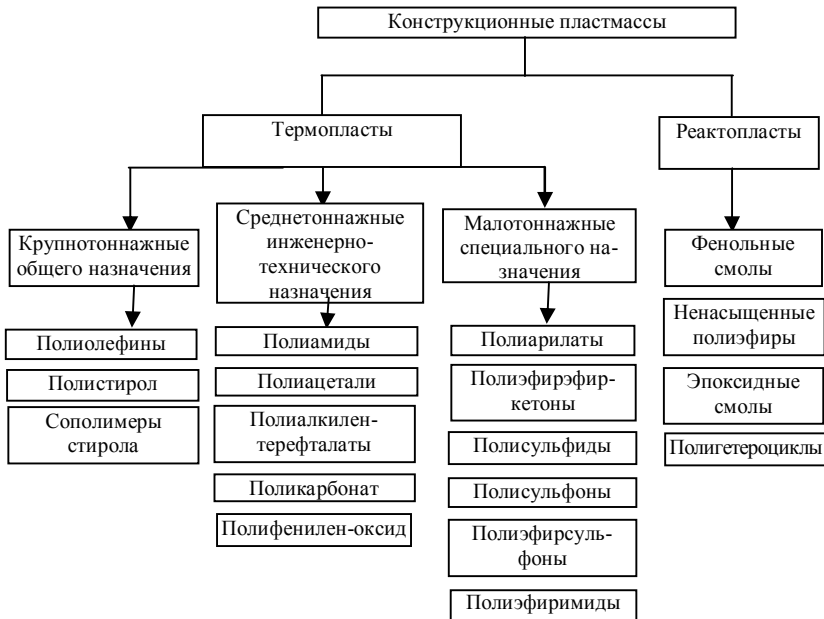
Пластмассы редко используются в чистом виде. Чаще их применяют в композиции с наполнителями, которые улучшают механические свойства и экономят более дорогой полимер. В качестве наполнителей могут выступать различные порошкообразные минеральные вещества (тальк, мел, оксиды металлов и др.), рубленое стекловолокно или синтетические волокна, угле- или стеклоткани. При необходимости используются также добавки красителей, пластификаторов, ускорителей или инициаторов отверждения (в случае реактопластов), термо- или светостабилизаторов, задерживающих «старение» полимера, антипиренов, снижающих горючесть, и другие вещества. Особенности физико-химических свойств и механизмов отвердевания термо- и реактопластов обуславливает применение существенно различающихся методов для их переработки.

Термопласты формуют в изделия либо из расплава, либо из высокоэластического (размягченного) состояния. В первом случае применяют методы экструзии через формующую головку или литья расплава в замкнутую пресс-форму. Во втором – используют другие способы: пневмо- или вакуумную штамповку листового пластика или пленки, раздув пустотелых заготовок из термопласта и др. Используемое при этом оборудование – термопластавтоматы (шнековые или поршневые), экструдеры, штамповочные машины, аппараты раздува расплава или пустотелых заготовок. Как правило, эти аппараты хорошо автоматизированы, работают по заданной компьютерной программе и имеют очень высокую производительность. Продолжительность производственного цикла от загрузки до выхода готового изделия может колебаться от долей секунд до нескольких секунд.

Реактопласты перерабатываются в изделия принципиально иными способами. В основном это методы компрессионного (под давлением) или вакуумного термопрессования в печах, иногда с завершением процесса путем нагревания готового изделия в автоклавах. При этом время полного завершения цикла изготовления определяется скоростью и полнотой завершения химических реакций отвердевания (сшивки). Полное превращение активных групп в этом процессе обеспечивает наиболее высокий уровень свойств изделий. Достижение необходимой полноты отверждения требует значительно большего времени, чем застывание расплава у термопластов. Так, например, для крупногабаритных толстостенных изделий оно может достигать нескольких часов даже при нагревании в присутствии катализатора. Естественно, что производительность этих способов не может быть высокой, как и степень их автоматизации. По прогнозам некоторых ведущих фирм мира в XXI в. реактопласты будут вытесняться

термопластами с рынка промышленных пластмасс. Тем не менее, многие отрасли промышленности (автомобильная, авиационная) продолжают активно применять реактопласты из-за их надежности, существенно меньшей стоимости и доступности сырья. Кроме того, внедряются новые, более прогрессивные технологии их переработки, такие как литьевое прессование и литье под давлением на реактопластавтоматах. Эти современные технологии обеспечивают реактопластам высокую производительность, сравнимую с производительностью переработки термопластов.

Основные классы современных термопластичных полимеров, используемых для производства конструкционных материалов, приведены на схеме, в основу которой взято условное деление по объемам производства и общему уровню эксплуатационных свойств, определяющих возможные области применения.



Первая группа – крупнотоннажные пластики общего назначения, включая полистирол и полиолефины (полиэтилен и полипропилен). Они имеют самые большие объемы производства; однако, по совокупности прочностных и теплофизических свойств эти полимеры сильно уступают многим другим, поэтому применяются для производства

изделий бытового или общетехнического назначения, эксплуатируемых в условиях невысоких механических нагрузок и обычной температуры.

Вторая группа – среднетоннажные термопласты инженерно-технического назначения имеют более высокие физико-механические характеристики и теплостойкость. Они могут длительно эксплуатироваться под нагрузкой даже при повышенной температуре (100 – 150 °С). Их применяют для изготовления ответственных конструкционных деталей технического назначения.

Третья группа – это малотоннажные пластики специального назначения, отличающиеся комплексом особых свойств в сочетании с высокой прочностью и теплостойкостью. Их длительная эксплуатация возможна при температуре до 170 – 200 °С, а иногда и выше. Эти полимеры применяют в самых ответственных областях: машино- и самолетостроении, космической и ракетной технике, электронике и т. п.

Четвертая группа пластмасс – реактопласты, которые являются фактически композиционными материалами, поскольку почти всегда кроме полимера содержат волокнистые или дисперсные наполнители. Их присутствие создает армирующий эффект и приводит к сильному упрочнению изделий, а трехмерносшитая структура обеспечивает высокую тепло- и термостойкость. Реактопласты выдерживают жесткие условия эксплуатации и применяются в тех же областях, что и пластики специального назначения.

1.1. Термопласты

1.1.1. Крупнотоннажные пластики общего назначения

Крупнотоннажные полимеры для конструкционных пластмасс общего назначения – полистирол и полиолефины уже давно освоены в промышленном производстве. Основные их свойства приведены в табл. 1. Особенности и механизм их синтеза, переработка и применение подробно изучались в курсах химии и технологии высокомолекулярных веществ. Поэтому мы остановимся на этих вопросах лишь вкратце, напомнив основное.

Полиэтилен занимает в мировом производстве первое место и объемы его выпуска непрерывно растут. Это твердый кристаллизующийся полимер белого цвета. Его свойства в существенной степени зависят от метода синтеза. Как известно, в промышленности используются различные методы для получения полиэтилена.

1. Радикальная полимеризация этилена в массе (в сжиженном мономере) проводится при высоком давлении (до 300 МПа) и температуре 200 – 250 °С. В этих жестких условиях наряду с линейными макромолекулами образуются и разветвленные (с короткими алкильными заместителями) из-за передачи цепи на полимер. По этой причине образующийся полиэтилен, так называемый полиэтилен высокого давления, обладает низкой плотностью, т.к. межмолекулярные взаимодействия в полимере ослаблены наличием боковых радикалов.

2. Координационно-ионная полимеризация протекает при низком давлении в суспензии на катализаторах Циглера-Натта при давлении 1 МПа и температуре 70–80 °С.

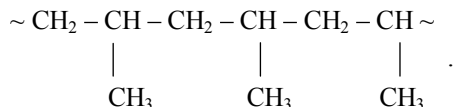
3. Ионная полимеризация проводится при среднем давлении в суспензии на окиснометаллических катализаторах при температуре 60–80 °С и давлении 4 МПа.

В двух последних случаях мягкие условия полимеризации способствуют образованию линейных молекул, ограничивая возможность разветвления цепей. Образующийся полимер называют полиэтиленом высокой плотности, которую обеспечивают более тесные межмолекулярные взаимодействия в полимере. С уменьшением числа коротких боковых заместителей в цепи наряду с плотностью возрастают модуль упругости (жесткость), твердость и степень кристалличности полимера.

«Мягкий» полиэтилен низкой плотности (высокого давления) – ПЭВД обладает хорошей эластичностью, высоким удлинением при разрыве и поэтому широко используется для производства пленочных материалов и пластмассовых изделий бытового назначения. Однако недостаточные показатели прочности и жесткости препятствуют применению этого полимера в качестве конструкционного материала для элементов, несущих значительную механическую нагрузку в изделиях технического назначения. Кроме того, полиэтилен обладает низкой теплостойкостью и плавится уже вблизи 100 °С, это ограничивает применение полиэтилена необходимостью эксплуатации при обычной температуре (без нагревания). ПЭВД используется для производства различных емкостей и для агрессивных жидкостей (концентрированных кислот, щелочей и пр.), изделий культурно-бытового и хозяйственного назначения.

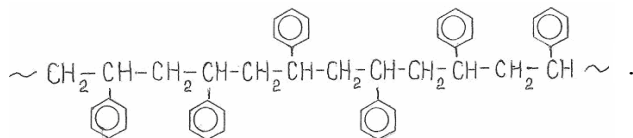
«Жесткий» полиэтилен высокой плотности (низкого давления) – ПЭНД находит применение как конструкционный материал для крупногабаритных изделий, таких, как ящики для бутылок с водой и напитками, напорных труб и фитингов к ним, профильно-погонажных изделий, работающих при обычной температуре.

Полипропилен является линейным кристаллизирующимся полимером, прочным и теплостойким, с элементарным звеном строения «голова» к «хвосту». Промышленный синтез полипропилена протекает на катализаторах Циглера-Натта по анионно-координационному механизму и приводит к образованию полимера изотактического строения, у которого все метильные группы расположены по одну сторону плоскости основной цепи



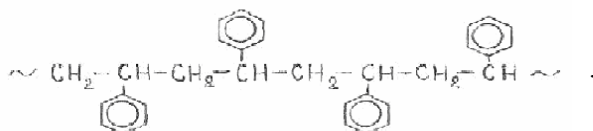
Реакцию проводят в массе (в сжиженном мономере или его смеси с пропаном) или в растворе инертного растворителя при 70 – 80 °С и давлении до 1 МПа. Полипропилен имеет существенно более высокую теплостойкость, чем полиэтилен: его температура плавления составляет 170 °С. Он обладает сравнительно высокой ударной прочностью, стойкостью к многократным изгибам, стойкостью к истиранию. Подобно полиэтилену он отличается высокой химической стойкостью к кислотам, щелочам, растворам солей, маслам; характеризуется хорошими электроизоляционными свойствами в широком диапазоне температур. Полипропилен в большом количестве используется для получения пленки и волокна. Значительная его часть используется как конструкционная пластмасса для изготовления комплектующих деталей автомашин, двигателей, стиральных машин, корпусов насосов, аккумуляторов, различных приборов, листов, профильно-погонажных изделий. Основные методы переработки – литье и экструзия, как и для полиэтилена.

Полистирол. Наиболее распространенные марки полистирола – ПСС и ПСМ (табл. 1) представляют собой прозрачные хрупкие полимеры со степенью полимеризации до 2500. главное применение этих марок полистирола – прозрачные пластиковые изделия, которые относят к классу органических стекол. В промышленности полистирол получают чаще всего радикальной полимеризацией в массе (в блоке) или в суспензии. Эти способы синтеза полистирола подробно описаны далее в разделе «Органические стекла». В результате радикальной полимеризации образуется атактический (т.е. не стереорегулярный) полимер с произвольным чередованием боковых фенильных заместителей по обе стороны плоскости основной цепи. Элементарные звенья макромолекулы расположены, главным образом, в положении 1,2 т. е. «голова» к «хвосту»



Полученный таким образом полимер имеет аморфную структуру, высокую светопрозрачность и низкую теплостойкость, составляющую 79 - 80 °С. Он обладает также невысокими механическими свойствами: прочностью и ударной вязкостью. Кроме того полистирол характеризуется низкой атмосферостойкостью. Под влиянием тепла, УФ-лучей и кислорода воздуха он быстро «стареет» - мутнеет и растрескивается. По этим причинам аморфный полистирол используется лишь для изготовления недолговечных пластмассовых изделий бытового назначения – одноразовой посуды и упаковки, авторучек, игрушек, осветительной арматуры, кассет и т. д. Для производства деталей технического назначения полистирол в настоящее время почти не используется.

В качестве конструкционного материала высокой прочности и термостойкости используется другая марка полистирола – кристаллический аналог, который синтезируют полимеризацией на специальных металлоорганических катализаторах (металлоценового типа) стереоспецифического действия, обеспечивающих стереорегулярное строение полимера. Реакция протекает в растворе инертного растворителя (углеводорода) при комнатной температуре и приводит к образованию полистирола синдиотактической структуры, при которой фенильные заместители оказываются строго поочередно то по одну, то по другую сторону плоскости основной цепи



Синдиотактический полистирол (sPC) – это легкий и прочный кристаллизирующийся конструкционный материал с температурой плавления 260–270 °С. Возможность его кристаллизации и высокую теплостойкость обеспечивает стереорегулярная конформация макромолекул. Он рекомендован для точного литья, т.к. имеет хорошую размерную стабильность. Изделия на его основе стойки к воде, могут подвергаться многократной стерилизации, обладают химической устойчивостью.

К классу конструкционных пластмасс принадлежит большинство сополимеров стирола, характеризующихся высокими прочностными показателями и долговечностью. Многие из них светопрозрачны и рассматриваются в разделе «Оптически прозрачные полимеры». Здесь же мы остановимся на непрозрачных сополимерах стирола. К ним относятся ударопрочный полистирол и АБС – пластик (табл. 1).

Ударопрочный полистирол – это твердый непрозрачный продукт белого цвета, полученный путем полимеризации смеси стирола и растворенного в нем бутадиенового каучука. В этих условиях в результате совместной полимеризации получается фактически композиционный материал, состоящий из двух фаз, которые не смешиваются даже при плавлении. Одна из них – непрерывная фаза является гомополимером полистирола, вторая фаза (дискретная) – это микродель с диаметром до 5 мкм, включающий два сополимера: привитой сополимер стирола на каучук и их блоксополимер.

Ударопрочный полистирол отличается от обычного существенно улучшенными прочностными показателями (прочностью на растяжение, ударной вязкостью, модулем упругости). Он является легко перерабатываемым конструкционным материалом, рекомендуется для литья под давлением и экструзии. Из него производят детали различных машин и оборудования. Недостатком ударопрочного полистирола является низкая теплостойкость: изделия на его основе могут эксплуатироваться при температуре не выше 65–70 °С.

АБС пластик – это конструкционный материал, аналогичный по строению ударопрочному полистиролу, но содержащий в своем составе, кроме стирола и бутадиенового каучука, третий сомономер – акрилонитрил. Непрерывной фазой является сополимер стирола с акрилонитрилом, микродель (диаметр до 1 мкм) – его привитой сополимер на каучуке. АБС – пластик значительно превосходит ударопрочный полистирол по физико-механическим показателям. Он является более жестким, более твердым и устойчивым к динамическим нагрузкам. Теплостойкость его также несколько выше. Этот сополимер широко применяется для изготовления крупных деталей автомобилей, корпусов приборов, телефонов, чемоданов, контейнеров, облицовочных плиток, сантехнического оборудования, труб, арматуры, мебели и т. д. Разновидностью АБС – пластика является его прозрачный аналог АСА – пластик. Он содержит четвертый компонент – метилметакрилат и принадлежит к органическим стеклам, которые подробно рассмотрены в следующем разделе «Оптически прозрачные полимеры».

Таблица 1
Некоторые физико-химические свойства термопластов

Полимер	Принятое со- кращение		Прочностные свойства			Температура, °С	
	между- народное	русское	на растя- жение МПа	ударная вязкость, кДж/м ²	твер- дость, МПа	длительной эксплуата- ции	плавления
Термопласты общего назначения							
Полиэтилен высокого давления		ПЭВД	10–17	-	14–20	60–70	103–110
Полиэтилен низкого давления		ПЭНД	18–35	-	45–50	70–80	120–135
Полипропилен	PP	ПП	25–40	60–65	40–70	25–110	170
Полистирол	GPPS	ПСС ПСМ	40–45	18–28	140–160	65–70	160–175
Полистирол ударопрочный	HIPS	УПС	18–26	40–50	100–130	60–75	160–180
АБС-пластик	ABS	АБС	40–65	75–100	100–150	75–85	165–180
Термопласты инженерно-технического назначения							
Полиформаль- дегид	РОМ		60–75	120	120–140	100–135	170–180
Поликарбонаты	РС		60–90	250–500	150–160	До 140	220–270
Полифенилен- оксид	РРО		70	50–100	90–100	150–190	260–270
Полиамиды алифатические	РА		50–75	100–140	90–110	80–140	180–220
Фенилон			100–140	30–60	180–220	200–220	до 300
Полибутиленте- рефталат	РВТ		до 50		120	135	217
Полиэтиленте- рефталат	ПЕТ		50–70	90	100–120	до 100*	265
Полиэфиримиды	РЕИ					300–350	360

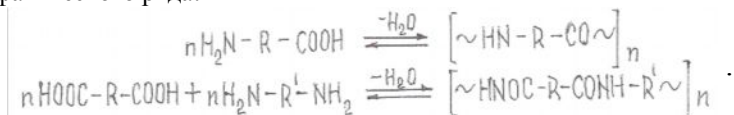
* для аморфного ПЭТ; кристаллический ПЭТ способен к эксплуатации при температу-
рах, близких к температуре плавления

1.1.2. Термопласты инженерно-технического назначения

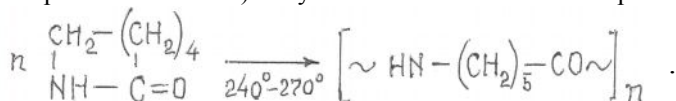
Вторая группа конструкционных пластмасс обладает более высокими показателями прочностных и теплофизических свойств и применяется в технических областях предпочтительнее, чем полимеры первой группы. Они выпускаются промышленностью в значительно меньших объемах, которые тем не менее ежегодно возрастают. К этой группе относятся преимущественно полимеры поликонденсационного типа. Среди них наибольший удельный объем приходится на

производство полиамидов, мировой объем производства которых уже в 1990 г. превысил один миллион тонн.

Полиамиды – это гетероцепные полимеры, содержащие в основной цепи амидную группировку — CO — NH — . Аليفатические полиамиды получают обычно методом поликонденсации (полиамидирования) в расплаве. В качестве мономеров используют либо аминокислоты, либо смесь дикарбоновых кислот и диаминов алифатического ряда:



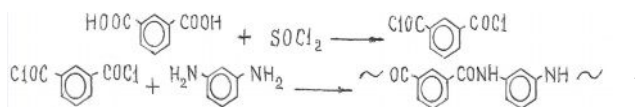
Реакцию проводят при нагревании выше температуры плавления полимера с непрерывной отгонкой воды, чтобы сместить вправо равновесие реакции поликонденсации. Аليفатические полиамиды можно получать и другим путем – методом гидролитической полимеризации. В качестве мономеров в этом случае используют циклические лактамы алифатических аминокислот, которые реагируют с раскрытием цикла и образованием полиамида. Таким образом из капролактама (лактама ϵ -аминокапроновой кислоты) получают всем известный «Капрон»:



Модификацией этого метода является каталитическая полимеризация капролактама в присутствии в качестве катализатора Na – соли капролактама и сокатализатора – N-алкиламида (например, N-ацетилкапролактама). Под действием этой каталитической системы полимеризация быстро протекает при температуре ниже температуры плавления полимера (140 – 200 °C) и нормальном давлении. Таким способом можно проводить полимеризацию непосредственно в форме и получать изделия различного профиля с массой до нескольких сот килограмм. Такой материал был назван в СССР капролоном (капролитом). Он существенно превосходит обычный капрон (полученный гидролитической полимеризацией) по прочности, имеет почти в два раза большие показатели твердости и на 30 °C более высокую теплостойкость.

Принципиально иным путем получают полиамиды ароматического строения. Поскольку ароматические диаминны не образуют солей с ароматическими дикарбоновыми кислотами, последние переводят сначала в форму значительно более реакционного хлорангидрида, который затем используют в качестве мономера для поликонденсации. Эта реакция необратима и быстро протекает при низкой температуре

(от 5 до 20 °С) в растворе сильно полярных растворителей в присутствии третичных аминов, играющих роль катализаторов и акцепторов выделяющегося хлористого водорода.



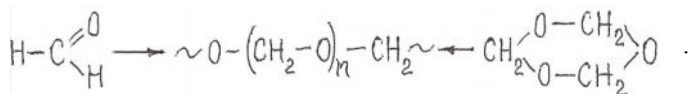
Полиамиды ароматической структуры отличаются от алифатических исключительно высокой тепло- и термостойкостью и рассматриваются в разделе «Термостойкие полимеры». Алифатические полиамиды, выпускаются в промышленном масштабе и широко используются как конструкционные материалы. Они обладают кристаллической или аморфной структурой. Прочность при растяжении, модуль упругости (жесткость) и твердость возрастают с увеличением степени кристалличности. Полиамиды имеют сравнительно низкую плотность, низкий коэффициент трения, стойкость к истиранию, многим органическим растворителям, к маслам и топливу.

Большая часть производимых полиамидов используется в производстве текстильных волокон, шинного корда, моноволокна (жилки) для рыболовных сетей, канатов и другой продукции. Промышленно выпускаются также десятки марок полиамидов для пластмасс, перерабатываемых литьем под давлением и экструзией. Основные их физико-механические показатели приведены в табл. 1. Полиамидные пластмассы широко применяются в машиностроении для производства деталей различного назначения – шестерен, подшипников, втулок, зубчатых и червячных колес и т. д. Большое преимущество движущихся деталей из полиамидов – бесшумность в работе, размерная точность.

Полиацетали – гомо- и сополимеры формальдегида. Это кристаллические вещества белого цвета с высокой молекулярной массой (степень полимеризации более 1000), с температурой плавления 165–180 °С, способные к долговременной эксплуатации в интервале от – 60 °С до 100–135 °С. Полиацетали по своим физико-механическим свойствам превосходят почти все термопласты. Они характеризуются высокой устойчивостью к динамическим нагрузкам, к растрескиванию, низкой ползучестью при нагреве, обладают отличными антифрикционными свойствами. Полиацетали рекомендуются как конструкционные пластмассы для точного литья, т. к. имеют хорошую размерную стабильность даже во влажной среде.

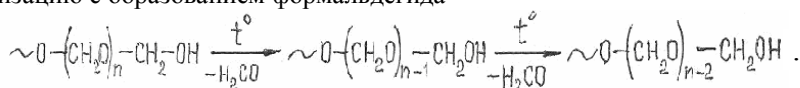
Существует несколько видов ацеталей, выпускаемых промышленностью: гомополимер – полиформальдегид, называемый также по-

лиметиленоксидом (ПОМ), его сополимер с 1,3-диоксоланом (СФД), сополимер триоксолана (циклического ацеталя формальдегида) с 1,3-диоксоланом (СТД) или с окисью этилена. Реакцию гомополимеризации этих мономеров можно представить общей схемой:

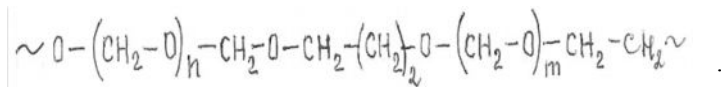


Полимеризация формальдегида протекает в среде инертного для полимера растворителя (углеводорода) при нагревании в присутствии анионных катализаторов (аминов, солей жирных кислот и др.). Триоксан полимеризуется в жидкой среде или в расплаве по катионному механизму в присутствии катализаторов катионного типа (BF_3 , SnCl_4 , SbCl_5 , и др.).

Гомополимер вне зависимости от способа получения содержит концевые группы OH . Они образуются в полимере двумя путями: либо непосредственно при синтезе вследствие протекания побочной реакции передачи цепи на воду, либо в процессе переработки при термоокислительном распаде ацетальной связи. При нагревании полимера концевые группы $-\text{OH}$ инициируют быструю ступенчатую деполимеризацию с образованием формальдегида



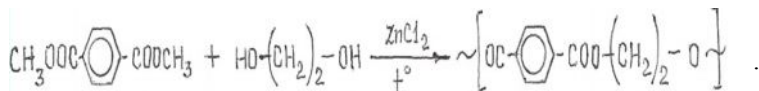
Чтобы стабилизировать полимер, т. е. подавить эту нежелательную реакцию, которая снижает молекулярную массу полимера при переработке, а значит и его физико-механические показатели, концевые $-\text{OH}$ группы блокируют в конце синтеза путем ацелирования уксусным ангидридом. Еще лучшим способом стабилизации является введение в полимерную цепь при синтезе сомономеров, которые могут заменить в цепи часть связей $-\text{O}-\text{C}-$ на $-\text{O}-\text{C}-\text{C}-$ связи, обрывающие цепной процесс деполимеризации. К таким сомономерам относится 1,3-диоксолан и окись этилена, применяемые в промышленном синтезе. Химическая структура сополимеров, полученных в их присутствии, отвечает формуле



Чтобы получить материал, близкий по механическим свойствам к гомополимеру, но превосходящий его по стабильности, достаточно добавить не более 2,5 – 3,0 % сомономера. В этом случае разрыв ацетальной связи приводит к деполимеризации не всей молекулы, а только ее части, протяженностью до – С – С – группы. Сополимеры, кроме более высокой стабильности, почти ничем не отличаются от гомополимера.

Основное назначение гомо- и сополимеров формальдегида – конструкционные и антифрикционные узлы и детали. По сравнению с близкими по назначению алифатическими полиамидами полиацетали более теплостойки, влагостойки, отличаются большой жесткостью и длительной прочностью. Недостатком полиацеталей является горючесть; их применение возможно там, где исключаются пожароопасные условия в процессе эксплуатации.

Полиалкилтерефталаты – группа кристаллизующихся или аморфных сложных полиэфиров, применяющихся в качестве конструкционных пластмасс и органических стекол. Родоначальником этого класса полимеров является полиэтилентерефталат (ПЭТФ), образующийся при поликонденсации диметилового эфира терефталевой кислоты с этиленгликолем в присутствии катализатора



Первоначально ПЭТФ применялся исключительно для производства пленки или волокна, широко известного у нас в стране под названием «лавсан». Он считается неподходящим для формования пластмассовых изделий литьем из-за хрупкости толстых сечений, в которых полимер в процессе охлаждения расплава медленно кристаллизуется, создавая внутренние напряжения. Однако, в настоящее время созданы марки ПЭТФ для литья расплавов. Они славятся своими механическими и диэлектрическими свойствами, химической устойчивостью и необыкновенной способностью существовать как в аморфном, так и в кристаллическом состоянии. Степень кристалличности может изменяться от 0 до 60 %: при быстром охлаждении расплава в пресс-форме ниже $t_{\text{ст}}$ образуется аморфный прозрачный полимер с температурой стеклования 80 °С, выше которой полимер находится в высокоэластическом (резиноподобном, размягченном) состоянии. При медленном охлаждении расплава макромолекулы успевают организовать в структуры (сферолиты, ламели или пучки) и образуется частично кристаллический непрозрачный полимер белого цвета, в котором отсутствует область высокоэластического состояния; его температура

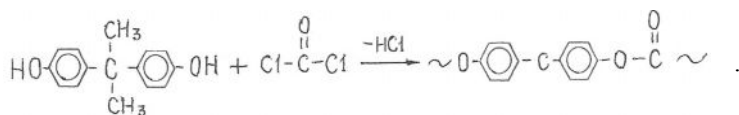
плавления (перехода в вязко-текучее состояние) составляет 265 °С. Такой кристаллизованный полимер в отличие от аморфного является теплостойким, способным к длительной эксплуатации без деформации и потери прочности в интервале от –100 до 150 °С. Такой ПЭТФ применяется для изготовления конструкционных деталей в радиотехнике, машино- и приборостроении, электротехнике.

Для производства прозрачных изделий более подходящими являются сополимеры ПЭТФ, которые получают путем замены в процессе синтеза части терефталевой кислоты на изофталевую, либо части этиленгликоля на бутиленгликоль, либо используют сополимер ПЭТФ с полиэтиленгликолем. Такие сополимеры являются аморфными или медленно кристаллизующимися и остаются прозрачными в любом режиме переработки. Кроме того, они плавятся

при более низкой температуре (220–245 °С), а значит и легче перерабатываются. Они используются для производства прозрачной бутылочной тары под газированные напитки и воду. При этом применяется разработанный в конце 70-х годов двухстадийный метод формования, описанный далее в разделе «Оптически прозрачные полимеры».

Более широкое применение в последнее время находит близкий к ПЭТФ по химическому строению *полибутилентерефталат* (ПБТ) – сложный полиэфир бутленгликоля с терефталевой кислотой. Это конструкционный теплостойкий кристаллизующийся термопласт, который несколько уступает по прочности и теплостойкости ПЭТФ-у (табл. 1), однако он достаточно прочный и жесткий, отличается хорошей износостойкостью, малым коэффициентом трения, низкой технологической усадкой, является конкурентом многих пластмасс, таких как полиамиды, поликарбонат, полиформальдегид. Применяется ПБТ для изготовления конструкционных деталей антифрикционного назначения, технических деталей легковых автомобилей, электродвигателей, медицинского оборудования. Верхний температурный предел длительной эксплуатации составляет 120 °С.

Поликарбонат (ПК) – это теплостойкий конструкционный материал класса сложных полиэфиров. Он производится по методу межфазной поликонденсации дихлорангидрида угольной кислоты (фосгена) с 2,2-бис-(4-оксифенил)-пропаном. При этом реакция мгновенно протекает на границе раздела фаз органического растворителя, где растворен фосген, и водного щелочного раствора бисфенола

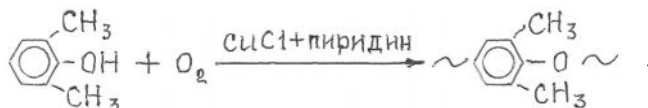


Поликарбонат считается аморфным полимером, т. к. его кристаллизация затруднена наличием объемных боковых метильных заместителей и степень кристалличности обычно не превышает 10–20 %. Поэтому в процессе переработки из расплава он остается почти аморфным, а потому и прозрачным. Коэффициент светопропускания составляет 90 %, что обеспечивает возможность его применения в качестве органического стекла. Наличие полярных карбоксильных групп приводит к сильному межмолекулярному взаимодействию, следствием которого являются не только отличные прочностные свойства поликарбоната, но и высокие температуры стеклования и плавления (табл. 1), равные соответственно 140 – 150 и 265 °С. В разных странах этот полимер выпускается под фирменными названиями: «лексан» (США), «макролон» (Германия).

Поликарбонат характеризуется высокой механической прочностью, особенно к ударным нагрузкам, в том числе и при низких температурах, высокой теплостойкостью. Его длительная эксплуатация при стабильном сохранении физико-механических свойств возможна в широком диапазоне температур от – 100 до + 135 °С. Несколько ограничивает применение его низкая образивность и недостаточная стойкость к горячей воде, щелочам, концентрированным кислотам и органическим растворителям. Высокая температура плавления этого полимера осложняет переработку. Его применение в качестве органического стекла (листовое стекло и трехслойный перегородчатый листовой материал «Полигаль») описано в разделе «Оптически прозрачные полимеры».

В настоящее время за рубежом производится широкая гамма полимерных смесей и сплавов на основе поликарбоната. Наиболее известны конструкционные композиции поликарбоната с АБС - пластиком, выпускаемые под фирменным названием «компазар» (Россия), «циколой» (США), «юпилон» (Япония) и др., а также с полибутилентерефталатом – «ксеной» (США), «макробленд» (Германия). Физико-механические свойства этих сплавов занимают промежуточное положение между их составляющими. Однако при добавлении АБС улучшается текучесть и технологичность поликарбоната, снижается стоимость продукции; смеси с ПБТ приобретают большую химическую устойчивость к растворителям, бензину, маслам, смазкам. Сплавы поликарбоната с другими полимерами можно перерабатывать литьем под давлением и экструзией. Они применяются в автомобильной, электронной, радио- и электротехнической промышленности, в производстве оборудования, спортивных товаров, корпусов приборов, линз и т. д.

Полифениленоксид – это термостойкий термопласт, получаемый в промышленности методом окислительной дегидрополимеризации 2,6-диметилфенола в растворе пиридина в присутствии хлорида одновалентной меди



Полифениленоксид устойчив в процессе длительной эксплуатации при 210 °С. Перерабатывается он литьем под давлением при температуре 330 - 360 °С. Благодаря высокой гидролитической устойчивости, хорошим физико-механическим свойствам, стабильности размеров и стойкости к моющим средствам этот полимер является идеальным материалом для изготовления деталей стиральных машин, узлов моющих автоматов, бытовых кипятильников воды, труб теплоотопления. Полифениленоксид выпускается в композиции с другими полимерами и применяется как конструкционный материал в электронике, автомобилестроении, электротехнике.

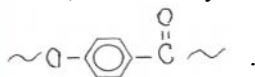
1.1.3. Малотоннажные термопласты специального назначения

Начало освоения космоса в конце 50-х – начале 60-х гг. прошлого столетия дало толчок для создания термопластов нового поколения, от которых потребовались повышенные характеристики таких физико-механических показателей как тепло- и термостойкость, устойчивость к окислению и радиации, высокая прочность. Ряд новейших пластиков, отвечающих этим требованиям, выпускается в настоящее время в промышленном масштабе ведущими мировыми производителями. Почти все эти полимеры относятся к классу термостойких; их синтез, свойства и применение описаны более подробно в разделе «Термостойкие полимеры». В этом же разделе мы лишь перечислим наиболее важные промышленные пластмассы этого типа и дадим им краткую характеристику.

Полиарилаты – сложные эфиры ароматических дикарбоновых кислот. Это кристаллические высокоплавкие материалы, устойчивые к действию агрессивных сред и ионизирующих излучений. К их числу относятся продукты поликонденсации двухосновных фенолов с изофталевой и терефталевой кислотами общей формулы:

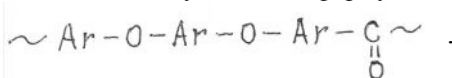


Известным представителем этого класса полимеров является также полиоксibenзойная кислота, соответствующая формуле



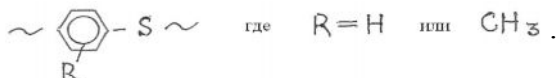
Полиоксibenзойная кислота – высокотермостойкий материал с исключительно высокой жесткостью, пригодный для длительной эксплуатации при температурах до 300 °С. Хорошие диэлектрические свойства в сочетании с высокой теплопроводностью позволяют использовать ее для электроники.

Полиэфирэфиркетоны – суперконструкционные термопластики, обладающие отличными механическими свойствами даже при температурах 280 – 300 °С, соответствуют общей формуле



Эти полимеры отличаются самой высокой устойчивостью к гамма-излучению, рекомендуются для точного литья или формования деталей, требующих высокой размерной стабильности.

Полисульфиды (полифениленсульфиды) – кристаллизующиеся термопласты общей формулы



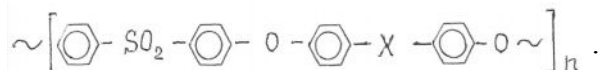
Они обладают высокой температурой плавления (более 280 °С) и высокой химической устойчивостью. Марки полисульфидов, наполненные стекловолокном и другими армирующими порошковыми или волокнистыми наполнителями, отличаются огнестойкостью и способностью к длительной эксплуатации при 240 – 260 °С. Их переработка возможна методом литьевого формования.

Полисульфоны – полимеры, содержащие в цепи SO₂ группы, связывающие фениленовые циклы

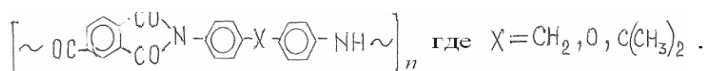


Эти полимеры также принадлежат к последнему поколению теплостойких суперконструкционных пластмасс; обладают хорошими прочностными свойствами в широком диапазоне температур от –100 до + 200 °С. Они широко используются в машиностроении, медицине, аэрокосмической технике.

Полиэфирсульфоны близки по свойствам и применению к полисульфонам; отличаются от последних наличием оксидных «мостиков» между фениленовыми ядрами

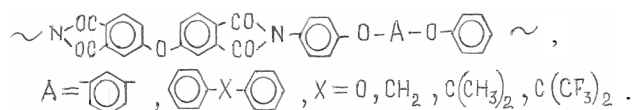


Полиамидоимиды – это термостойкие полимеры, сочетающие свойства полиамидов и полигетероциклов (полиимидов). Верхний температурный предел их эксплуатации в условиях длительного нагрева колеблется в зависимости от химической структуры от 240 до 300 °С. Химическая структура полимера, выпускаемого фирмой «Амоко» под названием «Полимер AZ – 10», соответствует формуле



Переработку этих полимеров проводят обычно из раствора. Основные области применения – электроизоляционные лаки, пленки и волокна. Путем термического прессования порошков получают листовые пластики и изделия объемной конфигурации.

Полиэфиримиды – термопластичные полигетероциклы, отличающиеся высокой тепло- и термостойкостью. Их синтез основан на двухстадийной поликонденсации диангидридов ароматических тетракарбеновых кислот и ароматических диаминов, причем оба компонента должны содержать оксидные мостики между фенильными ядрами. Химическая структура может быть представлена общей формулой



Полиэфиримиды являются термопластами, имея четкую температуру плавления с переходом в вязкотекучее состояние, поэтому они могут перерабатываться как обычные пластмассы через расплав, методами литья под давлением и литьевого прессования. Они применяются в пожароопасных условиях, поскольку являются огнестойкими. В табл. 1 приведены температурные условия эксплуатации полиэфиримидов.

Мировой объем производства приведенных выше конструкционных термопластов специального назначения увеличивается ежегодно на 10 – 20 % в связи с возрастающим спросом на высокопрочные термостойкие материалы. Однако эти пластики остаются малотоннажными из-за высокой стоимости по сравнению с другими видами пластмасс, несмотря на значительное увеличение числа фирм-производителей этой продукции. В табл. 2 приведены цены по данным на 1991 г. для некоторых типичных пластмасс этого класса.

Таблица 2

Стоимость суперконструкционных пластмасс
специального назначения в 1991г.

Полимер	Стоимость долл./т	
	без наполнителя	усиленные стекловолокном (30 %)
Полиамидоимиды	41850	-
Полиэфиримиды	10242	8370
Полисulfоны	8634	7290
Полиэфирсульфоны	9692	8040

Следует заметить, что за последние 15 лет, прошедшие с 1991 г., цены на малотоннажные пластмассы специального назначения не только не снизились, но, напротив, существенно возросли. Причин для этого множество: и рост цен на нефть, и нестабильность политической обстановки в нефтедобывающих странах, и увеличивающаяся потребность в термостойких пластиках в связи с развитием новых технологий и т. д. Поэтому данная группа пластмасс остается востребованной лишь в областях неценовой конкуренции, связанных с космической, военной техникой и т. п., где необходимы сверхвысокие показатели по термостойкости, прочности и другим свойствам.

1.2. Реактопласты

Как мы уже отмечали, реактопластами называются полимеры, способные в процессе расплавления под действием тепла или специальных добавок –отвердителей претерпевать химические превращения, которые приводят к пространственной сшивке линейных цепей с образованием неплавких и нерастворимых продуктов трехмерной сетчатой структуры. Почти всегда в состав реактопластов вводят наполнители, которые существенно модифицируют физико-механические свойства композиционных материалов.

Помимо связующего и наполнителя в состав композиционных реактопластов могут входить отвердители, стабилизаторы, разбавители, смазки. Использование широкого спектра термореактивных связующих наполнителей и добавок позволяет получать композиционные реактопласты с большим диапазоном физико-химических свойств и применять их в различных областях техники.

В качестве термореактивных связующих используются, как правило, жидкие или твердые низкоплавкие олигомеры с невысокой молекулярной массой (до 1500), которая обеспечивает низкую вязкость

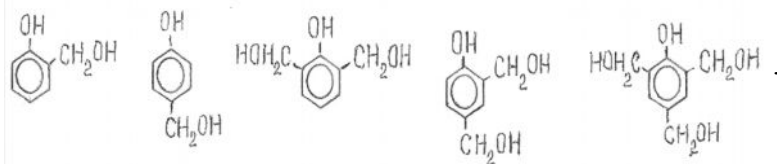
связующего, что в свою очередь облегчает пропитку наполнителя и формование композиции на начальных стадиях переработки. Такие олигомерные вещества, содержащие в молекуле две или более реакционноспособные группы, обеспечивающие возможность пространственной сшивки молекул в процессе термической переработки, называют также связующими, полимерными матрицами или термореактивными смолами.

В данном разделе рассматриваются наиболее важные представители этого класса полимеров, имеющие промышленное значение и применяющиеся для производства конструкционных материалов. За рамками нашего рассмотрения мы оставляем те классы реактопластов, которые применяют в других областях синтетических материалов, помимо конструкционных. Так, например, мы не включаем сюда аминокформальдегидные смолы, т. к. они не обеспечивают комплекса достаточных физико-механических свойств в несущих конструкциях. В частности, слоистые пластики на их основе недостаточно прочны, поэтому аминокформальдегидные смолы используют лишь для получения верхних декоративных слоев, для пропитки внутренних листов этого материала используют другие связующие, например, резольные смолы.

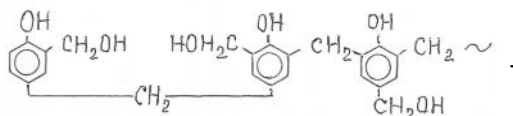
В данный раздел не попали также сложные эфиры типа глифталевых смол, которые применяются обычно как лаки, эмали, грунтовки и шпаклевки. Не рассматриваются и некоторые другие группы реактопластов, которые редко используются в конструкционных материалах.

Фенольно-формальдегидные смолы (ФФС)

ФФС были получены хронологически первыми в ряду термореактивных смол. Их синтезируют путем поликонденсации фенола с формальдегидом. В зависимости от условий реакции (природы катализатора и мольного соотношения исходных мономеров) получаются продукты, различающиеся по химической структуре и свойствам. Если поликонденсацию проводят в присутствии оснований (NaOH , $\text{Ba}(\text{OH})_2$, NH_4OH) и при избытке формальдегида, то в начале реакции образуются фенолоспирты

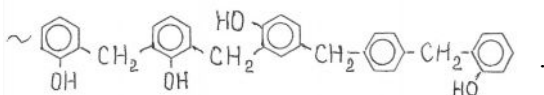


Затем фенолоспирты конденсируются между собой или с фенолом с образованием линейных и разветвленных олигомеров, содержащих большое количество метилольных групп



Полученные олигомеры называют резольными смолами или резолами. Они имеют твердую стеклообразную или жидкую консистенцию в зависимости от степени полимеризации и являются термореактивными, т. к. наличие высокоактивных метилольных групп обеспечивает возможность их дальнейшей трехмерной поликонденсации в условиях постепенного нагревания до 120 – 160 °С.

В других условиях синтеза, при проведении поликонденсации в кислой среде и при молярном избытке фенола образующиеся в начале реакции фенолоспирты быстро реагируют с фенолом. При этом образуются линейные олигомеры, не содержащие метилольных групп (или содержащие их в ничтожно малом количестве)



Такие олигомеры называются новолачными смолами или новолачами. Они представляют собой твердые низкоплавкие линейные олигомеры, хорошо растворимые в спирте и ацетоне. Они не содержат метилольных групп и потому не вступают в реакции поликонденсации при нагревании в отличие от резолов.

Для образования трехмерносшитых неплавких и нерастворимых продуктов отверждение новолачов проводят в присутствии сшивающего агента – уротропина. При этом между цепями возникают ди- и триметиленаминные мостики, которые затем распадаются с выделением аммиака и образованием CH_2 -связей между линейными цепями.

Наряду с этим в небольшом количестве образуются также азометиновые группы ($-\text{CH}=\text{N}-\text{CH}_2-$), связывающие бензольные циклы в отвержденном фенопласте. Азометиновые группы придают смоле желтый цвет.

Отверждение новолачных смол протекает значительно быстрее чем резольных, поэтому они применяются в процессах, требующих относительно высокой скорости переработки, в частности, при термопрессовании новолачных композиций, используемых в производстве различных пластмассовых изделий.

Полностью сшитые неплавкие и нерастворимые продукты отверждения резольных смол часто называют резитами. Они обладают удовлетворительной прочностью и жесткостью, отличными диэлектрическими свойствами, выдающейся термо- и огнестойкостью. Для придания некоторых специальных свойств или улучшения отдельных физико-химических показателей фенольно-формальдегидные смолы модифицируют различными добавками. Так, например, если в смеси фенола с формальдегидом часть фенола заменить на крезол ($\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$), ксилол $[(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4]$, ксиленол $[(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{OH}]$ или их смеси, то образующиеся в результате отверждения резиты имеют улучшенные диэлектрические свойства. Частичная замена фенола анилином ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$) повышает водостойкость и диэлектрические показатели; добавление к фенолу резорцина $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2]$ снижает температуру отверждения смол и повышает химическую стойкость и теплостойкость в отвержденном состоянии.

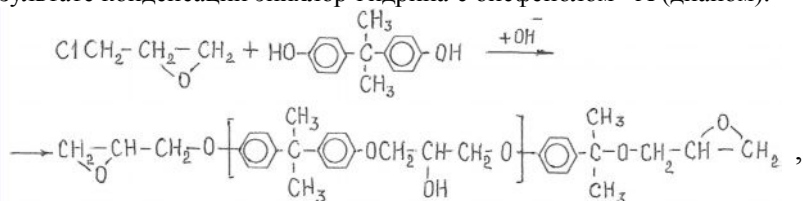
С целью повышения водо- и кислотостойкости резитов в них вводят ПВХ, а для повышения ударопрочности и вибростойкости – бутадиен-нитрильный каучук.

Эпоксидные смолы

Эпоксидами называются олигомерные или полимерные вещества, в состав которых входит две или более эпоксидных (а) или глицидиловых (б) групп

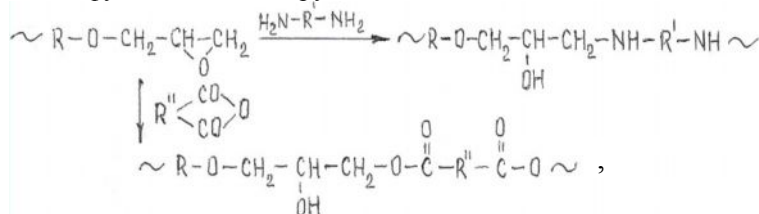


Синтез эпоксидных смол осуществляется путем конденсации в щелочной среде эпихлоргидрина с соединениями, содержащими подвижный водород, а также путем прямого эпоксидирования непредельных соединений за счет реакции окисления перекисями органических кислот. Наиболее распространенные марки эпоксидных смол содержат два эпоксидцикла на концах олигомерной цепи, например, диановая эпоксидная смола (диглицидил-бисфенол –А) получается в результате конденсации эпихлор-гидрина с бисфенолом –А (дианом):



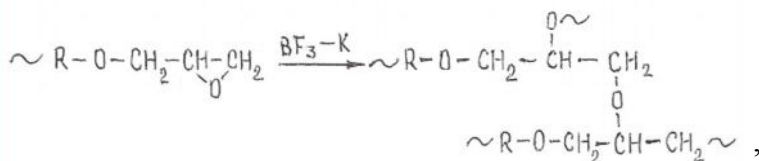
где $n = 0, 1 - 10$.

Широко применяющиеся в промышленности диановые эпоксидные смолы в зависимости от молекулярной массы могут быть жидкими или стеклообразными продуктами, хорошо растворимыми во многих органических растворителях. В молекулах диановых смол имеются функциональные группы двух типов: эпоксидные и гидроксильные. Поэтому отвердителями этих смол могут быть соединения различных классов, а режимы отверждения варьируются в широком диапазоне. При этом могут использоваться реакции полиприсоединения с участием обеих функциональных групп



где R, R', R'' – алкилены.

Отверждение протекает также за счет гомополимеризации при раскрытии эпоксидного цикла олигоэпоксида под действием комплексов с трехфтористым бором



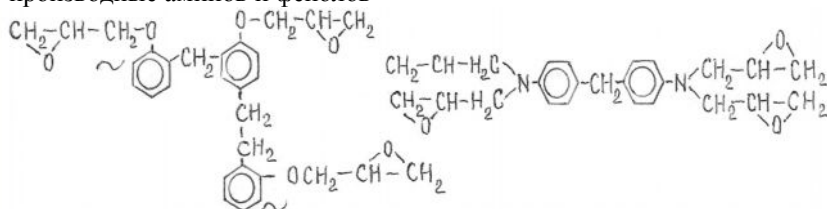
где R – алкилен.

Отверждение низкомолекулярных диановых смол проводят как при низких температурах (20–60 °C), так и при высоких (свыше 70 °C – горячее отверждение). При низких температурах отвердителями являются алифатические ди- и полиамины (5–15 % от массы смолы) или олигоаминоамиды (50–100 % от массы смолы), а при повышенных – ангидриды дикарбоновых кислот, ароматические полиамины. Для горячего отверждения диановых эпоксидов применяют фенольно-формальдегидные смолы или аминокформальдегидные смолы (25–75 % от массы смолы).

Отвержденные диановые смолы имеют высокую температуру стеклования (до 170 °C), низкое водопоглощение (0,01–0,1 %), высокие

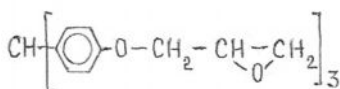
диэлектрические показатели, но малое удлинение при растяжении (0,5–6 %). Высокая стойкость к ударным нагрузкам (30–75 кДж/м²) обеспечивается при отверждении смесей диановых смол с диглицидилуретанами, полученными на основе сополимеров тетрагидрофурана и оксида пропилена. Отвержденные смолы на основе галогенированного дифенилпропана и ароматических диаминов обладают низкой горючестью.

Наряду с диановыми смолами в промышленности применяются эпоксиноволак, циклоалифатические эпоксиды и так называемые полифункциональные эпоксидные смолы – три- и тетраглицидиловые производные аминов и фенолов

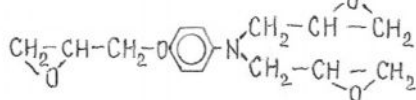


Эпоксиноволак

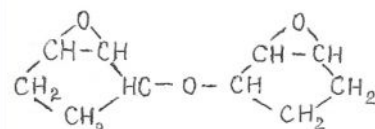
Тетраглицидил-метилдианилин



Триглицидилтригидроксифенилметан



Триглицидил-п-аминофенол



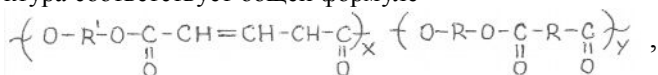
Ди-(2,3-эпокси-циклопентилловый) эфир

Благодаря наличию в молекулах этих смол ароматических ядер или термостойких гетероциклов отвержденные образцы имеют теплоустойчивость около 300 °С и могут длительно эксплуатироваться на воздухе при температурах до 250 °С. Их используют как основу для лаков, эмалей, клеев, связующих для высокопрочных армированных пластиков, для изготовления абразивных и трещинообразующих материалов, полимербетонов, герметиков, пенопластов.

Ненасыщенные полиэфирные смолы

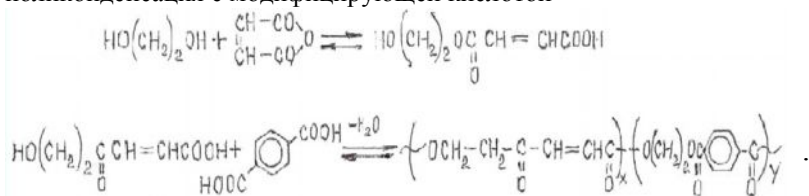
К этому классу термореактивных смол относятся сложные сополиэфиры гликолей или их олигомеров с непредельной кислотой – ма-

леиновой (или ее изомером - фумаровой) и кислотами-модификаторами (сомономерами) – фталевыми или алифатическими. Их структура соответствует общей формуле



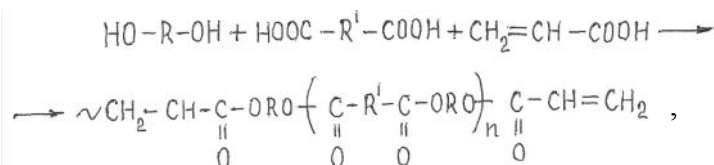
где R – алкилен, фенилен.

Синтез полималеинов (или полифумаратов) проводят в две стадии. На первой протекает конденсация непредельной дикарбоновой кислоты (или ее ангидрида) и гликоля с образованием кислого эфира. На второй стадии идет гомополиконденсация кислого эфира и его сополиконденсация с модифицирующей кислотой



Поликонденсация осуществляется по периодической схеме в реакторе с перемешиванием и непрерывной отгонкой выделяющейся в ходе реакции воды. В зависимости от состава, химической структуры и молекулярной массы образующиеся олигомеры могут быть твердыми продуктами или вязкими жидкостями. Товарным продуктом является раствор полиэфирной смолы в жидком непредельном мономере (обычно стироле), который играет роль не только растворителя, но и сшивающего агента, который в процессе дальнейшего отверждения сополимеризуется с непредельными связями смолы, образуя трехмерную пространственную сетку твердого (неплавкого и нерастворимого) полимера. Помимо стирола в качестве сшивающих агентов могут применяться другие мономеры, такие как метилметакрилат, диметилакрилаты гликолей, винилтолуол, диаллилфталаты и олигомеры с непредельными связями. Для предотвращения преждевременной полимеризации в состав смолы вводят ингибиторы (гидрохинон и др.).

Другим вариантом ненасыщенных полиэфирных смол являются олигоэфиракрилаты, которые получают путем сополиконденсации гликолей преимущественно с алифатическими двухосновными кислотами в присутствии ненасыщенных одноосновных кислот-метакриловой и акриловой, которые образуют в молекуле олигомера концевые двойные связи. Реакция протекает по следующей схеме:



где R – алкилен, R' – алкилен, арилен, циклоалкилен.

Синтез олигоэфиракрилатов проводят в среде инертных растворителей в присутствии кислотного катализатора и ингибитора преждевременной полимеризации. В процессе синтеза непрерывно удаляют реакционную воду путем азеотропной отгонки с толуолом.

Поскольку образующиеся олигоэфиракрилаты являются жидкими продуктами, их можно использовать без растворителя. Отверждение протекает за счет гомополимеризации по концевым двойным связям или сополимеризации с непредельными сшивающими агентами.

Отверждение ненасыщенных полиэфиров (полималеинатов и олигоэфиракрилатов) протекает по радикальному механизму при небольшом нагревании или даже на холоду, что выгодно отличает их от других термореактивных смол. Кроме того, при этом не выделяются летучие и другие побочные продукты, что позволяет проводить формование изделий при низких температурах.

Гомо- и сополимеризация ненасыщенных полиэфиров при отверждении проводится в присутствии различных инициаторов пероксидного типа (пероксид бензоила). Ускорителями полимеризации являются третичные ароматические амины (диметиланилин и др.), меркаптаны, соли жирных и нафтенных кислот и металлов переменной валентности (нафтенат кобальта, нафтенат марганца), а также оксиды и гидроксиды Mg, Ca, Sr, Ba.

Стабильность полиэфиров при хранении, скорость их гелеобразования и отверждения зависят от типа и концентрации используемых ингибиторов радикальной полимеризации, которые должны предотвращать преждевременное протекание этих процессов. Ингибитор обеспечивает длительное хранение растворов полиэфиров в мономерах или без них и необходимую скорость гелеобразования, но не должен замедлять отверждение и ухудшать свойства отвержденных продуктов.

В качестве ингибиторов отверждения ненасыщенных полиэфиров применяются одно- и многоатомные фенолы (фенол, крезол, гидрохинон), первичные и вторичные ароматические амины, соли аминов и четвертичных аммониевых оснований, органические кислоты (щавелевая, аскорбиновая, салициловая), алкоголяты щелочных и щелочноземельных

металлов и ряд других соединений. Ингибиторы вводятся в количестве от 0,001 до 2 %.

Одно из важнейших свойств термореактивных олигомеров, определяющих их технологичность при переработке – жизнеспособность.

Жизнеспособность – это время, в течение которого олигомер сохраняет способность к переработке в вязкотекучем состоянии после введения в него соединений, вызывающих отверждение. Как правило, инициатор и ускоритель отверждения вводят в систему непосредственно перед переработкой. Состав иницирующей системы определяет время гелеобразования, которое характеризует жизнеспособность жидких олигомеров и их растворов. Жизнеспособность полиэфирных композиций может составлять от нескольких часов до нескольких месяцев.

В промышленности выпускаются несколько типов ненасыщенных полиэфирных смол, различающихся по своим свойствам и назначению. Отвержденные полиэфирные смолы являются твердыми прозрачными или непрозрачными материалами. Светопропускание прозрачных материалов достигает 90 %. Полиэфирные смолы в отвержденном состоянии устойчивы к действию минеральных и органических кислот, растворам солей, бензина, масел; нестойки к действию щелочей, горячих кислот и хлорированных углеводородов.

По свойствам и назначению полиэфирные смолы делятся на :

- смолы общего назначения;
- повышенной теплостойкости;
- пониженной горючести;
- для светопрозрачных стеклопластиков;
- химически стойкие;
- не содержащие летучих мономеров;
- повышенной эластичности.

Смолы общего назначения получают из наиболее доступного сырья (этиленгликоль, диэтиленгликоль, малеиновый и фталевый ангидриды). Мономером является стирол или диметакрилат триэтиленгликоля (эфир ТГМ-3). Для повышения теплостойкости смол до 150–170 °С их сополимеризуют с кислотами циклического строения или используют мономеры, молекулы которых содержат несколько реакционноспособных двойных связей, например, эфир ТГМ-3. Снижению горючести полиэфирных смол способствует введение галоген- или фосфорсодержащих добавок в сочетании с соединениями сурьмы. Эффективным является и химическое модифицирование полиэфирных смол галогенсодержащими кислотами или их ангидридами.

Для светопрозрачных полиэфирных смол используют сочетание пропиленгликоля, тетрагидрофталевого ангидрида и метилметакрилата

со стиролом. Для повышения устойчивости этих смол к УФ-лучам вводят небольшие количества светостабилизаторов.

Повышенная химическая стойкость достигается введением в состав полиэфирных смол гидрофобных циклических радикалов (изофталевый, эндаметилентетрагидрофталевый), канифоли, антрацена, а также гликолей разветвленного строения.

Замена стирола и метилметакрилата на диаллилфталат, диметакрилат триэтиленгликоля, диаллилизифталат или на олигоэфиракрилаты, имеющие меньшую летучесть, позволяет улучшить условия труда при производстве и переработке смол, снизить пористость изделий.

Повышению эластичности полиэфирных смол способствует применение в качестве модифицирующих добавок алифатических кислот (адипиновой, себаценовой), а также димеров жирных кислот и гликолей с длинной цепью.

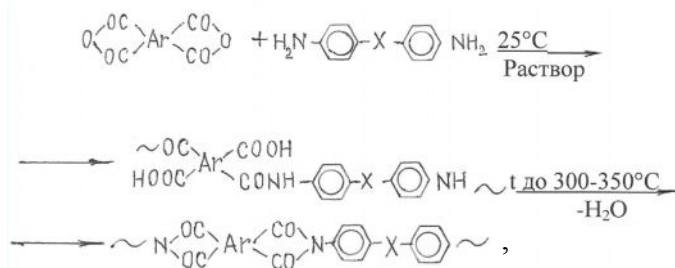
Полиимидные термореактопласты

Эти соединения принадлежат к последнему поколению класса термореактивных полимеров. Они только начинают входить в производство, а высокая стоимость ограничивает их применение лишь высоко-технологичными областями, а также военной и авиакосмической техникой. Сведения о связующих этого типа в справочной литературе весьма скудные, поэтому мы остановимся на них более подробно, чем на известных реактопластах, описанных выше.

Традиционно применяемые в промышленности эпоксидные и полиэфирные реактопласты наряду со многими достоинствами обладают одним общим недостатком – невысокой теплостойкостью. Верхний температурный предел их длительной эксплуатации ограничивается в большинстве случаев 130 °С. Разработка новой техники потребовала повышения этого предела. В этой связи в 70-х годах прошлого столетия началось бурное развитие области синтеза полигетероциклов, которое привело к созданию нового поколения термо- и теплостойких полимеров, отличающихся уникальными физико-механическими и теплофизическими свойствами. Был синтезирован обширный класс термопластичных полимеров этого ряда – полиимиды, полиоксадиазолы, полихиноксалины и др., которые подробно описаны в разделе “Термостойкие полимеры”.

Однако их не удалось использовать в качестве связующих для термостойких композитов по нескольким причинам. Во-первых, из-за особенностей способа получения этих полимеров. Их синтез протекает

обычно в две стадии, которые в типичном случае (при синтезе полиимида) можно изобразить схемой



где Ar – ароматич. радикал, X – O, CH₂, C(CH₃)₂.

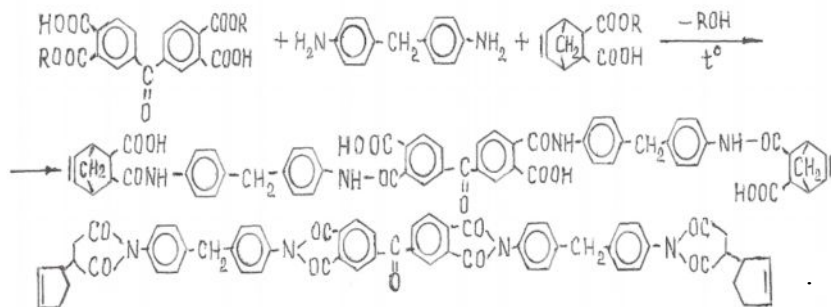
На первой стадии синтеза образуется преполимер – полиамидо-кислота при взаимодействии диангидрида ароматической тетракарбонной кислоты с ароматическим диамином. Стадия проводится в растворе высококипящих полярных растворителей – диметилсульфоксиде, N,N-диметилформамиде, N-метилпирролидоне, которые прочно удерживаются на полимере из-за сильной ассоциации. Поэтому их невозможно удалить полностью в процессе выделения и сушки преполимера.

Вторая стадия синтеза – замыкание гетероцикла по реакции циклодегидратации протекает при нагревании преполимера сначала в расплаве, а затем в твердой фазе при постепенном подъеме температуры до 300–350°C. Это приводит к образованию неплавкого и нерастворимого полиимида (или другого гетероцикла) и сопровождается выделением воды в качестве побочного продукта. Пары воды и остаточного растворителя образуют пористость в полимерной матрице по ходу отверждения, что резко снижает прочностные свойства.

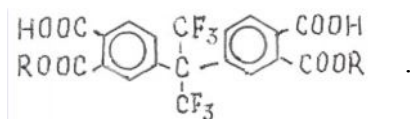
Кроме того, существующая технология термического прессования термореактивных композитов не может обеспечить столь высокий уровень нагрева, который нужен для отверждения преполимера полигетероцикла. Современное оборудование, используемое для термопрессования, работает при максимальном нагреве не выше 180–200 °C.

В связи с этим был необходим принципиально иной подход к созданию термостойких полигетероциклических связующих (матриц). И он был найден. В результате проведенных исследований были созданы термореактивные полиимидные связующие с требуемыми технологическими свойствами. Как правило, это олигомерные вещества, цепь которых построена из ароматических и имидных циклов и содержит концевые неопределенные связи различной природы.

Одним из первых был разработан олигоимид с концевыми норборненовыми группами. Синтез основан на реакции поликонденсации диалкилового эфира бензофенонтетракарбоновой кислоты с диаминодифенилметаном и моноалкиловым эфиром эндаметилентетрагидрофталевой кислоты, взятых в мольном соотношении 1:1:2. Раствор указанных мономеров в спирте используют для пропитки армирующих наполнителей – стекло- или углеткани, получая препреги (заготовки-полуфабрикаты для угле- или стеклопластика). После сушки при относительно невысокой температуре препреги подвергают термообработке при 150 °С. При этом связующее превращается в имидный олигомер с концевыми норборненовыми группами. Дальнейшее отверждение при 270–310 °С происходит путем расщепления норборненовых групп по обратной реакции Дильса-Альдера с образованием циклопентадиена и малеимидных групп на конце цепи. Химически очень активные малеимидные группы сополимеризуются с циклопентадиеном, приводя к трехмерному сшиванию полимера без выделения летучих веществ и образования пор. Реакции, протекающие в процессе образования и отверждения матрицы можно суммарно изобразить схемой



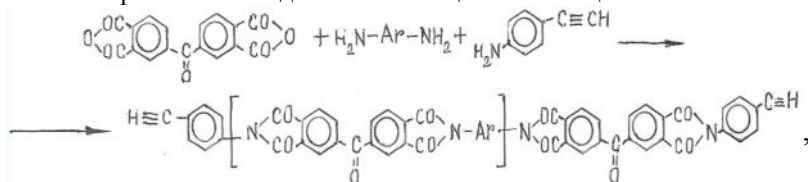
На основе указанных мономеров на фирме Ciba Geigy была создана первая промышленная марка термореактивной смолы, получившая марочное название PMR. В ходе дальнейших разработок, проводимых в Исследовательском центре НАСА (г. Лэнгли) диалкиловый эфир бензофенонтетракарбоновой кислоты был заменен на диэфир 4,4-(гексафторизопропилиден)-бисфталевой кислоты



При сополиконденсации этого эфира по вышеприведенной схеме с ароматическим диамином и моноэфиром эндаметилентетрагидрофталевой

кислоты была получена новая термореактивная смола LARS-160. Как показали испытания при этом удалось улучшить стойкость связующего к действию окислителей при повышенной температуре. Тем не менее, оба вида этих матриц не позволили решить проблему снижения температуры отверждения. Она составляет 235 °С при времени отверждения 14 ч и высоком давлении, что осложняет технологию.

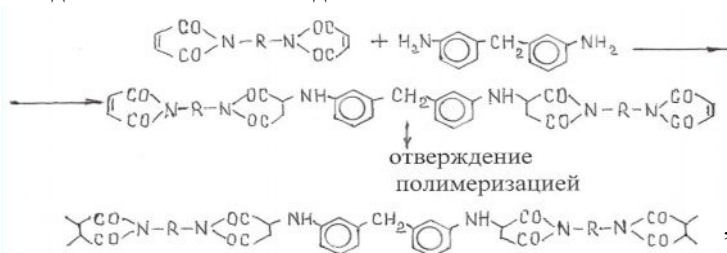
Имеются сведения о промышленном производстве другого олигоимидного связующего с ацетиленовыми концевыми группами, запатентованного под названием “Термид-600”. Его синтез основан на реакции поликонденсации диангидрида бензофенонтетракарбоновой кислоты с ароматическим диамином и п-ацетилензамещенным анилином



где Ar – арилен.

Для получения препрегов используется раствор преполимера – полиамидокислоты в N-метилпирролидоне, поэтому снова проявляются все те же недостатки, о которых говорилось выше, обусловленные необходимостью удаления этого высококипящего полярного растворителя. Однако путем подбора соотношения исходных мономеров удалось получить смолу с такой молекулярной массой, чтобы ее температура плавления не превышала 190–200 °С, при которой смола полимеризуется по ненасыщенным связям и дает отвержденный продукт.

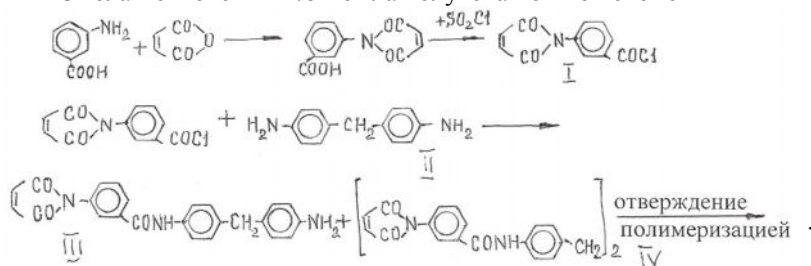
Наиболее перспективными в этом ряду олигомерных связующих являются бисмалеимиды. К их числу принадлежит связующее “Керимид-601”, выпускаемое в промышленном масштабе фирмой Rhone Poulenc. Данную смолу синтезируют в расплаве или в растворе смеси метиленамина с бисмалеимидом по схеме



где R – арилен или алкилен.

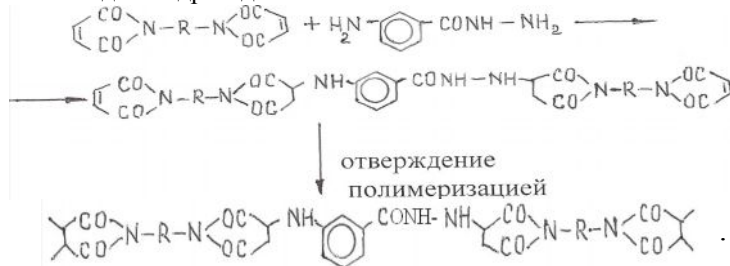
К сожалению, так же, как и в предыдущих полиимидных смолах, растворителем здесь является N-метилпирролидон. Однако эта смола подвергается переработке термопрессованием всего лишь при 170° С. После дополнительной термообработки вне прессы при 250° С можно получить композит, теплостойкость которого достигает 200° С.

Смола Технохеми М751 была получена по иной схеме



Как видно из схемы, хлорангидрид I, полученный при взаимодействии м-аминобензойной кислоты с малеиновым ангидридом, реагирует с ароматическим диамином II. Реакция легко протекает при комнатной температуре в растворе метиленхлорида в присутствии акцепторов HCl. Мольное соотношение этих компонентов (I:II) подбирается таким образом, чтобы оно было больше 1:1, но меньше, чем 2:1. В результате этого образующийся олигомер состоит из смеси мономалеимида III и бисмалеимида IV. Полимеризация смолы осуществляется путем нагревания до температуры 180–260 °С. Процесс протекает в две стадии. На первой стадии при взаимодействии свободных аминогрупп III с двойными связями IV образуется высокомолекулярный линейный форполимер, а на второй – происходит его свободнорадикальное сшивание. После отверждения эта смола имеет высокую прочность и достаточно хорошее удлинение при изгибе.

Смола Технохеми Н795 была получена путем взаимодействия бисмалеимида с гидразидом м-аминобензойной кислоты



Стадию синтеза смолы проводят в расплаве или в растворе низкипящего растворителя (ацетон, метиленхлорид), соотношение

компонентов подбирают таким образом, чтобы смола имела достаточно низкую вязкость, необходимую для прессования и отверждения при невысоких давлениях. Стадия отверждения протекает при 170–210 °С и давлении 6 атм, после чего слоистый пластик доотверждают без давления при 240 °С. Полученный материал обладает высокими прочностными показателями даже после выдержки в течение 500 ч при температуре 200–250 °С. В табл. 3 приведены некоторые свойства связующего Технохеми Н795.

Таблица 3

Зависимость механических свойств смолы Технохеми Н795
от температуры

Свойство	Показатели свойств	
	при 22 °С	при 250 °С
Плотность, г/см ³	1,32	
Прочность на изгиб, Мпа	90–110	60–65
Модуль упругости при изгибе, кДж/м ²	5,3–5,5	3,3–3,4
Удлинение при изгибе, %	2,2–2,4	2,0–2,2
Водопоглощение, %	4,85	-

Таким образом, бисмалеимидные олигомеры являются очень перспективными термостойкими матрицами, которые пригодны к эксплуатации при высокой температуре (170–250 °С) даже во влажных условиях. Они обладают хорошими технологическими характеристиками, некоторые из них (смола Технохеми Н795) могут перерабатываться на стандартном оборудовании, используемом для переработки эпоксидных и полиэфирных реактопластов.

1.3. Промышленные композиционные материалы на основе реактопластов

Для создания полимерных конструкционных материалов редко используются чистые (ненаполненные) пластмассы. Как правило, – это композиты, представляющие собой гетерофазные системы, основными составляющими частями которых являются полимерные матрицы (связующее) и наполнитель. Свойства композитов зависят как от химической структуры и свойств самой матрицы, так и от физических параметров и природы наполнителя.

В качестве связующих могут использоваться как термопластичные, так и термореактивные полимеры. Однако термопласты имеют низкие механические характеристики при повышенных температурах эксплуатации и недостаточно устойчивы к органическим

растворителям. По этой причине среди термопластов в композитах находят применение лишь термостойкие полимеры последнего поколения – полиэфирэфиркетоны, полибензоксазолы, полифениленоксид и полиэфирсульфоны. При формовании они нуждаются в применении высоких температур (до 300 °С) и давлений, что осложняет и удорожает технологию. Поэтому в качестве матриц применяются в подавляющем большинстве только реактопласты, которые после отверждения обеспечивают требуемую термостойкость.

Наполнитель в композиционных материалах несет основную механическую нагрузку, т. е. он «армирует» полимерную матрицу, усиливает прочность композита. Кроме того, наполнитель способен повышать тепло- и огнестойкость материала, придавать ему другие, специфические физические свойства, а также снижает стоимость. Поскольку композиты используются в основном как конструкционные материалы, главные их показатели – механическая прочность и деформационные характеристики зависят от правильного подбора наполнителя. От его природы зависят также в значительной степени, технологические свойства исходных композитных смесей и возможные способы их переработки в изделия.

Содержание наполнителя в композитах может изменяться в широких пределах от 5 до 45 – 50 % от массы полимера. Существуют также высоконаполненные композиционные материалы, в которых содержание наполнителя может быть еще больше и даже превышать в 2–3 раза содержание связующего.

В качестве наполнителей применяются самые разнообразные вещества как органической, так и минеральной природы. К ним предъявляются различные требования в отношении формы частиц, их размеров, способности к адгезии (сродству) к полимерной матрице и другие.

В самом общем виде наполнители можно подразделить на три группы:

- дисперсные наполнители;
- волокнистые наполнители;
- непрерывный наполнитель.

Дисперсные наполнители – это порошки минеральной или органической природы, в качестве которых применяются такие вещества как древесная мука и целлюлоза, порошкообразные оксиды металлов и металлические порошки, тальк, мел, графит, кварцевый порошок, каолин, сажа и многое другое.

Волокнистые наполнители – это рубленые стеклянные, синтетические волокна, хлопковые отходы, асбест и другие. Наибольшее распространение получили стеклянные волокна различной длины: короткие

(от 0,1 до 1,0 мм) и длинные (от 3 до 12 мм), которые расположены в массе матрицы хаотично. Наполнение такими волокнами существенно увеличивает прочностные свойства изделий по сравнению с дисперсными наполнителями. Так, прочность увеличивается в 2–3 раза, модуль упругости (жесткость) – в 3–5 раз, теплостойкость возрастает на 50–180 °С, улучшается размерная стабильность изделий.

Непрерывный наполнитель - нити, ленты, жгуты нитей (ровинги) или ткани из стеклянных, синтетических или карбонизованных (угольных) волокон. Длина непрерывного волокнистого наполнителя равна длине изделия или полуфабриката (препрега) на его основе.

В этом случае расположение наполнителя в матрице всегда фиксировано в одном или в нескольких направлениях. Наполнители этого типа позволяют получить наиболее высокие физико-механические характеристики конструкционных полимерных композитов.

В зависимости от природы наполнителя выбирают технологию его смешения с полимерным связующим и способ формования композита. Например, порошковые наполнители совмещают с сухим порошком связующего в смесителях различного типа. Волокнистые наполнители пропитываются раствором связующего с последующим удалением растворителя сушкой или вводятся на промежуточных стадиях синтеза полимера. Композиты с порошковым или волокнистым наполнителем перерабатываются обычными методами – термопрессованием либо литьевым формованием под давлением (на термопластавтоматах, если связующее – термопластичный полимер или на реактопластавтоматах – в случае реактопластов).

В случае непрерывных наполнителей применяют принципиально иные способы нанесения связующего и формования изделий. Так, в производстве полных изделий (тел вращения) в качестве наполнителей используют непрерывные нити, ленты или жгуты (нитяные пряжи, называемые ровингами). Для таких изделий стадии пропитки наполнителя связующим и формования совмещаются в одном процессе, называемом намоткой. Пропитка наполнителя осуществляется жидкой термореактивной смолой (сухая намотка) с одновременной укладкой непрерывного наполнителя, отжатого от избыточного количества смолы, на вращающуюся формообразующую оправку. При этом форма и размеры изделия задаются технологической оснасткой – оправкой и числом наматываемых слоев. Затем проводится термоотверждение связующего в специальных печах, охлаждение и снятие готового изделия с оправки.

Модификацией этого метода является мокрая намотка, когда пропитка наполнителя осуществляется раствором связующего

с последующей сушкой, при которой улетучивается растворитель и происходит частичное отверждение термореактивного полимера. Однако полученный композит, называемый препрегом, еще сохраняет эластичность, которая позволяет осуществить намотку. Последующие технологические процессы – отверждение, охлаждение и снятие с оправки протекают как и в случае сухой намотки.

Методами намотки изготавливают трубы, лопасти турбин и вертолетных винтов, конструкции летательных и космических аппаратов, емкости, различный спортивный инвентарь (клюшки, ракетки, лыжные палки, мачты для яхт и пр.). Такие композитные материалы, собственно, и стали называть армированными пластиками, поскольку их прочностные свойства и устойчивость к деформирующим нагрузкам (удару, изгибу, растяжению) может в десятки раз (в зависимости от природы наполнителя) превышать показатели ненаполненных полимеров.

Если в качестве непрерывного наполнителя применяются листовые материалы (бумага, холсты, маты и ткани, полученные из различных волокон- синтетических, стеклянных, угольных), то получаются изделия, называемые слоистыми или армированными пластиками.

В зависимости от природы волокна различают стекло-, угле- и органопластики. Листовые стеклопластики в настоящее время широко применяют для изготовления печатных плат в электронике. Органо- и углепластики используют в космической технике, в военном и гражданском авиастроении.

В производстве этих материалов пропитка наполнителя связующим также производится жидкой смолой или раствором термореактивного связующего с последующей сушкой и получением препрега. В случае жидкой смолы проводят пропитку наполнителя путем инъекции связующего на ткань, а затем – последующую выкладку полученных препрегов на оправку, задающую форму изделия, или просто в пакет из нескольких слоев препрегов. При использовании растворов связующего пропитку осуществляют окунанием наполнителя в ванну с раствором полимера с последующим отжимом избытка раствора на валках и сушкой препрега. Затем полученные препреги складывают в пакет и формуют листовой материал путем термопрессования на пневматических или гидравлических прессах при заданном температурном режиме. Изделия объемной формы отверждают на оправках под вакуумом в резиновых мешках или под давлением в автоклавах.

Название – «современные композиционные материалы» относится, преимущественно к стекло- и углепластикам, которые обладают уникальными прочностными свойствами и применяются в самых ответственных областях. Угольные волокна, по сравнению со стеклянными,

имеют значительно больший модуль упругости, поэтому композиты на их основе имеют механические характеристики, сравнимые или даже более высокие, чем у металлов. Кроме того, угольные волокна обладают выдающейся термической и химической стойкостью.

Таким образом, полимерные композиты могут использоваться, в зависимости от природы наполнителя и матрицы в конструкциях различного назначения: от строительных материалов до крупногабаритных деталей космической техники. Невозможно охватить в кратком пособии все многообразие технологий их производства и применения. Мы остановимся лишь на некоторых примерах наиболее широко используемых композиционных материалов на основе реактопластов, описанных в предыдущем разделе, и наполнителей различного типа.

Фенопласты

Фенопласты-конструкционные материалы на основе фенолоформальдегидных связующих. Необходимые для эксплуатации изделий свойства обеспечиваются за счет введения в связующее наполнителей.

Наполненные материалы на основе ФФС подразделяют на группы в зависимости от вида используемых наполнителей: пресс-порошки (содержат дисперсные наполнители), волокниты (волокнистые наполнители), слоистые пластики (наполнители-ткани, бумажные листы, шпон).

Пресс-порошки. Наиболее широкий марочный ассортимент имеют пресс-порошки. В зависимости от состава (тип связующего, наполнителя, отвердителя, наличие смазок, стабилизаторов) они подразделяются на пресс-порошки общетехнического или специального назначения.

Пресс-порошки общетехнического назначения предназначены в основном для изготовления изделий, к которым не предъявляются особых требований по электротехническим, химическим, теплофизическим показателям. Связующим в таких пластиках является новолачная смола, а в качестве наполнителя используется древесная мука. Отверждаются они, как правило, гексаметилентетрамином (уротропином). Для улучшения текучести при формовании изделий в композицию вводят смазки (стеараты металлов). При этом учитывается способ переработки материала: прессование или литье под давлением. Физико-механические показатели изделий из новолачного пресс-порошка с различными наполнителями представлены в табл. 4.

Таблица 4

**Физико-механические показатели изделий из новолачных
пресс-порошков с различными наполнителями**

Показатель	Древесная мука с добавкой каолина	Асбест с добавкой древесной муки	Древесная мука с добавкой асбеста	Слюда и асбест
Плотность, кг/см ³	1400	1750	1400	1850
Разрушающее напряжение: при сжатии, МПа	160	160	160	100
при статическом изгибе, МПа	60	45	60	50
Ударная вязкость, кДж/м ²	5,0	3,0	5,0	3,5
Теплостойкость по Мартенсу, °С, не менее	125	145	135	140
Удельное электрическое сопротивление, Ом.м	10 ¹²	10 ¹⁰	10 ¹²	2,7.10 ¹¹
Тангенс угла диэлектрических потерь при 50 Гц	0,1–0,7	0,3	0,1–0,7	0,2–0,25
Диэлектрическая проницаемость при 50 Гц	6–9	50-80	6–9	22,5–23,0
Водопоглощение за 24 ч, мг	60	20	60	10

Как следует из табл. 4 новолачные пресс-порошки с древесной мукой в качестве наполнителя имеют наилучшие механические показатели, но уступают асбонаполненным порошкам по теплостойкости и водопоглощению.

Жаростойкие пресс-порошки – новолачные пресс-порошки на основе фенолоальдегидных олигомеров, наполненных слюдой и асбестом. Предназначены для изготовления деталей электро- и радиоаппаратуры, работающих при высоких температурах.

Электроизоляционные пресс-порошки – резольные пресс-порошки на основе фенолоальдегидных олигомеров и древесной муки. Используются для изготовления деталей электротехнического назначения и деталей автотракторного электрооборудования, которые эксплуатируются в среде бензина и масла.

Высококачественные пресс-порошки – резольные пресс-порошки на основе фенолоальдегидных олигомеров, наполненных слюдой, кварцевой мукой, плавиковым шпатом. Изделия из этих пресс-порошков сохраняют высокие диэлектрические показатели при повышенной влажности.

Безаммиачные пресс-порошки – резольные пресс-порошки на основе фенолоанилиноформальдегидных олигомеров и древесной муки.

Не содержат уротропина. Предназначены для деталей слаботочной и радиотехнической аппаратуры, контактирующей с элементами, содержащими серебро.

Влагохимстойкие пресс-порошки – пресс-порошки на основе новолаков, совмещенных с ПВХ. В качестве наполнителей используют каолин, кокс, графит, древесную муку. Используются при изготовлении водостойких изделий (крышки, пробки аккумуляторных баков, детали стиральных машин, антифрикционные изделия и т. д.).

Ударопрочные пресс-порошки – пресс-порошки на основе новолаков, совмещенных с каучуком; наполнитель – древесная мука. Применяются для изготовления деталей общетехнического назначения, армированных деталей сложной конфигурации.

Волокниты. Недостатком изделий из пресс-порошков всех видов является невысокая прочность при статических и ударных нагрузках. Более высокие прочностные показатели обеспечиваются при введении в связующее волокнистых наполнителей. Наиболее важными волокнистыми наполнителями являются хлопковая целлюлоза, длиноволокнистый асбест и стеклянное волокно. Пресс-материалы называются соответственно волокнитами, асбоволокнитами и стекловолокнитами.

Волокниты с хлопковым наполнителем. Волокнистые наполнители хуже пропитываются связующим, чем порошкообразные. Поэтому в качестве связующего для хлопковых волокон применяют олигомеры резольного типа в виде эмульсий и водно-спиртовых растворов. Волокнистая структура наполнителя обеспечивает прежде всего повышенную стойкость к ударным нагрузкам, прочность на истирание и на статический изгиб. Чем длиннее волокна хлопковой целлюлозы, тем выше ударная вязкость. При длине волокна до 20 мм ударная вязкость составляет 9–15 кДж/м², а при длине 30 мм она повышается до 20 кДж/м².

Волокниты перерабатываются методом прессования в изделия, обладающие повышенной стойкостью к истиранию, изгибу, кручению и хорошими антифрикционными свойствами (переключатели, фланцы кулачки, шестерни, направляющие втулки и т. п.).

Асбоволокниты. Асбестовые волокна придают материалам фрикционные свойства, повышенную теплостойкость. Из асбоволокнитов изготавливают тормозные колодки, диски сцепления, накладки.

Ударная вязкость асбоволокнитов 9–20 кДж/м², теплостойкость по Мартенсу не ниже 200 °С. Асбоволокниты уступают пресс-порошкам по водостойкости и диэлектрическим свойствам.

Процесс получения асболокнитов достаточно трудоемкий. При пропитке асбестового волокна используют водоземulsionные и водно-спиртовые фенолформальдегидные, фенолокрезолоформальдегидные связующие, а также фенолоформальдегидные олигомеры, модифицированные канифолью. В качестве смазки для асболокнитов применяют олеиновую кислоту, мыла жирных кислот в виде 50–60 %-ного водного раствора и др. В рецептуру могут входить графит, латунная стружка (для улучшения теплопроводности) и др. Введение графита или речного песка наряду с асбестом в количестве от 100 мас.ч олигомера позволяет получать материалы, отличающиеся стойкостью ко многим концентрированным кислотам даже при нагревании, к растворам солей, а также хлорированным углеводородам и минеральным маслам. Эти материалы получили название фаолиты. Фаолиты неустойчивы к действию азотной и хромовой кислот, йоду, бром, щелочам, пиридинам, ацетону и спирту.

Из фаолитов изготавливают листы, трубы, а также прессовочные массы и замазки для работы в агрессивных средах.

Стекловолокниты. Фенопласты, содержащие в качестве наполнителя стеклянное волокно, называют стекловолокнитами. Стеклянное волокно обуславливает в основном высокие физико-механические показатели материала. Диэлектрические свойства и химическая стойкость определяются природой связующего, которым, как правило, являются фенолоформальдегидные олигомеры резольного типа. Эти олигомеры могут быть совмещены с другими полимерами. Стекловолокно может использоваться для наполнения резольных олигомеров в виде мононитей неограниченной длины, в виде волокон, скрученных из нескольких отдельных нитей (иногда более 10 нитей в одном волокне), в виде пучка волокон или нитей, а также в виде предварительно нарезанного и распушенного волокна. В последнем случае материал имеет гораздо более низкие механические показатели, чем при использовании непрерывных нитей и волокон, но пригоден для изготовления изделий сложного профиля. В случае формования сложных изделий из стекловолокнита с непрерывным волокном не удастся сохранить длинные ориентированные волокна, что делает невыгодным его применение. Кроме того, ориентированные длинные волокна снижают текучесть пресс-материала и не обеспечивают заполнения сложных по профилю пресс-форм.

Стекловолокниты обладают высокой удельной прочностью (прочностью, отнесенной к плотности) и жесткостью, хорошо противостоят вибрационным и знакопеременным нагрузкам. Хорошие диэлектрические и теплоизоляционные свойства стекловолокнитов соче-

таются с устойчивостью к химическим реагентам, к воздействию микроорганизмов и коррозии.

Свойства стекловолоконитов во многом зависят от типа стекловолокна. Значительную роль играет толщина волокон: чем тоньше волокно, тем выше прочность при изгибе, но ниже ударная вязкость.

Физико-механические показатели и стабильность свойств стекловолоконитов, особенно при повышенной влажности и в воде, сильно зависят от адгезии связующего к стекловолокну.

В табл. 5 приведены сравнительные свойства волоконитов, содержащих хлопковые, асбестовые и стеклянные (нарезанные) волокна.

Стекловолокониты перерабатываются в изделия методом прямого и литьевого прессования.

Слоистые пластики. Пресс-материалы на основе фенопластов с листовыми наполнителями имеют обычно слоистую структуру, поэтому их называют слоистыми пластиками.

Связующими в производстве слоистых пластиков являются как твердые фенолоформальдегидные олигомеры резольного типа, так и водные эмульсии и водно-спиртовые растворы олигомеров. Наиболее технологичным и производительным является применение водно-спиртовых олигомеров, особенно в том случае, когда предусмотрено улавливание на стадии сушки летучих продуктов (фенол, спирт) и возвращение их в производственный цикл.

Таблица 5
Физико-механические свойства волоконитов, содержащих асбестовое и стеклянное волокно в качестве наполнителя

Показатель	Хлопковое волокно	Асбестовое волокно	Стекло- волокно
Плотность, кг/см ³	1450	2700	1700–1900
Разрушающее напряжение, МПа при: сжатии	120	85	130
	80	55	120
Ударная вязкость, кДж/м ² , не менее	9,0	12,0	30,0
Теплостойкость по Мартенсу, °С, не менее	140	200	280
Удельное электрическое сопротив- ление, Ом.м, не менее	10 ⁹	10 ¹⁰	10 ¹²
Тангенс угла диэлектрических по- терь при 50 Гц			0,05
Диэлектрическая проницаемость при 50 Гц	6–9	50–80	6-9
Водопоглощение 24 ч, мг, не более	90	0,2	0,05

При повышенных требованиях к диэлектрическим свойствам используют фенолокрезолформальдегидные, крезолоформальдегидные и фенолоанилино-формальдегидные олигомеры. Для повышения адгезии к стекловолокну фенолформальдегидные олигомеры совмещают с поливинилбутиралем.

Слоистые пластики имеют самые высокие показатели механической прочности среди фенопластов. Уровень прочности зависит от вида связующего и его содержания, типа и толщины листов наполнителя. От его прочности вдоль и поперек листа, от способа нанесения связующего на наполнитель, и метода переработки пропитанного листового материала.

В табл. 6 приведены сравнительные свойства слоистых пластиков с различными типами наполнителей.

Древеснослоистые пластики (ДСП) представляют собой плиты или тонкие листы, изготавливаемые горячим прессованием лущенного древесного шпона, пропитанного полимерным связующим. Используется березовый или буковый шпон. Связующим служат водно-спиртовые растворы феноло- или крезолоформальдегидных олигомеров.

Таблица 6

Физико-механические свойства слоистых пластиков
на основе фенолоформальдегидных связующих

Тип слоистого пластика	Состав материала, мас. %			Плотность, г/см ³	Разрушающее напряжение, МПа				Ударная вязкость, кДж/м ²
	связующее	наполнитель	летучие		при растяжении	при сжатии		при изгибе	
						поперек слоев	вдоль слоев		
Текстолиты: поделочные электротехнические	47–57	42–50	0,8–2,5	1,3–1,4	65–100	200–250	120–150	120–160	25–35
	47–57	42–50	0,8–2,5	1,3–1,45	55–65	-	-	120	25
Гетинаксы	38–68	20–61	0,5–12	1,25–1,4	80–100	130–250	-	80–140	13–15
Асботекстолиты	40–50	43–57	3–7	1,7	-	-	-	110	35
Стеклотекстолиты: резол + поливинилбутираль	26–33	65–72	1,5–2,2	1,85–1,9	110–170	-	-	-	50–115
резол + этилсиликат	26–33	65–72	1,5–2,2	1,6	150–300	-	-	250	150

Композиты на основе эпоксидных смол

Более 85 % высокопрочных слоистых пластиков конструкционного назначения производится с применением эпоксидных матриц. Верхний температурный предел их эксплуатации не превышает 130 °С. Однако этот показатель удовлетворяет большинству эксплуатационных требований различных областей техники, за исключением военной, космической и некоторых других областей, где требуется значительно более теплостойкие материалы. По этой причине именно эпоксидные смолы заняли первое место в производстве полимерных связующих для композитных материалов.

Эпоксидные смолы – это типичный термореактивный полимер, способный переходить из термопластичного в отвержденное (неплавкое и нерастворимое) состояние. В неотвержденном состоянии эпоксиды самостоятельных потребительских свойств не имеют. Без наполнителей они используются главным образом в виде клеев. В зависимости от ММ эпоксидные смолы при обычной температуре могут быть жидкими, вязкими или твердыми. Условия отверждения позволяют регулировать физическую структуру и свойства реактопласта. Эпоксиды можно модифицировать другими олигомерами, а также эластомерами и полимерами и отверждать как при нагревании, так и на холоде.

Реакция эпоксидной смолы с новолачной фенолформальдегидной приводит к образованию гомогенной самоотверждающейся системы, содержащей продукт соолигомеризации (эпоксидно-новолачный блок-сополимер) и исходные компоненты, взаимодействующие при температуре 180 – 200 °С с образованием сложной пространственной сетки. Изменяя длительность соолигомеризации, получают составы, отверждение которых приводит к формированию реактопластов с широким спектром физических особенностей.

Главное назначение эпоксидных смол - высокоэффективные связующие для композиционных, армированных, высоконаполненных конструкционных пластиков. Ниже представлены основные свойства эпоксидных пластиков ненаполненных (I), наполненных стеклотканью (II) и углетканью (III).

Показатели	I	II	III
Плотность, кг/м ³	1200–1250	1600–1900	1300–1500
Разрушающее напряжение, МПа при:			
растяжении	50	300	450
изгибе	80–110	2500	350–500
сжатии	120–150	250–400	600–700
Модуль упругости при изгибе, ГПа	4–8	50–70	130–170
Ударная вязкость, кДж/м ²	5–8	180–200	130–150
Твердость по Бриннелю, МПа	110–120	400–460	250–350
Теплостойкость по Мартенсу, °С	80–120	140–200	140–200

Различные типы композитов на основе эпоксидных смол подробно описаны в справочной литературе, поэтому мы отсылаем к ней заинтересованного читателя. В заключение нужно отметить, что среди композитов с эпоксидными матрицами наиболее широкое применение нашли стеклопластики. Благодаря отличным диэлектрическим свойствам они используются в качестве электроизоляционных материалов в электротехнической промышленности. Листовые стеклопластики на основе эпоксидных связующих используют в производстве печатных плат для различных электронных устройств, применяемых в телевизорах и электронных часах, аналитических приборах и современных телефонных аппаратах, коммуникациях связи и многого другого. Кроме листовых материалов из стеклопластиков изготавливают и конструкционные детали объемной формы: кузова и детали автомашин, самолетов и вертолетов, предохранительные кожухи различных станков и машин, цистерны, баки и другое оборудование для химических и других заводов. Это далеко не полный список практического применения эпоксидных стеклопластиков.

Композиты на основе ненасыщенных полиэфирных смол

Как уже отмечалось, термореактивные олигомеры на основе полиэфирмалеинатов выпускаются в промышленности в виде 50–70 %-ных растворов в различных мономерях или олигомерах непредельного ряда.

Большую их часть используют в качестве связующих для конструкционных стеклопластиков с волокнистыми наполнителями (волокну или стеклоткань), называемых армированными пластиками. Основным способом их переработки является прессование (при нагревании или без нагрева). Свойства некоторых промышленных марок, связующих из полиэфирмалеинатов после отверждения, представлены в табл. 7.

Недостатком связующих этого типа является сравнительно низкая теплостойкость, поэтому большинство промышленных марок олигомалеинатных связующих рекомендованы для эксплуатации при температуре не выше 90 °С. Однако этот показатель существенно повышается при использовании волокнистых стеклянных наполнителей. В табл. 7 приводятся для сравнения свойства пресс-материалов на основе связующего СВ, содержащего в качестве наполнителя 20–30 % рубленого стекловолокна. Как видно из табл. 7 в этом случае теплостойкость возрастает до 120–180 °С, значительно увеличивается прочность при изгибе и ударная вязкость материала.

Таблица 7

Основные свойства промышленных полиэфирных материалов

Свойства	ПН-1	ПН-3	ПН-10	ПН-63	НПС-609-21М	СВ
Плотность, г/м ³	1,6	1,6	1,2	1,3	-	1,7
Разруш. напряжение, МПа растяжение изгиб сжатие	40–65 90–140 70–100	24–30 80–120 65–100	24–30 100–135 50–90	70–85 120–140 30–40	40–60 90–140 55–80	70–90 - 120–180
Удлинение при разрыве, %	5–8	0,5–0,8	0,5–0,8	1–2	1,8–3,3	-
Ударная вязкость, кДж/м ²	6–12	2–3	2–3	2–3	3–7	50–70
Твердость по Бриннелю, МПа	150	200	230	160–200	150–200	-
Теплостойкость по Мартенсу, °С	50	90	60–90	85	50–70	120–180
Усадка, %	1–1,5	0,8–1	До 1	-	-	0,4
Характеристика связующего	общего назначения	теплостойкое	химстойкое	огнестойкое	безлетучих	стеклонаполненное

Кроме связующих для армированных пластиков на основе полиэфирных смол промышленностью выпускаются композиции для литья под давлением, наполненные дисперсными минеральными наполнителями. Примерный состав композиции для литья под давлением:

Состав композиции	Содержание, мас.ч.
Полиэфирное связующее	40
Кварцевая мука	34
Белая сажа	26
Пероксид бензоила	1

Для переработки методом прессования используют композиции следующего состава:

Состав композиции	Содержание, мас.ч.
Полиэфирная смола	100
Пероксид бензола	1
Минеральные порошкообразные наполнители (тальк, слюда, каолин, кварцевая мука)	84
Загуститель	66

Среди полиэфиракрилатных связующих необходимо отметить промышленные марки смол, полученных на основе фталевого ангидрида, метакриловой кислоты и следующих многоатомных спиртов:

Марка связующего	Исходный сомономер для поликонденсации
МЭФ-1	Этиленгликоль
МДФ	Диэтиленгликоль
МБФ	Пентаэритрит
МГФ-9	Триэтиленгликоль
МКФ-1	Ксилит

Указанные связующие применяют в производстве стеклопластиков, свойства которых приведены в табл. 8. Как видно из таблицы 8 физико-химические свойства при отверждении широко варьируют в зависимости от химической структуры полиэфирной смолы, выбор которой должен соответствовать требуемым свойствам конструкционного материала. Теплофизические свойства отвержденных материалов на основе олигоэфиракрилатов зависят в первую очередь от плотности сшивки, т. е. от содержания метакриловой кислоты. Однако, в общем теплостойкость этих продуктов колеблется от 70 до 130° С.

Помимо связующих для стеклопластиков олигоэфиракрилаты применяются для получения литевых и заливочных компаундов, полимербетонов, печатных форм и анаэробных герметиков.

Таблица 8
Свойства отвержденных олигоэфиракрилатов

Показатели	Марка смолы				
	МЭФ-1	МДФ-2	МБФ-1	МГФ-9	МКФ-1
Прочность, Мн/м ² при: растяжении изгибе	60	86	-	47	-
	86	16	84	68	74
Относительное удлинение, %	1,5	15	-	-	-
Ударная вязкость, кДж/м ²	27	100	35	90	19
Твердость по Бриннелю, Мн/м ²	200	86	128	19	269
Модуль упругости, Мн/м ²	-	-	2900	750	-

Термостойкие композиты на основе полигетероариленов

Как уже отмечалось, новейшие технологии требуют применения конструкционных материалов, способных сохранять прочностные свойства при высоких температурах и влажности, радиации, воздействия агрессивной среды. Для создания таких материалов наиболее подходящими являются непрерывные наполнители из стеклянных, угольных и синтетических волокон, обладающих высокими физико-механическими характеристиками, выдающейся химической и термической устойчивостью.

В табл. 9 приведены сравнительные свойства таких наполнителей, откуда видно, что выбор наполнителя для армированного слоистого пластика должен обуславливаться условиями эксплуатации. Высокую тепло- и термостойкость могут обеспечить стеклянные и угольные волокна. Органические волокна (особенно сверхпрочные высокомодульные волокна полигетероциклического строения) отличаются наиболее высокой прочностью при самой низкой плотности (удельному весу). Однако они не могут соперничать с угольными и стеклянными по термостойкости.

В композициях с непрерывными наполнителями целесообразно применять тепло- и термостойкие связующие, чтобы обеспечить возможность использования высоких прочностных свойств изделий при эксплуатации в экстремальных условиях нагрева, окисления, агрессивных химических агентов.

Как уже отмечалось в предыдущем разделе, к таким связующим относятся преимущественно, термостойкие олиго- и полиимиды. Одной из новейших матриц этого типа является смола Технохеми Н 795, полученная на основе моно- и бисмалеимидов. В литературе имеются сведения о слоистых пластиках на ее основе.

Таблица 9
Сравнительные свойства волокнистых наполнителей
различной природы

Марка волокна	Плотность, кг/м ³	Диаметр, м 10 ⁻⁶	Модуль упругости при растяжении, ГПа	Средняя прочность при растяжении, ГПа	Предельная температура эксплуатации, °С
Стекловолоконное волокно					
УП	2,4		82	2,0	1300–1600
ВМ-1	2,58		95	4,2	““
Угольные волокна					
ВМН	1,71–1,77	7–9	250	1,5–2,2	3700
Целион	1,55–1,77	5–7	230–530	1,9–5,6	3700
Органические волокна					
ВНИИВЛОН	1,43	15	110–130	2,1–2,6	300–350
СВМ	1,43	15	125–135	3,8–4,2	““
Терлон	1,43	15	130–160	3,3–3,4	““
Кевлар	1,38–1,45	15	60–140	2,7–3,8	““
Полиимид	1,34			До 9,4	““

Примечание: ВМН, целион – карбонизованный полиакрилонитрил; СВМ, терлон, кевлар – ароматические полиамиды; ВНИИВЛОН – полибензтиазол.

Препреги из угле- или стеклоткани получают пропиткой наполнителя раствором или расплавом связующего. В качестве растворителя используют смесь эпоксизилацетата и метилхлорида. Эта смесь имеет очень низкое сродство к смоле и легко удаляется из нее в процессе сушки при невысокой температуре (20–70 °С). Отверждение композиции проводят в мягких условиях прессованием в автоклаве при максимальной температуре 210 °С и небольшом давлении, получая крупногабаритные изделия. Применение катализатора отверждения – диазобициклооктана позволяет снизить температуру до 170–180 °С, т. е. до температуры, используемой в стандартном оборудовании. Механические характеристики отвержденного углепластика приведены в табл. 10. Наибольший интерес представляет несущая способность этого материала, которая сохраняется на уровне 60 – 70 % при 240 – 250° С даже во влажных условиях. Многослойные композиции из Технохеми Н 795 почти не содержат микропор и трещин.

Таблица 10
Свойства слоистых пластиков на основе полиимида (Технохеми Н795)

Свойства	Показатели свойств	
	стеклопластики	углепластики
Плотность, г/см ³	1,70–1,85	1,50
Прочность, Мн/мм ² на:		
изгиб	350–680	810–1300/615–1350
растяжение	300–500	
сжатие	300–500	800
сдвиг		44–90/ 26–77
Модуль упругости, Гн/м ² при:		
изгибе		153–110/125–110
растяжении	21–31	

Примечание: числитель до термостарения, знаменатель – после термостарения при 300 °С в течение 100 ч.

Благодаря своей высокой теплостойкости композиты на основе смолы Технохеми Н 795 использованы при создании обтекателей воздуха в реактивных самолетах. Они успешно эксплуатируются при температуре до 200 °С, что свидетельствует о возможности более широко использовать эту матрицу.

Если требуется конструкционный материал с более высокими прочностными и теплофизическими характеристиками, то применяют композиты с полиимидными матрицами типа PMP, LARC и др.

Армированные пластики на основе термостойких и сверхпрочных синтетических волокон (органопластики) только лишь начинают

входить в промышленное производство. Их применение ограничивается высокой ценой волокнистых наполнителей, поэтому использование этих материалов целесообразно в особых областях неценовой конкуренции (военной промышленности, космической технике и т. п.).

Сведения об органопластиках в литературе весьма ограничены. Для примера в табл. 11 приведены некоторые прочностные свойства углепластиков, полученных на основе непрерывного наполнителя из волокна кевлар, которое является ароматическим полиамидом (поли-4,4-фенилентерфталамидом). Для сравнения приводятся аналогичные характеристики полиимидного углепластика на основе угольного волокна HMS, которое является карбонизованным полиакрилонитрилом. Как видно из табл. 11, по некоторым показателям (ударной прочности, сохранению свойств при повышенной температуре) органический наполнитель может превосходить угольный.

Таблица 11
Свойства полимерных композитов на основе полиимидной матрицы

Свойства	Непрерывный наполнитель	
	волокно HMS	волокно кевлар
Плотность, г/см ³	1,60	1,38
Прочность, ГПа: на растяжение при сжатии	1,12/0,037 0,99	1,31/0,030 0,27
Модуль упругости, Гн/м ² при растяжении	210/85	76/55
Ударная прочность	35	173

Примечание: числитель – при 0 °С, знаменатель – при 90 °С.

Таким образом, несмотря на то, что термостойкие высокопрочные композиционные материалы значительно дороже традиционных, они все шире применяются в высокотехнологичных областях, благодаря своим уникальным физико-механическим свойствам.

2. ОПТИЧЕСКИ ПРОЗРАЧНЫЕ ПОЛИМЕРЫ

Одним из специальных свойств, присущих лишь некоторым определенным полимерам, является прозрачность, т. е. свойство пропускать большую часть видимого спектра света при малом его отражении и поглощении. Прозрачные твердые материалы на основе органических полимеров называются органическими стеклами. Коэффициент поглощения света в полимерных стеклах не превышает 0.4 % на 1 см. По оптической прозрачности все органические стекла делятся на прозрачные в блоке и прозрачные только в пленках (тонких листах).

2.1. Химическая структура и физические свойства.

К органическим стеклам относят следующие полимеры: полиакрилаты т.е. (гомо- и сополимеры эфиров акриловых кислот), полистирол и некоторые его сополимеры, аморфные гомо- и сополимеры полиэтилентерефталата, поликарбонаты (полиэфиры угольной кислоты), полимеры аллиловых соединений, некоторые эфиры целлюлозы, литые эпоксидные и фенолформальдегидные материалы [10–14].

По своим физико-химическим свойствам органические стекла существенно отличаются от других прозрачных тел, таких как кристаллы или неорганическое (силикатное) стекло. Полимерные стекла обладают невысокой плотностью (примерно в 3 раза меньше, чем силикатное стекло), малой хрупкостью, т. е. большей ударной прочностью, низкой теплопроводимостью (в пять раз ниже, чем неорганическое стекло). Оптические свойства полимеров также имеют ряд существенных отличий.

Качество стекол определяют по нескольким основным характеристикам: коэффициенту светопропускания (%), области и величине светопоглощения, показателю преломления (n_D). Собственное электронное поглощение в полимерах связано с наличием в макромолекулах хромофорных групп: карбоксильных (COOH), карбонильных (C=O), нитрильных ($\text{C}\equiv\text{N}$), бензольных ядер и др. Например, поглощение в полиакрилатах в области 190–200 нм связано с поглощением карбонильной группой. В инфракрасной области полимеры поглощают за счет внутримолекулярных колебаний (валентных и деформационных). Высокочастотными являются колебания связи C-H и O-H (3000 см^{-1}). В ближней ИК- и видимой областях поглощение связано с обертонами и составными частотами именно этих колебаний.

На величину и область светопоглощения большое влияние оказывает наличие различных примесей, поглощающих излучение. Поэтому для достижения высокой прозрачности решающее значение имеет выбор способа синтеза полимера, применение особо чистых

исходных мономеров, проведение процесса получения полимера в условиях, исключающих контакт с ионами переходных металлов, поглощающих световой поток, отсутствие в полимере остаточного количества мономера, микровключений и воздушных пузырей.

Наряду с прозрачностью другая характеристика органического стекла- показатель преломления часто играет решающую роль при выборе состава полимера и расчете оптических систем. Интервал изменений показателя преломления для полимерных стекол составляет 1,33–1,7, для неорганических он несколько шире 1,44–2,35. На его величину также влияет наличие примесей, загрязнений, сорбционная вода, растворители. Так, например, наличие 1 % мономера в полиметилметакрилате изменяет показатель на $8 \cdot 10^{-4}$.

Существенным недостатком полимерных стекол является зависимость их показателя преломления от температуры. Температурный коэффициент показателя преломления составляет $(1,0-2,0) \cdot 10^{-4}$ на 1°C , что на порядок больше, чем для силикатных стекол. На показатель преломления оказывает влияние температура стеклования полимера, а также его молекулярная масса. В области температур ниже температуры стеклования показатель преломления не зависит от молекулярной массы, а зависит только от температуры. При переходе через $T_{\text{ст}}$ показатель преломления сильно меняется в связи с существенным изменением молекулярного объема.

Важной характеристикой оптических полимеров является оптическая однородность, т. е. постоянство показателя преломления в объеме материала. Причиной нарушения однородности служат механические напряжения в полимере, различия в физической структуре и химическая неоднородность. Кристаллические и амфорные области, присутствующие в кристаллических полимерах различаются по плотности и показателю преломления. В таких полимерах прозрачность увеличивается при получении микрокристаллитов. Однако при этом значительно падает механическая прочность. В блоксополимерах или полимерах со взаимнопроникающей сетчатой структурой происходит микроскопическое разделение фаз, образуется полифазная структура и на границе раздела фаз меняется показатель преломления.

Таким образом, для получения прозрачных полимеров требуется наличие физической и химической однородности, крайне малое количество примесей и аморфная структура полимера. Исключением является поли-4-метилпентен-1 из-за совпадения коэффициентов преломления кристаллических и аморфных областей в этом кристаллическом полимере.

В табл. 12 приводятся некоторые наиболее употребительные органические стекла, их оптические и физико-механические характеристики. Рассмотрим подробнее некоторые из основных оптически прозрачных полимеров.

Полистирол, обладающий высокой светопрозрачностью, получают радикальной полимеризацией стирола; он соответствует общей формуле

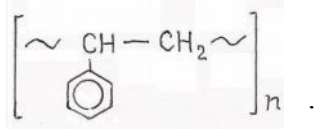


Таблица 12

Органические стекла

Название полимера			Физические свойства				
Химическое (фирменное)	Принятое сокращение		Оптическая прозрачность, %	Показатель пре- ломления	Прочность при растяжении, МПа	Ударная вязкость, кДж/м ²	Долговечность
	русское	между- народное					
Полистирол суспен- зионный и блочный	ПСС, ПСМ	GPPS	85–89	1.5924	40–45	18–28	стареет
Сополимер стирола с ММА ^а	МС		89–90		40–45	16–20	не стареет
Сополимер стирола с акрилонитрилом	САН	SAN	83–86	1.5080	до 70	16–24	долго- вечен
Сополимер стирола с ММА ^а и акрилонит- рилом	МСН	ASA	84–89			22–25	долго- вечен
Полиметилметакрилат	ПММА	PMMA	90	1.4895	60–70	25–30	не стареет
Сополимер ММА ^а с метил- и бутилакри- латами (Дакрилы ^б)	ПММА	PMMA	90–92			16	не стареет
Сополимер ММА с акрилонитрилом (Имплекс ^в)			85	1.5096	до 70	40–50	не стареет
Сополимер ММА с винилхлоридом (Ви- нипроз ^б)			75		50		не стареет
Поли-4-метилпентен-1	ПМП	TRX	90		28–30		долго- вечен
Полиэтиленгликоль- бис-(аллилкарбонат)	ДЭГБАК		90	1.4996	35–42		не стареет
Полиэтилентерефталат	ПЭТ	PET	85–89	1.574		90	долго- вечен
Поликарбонат (Лек- сан ^в , Макролон ^г)	ПК	PC	85–90	1.5896	до 100	500	долго- вечен
Ацетобутират целлю- лозы (Этрол ^б)			85	1.4 754	20–40	> 40	не стареет

Примечание: а – метилметакрилат; б – российские фирмы; в – американская фирма «Дженерал электрик»; г – немецкая фирма «Байер»

В промышленности полистирол получают, в основном, двумя методами: полимеризацией в массе (блоке) – блочный полистирол или в дисперсионной среде (в воде), где исходный мономер не растворяется, – суспензионный полистирол. Полимеризация по первому из этих способов осуществляется под действием радикальных инициаторов (органических перекисей) по непрерывной схеме, при высокой температуре, ступенчато повышающейся от 80 до 220⁰С. В конце процесса из реакционной массы отгоняют под вакуумом непрореагировавший мономер, а полимерный расплав гранулируют.

Второй способ – суспензионная полимеризация проводится в аппаратах периодического действия. При этом мономер эмульгируют в воде в присутствии растворимого в стироле и нерастворимого в воде инициатора (органических перекисей, динитрила азодиизомасленной кислоты и других), а также агентов, стабилизирующих эмульсию (эмульгаторов – поверхностно-активных веществ или тонкодисперсных твердых минеральных смесей). Полимеризация в этих условиях протекает внутри объема эмульгированных капелек мономера при постепенном подъеме температуры от 40 до 130 °С и приводит к образованию твердых «бисерных» частичек полимера размером от 0,1 до 1 мм, суспендированных в воде. Полученный таким образом суспензионный полистирол отделяют от водной фазы центрифугированием, промывают и сушат.

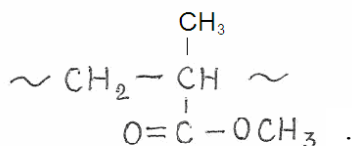
Для синтеза полистирола может использоваться и метод эмульсионной полимеризации. При этом в начале процесса также готовят эмульсию мономера в воде, стабилизированную добавкой поверхностно-активных веществ (мыла или соли сульфокислот), однако инициаторы полимеризации – персульфаты калия или аммония растворяют в дисперсионной среде (воде), а не в мономере, как в случае суспензионной полимеризации. В этих условиях рост полимерной цепи при полимеризации осуществляется на поверхности эмульгированных частиц стирола, а не в их объеме, как в случае суспензионной полимеризации. Образующиеся молекулы полистирола смываются с поверхности в дисперсионную фазу, вновь обнажая мономерную частицу, способную к дальнейшей полимеризации. В конце реакции образуется тонкая однородная полистирольная эмульсия в воде, называемая латексом. Для выделения полимера латекс коагулируют, отфильтровывают, промывают, сушат и гранулируют. Методом эмульсионной полимеризации полистирол получают в промышленности лишь в небольшом объеме.

Образцы марок полистирола, полученного различными методами имеют несущественные отличия в теплофизических и механических

свойствах. Все они обладают высокой светопрозрачностью, низким водопоглощением, устойчивостью к щелочным растворам, хорошими диэлектрическими свойствами. Недостатком полистирола является невысокая теплостойкость (температура размягчения составляет 75 °С) и склонность к быстрому старению. Под воздействием солнечного света он быстро желтеет, становится хрупким и мутным. Поэтому полистирол используется в основном для производства недолговечных изделий ширпотреба – посуда, игрушки, авторучки, пуговицы, упаковка для пищевой и медицинской промышленности.

Более устойчивыми к старению, более долговечными, прочными и теплостойкими являются сополимеры стирола с метилметакрилатом, акрилонитрилом, а также тройной сополимер стирола акрилонитрила и метилметакрилата (табл. 12). Эти полимеры сохраняют прозрачность полистирола, но отличаются долговечностью, т. е. хорошо сохраняют в процессе эксплуатации первоначальные физико-механические показатели. Поэтому указанные сополимеры стирола широко применяются в различных отраслях промышленности для изготовления изделий технического назначения и предметов широкого потребления: электро- и радиодеталей, панелей и крышек приборов, смотровых стекол, осветительной аппаратуры, мебельной фурнитуры, оптических изделий и линз.

Полиметилметакрилат (ПММА), получивший фирменное название «плексиглас» (США) стал производится в промышленном масштабе хронологически первым среди органических стекол. Он соответствует общей формуле



До сих пор под термином «органическое стекло» чаще всего подразумевают листовый материал, получаемый полимеризацией метилметакрилата в массе. Реакцию обычно проводят в два этапа: сначала получают форполимер невысокой молекулярной массы, представляющий собой сиропообразную жидкость, которую затем заливают в форму для получения листа и продолжают полимеризацию. Таким образом удается снизить усадку, которая при одностадийном способе может достигать 23 %. ПММА обладает невысокой плотностью и малой хрупкостью, что является существенным преимуществом перед

силикатным стеклом. Листовой материал из полиметилметакрилата, полученного полимеризацией в массе (блочный ПММА), широко используется для замены силикатного стекла, изготовления светотехнических изделий, вывесок, рекламных щитов и т. п.

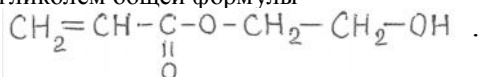
Другим способом получают марки гранулированного полиметилметакрилата, перерабатываемого традиционными для термопластов методами литья под давлением и экструзии. В этом случае применяют метод суспензионной полимеризации, суть которого детально изложена выше на примере полистирола. Суспензионная («бисерная») полимеризация протекает под действием радикальных инициаторов перекисного типа в водной эмульсии, стабилизированной порошкообразными диспергаторами или растворимыми в воде поверхностно-активными веществами. При 20 %-ной степени превращения мономера наступает резкое возрастание скорости полимеризации (так называемый «гель-эффект»), поэтому в ходе процесса требуется хороший отвод тепла для снижения этого эффекта и дальнейшего проведения реакции в заданном режиме. После выделения из реакционной суспензии и грануляции на экструзионных машинах (грануляторах) полимер используется для получения различных деталей в автостроении (задние фонари, подфарники, шкалы, световые отражатели), в приборостроении (линзы, призмы, шкалы) в производстве ширпотреба (посуда, пуговицы и т. д.). Суспензионный полимер с размером частиц 0,05–0,15 мм применяют в смеси с чистым мономером (в процентном соотношении примерно 60:40 соответственно) в качестве светоотверждаемых пломб в стоматологии, а также для изготовления штампов, литейных моделей, абразивного инструмента.

При получении полиметилметакрилата методом эмульсионной полимеризации образующиеся акрилатные латексы (без выделения полимера) могут использоваться в качестве лаков, красок и пропитывающих составов. Для улучшения пленкообразующих свойств полимера в состав эмульсий вводят пластификаторы, либо получают в процессе полимеризации сополимеры метилметакрилата с бутилметакрилатом и метакриловой кислотой. Акрилатные краски и лаки в виде водных эмульсий выгодно отличаются от обычных отсутствием горючих и токсичных растворителей в своем составе и находят все большее применение в различных областях.

Широкое применение находят различные сополимеры метилметакрилата, например, двойной сополимер с акрилонитрилом (САН). Он отличается от гомополимера большей теплостойкостью, а также лучшими показателями по твердости, прочности, устойчивости к растворителям и атмосферостойкости. Этот сополимер применяется для изготовления протезов, корпусов приборов, бесколочного

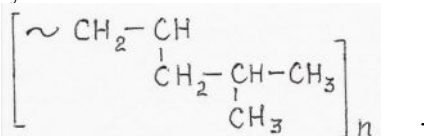
ударопрочного стекла для самолетов, автобусов и пр. Сополимер метилметакрилата с винилхлоридом («Винипроз») дает непластифицированные прозрачные эластичные листовые материалы, применяемые в конструкторских работах, а также для изготовления прозрачных гибких шлангов, кабелей и других изделий.

В некоторых странах в промышленном масштабе производятся прозрачные полимеры на основе эфиров акриловой и метакриловой кислот с этиленгликолем общей формулы



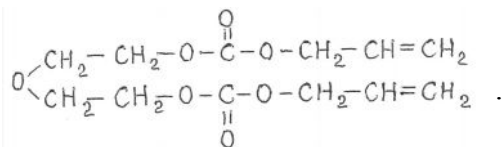
Наличие гидроксильной группы в составе полимерной молекулы придает ей гидрофильные свойства, которые обеспечивают сродство с биологическими тканями. Это обстоятельство позволяет использовать полиэтиленгликольакрилат для изготовления материалов медицинского назначения, в частности, контактных линз, заменяющих традиционные очки.

Поли-4-метилпентен-1 в числе немногих других полиолефинов относится также к светопрозрачным органическим стеклам; он соответствует общей формуле



Это прозрачный кристаллизующийся термопластичный полимер, который является теплостойким пластиком; температура его длительной эксплуатации составляет 180 °С, температура плавления 240 °С. Он обладает хорошими диэлектрическими свойствами, имеет высокую химическую стойкость и влагуустойчивость, может подвергаться стерилизации. Получают этот полимер полимеризацией в присутствии катализаторов Циглера-Натта. Полиметилпентен легко перерабатывается всеми известными для термопластов методами. Применяется он для изготовления медицинского оборудования, способного переносить неоднократную стерилизацию до 160 °С, печатных схем в электро- и радиотехнике; осветительной аппаратуры и изделий светотехники, различных химстойких ёмкостей.

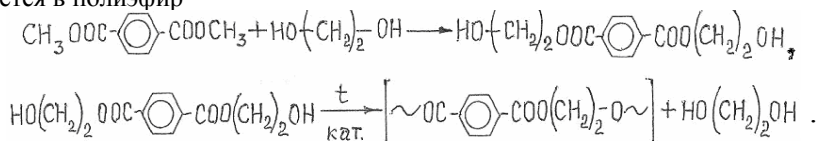
Аллиловые полимеры образуют группу органических стекол, отличающихся высокой устойчивостью к тепловым, химическим и абразивным воздействиям. Они превосходят ПММА по абразивности в 30–40 раз, а по теплостойкости на 30–60 °С. Наиболее распространенным мономером для их получения является диэтиленгликоль-бис-(аллилкарбонат), который является смешанным сложным эфиром диэтиленгликоля и аллилового спирта с угольной кислотой



В качестве мономеров используются также смешанные аллиловые и этилен- или пропиленгликолевые эфиры фталевых и циануровых кислот. Полимеризацию аллиловых мономеров проводят в более жестких условиях, чем в случае стирола или метилметакрилата, с применением в качестве инициаторов пероксикарбонатов и пероксиэфиров. Повышенная поверхностная твердость аллильных стекол позволяет широко использовать их для производства очковых и контактных линз.

Наряду с полимерами полимеризационного типа к органическим стеклам относятся и некоторые поликонденсационные полимеры. К их числу принадлежит ряд ароматических и жирноароматических эфиров. Рассмотрим некоторые из них, наиболее широко применяемые.

Полиэтилентерефталат, обладающий высокой светопрозрачностью, относится к кристаллизующимся полиэфирам. В промышленности его получают чаще всего путем поликонденсации диметилового эфира терефталевой кислоты с этиленгликолем. Реакция протекает в две стадии: сначала в результате переэтерификации образуется дигликолевый эфир терефталевой кислоты, который затем поликонденсируется в полиэфир

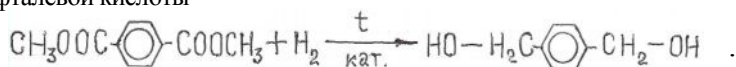


Полиэтилентерефталат (ПЭТ) – твердый кристаллический полимер белого цвета. Однако, если его расплавить и затем быстро охладить, то макромолекулы не успеют сориентироваться друг относительно друга в кристаллические структуры и в полимере сохранится то беспорядочное, аморфное состояние молекул, которое было в расплаве. Аморфное состояние ПЭТ обеспечивает высокую прозрачность полимерным изделиям на его основе.

Разработка способа получения прозрачной бутылочной тары, из этого полимера в конце 60-х годов явилась одним из заметных достижений в области технологии полимеров. Прозрачные бутылки для газированных и других напитков изготавливают по двухстадийному методу. Эта технология включает получение на первой стадии преформ, которые отливают из расплава полимера при высокой температуре (260–280 °С) на термопластавтоматах с быстрым охлаждением в пресс-формах до температуры ниже стеклования (80 °С), препятствующей кристаллизации. Затем на второй стадии преформы

подвергаются раздуву сжатым воздухом при сравнительно небольшой температуре (135 °С), когда полимер находится в высокоэластическом состоянии, в пресс-формах, которые формуют готовые бутылки, используемые, в основном, для розлива воды, пива и газированных напитков. Популярность пластиковой бутылочной ПЭТ тары с начала 90-х годов быстро растет во всем мире из-за ее несомненных преимуществ по сравнению со стеклянной тарой.

Однако при нагревании выше температуры стеклования (80 °С) изделия из ПЭТ теряют свою прозрачность из-за появления кристаллической фазы. Чтобы избежать этого, применяют сополимеры ПЭТ с полиэтиленгликолем, а также сополимеры, полученные путем замены в процессе поликонденсации части терефталевой кислоты на изофталевую, или части этиленгликоля на другой диол – 1,4-циклогександиметанол, который получают путем гидрирования исходного мономера для ПЭТ – диметилового эфира терефталевой кислоты



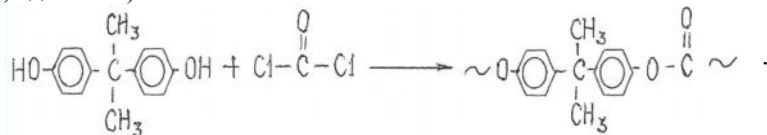
Указанные сополимеры ПЭТ-а являются полностью аморфными, или кристаллизуются очень медленно и не теряют прозрачности при нагревании. Некоторые из них имеют более низкую температуру плавления, т.е. легче перерабатываются, другие обладают улучшенными физико-механическими свойствами: жесткостью и твердостью, химической стойкостью, хорошо стерилизуются, однако имеют более высокую температуру плавления. Некоторые сравнительные теплофизические свойства полиэтилентерефталата и его сополимеров приведены в табл. 13.

Таблица 13

Сравнительные теплофизические свойства
полиэтилентерефталата и его сополимеров

Полимер	Международное сокращение	Свойство	
		температура плавления, °С	максимальная температура эксплуатации, °С
Полиэтилентерефталат (гомополимер)	PET	267	до 100
Сополимер PET с полиэтиленгликолем	PETG	220–225	80
Полициклогександиметилентерефталат	PCT	281–287	69–98
Сополимер PCT с полиэтиленгликолем	PETG	222–225	82–84
Сополимер PCT с изофталевой кислотой	PCTA	279–281	88–98

Поликарбонаты – полиэфиры угольной кислоты с фенолами находят в последнее время все более широкое распространение в различных отраслях промышленности как органические стекла последнего поколения, отличающиеся светопрозрачностью в сочетании с высокими прочностными показателями, теплостойкостью и самозатухающими свойствами (малой горючестью). К ним относится, в частности, полиэфир, получаемый пликонденсацией дихлорангидрида угольной кислоты («фосгена») с 2,2-бис-(4-оксифенил) – пропаном (бисфенолом – А, «дианом»)



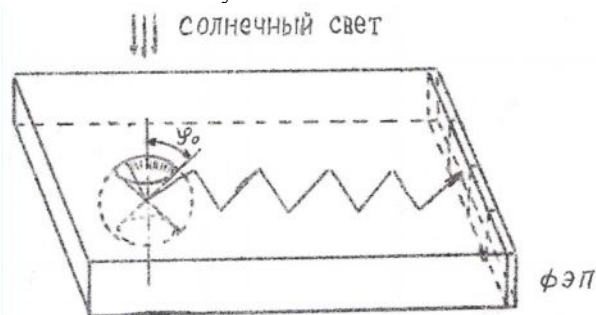
Из-за наличия в молекуле полимера объемных метильных заместителей, его кристаллизация сильно затруднена и указанный поликарбонат сохраняет прозрачность в широком диапазоне температур даже в условиях, оптимальных для кристаллизации. Это выгодно отличает его от ПЭТ-а и расширяет области использования в качестве органического стекла.

Этот полимер производится в разных странах под фирменными названиями «лексан» (США), «макролон» (Германия), «поликарбонат» (Россия). Он относится к конструкционным пластикам, поскольку наряду с прозрачностью, достигающей 90 %, обладает высокими физико-механическими свойствами. Двухслойный перегородчатый листовый материал на его основе «полигаль» используется для остекления окон, крыш, витрин, изготовления витражей, т. к. обладает высокой ударной прочностью, низким водопоглощением и атмосферостойкостью.

Наряду с листовыми материалами широко применяются и другие изделия из поликарбоната, главным образом в электротехнике, благодаря его хорошим диэлектрическим свойствам. Путем переработки этого полимера литьем под давлением производят электроустановочную арматуру, клеммовые панели, защитные экраны для телевизоров, крупногабаритные детали холодильников, компьютеров, вентиляторов, прозрачных крышек и колпаков различных приборов, сигнальных фонарей и светильников. Поликарбонат биологически инертен, устойчив к действию микроорганизмов и плесени, к растворам моющих и дезинфицирующих веществ, что позволяет использовать его в медицинской и пищевой промышленности в качестве различных деталей машин, перерабатывающих пищевые продукты, для изготовления фильтров для крови, чашек Петри, корпусов бормашин, зубных протез-

риалов, выгодно отличающихся от традиционных силикатных стекол. Органические полимеры легче и прочнее, не дают опасных осколков при разрушающих ударах, их свойства можно модифицировать заданным образом. В связи с этим полимерные стекла стали незаменимым материалом в авиа- и автомобилестроении; в строительстве: для остекления куполов, окон, веранд, парников и теплиц; в приборостроении: для изготовления смотровых стекол, электро-, радио- и телеаппаратуры; в производстве предметов широкого потребления: очков и контактных линз, фонарей, светильников, прозрачной посуды и упаковки, а также многого другого. Применение оргстекол в этом направлении подробно описано выше по каждому из полимеров.

Значительно меньше известны новые области применения органических стекол, в частности, в гелеоэнергетике. Преобразование солнечного излучения в электрическую и тепловую энергию возможно за счет различных технических устройств. Одним из них являются люминесцентные солнечные концентраторы (ЛСК), известные с начала 80-х годов. Они способны концентрировать и передавать солнечную радиацию на светочувствительную поверхность фотоэлектрического преобразователя (ФЭП) или на специальный поглотитель. Материалом для таких устройств является светопрозрачный полимер с введенным в него люминесцентным красителем. Солнечный свет, проходя через прозрачную пластину поглощается люминофором и преобразуется в люминесцентное излучение. Та часть люминесцентного излучения, которая попадает в пределы двух критических конусов, ограниченных углом падения $\varphi_0 (\varphi_0 = \arcsin n)$, где n – показатель преломления матрицы), покидает пределы ЛСК (схема). Остальное излучение претерпевает полное внутреннее отражение на поверхностях пластины, достигает ее торцевых граней и может выходить только через одну из них, являющуюся прозрачной (остальные имеют зеркальное покрытие). Для полиметилметакрилата ($n=1.45$) люминесцентное излучение на выходе составляет 74 % от всего излучения.



Концентрация светового излучения достигается за счет большой разницы в размере площади, поглощающей свет и пропускающей его. Концентрированная солнечная энергия передается на фотоэлектрический преобразователь, совмещенный с прозрачной торцевой гранью пластины. В качестве материала для прозрачной матрицы ЛСК чаще всего используется полиметилметакрилат.

Появление в начале 70-х годов оптических методов передачи и обработки информации потребовало создания волоконных световодов, которые изготавливались сначала из обычного или кварцевого стекла и применялись для передачи световых сигналов на длинные расстояния. Однако неорганические волокна имеют повышенную хрупкость, слабую радиационную устойчивость и другие технические недостатки. Это стимулировало разработку полимерных органических волоконных световодов, промышленное производство которых, например в Японии, составило в 1987 г. 6 млн. км. Основные их преимущества перед неорганическими – гибкость и эластичность, способность к многократным изгибам, низкая плотность, радиационная стойкость. Полимерный световод представляет собой длинную нить диаметром 10–10 мкм, состоящую из сердцевины и оболочки. Полимерное сырье должно соответствовать как общим требованиям, предъявляемым к оптическим материалам (высокая прозрачность в видимой области спектра, оптимальная механическая прочность и твердость), так и специальным требованиям: способность к волоконнообразованию, согласованность технологических характеристик обоих слоев, определенное соотношение коэффициентов преломления полимера – оболочки и полимера-сердцевины (первый должен быть на 2–3 % меньше второго). В качестве таких полимеров для оптических волокон первыми были опробованы полистирол (сердцевина) и полиметилметакрилат (оболочка). Сейчас в качестве материала для сердечников чаще используют поликарбонат, а оболочкой служит поли-4-метилпентен-1. Обычно оболочка изготавливается путем напыления мономера с более низким показателем преломления на готовую полимерную сердцевину с последующей полимеризацией оболочки. Используется также полиамиды в оболочке из сополимеров тефлона и некоторые другие полимеры.

Еще одним перспективным направлением применения прозрачных полимерных материалов является лазерная техника, основанная на излучении красителями, помещенными в прозрачную полимерную матрицу. Научные эксперименты, выполненные в 80-х годах, показали ряд преимуществ полимерных матриц по сравнению с кристаллами и неорганическими стеклами. К ним относятся более высокая лазерная стойкость поверхности, снижение скорости фотодеструкции красителя,

помещенного в полимерную матрицу и др. В настоящее время в качестве прозрачных лазерных сред используют 5–6 полимеров, среди которых выделяются полиметилметакрилат, поликарбонат, полистирол, эпоксиполимеры и полиуретан.

Высокий уровень требований к лазерным полимерным элементам накладывает жесткие ограничения на способ их получения. Обычные методы переработки полимеров (литье под давлением, экструзия, прессование, штамповка) мало пригодны в этом случае, поскольку они не обеспечивают высокую оптическую однородность, чистоту материала и отсутствие внутренних напряжений. Для этих целей более предпочтительными являются полимеризация в форме с оптическими поверхностями, распределение раствора полимера по оптической поверхности с последующим испарением растворителя, блочная полимеризация мономерной композиции с дальнейшей специальной механической обработкой поверхности материала.

Таким образом, мы видим, что область технического применения полимерных стекол непрерывно расширяется как и ассортимент оптически прозрачных полимеров.

3. ТЕРМОСТОЙКИЕ ПОЛИМЕРЫ

Развитие современной промышленности, создание машин и аппаратов, работающих при больших скоростях и нагрузках, а также новейшие технологии предъявляют к полимерам всё более высокие требования в отношении их физико-химических характеристик. В ответ на запросы новой техники по мере развития химии высокомолекулярных соединений создаются неизвестные ранее полимеры с улучшенными или новыми свойствами. Такие технические отрасли, как авиа и машиностроение, электроника, космическое ракетостроение и другие требуют от полимеров повышенных характеристик по тепло- и термостойкости, прочности, долговечности и пр. Этим требованиям соответствует сравнительно новый класс полимеров, названных термостойкими и объединённых не общностью химического строения, а отношением к тепловому воздействию.

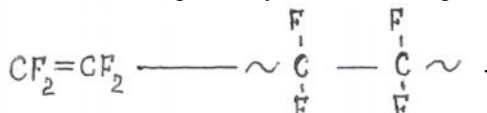
Термостойкими называют такие полимеры, которые обеспечивают стабильную эксплуатацию изделий на их основе при температурах от 200–250 °C и выше [15–26]. При этом не должны изменяться ни их агрегатные свойства, т.е. полимер не должен размягчаться или плавиться, ни их химическая структура, т.е. не должно идти деструктивное разложение химических связей в цепи или их изменение в результате сшивки цепей, называемой структурированием. Температура размягчения или плавления – физический процесс, который характеризует теплостойкость полимера, а температура, при которой начинается химическое разрушение цепи, определяет термостойкость материала. Теплостойкость и термостойкость – это два основных показателя термостойких полимеров, прямо связанных между собой, но имеющих различный физический смысл.

Большинство давно освоенных промышленностью крупнотоннажных полимеров, карбоцепного строения, полученных в основном полимеризацией виниловых мономеров (этилена, стирола, акрилатов, винилхлорида и т. п.) не соответствуют требованиям по тепло- и термостойкости, предъявляемым к конструкционным материалам. Наряду со многими достоинствами и незаменимыми качествами они имеют одинаковый недостаток: невысокую теплостойкость, которая в большинстве случаев не превышает 100 °C. Кроме того, под действием окружающей среды (тепла, кислорода воздуха, света) такие полимеры быстро «стареют», т. е. подвергаются деструктивным изменениям в результате разрыва цепи и химической модификации её осколков, в первую очередь их окисления. Полимеры теряют свои первоначальные физико-химические свойства. Потому среди карбоцепных полимеров,

главные цепи которых построены из атомов углерода, соединенных простыми ковалентными связями, термостойкостью обладают лишь единичные представители.

3.1. Карбоцепные полимеры

Политетрафторэтилен (тефлон) является одним из представителей термостойких карбоцепных полимеров, получаемых полимеризацией



Тефлон – белый кристаллический полимер с температурой плавления 327 °С. Его особенностью является высокая вязкость расплава, который не течёт, сохраняя свою первоначальную форму. Тефлон отличается также от всех известных полимеров исключительной химической стойкостью. По этому показателю он превосходит даже платину. Он не растворяется ни в одном растворителе, на него не действуют кислоты, щелочи, окислители и другие агрессивные среды. Кроме того, он биологически безвреден и огнестоек, т. е. не способен к воспламенению и горению. Его термическое разложение под действием тепла с выделением газообразных продуктов начинается лишь при температуре выше 415 °С. Температура эксплуатации этого полимера лежит в области от –270 до +300 °С.

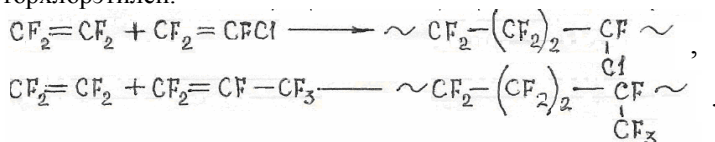
Тефлон является одним из лучших диэлектриков, а его диэлектрические характеристики сохраняются во всём интервале температур эксплуатации. Он обладает также прекрасными антифрикционными свойствами, поскольку имеет очень низкий коэффициент трения. На его основе получают материалы, наполненные порошками, также имеющими низкий коэффициент трения – графитом, бронзой, дисульфидом молибдена. Такие материалы пригодны для изготовления подшипников, работающих без смазки.

Этот уникальный полимер получают суспензионной или эмульсионной полимеризацией тетрафторэтилена в водной среде при 80 °С и небольшом давлении. В результате синтеза тефлон получают либо в виде сухого порошка (при суспензионном методе синтеза), либо в виде концентрированной мелкодисперсной пасты (латекса при эмульсионной полимеризации).

Из-за очень высокой вязкости расплава тефлона даже при температурах, близких к разложению (415 °С) его нельзя перерабатывать обычными для термопластов методами (литьём и экструзией

расплава), поэтому для тефлона разработаны специальные методы, имеющие сходство с процессами порошковой металлургии и получения керамики. Порошковый тефлон прессуют в металлических формах под давлением при комнатной температуре, а затем отформованные заготовки спекают при 360–390 °С. Концентрированные латексы применяют для пропитки различных материалов или наносят полимерное покрытие на различные поверхности методами распыления и полива. Покрытие затем сушат и подвергают спеканию при 380 °С. Методом полива латекса на подложку получают и плёнки. Тефлоновые детали различного назначения, плёнки и покрытия широко применяют в различных отраслях промышленности как антиадгезионные, электроизоляционные и антифрикционные материалы.

К недостаткам этого полимера относятся невысокая твёрдость и жёсткость, а также хладотекучесть. Под действием даже небольших механических нагрузок ползучесть тефлона приводит к деформации изделия. Для устранения этих недостатков в настоящее время разработаны несколько марок сополимеров тетрафторэтилена с различными мономерами. Общее название таких сополимеров – фторлоны. В качестве сомономеров наряду с обычными (нефторированными) мономерами используются и фторированные алкены – гексафторпропилен и трифторхлорэтилен:



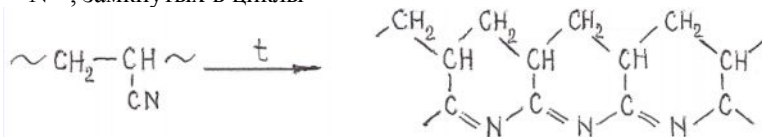
Сополимеры тефлона нехладотекучи. Они могут перерабатываться как обычные термопласты методом литья и экструзии расплава. Сополимерные плёнки прозрачны и не уступают гомополимеру (тефлону) в химической стойкости; максимальная температура их эксплуатации несколько ниже, чем у тефлона. Сополимеры тетрафторэтилена применяют преимущественно в виде плёнок, сохраняющих гибкость при температурах 90–195 °С, которые используют для упаковки, как влагозащитное покрытие деталей электронного оборудования; для облицовки металлических цистерн под плавиковую кислоту и т. д., а также для изготовления электроизоляции проводов, антикоррозионных покрытий, уплотнительных колец, втулок и других изделий.

Полиакрилонитрил формально относится к волокнообразующим теплостойким карбоцепным полимерам линейного строения. Однако после специальной термообработки при высокой температуре его химическая структура кардинально изменяется и он приобретает

исключительно высокую термо- и огнестойкость, сохраняя при этом прочностные свойства и форму исходного волокна. Сам полиакрилонитрил получают радикальной полимеризацией акрилонитрила в гетерогенных или гомогенных условиях в водной среде в присутствии окислительно-восстановительных систем



Полиакрилонитрил – труднокристаллизующийся полимер белого цвета с температурой плавления 220– 230 °С. При нагревании на воздухе этот полимер подвергается термоокислительной деструкции с выделением газообразных продуктов и разрушением цепи. Однако в инертной атмосфере в определённом режиме постепенного разложения происходит последовательное взаимодействие нитрильных групп без разрыва цепи с образованием хромофорных сопряжённых связей – C = N -, замкнутых в циклы



Образующийся при этом полимер окрашивается в оранжево-коричневый и далее в чёрный цвет. Продукты термического превращения полиакрилонитрила нерастворимы и обладают исключительно высокой термостойкостью: внесённые в пламя горелки термообработанные волокна полиакрилонитрила накаляются докрасна, но не горят и не разрушаются, кроме того они обладают полупроводниковыми свойствами. Карбонизованный полиакрилонитрил в виде волокон или ткани используется в космической и военной технике в качестве армирующего компонента при производстве огнестойких наполненных пластмасс и слоистых углепластиков. В конце 80-х годов в Казахстане на Кустанайском заводе искусственного волокна было налажено производство шёлковой акрилонитрильной нити и карбонизованной нити «Аргон». Однако с началом перестройки эти производства ликвидированы.

3.2. Полимеры ароматического строения

В отличие от полимеров карбоцепного строения ароматические полимеры, содержащие в основной цепи фениленовые циклы, отличаются более высокой тепло- и термостойкостью. В эту группу полимеров относят как линейные термопластики, так и некоторые термореактивные

полимеры, образующие при отверждении пространственно-сшитые сетки-реактопласты. Рассмотрим некоторые наиболее типичные классы этих полимеров.

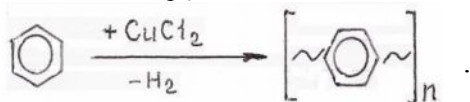
Фенольно-формальдегидные смолы – это олигомерные продукты конденсации формальдегида с ароматическими фенолами. В зависимости от условий синтеза они различаются по химическому строению, молекулярной массе и условиям отверждения, образуя две основные группы смол: резольные и новолачные. Особенности их синтеза, химического состава и структурирования были подробно описаны в разделе «Термореактивные полимеры». Здесь мы остановимся лишь на аспекте их применения в качестве термостойких пластмасс и других материалов.

Фенольно-формальдегидные смолы сами по себе не являются термостойкими. Это продукты жидкой консистенции (резолы) или твёрдые порошки (новолаки) с низкой температурой плавления, которая может колебаться от 70 до 100 °С. Как и все термореактивные полимеры фенольно-формальдегидные смолы перерабатываются в виде композиций с наполнителями. Так, для получения пластмассовых изделий из новолачных смол применяют порошковые композиции, называемые «фенопластами», которые кроме смолы (в виде тонко растёртого порошка) содержат также около 45 % наполнителя (древесной муки или другого материала), краситель и отвердитель – уротропин. Такая композиция даёт (после отверждения в пресс-форме путём термопрессования) неплавкие и нерастворимые штучные пластмассовые изделия, отличающиеся высокой жёсткостью и прочностью. Кроме того, они являются огнестойкими: не загораются при воздействии открытого пламени. По термостойкости они превосходят многие более современные термо- и реактопласты. Температура их длительной эксплуатации составляет 250 °С. Кратковременно они могут использоваться при более высокой температуре: до 500 °С – несколько часов и даже при 1000 °С – несколько минут, что иногда составляет достаточный период эксплуатации изделия. Кроме того фенопласты сохраняют высокие электроизоляционные свойства даже в условиях тепловой нагрузки. Это позволяет применять их для изготовления деталей электро- и радиотехнического назначения: цоколей, коробок электроприборов, электроштепселей и розеток, различных технических деталей, работающих при нагревании, в агрессивных средах, в пожароопасных условиях.

Резольные смолы применяют для производства древесных пластиков: слоистых, стружечных и волокнистых (фанеры, ДСП), которые получают термопрессованием соответствующего наполнителя (древесной стружки, опилок, фанеры или волокон), обработанного небольшим количеством жидкой резольной смолы. Аналогичным

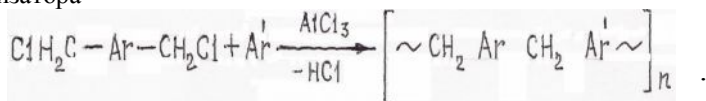
образом используют эти смолы для связывания стекловолокна, асбеста, абразивных порошков и других наполнителей в производстве тепло- и звукоизоляционных материалов, шлифовальных кругов и полотен. Кроме того резольные смолы применяются в производстве лаков, эмалей, клеев и герметиков.

Полиарилены – это относительно новый класс полимеров, основная цепь которых построена из ароматических циклов. Они отличаются исключительно высокой термической устойчивостью и могут эксплуатироваться при температуре до 500 °С. Для их синтеза применяются различные реакции, в частности, окислительная дегидрополиконденсация ароматических углеводородов в присутствии кислот Льюиса (AlCl_3 , ZnCl_2 , CuCl_2 и др.)



Некоторые арилзамещённые диацетиленовые производные способны к реакции полициклотримеризации с образованием ароматических полимеров, характеризующихся химической и радиационной устойчивостью и термической стабильностью в интервале 400–600 °С.

Термостойкие полисилилены, содержащие в цепи как фениленовые ядра, так и метиленовые звенья, могут быть получены по реакции Фриделя – Крафта в присутствии хлорида алюминия в качестве катализатора



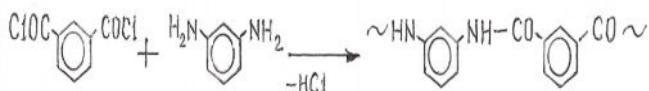
Недостатком этого класса полимеров является трудность их переработки, связанная с тем, что они не растворимы, а их плавление или размягчение начинается вблизи температуры химического разложения цепи. По этой причине формование полиариленов невозможно ни из расплава, ни из раствора. Для придания им нужной формы можно использовать лишь метод спекания, применяемый в производстве стройматериалов, керамики и в порошковой металлургии. При этом сначала в пресс-форме при комнатной температуре под давлением отпрессовывают соответствующую заготовку необходимой конфигурации и размеров (стадия брикетирования). Затем такую заготовку в свободном состоянии подвергают тепловой обработке при определенной температуре (стадия спекания). Однако, метод спекания пока мало применяется для переработки пластмасс. Поэтому и сами указанные выше термостойкие полигетероарилены не нашли широкого промышленного применения.

3.3. Гетероцепные полимеры

Основная цепь термостойких полимеров может состоять не только из углеродных атомов и ароматических циклов, но и включать другие атомы (гетероатомы) и атомные группировки, содержащие кислород, азот, серу, кремний и др. К ним относятся полимеры поликонденсационного типа – полиамиды, полиэферы, полиуретаны, полисульфоны, сшитые эпоксиды и кремнийорганические высокомолекулярные вещества – силиконы. Наибольшей термоустойчивостью отличаются полимеры, имеющие в цепи наряду с гетероатомными группировками и ароматические циклы. Мы рассмотрим лишь некоторые, наиболее типичные примеры термостойких гетероцепных полимеров.

Ароматические полиамиды – это высокоплавкие кристаллические вещества, плохо растворимые в большинстве органических растворителей. Наличие пара - замещённых ароматических звеньев в цепи обуславливает высокую кристалличность (и как следствие – высокую теплостойкость и прочность материала) благодаря жёсткости и симметрии цепей, что обеспечивает сильное межмолекулярное взаимодействие. Однако и мета-замещённые полиамиды характеризуются достаточно высокой степенью кристалличности. К числу освоенных промышленностью ароматических полиамидов относятся амидные производные изо- и терефталевых кислот. Полимеры, полученные на основе этих кислот и ароматических диаминов, обладают исключительно высокой тепло- и термостойкостью в отличие от своих алифатических аналогов (найлонов и капрона). Температуры их плавления достигают 420 и 530 °С для мета- и пара - замещённых, соответственно.

При поликонденсации дихлорангидрида изофталевой кислоты с м-фенилендиамином получают высокомолекулярный полимер (поли-м-фениленизофталамид), содержащий в цепи ароматические циклы, связанные в м-положении амидными группами



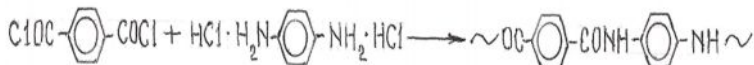
Реакция проводится обычно в растворе амидных растворителей (диметилформамида, диметилацетамида, N-метилпирролидона), которые кроме того играют роль акцепторов выделяющегося хлористого водорода. Образующийся полимер выделяют из раствора осаждением в воду. Осаждение можно совместить с процессом формования полимерного материала.

При этом реакционный раствор продавливается в осадительную ванну с водой через формующую головку (щелевой экструдер, фильеру или форсунку). В зависимости от конструкции формующей головки можно получить (в процессе осаждения полимера и отмытки растворителя) либо полимерную плёнку, либо пучок непрерывных тонких нитей, которые после вытяжки и крутки превращаются в волокно, либо тонкие короткие волокна (фибриды), образующие объёмную массу, называемую волокнисто-полимерным связующим (ВПС).

Полиамидная плёнка применяется в электротехнике как очень прочный изоляционный материал повышенной теплостойкости, способный к длительной эксплуатации в интервале 200–250 °С. Волокно из поли-м-фениленизофталамида под названием «фенилон» нашло применение в качестве высокопрочного шинного корда, ткани для работающих в «горячих» условиях (одежда рабочих «горячих» цехов, фильтры для горячих газов металлургической и других отраслей) и других целей. Материал ВПС из фенилона используется для производства особопрочных сортов синтетической бумаги для изготовления денег и документов, а также сотовых конструкций, применяемых в авиастроении.

В конце 80-х годов опытное производство волокна «фенилон» и ВПС-материала на его основе было организовано впервые в СССР в Казахстане на Кустанайском заводе синтетического волокна. Однако с началом перестройки оно было остановлено и судьба его неизвестна.

Поли-п-фенилентерефталамид, т.е. п,п-замещённый аналог «фенилона» известен под фирменным названием «терлон» (СССР) или «кевлар» (США). Жёсткость и симметрия макромолекул этого полимера обуславливает его высокую кристалличность, более высокую теплостойкость и меньшую растворимость по сравнению с м,м-замещённым фенилоном. Температура плавления терлона 520 °С. Его синтез также имеет ряд особенностей. Реакцию поликонденсации дихлорангидрида терефталевой кислоты проводят с двусолянокислой солью п-фенилендиамина в 10 %-ном растворе диметилформамида с добавкой 1 моля α-пиколина и 5 % хлористого лития по схеме



Образующийся в результате реакции полимер быстро выпадает из раствора в виде твёрдого геля, сильно ассоциированного с растворителем. Его измельчают, промывают от растворителя и высушивают. Полученный в виде порошка полимер не плавится и не растворяется в органических растворителях. Его перерабатывают из раствора в концентрированной серной кислоте, получая пленки или волокна. Эти

материалы обладают исключительно высокой прочностью и рабочей термостойкостью до 300 °С.

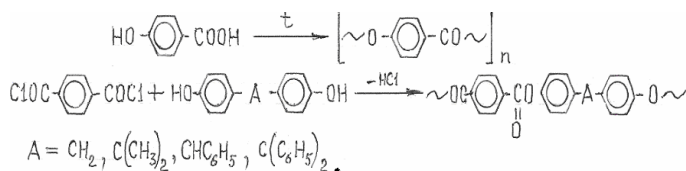
Такие уникальные свойства «кевлара» («терлона») объясняются тем, что в растворе серной кислоты при строго определенной температуре и концентрации полимера его жесткоцепные макромолекулы принимают развернутую и вытянутую конформацию. Это способствует сильной межмолекулярной ориентации между соседними и отдаленными цепями. В результате в растворе возникает упорядоченная межмолекулярная структура, называемая жидкокристаллическим состоянием. Оно сохраняется и при дальнейшем формировании волокна, а его вытяжка, обязательная в технологическом процессе, дополнительно способствует ориентации (вдоль приложения сил вытягивания) и кристаллизации макромолекул. Кристаллическая структура, ориентация молекул и, как следствие, сильные межмолекулярные взаимодействия сохраняются и в твердом полимерном материале, обеспечивая высокие физико-механические и тепло-физические характеристики волокна «кевлар» («терлон»). В табл. 14 приведены некоторые свойства этих волокон в сравнении с волокном «фенилон».

Таблица 14
Свойства волокон на основе ароматических полиамидов

Показатель	Полиамидное волокно		
	«фенилон»	«терлон» штапель	«терлон» шёлк
Прочность, МПа	140	До 1400	До 3500
Относительное удлинение, %	4–6	1,0–1,5	4,0
Модуль упругости, МПа	3000	16000	60000
Плотность, г/см ³	1,38	1,46	1,44
Температура плавления	430 °С	520 °С	520 °С

Ткани из этого волокна применяют для производства пуленепробиваемых жилетов, особо прочного армирующего материала для пластмасс, с целью резкого повышения их прочности, шинного корда для большегрузных и высокоскоростных машин, который имеет преимущества даже по сравнению с металлокордом, поскольку обладает меньшей массой, большей прочностью и долговечностью.

Полиарилаты – сложные ароматические полиэфиры, которые получают поликонденсацией либо ароматических оксикарбоновых кислот, либо смеси двухосновных фенолов с изо- или терефталевыми кислотами, согласно следующим уравнениям:



Полиарилаты – это кристаллические высокоплавкие полимеры, которым свойственна высокая тепло- и термостойкость, хорошие диэлектрические показатели в широком диапазоне температур, устойчивость к действию агрессивных сред, УФ-и ионизирующего излучения. Сравнительные термические характеристики полиарилатов различной химической структуры представлены в табл. 15.

Таблица 15
Термические свойства полиарилатов на основе бисфенолов
и дикарбоновых кислот

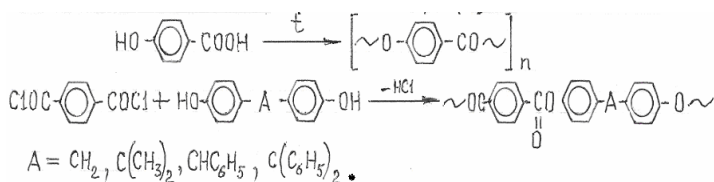
Исходные мономеры		Т _{пл.}	Т _{дэ} *	Т _{н.р.} **
Бисфенол	Кислота			
	Изофталевая	320	170	350
	Терефталевая	>500	250	440
	Изофталевая	275	180	360
	Терефталевая	350	200	400
	4,4'-дифенилдикарбоновая	>400	220	420

Т_{н.р.}** – температура начала термического разложения на воздухе

Т_{дэ}* – максимальная температура длительной эксплуатации

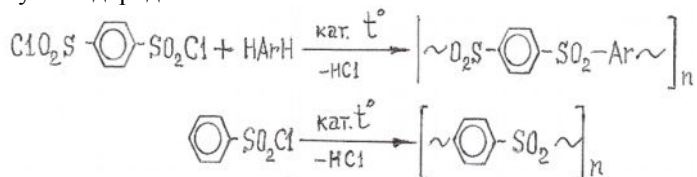
Полиарилаты могут перерабатываться литьём под давлением, пресс литьём и прессованием. Они находят применения как термостойкие конструкционные и антифрикционные пластмассы, как плёнки и фильтрующие материалы.

Полифениленсульфиды (полисульфиды) – кристаллизующиеся полимеры, одни из самых теплостойких термопластов с температурой плавления 280–285 °С. Его производство базируется на реакции поликонденсации ароматических дигалоидпроизводных с сульфидами щелочных металлов или с элементарной серой и карбонатом натрия. Соответствующие реакции протекают по схемам



Образующийся при этих реакциях полисульфид принадлежит к так называемым суперконструкционным материалам, перерабатываемым из расплава, обычно применяется в композициях со стекловолокном или минеральными наполнителями. Изделия из таких композиций имеют температуру длительной эксплуатации при 240 °С, а кратковременной при 260 °С. Полисульфид не подвергается химической деградации до 400 °С, обладает самозатухающими свойствами без добавок антипиренов. Он имеет высокую стабильность размеров и малую ползучесть при высоких температурах. Рекомендуются для точного литья и литьевого прессования.

Полисульфоны – это группа ароматических полимеров, содержащих в основной цепи SO₂ – мостики между фениленовыми циклами. Их синтез основан на реакции Фриделя – Крафта. В качестве мономеров используются ароматические сульфохлориды в смеси с ароматическими углеводородами



Реакция поликонденсации протекает в расплаве при 230–320 °С (в зависимости от природы углеводородного компонента) или в растворе нитробензола, серуглерода, хлорированного дифенила в присутствии кислот Льюиса (FeCl₃, SnCl₃ и др). Полисульфоны обладают упругостью, хорошими прочностными свойствами в широком диапазоне температур от –100 до +200 °С. После теплового воздействия при 150–200 °С в течение длительного времени, физические и электрические свойства полимера изменяются незначительно. Кроме того, эти полимеры биологически инертны и устойчивы к действию гамма-излучения. Области применения полисульфонов разнообразны, их широко применяют как теплостойкий литьевой материал в машиностроении, электронике, электротехнике, медицине, аэрокосмической технике. Ведущие зарубежные фирмы выпускают значительный ассортимент

ароматических полисульфонов и модифицированных материалов на их основе.

Полиэфирсульфоны – близки по структуре и свойствам к полисульфонам. Они также относятся к числу суперконструкционных термостойких пластиков, содержащих SO_2 – группы в цепи. Однако их способ получения отличен: синтез проводят путём поликонденсации щелочных солей бисфенолов с ароматическими дигалогенидами, в которых атомы галоида активированы электроноакцепторными сульфогруппами. Процесс проводят в растворе диметилсульфоксида при нагреве до 140°C в отсутствии катализатора. Реакция протекает быстро и практически не сопровождается побочными процессами

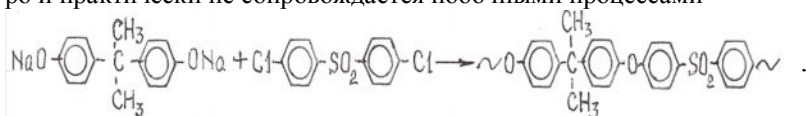


Таблица 16
Теплофизические характеристики термостойких полимеров

Полимер	Международное сокращение	Температура, $^\circ\text{C}$			
		Плавления	Стекло-вания	Длительно-го исполь-зования	Изгиба под на-грузкой 1,85 МПа
Полиарилаты		до 400	до 190	160	180–350*
Полиэфирэфиркеттоны	PEEK	до 330*	149–200	230–290*	160–315*
Полифениленсульфид	PPS	280–285	85	185	135–138
Полисульфоны	PSF		190	160–170	200–225
Полиэфирсульфоны	PES	до 300	220	200	220
Полиамидоимиды	PAI	до 350	290	250	275
Полиэфиримид	PEI		217	170–180	190–200
Полиимиды	PI	-	-	300–350	360

* – в зависимости от химической структуры

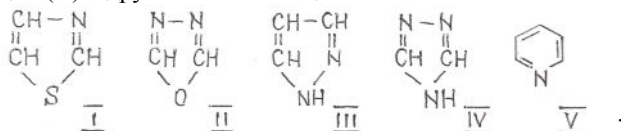
Полиэфирсульфоны – прозрачные бесцветные или окрашенные аморфные полимеры, стабильные на воздухе до 400°C , не изменяющиеся после многократного плавления (около 300°C). Физико-механические и диэлектрические свойства сохраняются при эксплуатации изделий из полиэфирсульфона в интервале от -100 до $+200^\circ\text{C}$. Этот

полимер весьма стоек к ударным нагрузкам, к горячей воде и пару – применяется для изготовления конструкционных деталей автомашин, станков, бытовой электротехники. Переработку этих полимеров проводят методами прессования (около 200°С), литья под давлением (при температуре расплава 345–400 °С) и экструзии. Отдельные марки полиэфирсульфонов используют для приготовления лаков и связующих для стеклопластиков. В конце 80-х годов опытное производство этого полимера было организовано в Казахстане на заводе пластмасс в г. Шевченко. Однако с началом перестройки оно было свёрнуто и законсервировано.

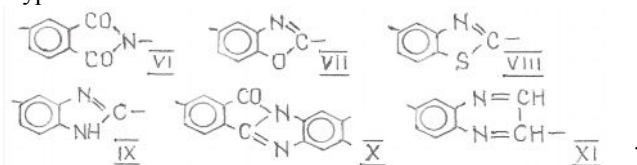
Сравнительные теплофизические характеристики термостойких гетероцепных полимеров приведены в сводной табл. 16.

3.4. Полигетероарилены

Новую страницу в истории термостойких полимеров открыло создание большого класса полимеров поликонденсационного типа, основная цепь которых включает наряду с ароматическими и гетероциклические звенья. Именно эти полимерные структуры показывают выдающуюся термическую устойчивость, которая ранее была недостижимой для органических материалов. Ряд пяти- и шестичленных гетероциклов, содержащих атомы азота, кислорода, серы при включении в полимерную цепь существенно повышают её термическую устойчивость. К числу таких гетероциклов относится тиазол (I), оксадиазол (II), пиразол (III), триазол (IV), пиридин (V) и другие азотистые циклы

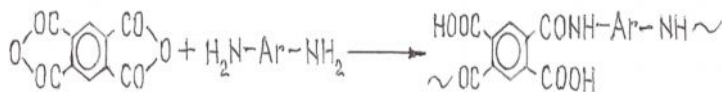


Наибольший эффект повышения тепло- и термостойкости достигается, если гетероциклы в полимерной цепи конденсированы с бензольными циклами. Примерами таких структур являются: бензимидазные (VI), бензоксазольные (VII), бензтиазольные (VIII), бензимидазольные (IX), пирроновые (X), хиноксалиновые (XI) и другие подобные структуры

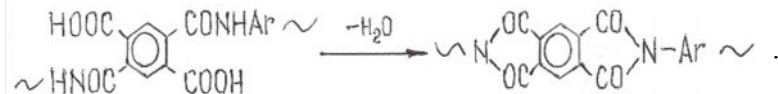


Мы остановимся лишь на некоторых из этих новейших полимеров, получивших название полигетероарилены и нашедших промышленное применение.

К числу полимеров этого класса, наиболее изученных и освоенных в производстве, относится полипиромеллитимид, который синтезируют путём поликонденсации пиромеллитового ангидрида с ароматическими диаминми. Реакция протекает в две стадии: на первой проводят прямое взаимодействие исходных мономеров при комнатной температуре в растворе полярных растворителей амидного типа (диметилформамид, диметилацетамид, N-метилпирролидон)



При этом в растворе образуется высокомолекулярная полиамидокислота (ПАК), которую можно выделить из раствора либо в виде порошка путём осаждения в спирт или воду, либо в виде плёнки путём полива раствора на подложку с последующим высушиванием. Кроме пиромеллитового диангидрида в этой реакции используют ангидриды и других ароматических кислот, бензофенонтетракарбоновой и т.п. Вторая стадия – полициклизация, протекает по схеме

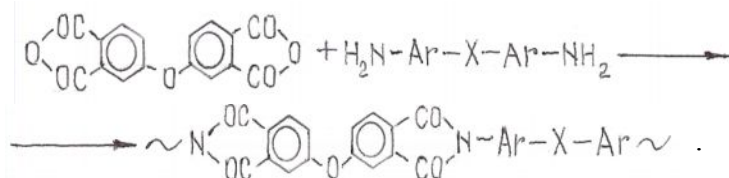


Эта реакция сопровождается выделением воды и приводит к образованию неплавкого и нерастворимого линейного полиимида. Полициклизацию можно проводить термически, постепенно нагревая ПАК в вакууме до температуры 250–300 °С, или химически, путём дегидратации ПАК смесью уксусного ангидрида с пиридином при нагревании. Образующийся полиимид представляет собой окрашенный в жёлтый или темно-красный цвет продукт (порошок или плёнка), неплавкий и нерастворимый в органических растворителях; его термостойкость достигает 500 °С.

Полипиромеллитимид и другие ароматические полиимиды имеют выдающиеся механические и диэлектрические свойства в широком диапазоне температур от –270 °С до температуры нулевой прочности (800–900 °С). Плёнки на основе этих полимеров очень прочны, эластичны и сохраняют механические свойства до очень высоких температур. Например, при 500 °С полипиромеллитимидная плёнка (Н-плёнка) вдвое прочнее, чем плёнка из полиэтилена при комнатной температуре. При некоторых условиях Н-плёнка превосходит по

термостойкости даже металлы. Термическая стабильность по электрическим характеристикам для неё ещё выше, чем по механическим. Температура стабильной длительной работы Н-плёнки составляет 250–270 °С на воздухе и 325–350 °С в инертной среде. Это не может быть обеспечено ни одним из других существующих плёночных полимерных материалов. Исключительно высока также её радиационная стойкость. Основная область применения таких плёнок – электроизоляционные материалы класса нагревостойкости «Н».

Из ароматических полиимидов помимо плёнок можно изготавливать и другие технические материалы – волокна, пластмассы, эмали, заливочные компаунды и клеи. Так, например, пластмассовые изделия можно получать из полиимида, синтезированного на основе диангида дифенилоксидтетракарбоновой кислоты и многоядерных ароматических диаминов, содержащих окисные и другие «шарнирные» мостики между фениленовыми кольцами

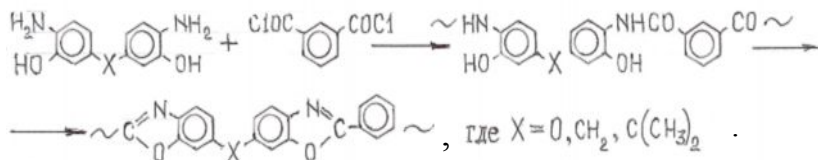


Подобные полиимиды имеют чёткую температуру плавления с переходом в вязкотекучее состояние и могут перерабатываться как обычные термопласты методами литья и прессования. Американская фирма «Дженерал электрик» выпускает полиэфиримидные смолы «ультем» специального назначения для таких применений, где требуется высокая степень прочности и исключительная стойкость к высоким температурам, при которых одновременно сохраняется модуль упругости при изгибе, ударная прочность и стабильность размеров. Пластмассовые изделия из смол «ультем» наряду с высокой теплоустойчивостью и прочностью обладают жёсткостью, сопротивлением ползучести, стойкостью к УФ – излучению и радиации. Они пригодны к применению в пожароопасных условиях, поскольку не воспламеняются при воздействии открытого огня, а их медленное разложение при высоких температурах (в условиях сильного пожара) сопровождается малым выделением дыма, который не является высокотоксичным, как бывает при горении и терморазложении других пластмасс (например, поливинилхлорида, полиолефинов, полиуретанов и др).

Используя раствор ПАК, полученный на первой стадии синтеза полиимидов, в качестве лака для пропитки армирующих материалов, например, стеклоткани, получают препреги – исходный материал для

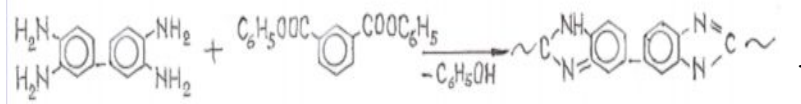
слоистых пластиков. После высушивания от растворителя и последующего термопрессования нескольких слоёв препрегов происходит одновременное плавление ПАК и её имидизация. В результате получают монолитный и прочный, полностью циклизированный полиимидный стеклопластик любой заданной толщины. Растворы ПАК используют также для эмалирования электропровода с последующей термической имидизацией материала. По рабочим свойствам полиимидные эмали далеко превосходят все ныне существующие. Такая изоляция проводов резко увеличивает сроки их службы при высокой температуре.

Ещё одним классом термостойких полимеров являются полибензоксазолы, получаемые двухстадийным синтезом бис-(о-аминофенолов) с дихлорангидридами изо- и терефталевых кислот



Как и в случае полиимидов, на первой стадии, которая проводится в растворе полярных амидных растворителей при комнатной температуре образуется линейный полиамид с гидроксогруппами в о-положении к амидной связи. Вторая стадия синтеза проводится при постепенном нагреве до 350 °С в вакууме и приводит к дегидроциклизации с образованием бензоксазольных циклов. Термостойкость таких полимеров достигает в зависимости от химической структуры 400–450 °С.

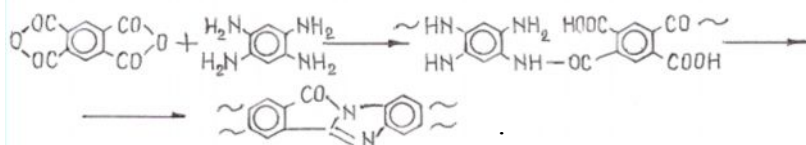
К числу термостойких полимеров, весьма перспективных для практического применения, относятся полибензимидазолы. Они отличаются выдающейся тепло- и термостойкостью в сочетании с исключительной химической устойчивостью. Синтез этих полимеров базируется чаще всего на поликонденсации ароматических тетрааминов с дифениловыми эфирами ароматических дикарбоновых кислот



Эти полимеры имеют высокую жёсткость цепи и, как следствие, они плохо растворимы в большинстве растворителей. Снижение жёсткости цепи подбором мономеров приводит к улучшению растворимости. Полибензимидазолы весьма термостойки и не размягчаются до

температуры разложения, которая может достигать 500 °С. Эти полимеры используют в качестве связующего для стеклопластиков, способных к длительной эксплуатации при 370 °С и кратковременной – при 540 °С.

Родственный, полибензимидазолам, класс термостойких полимеров назван пирронами (полибензимидазопирролонами). Они содержат в цепи конденсированную полициклическую группировку из циклов трёх типов – бензольных, имидазольных и пирролоновых. Синтез этих полимеров осуществляют путём двухстадийной поликонденсации диангидридов ароматических кислот с ароматическими тетраминами



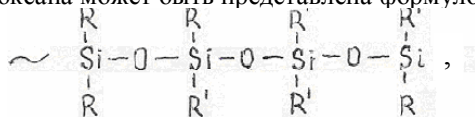
Пирроны по термостойкости превосходят полибензимидазолы и полипирромеллитимиды. Они могут применяться в виде плёнок, покрытий, связующих для стеклопластиков. Наряду с выдающейся термостойкостью они обладают высокой устойчивостью к действию радиации, выдерживая дозу гамма-облучения в 1000 Мрад.

Приведённые нами примеры термостойких полигетероариленов не исчерпывают всего их многообразия. Область синтеза этого интересного класса полимеров непрерывно расширяется, и они находят всё новые применения.

3.5. Кремнийорганические полимеры (силиконы)

Высокомолекулярные вещества, содержащие в молекуле атомы кремния наряду с атомами других элементов (углерода, кислорода, азота, серы и пр.), составляют обширный класс термостойких силиконов. Они широко используются для получения различных материалов – каучуков, лаков и эмалей, герметиков, клеев и жидкостей технического применения (теплоносители, смазочные масла, гидравлические среды, антиадгезионные смазки). Основная полимерная цепь кремнийорганических полимеров может быть построена по-разному: 1) содержать только неорганические элементы – Si, O, S, N; 2) иметь чередующиеся атомы кремния и углерода; 3) иметь органический каркас (главную цепь) и атомы Si в боковых заместителях в составе радикалов, содержащих другие атомы. Наиболее широкое применение нашли полимеры – полиорганосилоксаны, содержащие в главной цепи чередующиеся атомы кремния и кислорода, а углерод находится в их молекулах лишь в составе групп бокового обрамления цепи – алкильных и фенильных заместителей. Развитие крупнотоннажного произ-

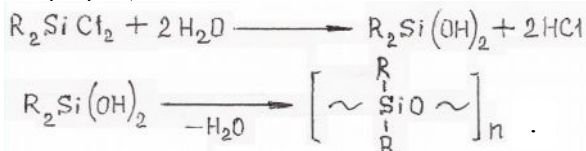
водства полисилоксанов связано с возможностью их применения в качестве термостойких каучуков и резин. Они, как и органические полимеры, могут иметь линейное, разветвленное или сетчатое строение, а также содержать в цепи силоксановые циклы. Типичная структура линейного полисилоксана может быть представлена формулой



где R и R' – CH₃, C₂H₅, CH = CH₂, C₆H₅.

Исходным сырьём для силиконов служат органоалкоксиланы (R₂Si(OR)₂) и органохлорсиланы R₂SiCl₂, которые в свою очередь получают из неорганических соединений – трихлорсилана (SiHCl₃) и четырёххлористого кремния (SiCl₄). Органохлорсиланы можно получить из технического кремния и хлористых алкилов (или арилов) с последующим разделением продуктов синтеза и глубокой очисткой мономеров (органодинхлорсиланов). Присутствие даже следов монохлорсиланов (R₃SiCl) в количестве более 0,0001 % мешает полимеризации, а наличие трихлорсилана (R₃SiCl₃) приводит к получению сшитого полимера, непригодного для переработки в резину.

Основным методом синтеза силиконов является гидролитическая поликонденсация органодинхлорсиланов, которая протекает в две стадии: сначала при гидролизе образуются органодингидроксисиланы, которые затем превращаются в полисилоксаны



Образующийся в результате поликонденсации силиконовый каучук представляет собой прозрачную бесцветную легко растекающуюся желеподобную массу без запаха и вкуса, хорошо растворимую во многих органических растворителях. Силиконы, как и обычные органические каучуки, способны к вулканизации (структурированию), т. е. трёхмерному сшиванию цепей с потерей растворимости, а частично и пластичности. Вулканизация силиконов протекает при нагревании до 150 °C под действием специальных агентов – инициаторов (органических перекисей: бензоила, третичного бутила и др.).

Вулканизованные силиконовые каучуки – резины превосходят по свойствам резины всех других каучуков по таким показателям, как термостойкость (180–200 °C), морозостойкость (до –100 °C), атмосферостойкость, диэлектрические свойства, которые не изменяются при длительном выдерживании в воде, их электрическая прочность состав-

ляет 10– 40 кВ/мм. Изделия из силиконовых резин выдерживают эксплуатацию при 150 °С в течение 30 лет, а при 200 °С до 6 лет. Эти качества позволяют использовать силиконовые резины для электроизоляции проводов, кабелей, машин, электронных приборов, теплоустойчивых воздухопроводов, а также в качестве теплозащиты оборудования и корпусов спутников и ракет при прохождении ими атмосферы. Физическая инертность силиконовых резин позволяет широко применять их в медицине при изготовлении трубок для переливания крови, искусственных клапанов сердца, полимерных имплантантов различных органов и тканей при хирургических операциях.

Промышленность выпускает для переработки в изделия готовые резиновые смеси, которые содержат кроме силиконового каучука все другие необходимые компоненты: усиливающие (армирующие) добавки, такие как аэросил – высокодисперсный кварцит – SiO_2 , оксиды титана (TiO_2), алюминия (Al_2O_3) и др., а также инициаторы вулканизации и агенты, задерживающие преждевременную вулканизацию, термостабилизаторы – оксиды железа, печная сажа, соли церия и др.

Переработка силиконовых смесей ведётся на обычном оборудовании резиновых заводов. При этом используются различные методы, например, прессование в форме с получением сначала отформованных заготовок, которые затем вулканизируют при нагревании до 200–250 °С в котлах с постоянной циркуляцией воздуха, способствующего протеканию химических процессов вулканизации. Для переработки готовых силиконовых смесей применяют также литьё под давлением предварительно разогретых смесей, когда одновременно протекает и формование, и вулканизация. Применяются кроме того и процессы шприцевания и каландрирования.

Наряду с каучуками и резинами полиорганосилоксаны широко используют для производства термостойких лаков и эмалей. В их состав кроме плёнообразующего кремнийорганического полимера могут входить пигменты, наполнители, органические растворители, ускорители высыхания. Кремнийорганические лаки и эмали используют для защиты различных изделий и конструкций от воздействия высоких температур, влаги, солнечной радиации, химической и атмосферной коррозии и других факторов. Находят разнообразное применение и кремнийорганические клеи. В этом случае чаще всего используют силосканы с фениловыми группами в боковом оформлении цепи, отличающиеся наибольшей тепло- и термоустойчивостью. Они могут длительно эксплуатироваться при 300 °С, а кратковременно и при более высокой температуре (1 час при 1000 °С).

Таким образом мы видим, что класс термостойких полимеров исключительно разнообразен. Он включает полимеры различного химического строения и позволяет использовать полимерные изделия в самых экстремальных условиях: при воздействии высоких температур (от 300 до 500 °С, а кратковременно и выше), жёсткой радиации, агрессивных сред.

4. ИОНООБМЕННЫЕ СМОЛЫ

Ионообменные смолы (иониты) – это твердые гранулированные синтетические полимеры, нерастворимые в воде и органических растворителях, которые содержат диссоциирующие функциональные группы. Они способны обмениваться ионами с обычными низкомолекулярными электролитами, находясь с ними в контакте в водных растворах. При этом ионы, присутствующие в растворе, могут быть полностью удалены за счет химического связывания твердой фазой ионита, который взамен выделяет в раствор свои противоионы. Так, например, ионит, содержащий кислотные функциональные группы (SO_3H , COOH и др.), может связывать катионы металлов из раствора, отдавая взамен ионы протона. Такое явление называется ионным обменом (иногда употребляется неправильный термин «сорбция» на ионитах).

Впервые явление ионного обмена было обнаружено на почвах в 1850 г. Настоящее его понимание стало возможным лишь позднее, после разработки теории электролитической диссоциации. Сначала ионный обмен изучался на природных объектах минерального происхождения – почвах и грунтах, глинах, цеолитах, алюмосиликатах. Позднее появились синтетические полимерные иониты органического строения. Первые же опыты практического применения этих веществ дали настолько эффективные результаты, что иониты почти сразу стали применяться в промышленных масштабах. Благодаря этому были усовершенствованы многие технологические операции и созданы совершенно новые. Так, например, разработка метода «сорбции» ионитами ничтожных количеств катионов кальция, содержащихся в крови и ответственных за её свёртываемость, привела к созданию современных станций консервации крови, открыла новые возможности для развития хирургии. Другой пример – промышленное производство сахара, где внедрение очистки сахарных сиропов путем фильтрации через ионообменники, позволило снизить потери сахара на 10 – 12 % и улучшить его качество.

Более интенсивное развитие области синтеза и применения ионообменных смол начинается в конце второй мировой войны с возникновением атомной промышленности. Сложный комплекс проблем извлечения и переработки ядерного горючего, выделения и очистки радиоактивных изотопов, удаления и обезвреживания радиоактивных отходов потребовал создания новых химических методов, многие из которых основаны на явлениях ионного обмена. В эти годы был разработан ряд важнейших технологических процессов, синтезированы многие

органические иониты, интенсивно развивались методы применения ионного обмена и основы его теории.

Рассмотрим подробнее этот интересный ряд полимерных веществ. Огромный ассортимент ионообменных смол можно разделить на несколько больших классов в зависимости от характера ионогенных групп. Иониты одного и того же класса обладают общностью основных свойств. Это следующие классы:

Сильнокислотные катиониты (в СССР они отмечались маркой «КУ»). К этой группе относятся иониты, способные к обмену катионов и имеющие в своей структуре остатки сильных минеральных кислот (преимущественно серной и фосфорной). Они могут находиться либо в своей основной – кислотной форме (т.е. обменивающимся катионом является протон), либо в солевой форме, т. е. могут содержать вместо протона другие подвижные катионы (Na^+ , Ca^+ и пр.), способные к катионному обмену с растворами электролитов. Эти смолы способны поглощать (обменивать) катионы из щелочных, нейтральных и кислых растворов, т. е. ведут себя в реакциях ионного обмена как сильные минеральные кислоты, способные к реакциям обмена в любых средах (при любом значении pH).

Слабокислотные катиониты (класс «КБ»). К ним относятся иониты, имеющие в своей структуре остатки органических кислот (главным образом карбоксильные группы). Они обладают способностью поглощать катионы только из щелочных сред и по своим свойствам аналогичны слабым органическим кислотам.

Слабоосновные аниониты (класс «АН»). Сюда относятся иониты, содержащие слабые органические основания, преимущественно аминогруппы (первичные, вторичные и третичные). Они поглощают анионы только из кислых растворов и только сильных минеральных и органических кислот.

Сильноосновные аниониты (класс «АВ»). Эти иониты содержат в своём составе сильные органические основания (преимущественно четвертичные аммониевые). Они обменивают ионы в кислых, нейтральных и щелочных средах и поглощают слабые минеральные и органические кислоты. По своим свойствам этот класс ионитов подобен сильным минеральным щелочам.

Существует также класс амфотерных ионитов, которые содержат в своей структуре одновременно и кислотные и основные группы. Такие ионообменники называют также полиамфолитами.

С помощью указанных классов ионообменных смол удастся решать самые разнообразные технологические задачи в различных отраслях промышленности и хозяйственной деятельности. Для примера

мы рассмотрим несколько типичных случаев применения ионообменных технологий.

1. В химической и пищевой промышленности, в атомной энергетике и в других областях производства требуются большие количества воды, совершенно свободной от солей. Получать воду необходимой чистоты выпариванием экономически невыгодно. Дешевле, быстрее и проще очищают воду от солей с помощью ионитов. Вначале исходную воду пропускают через фильтр, заполненный катионитом в кислотной форме (Н-катионит). Все содержащиеся в воде катионы поглощаются катионитом, а в воду выделяются ионы водорода, подкисляя её. «Кислую» воду направляют на второй фильтр, заполненный слабоосновным анионитом, который поглотит почти все содержащиеся в воде анионы кислот. После этого в воде останется только кремневая кислота в ничтожном количестве, равном пределу растворимости. Но даже её при необходимости можно удалить фильтрацией на третьей колонке, заполненной сильноосновным анионитом. Такая вода равноценна по качеству дистиллату двойной перегонки.

2. Для производства фенолформальдегидных пластмасс требуется большое количество формалина. Промышленный формалин всегда загрязнен солями железа и кислотами, которые являются вредными примесями на стадиях поликонденсации. Очистка от этих примесей химическими методами удорожает производство пластмасс в 1,5–2 раза. Ионитовая очистка формалина требует всего лишь фильтрации через катионитовый фильтр, поглощающий катионы железа, а затем через анионитовый, связывающий кислоты.

3. Тепловые станции и бытовые котельные, обеспечивающие централизованное снабжение горячей водой должны очищать природную воду только от солей жесткости (гидрокарбонатов кальция и магния). Они образуют в процессе нагрева накипь, которая снижает теплообмен и создает аварийные ситуации при работе паровых котлов. Для этого воду фильтруют через колонку, заполненную катионитом в солевой, Na-форме. При этом происходит ионный обмен: катионы Ca и Mg выводятся из раствора, поглощаясь ионитом, который отдает в раствор катионы натрия, не образующие солей жесткости. Вода в результате этого «умячается» и накипь не образуется.

Мы привели самые простые примеры применения ионитов, не касаясь теории ионного обмена, которая рассматривается в специализированной литературе, посвященной ионообменным смолам. А теперь вернёмся к непосредственной теме нашего обсуждения и рассмотрим полимеры, применяемые в качестве ионообменников.

4.1. Химическая структура и способы получения

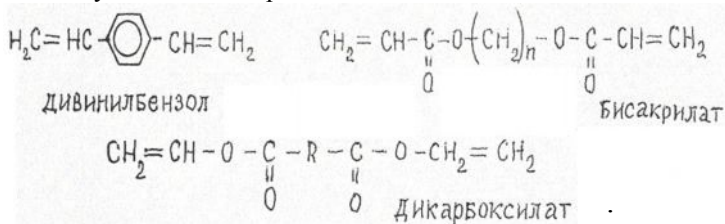
Иониты получают на основе полимеров как полимеризационного, так и поликонденсационного типа. Функциональные ионогенные группы могут быть введены либо в мономер (до полимеризации), либо в готовый полимер за счет реакции полимераналогичного превращения [27–32].

Хорошо известно, что введение в цепь линейного полимера ионогенных функциональных групп способствует его растворимости в воде и других полярных растворителях. Поэтому, чтобы получить твердый нерастворимый ионит, необходимо провести сшивку полимерных цепей. Эта операция является обязательной, её проводят обычно на стадии синтеза полимера (при полимеризации или поликонденсации). В зависимости от степени сшивки и типа сшивающего агента иониты делятся на гелевидные (микропористые), макросетчатые и макропористые. Структура первых представляет собой трехмерную макромолекулярную сетку с короткими поперечными сшивками. Такие иониты в ненабухшем состоянии лишены пористости и представляют собой однофазные стекловидные тела, не способные к ионному обмену. В результате же набухания в растворителе расстояния между элементами полимерной структуры такого ионита существенно увеличиваются, доступность ионогенных групп возрастает и он приобретает способность к обмену ионами с окружающей средой. Разновидностью этих смол являются макросетчатые иониты, которые синтезируют в присутствии сшивающих агентов с длинной молекулярной цепью между концевыми непердельными группами. Они обеспечивают образование ионитов с большим расстоянием между элементами сшиваемых макромолекул. Вследствие этого повышается и проницаемость ионитной матрицы в набухшем состоянии по отношению к крупным ионам.

Макропористые смолы имеют губчатую структуру; они пронизаны каналами (истинными порами), достигающими нескольких десятков нм (несколько сот ангстрем) в поперечнике. Пористость таких смол обеспечивает высокую скорость обменных процессов в водных и неводных средах. Микро- и макро- пористые ионообменные смолы получают способами, существенно различающимися между собой.

При синтезе микропористых (гелевых) смол методом полимеризации в реакцию вводят сомомеры, содержащие в молекуле две непердельные связи, способные к сополимеризации с основным мономером. Например, при полимеризации стирола чаще всего используют в качестве сшивающего агента дивинилбензол, количество которого можно изменять от 2 до 4–12 % (иногда и более, до 30 %). Для сшивки

(структурирования) наряду с дивинилбензолом используются и другие диолефины: диэфиры двухосновных кислот с ненасыщенными спиртами или двухатомных спиртов с ненасыщенными кислотами

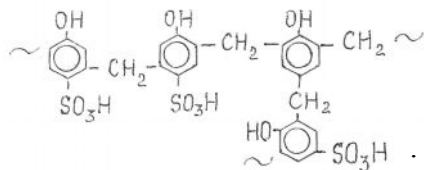


В случае поликонденсации при получении микропористых смол в реакционную смесь вводят сомономер, содержащие три и более функциональные группы, способные к поликонденсации, либо модифицируют цепь полимера неопределенными связями, способными к сшивке полимеризацией при повышенной температуре или под действием инициаторов.

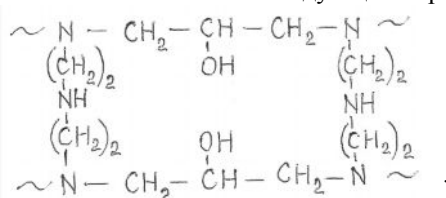
При синтезе макропористых смол применяют другие методы. Например, при сополимеризации виниловых мономеров в растворителях, растворяющих мономер, но не растворяющих полимер, можно получить полимеры различной пористости, варьируя содержание сшивающего агента и растворителя. Создание макропор возможно также путем введения линейного полимера в мономер в процессе синтеза трехмерной матрицы с последующей экстракцией линейного полимера из частиц готовой ионообменной смолы. Известны и другие способы синтеза макропористых ионитов.

Для введения ионогенных групп необходимого строения используют три основных пути синтеза: 1) поликонденсация соединений, содержащих ионогенные группы; 2) сополимеризация виниловых мономеров, содержащих ионогенные группы, со сшивающими диеновыми мономерами; 3) полимераналогичные превращения готовых полимеров с целью введения ионогенных групп. Рассмотрим каждый из этих путей подробнее:

1. Первыми в истории химии были получены катиониты со слабокислотными фенокси-группами или сильнокислотными SO_3H – группами путем поликонденсации формальдегида с фенолом или фенолсульфокислотой соответственно. В процессе синтеза сначала происходит образование олигомера, который на второй стадии подвергают термическому отверждению. В результате получается трехмерно сшитый полимер пространственного строения

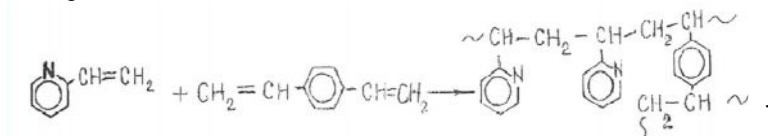


Аниониты поликонденсационного типа могут быть получены по этой же реакции при взаимодействии формальдегида с ароматическими аминами, с мочевиной, с меламином и другими азотистыми основаниями. Еще одним примером синтеза анионита по реакции поликонденсации служит взаимодействие эпихлоргидрина с полиэтиленполиамином, в результате которого получается слабоосновной ионит следующего строения:



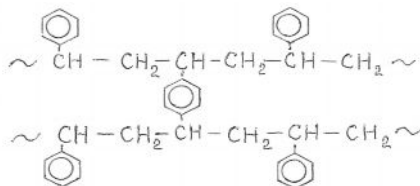
Таким же путем можно получить сильноосновные аниониты, проводя поликонденсацию эпихлоргидрина с азотистыми гетероциклами, например с пиридином.

2. Сополимеризация винильных мономеров, содержащих ионные группы в молекуле, позволяет получать полимеры регулярной структуры с высокими физико-химическими характеристиками. Так, например, слабоосновной анионит можно получить сополимеризацией винилпиридина с дивинилбензолом

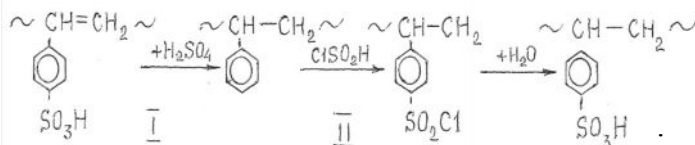


Однако использование этого метода в промышленности сдерживается из-за малой доступности и дороговизны большинства винильных мономеров с ионогенными группами.

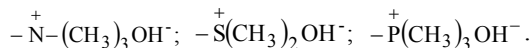
3. Значительно шире применяется для синтеза промышленно важных ионитов реакция полимераналогичных превращений с использованием в качестве исходного сырья готовых полимеров как полимеризационного, так и поликонденсационного типа. Чаще всего используются сшитый сополимер стирола с дивинилбензолом, полученный суспензионной полимеризацией. Элементарное звено образующегося сшитого (структурированного) сополимера можно представить следующей формулой:



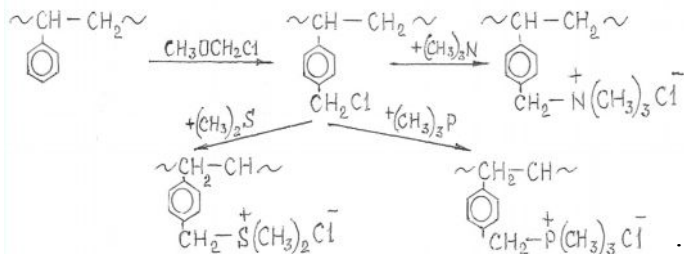
Содержание сшивающего агента (дивинилбензола) может изменяться от 2 до 12 %. Оно определяет количество поперечных связей и набухаемость полимера в растворителях. В такой сополимер можно вводить различные ионогенные группы. В частности, наибольшее применение нашли сульфокатиониты (катионит КУ-2). Сульфогруппы вводят путем сульфирования сополимера (I) серной кислоты или олеумом. Используется также реакция сульфохлорирования хлорсульфоновой кислотой с последующим гидролизом продукта реакции (II). Для простоты схемы этих и последующих реакций представлены на примере элементарного звена полистирола



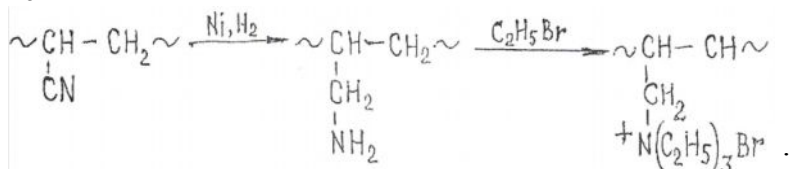
На основе сшитых сополимеров стирола и дивинилбензола осуществляют также синтез анионитов различной основности. Для этого проводят сначала реакцию хлорметилирования в присутствии катализатора Фриделя-Крафтса, а затем образующийся продукт подвергают взаимодействию с аминами, диметилсульфидом или триалкилфосфином, вводя в полимер соответственно аммониевые, сульфониевые или фосфониевые группы, являющиеся солями четвертичных аммониевых и других органических оснований:



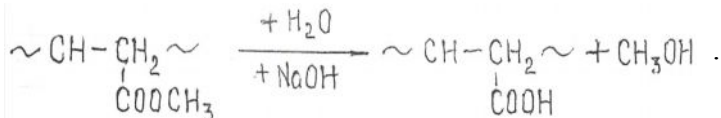
Введение этих групп протекает по схеме



Полимераналогичным превращениям подвергают и многие другие виниловые полимеры. Так, например, полиакрилонитрил, сшитый дивинилбензолом, легко восстанавливается до полиамина со слабывраженными основными свойствами. Последующая обработка алкилгалогенидом превращает его в сильноосновный монофункциональный анионит



Щелочной гидролиз сшитого политилметакрилата приводит к образованию слабокислотного катионита, содержащего карбоксильные группы



Разнообразие способов получения и химических структур ионообменных смол далеко не исчерпывается приведенными примерами. Однако мы перейдем к рассмотрению свойств и принципов работы ионитов.

4.2. Свойства ионообменных смол и мембран

Важнейшей физико-химической характеристикой ионитов является обменная емкость. Она определяется количеством ионогенных групп, способных к ионному обмену в единице массы сухого ионита (или в единице объема набухшего) и выражается количеством мг-экв ионогенных групп, содержащихся в 1 г или 1 см³ ионита соответственно. Различают полную и равновесную обменную емкость. Первая определяется общим количеством активных групп, способных вступить в реакцию ионного обмена. Она постоянна для определенного образца ионообменной смолы. Значение равновесной обменной емкости непостоянно и зависит от pH среды, концентрации электролита, свойств обменивающихся ионов и других факторов. Эти показатели определяются по перегибу на кривых потенциометрического титрования смол в статических условиях (до наступления полного ионообменного равновесия) или в динамических условиях при пропускании электролита через колонку с ионитом до «проскока», т. е. насыщения поглощаемым

ионом. Обменная емкость ионитов в зависимости от их природы может варьировать от 2 до 10 мг-экв/г.

Способность к обмену определяется природой функциональных групп. Сильноосновные катиониты с сульфо- и фосфоновыми группами вступают в реакцию катионного обмена с растворами солей в нейтральной и кислой средах. Среднекислотные катиониты (например, с группами фосфонистой кислоты) вступают в обменные реакции в нейтральной среде лишь с катионами солей слабых кислот и сильных оснований, а полнота обмена возрастает с увеличением pH среды. Слабокислотные катиониты с карбоксильными и оксифенильными группами обменивают свои протоны на катионы солей в щелочных средах.

Сильноосновные аниониты вступают в реакцию анионного обмена с растворами солей в кислой, нейтральной и слабощелочной средах. Слабооснованные аниониты взаимодействуют с анионами солей только в кислых средах и полнота обмена возрастает с падением pH.

Одной из важных характеристик ионита является доступность ионогенных групп для обмениваемых противоионов, которая зависит от поверхности зерен (гранул) и их пористости. Обычно размер гранул колеблется от 0,25 до 2 мм, а их насыпная масса составляет 0,4–0,9 г/см³. Немаловажное значение имеет также достаточная механическая прочность зерен ионита и их термическая устойчивость в процессе эксплуатации.

Обмен ионами между твердой фазой и раствором электролита происходит в стехиометрических соотношениях, т.е. при этом сохраняется электронейтральность обеих фаз. Возможность протекания ионного обмена определяется несколькими факторами: химической и физической структурой ионита, его набухаемостью, природой и размером обменивающихся ионов, концентрацией и температурой раствора электролита. Главным необходимым условием ионного обмена является диссоциация ионогенных групп электролита. Сильнокислотные катиониты и сильноосновные аниониты диссоциируют в водных растворах при любых значениях pH. Слабокислотные катиониты с COOH группами способны к диссоциации, а значит и к ионному обмену в нейтральных и щелочных растворах, т. к. в кислых средах их диссоциация подавлена. В слабоосновных анионитах диссоциация подавлена в щелочных средах и возрастает лишь с понижением pH. Кажущаяся константа диссоциации pK слабых ионитов может быть рассчитана по кривым потенциометрического титрования: pK равно значению pH при 50%-ной нейтрализации ионогенных групп.

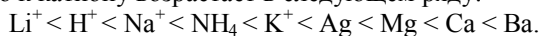
Знания pK ионита позволяет правильно выбирать условия эксплуатации ионообменника. Для наиболее полного использования

обменной емкости следует выбирать область $pH \geq pK+2$, в которой функциональные группы диссоциированы практически полностью. Наиболее распространенные кислотные группы имеют следующие значения кажущихся констант диссоциации:

Функциональная группа	Значение pK
SO_3H	<1
$COOH$	4.6
$O = P - (OH)_2$	2,6 – 3,2 (I) 7,4 – 8,2 (II)
$Ar - OH$	9 – 10

Другим важным условием ионного обмена является способность ионита к набуханию в воде (или другой среде, содержащей электролит). Часть воды, содержащейся внутри гранулы электролита, гидратирует ионы (гидратационная вода), другая часть является «свободной» и служит для транспортировки обменивающихся ионов. В отсутствии «свободной» воды ионный обмен был бы невозможен. Набухаемость определяется степенью поперечной сшитости полимерной матрицы ионита. При большом числе поперечных связей набухаемость мала и ионогенные группы внутри гранулы ионита недоступны для обмена, который может идти только на поверхности. В макропористых ионитах с развитой поверхностью, доступной для проникновения электролита, к обмену ионами способен весь объем зерна ионита. При малой степени поперечной сшитости иониты представляют собой сильно набухшие гели с подвижными сегментами полимерных цепей и большим количеством «свободной воды» между ними, что облегчает доступ к ионогенным группам даже весьма объемным молекулам электролита, например антибиотикам и красителям.

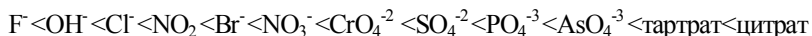
Ионообменные смолы обладают неодинаковой поглощательной способностью по отношению к ионам электролитов различной природы. Эта способность определяется типом функциональной группы. Для наиболее распространенных ионитов построены шкалы селективности и ряды сродства к противоионам. Так, например, в сульфокатионах средство к катиону возрастает в следующем ряду:



Для ионитов с карбоксильными группами наблюдается обратный ряд

$$H^+ > Ca^{2+} > Mg^{2+} > Li^+ > Na^+ > K^+.$$

В ряду анионообменных смол порядок расположения анионов по их средству к иониту также зависит от природы функциональной группы и условий ионного обмена. Для микропористого ионита с четвертичными аммониевыми группами противоанионы электролита составляют следующий ряд:



Во всех случаях средство растёт с увеличением заряда и молекулярной массы аниона. Определенную роль играет и способность аниона к гидратации молекулами воды. В любом случае селективность рассмотренных нами ионитов (т.е. способность к избирательному поглощению определенных ионов) незначительна.

Мы рассмотрели случаи, когда ионообменные смолы являются сыпучими крупнозернистыми порошками. Однако, иониты могут быть получены и в виде листовых и даже плёночных материалов, названных ионитовыми мембранами – катионитовыми и анионитовыми.

Ионитовые мембраны подразделяются на гетерогенные и гомогенные. Гетерогенные мембраны состоят из ионитового порошка, смешанного с полимерным связующим (полиэтиленом, каучуком, поливинилхлоридом и др.); гомогенные состоят только из ионообменной смолы, которую армируют химически инертной сеткой из ткани или стекловолокна. В мембранах содержатся мелкие поры, увеличивающие их проницаемость для ионов.

Если катионитовую мембрану поставить в качестве перегородки в сосуде с раствором электролита и поместить туда же два электрода (катод и анод), то она будет оказывать сильное влияние на передвижение ионов в растворе под действием электрического тока: катионы свободно проходят через мембрану, а анионы задерживаются. Анионитовая мембрана, наоборот, не оказывает препятствия передвижению анионов, но преграждает путь катионам. Тогда в средней части сосуда, ограниченного двумя разноименными мембранами, будет накапливаться чистая вода, а у электродов (за мембранными перегородками) накапливаются катионы и анионы (соответственно у анода и катода).

Такой процесс электролиза водных растворов электролитов называется электродиализом. Электрохимическое обессоливание солевых вод стало целесообразным в широких промышленных масштабах, особенно когда были сконструированы многокамерные электродиализные установки, спаренные в виде батарей, а также создана технология изготовления трубчатых мембран. В них можно опреснять воды с различным содержанием солей, включая морские и океанские с содержанием солей от 20 до 35 – 40 г/л.

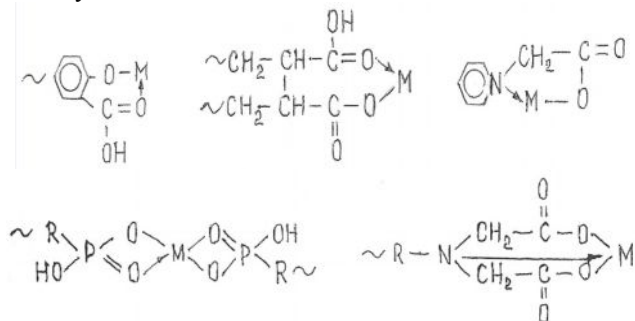
Кроме обессоливания электрохимические процессы с применением ионитовых мембран используются во многих других производствах: при электролизе хлористого натрия с получением хлора и каустической соды; в производстве аккумуляторов; в пищевой промышленности для очистки электродиализом соков, сывороток, молока;

в медицине – в аппаратах «искусственная почка» для гемодиализа крови с целью её очистки от вредных для организма катионов металлов (Hg, Pb, Cd и др.), от токсинов и ядов, являющихся электролитами.

Как мы уже отмечали, большинство обычных ионообменных смол обладает слабой селективностью, т.е. они не могут избирательно поглощать из смеси один определенный ион или группу ионов. Идея синтеза селективных ионитов возникла давно. С этой целью пытались вводить в полимерную матрицу специфические органические реактивы, обладающие индивидуальными комплексообразующими свойствами по отношению к определенным ионам и применяемые в аналитической практике. Однако вводимые вещества теряли свою специфичность при формировании полимера сетчатой структуры.

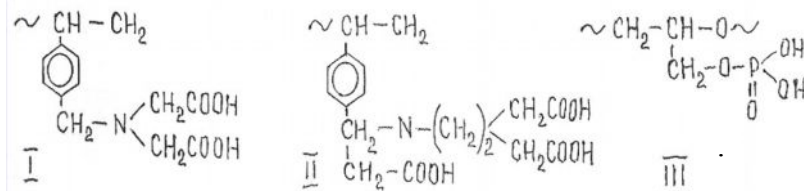
Другое направление, оказавшееся более плодотворным, – это введение в химическую структуру полимера таких групп, которые способны не только к ионизации, но и содержат атомы, обладающие электродонорными свойствами (N, O, S, P и др.). При контакте с такими матрицами ионы переходных металлов, имеющие вакантные орбитали, принимают неспаренные электроны электроотрицательных атомов и образуют донорноакцепторную (координационную) связь. Кроме того, по ионогенной группе матрицы осуществляется обычный ионный обмен с катионом металла.

В результате такого взаимодействия возникают внутрикомплексные соединения, имеющие форму клешни и называемые поэтому клешневидными или хелатными. Они образуются при участии функциональных групп различного химического строения при их пространственной доступности



Такие иониты, на которых сорбция происходит в результате одновременно протекающих процессов ионного обмена и координационного взаимодействия, называются комплексообразующими или комплекситами. К ним относятся шитые полимеры различного

строения, получаемые как полимеризацией, так и поликонденсацией. Наиболее широко применяются производные полистирола. Для введения комплексообразующих групп их подвергают реакциям полимераналогичных превращений. В числе координирующих групп нужно отметить радикалы иминодиуксусной кислоты (I), этилендиаминтетрауксусной (II), фосфоновой (III) и фосфонистых кислот, множество амино- и оксикислотных группировок, оксипроизводных меркаптанов и других группировок, способных к хелатированию



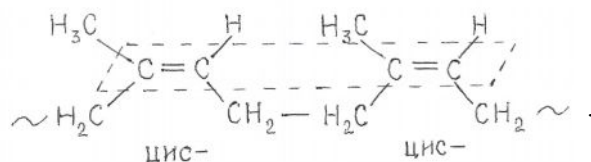
С помощью комплекситов осуществляют селективное извлечение металлов из смесей, содержащих данный металл в небольшом количестве. Особенно интересен данный метод для выделения редких и драгоценных металлов. Комплекситы применяют также для концентрирования микроэлементов из раствора, гемосорбции токсичных ионов мышьяка и ртути из крови при отравлениях этими металлами и другие процессы. Кроме того сами закомплексованные иониты, содержащие ионы переходных металлов (ионитные комплексы) обладают новыми свойствами и могут рассматриваться как самостоятельный класс полимерных веществ. Часто они используются как катализаторы различных химических процессов, как аналитические реагенты, как сорбенты, обменивающиеся ионами с белками и другими органическими электролитами. На этом основаны промышленные методы очистки и получения лекарств и биохимически активных веществ, витаминов и антибиотиков, аминокислот и белковых веществ, ферментов и анти-токсинов.

Следует отметить в заключение, что сфера применения ионообменных и комплексообразующих смол непрерывно расширяется и возможности практического использования этих интересных полимерных веществ ещё далеко не исчерпаны.

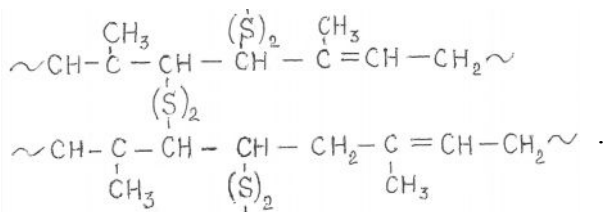
5. ЭЛАСТОМЕРЫ

К эластомерам относятся такие высокомолекулярные вещества, основным отличительным свойством которых является эластичность, т. е. способность изменять форму под действием внешней силы (растягиваться или сжиматься), а затем восстанавливать прежние размеры и форму после прекращения действия силы. Типичными эластомерами являются каучук и резина [33–39].

Первым эластомером, нашедшим практическое применение еще в начале XIX в., был натуральный каучук. Его получают из млечного сока тропического дерева – Гевеи бразильской, а также из некоторых других каучуконосных растений. Брутто-формула элементарного звена каучука соответствует 2-метил-бутадиену-1,3 (изопрену). Молекулярная масса его достигает 150 – 500 тыс., т. е. он является полимером. В его цепи мономерные молекулы присоединены друг к другу в положении 1, 4, а между углеродными атомами 2 и 3 изопренового звена имеются двойные связи. Позднее было исследовано пространственное строение молекул каучука, и установлено, что однотипные заместители при атомах углерода, составляющих двойную связь, находятся по одну сторону от ее плоскости во всех звеньях полимерной цепи, т.е. макромолекулы цепи имеют цис-конфигурацию, обладая стереорегулярным строением



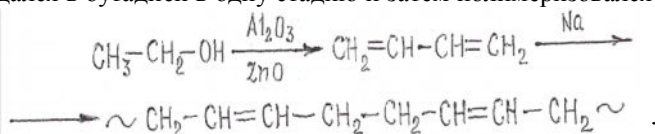
Эластичность натурального каучука и непроницаемость для воды позволили почти сразу после открытия каучука начать производство таких изделий, как непромокаемая одежда, галоши. Однако способность изменения свойства каучука под воздействием температур внешней среды в разное время года ограничивали его применение. Устранить этот недостаток удалось, когда совершенно случайно был найден способ вулканизации каучука – превращения его в резину путем нагревания с серой. Оказалось, что резина обладает еще лучшей эластичностью, в этом с ней не может сравниться никакой другой материал. Она к тому же значительно прочнее каучука, более устойчива к изменению температуры и обладает рядом других ценных свойств. Химическая структура резины изображается формулой



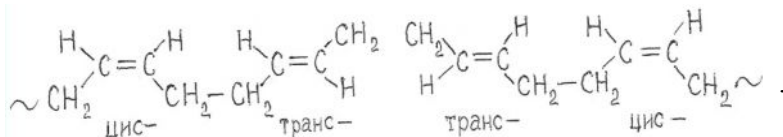
Вулканизация – это процесс взаимодействия каучука с серой по месту разрыва некоторых двойных связей с образованием полисульфидных мостиков между макроцепями, в результате которого образуются пространственно сшитые структуры.

В процессе вулканизации образуется резина, имеющая трехмерную структуру. Она обладает, конечно, большей прочностью, т.к. в ней кроме обычных сил межмолекулярного притяжения имеются прочные химические межмолекулярные связи. Если плотность сшивки цепей будет велика, т.е. линейные молекулы окажутся сшитыми во многих местах, то каучук утратит эластичность и станет твердым. Такой материал называется эбонитом. До появления современных пластмасс эбонит считался одним из лучших электроизоляционных материалов.

После открытия процесса вулканизации применение каучука в виде резины стало быстро расти. Возникла необходимость искусственного получения этого материала. Впервые в мире производство синтетического каучука было организовано в 1932 г. в СССР благодаря трудам академика С.В. Лебедева, который разработал способ полимеризации бутадиена в присутствии металлического натрия в качестве катализатора. Сырьем для производства служил этанол, который под действием смеси дегидрирующего и дегидратирующего катализаторов превращался в бутадиен в одну стадию и затем полимеризовался



При такой полимеризации получался нестереорегулярный, атактический каучук, в котором однотипные заместители расположены хаотично (беспорядочно) по обе стороны от плоскости звеньев с двойной связью



Со временем этот каучук утратил свое значение, уступив свое место стереорегулярным каучукам на основе различных диенов и других непредельных мономеров. Такие каучуки синтезируют путем полимеризации на металлоорганических катализаторах стереоспецифического действия. Сырьем для них теперь стали различные углеводороды, содержащиеся в газах нефтепереработки или в попутных газах. Появился целый ряд новых каучуков, получаемых из гетероатомных (не углеводородных) мономеров, методами полимеризации с раскрытием циклов, поликонденсации и миграционной полимеризации.

В настоящее время промышленностью выпускается большой ассортимент различных синтетических каучуков, обладающих самыми разными свойствами: механической прочностью, химической стойкостью, устойчивостью к маслам и растворителям, термостойкостью. Каждый из них находит применение в соответствии со своими характеристическими свойствами.

Сейчас почти невозможно найти такую область, где бы не применялись изделия из каучуков. Основная масса их расходуется на изготовление резиновых покрышек (шин) и камер для колес автомобилей, самолетов, велосипедов и другого транспорта. Каучук идет также на производство приводных ремней, транспортерных лент, шлангов, электроизоляции, обуви, уплотнительных и герметизирующих деталей, непромокаемой одежды, предметов ухода за больными и т. д. Эластомеры применяются также в промышленности переработки пластмасс как пластификаторы для снижения хрупкости стеклообразных и кристаллических полимеров, а также как компоненты смесевых композиционных материалов. Каучуки служат основой скотчей – липких клеевых композиций. По своему значению каучук стоит в одном ряду со сталью, нефтью и каменным углем.

Перейдем теперь к более подробному рассмотрению отличительных особенностей физического и химического строения макромолекул синтетических каучуков.

5.1. Особенности физических свойств эластомеров

Как мы уже отмечали, слово эластичность означает упругость тела, иными словами способность материала обратимо (упруго) деформироваться (изменять свою форму и размеры) под действием внешних нагрузок. Высокоэластичностью называют способность материала к сильной (1000 % и более) упругой деформации при действии сравнительно небольших внешних сил с возвращением в исходное состояние при устранении действующей нагрузки.

Чтобы понять природу эластичности, нужно вспомнить о физических особенностях аморфного состояния полимеров. Мы знаем, что линейным аморфным полимерам присущи три физических состояния: твердо-упругое (стеклообразное), высокоэластическое (каучукоподобное) и вязкотекучее (пластичное). В стеклообразном состоянии вещество способно отвечать на воздействие внешней силы незначительной обратимой (упругой) деформацией, в высокоэластическом состоянии – сильной упругой деформацией, а в вязкотекучем – сильной необратимой (пластической) деформацией. Границами между этими состояниями служат точки (вернее области) перехода. От стеклообразного к высокоэластическому состоянию точкой перехода служит температура стеклования – $T_{ст}$, от высокоэластического к вязкотекучему – температура текучести (плавления) – $T_{тек}$. Эти параметры определяются из термомеханических кривых, фиксирующих изменение деформации полимера под действием нагрузки в зависимости температуры испытания. Типичная термомеханическая кривая линейного аморфного полимера (кривая 1) приведена на рис. 2, где показаны виды деформации и области перехода из одного состояния в другое при нагревании под статической нагрузкой.

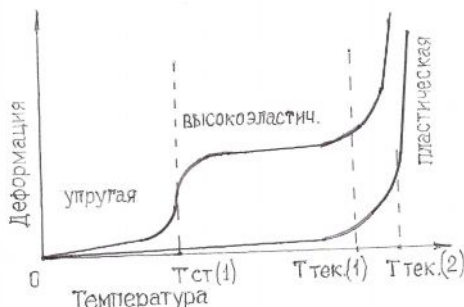


Рис. 2. Типичные термомеханические кривые линейных полимеров: аморфного (1) и кристаллического (2)

Рассмотрим причины, способствующие появлению того или иного физического состояния полимеров.

Стеклообразное состояние. Тепловые движения в твердом аморфном (стеклообразном) состоянии так малы, что макроцепи и их отдельные структурные отрезки (сегменты и звенья) не могут преодолеть взаимного притяжения. При этом воздействие внешней силы вызывает лишь незначительные изменения (искажения валентных углов между звеньями, их небольшие колебательные движения вокруг

центров равновесия). Они приводят лишь к малым механическим деформациям, которые почти не зависят от температуры и легко обращаются после устранения нагрузки. Твердые полимеры при температуре ниже температуры стеклования $T_{ст}$ находятся в аморфном (стеклообразном) состоянии, для которого характерно беспорядочное, неорганизованное расположение макромолекул.

Высокоэластическое состояние. При повышении температуры выше температуры стеклования $T_{ст}$ аморфный полимер переходит в высокоэластическое состояние, соответствующее интервалу между температурой стеклования $T_{ст}$ и температурой текучести $T_{тек}$ на термомеханической кривой. Из нее видно (рис. 2, кривая 1), что сначала деформация быстро растет с повышением температуры, а затем перестает от нее зависеть. В высокоэластическом состоянии тепловое движение становится достаточным, чтобы отдельные участки длинных цепных макромолекул могли перемещаться друг относительно друга, но оно еще недостаточно для придания макромолекуле в целом способности перемещения относительно соседних молекул (течения). Другими словами, в высокоэластическом состоянии отдельные звенья макромолекулы и вся цепь приобретают возможность изгибаться.

При отсутствии гибких звеньев в макромолекуле, например, в жесткоцепных полимерах, основная цепь которых образована фениленовыми кольцами или гетероциклами, становится невозможным свободное вращение звеньев или сегментов макроцепи. В этом случае исключается и возможность высокоэластичности. Такие полимеры, как правило, являются кристаллическими и при нагревании не переходят в высокоэластическое состояние (рис. 2, кривая 2). Выше температуры текучести $T_{тек}$ они образуют расплав, подобно низкомолекулярным кристаллическим веществам.

Таким образом, главной причиной появления высокоэластического состояния является специфическая особенность аморфных полимеров определенного химического строения, а именно – гибкость макромолекул. Она обеспечивает возможность внутреннего вращения отдельных сегментов и звеньев макромолекул относительно других ее частей. При этом под действием внешней силы цепи распрямляются, сближаются и возникают новые конформации макромолекул. По прекращении действия внешней силы макромолекулы вновь возвращаются к своим первоначальным конформациям. Если полимер, находящийся в высокоэластическом состоянии, быстро охладить, то он затвердеет, сохранив аморфную структуру.

Однако, если полимер, находящийся в высокоэластическом состоянии, нагревать далее, то после определенной температуры ($T_{кр}$), которая всегда находится выше температуры стеклования $T_{ст}$, гибкие регулярно построенные цепи макромолекулы начинают при сближении ориентироваться друг относительно друга. Этот процесс ускоряется под действием растяжения. При этом увеличиваются силы межмолекулярного взаимодействия, и образуется кристаллическая фаза в полимере. Кристаллизация – медленный процесс, она протекает во времени, и, если через определенный период полимер, нагретый до температуры выше температуры кристаллизации $T_{кр}$, охладить, то он при застывании сохранит в твердом состоянии кристаллическую структуру. Кристаллическое состояние характеризуется наличием дальнего порядка в расположении макромолекул, который соблюдается на расстоянии, значительно превышающем размеры молекул и расстояния между ними. Наличие кристаллической фазы существенно изменяет физико-химические свойства полимера: увеличивается плотность и прочность, снижается доступность действия агрессивных сред (кислорода, органических растворителей, топлив и масел).

Вязкотекучее состояние. Выше температуры текучести ($T_{тек}$) тепловое движение частиц материала становится достаточным для разрыва относительно слабых межмолекулярных взаимодействий между цепями, и они получают способность перемещаться друг относительно друга, т. е. полимер расплавляется, переходя в текучее состояние, оставаясь густым и вязким из-за больших размеров макромолекул. При этом деформируемость полимера под нагрузкой резко возрастает, приобретая необратимый характер, материал становится пластичным. В переходной области от высокоэластичного к вязкотекучему состоянию пластическая и высокоэластическая деформация накладываются в определенной степени друг на друга. От природы полимера зависит, какая из этих составляющих преобладает в той или иной степени. Например, при уменьшении молекулярной массы полимера уменьшается высокоэластическая деформация и начинает преобладать пластическая составляющая деформации. Последняя также возрастает с повышением температуры.

Итак, рассмотрев все три возможных физических состояния полимеров и природу эластичности, мы можем снова вернуться к определению «эластомеры». Чем же отличаются они от всех прочих полимеров?

Большинство линейных пластиков (термопластов) аморфного строения при обычной, комнатной температуре (и несколько выше,

до температуры стеклования) находятся в твердом стеклообразном состоянии, переходя по мере нагревания в высокоэластическое, а затем и в вязкотекучее. В отличие от них эластомеры при обычных условиях находятся в высокоэластическом состоянии, т. е. их температуры стеклования лежат значительно ниже комнатных, при отрицательных значениях. Причиной этого является исключительно высокая гибкость линейных молекул каучуков. Однако их макромолекулы не вытянуты в линейку, напротив, они сильно изогнуты, сплетены и свернуты. Их распрямление и ориентация возможны под действием растягивающего усилия в температурном интервале высокоэластичности.

При нагревании каучука не происходит его расплавления, т.е. пластическая составляющая деформации мала. Невозможность перемещения макроцепей эластомера друг относительно друга (течения) объясняется тем, что даже в сыром, невулканизованном каучуке имеются, хотя и в небольшом количестве, прочные ковалентные связи (химические сшивки), которые затрудняют движение. В том же направлении влияют и имеющиеся переплетения гибких цепей, которые в узлах касания закрепляются силами физического взаимодействия (физические сшивки).

Тем не менее, при нагревании каучука его деформируемость под нагрузкой возрастает, т. к. кроме обратимых высокоэластических деформаций возникают, хотя и небольшие, необратимые пластические. Обнаруживается, что по прекращении действия силы материал не полностью восстанавливает свои прежние размеры и форму, а остается некоторая остаточная (пластическая) деформация, т. е. материал приобретает пластичность. Определенная пластичность гибких макромолекул каучуков в высокоэластическом состоянии имеет большое практическое значение, поскольку облегчает процессы переработки эластомеров в изделия.

При растяжении каучука вдоль одной оси его гибкие макроцепи распрямляются, ориентируются и кристаллизуются. Образующиеся при этом кристаллы располагаются в соответствии с направлением растягивающей силы. Поэтому при высокоэластических деформациях многих каучуков происходит их кристаллизация, но при снятии внешней нагрузки и восстановлении размеров образца он вновь переходит в аморфное состояние. Основными условиями, определяющими возможность кристаллизации, являются: регулярное строение макромолекул и достаточно высокая подвижность звеньев при температуре кристаллизации. Для каждого типа кристаллизующегося эластомера существует определенная область температуры, где процесс кристаллизации протекает с максимальной скоростью.

В отличие от низкомолекулярных веществ доля кристаллической фазы в полимерах никогда не достигает 100 %. Даже в кристаллических пластиках всегда имеется определенное количество аморфной фазы. Степень кристалличности каучуков обычно невелика и составляет несколько процентов. Каучуки, не обладающие регулярной структурой, не способны кристаллизоваться.

Таким образом, подводя итог обсуждению физических особенностей каучуков, можно дать следующее определение: эластомеры (каучуки) – это линейные аморфные полимеры, отличающиеся исключительной высокой гибкостью макроцепей, для которых уже при обычных температурах реализуется высокоэластическое состояние и невозможен переход в текучее состояние. В твердом состоянии они могут существовать обычно лишь в области отрицательных температур.

5.2. Способы получения и химическое строение каучуков

Синтез каучуков на основе углеводородного сырья (диенов или алкенов) осуществляют путем полимеризации по радикальному, ионному или ионно-координационному механизму. Процесс может проводиться различными способами – в жидкой фазе (в массе мономера), в газовой фазе, в растворе органического растворителя или в эмульсии (в водной дисперсии). Первые два способа являются периодическими, что снижает производительность и качество каучука по ряду технических показателей. В настоящее время они мало применяются, хотя при начале развития производства синтетического каучука в 1932–1934 гг. именно газофазный способ ионной полимеризации дивинила на металлических катализаторах (натрий, калий, литий) был впервые реализован С.В. Лебедевым в СССР.

Современными промышленными способами получения синтетических каучуков являются полимеризация в растворе или в эмульсии. В растворе органических растворителей синтезируют, как правило, стереорегулярные каучуки путем ионно-координационной или ионной полимеризации. В 1964 г. в СССР было создано, впервые, промышленное производство полиизопрена. Катализатором служила система $TiCl_4 + Al(C_2H_5)_3$, которая относится к классу катализаторов Циглера-Натта, металлоценовые катализаторы, а также литийорганические соединения. Сейчас во всем мире работают крупнотоннажные производства по синтезу стереорегулярных каучуков на основе диеновых углеводородов. В качестве растворителей используются углеводороды алифатического и ароматического ряда (изооктан, изопентан, бензол и др.).

Достоинствами метода полимеризации в растворе являются возможность использования непрерывной схемы и автоматического регулирования параметров процесса. Синтез проводят при этом в батареях из 4–6 полимеризаторов, снабженных охлаждающими рубашками для отвода тепла реакции, готовый каучук отмывают от растворителя горячей водой и паром, с которым улетучивается растворитель, а каучук выделяют при этом в виде крошки и сушат горячим воздухом. Недостаток этого метода – большой расход пара и воды, а также необходимость последующей осушки и регенерации растворителя.

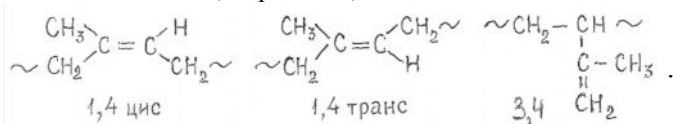
Полимеризация в эмульсии является наиболее распространенным промышленным методом радикальных процессов синтеза таких каучуков, как бутадиен-стирольный, хлоропреновый, бутадиен-нитрильный и др. Синтез проводится в водной среде в присутствии водорастворимых инициаторов полимеризации (персульфатов или окислительно-восстановительных систем) и эмульгаторов, стабилизирующих дисперсию мономера в воде. По ходу синтеза вводят также регуляторы молекулярной массы (обрыватели цепи) и антиоксиданты. Процесс характеризуется высокой скоростью реакции полимеризации, хорошо регулируется по температуре, отличается легкостью транспортировки продукта, т.к. вязкость образующегося латекса каучука невелика. Все это составляет преимущества процесса эмульсионной полимеризации, т.к. благодаря этим особенностям он легко оформляется по непрерывной схеме, приводит к высокой молекулярной массе каучука и большей однородности по структуре и качеству.

Этот способ пригоден для нерастворимых или малорастворимых в воде мономеров. Эмульсионную полимеризацию проводят в батареях из последовательно соединенных полимеризаторов-автоклавов. Процесс прерывают при конверсии мономера около 65 %. Образовавшийся латекс освобождают от непрореагировавшего мономера и коагулируют горячим паром либо другими методами: добавлением электролита, выпариванием воды, вымораживанием.

Рассмотрев основные методы синтеза каучуков, обратимся теперь к их химической структуре и характеристике наиболее важных промышленных марок этого своеобразного класса полимеров.

Изопреновый каучук (СКИ) – это синтетический аналог натурального каучука. Он является продуктом стереоспецифической полимеризации изопрена и подобно натуральному каучуку имеет стереорегулярное строение. Полимеризацию проводят под действием комплексных (координационных катализаторов Циглера-Натта, таких как $TiCl_4 + Al(C_nH_{2n+1})_3$) (каучук СКИ-3) или литийорганических соеди-

нений – литийалкилов (каучук СКИЛ). Макромолекулы изопренового каучука состоят главным образом (98 %) из структуры 1,4-цис и небольшого числа звеньев 1,4-транс и 3,4

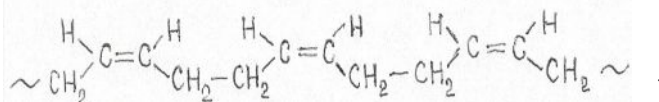


Изопреновые каучуки аморфны при комнатной температуре. Подобно натуральному каучуку они кристаллизуются при растяжении выше 0 °С и при температуре ниже 0 °С без растяжения. Его молекулярная масса составляет 500 – 1000 тыс., , $T_{cm} = -70$ °С максимальная скорость кристаллизации 25 °С. Этот каучук не стоек к действию углеводородов и масел. Для защиты от старения содержит противостарители аминного или фенольного типа.

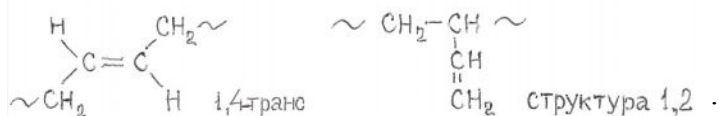
Механические свойства определяются способностью к кристаллизации при растяжении: прочность вулканизатов при растяжении 26–35 МПа, удлинение при разрыве 700–1000 %; для вулканизатов, наполненных техническим углеродом, соответственно 28–39 МПа, 700–900 %. Технологические свойства удовлетворительные, вулканизация осуществляется серой и ускорителями, а также другими вулканизующими системами, типичными для высокоэластичных каучуков общего назначения.

Перерабатывается методами, обычными для резиновой промышленности. Применяется самостоятельно и в смесях с другими каучуками для производства шин и резинотехнических изделий как каучук общего назначения.

Бутадиеновый каучук (СКД) – полимер бутадиена с содержанием 1,4 – цис-звеньев 87 – 97 %, получаемый полимеризацией в растворе на катализаторах Циглера–Натта, соответствует формуле

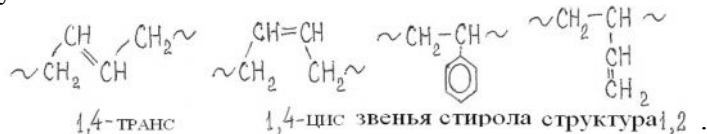


В каучуке марки СКДЛ, синтезируемом на литийорганическом катализаторе, содержание 1,4-цис-структуры снижается до 40 – 46 %. В нем присутствуют также звенья 1,4-транс и 1,2



Обе марки каучука относятся к стереорегулярным, их молекулярная масса достигает 200 – 300 тыс., разветвленность 40 – 60 при 60 °С. При обычной температуре каучук аморфен и не кристаллизуется, что является причиной низкой прочности ненаполненных вулканизатов. Температура стеклования уменьшается с ростом содержания цис-структуры и может достигать минус –110 °С. Этот каучук не стоек к действию углеводородных растворителей и масел и применяется в виде композиций с наполнителями. Свойства вулканизатов, наполненных техническим углеродом: прочность при растяжении 19–22 МПа, относительное удлинение при разрыве 500–650 %; используется как каучук общего назначения. В промышленности переработки пластмасс применяется как высокомолекулярный пластификатор, обеспечивающий повышенную морозостойкость малополярных пластмасс. Является компонентом ударопрочного полистирола (входя в состав смеси или привитого сополимера).

Бутадиен-стирольные каучуки (СКС) – статистические сополимеры бутадиена и стирола или α – метилстирола (СКМС) с содержанием последних 21– 25 %. На 50 % и более бутадиен присоединяется в транс-конфигурации, остальное в конфигурации 1,4-цис и 1,2, химическая структура элементарных звеньев этого сополимера соответствует формулам



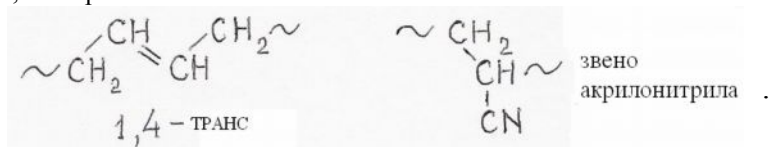
Бутадиен-стирольные каучуки получают в основном методом эмульсионной сополимеризации при 50 или 5 °С. Снижение температуры полимеризации приводит к уменьшению разветвленности, содержания гель-фракции, улучшению механических свойств каучука и резин на его основе.

Выпускаются марки каучуков с 8 – 10 % стирола (СКС-10) с повышенной морозостойкостью или 40 – 50 % стирола (СКС-50) с повышенной жесткостью. Бутадиен-стирольные каучуки марки ДССК, получаемые растворной полимеризацией, имеют большее содержание цис-структур. Эти каучуки не кристаллизуются из-за нерегулярности структуры.

Некоторые сорта каучуков СКС (СКМС) содержат в исходном состоянии (до компаундирования) 15–27 % нефтяных масел, являющихся пластификаторами, улучшающими технологические свойства и удешевляющими каучук. Бутадиен-стирольные каучуки применяются

как недорогие каучуки общего назначения для производства шин, резинотехнических изделий и т. д.

Бутадиен-нитрильные каучуки (СКН) – статистические сополимеры бутадиена с нитрилом акриловой кислоты. Бутадиен присоединяется преимущественно в положении 1,4-транс, содержание звеньев 1,2 не превышает 10 %



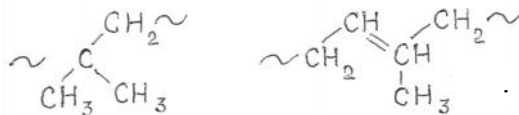
Получают эмульсионной полимеризацией. Марочный ассортимент определяется в основном содержанием нитрила акриловой кислоты, которое в разных сортах составляет от 17 до 50 %.

Молекулярная масса этих каучуков достигает $200 \div 300$ тыс. при широком ММР. Они не кристаллизуются, как и другие сополимерные каучуки, ни при хранении, ни при растяжении. Каучуки СКН маслобензостойки, устойчивы к действию разбавленных кислот и щелочей подобно бутадиеновым и бутадиен-стирольным каучукам. Стойкость к окислению и старению у них выше, чем у бутадиеновых и бутадиен-стирольных каучуков. При нагревании выше 150°C СКН затвердевает в результате термоструктурирования и взаимодействия с кислородом. Вулканизуется серой, тиурамом, пероксидами и другими органическими соединениями, а также под влиянием ионизирующих лучей.

Технологические свойства ухудшены из-за высокой жесткости (большое межмолекулярное взаимодействие). Высокая жесткость и малая слипаемость нитрильных каучуков позволяют выпускать их в виде крошки, что удобно для совмещения с другими каучуками и пластмассами.

СКН перерабатывается традиционными для резиновой промышленности методами. Они применяются как каучуки специального назначения для изготовления маслобензостойких резин, устойчивых к истиранию и старению. В промышленности переработки пластмасс СКН были первыми высокомолекулярными пластификаторами для ПВХ. Хорошо совмещаются с другими, в т. ч. неполярными, каучуками и пластмассами.

Бутилкаучук – статистический сополимер изобутилена с 0,6–3,0 % (мол.) изопрена



Получают бутилкаучук катионной сополимеризацией (на хлориде алюминия) мономеров в растворе. Его молекулярная масса достигает $300 \div 700$ тыс.

Малое количество сомономера незначительно нарушает регулярность макромолекул, и каучук кристаллизуется при растяжении (но не при хранении), устойчив к действию кислот, щелочей, масел. Проявляет высокое сопротивление старению, особенно в присутствии обязательно вводимых противостарителей. При температуре выше 120°C , а также под действием УФ-света и ионизирующих излучений, происходит деструкция (материал становится мягким).

Бутилкаучук – хороший диэлектрик, превосходящий по этим свойствам другие каучуки. Вулканизуется серой, фенолформальдегидными смолами.

Перерабатывается традиционными методами резиновой промышленности. Применяются как каучуки специального назначения для изготовления теплостойких и газонепроницаемых изделий (например, автокамер, герметиков), а также как погодостойкий диэлектрик (изолятор проводов и кабелей); как высокомолекулярный пластификатор.

Выпускаемый в промышленности гомополимер изобутилена – полиизобутилен – имеет свойства, близкие к свойствам бутилкаучука, отличается повышенной, по сравнению с бутилкаучуком, химической стойкостью, но не способен к вулканизации.

Применяется как основа для промазочных составов для тканей и как пластифицирующая добавка к другим полимерам, особенно к полиэтилену.

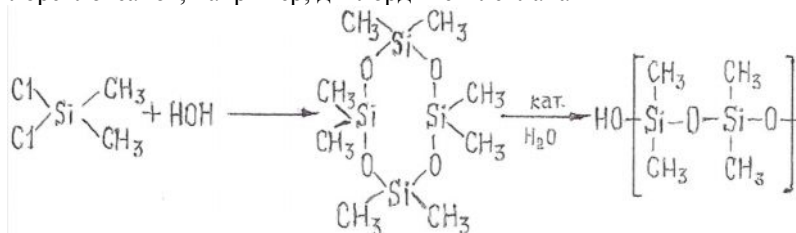
Этиленпропиленовый каучук – блок-сополимер, типа АБА, состоящий из коротких (8 – 12 мономерных звеньев) блоков этилена (40–70 %) и пропилена (СКЭП). Дополнительно к указанному составу в сополимер может входить третий сомономер, вносящий в макромолекулу двойную связь. Такие макромолекулы являются тройным сополимером (СКЭПТ). В качестве третьего сомономера применяют несопряженные диены типа дициклопентадиена. Сополимеризацию проводят в углеводородных растворителях под действием катализаторов типа Циглера-Натта при 30°C .

Молекулярная масса этих каучуков $80 \div 250$ тыс. Они не кристаллизуются ни при хранении, ни при растяжении. Отсутствие или малое

содержание двойных связей СКЭП и СКЭПТ обуславливает их высокую стойкость к окислению и атмосферостойкость, хорошую теплоустойчивость и устойчивость к действию агрессивных сред.

Перерабатывается традиционными методами резиновой технологии. Применяется как основа резин для изготовления изделий, эксплуатирующихся в атмосферных условиях, в агрессивных средах или в условиях высоких температур (до 150 °С), как пластификатор при производстве ударопрочного (морозостойкого) полипропилена, для кабельной изоляции и др.

Кремнийорганические каучуки – эластомеры, в которых основная цепь состоит из неорганических силоксановых звеньев, а боковыми заместителями являются органические радикалы – алкильные или фенильные. Такие каучуки получают каталитической полимеризацией циклосилоксанов, которые, в свою очередь, получают гидролизом дихлорсилоксанов, например, дихлордиметилсилана



Марочный ассортимент определяется природой заместителей R и R' , а также молекулярной массой (олигомерные и высокомолекулярные каучуки). Основная марка кремнийорганического полимера СКТ (СК термостойкий) является эластомером, в котором R и R' – метильные группы. Диметилсилоксановый каучук вулканизуется под действием пероксидов и γ -радиации. В каучуках марок СКТВ и СКТВ-1 содержится до 1 % (мол.) метилвинилсилоксановых звеньев, что облегчает его вулканизацию. В СКТЭ часть метильных групп заменена на этильные, а в СКИФВ часть метильных групп заменена на фенильные при наличии до 1 % метилвинильных групп. СКТН и СКТН-1 – низкомолекулярные (олигомерные) каучуки, называемые также жидкими каучуками.

Для высокомолекулярных каучуков молекулярная масса равна 300 ÷ 800 тыс., $T_g = -130$ °С. Макромолекулы полиметилсилоксана построены регулярно, что обеспечивает их кристаллизацию при охлаждении до -54 °С; степень кристалличности может достигать 59 %.

Введение других заместителей, а также вулканизация уменьшают склонность к кристаллизации.

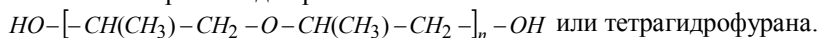
Кремнийорганические каучуки химически стойки, медленно разрушаются под действием щелочей; при сгорании не выделяют токсичных продуктов; физиологически инертны.

Резины на основе кремнийорганических каучуков тепло-, морозо-, атмосферо-, абляционностойки, обладают хорошими диэлектрическими свойствами. Могут эксплуатироваться при температурах от -90 до $+300$ °C. Технологические свойства удовлетворительны, хотя пониженная вязкость затрудняет диспергирование в каучуках наполнителей (коллоидной кремнекислоты) и требует дополнительного смешения.

Перерабатывается методами, традиционными для резиновой промышленности. Применяется для изготовления изделий, работающих в условиях большого перепада температур, для теплоизоляции космических аппаратов, изделий медицинского назначения (особенно работающих в контакте с кровью), деталей холодильной техники (уплотнители, герметики), изоляции проводов. Олигомерные каучуки и полидиметилсилоксановые жидкости (молекулярная масса $M = 200$) применяются в качестве смазок и пластификаторов при получении композиционных материалов из различных пластмасс.

Уретановые каучуки – сополимеры, получаемые взаимодействием диизоцианатов с простыми или сложными олигомерными эфирами $OC=N-R-N=CO+HO-R'-OH \rightarrow OC=N-R-NH-CO-O-R'-OH$ и т.д.

Олигоэфиры – продукт реакции двухосновных кислот (например, адипиновой) с избытком двухатомных спиртов – гликолей (например, этилен- или пропиленгликоля либо их смесей). Простые эфиры – чаще всего олигомеры оксида пропилена



Марочный ассортимент, таким образом, определяется строением исходных мономеров, в основном простых и сложных олигоэфиров. Их молекулярная масса может достигать 1–3 тыс. Поэтому макромолекулы, построенные из таких крупных составляющих, имеют фактически структуру блок-сополимеров (чем больше молекулярная масса олигоэфира, тем каучук ближе по структуре к блок-сополимеру). Если «блоки» построены регулярно, каучук способен к кристаллизации, хотя некоторые сополимеры не кристаллизуются.

Ассортимент уретановых сополимеров можно разделить на вальцуемые эластомеры (собственно каучуки), литьевые эластомеры-олигомеры и уретановые термопласты. Все марки уретановых

каучуков атмосферостойки, маслбензостойки, стойки к действию УФ-лучей и γ -радиации. Выше 100 °C возможна химическая деструкция. Нестойки к действию водяного пара и горячей воды (гидролиз изоцианатных связей), полярных растворителей. Механические свойства вулканизатов вальцуемых эластомеров характеризуются прочностью при растяжении 40–60 МПа, относительным удлинением при разрыве 450–55 %. Для них характерно высокое сопротивление истиранию.

Вальцуемые уретановые каучуки перерабатываются традиционными для резиновой промышленности методами, а литьевые – методом реакционного формования при низком давлении литья. Применяются для изготовления изделий, стойких к истиранию (например, массивные шины для внутризаводского транспорта), деталей грохотов для сортировки сыпучих материалов, вспененных материалов (подшв, деталей верха обуви).

Термоэластопласты – термопластичные полиуретаны, проявляют свойства мягких резин (эластомеров) в условиях эксплуатации (отсутствие текучести), тогда как при высоких температурах (в условиях переработки) они способны течь подобно расплавам термопластов. Они перерабатываются методами, традиционными для пластмасс, в основном методом литья под давлением, особенно при получении верха эластичной обуви и подошвы.

Заключая обсуждение химических структур и ассортимента основных промышленных каучуков нужно отметить, что последний далеко не исчерпывается приведенными марками каучука. За пределами нашего обсуждения остаются многие другие интересные и важные для промышленности эластомеры, такие как акриловые, хлоропреновый и фторкаучуки, насыщенные и полисульфидные каучуки (тиоколы), хлорсульфированный полиэтилен и др. Мы отсылаем заинтересованного читателя к специальной литературе, приведенной в конце этого раздела.

5.3. Переработка эластомеров

Как мы уже отмечали, основной объем выпускаемых промышленностью каучуков расходуется на производство резин. Большинство резин является сшитыми, вулканизированными каучуками. В состав резиновых смесей при их изготовлении кроме каучука и вулканизирующего агента (чаще всего им является сера) входит еще множество других вспомогательных компонентов: ускорители или активаторы вулканизации, в случае необходимости – замедлители начальной стадии вулканизации (подвулканизации), наполнители, пластификаторы,

стабилизаторы различного назначения – антиоксиданты, светостабилизаторы, противостарители, антиозонанты и др. В некоторые резиновые смеси входят, кроме того, красители, одоранты, пластики. С целью снижения стоимости каучук частично заменяют регенерированной резиной (т. е. восстановленной из вышедших из употребления резинотехнических изделий). Наиболее простые резиновые смеси содержат 5–6 компонентов, сложные – до 15–20. Выбор типа каучука и компонентов резиновой смеси определяется назначением резины и экономическими соображениями.

Особенности физико-механических свойств каучуков определяют способы их переработки при получении резиновой смеси и дальнейшем ее формовании. Типичный технологический процесс переработки каучука включает следующие операции: 1) пластификацию каучука, улучшающую эластичность; 2) приготовление резиновой смеси; 3) получение полуфабрикатов – каландрированных листов или экструдированных профилей; 4) изготовление и сборку заготовок; 5) вулканизацию.

Пластификация каучука проводится для облегчения смешения с ингредиентами резиновой смеси, поскольку каучуки не могут переходить подобно термопластам (пластикам) в вязкотекучее состояние. Ее переводят в самом начале переработки, иногда совмещая с процессом приготовления резиновой смеси. Процесс пластификации состоит в одновременном воздействии на каучук нагревания (до 60 – 70 °C) и механического или окислительного воздействия. В соответствии с этим различают два способа пластикации – механическую и термоокислительную (без механического воздействия на каучук). Основное значение в промышленности имеет механическая пластикация, ускоренная введением в каучук некоторых химических агентов – ускорителей пластикации.

В результате пластикации уменьшается высокоэластическая и увеличивается пластическая деформация каучука, т. е. каучук становится более мягким и подвижным, хотя и не переходит в состояние вязкого течения. Эти изменения пласто-эластических свойств каучука обусловлены частичной химической деструкцией (разрывом) ковалентных связей его макромолекул в результате теплового и механического воздействия. Степень пластикации оценивают показателем пластичности, жесткости и вязкости по Муни.

Пластикации подвергают натуральный и многие синтетические каучуки. Процесс пластикации проводят в резиномесителях, в червячных пластификаторах и на вальцах, иногда совмещая его с приготовлением резиновой смеси, включающей вышеописанные компоненты.

Полученные резиновые смеси перерабатывают далее в полуфабрикаты. Для этого резиновые смеси листуют на каландрах, или профилируют в экструдерах, или дублируют с тканями. В зависимости от назначения полуфабрикат принимает форму листов, профилей различного сечения или прорезиненной ткани. Затем идет изготовление и сборка заготовок конкретных резинотехнических изделий (конвейерных лент, приводных ремней, резиновых рукавов, обуви, формовых изделий – резиновых колец, амортизационных прокладок, подшипников, втулок и др.).

Заключительной операцией процесса переработки является вулканизация. При изготовлении формовых резинотехнических изделий процессы формования и вулканизации почти всегда совмещаются. Как уже отмечалось, вулканизация приводит к образованию поперечных связей между макромолекулами каучука. При этом резко изменяются многие его физико-химические свойства: возрастают эластичность и прочность при растяжении, уменьшается относительное удлинение, увеличивается термостойкость и электросопротивление, стойкость к действию растворителей и агрессивных сред.

Вулканизация протекает в большинстве технологических процессов под влиянием серы. Однако существуют способы и бессерной вулканизации. В качестве вулканизирующего агента используются различные вещества, способствующие образованию свободных макрорадикалов и их последующей рекомбинации. К ним относятся органические дисульфиды различного строения, органические перекиси, хиноны, фенолформальдегидные смолы, бисмалеимиды и другие соединения. Чаще всего вулканизацию проводят при нагревании под давлением заготовок из резиновой смеси (сырой резины) до 140 – 160 °C, иногда и выше (170 – 190 °C).

Процесс вулканизации может протекать как в периодическом, так и в непрерывном режиме. В периодических процессах используются вулканизационные котлы, где вулканизацию можно проводить в среде насыщенного или перегретого пара, горячей воды или воздуха. В непрерывных процессах применяют барабанные, тоннельные камерные вулканизаторы и другое оборудование. При изготовлении формовых изделий резиновую смесь перерабатывают в пресс-формах, помещенных между нагретыми плитами гидравлических, механических или пневматических прессов. При этом совмещаются процессы формования резинотехнических изделий и их вулканизации. В этих случаях применяют также автоклавы-прессы, форматоры-вулканизаторы и другие аппараты. Для формования, совмещенного с вулканизацией, можно использовать также процесс литья резинотехнических изделий

под давлением на реактопластавтоматах. Чтобы обеспечить возможность впрыска материала в пресс-форму нужно существенно повысить текучесть каучука. Для этого его пластифицируют добавкой пластификаторов или низкоплавких термопластов, таких как полиэтилен низкой плотности, поливинилхлорид и др. Иногда достаточно добавить 5–10 % пластификатора, чтобы сильно изменить способность каучука к пластической деформации.

Несколько отличные методы применяют при переработке термоэластопластов, которые, являясь каучуками, отличаются от них тем, что при нагревании переходят в вязкотекучее состояние. В этом случае можно применять как методы, характерные для каучуков (ваальцевание, каландрирование), так и методы, обычные для термопластов – литье под давлением на термопластавтоматах и экструзию. Литьем изготавливают, например, верхние и нижние части обуви и различные резинотехнические изделия из полиуретановых термоэластопластов.

В заключение следует отметить, что производство синтетических каучуков и их переработка представляют собой обширную самостоятельную отрасль промышленности, имеющей важное значение для современной техники.

6. ПОЛИМЕРЫ С РАЗЛИЧНЫМИ ЭЛЕКТРИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ

Протекание электрического тока в твердых телах обусловлено переносом электрических зарядов, как связанных с макромолекулой, так и свободных. Электрически заряженными частицами могут быть либо электроны (электронные проводники), либо ионы (ионные электролитические проводники). Наиболее важной характеристикой, определяющей степень проводимости электрического тока является удельная электропроводность (γ , Ом⁻¹·см⁻¹) или обратная ей величина – удельное электросопротивление (ρ , Ом·см). Обе эти характеристики подразделяются на объемные (γ_v и ρ_v) и поверхностные (γ_s , ρ_s). Чем выше значение электросопротивления, тем хуже проводит электроток данный материал. По величине электросопротивления ρ и областям применения все полимеры можно подразделить на следующие группы [40–44]:

1. Полимеры – диэлектрики (изоляторы), для которых значения ρ равны $10^{20} - 10^{10}$ Ом · см. Они применяются в качестве электроизоляционных материалов во многих областях техники.

2. Полимеры, не являющиеся диэлектриками, но и не проводящие электроток, для них характерны значения электросопротивления (ρ) составляют $10^{10} - 10^6$ Ом·см. Они представляют собой типичные полупроводники.

3. Электропроводящие полимерные материалы, подразделяющиеся на подгруппы:

– полимеры со слабой электропроводимостью, у которых $\rho = 10^6 - 10^3$ Ом·см. Они применяются для снятия слабых электростатических зарядов, возникающих при трении поверхностей или движении жидкостей по трубопроводам, изготовления обуви и защитной одежды для работающих в условиях электрических полей высокой напряженности и в других подобных ситуациях высокопроводящие;

– полимерные материалы со значениями ρ $10^3 - 1$. Они используются для изготовления нагревательных элементов к различным приборам, эластичных электродов и датчиков, точных копий металлических изделий сложного профиля гальванопластическим методом;

– сверхпроводящие полимерные материалы, у которых значения ρ составляют $1 - 10^{-2}$ Ом·см. Они применяются для изготовления печатных электрических схем, волноводов, радиодеталей, электропроводящих лакокрасочных материалов для фотопреобразователей солнечной энергии.

Приведенное деление полимеров на группы, различающиеся по

способности к электропроводности в той или иной степени, является условным. На самом деле между ними нет таких четких границ в зависимости от интервалов приведенных значений электросопротивления (или электропроводности). Кроме того электропроводность зависит от чистоты полимера, наличия химически активных примесей, условий эксплуатации в электрическом поле и других факторов. Тем не менее диэлектрики, полупроводники и электропроводящие полимерные материалы всегда рассматриваются отдельно, т. к. они имеют свои особенности и специфические характеристики.

Рассмотрим и мы подробнее каждую из этих трех групп полимерных веществ специального назначения.

6.1. Диэлектрики, электреты, полупроводники

Полимерные диэлектрики. Подавляющее большинство полимеров в обычных условиях обладает высокими значениями электросопротивления и применяется для электроизоляционной защиты в качестве хороших диэлектриков. В табл. 17 приведены значения объемного и поверхностного сопротивления для типичных полимерных диэлектриков. Видно, что у неполярных полимеров значения ρ выше чем у полярных.

Электропроводность в полимерных диэлектриках может возникнуть при наличии низкомолекулярных примесей, способных к электролитической диссоциации с образованием ионов: воды, щелочей, кислот, остатков катализаторов или эмульгаторов и т. п. Чем чище полимер, тем ниже его электропроводность, т.е. выше значение электросопротивления. Введение даже небольшого количества посторонних ионов в неполярный полимер приводит к резкому возрастанию его электропроводности. Снижению электропроводности способствует кристаллизация и ориентация полимера, при которых уменьшается подвижность примесных ионов. Таким образом, при использовании полимеров для электроизоляционной защиты необходимо, в первую очередь, заботиться о чистоте полимера и выбирать неполярные полимерные материалы.

Хотя полимерные диэлектрики в нормальных условиях эксплуатации не проводят электроток, однако при увеличении напряженности электрического поля выше определенного значения их электропроводность резко возрастает и они становятся проводниками. При этом диэлектрики разрушаются и происходит электропробой. Напряженность, при которой происходит пробой ($E_{пр}$) служит критерием электрической прочности материала.

Таблица 17

Диэлектрические свойства полимеров

Полимер	Удельное электрическое сопротивление, ρ , Ом·см	Электрическая прочность, кВ/мм	Диэлектрическая проницаемость, ϵ , при 50 гц	$\text{tg } \delta$ при 50 Гц
Полиэтилен	10^{17}	40 – 60	2,1 – 2,4	0,0003
Полипропилен	$8 \cdot 10^{15}$	30 – 32	2,0 – 2,1	0,0002
Полистирол	10^{17}	20	3,4	0,0004
Тефлон	10^{20}	25 – 27	1,9 – 2,2	0,0002
Поливинилхлорид	$10^{13} - 10^{15}$	25 – 50	3,2	0,01 – 0,02
Полиамиды	$10^{13} - 10^{14}$	16 – 22	4,5	0,06 – 0,10

Что же происходит с диэлектриком в электрическом поле? Имеющиеся в полимере диполи (полярные группы) ориентируются в направлении электрических сил и возникает определенный электрический момент, называемый ориентационным. Одновременно происходит смещение электронных оболочек и ядер атомов, в результате чего возникает электрический момент, называемый деформационным. Обций электрический момент диэлектрика складывается из ориентационного и деформационного.

Способность диэлектрика к поляризации под действием электрического поля с образованием электрического момента, направленного вдоль поля, называется диэлектрической проницаемостью (ϵ). Эта характеристика имеет количественное выражение

$$\epsilon = \frac{C}{C_0},$$

где C_0 – емкость конденсатора в вакууме,

C – емкость конденсатора с диэлектриком между пластинами.

Чем меньше значение ϵ имеет полимер, тем выше его диэлектрические свойства. В табл. 17 приведены значения ϵ для некоторых типичных полимеров.

При действии на диэлектрик постоянного тока диполи ориентируются в определенном направлении, но т. к. диэлектрик не содержит свободных ионов и электронов, то ток через вещество не проходит. Если же диэлектрик помещен в поле переменного тока, то происходит быстрая смена направления ориентации диполей, а также перемещения электронных оболочек и ядер атомов. При этом возникают токи смещения, способные замкнуть электрическую цепь. Поэтому мате-

риалы, являющиеся хорошими диэлектриками в поле постоянного тока, способны в некоторой мере проводить переменный ток. Чем легче протекает ориентация диполей, тем худшим диэлектриком является полимер в поле переменного тока. В этой связи диэлектрическую проницаемость можно рассматривать как меру проводимости диэлектриком переменного тока. Чем ближе значения ϵ к 1, тем лучшим диэлектриком является материал (табл. 17).

При действии на диэлектрик переменного электрического поля происходит последовательная смена ориентационного и деформационного моментов. Деформационный момент (связанный с деформацией электронных оболочек и смещением ядер атомов) устанавливается почти мгновенно ($10^{-13} - 10^{-14}$ с), поэтому можно считать, что направление деформационного момента всегда соответствует направлению внешнего электрического поля. Ориентационный момент устанавливается в диэлектрике не сразу, т.к. поворот диполей требует какого-то промежутка времени, зависящего от вязкости среды.

В результате замедленного перемещения диполей в каждый момент времени между напряжением поля и ориентационным моментом наблюдается некоторый сдвиг фаз, который характеризуется углом δ . Энергия, которая рассеивается в диэлектрике в виде теплоты, пропорциональна частоте поля и $\operatorname{tg} \delta$, поэтому угол δ называют углом диэлектрических потерь. Чем меньше $\operatorname{tg} \delta$, тем меньше потери энергии в диэлектрике. Для сравнения эти значения для разных полимеров приведены в табл. 17.

Таким образом, из таблицы следует, что с увеличением поляриности полимера уменьшается удельное электрическое сопротивление и электрическая прочность полимеров, возрастает их диэлектрическая проницаемость и тангенс угла диэлектрических потерь. Поэтому целесообразно использовать в качестве диэлектриков такие полимеры, как полиолефины и тефлон, обладающие наилучшим комплексом свойств для электроизоляторов.

Электреты. Некоторые полимерные диэлектрики обладают свойством находится в наэлектризованном состоянии длительное время. Они принадлежат к группе так называемых электретов. Основное их применение – источники электрического поля в различных датчиках, электромерах, в высоковольтных генераторах, дозиметрах радиоактивности. Пленочные электреты используют в микрофонах, громкоговорителях, звукоснимателях. Можно использовать полимерные электреты как источники или аккумуляторы электрической энергии для питания различных приборов в аварийных ситуациях.

Способы создания полимерных электретов могут быть различ-

ными. Например, термоэлектреты образуются при нагревании пластиков (термопластов) в постоянном электрическом поле выше температуры размягчения полимера. Под воздействием поля в этих условиях в полимере происходит ориентационная электрическая поляризация диполей и смещение ионов, возникающих при диссоциации ионогенных примесей или функциональных групп самого полимера (если он имеет ионогенные группы в своей структуре). При охлаждении в электрическом поле эта поляризация "замораживается" и в полимере образуются поверхностные заряды, противоположные по знаку потенциалам на прилегающих электродах (гетерозаряды). В полях большой напряженности и при наличии воздушных зазоров между полимером и электродами происходят электрические разряды, при которых носители зарядов вовлекаются в полимерный диэлектрик. При этом на поверхности полимера образуются заряды, знак которых совпадает со знаком потенциалов на прилегающих электродах (гомозаряды). Общий поверхностный заряд, образующегося электрета, равен разности гетеро- и гомозарядов.

Электреты, имеющие значительный поверхностный электрический заряд, полученный за счет поляризации в электрическом поле, можно создать также путем проведения реакции полимеризации полярных мономеров в электрическом поле, или получением пленки в электрическом поле из раствора обычного полимера, или наложением электрического поля на процессы вылканизации каучука и отверждения реактопласта.

Кроме того, электреты можно получить и без воздействия электрического поля, например, механическим деформированием полимера (механоэлектреты), действием света (фотоэлектреты), действием магнитного поля (магнитоэлектреты), воздействием пучка заряженных частиц (радиоэлектреты), или коронного разряда (короноэлектреты), или трения (трибоэлектреты).

В любом случае образующийся электрет содержит поверхностные заряды. Плотность этих зарядов (δ_3) является важнейшей характеристикой электрета, как и время их жизни, общий потенциал поверхности (V_3) и максимальная величина гетерозаряда (P_0). Эти величины связаны с диэлектрической проницаемостью (ϵ) формулами

$$V_3 = \frac{L}{\epsilon \cdot 8,85 \cdot 10^{-12}} \cdot \delta_3; \quad P_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} (\epsilon_{ст} - \epsilon_{\infty}) \cdot S \cdot E_{II},$$

где L и S – толщина и площадь диэлектрика;

$\epsilon_{ст}$ и ϵ_{∞} – значения диэлектрической проницаемости при частоте, равной 0 и ∞ , соответственно;

E_p – напряженность поляризующего поля.

С течением времени поверхностный заряд на электретах уменьшается. Это связано с тепловой разориентацией диполей и с компенсацией зарядов за счет электропроводности полимера. Время жизни электрета, характеризующееся временем релаксации, т. е. уменьшением поверхностной плотности зарядов σ_s в e раз, при нормальных условиях хранения составляет 0,5 – 5 лет.

На пластинчатых электретах из полиметилметакрилата толщиной 1 – 2 мм можно получить плотность заряда, равную $(3 - 5) \cdot 10^{-5}$ Кл/м², а на пленках (толщиной всего 10 мм) из тефлона, поликарбоната и полиэтилентерефталата (ПЭТ) это значение достигает $10^{-3} - 10^{-4}$ Кл/м². Поверхностное напряжение на пленках ПЭТ за 120 сут. снижается от исходного значения 200 В не более чем на 20 %. Во влажных условиях хранения релаксация зарядов на полимерных электретах существенно ускоряется, особенно для электретов на основе ПЭТФ и полиимида.

Для некоторых полимерных электретов характерно важное свойство – способность изменять величину и знак поверхностного заряда при механическом воздействии – нагружении (пьезоэффект) или при изменении температуры (пирозэффект). Эти эффекты наблюдаются только в том случае, если электрет предварительно заряжен (поляризован). Наибольшие по величине пьезоэффекты получают на тонких пленках поливинилиденфторида (ПВДФ) и поливинилхлорида (ПВХ). Пленочные термоэлектреты на основе ПВДФ и его сополимеров характеризуются пьезоэлектрическим коэффициентом $(10 \div 20) \cdot 10^{-12}$ Кл/Н, электреты на основе ПВХ имеют пьезоэлектрический коэффициент почти на порядок ниже: $3 \cdot 10^{-12}$ Кл/Н. Полимерные пьезоэлектрические материалы по сравнению с традиционными пьезокермиками (цирконат – титанат свинца или титанат бария) характеризуются низкой плотностью, гибкостью, простотой изготовления, высокой пьезочувствительностью. Возможно получение полимерных композитов с пьезоэлектрическими свойствами за счет наполнения полимерной матрицы твердыми пьезоэлектриками.

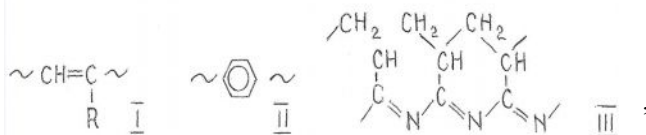
Полимерные полупроводники – это полимеры с электросопротивлением от 10^{10} до 10^6 Ом · см², проводимость которых возрастает при нагревании или освещении. В полупроводниках происходит выпрямление переменного электрического тока за счет p – n перехода электронов. Наличие проводимости в полупроводниках обусловлено не ионами самих полимеров или примесью низкомолекулярных электролитов, а электронами или «дырками». «Дырки» называются вакантные места для электронов на валентных орбиталях молекул.

«Дырки» рассматриваются как положительные заряды, способные к перемещению.

К группе полупроводников относятся полимеры с системой сопряжения, полимерные комплексы с переносом заряда и координационные полимеры. Некоторые из них обладают фотоэлектрической чувствительностью.

Сочетание в этих веществах свойств, типичных для полимеров, с полупроводниковыми свойствами делает их ценными для практического применения. На основе полупроводников возможно создание выпрямляющих устройств, тензодатчиков, фото- и терморезисторов, термоэлектрических генераторов, антистатических покрытий, аккумуляторов электроэнергии, детекторов ИК – излучения, фотоэлектрических датчиков, чувствительных слоев для электрофотографии и др.

К полимерам с системой сопряжения относятся макромолекулы, в которых чередуются простые и двойные связи. Эта группа полимеров включает поливинилены (I), полифенилен (II), карбонизованный полиакрилонитрил (III) и другие подобные структуры



где R = H или радикал.

Сравнительно высокая электропроводность этих полимеров связана с наличием длинной цепи, сопряженных двойных связей. Известно, что с увеличением числа таких связей облегчается возбуждение и свободное перемещение π -электронов двойных связей. В полимерной цепи оно протекает наиболее легко и в макромолекулах образуется система взаимодействующих электронов, свободно перемещающихся вдоль цепи.

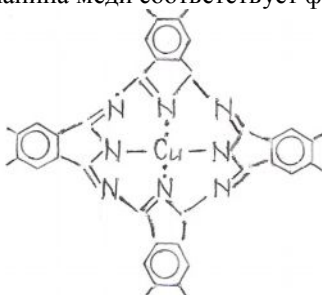
Возможность перемещения электронов вдоль цепи сопряжения не является еще достаточным условием электропроводности полимера в целом. Для этого необходимо еще, чтобы электроны могли переходить от одной макромолекулы к другой.

Естественно, что повышение упорядоченности в расположении макромолекул способствует таким переходам, поэтому любые процессы, приводящие к повышению упорядоченности, способствуют и повышению электропроводности. Например, вытяжка некоторых полимерных волокон с одновременной термообработкой позволяет получить полимеры с достаточно хорошими полупроводниковыми свойствами. По этой же причине кристаллические полимерные полу-

проводники имеют более низкое удельное электросопротивление, чем те же полимеры в аморфном состоянии. Наличие сшивок, водородных связей и комплексов с переносом заряда между отдельными макромолекулами также способствует образованию полупроводников в процессе термоотверждения реактопластов поливиниленовой структуры типа полиацетилена или его производных, таких, например, как полимеризованный *p*-диацетиленилбензол ($\text{CH} \equiv \text{C} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C} \equiv \text{CH}$) и др.

Типичным примером полимерной структуры с системой сопряжения является карбонизованный полиакрилонитрил. Сам он обладает сравнительно невысокой электропроводностью, но после дополнительной термообработки становится значительно более электропроводящим материалом. Электропроводность повышается также за счет предварительной ориентационной вытяжки волокон из полиакрилонитрила, которая способствует кристаллизации полимера. Так, например, удельное электрическое сопротивление полиакрилонитрила после обработки при 500 °С становится равным $10^5 \text{ Ом} \cdot \text{см}$, а волокно из полиакрилонитрила, подвергнутое вытяжке и термообработке при той же температуре, имеет электросопротивление, равное $3,3 \cdot 10^2 \text{ Ом} \cdot \text{см}$.

Некоторые координационные полимеры и полихелаты, обладающие системой сопряженных связей, также являются полупроводниками. Например, фталоцианин меди после термообработки при 300 °С приобретает электропроводность, равную $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Химическая структура фталоцианина меди соответствует формуле



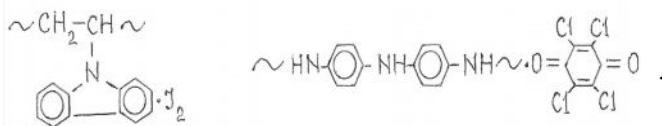
К полимерам с системой сопряжения, которая обеспечивает полупроводниковые свойства, относят полигетероарилены – полиимиды, полиоксадиазолы, пирроны и др. Имеются сведения о полупроводниковых свойствах некоторых полиэфиров. Продукты поликонденсации фталевого ангидрида с гидрохиноном, глифталевые смолы, модифицированные гидрохиноном, сополимер фенилацетилена с *p*-диэтиленбензолом после термообработки становятся полупроводниками.

Комплексы с переносом заряда, образованные из полимеров с ароматическими кольцами в цепи, двойными связями и гетероцикла-

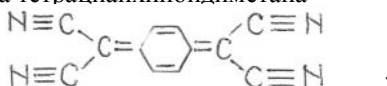
ми, часто также обладают полупроводниковыми свойствами, типичными для полимеров с системой сопряжения. Образование комплекса с переносом заряда происходит при взаимодействии двух молекул с различным сродством к электрону. Если у одной из них проявляются сильные донорные свойства, а у другой акцепторные, то возможна такая поляризация молекулы донора, что ее валентные электроны охватывают и молекулу акцептора. Таким образом обе молекулы оказываются связанными друг с другом. Предельным случаем является полный перенос заряда с образованием ион-радикала.

При получении полимерных комплексов с переносом заряда полимеры используются как доноры электронов, а акцепторами служат низкомолекулярные вещества. Реакцию комплексообразования проводят либо в растворе, либо путем обработки твердого порошка или пленки полимера парами акцептора. Образование комплекса с переносом заряда сопровождается увеличением электрической проводимости. Например, обработка пленок полистирола, который сам является типичным диэлектриком ($\rho = 10^{17}$) приводит к возрастанию электропроводности на 9–10 порядков и значение ρ становится равным 10^6 .

Комплекс с переносом заряда (КПЗ) поливинилкарбазола с йодом имеет $\rho = 5 \cdot 10^5$, а у комплекса поли-*p*-фенилендиамина с хлоранилом $\rho = 2,7 \cdot 10^4$. Структуры указанных полимерных КПЗ приведены ниже



Некоторые полимерные КПЗ имеют проводимость, достигающую $10^{-1} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$. Такие полупроводники образуются при использовании в качестве акцептора тетрацианхинондиметана



Иногда комплексообразование проводят между мономерами и полимеризации подвергают уже готовый комплекс КПЗ. Приведенные химические структуры не ограничивают круг полимерных полупроводников. Они имеют важное, но достаточно узкое практическое применение.

6.2. Электропроводящие полимерные композиты

Как уже отмечалось большинство полимеров являются диэлектриками и не проводят электрический ток. Лишь некоторые из них обладают слабой электропроводностью. Величина их электросопротивления достаточно велика и составляет $10^6 - 10^3 \text{ Ом} \cdot \text{см}$. К таким полимерам относятся, например, полиэлектролиты, содержащие в це-

пи значительное количество подвижных ионов, которые обеспечивают электропроводность в цепи при наличии условий для их диссоциации. Такие полимеры в чистом виде находят ограниченное применение как антистатика и материалы специального назначения.

Гораздо шире используются в технике электропроводящие полимерные композиции, которые получают путем введения в полимерный диэлектрик больших количеств высокоэлектропроводных веществ (порошков металлов, технического углерода, графита, угле- и металловолокон). Таким путем удается повысить электропроводность композиций до 10^{-2} Ом · см и практически достичь проводимости металлов.

Композиции с наполнителем в виде металлических порошков и волокон. В качестве связующих для электропроводных полимерных материалов применяют любые термо-, реактопласты и каучук. Металлические наполнители изготавливают из Fe, Cu, Al, Ni, Sn, Bi, Cd, Pb. Первые три металла в чистом виде используют реже, так как они быстро окисляются на воздухе. Применяют сплавы на их основе или частицы легко корродирующих металлов покрывают тонкими слоями Ni либо Ag.

При достаточно небольшой степени наполнения (<20 об. %) проводимость полимерных композиций с металлическими наполнителями имеет электронно-дырочный характер. В композициях со средним содержанием наполнителя (30 – 50 об. %) перенос зарядов осуществляется по активационному механизму и определяется числом контактов между проводящими частицами. Проводимость в точках контакта частиц наполнителя затруднена наличием тонких полимерных прослоек, а также существованием на поверхности частиц оксидных или сульфидных пленок, имеющих полупроводниковые свойства, удельное сопротивление которых в 10 – 50 раз выше, чем у металла. Поэтому для наиболее ответственных электропроводных композитов в качестве наполнителей применяют благородные металлы (Ag, Au), не подверженные окислению.

В высоконаполненных системах (80 – 90 об. %), в которых межчастичное расстояние составляет 1 – 10 мкм, проводимость композиции обеспечивается туннельным эффектом просачивания электронов через потенциальные барьеры, имеющие квантово-механическую природу. Туннельное сопротивление экспоненциально зависит от ширины зазора между частицами.

Электропроводящий наполнитель в полимерной матрице может распределяться с образованием различных структур – матричной (кубической, ромбоэдрической и др.), статистической или ориентированной (цепочной), которая возникает, если композицию получают при наложении внешнего магнитного или электрического поля.

При равной объемной доле наполнителя электропроводность смеси со статистической упаковкой частиц в тысячи раз выше, чем электропроводность матричной смеси. Еще большую электропровод-

ность имеют системы, ориентированные в магнитном или электрическом поле, для которых нижний порог концентрации частиц, обеспечивающий проводимость, составляет проценты и доли процента.

Металлические порошки, применяемые для получения электропроводных композиций, часто имеют очень высокую дисперсность (средний размер частиц $0,1 - 0,3$ мкм). Их получают термическим распылением в вакууме, электрохимическим осаждением, восстановлением из солей (для Ag), электролитическим осаждением (Ni, Cu), разложением карбониллов металлов или солей муравьиной кислоты – форматов (Fe, Ni, Co). Последним способом можно получить наполнитель непосредственно в матрице связующего.

Обычно высокое наполнение металлических порошками заметно снижает прочность композиций. Высокопрочные композиции с высокой электропроводностью получают также с использованием металлических волокон (Cu, Al, Fe, Be, B, Ta, Ti, Mg, W, Mo). Их диаметр обычно составляет $0,01 - 0,2$ мкм, а длина $6 - 25$ мм. Такие композиты имеют высокую теплопроводность, их отличает значительная (до 100 раз) анизотропия электрических свойств.

Композиции с дисперсным и волокнистым углеродным наполнителем. Электрические свойства на основе углеродных наполнителей определяют структура и свойства технического углерода (размер частиц и их структурность, степень окисленности поверхности и др.), а также технология получения композиций. Наиболее высокой электропроводностью обладает технический углерод с удельной поверхностью более $200 \text{ м}^2/\text{г}$ и большой пористостью частиц. Степень агрегации частиц не играет определяющей роли в электропроводности композиции, т. к. агрегаты частиц в значительной степени разрушаются в процессе введения наполнителя в полимер. Наиболее часто для получения электропроводных композиций применяют высокоструктурный непористый технический углерод типа АТГ-70, а также высокоструктурный пористый печной технический углерод типа ПМЭ-80В или ПИ-90Э. Иногда для увеличения электропроводности композиций без резкого роста их вязкости применяют смеси графита и технического углерода. Еще больший эффект повышения электропроводности достигается при применении углеграфитовых волокон и их смесей с техническим углеродом и графитом. Так, например, для получения электропроводного материала с $\rho_v = 0,02 \text{ Ом}\cdot\text{м}$ необходимо $40 - 50 \%$ (об.) графита или технического углерода либо их смеси. При применении углеродного волокна этот же показатель достигается при $10 - 20 \%$ (об.) содержания волокна. Эпоксидные композиции с $\rho_v = 10^{-4} \text{ Ом}\cdot\text{м}$ были получены с применением 5% (об.) смеси трех типов наполнителя (технический углерод, графит, углеродное волокно). Использование непрерывных углеволокон также позволяет получать композиции, анизотропные по электро- и теплопроводности.

Для получения электропроводных композиций иногда применяют и

непроводящие минеральные наполнители (каолин, тальк, диоксид титана), предварительно покрытые тонким слоем графита или продуктами пиролиза углеродсодержащих полимеров (типа полиакрилонитрила).

Влияние типа полимерной матрицы на электропроводность композиций с углеродными наполнителями сказывается через интенсивность разрушения структуры технического углерода (или углеволокна) при переработке, зависящую от вязкости расплава матрицы. Поэтому для получения подобных композиций целесообразно применять низковязкие полимеры или повышать температуру расплава при литье и экструзии. Природа жидких термореактивных смол оказывает меньшее влияние на значения электропроводности композиций, хотя процессы адсорбции отдельных компонентов связующего на высокоактивных частицах технического углерода могут в сильной степени повлиять на прочность и электропроводность получаемого материала.

Применяют угленаполненные композиты при производстве изделий с антистатическими свойствами – труб, пленок, низкотемпературных нагревателей на основе ПВХ, фенопластов, эпоксидов, каучуков. Значительную часть электропроводных композиций применяют в виде клеев, паст, герметиков в электронной и радиопромышленности. Металлонаполненные композиции применяют в производстве магнитных лент, дисков, экранов, токопроводящих элементов, в т. ч. в печатных схемах и др.

6.3. Радиопрозрачные и радиозкранирующие полимерные материалы

Одной из интересных областей практического применения полимерных материалов с регулируемыми электрическими свойствами является изготовление изделий, предназначенных для механической и электромагнитной защиты оборудования радиотехнического назначения.

К первой группе можно отнести кожухи, чехлы и обтекатели активных излучателей радиопередающих приборов, радиолокационных станций и т. п., служащие для механической защиты от атмосферных воздействий (ветра, дождя, снега), на авиационном, судовом и другом транспортном оборудовании. Эти устройства должны обладать радиопрозрачностью, т.е. не искажать и не поглощать излучаемый источником электромагнитный сигнал. Для этого материал защитной оболочки должен обладать высокими диэлектрическими характеристиками (и низкими потерями) и сохранять их в условиях значительно меняющейся влажности и температуры. Диэлектрическая проницаемость радиопрозрачного материала должна приближаться к ϵ' воздуха, а $\text{tg}\delta$ должен иметь минимальное значение. Для создания подобных материалов, обладающих высокими механическими характеристиками, применяют, как правило, стеклопластики на основе фенольно-формальдегидных смол, полиэфиров, эпоксидов, а также ячеистые конструкции с большой до-

лей воздушных включений (сото- и пенопласты, композиты на основе полых наполнителей). Важнейшими свойствами для подобных материалов являются влагостойкость, низкие водопоглощение и коэффициенты диффузии.

Ко второй группе изделий относятся корпуса, кожухи, чехлы вычислительной, радио-, телевизионной, видеотехники, точных приборов и др., поглощающие нежелательные электромагнитные и радиочастотные излучения (помехи). Такие экранирующие материалы должны ослаблять внешние электромагнитные излучения по механизму поглощения, поверхностного или внутреннего отражения энергии. При поглощении электромагнитная энергия преобразуется в тепловую, при отражении поток излучения рассеивается на внешний или между внешней и внутренней оболочками экрана.

Ослабления требуют также электрическая и магнитная составляющие электромагнитного потока. Для практических целей эффективность экранирования должна превышать 30 дБ (т. е. мощность проходящего излучения должна составлять не более 0,1 % от мощности исходного потока).

Экранирование электрической составляющей электромагнитного излучения осуществляется высокоэлектропроводными материалами; как правило это термопласты, наполненные порошкообразными (технический углерод, графит, металлы), чешуйчатыми (алюминиевая или никелевая фольга, металлизированная слюда) или волокнистыми наполнителями (графитированным углеволокном, металлизированным стекловолокном, металловолокнами).

Для поглощения магнитной составляющей излучения применяют материалы с высокой магнитной проницаемостью: полимеры, наполненные порошками магнитных материалов (Fe, Ni, Co), ферритами. Часто применяют смеси наполнителей различных типов. Чем выше электрическая проводимость материала, тем более высокими характеристиками он будет обладать в качестве экрана. Наибольшей эффективностью радиоэкранирующего действия обладают композиции, содержащие волокна или чешуйки, диспергируемые в низковязкой полимерной матрице, в наименьшей степени разрушающей наполнитель при переработке.

7. ПОЛИМЕРЫ ДЛЯ ЛАКОКРАСОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ

Лакокрасочные покрытия – это типичные полимерные композиции, основным назначением которых является защита материалов: металлов – от коррозии, древесины – от гниения, а также придание декоративного вида различным изделиям. Кроме того, они могут выполнять и ряд других специфических функций, в частности, придавать материалу или изделию электроизоляционные, светочувствительные свойства, стойкость к микроорганизмам, термостойкость, электропроводность и т. п. Ежегодно на все эти цели в мире расходуется около 20 млн. т лакокрасочных материалов, причем свыше 80 % их объема – на защиту металлов от коррозии.

Лакокрасочные покрытия представляют собой многокомпонентные композиции, из которых при нанесении тонким слоем на поверхность изделия формируется покрытие с заданным комплексом свойств.

Основой любого лакокрасочного покрытия является пленкообразующее вещество, которое после нанесения на поверхность способно образовать сплошную пленку с хорошей адгезией к данному материалу и выполнять заданные функции. В качестве пленкообразователей обычно используют синтетические полимеры или олигомеры, образующие полимер в процессе нанесения покрытия.

Кроме пленкообразователей в состав лакокрасочных материалов входят также пигменты, наполнители и специальные добавки. Пигменты представляют собой окрашенные высокодисперсные вещества, нерастворимые в органических растворителях, в воде или пленкообразователях. Пигменты придают покрытию цвет, непрозрачность («укрывистость»), повышают его прочностные и эксплуатационные свойства. Пигментами являются, главным образом, неорганические соединения, окрашенные в различные цвета: оксиды (Fe_2O_3 , ZnO , TiO_2 и др.) или соли металлов ($ZnCrO_4$, CdS , $CoSO_4$ и др.), металлические порошки (Al – пудра, Zn – пыль), а также технический углерод (сажа). Применяются в качестве пигментов и некоторые металлоорганические комплексные соединения (фталоцианины металлов), придающие покрытию красивые яркие тона.

Наполнители – нерастворимые высокодисперсные неорганические вещества, которые в отличие от пигментов не придают покрытию ни цвета, ни укрывистости. Они регулируют вязкость покрытия, повышают прочность, влаго- и термостойкость и другие эксплуатационные свойства.

В число специфичных добавок могут входить пластификаторы, антиоксиданты, светостабилизаторы и другие вещества.

В зависимости от состава и назначения лакокрасочные материалы подразделяют на лаки, эмали, краски, грунтовки и шпатлевки. Лаки – это пленкообразующие системы, не содержащие пигментов или наполнителей. Они служат для получения прозрачных покрытий. Эмали и краски являются суспензиями пигментов (наполнителей) в пленкообразующих системах. Их применяют для получения наружных слоев покрытий по слою грунтовки или шпатлевки. Грунтовки – это те же пигментные лакокрасочные материалы, которые обеспечивают хорошую адгезию к поверхности и наружным слоям покрытия, а также обладают хорошими антикоррозионными свойствами. Шпатлевки представляют собой высоконаполненные лакокрасочные материалы, предназначенные для выравнивания (шпатлевания) окрашиваемой поверхности. Они отличаются высоким содержанием наполнителей и пигментов по отношению к пленкообразователю (от 5:1 до 12:1). В качестве наполнителей в шпатлевках используются мел, тальк, каолин, а в качестве пигментов – дешевые природные вещества (охру, мумию и др.).

Итак, главным компонентом лакокрасочных покрытий являются пленкообразователи, в качестве которых применяют полимеры или олигомерные вещества, способные образовывать полимер в процессе нанесения покрытия.

Все пленкообразующие вещества должны обладать следующими общими свойствами: хорошо смачивать защищаемую поверхность; легко и равномерно растекаться по ней (иметь хороший «розлив»); не содержать водорастворимых веществ, которые могут вызвать коррозию металлической поверхности или привести к отслоению покрытия при попадании влаги; достаточно быстро высыхать или отверждаться (от нескольких минут до 1 сут.) при комнатной температуре или при нагревании. Кроме того, они должны легко смачивать поверхность частиц пигментов и наполнителей, адсорбироваться на них и служить им дисперсной средой (связующим), а после высыхания – прочно удерживать эти частицы в пленке силами адгезии, действующими на границе раздела пигмент-пленкообразующее.

Из высокомолекулярных (полимерных) соединений в качестве пленкообразователей используются некоторые гетероцепные термопласты, такие например, как полиэфиры алифатического и жирноароматического строения, полиамиды (капрон и полиамид-12), полиимиды, а также термопластичные карбоцепные полимеры: полиэтилен, полипропилен, поливинилхлорид, политетрафторэтилен, поливинилацетат. Высокая молекулярная масса этих полимеров позволяет

получать на их основе термопластичные покрытия с комплексом ценных физико-механических показателей, таких как высокая эластичность, твердость, хорошая механическая прочность и др. В то же время многие высокомолекулярные вещества характеризуются плохой растворимостью в большинстве растворителей, используемых в лакокрасочной промышленности. Это ограничивает применение высокомолекулярных термопластов в качестве покрытий. Большинство из них стали использоваться лишь после разработки новых типов пленкообразующих систем – дисперсных и порошковых.

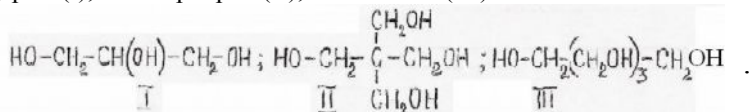
Значительно в большем объеме, чем термопласты, в качестве пленкообразующих применяют реакционноспособные олигомерные вещества (реактопласты). Невысокая молекулярная масса обеспечивает их высокую растворимость (т. е. дает возможность получать растворы с большим содержанием основного вещества: 40 % и выше), а также хорошую растекаемость на поверхности («розлив»). Наличие функциональных групп в молекулах олигомеров обуславливает протекание химических реакций отверждения в процессе пленкообразования, что придает покрытию большую прочность и долговечность. Формирование сетчатой структуры может происходить либо за счет самоотверждения (при наличии групп разной функциональности), либо под влиянием иницирующих систем, вызывающих процесс полимеризации. Такие пленкообразователи, подвергающиеся химическим изменениям при образовании покрытия называют необратимыми (превращаемыми, отверждаемыми).

Рассмотрим основные классы наиболее распространенных полимерных пленкообразователей, широко применяемых в промышленности и в быту.

7.1. Синтетические пленкообразователи

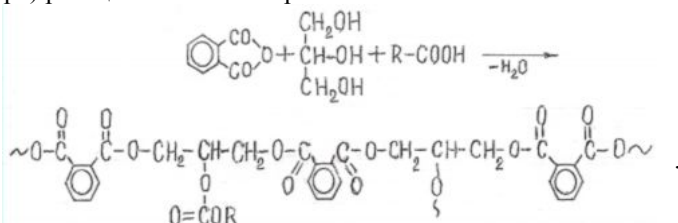
Как уже упоминалось, в качестве пленкообразователей лакокрасочных материалов могут использоваться как термопластичные высокополимеры, так и реактивные олигомеры [45–48]. Многие из них имеют многоцелевое назначение и широко применяются в других областях: для производства пластмассовых изделий, пленок, волокон, связующих для композиционных высоконаполненных материалов. Они рассматривались нами в предыдущих разделах. В данной главе мы о них лишь упоминаем в связи с применением в качестве покрытий. Более подробно мы остановимся на тех полимерах, которые предпочтительнее всего используются как пленкообразователи, обладая рядом специфических свойств.

Алкидные смолы являются типичными и наиболее распространенными пленкообразователями, которые первыми появились на рынке синтетических лакокрасочных материалов. По своей химической структуре алкиды – это полиэферы разветвленного строения, представляющие собой продукты неполной полиэтерификации смеси фталевого ангидрида и растительных масел или жирных кислот с многоатомными спиртами. В качестве последних используются чаще всего глицерин (I), пентаэритрит (II), или ксилит (III)



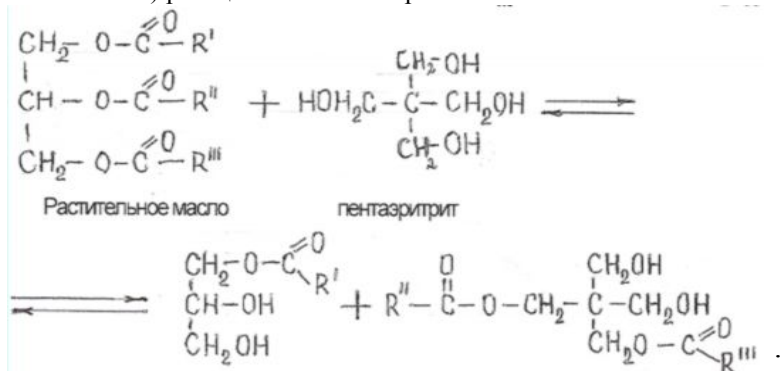
Несмотря на появление большого числа разнообразных синтетических смол, в производстве сохраняется высокий долевой объем алкидов: около 60 % от всех видов пленкообразователей. Это обусловлено сочетанием комплекса ценных свойств покрытий на их основе, разнообразием сырьевой базы и широкими возможностями их модификации. Доля модификатора (чаще всего им является жирная кислота) оценивается понятием «жирность», под которым понимают содержание одноосновных жирных кислот-модификаторов алкидной смолы. Алкиды подразделяются по этому показателю на «тощие», «средние» и «жирные» при содержании кислоты-модификатора соответственно: менее 35, от 35 до 45 и более 45 %. Синтез алкидных смол может осуществляться по «жирнокислотному» или «алкоголизному» (глицеридному) методу.

«Жирнокислотный» синтез проводится обычно в одну стадию при 150 – 200 °С при одновременной загрузке всех компонентов – фталевого ангидрида, полиола и модификатора (жирных кислот непредельного ряда, предварительно полученных из растительных масел при их гидролитическом расщеплении). При этом протекает реакция полиэтерификации. В случае использования глицерина (в качестве полимера) реакцию можно изобразить схемой



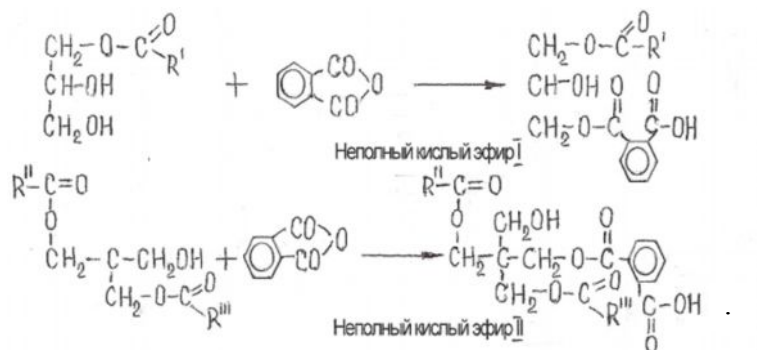
В результате поликонденсации получаются олигоэфиры разветвленного строения, которые являются продуктами неполной этерификации полиола с фталевой и жирной кислотами.

«Алкоголизный» (глицеридный) синтез алкидных смол основывается на использовании того же сырья – фталового ангидрида и полиола; однако, модификатором при этом является растительное масло, а процесс получения смолы проводят в две стадии. На первой из них происходит переэтерификация масла с полиатомными спиртами и образование неполных эфиров полиола, содержащих свободные гидроксильные группы. Например, при использовании пентаэритрита (в качестве полиола) реакцию можно изобразить схемой



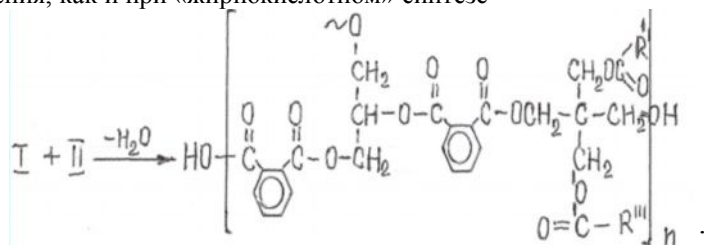
Эта реакция протекает при 210–240 °С в присутствии основных катализаторов (Na_2CO_3 , CaO , PbO).

На второй стадии неполные эфиры взаимодействуют с фталевым ангидридом с образованием неполных кислых эфиров, содержащих свободные карбоксильные группы наряду с гидроксильными



Образующиеся кислые эфиры немедленно вступают в реакцию поликонденсации за счет взаимодействия свободных гидроксильных и

карбоксильных групп с образованием алкидной смолы разветвленного строения, как и при «жирнокислотном» синтезе



Отверждение алкидов в покрытиях может происходить как за счет дальнейшей поликонденсации (при взаимодействии свободных функциональных групп), протекающей при температуре выше 150 °С, так и вследствие окислительной полимеризации двойных связей радикалов R', R'', R''' ненасыщенных кислот-модификаторов. Последняя реакция относительно легко протекает в алкидах на основе масел с высокой ненасыщенностью уже при комнатной температуре и может быть ускорена добавлением сиккативов (катализаторов полимеризации). Вклад того или иного механизма отверждения определяется составом исходных продуктов и условиями отверждения.

Алкидные смолы могут быть органорастворимыми и водоразбавляемыми. Органорастворимые алкидные системы получают в таких растворителях, как ксилол и уайт-спирит; водоразбавляемые – в смесях спиртов с водой. Наиболее широкое применение в настоящее время находят органорастворимые смолы.

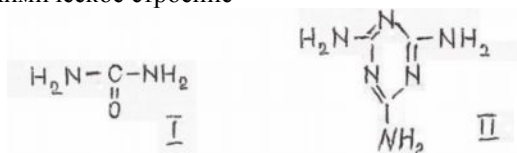
Водоразбавляемые отличаются более низкой молекулярной массой и повышенным содержанием гидрофильных групп (гидроксильных и карбоксильных). Перевод карбоксильных групп в солевую форму за счет их нейтрализации основаниями (аммиаком или аминами) обеспечивает растворимость этих смол в водно-спиртовых смесях и возможность их разбавления водой. Водорастворимые алкидные смолы, в отличие от органорастворимых, могут использоваться для нанесения на металлическую поверхность путем электрофореза. Этот способ обеспечивает высокое качество покрытий, которые отличаются равномерностью и отсутствием пористости.

Необратимые (сшитые) пленки из водоразбавляемых алкидных смол образуются непосредственно в покрытии за счет следующих реакций: 1) разложения аммонийных солей и последующей дополнительной трехмерной этерификации освобождающихся карбоксильных групп; 2) окислительной полимеризации по двойным связям жирных

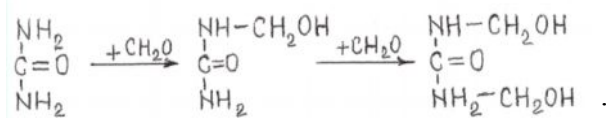
кислот. Для осуществления этих реакций применяют горячую сушку водоразбавляемых покрытий (до 150° С).

В заключение нужно отметить, что ассортимент алкидных пленкообразователей, как водоразбавляемых, так и органорастворимых, очень широк за счет большого разнообразия сырья и модификаторов, а также их доступности и сравнительно невысокой стоимости.

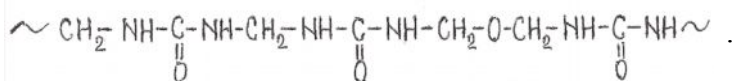
Аминоформальдегидные олигомеры – это продукты конденсации формальдегида с карбамидом (I) или меламинам (II), имеющими следующее химическое строение



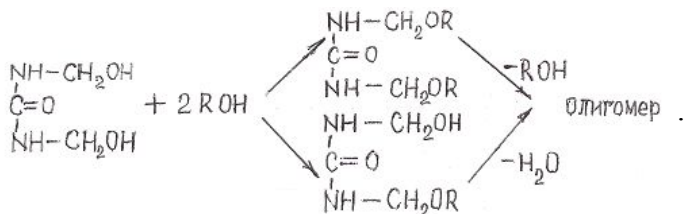
Конденсация этих соединений с формальдегидом протекает в несколько стадий и зависит от температуры, pH-среды и мольного соотношения компонентов. Первой стадией получения олигомеров является присоединение формальдегида к NH₂-группе с образованием метилольных производных. В случае использования карбамида протекающую реакцию можно отобразить схемой



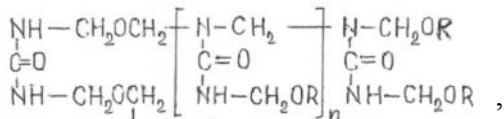
Моно- и диметилольные производные способны поликонденсироваться между собой и с молекулами карбамида, в результате чего быстро образуется линейный олигомер, содержащий в цепи метиленовые и диметиленоксидные звенья между амидными связями



Эти соединения растворимы в воде и низших спиртах, плохо растворимы в органических растворителях, практически не совмещаются с пленкообразователями других типов. Поэтому в лакокрасочной промышленности распространение получили только модифицированные карбамидформальдегидные смолы. Их получают путем этерификации диметилольных производных спиртами. При этом одновременно с этерификацией протекает поликонденсация, сопровождающаяся отщеплением одного спиртового остатка от диэфира или одной молекулы воды от моноэфира



Предполагается, что образующийся олигомер имеет разветвленную структуру со степенью поликонденсации 5–8

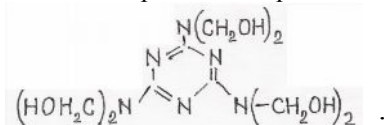


где $R = \text{H}$ или алкил $n = 3 - 6$

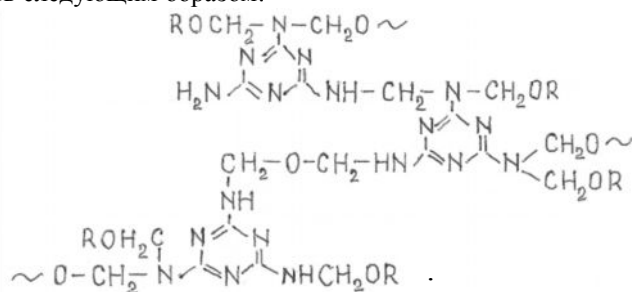
Если R является остатком низшего спирта, то олигомеры хорошо растворимы в воде и спиртах. Олигомеры же, модифицированные бутанолом ($R = \text{C}_4\text{H}_9$), хорошо растворимы в углеводородах, маслах и не смешиваются с водой. На этом основана возможность получения как органо-, так и водоразбавляемых лакокрасочных материалов. При их дальнейшем отверждении в покрытиях происходит отщепление воды, спирта и в сформированной пленке образуется полимер сетчатого строения.

Модифицированные карбамидоформальдегидные смолы пластифицируют добавкой алкидных смол, которые участвуют в процессе отверждения за счет гидроксильных и карбоксильных групп. Покрытия на основе таких пленкообразующих систем обладают (по сравнению с алкидными) лучшим блеском, повышенной твердостью и атмосферостойкостью. Они находят применение для защиты металлических поверхностей в автомобиле- и приборостроении, для отделки мебели.

Меламин реагирует с формальдегидом таким же образом, как и карбамид, образуя метилольные производные. В связи с большой реакционной способностью меламин он образует с формальдегидом шесть метилольных производных. Для лакокрасочной промышленности представляют интерес полиметилолмеламины, в частности гексаметилолмеламин, способный образовывать разветвленные покрытия



Как и в случае карбамида, полиметилолмеламины подвергают этерификации с последующей поликонденсацией и образованием меламинаформальдегидного олигомера, строение которого можно представить следующим образом:



Для применения в качестве покрытий меламинаформальдегидные олигомеры совмещают с другими пленкообразователями – полиэфирами, алкидами, акрилатами, эпоксидами. Такие покрытия приобретают комплекс ценных свойств: сильный блеск, стабильность цвета, высокая водостойкость и атмосферостойкость. Их применяют для окраски автомобилей, сельхозтехники, в электротехнической промышленности и в быту.

Фенольно-формальдегидные смолы – новолачные и резольные были подробно описаны в разделах 1 и 3 в качестве связующих для термостойких композиционных материалов. Как пленкообразователи сами фенольно-формальдегидные смолы используются мало, поскольку качество покрытий на их основе невысокое. Новолачные смолы недостаточно прочны и хрупки; их используют, в основном, для получения спиртовых лаков и политуры для декоративной отделки древесины. Резольные смолы, имея хорошую твердость после отверждения, не обладают необходимой адгезией и эластичностью. Выпускаемые на их основе бакелитовые лаки ограничено используются лишь для защиты неметаллических изделий, не подвергающихся никаким механическим деформациям.

Продукты модификации фенольно-формальдегидных смол применяются в производстве лаков и красок и как самостоятельные пленкообразователи, и, особенно, в композициях с другими покрытиями. Химический способ модификации заключается в том, что резольные смолы подвергают последующей конденсации с другими соединениями. К модификаторам относятся спирты или эфиры (бутанол, канифоль, растительные масла, алкиды и эпоксиды).

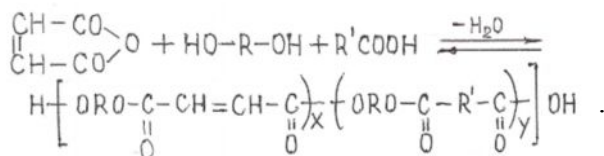
Так, например, этерифицированные бутанолом резоны при совмещении с эпоксидными олигомерами дают покрытия с высокой химической стойкостью в сочетании с хорошей эластичностью. Они широко применяются для защиты консервной тары и аэрозольных баллонов бытовой химии. Бутанолизированные резоны хорошо совмещаются с алкидными олигомерами и используются для изготовления лаков и эмалей широкого назначения.

Модифицированные маслами фенольные смолы на основе *п-трет*-бутилфенола или этерифицированных резолов используют в различных лакокрасочных материалах как горячего, так и холодного отверждения, обладающих высокой эластичностью, хорошей бензо-, масло- и кислотостойкостью, а также высокими электроизоляционными характеристиками. Их адгезия значительно выше, чем у самих резолов и их эфиров.

Помимо олигомеров перечисленных выше, лакокрасочная промышленность выпускает реактивные пленкообразователи на основе резолов, модифицированных каучуками, хлорированными полимерами, полиакрилатами и другими соединениями.

Ненасыщенные олигоэфиры получают путем поликонденсации гликолей (этиленгликоль, диэтиленгликоль, 1,2-пропиленгликоль и др.) с кислотами.

Большую группу пленкообразователей составляют олигоэфиры, в которых основным кислотным компонентом является малеиновая кислота (или ее изомер-фумаровая). Модифицирующим кислотным компонентом при этом являются алифатические или ароматические дикарбоновые кислоты, позволяющие регулировать степень ненасыщенности пленкообразователя. Реакцию полиэтерификации и химическую структуру образующегося олигоэфирмалеината можно изобразить схемой

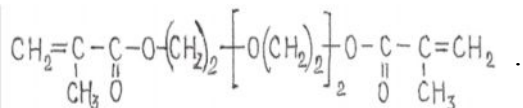


Олигоэфирмалеинаты являются твердыми продуктами или вязкими жидкостями (в зависимости от состава и молекулярной массы). Двойные связи в середине цепи этих олигомеров не способны к радикальной гомополимеризации из-за пространственных затруднений. Чтобы обеспечить сшивание цепей при отверждении покрытий, олигоэфирмалеинаты используют в композиции с другими, более активными непредельными соединениями, которые одновременно

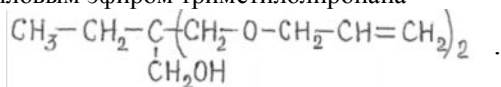
выступают в роли растворителей. Отверждение таких композиций происходит на поверхности покрытия при сополимеризации олигомера с активной добавкой под действием перекисных инициаторов, или УФ-излучения, или потока ускоренных электронов.

Чаще всего в качестве активного растворителя используются стирол. Однако его полимеризация сильно ингибируется кислородом воздуха. Чтобы исключить его воздействие в состав лака вводят «всплывающую» добавку – парафин, за счет которого прекращается доступ кислорода к поверхности формирующейся пленки и отверждение протекает быстро при комнатной температуре. Однако жизнеспособность таких лаков после введения инициатора очень мала (8 – 30 мин), поэтому для их нанесения разработаны специальные методы.

В состав беспарафиновых лаков в качестве активных разбавителей вводят жидкие олигомерные акрилаты, например, диметакриловый эфир триэтиленгликоля



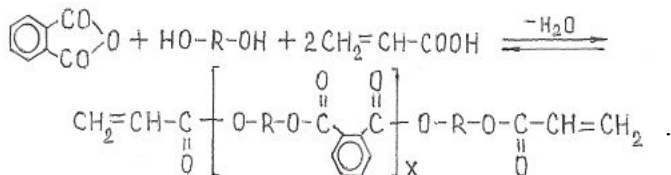
Пониженная реакционная способность этих соединений требует отверждения при более высокой температуре (60°), но и обеспечивает высокую жизнеспособность лака. Беспарафиновые лаки получают также при модификации олигомалеинов аллильными соединениями, например, диаллиловым эфиром триметилпропана



Наличие аллильных групп, обладающих высокой реакционной способностью, обеспечивает быстрое отверждение на воздухе за счет окислительной сополимеризации с олигомалеином в присутствии перекисного инициатора и ускорителя (карбоксилатов кобальта и других солей).

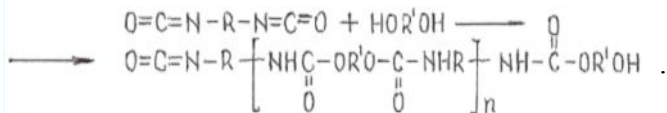
Таким образом, существует три основных типа олигомалеиновых покрытий: парафиновые (со стиролом), беспарафиновые (с бисаллилами) лаки холодного отверждения и лаки горячего отверждения (с бисакрилатами). Эти пленкообразователи находят широкое применение в мебельной и радиотехнической промышленности, что обусловлено хорошими декоративными свойствами, высокими показателями твердости, прочности к старению и УФ-свету, способности к шлифовке и полировке.

Второй большой группой олигоэфиров является олигоэфиракрилаты, которые получают при взаимодействии гликолей с дикарбоновой кислотой (преимущественно с фталевой кислотой или ее ангидридом), которая является основным кислотным компонентом. Кислотой – модификатором в этом случае является акриловая (или метакриловая) кислота, которая регулирует молекулярную массу олигомера и создает реакционные двойные связи на концах цепи. Реакция в этом случае протекает по схеме



При синтезе олигоэфиракрилатов гликоли можно заменять на глицерин. В этом случае в молекулу олигомера удастся ввести до восьми акрилатных групп. Это позволяет получать разветвленные олигомеры, или модифицировать их за счет свободных гидроксильных групп. Олигоэфиракрилаты имеют определенные преимущества перед олигомалеинатами: они способны к гомополимеризации, что позволяет исключить использование непредельных сомономеров (таких как стирол), являющихся токсичными и легколетучими. Их отверждение не ингибируется кислородом и может протекать без применения парафина, образуя блестящие глянцевые покрытия. Инициатором отверждения чаще всего является гидропероксид изопропилбензола, который вводят в лак непосредственно перед нанесением на изделие. Низкая вязкость олигоэфиракрилатов позволяет получать на их основе лаки с высоким содержанием пленкообразователя. Они применяются в тех же областях, что и олигомалеинатные. На основе олигоакрилатов выпускаются лаки как холодного, так и горячего отверждения.

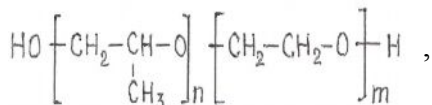
Полиуретаны – это гетероцепные полимеры, содержащие в основной цепи повторяющиеся уретановые группы $-\text{NH}-\text{CO}-\text{O}-$. Их синтез основан на реакции полиприсоединения полиатомных спиртов к ди- или полиизоцианатам



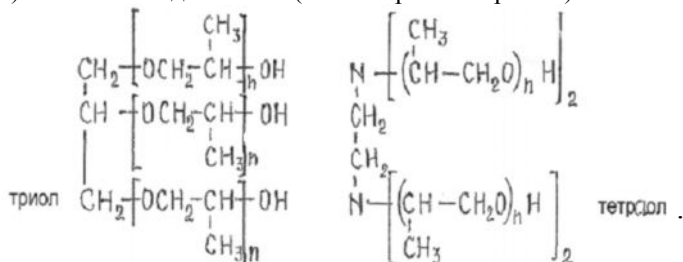
При использовании мономеров с тремя функциональными группами (или более) образуются разветвленные (или сшитые) полиуретаны. В качестве пленкообразующего обычно используют двухкомпонентную смесь

двух мономеров, которую получают непосредственно перед нанесением на поверхность, т. е. образование полимера происходит лишь в процессе формирования покрытия.

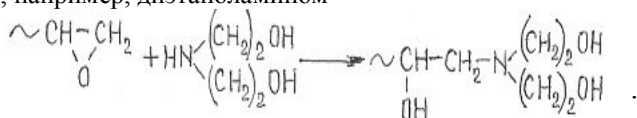
Гидроксилсодержащими компонентами для полиуретанов служат простые и сложные олигоэфир, эпоксиновые, алкидные и другие олигомеры, содержащие гидроксильные группы. Чаще других используют олигомерные этилен- и пропиленоксиды или их блоксополимеры



а также продукты их сополимеризации с глицерином (олигомерные триолы) или с этилендиамином (олигомерные тетраолы)

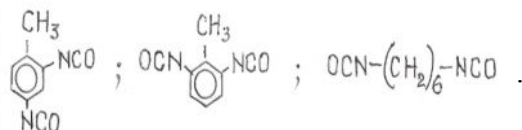


Могут использоваться также эпоксидные олигомеры, обработанные для повышения содержания гидроксильных групп вторичными аминами, например, диэтаноламин



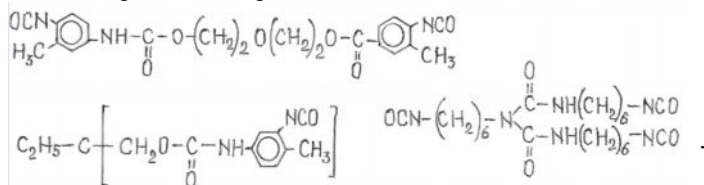
В качестве гидроксилсодержащих компонентов применяют такие диановые олигоэпокси с молекулярной массой более 1000, олигоакрилаты с боковыми гидроксильными группами и др.

Основным изоцианатным сырьем для получения полиуретанов служат толуиленидиизоцианаты и 1,6 - гексаметилендиизоцианат



Высокая токсичность и летучесть этих веществ ограничивает их применение. Современная промышленность использует олигомеры, полученные на их основе, но являющиеся менее токсичными. К ним

относятся продукты взаимодействия диизоцианатов с диэтиленглико-
лем, с водой, с триметилпропаном

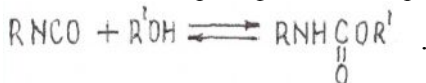


Применяют и другие полиизоцианаты более сложного строения. Полиуретановые лакокрасочные материалы выпускаются в одно- и двухупаковочной форме. Двухупаковочный материал состоит из растворов полиола и полиизоцианата, которые смешивают непосредственно перед нанесением. На основе таких полиуретанов получают покрытия холодного отверждения с очень высокой химической стойкостью. При их отверждении протекает, в основном, реакция уретанообразования



Свойства образующихся покрытий могут широко варьировать в зависимости от природы исходных продуктов.

Одноупаковочные материалы горячего отверждения представляют собой растворы блокированных изоцианатов и гидроксилсодержащих олигомеров в органических растворителях. Блокированные изоцианаты образуются при взаимодействии изоцианатов с такими блокирующими соединениями, как спирты, фенолы, ϵ -капролактамы и др.

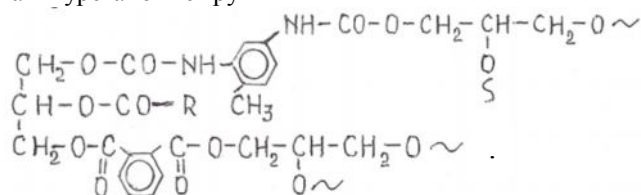


При растворении блокированных изоцианатов в растворе гидроксилсодержащего олигомера получается материал, стабильный при комнатной температуре, но отверждающийся при повышенной ($>100\text{ }^{\circ}\text{C}$). В процессе отверждения при $150 - 180\text{ }^{\circ}\text{C}$ выделяется блокирующий агент и образуется полиуретан. Такие материалы используются в электротехнической промышленности (эмалирование проводов, пропитка обмоток электродвигателей и т. д.)

Если олигомерный полиуретановый пленкообразователь получен при избытке изоцианатного компонента, то он содержит свободные изоцианатные группы на концах и в середине цепи. Такие олигомеры называют преполимерами. Они могут отверждаться под действием влаги воздуха, образуя поперечные карбамидные мостики.

Лакокрасочные материалы на основе преполимеров могут быть как одно-, так и двухупаковочными. Они дают покрытия с хорошей адгезией к влажным поверхностям, с высокой водо-, химической, абразивной устойчивостью и используются для защиты бетонных и железобетонных сооружений, а также как покрытия по дереву.

Особую группу полиуретановых пленкообразователей составляют уралкиды и олигоуретанакрилаты, отверждаемые по двойным связям, без участия изоцианатных групп. Первые получают, как и обычные алкиды, по алкоголизному (глицеридному методу) путем частичной замены фталевого ангидрида диизоцианатами при небольшом избытке гликолей. Образующийся алкид содержит как сложноэфирные, так и уретановые группы

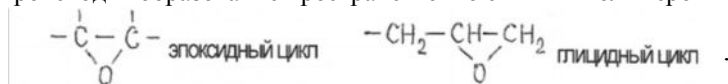


Отверждение уралкидов происходит за счет окислительной полимеризации жирнокислотных остатков растительных масел (R), содержащих двойные связи. Уралкидные полиуретаны выпускаются в виде традиционных растворов в органических растворителях или в виде водоразбавляемых, содержащих карбоксильные группы.

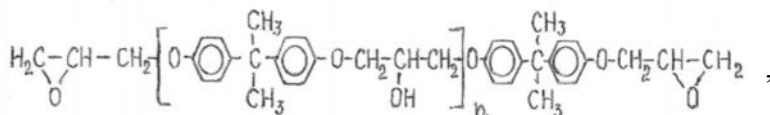
Для синтеза олигоуретанакрилатов полиизоцианат, полученный взаимодействием полиола с избытком диизоцианата, обрабатывают гидроксилсодержащим акрилатом. Продукт такого взаимодействия содержит в цепи, как и уралкид, сложноэфирные и уретановые связи, а в качестве концевых групп – двойные связи, способные к отверждению полимеризацией.

Как видно из приведенного неполного обзора полиуретановых пленкообразователей, ассортимент их чрезвычайно разнообразен. Они используются для получения высококачественных покрытий различного назначения – гидроизоляционных, антикоррозионных, абразивноустойчивых, атмосферостойких и др.

Эпоксидные олигомеры – это соединения, содержащие в молекуле не менее двух эпоксидных или глицидиловых групп, за счет которых происходит образование пространственно сшитых полимеров



Способы получения, исходные продукты для эпоксидных олигомеров и их применение в качестве связующих для композиционных материалов рассмотрено нами в разделе 1. Эти же соединения широко используются для получения лакокрасочных покрытий. Основные применения в качестве пленкообразователей находят ароматические олигоэпоксиды на основе дифенилолпропана (диана), химическое строение которых соответствует формуле



где $n = 1 - 200$

Эти олигомеры линейного строения хорошо растворимы во многих органических растворителях. Наличие простых эфирных связей в цепи обуславливает гибкость макромолекул, а боковые гидроксильные и эпоксидные группы позволяют проводить химическое отверждение и совмещение с другими пленкообразователями для получения покрытий с ценными эксплуатационными свойствами. Отверждение осуществляется за счет введения в систему различных соединений, способных вступать во взаимодействие с гидроксильными и эпоксидными группами олигомеров: полиаминов, полиамидов, кислот, ангидридов и др.

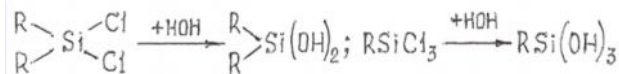
Большое распространение в качестве отвердителей нашли ди- и полиизоцианаты. Гидроксильные группы олигоэпоксидов быстро взаимодействуют с изоцианатами при обычной температуре на воздухе, что приводит к образованию полиуретановых связей. При повышенных температурах (около 180°C) происходит формирование дополнительных пространственных связей в покрытии. Изоцианатные отвердители применяют в двухкомпонентных покрытиях.

При нагревании олигоэпоксидов до 180° они отверждаются также фенольно-, карбамидо- и меламиноформальдегидными смолами, которые вводят обычно непосредственно в эпоксиолигомер при создании однокомпонентных лакокрасочных материалов на основе олигоэпоксидов.

Все олигоэпоксидные пленкообразующие характеризуются высокой адгезией к металлу, большой твердостью и высокой химической стойкостью к воде и различным агрессивным средам. Это является отличительной чертой эпоксидных покрытий, которые находят широкое применит в различных областях промышленности.

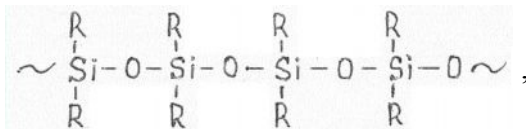
Кремнийорганические (силоксановые) пленкообразующие представляют собой полимеры, основная цепь которых состоит из че-

редующихся атомов кремния и кислорода, а боковыми заместителями являются органические радикалы- алкилы или арилы. Их синтез базируется на использовании в качестве мономеров смеси ди- и трифункциональных хлор- (или алкокси) силанов, которые способны гидролизироваться с образованием органосилоксанов



R-алкил или арил.

Последующая поликонденсация образующихся гидроксильных групп приводит к образованию разветвленного полисилоксана. Для получения продуктов, обладающих пленкообразующими свойствами, поликонденсацию проводят в присутствии бутанола (или других спиртов) с целью этерификации части OH-групп, которые затем обеспечивают совместимость с некоторыми другими олигомерами. В результате образуется олигомер, основная цепь которого имеет следующее строение



где R – CH₃, C₃H₅, C₆H₅, OC₄H₉, OC₂H₅.

Важнейшим достоинством силоксановых покрытий является их термостойкость. Они могут эксплуатироваться при температуре 300 – 500 °С. Покрытия обладают высокими диэлектрическими свойствами, которые при 200 °С на два порядка выше, чем у органических полимеров. Кроме того, они негорючи, морозостойки вплоть до температуры минус 60 °С, обладают отличной атмосферостойкостью. Их используют для покрытия проводов, пропитки обмотки электродвигателей, окраски промышленного оборудования.

Силоксановые покрытия имеют и ряд недостатков: низкую адгезию, недостаточную устойчивость к органическим растворителям и маслам, относительно невысокие механические характеристики. Для снижения этих недостатков силоксаны модифицируют другими пленкообразователями: алкидами, карбамидо- и меламинаформальдегидными смолами, олигоэпоксидами, полиакрилатами и др. Модификация приводит к улучшению ряда свойств, а также снижает стоимость покрытий. При этом несколько снижается их термостойкость.

Мы рассмотрели далеко не полный ассортимент пленкообразователей. Им посвящены специальные учебники и многие научные монографии, к которым может обратиться заинтересованный читатель [44 – 48].

7.2. Типы пленкообразующих систем

Для получения лакокрасочных материалов пленкообразующие вещества необходимо перевести в форму, удобную для нанесения на поверхность, т.е. в пленкообразующую систему. Для этого пленкообразователь, являющийся твердым веществом (если это полимер) или вязкой смолой (в случае олигомера), растворяют, либо диспергируют в подходящем органическом растворителе или в воде, либо применяют 100 %-ные (без растворителя) пленкообразующие системы. В зависимости от выбранного способа получения пленкообразующей системы все лакокрасочные материалы подразделяют на несколько типов. К промышленно важным относятся: органорастворимые, органодисперсионные, вододисперсионные (воднодисперсионные) и 100 %-ные. Они различаются между собой по технологии получения.

Первые два типа лакокрасочных материалов являются наиболее распространенными. Однако, токсичность и пожароопасность органических растворителей составляет их главные недостатки. В этом отношении воднодисперсионные и 100 %-ные пленкообразующие системы, появившиеся относительно недавно, представляются более технологичными и экологически безопасными.

Рассмотрим более подробно каждый из указанных типов пленкообразующих систем и классы полимерных веществ, используемых в промышленности для их получения.

7.2.1. Органорастворимые и органодисперсионные системы

Органорастворимыми системами называют растворы пленкообразователей. При растворении полимеров и олигомеров в органических растворителях образуются термодинамически равновесные однофазные системы, в которых полимерный пленкообразователь диспергирован до молекулярного состояния, т. е. образует истинный раствор. Содержание растворителя в зависимости от природы пленкообразователя может изменяться в широких пределах от 10 до 90 % масс. Системы этого типа имеют ряд достоинств. Их можно приготовить из многих пленкообразующих веществ и технология получения очень проста; они имеют хороший «разлив», т. е. хорошо растекаются по поверхности, а растворители при сушке легко улетучиваются, т. к.

имеют невысокую теплоту парообразования. Однако имеются и существенные недостатки. Кроме упомянутых выше пожароопасности и токсичности нужно отметить безвозвратные потери растворителя при сушке.

Выбор растворителя для пленкообразующих систем проводится с учетом растворяющей способности органических жидкостей. Количественной мерой этой способности является параметр растворимости δ , который определяют по теплоте испарения растворителя

$$\delta = \left(\frac{\Delta H - RT}{V} \right)^{1/2},$$

где ΔH – энтальпия испарения, кДж/моль

V – молярный объем, м³.

Если значения параметров растворимости жидкости и полимера близки при сходстве их химического строения, то растворитель является подходящим («хорошим») для данного полимера. В состав растворителя могут входить не только «хорошие» растворители, но и так называемые «разбавители», которые вводят по экономическим соображениям. Разбавители должны обладать большей летучестью, чем растворители, во избежание коагуляции полимера в процессе пленкообразования при сушке.

Качества покрытия, образующегося при пленкообразовании (его сплошность, глянец, декоративный вид и т. п.) зависят также от скорости улетучивания самого растворителя при пленкообразовании. При слишком быстром или медленном испарении растворителя в процессе сушки покрытия образуются пористые пленки, которые не обеспечивают должной защиты поверхности и соответствующий внешний вид. Для обеспечения нормального качества покрытия в пленкообразующую систему вводят одновременно два или даже несколько растворителей, различающихся по своей летучести и температуре кипения.

Полимерные органодисперсии – это двухфазные пленкообразующие системы, в которых дискретной (дисперсной) фазой являются полимерные частицы коллоидных размеров, а непрерывной фазой (дисперсионной средой) – органические жидкости. Эти системы используют в случае применения в качестве пленкообразователя плохо растворимых высокомолекулярных термопластов, таких как поливинилхлорид, политетрафторэтилен, полиэтилен и др. Основное достоинство органодисперсии по сравнению с системами растворного типа – это сравнительно низкая вязкость при высоком содержании полимерного вещества, которое составляет обычно 50–60 % и не зависит от

величины молекулярной массы полимера. Следует отметить, однако, что органодисперсии применяются в значительно меньших объемах, чем другие пленкообразующие системы. Поэтому мы остановимся на них лишь вкратце.

Основными компонентами органодисперсии является пленкообразователь и не растворяющая полимер органическая жидкость, называемая разбавителем. В качестве разбавителя используют самые дешевые продукты – нефтяные углеводороды и спирты. Для повышения агрегативной устойчивости органодисперсий в них вводят поверхностно-активные вещества. Иногда для получения стабильных дисперсий в структуру самого полимера-пленкообразователя вводят при синтезе звенья, имеющие сродство к дисперсионной углеводородной среде и выполняющие функции внутреннего стабилизатора.

Для повышения устойчивости дисперсий (стабильности) в состав пленкообразующей системы вводят еще один компонент – органическую жидкость, являющуюся хорошим растворителем для полимера и смешивающуюся с разбавителем. Ее назначение – увеличение сродства полимера к дисперсионной среде. Этот компонент называют диспергатором. Выбор правильного соотношения разбавитель – диспергатор для каждого вида полимера производится эмпирически и оказывает большое влияние на качество пленкообразующей среды.

Относительная летучесть диспергатора и разбавителя оказывает большое влияние на процесс пленкообразования и качество образующегося покрытия. Необходимо, чтобы при сушке, сопровождающейся образованием пленки, система постепенно обогащалась диспергатором. Поэтому он должен обладать меньшей летучестью, чем разбавитель.

Особым видом органодисперсий являются пластизоли, представляющие собой дисперсии полимера в пластификаторе. Для регулирования вязкости в пластизоли добавляют разбавители – органические жидкости, в которых полимер не растворяется и не набухает даже при нагревании.

Пластизоли представляют собой типичные дисперсии в обычных условиях, поскольку при комнатной температуре полимер не набухает ни в разбавителе, ни в пластификаторе. Однако в условиях пленкообразования при нагревании, по мере улетучивания разбавителя, полимер начинает набухать в пластификаторе. Постепенно он равномерно распределяется в полимере, происходит слияние (сплавление) набухших полимерных частиц с образованием сплошного пластифицированного покрытия.

Для получения органодисперсий используются две принципиально различные технологии. По первой из них, наиболее употребительной,

тонкий порошок полимерного пленкообразователя диспергируют в органической жидкости. Вторым технологическим способом является дисперсионная полимеризация в органической фазе (в которой не растворяется ни мономер, ни полимер), выполняющей в дальнейшем роль разбавителя в органодисперсии. Этот способ используется, в частности, для получения органодисперсий полиакрилатов.

В заключение нужно сказать, что применение органодисперсий в качестве лакокрасочных материалов позволило значительно расширить возможные пути использования отдельных видов полимеров, особенно плохо растворимых в органических растворителях. Кроме того, применение органодисперсионных лаков и красок позволяет заменить дорогостоящие и токсичные растворители (используемые в органорастворимых пленкообразующих системах) на более дешевые и менее вредные. Это значительно сокращает количество вредных выбросов в атмосферу и улучшает санитарно-гигиенические условия труда.

7.2.2. Воднодисперсионные системы

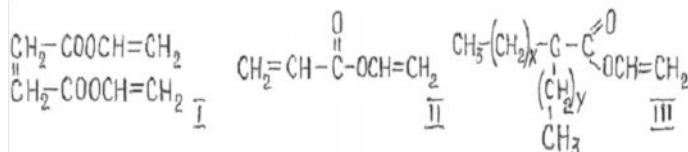
Водными дисперсиями полимеров (эмульсиями) называют такие полимерные дисперсии, в которых обязательным компонентом дисперсионной среды является вода. Их использование в качестве пленкообразующих систем позволяет в значительной мере решить проблемы экологии и улучшения условий труда, т. к. в этом случае в технологии исключается или сводится до минимума использование ядовитых и пожароопасных органических растворителей.

Водные полимерные дисперсии в зависимости от способа получения подразделяются на синтетические и искусственные.

Синтетические дисперсии образуются в процессе эмульсионной полимеризации непредельных мономеров, т.е. в этом случае в качестве покрытия используется непосредственно реакционная смесь (полимеризат), которую совмещают с пигментами и другими компонентами покрытия.

Одним из первых пленкообразователей этого типа являлись дисперсии гомополимера винилацетата ($\text{CH}_2 = \text{CHOCOCCH}_3$), полученного радикальной полимеризацией в эмульсии в присутствии поливинилового спирта (качестве эмульгатора) и пластифицированного дибутилфталатом. Эмульсии ПВА широко используются для красок строительного назначения: фасадных, для внутренних работ, изготовления различных грунтовок.

Основной недостаток этих красок – высокая гидрофильность, а также выпотевание пластификатора на поверхности, вследствие чего покрытие приобретает хрупкость. Этот недостаток удастся устранить путем использования внутренней пластификации. С этой целью в настоящее время созданы покрытия на основе сополимеров винилацетата с этиленом, виниловыми эфирами малеиновой (I), акриловой кислот (II) и высших разветвленных карбоновых кислот (III)



Звенья сомономеров вклиниваются при сополимеризации в основную цепь винилацетата, оказывая при этом эффект внутримолекулярной пластификации. Строительные краски на основе дисперсий сополимеров винилацетата отличаются улучшенными прочностными показателями, стойкостью к растрескиванию, к истиранию, термостойкостью и другими ценными свойствами.

Наравне с поливинилацетатными широкое применение находят синтетические дисперсии акрилатных сополимеров – алкиловых эфиров акриловой ($\text{CH}_2 = \text{CHCOOR}$) и метакриловой ($\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{COOR}$) кислот. Введение в их состав третьего сомономера полярной природы приводит к повышению морозостойкости латексов, стойкости к механическим воздействиям и введению электролитов. Например, акрилатные сополимеры с акриловой и метакриловой кислотами, содержащие в цепи карбоксильные группы, приобретают способность к образованию пространственной сшивки при введении солей поливалентных металлов. В результате этого увеличивается прочность и атмосферостойкость покрытия. Строительные краски на основе акрилатных сополимеров со стиролом, винилхлоридом и другими мономерами отличаются высокой адгезией и стабильностью, а покрытия на их основе – хорошей эластичностью и пониженной гидрофильностью. Акрилатные воднодисперсионные краски находят широкое применение в качестве атмосферостойких защитных покрытий по древесине, бетону, кирпичу и штукатурке.

Для получения воднодисперсионных покрытий, обладающих высокой водо-, масло- и химстойкостью используют латексы галогеносодержащих полимеров и сополимеров – ПВХ, полихлорпрена, поливинилиденхлорида. Эмульсионная полимеризация тетрафторэтилена в присутствии перекисных водорастворимых инициаторов и фторсодержащих поверхностно-активных веществ приводит к образованию стойких эмульсий, сухой остаток в которых может достигать 70 %. На основе этих дисперсий, спекаемых при 360 – 400 °, получают термо- и химическистойкие покрытия с высокими диэлектрическими показате-

лями и низким коэффициентом трения, обладающие также антиадгезионными (антипригарными) свойствами. Несмотря на многие уникальные физические и химические свойства этих покрытий, они получили пока меньшее распространение в лакокрасочной технологии, чем сополимеры винилацетата и акрилатов. Тем не менее они считаются перспективными пленкообразующими для воднодисперсных красок.

Большое распространение получили в качестве синтетических воднодисперсионных пленкообразователей бутадиен-стирольные и бутадиенакрилатные латексы, которые обладают хорошей адгезией, высокими физико-механическими характеристиками и водостойкостью.

Искусственные дисперсии получают не эмульсионной полимеризацией, а другими способами. Универсальным является следующий способ: сначала полимер (или олигомер) растворяют в гидрофобном растворителе; затем этот раствор диспергируют механически (при интенсивном перемешивании) в воде, содержащей поверхностно-активные вещества, защитные коллоиды и другие добавки, обеспечивающие стабильность дисперсии; после этого органический растворитель удаляют отгонкой под вакуумом или высушиванием в аэрозольном состоянии.

Если искусственную дисперсию получают на основе полимера, содержащего гидрофильные группы, способные гидратироваться и создавать защитный слой на поверхности частиц, то эмульгирование в воде может протекать без механического диспергирования при наличии поверхностно-активных добавок. Этот метод используют для получения водных эмульсий масляных красок, алкидов, эпоксиамидов и других пленкообразователей, содержащих карбоксильные или иные гидрофильные группировки в цепи.

Известны водостойкие покрытия на основе дисперсий эпоксидных олигомеров, которые получают путем эмульгирования расплавов или растворов полимеров в воде при повышенных температурах в присутствии эмульгаторов и водорастворимых отвердителей.

Водные дисперсии полиуретанов нашли широкое применение для окраски кож. Их применяют также как строительные краски при необходимости получения глянцевых покрытий.

7.2.3. 100 %-ные системы (порошковые и жидкие)

Одним из новейших направлений развития лакокрасочной промышленности является создание порошковых и жидких пленкообразующих систем, в которых отсутствует растворитель или жидкая дисперсионная среда. Их применение позволяет полностью исключить вредные выбросы в атмосферу. В то же время они весьма экономичны из-за отсутствия безвозвратно теряющихся в процессе сушки органических растворителей. Применение таких систем позволяет получать однослойные покрытия толщиной до 200 мкм с высокими защитными и декоративными свойствами. Находят

промышленное применение 100%-ные пленкообразующие системы двух типов – порошковые и жидкие.

Порошковые пленкообразующие системы используют для нанесения на поверхность в виде аэродисперсий. Они получили в настоящее время большое распространение благодаря простоте технологического процесса, экологической безопасности и удобству применения порошковых красок. В 1990 г. их промышленное производство достигло 95 тыс. т в год.

Аэродисперсии полимерных порошков – двухфазные системы, в которых дисперсной фазой является твердые частицы полимера, а дисперсионной средой – воздух. В порошковых красках используются полидисперсные порошки с размером частиц от 0,1 до 100 мкм. Кроме полимерного (или олигомерного) компонента в их состав входят пигменты, пластификаторы, наполнители, УФ- и термостабилизаторы и другие модифицирующие добавки.

Порошковые пленкообразующие системы получают с использованием как термопластичных, так и термореактивных полимеров и олигомеров. Среди термопластов чаще других используют полиэтилен и его сополимеры с поливинилацетатом (севилены), полипропилен, политетрафторэтилен, поливинилхлорид, поливинилбутираль, капрон, полиамид-12 и др. Из термореактивных – применяются твердые олигомеры эпоксидов, олигоэфир, олигоуретаны и олигоакрилаты. Термореактивные олигомеры имеют некоторое преимущество перед термопластами: они дают меньшую толщину покрытия (т. е. меньше расход материала), более высокую адгезию и теплостойкость, улучшенные декоративные показатели.

К полимерам, применяемым в порошковых материалах предъявляется ряд специфических требований. Они должны находиться в дисперсном состоянии в условиях хранения и нанесения, поэтому для их получения используют только полимеры с температурой размягчения выше 70 °С. В случае термореактивных систем отвердители должны быть неактивными при комнатной температуре и быстро взаимодействовать с олигомерами в условиях пленкообразования.

Под пленкообразованием подразумевается процесс перехода порошка полимера на поверхности материала или изделия в тонкую пленку. Процессу пленкообразования предшествует нанесение порошка полимера на поверхность материала или изделия. Способы нанесения порошкообразного материала весьма разнообразны. Его наносят на горячую или холодную поверхность путем распыления в различных аппаратах (струйных, вихревых, роторных), в кипящем слое, под действием электрических или магнитных сил. Наиболее распространенными являются следующие технологические методы:

– газопламенное напыление, когда термопластичный порошковый материал подается из форсунок вместе с воздухом, проходит через пламя газовой горелки и, расплавляясь, осаждается на холодную по-

верхность изделия в виде мелких капелек расплава, которые затем сливаются и отверждаясь образуют сплошную пленку;

- холодное напыление порошкового материала в электростатическом поле с образованием на поверхности изделия тонкого слоя порошка с последующим нагреванием изделия в термошкафу, когда частицы полимера сплавляются, образуя сплошную пленку;

- изделия после холодного напыления порошкового материала могут подвергаться не нагреванию, а воздействию паров растворителя, что приводит к набуханию частиц полимера и последующему их слиянию с образованием монолитной пленки. Такой метод применяют для получения покрытий на нетермостойких материалах (бумаге, картоне, дереве, пластмассах), которые нельзя подвергать термическому воздействию.

Жидкие пленкообразующие системы состоят из жидкого термоактивного олигомера или его раствора в активном растворителе – мономере. В состав этих систем входят отвердители. Активный растворитель (мономер), снижающий вязкость олигомера до требуемой консистенции, принимает участие в процессе отверждения, взаимодействуя с олигомером или отвердителем.

Примерами таких систем являются композиции из ненасыщенных олигоэфиров с непредельными мономерами (стиролом, бис-олигоакрилатами или др.), эпоксидные лаки без растворителя, а также олигоуретановые композиции. Последние применяются как двухкомпонентные системы, содержащие олигомерные гликоли и олигоизоцианаты. Оба жидких компонента дозированно подаются в форсунку для распыления, где смешиваются в нужной пропорции и отверждаясь на холодной поверхности образуют прочную монолитную пленку. Формирование покрытия в этих условиях протекает обычно без нагревания. Покрытия из полиуретанов отличаются исключительно высокой адгезией, хорошим сочетанием механических свойств- гибкости и твердости со стойкостью к абразивному износу, прекрасными гидроизоляционными и другими свойствами. Технология применения таких систем достаточно сложна и осуществляется на больших стационарных установках.

В заключение нужно отметить, что выбор той или иной пленкообразующей системы зависит от природы применяемого пленкообразователя, требований, предъявляемых к покрытию и условий производства. Одни полимеры могут использоваться в любых пленкообразующих системах, другие пригодны для применения лишь в какой-нибудь одной системе. Однако, все они находят широкое использование в промышленных масштабах. Ассортимент существующих лакокрасочных материалов чрезвычайно широк и может удовлетворить любые требования потребителя.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Киреев В.В. Высокомолекулярные соединения. –М.: ВШ, 1992. 511 с.
2. Николаев А.Ф. Технология пластических масс. –М.: Химия 1982. 615 с.
3. Основы технологии переработки пластмасс. –М.: Химия, 2004. 597 с.
4. Пластики конструкционного назначения (реактопласты). –М.: Химия, 1974. 304 с.
5. Международный транслятор современных пластических масс. –М.: Химия, 2004. т 574 с.
6. Справочник по пластическим массам. –М.: Химия, 1975. 446 с.
7. Крыжановский и др. Технические свойства полимерных материалов. –С.П.-б.: Профессия, 2003. 240 с.
8. Альперин В.И. и др. Конструкционные стеклопластики. –М.: Химия, 1979. 357 с.
9. Николаев В.В., Соколов И.А. Технология производства стеклопластиков. –М.: Химия, 1972. 206 с.
10. Технология пластических масс. –М.: Химия, 1985. 559 с.
11. Барашков Н.Н., Сахно Т.В. Оптически прозрачные полимеры и материалы на их основе. –М.: Химия, 1992, 77 с.
12. Сперанская Т.А., Тарутин Л.И. Оптические свойства полимеров. –Л.: Химия, 1976. 136 с.
13. Гудимов М.М., Петров Б.В. Органическое стекло. –М.: Химия, 1981. 216 с.
14. Каменев Е.И., Мясников Г.Д. Применение пластических масс: Справочник. Л.: Химия, 1985. 448 с.
15. Бюллер К.У. Тепло- и термостойкие полимеры. –М.: Химия, 1984. 1056 с.
16. Коршак В.В. Термостойкие полимеры. –М.: Наука, 1969, 410 с.
17. Соколов Л.Б. Термостойкие и высокопрочные полимерные материалы. –М.: Знание, 1984. 63 с.
18. Жубанов Б.А., Архипова И.А., Алмабеков О.А. Новые Термостойкие гетероциклические полимеры. –Алма-Ата: Наука, 1979. 252 с.
19. Суворов Б.В., Жубанов Б.А., Машкевич С.А. Тримеллитовая кислота и полимеры на её основе. –Алма-Ата: Наука, 1975. 289 с.
20. Адрова Н.А. и др. Полиамиды – новый класс термостойких полимеров. –Л.:Наука, 1968. 211 с.
21. Сверх высокомолекулярные полимеры. –Л.: Химия, 1983. 272 с.
22. Углеродные волокна и углекомпозиаты. –М.: Мир, 1988. 354 с.
23. Кноп А., Шейб В. Фенольные смолы и материалы на их основе. –М.: Химия, 1983. 267 с.
24. Черни И.З. и др. Эпоксидные полимеры и композиции. –М.: Химия, 1982. 214 с.
25. Андрианов К.Ф., Хананашвили Л.М. Технология элементоорганических мономеров и полимеров. –М.: Химия, 1983. 416 с.

26. Волохина А.В. Термостойкие волокнообразующие полимеры и волокна на их основе. –М.: НИИТЭХим, 1979. 39 с.
27. Салдадзе К.М., Копылова-Валова В.Д. Комплексообразующие иониты. –М.: Химия, 1980. 336 с.
28. Салдадзе К.М. Исследование ионообменных полимеров и процессов ионообмена. –М.: Химия, 1961. 350 с.
29. Ергожин Е.Е. Макросетчатые и мкропористые иониты. –А-Ата.: Наука, 1978. 200 с.
30. Херинг Р. Хелатообразующие ионообменники. –М.: Мир, 1971. 279 с.
31. Титов В.С. Иониты. –М.: Советская Россия, 1960. 56 с.
32. Энциклопедия полимеров. –М.: Советская Энциклопедия, 1977. 783 с
33. Основы технологии переработки пластмасс. –М.: Химия, 2004. 597 с.
34. Кирпичников П.А., Аверко-Антонович Л.А., Аверко-Антонович Ю.О. Химия и технология синтетического каучука. –Л.: Химия, 1970. 527 с.
35. Корнев А.Е., Буканов А.М., Шевердяев О.Н. Технология эластомерных материалов. –М.: Химия, 2000. 288 с.
36. Хананашвили Л.М., Андрианов К.А. Технология элементоорганических мономеров и полимеров. –М.: Химия, 1983. 415 с.
37. Догадкин Б.А., Донцов А.А., Шершнев В.А. Химия эластомеров. –М.: Химия, 1981. 372 с.
38. Термоэластопласты/Под редакцией В.В. Моисеева/ –М.: Химия, 1985. 183 с.
39. Кулезнев В.Н, Шершнев В.А. Химия и физика полимеров. –М.: Высшая школа, 1988. 312 с.
40. Основы технологии переработки пластмасс. –М.: Химия, 2004. 597 с.
41. Электрические свойства полимеров. –Л.: Химия, 1977. 215 с.
42. Электрические свойства полимеров. –Л.: Химия, 1986. 224 с.
43. Крикоров В.С. Электропроводность полимерных материалов. –М.: Энергоатомиздат, 1984. 174 с.
44. Энциклопедия полимеров. –М.: Советская Энциклопедия, 1977.
45. Яковлев А.Д. Химия и технология лакокрасочных покрытий. –Л.: Химия. 1989 г., 382с.
46. Сорокин М.Д., Шоде Л.Г., Кочнова З.А. Химия и технология пленкообразующих веществ. –М.: Химия. 1981г. 446 с.
47. Карякина М.И. Попцов В.Е. Технология полимерных покрытий. –М.: Химия. 1983 г. 335с
48. Толмачев И.А., Верхованцев В.В. Новые воднодисперсионные краски. –Л.: Химия. 1979 г. 197с.
49. Яковлев А.Д. Порошковые краски. –Л.: Химия. 1987 г. 216 с.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	3
1. КОНСТРУКЦИОННЫЕ ПЛАСТМАССЫ.....	5
1.1. Термопласты.....	8
1.1.1. Крупнотоннажные пластики общего назначения.....	8
1.1.2. Термопласты инженерно-технического назначения.....	13
1.1.3. Малотоннажные термопласты специального назначения.....	20
1.2. Реактопласты.....	23
1.3. Промышленные композиционные материалы на основе реактопластов.....	37
2. ОПТИЧЕСКИ ПРОЗРАЧНЫЕ ПОЛИМЕРЫ.....	54
2.1. Химическая структура и физические свойства.....	54
2.2. Практическое применение органических стекол.....	64
3. ТЕРМОСТОЙКИЕ ПОЛИМЕРЫ.....	68
3.1. Карбоцепные полимеры	69
3.2. Полимеры ароматического строения.....	71
3.3. Гетероцепные полимеры.....	74
3.4. Полигетероарилены.....	80
3.5. Кремнийорганические полимеры (силиконы).....	84
4. ИОНООБМЕННЫЕ СМОЛЫ.....	87
4.1. Химическая структура и способы получения.....	90
4.2. Свойства ионообменных смол и мембран.....	94
5. ЭЛАСТОМЕРЫ.....	100
5.1. Особенности физических свойств эластомеров.....	102
5.2. Способы получения и химическое строение каучуков.....	107
5.3. Переработка эластомеров.....	115
6. ПОЛИМЕРЫ С РАЗЛИЧНЫМИ ЭЛЕКТРИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ.....	119
6.1. Диэлектрики, электреты, полупроводники.....	120
6.2. Электропроводящие полимерные композиты.....	127
6.3. Радиопрозрачные и радиоэкранирующие полимерные материалы.....	130
7. ПОЛИМЕРЫ ДЛЯ ЛАКОКРАСОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ.....	132
7.1. Синтетические пленкообразователи.....	134
7.2. Типы пленкообразующих систем.....	149
7.2.1. Органорастворимые и органодисперсионные системы	149
7.2.2. Вододисперсионные системы.....	152
7.2.3. 100 %-ные системы (порошковые и жидкие).....	154
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК.....	157

Учебное издание

И.А. Архипова, М.Е. Ермаганбетов, Н.И. Чугунова

ПОЛИМЕРЫ С КОМПЛЕКСОМ ОСОБЫХ СВОЙСТВ

Учебное пособие

Зав. РО
Редактор
Техн. редактор
Компьютерный набор
и верстка

З.А. Губайдулина
Ш.Касымбекова
Ж.Н. Байменова
А.А. Сегизбаева

Подписано в печать 04.12.2008 г.
Формат 60х84 1/16. Бумага типоф. № 1. Усл. п.л. 10,0. Уч. изд.л. 10,2.
Тираж 500 экз. Заказ №277. Цена договорная.

Издание Казахского национального технического университета
им. К.И. Сатпаева
Научно-технический издательский центр КазНТУ
Алматы, ул. Ладыгина, 32