

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ ТА НАУКИ УКРАЇНИ
ПОЛТАВСЬКИЙ ДЕРЖАНИЙ ПЕДАГОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ім. В.Г.КОРОЛЕНКА

Кафедра хімії та методики викладання хімії

Г.Ф. Джурка

Полімерні композиційні матеріали



Полтава 2008

УДК66-3(447.53):371.233 ББК35

Рекомендовано до друку Вченою радою Полтавського державного педагогічного університету імені В.Г. Короленка, протокол від 5 березня 2008 року

Г.Ф. Джурка - кандидат хімічних наук, доцент кафедри хімії та методики викладання хімії ПДПУ імені В.Г. Короленка, відмінник освіти України;

РЕЦЕНЗЕНТИ:

Крикунова В.Ю. - кандидат хімічних наук, доцент, завідувач кафедри хімії Полтавської державної аграрної академії

Магда В.І. - кандидат хімічних наук, доцент кафедри хімії та методики викладання хімії ПДПУ імені В.Г. Короленка.

Комп'ютерне забезпечення. Галицька. М.А

Джурка Г.Ф., Полімерні композиційні матеріали - Полтава, 2008 – 58 с.

У посібнику розглянута структура композиційних полімерних матеріалів та компонентів, що входять до їх складу. Наведена класифікація та основні характеристики і властивості композитів, а також технологія їх переробки у виробі

Видання адресоване учителям хімії, студентам, учням класів хіміко біологічного профілю загальноосвітніх шкіл, а також всім, хто цікавиться виробництвами рідного краю.

© Джурка Г.Ф., 2008.

ЗМІСТ

Вступ

Структура полімерних композитів

1. Полімерна матриця
 - 1.1. Термореактивні матриці
 - 1.1.1. Епоксидні смоли.
 - 1.1.2. Фенолоформальдегідні смоли (ФФС) та аміноформальдегідні смоли
 - 1.1.3. Поліефірні реактопласти
 - 1.1.4. Олігоциклічні в'язучі.
 - 1.1.5. Кремнійорганічні смоли.
 - 1.1.6. Синтезовані в'язучі типу ТРАВП, ролівсани
 - 1.2. Термопластичні матриці.
 - 1.2.1. Поліетилен
 - 1.2.2. Поліпропілен
 - 1.2.3. Політетрафторетилен
 - 1.2.4. Поліацеталі, складні ефіри
 - 1.2.5. Полібутилентерефталат
 - 1.2.6. Полікарбонати
 - 1.2.7. Поліаміди
2. Наповнювачі
 - 2.1. Нумільні (дисперсні) наповнювачі
 - 2.2. Одномірні наповнювачі.
 - 2.3. Двохмірні наповнювачі
3. Волокна
 - 3.1. Скляні волокна
 - 3.2. Поліамідні волокна
 - 3.3. Поліефірні волокна
 - 3.4. Вуглецеві волокна
4. Гібридні композити

ВСТУП

Протягом багатьох десятиліть як основні конструкційні матеріали використовувались матеріали на полікристалічній основі (метали, сплави) і це зрозуміло, бо матеріалознавський розвиток почався саме з них, хоча у навколишній природі матеріали на композиційній основі зустрічаються дуже часто, зокрема, людське тіло, де ми маємо кістковий армуючий матеріал та м'язову тканину - в'язуче. Бамбук, наприклад, являє собою композит на основі целюлозної м'якої матриці, зміцненої оксидом кремнію. Вельми досконалу композицію являють собою кістки: з'єднання та орієнтація кристалів апатиту настільки досконалі, що кістки міцніші не тільки за колаген, в який включено апатит, але й за сам чистий апатит.

Ідея створення й застосування композитів існує з того часу, як люди почали мати справу з матеріалами: суднобудування на Середньому сході (≈ 5000 років до н.е.) - папірус, просочений смолою; саркофаги єгипетських мумій; фанера, що використовувалась при будівництві стародавніх Фів (≈ 1500 років до н.е.); кераміка стародавніх майя; зміцнення льоду мохом у ескімосів при будівництві будинків тощо.

З самого початку мета створення композитів полягала в тому, щоб досягти комбінації властивостей, не притаманних кожному з вихідних матеріалів окремо. Яскравий приклад - цемент, армований лугостійким скловолокном, - дві крихкі від природи тверді речовини, сполучені разом, дають квазіеластичний матеріал у широкому діапазоні навантажень.

Інтерес до композитів, пов'язаний, з одного боку - з обмеженістю сировинних ресурсів для високоякісних сплавів, з другого - з набором унікальних властивостей ПКМ, що дозволяє вирішити ряд технічних завдань, які недосяжні у металічному виконанні, підвищити службові характеристики машин і, з третього боку - з можливістю керувати властивостями матеріалу, з новими ступенями вільності при оптимізації матеріалу - конструкції, з пізнанням фундаментальних законів міцності і надійності штучних і біологічних композитів.

СТРУКТУРА ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИТІВ

Що ж таке *композиційні матеріали*? Слово "composite" у даному контексті трактується не тільки як "складний, неоднорідний", а, передусім, як матеріал штучно виготовлений, спеціально сконструйований для забезпечення певних властивостей. Тому до класу конструкційних композитів слід відносити, суворо кажучи, тільки штучно створені неоднорідні матеріали, які допускають керування властивостями на рівні структурної неоднорідності, на рівні сполучення різних та розподілених фаз: матриця та наповнювач (на відміну, від чистих полімерів, наприклад, де зміна властивостями відбувається на молекулярному рівні, або металів - рівень зернистої структури), які під навантаженням працюють сумісно.

Композиційними називають матеріали, в яких:

- 1) можна виділити матрицю і наповнювач, що мають різні функції і розподілені виразною границею розподілу;
- 2) структура армування забезпечує спеціальні властивості, які не є результатом простого підсумовування характеристик компонентів;
- 3) виявляється масштабний ефект міцності, тобто відбувається її підвищення за рахунок малого діаметру наповнювача, та особлива роль границі розподілу.

Коло створених і перспективних композиційних матеріалів надзвичайно широке в зв'язку з можливістю варіювати компоненти, структуру, технологію. Це робить необхідною хоча б умовну систематику композитів, бо їх об'єднують лише деякі принципи створення та оптимізації, а відрізнятися вони можуть між собою більше, ніж деревина від сталі.

Така систематика може бути проведена на різних рівнях та за різними принципами:

- за хімічним складом компонентів,
- формою армуючих елементів,
- схемою армування,
- за технологією виробництва або конструкційним призначенням і т. д.

Нижче наведені варіанти різних рівнів систематики композиційних

матеріалів:

I. За хімічним складом матриці:

Полімерна - *термореактивна* (поліефірна, епоксидна, фенолоформальдегідна, кремнійорганічна, поліімідна та інше);

- *термопластична* (полікарбонат, поліамід, поліпропілен, полібутилентерефталат, співполімер акрилонітрилу-бутадієну-стиролу-АБС, поліетиленсульфонамід, поліімідсульфон, поліефірімід, поліефірсульфон, поліфеніленсульфід, поліарилат, поліефірефір-кетон та інше).

Металічна - алюміній, магній, нікель, літій, сталь, кобальт, порошкові метали.

Керамічна - на основі оксидів, карбідів, нітридів, боридів, германідів та інше. Наприклад, оксид алюмінію, нітрид кремнію, борид титану.

Вуглецева - у жаростійких матеріалах класу вуглець-вуглецеві.

Цементна – різних модифікацій, для армування скляними, базальтовими, сталевими волокнами.

II. За хімічним складом армуючих елементів:

Волокна - скляні (Е-скло, S-скло, кварцеве скло), вуглецеві, борні, органічні (поліамідні аліфатичні та ароматичні, поліефірні, поліпропіленові та інше), базальтові, металічні (сталі), керамічні (карбід, нітрид кремнію і т.д.), сапфірові та інші.

Плівки - вуглецеві, оксидні, металічні, аморфних сплавів тощо.

III. За формою армуючих елементів:

Волокна - неперервні, короткі, порожнисті, профільовані (для підвищення об'ємного вмісту волокна), з сторонньою серцевиною, із захисним покриттям.

Вуси (віскери) направлено виражені монокристали.

Віскеризація нанесення частинок або вусів на поверхню волокон для покращення зчеплення з матрицею.

Дисперсні частинки (каолін, тальк, крейда і т. п.).

наповнювачі

*Стрічки, фольги,
плівки, тканини,
сітки, стільникові
елементи*

- плоскі або скручені.

IV. За типом напівфабрикату:

- хаотичне армування короткими волокнами;
- мати з рубленої пряжі;
- джгути, пасма, ровинг;
- тканини різного плетіння (сатинове, штапельне, атласне і т. д.);
- тривимірні тканини, багатонаправлене армування, сплетені заготовки.

V. За технологією виготовлення:

Для волокнистих композитів на основі тканин з полімерною матрицею: намотка, викладка, пресування у пресформі, автоклавне пресування (з використанням вакуумного мішка), пултрузія (протяжка просоченого джгута крізь профільовані філь'єри з одночасною полімеризацією), екструзія (видавлювання крізь фільєри), інжекційне пресування (заповнення форми під тиском з подальшим пресуванням) та інше.

Для композитів з металічною матрицею: зварювання вибухом, порошкова технологія, плазмове напилення, електронно-променеве випаровування у вакуумі, пресування з фольги, осадження з газової фази, просочення розплавленими металами.

VI. За способом гібридизації - створення різних комбінацій волокон:

-сполучення моноволокон всередині джгута, сполучення різних ниток та джгутів у складі стрічок та тканин, комбінування шарів з різних тканин або однонаправлених препрегів у шаруватих пластиках.

VII. За конструкційним призначенням:

- конструкційні (несучі, високоміцні);
- фрикційні та антифрикційні, зносостійкі, самозмащувальні;
- жаростійкі, теплостійкі, морозостійкі;
- антикорозійні, хімічно стійкі;
- прозорі, світлопроникні стекла, армовані плівки;
- декоративні та облицювальні, забарвлені у масі;
- ударостійкі, броньові;
- функціональні (електротехнічні, радіопрозорі, радіаційнозахисні та інші).

1. ПОЛІМЕРНА МАТРИЦЯ

У полімерних композиційних матеріалах роль безперервної фази - матриці, в якій розміщується наповнювач, виконують полімери. Полімерна матриця служить для передачі навантажень каркасу з волокон, який зміцнює матеріал для збереження форми конструкції. Від складу і властивостей полімерної матриці залежать такі експлуатаційні та технологічні властивості ПКМ, як термостійкість, тривала міцність, здатність деформуватися в умовах статичних та динамічних навантажень, хімічна стійкість, здатність до переробки у виробі.

Пластмаси відповідно до поведінки при нагріванні можна поділити на два великих класи - термопласти та реактопласти.

Термопласти, або термопластичні полімери, при нагріванні розм'якшуються, а при охолодженні тверднуть без зміни властивостей. Здатність формуватися зберігається у них і при повторних переробках. Молекули термопластів мають лінійну або розгалужену форму.

Реактопласти, або термореактивні полімери, при нагріванні спочатку набувають пластичності або плавляться, а потім стверджуються, переходячи у твердий нерозчинний і неплавкий стан. Процес ствердження реактопластів незворотний, тобто при повторному нагріванні вони не здатні до подальшої переробки і залишаються твердими аж до температури руйнування. Це пояснюється тим, що при нагріванні відбувається "зшивання" молекул полімеру з утворенням сітчастої просторової (тривимірної) структури.

За методом синтезу синтетичні полімери (смоли) можна поділити на *полімеризаційні* (одержані методом полімеризації) і *поліконденсаційні* (одержані методом поліконденсації).

Полімеризація - це реакція утворення високомолекулярних сполук з вихідних речовин (мономерів), яка не супроводжується виділенням побічних продуктів (наприклад, за рахунок розкриття кратних зв'язків у молекулах мономеру).

Поліконденсація - це реакція утворення високомолекулярних сполук, яка відбувається між двома вихідними речовинами, що мають не менше 2-х функціональних груп, і супроводиться утворенням низькомолекулярних побічних продуктів (води, альдегідів, кислот тощо).

Типовими полімеризаційними термопластичними полімерами є поліетилен та полівінілхлорид, які одержують полімеризацією відповідно етилену та вінілхлориду. Типовими поліконденсаційними термореактивними полімерами є амінопласти та фенопласти, які одержують поліконденсацією відповідно карбаміду (сечовини) або фенолу з формальдегідом.

У виробництві ПКМ використовують практично всі види полімерів. В наш час як полімерну матрицю для ПКМ використовують і термопластичні і термореактивні полімери

1.1. Термореактивні матриці

Для створення сучасних ПКМ конструкційного призначення велике значення мають термореактивні в'язучі, які являють собою низько в'язкі або легкокорозчинні олігомерні продукти (полімери з невеликим ступенем полімеризації), що здатні перетворюватися під дією тепла, випромінювання, каталізаторів, ініціаторів отвердження, отверджувачів у полімери сітчастої структури.

Переваги реактопластів - стійкість до плавлення, висока термічна витривалість, висока хімічна стійкість, жорсткість, поверхнева твердість, стабільність розмірів, слабка займистість. Високу температуру, яку витримують реактопласти, не витримують ані технічні термопласти (поліамід, поліацеталь, термопластичний поліефір), ані більш дорогі сучасні термопласти (полісульфон, поліефірід, поліефірефіркетон). Порівняння властивостей (теплостійкості, модуля пружності при вигині, ударної в'язкості, вартості) конструкційних термопластів, що найбільш широко використовуються (наприклад, склонаповнений поліефірефіркетон, поліефірамід, поліарилат, поліацеталь,

полісульфон та інші) з термореактивними пластиками, такими як, наприклад, фенольні смоли, армовані скловолокном і без наповнювача, показало, що практично при будь-яких робочих температурах реактопласти здатні замінювати дорогі термопласти.

1.1.1. Епоксидні смоли.

Епоксидні полімери, відкриті більше ніж півсторіччя тому, стали в наш час важливою, а часто просто незамінною частиною в загальному обсязі синтетичних полімерних матеріалів. Сьогодні епоксидні в'язучі лідирують серед інших відомих типів в'язучих, що використовуються у виробництві ПКМ.

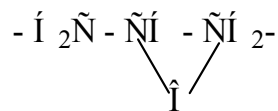
Стійке, випереджаюче зростання виробництва епоксидних в'язучих пояснюється:

1) доступністю сировинних ресурсів для їх виробництва;

2) винятковою гнучкістю цього класу полімерів, які здатні задовольнити різноманітні та складні вимоги до технології переробки їх у вироби і разом з тим забезпечити високий рівень експлуатаційних характеристик (фізико-механічних властивостей у широкому діапазоні температур, хімічної стійкості, діелектричних, оптичних властивостей та інше). Епоксидні матриці мають низьку усадку (менше 2%), високу адгезію, яка перевищує адгезію більшості інших полімерів до наповнювача, високу водо-, радіаційну стійкість тощо і, нарешті,

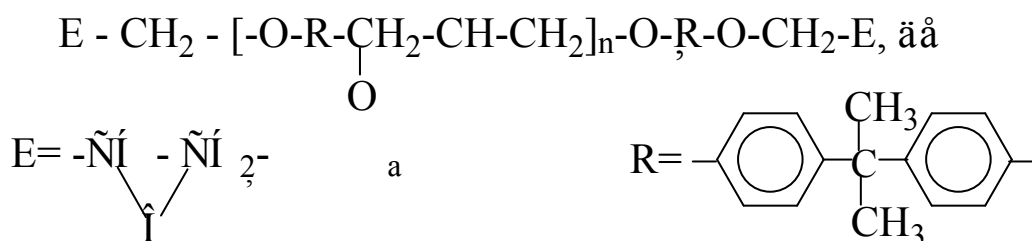
3) неперервним ростом потреб, пов'язаних з розвитком багатьох галузей сучасної техніки та технології, високоміцних композитів.

Епоксидними в'язучими - називають термореактивні композиції, що містять у своєму складі реакційно здатні олігомери з епоксидними кінцевими або середніми групами, які здатні тверднути під дією різних сполук. Найбільшого розповсюдження серед епоксидних олігомерів набули олігомери, синтезовані на основі епіхлоргідрину (гліцидилу). В такому випадку епоксидну групу називають гліцидиловою:



Епоксидні олігомери, що містять в молекулі гліцидилові групи, синтезують з епіхлоргідрину та сполук, які мають активний атом водню (спиртів, фенолів, тіоспиртів, тіофенолів, кислот, амінів, амідів, похідних гідразину та інше).

Найбільшого розповсюдження набули епоксидні олігомери на основі дифенілолпропану (бісфенолу А) - діанові епоксидні смоли. В загальному обсязі виробництва епоксидних смол випуск діанових олігомерів складає більше 90%. Це олігомерні продукти з молекулярною масою від 300 до 800, які мають формулу:



Нині існує широкий асортимент діанових епоксидних смол, їх аналогів, які здатні задовольнити різноманітніші експлуатаційні та технологічні вимоги (ЕД- 24; ЕД-22; ЕД-20; ЕД-2 (СНД); ЕР-332; DER-652 (США); Epicote 834 (Англія); YD-134; YD-014; YD-017 (Японія) та інше.

Епоксидні смоли у переважній більшості випадків набувають технічно важливих властивостей лише в результаті перетворення у сітчастий полімер. Властивості сітчастого полімеру визначаються його структурою (хімічною, топологічною, надмолекулярною), яка у свою чергу залежить від хімічної природи та будови молекул олігомеру та отверджувача, співвідношення компонентів, умов проведення реакції ствердження.

Всі численні **отверджувачі** - зшивальні агенти, - можна поділити на дві групи:

1) *стверджувачі нуклеофільного типу* (первинні, вторинні аміни,

гідразини, карбонові кислоти та їх похідні- ефіри, амідн, ангідриди, спирти, феноли)

2) *отверджувачі електрофільного (кислотного) типу* (іони Н*, Ме⁺).
ХН- сполуки з рухливим атомом водню.

Для ствердження епоксидних смол також використовують різні смоли, наприклад, фенолоформальдегідні, аміноформальдегідні.

Отверджувач змішують з епоксидною смолою у розплаві. Якщо в'язкість розплаву велика або дуже висока температура плавлення одного з компонентів, то змішування проводять з використанням інертних розчинників, наприклад ацетону, який потім ретельно видаляють, або активного розріджувача - низьков'язкої смоли (ДЕГ, ТЕГ та інше).

Кількість отверджувача (у масових частках на 100 масових часток смоли) розраховують за формулою:

$$x = k E M / 43n,$$

де E- вміст епоксидних груп у смолі, %;

43- молекулярна маса епоксигруп;

M- молекулярна маса отверджувача;

n- число реакційноздатних груп у молекулі отверджувача;

k - коефіцієнт, що дорівнює 1,2-1,4 - для амінних, 0,8-1,2 - для ангідридних отверджувачів.

1.1.2. Фенолоформальдегідні смоли (ФФС)

Перші продукти конденсації фенолів з альдегідами були одержані у 1872 році Байєром, який встановив факт утворення смол з фенолів та формальдегіду у присутності соляної кислоти.

Довгостроковий прогноз показав, що на відміну від інших полімерів фенольні смоли вигідно відрізняються надійністю джерел природної сировини і відносно стабільною низькою вартістю.

ФФС відносяться до числа найбільш термостійких органічних полімерів.

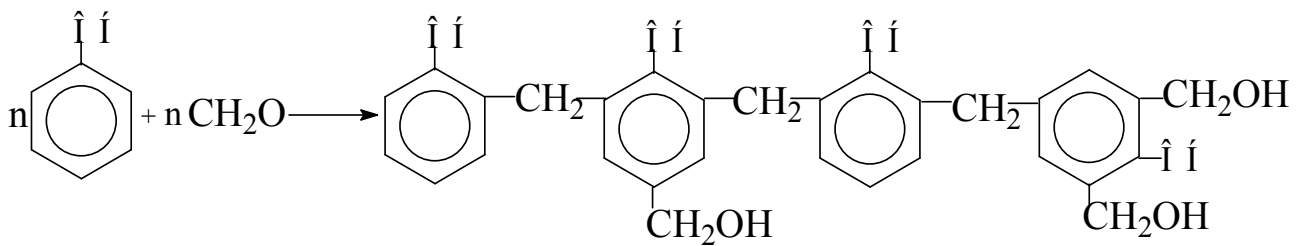
При температурах вище 300°C відбувається термічна деструкція полімеру, яка супроводжується виділенням фенолів, води і утворенням великої кількості механічно міцного коксу. Саме тому фенолоформальдегідні смоли дуже широко використовують у виробництві абляційних, фрикційних, підшипникових та інших матеріалів, що зазнають у процесі експлуатації інтенсивних теплових навантажень.

Фенолоформальдегідні смоли поділяються за хімічною будовою на дві групи: **новолакові** та **резольні** смоли. Різниця між ними полягає в тому, що новолакові смоли при нагріванні не переходять у неплавкий і нерозчинний стан, тобто не змінюють своїх властивостей (термоактивні). На противагу їм резольні смоли при нагріванні переходять у неплавкий і нерозчинний стан (терморективні).

Одержання того чи іншого виду ФФС залежить від співвідношення фенолу і формальдегіду, а також від каталізатора. Новолакові смоли одержують при надлишку формальдегіду, або у кислому середовищі. Резольні смоли - у присутності лужного каталізатора.

Новолаки- це тверді, крихкі смоли з молекулярною масою 400-900, температурою розм'якшення 80-100°C. Смоли розчиняються у спирті, ацетоні. Твердіння новолаків відбувається при температурі 120-200°C з використанням отверджувачів: гексаметилентетраміну (уротропіну) параформу. Оптимальний вміст отверджувача - 10-15%. Густина новолакових смол 1200-1220 кг/м³. Новолакові смоли знаходять досить обмежене використання у техніці, бо за своїми показниками поступаються резольним.

Значно більше значення у техніці мають **резольні** ФФС, які утворюються при надлишку формальдегіду за схемою:



У залежності від співвідношення фенолу та формальдегіду і ступеня конверсії резольні смоли можуть бути рідкими, високов'язкими або твердими. Густина твердих резольних смол коливається в межах 1250-1270 кг/м³. Рідкі резольні смоли (фенолоспирти) використовують у вигляді водних розчинів або суспензій, високов'язкі або тверді - у вигляді розчинів в етиловому спирті 40-60%-ної концентрації (наприклад, бакелітові лаки.)- Затвердіння резольних смол відбувається при температурі 140-180°C в результаті подальшої поліконденсації резолу у дві стадії:

1) утворення резитолу (твердої смоли, неплавкої, але яка може розм'якшуватись, нерозчинної в органічних розчинниках, але яка може набухати в них);

2) перехід у тривимірну структуру - резит, який повністю втрачає здатність розм'якшуватись під дією тепла і набухати в органічних розчинниках. Слід відзначити, що тільки резит має необхідні технічні властивості - міцність, теплостійкість, хороші діелектричні показники, стійкість до бензину, масел, органічних розчинників, кислот. У лужному середовищі резит розкладається.

ФФС дуже широко використовують для одержання наповнених пластиків. Від природи наповнювача залежать механічні, діелектричні, триботехнічні, хімічні властивості фенопластів.

Пресовані матеріали можна поділити на три типи:

1) з порошкоподібним наповнювачем (прес-порошки) - деревне борошно, мелений кварц, слюда, кокс, лігнін, каолін тощо;

2) з волокнистим наповнювачем (волокніти, азбомаси) - натуральні та хімічні волокна, корд, азбест і т. д.

3) з листовим наповнювачем (шаруваті пластики) - тканини, деревна шпона.

При використанні хімічних волокон (органічних, вуглецевих тощо) як наповнювача матеріал має низький коефіцієнт тертя, стійкий до зношування і може використовуватись для виготовлення великогабаритних виробів антифрикційного призначення (втулок, вкладишів, підшипників і т.д.). Прес-матеріал на основі азбестового волокна має, навпаки, високий коефіцієнт тертя і застосовується для виготовлення деталей фрикційного (гальмового) призначення (гальмових колодок, секторів і т. д.)

Шаруваті пластики (текстоліти, гетинакси) широко використовують у машинобудуванні, приладобудуванні, електробудуванні, металургійній промисловості.

Текстоліти мають високі механічну міцність, зносостійкість, електричну міцність, низьку густину, малий коефіцієнт тертя, стійкість до дії кислот.

Резольні і новолакові смоли можуть суміщатися з багатьма мономерами і полімерами, наприклад, з каучуками, полівінілацетатами, поліамідами, полівінілхлоридом, карбамідом, набуваючи нових властивостей, характерних для модифікованих полімерів.

Крім фенолоформальдегідних смол, у виробництві композиційних пластиків, широко використовують *аміноформальдегідні* смоли на основі карбаміду, меламіну та їх сумішей. Склад карбамідо- та мелаіноформальдегідних смол визначається головним чином співвідношенням вихідних компонентів і умовами синтезу - температурою та рН середовища. Ці смоли розчинні у воді і спиртах.

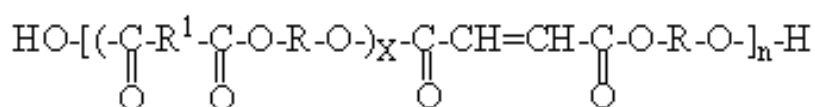
Отвердження аміноформальдегідних смол ведуть при температурах 140-160°C. Для прискорення процесу вводять 0,5-1% каталізаторів - органічних кислот (фталева, щавлева та інші).

1.1.3. Поліефірні реактопласти.

До в'язучих на основі ненасичених складних ефірів відносяться полімалеїнати, олігоакрилати, форполімери ефірів алілового спирту, їх суміші між собою або з низькомолекулярними мономерами. Ствердження цих в'язучих

відбувається за механізмом радикально-ланцюгової полімеризації, яка ініціюється нагріванням, опромінюванням або вільними радикалами, з утворенням тільки вуглець-вуглецевих зв'язків без виділення низькомолекулярних сполук.

Поліmaleїнати - порівняно низькомолекулярні поліефіри (ступінь полімеризації 5-20), які одержують поліконденсацією гліколів та ненасичених двохосновних кислот (частіше за все maleїнової або фумарової) у суміші з двохосновними насиченими кислотами:



де R^1 - радикал двохосновної кислоти;

R - радикал гліколю або двохатомного фенолу.

Поліmaleїнати - тверді продукти, добре розчинні у багатьох розчинниках. Подвійні зв'язки у поліmaleїнатах мають низьку реакційну здатність, тому для перетворення їх у сітчастий полімер проводять їх співполімеризацію з низькомолекулярними ненасиченими мономерами, які розчиняють поліmaleїнати, наприклад із стиролом, діалілфталатом, діалілізофталатом, триаліліціануратом, олігоакрилатами тощо.

Перед суміщенням з наповнювачем у розчин поліmaleїнати в'яжучих в активному розчиннику вводять ініціатори радикально-ланцюгової полімеризації - перекиси або гідроперекиси.

Олігоакрилати одержують з олігомерів складних ефірів, які містять на кінцях молекул ланцюги акрилової або метакрилової кислот. Такі олігомери можуть перетворюватися у сітчастий полімер і без співмономерів.

Форполімери ефірів алілового спирту добувають звичайно полімеризацією складних ефірів алілового спирту і фталевої або ізофталевої кислот. Полімеризацію проводять у середовищі мономера, висаджуючи форполімер метанолом (висаджувач). Реакцію зупиняють до ступеня конверсії 25% усіх подвійних зв'язків у мономері. Середня молекулярна маса

форполімерів досягає 6000. Форполімери характеризуються тривалою життєздатністю за нормальних умов та високою швидкістю отвердження при 135-160°C у присутності високотемпературних ініціаторів (перекису дикумілу або третбутил-пербензоату).

1.1.4. Олігоциклічні в'язучі.

Високими показниками механічних властивостей, підвищеними тепло- і термостійкістю характеризуються полімери, ланцюги яких складаються з спряжених ароматичних та гетероциклічних ланок, поліциклічні та драбинчасті полімери. Серед цих полімерів найбільше практичне значення мають **полііміди** та деякі їх модифікації, наприклад, **поліамідоіміди**. Такі полімери на кінцевій стадії їх утворення втрачають пластичність та розчинність, тому їх синтез сполучається з формуванням виробу. Доцільніше використовувати як зв'язуюче олігомери з функціональними групами в кінцевих ланках, які забезпечують твердіння зв'язуючого.

На заключній стадії олігоіміди перетворюються у поліциклічні сітчасті полімери у результаті взаємодії кінцевих реакційноздатних груп між собою або з отверджувачем.

Композиційні пластики на основі циклічних олігомерів та виробу з них одержують за звичайною схемою виробництва виробів із пластиків на основі тверднучих в'язучих:

- приготування в'язучого у вигляді розчину олігоамідокислоти;
- сполучення в'язучого з наповнювачем та імідизація в'язучого;
- формування виробу та затвердіння в'язучого.

1.1.5. Кремнійорганічні смоли.

Серед реактопластів - це найбільш складні за складом та найменш вивчені смоли, що одержують з органохлорсиланів загальної формули R_nSiCl_{4-n} (R- метильний, етильний, фенільний або вінільний радикали; n=0,1,2,3). При синтезі смол проводять сумісний гідроліз сумішей моно-, ди-, три- та тетрахлорсиланів. у різних комбінаціях або суміщення продуктів гідролізу

різних органохлорсиланів. Далі продукти гідролізу піддають поліконденсації до одержання смол, склад яких мало вивчений. Очевидно, вони складаються з олігомерних циклічних продуктів, що містять головним чином чотирьохчленні цикли.

Кремнійорганічні смоли звичайно є тверді та крихкі продукти, що містять 6-9% силанових груп ($\equiv \text{SiOH}$), що не прореагували. Смоли сполучають з наповнювачем, використовуючи спиртові розчини, значно рідше - розплави. Попереднє затвердіння та видалення летких продуктів сприяє забезпеченню оптимальних технологічних властивостей препрегів.

Затвердіння кремнійорганічних смол відбувається у результаті взаємодії силанових груп, що залишилися в олігомері, між собою та з отверджувачем - алкоксисиланами. У процесі затвердіння виділяються низькомолекулярні сполуки - звичайно вода або спирт.

Властивості кремнійорганічних в'язучих наведені в табл. 14.

Досить широко використовують модифікації кремнійорганічних смол ненасиченими складними ефірами, епоксидними смолами та інше, що здійснюється звичайно на стадії синтезу смол після гідролізу органохлорсиланів.

1.1.6. Синтезовані в'язучі типу ТРАВП

Це термореактивні азотовмісні полімери, що являють собою технологічні рідини різної в'язкості з тривалим терміном зберігання (більше півроку) переробляються без використання розчинників та отверджувачів за помірних температур (до 170°C. За тепло- і термостійкістю ці в'язучі перевищують епоксиди (на 50-200°C), а також такі теплостійкі в'язучі як ролівсан, ПА13 та інші.

Розроблено теплостійкі в'язучі для ГІКМ- **ролівсани**, - рідкі або низькоплавкі мономерно - олігомерні композиції на основі дивінілароматичних сполук. Ролівсани перевищують за теплостійкістю епоксидні та поліефірні матриці, а за міцністю - кремнійорганічні полімери

1.2. Термопластичні матриці

Вже починаючи з середини 70-х років фірма "Боїнг" почала дослідження термопластичних вуглепластиків як можливих замінювачів епоксидвуглепластиків для виготовлення легких і дешевих конструкцій фюзеляжу літаків. Перехід на термопластичні матриці, що планується в наш час, обумовлений рядом їх переваг перед реактопластами. Препреги на основі термопластів мають необмежений термін зберігання, скорочений у декілька разів цикл переробки. У зв'язку з короткочасністю розігріву заготовки процес формування деталі з них менш енергоємний, особливо в умовах великомасштабного виробництва. Це спрощує одержання деталей складної конфігурації, підвищує продуктивність обладнання, створюючи передумови для його автоматизації. При цьому досягається повне відтворення розмірів. Препреги не токсичні, не виділяють розчинників, вибухобезпечні. Отже, технологія переробки термопластів є екологічно чистою. Вельми важливою є можливість створення безвідходного виробництва - матеріал можна використовувати повторно, в'яжучі з термопластів - у вигляді плівок, волокон.

Застосування таких конструкційних термопластів, як полісульфон, поліефірїмід, поліфеніленсульфід, полікетони, поліарилати стримується їх високою вартістю. Однак виробництво композиційних матеріалів на основі нових термопластів збільшується, бо висока вартість компенсується ефективним їх використанням. Застосування їх у ряді випадків є єдиною можливістю вирішити проблему вибору матеріалів в електроніці, машинобудуванні та інших галузях. Для поліпшення властивостей конструкційних термопластів загально-технічного призначення використовують різні наповнювачі. В табл. 21 наведені дані по ефективності впливу армуючих наповнювачів на властивості базових термопластичних матеріалів. З цих даних видно, що поліаміди, поліпропілен, полібутилентерефталат найбільш перспективними для наповнення. Саме для них в наш час досягнуто найбільш високий рівень

наповнення (до 60%).

Матеріали на основі поліпропілену, поліфеніленоксиду переходять до класу інженерно-технічних термопластів, а на основі поліамідів - до класу високоміцних, термостійких матеріалів.

Отже, термопласти при введенні в них наповнювачів значно покращують свої експлуатаційні характеристики і наближаються до дефіцитних та дорогих термостійких полімерів.

1.2.1. Поліетилен

Поліетилен - $[-CH_2-CH_2-]_n$ являє собою карболанцюговий полімер аліфатичного вуглеводню ряду етилену ($CH_2=CH_2$). Молекули поліетилену мають ланцюгову будову, з невеликим числом бічних відгалужень. Молекулярна маса його в залежності від методу та режиму полімеризації коливається від десятків тисяч до кількох мільйонів.

Добувають поліетилен методами радикальної полімеризації етилену під тиском або іонною полімеризацією при низькому або середньому тиску (способи Циглера та Філліпса).

а) полімеризація етилену при високому тиску 100-350 МПа, процес відбувається при 200-300°C у розплаві в присутності ініціаторів (кисню, органічних пероксидів); такий поліетилен називають поліетиленом високого тиску (ПЕВТ), або поліетиленом низької густини (ПЕНГ) - густина дорівнює 920- 950 кг/м³;

б) полімеризація етилену при низькому тиску 2 МПа з використанням металоорганічних каталізаторів; полімеризація відбувається при температурі близько 80°C у суспензії (в середовищі органічного розчинника). Такий поліетилен має назву поліетилену низького тиску (ПЕНТ) або поліетилену високої густини (ПЕВГ) - густина до 960 кг/м³;

в) полімеризація етилену при тиску 3-4 МПа та температурі 150°C у розчині з використанням каталізаторів оксидів металу змінної валентності; такий поліетилен називають поліетиленом середнього тиску (ПЕСТ) - густина

до 970 кг/м³.

Існує також спосіб полімеризації етилену під впливом радіоактивного випромінювання, але поки що цей метод не набув широкого промислового значення.

Отже, густина поліетилену в залежності від способу добування коливається в межах 910-970 кг/м³, температура розм'якшення - 110-130°C. Поліетилен характеризується високою водостійкістю, нерозчинністю при кімнатній температурі в органічних розчинниках, стійкістю до дії концентрованих кислот, лугів, розчинів солей.

Матеріали на основі поліетилену, наповнені туфом, кальцитом, крейдою, каоліном, графітом, феритом барію, використовують у радіоелектроніці, автомобілебудуванні, електротехніці, сільгоспмашинобудуванні, побутовій техніці. Наповнений каоліном надвисокомолекулярний поліетилен Компонор має високу жорсткість, твердість, антифрикційні властивості.

Розроблено антифрикційний матеріал з тканин на основі оксалонових волокон та плівки з поліетилену. ГЖМ виготовляють таким чином: збирають пакет з тканини та плівки при співвідношенні 30:70 відповідно, потім пресують під тиском 5-20 МПа і температурі 250°C. Такий матеріал (текстоліт) має властивості самозмащуватися, працездатний у широкому діапазоні навантажень.

Як наповнювачі поліетилену ефективно використовуються скляні волокна, оброблені спеціальними апретами (наповнення волокном 10-40%) та вуглецеві волокна (наповнення 25-80%). При наповненні ними підвищується жорсткість у 4-7 разів, міцність у 2,5-4 рази, теплостійкість зростає до 120°C. Ударна в'язкість (за Ізодом) збільшується від 30 Дж/м до 187 Дж/м (при використанні довгого скловолокна і наповненні 30%).

1.2.2. Поліпропілен

Поліпропілен $-\left[\begin{array}{c} \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \\ | \\ \text{---} \text{CH} \text{---} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n \text{---}$ являє собою продукт полімеризації

ненасиченого вуглеводню пропілену (CH₂=CH-CH₂). У промисловому масштабі

поліпропілен вперше почали виробляти в Італії у 1957 р. шляхом полімеризації пропілену на каталізаторах Циглера-Нагта (суміш $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ та TiCl_3 або $\text{Al}(\text{i}\text{-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$ та TiCl_3).

Технологічний процес виробництва поліпропілену схожий з виробництвом поліетилену при низькому тиску (0,98-1,18 МПа, температурі 65-70°C).

Ізотактичний (стереорегулярний) поліпропілен - твердий, з високим ступенем кристалічності (до 95%) продукт, з температурою плавлення 165-170°C, молекулярною масою 60000-200000, густиною 900-920 кг/м³. Стійкий до дії кислот, основ та масел навіть при підвищеній температурі. При температурах вище 80°C розчиняється лише в ароматичних вуглеводнях та хлорованих парафінах. Недоліком поліпропілену є невисока морозостійкість (до 30°C).

Волокна з поліпропілену дуже легкі та міцні, з них виготовляють як технічні, так і побутові тканини.

Поліпропілен використовують для виробництва пористих матеріалів-пінопластів.

Композиції на основі поліпропілену та його співполімерів, наповнених волокном легко переробляються в удароміцні вироби, які застосовують для виготовлення стійких до зносу, волого- та теплостійких шестерень, корпусів електроприладів, деталей силового обладнання. Наповнений тальком поліпропілен використовують в таких відповідальних вузлах двигунів, як елементи водяних та поливальних насосів, масляних центрифуг, дисків зубчасторемінних передач, кришок голівок циліндрів, масляних піддонів. Склонаповнений поліпропілен замінює дефіцитні термостійкі полімери при виготовленні корпусу повітряного фільтру, крильчатки вентилятора, розширювального бачка корпусу акумуляторних батарей та інших деталей "під капот".

Особливо ефективно використання скловолокна із спеціальними апретами, що забезпечують хімічний зв'язок між волокном та матрицею, а також

довговолокнистого наповнювача. Ці марки характеризуються міцністю до 90-100 МПа, модулем пружності до 5-7,6 ГПа, ударною в'язкістю за Ізодом аж до 200 Дж/м. Склонаповнені марки поліпропілену ефективно застосовуються як конструктивний матеріал для заміни поліамідів, АБС-пластиків, емальованих сталей та інше і відносяться до конструктивних пластиків з ефективним співвідношенням властивості - вартість. На основі поліпропілену створено більше 200 марок наповненого поліпропілену.

1.2.3. Політетрафторетилен

Фторопласт-4 або фторлон-4: $[-CF_2-CF_2-]_n$ - одержують полімеризацією тетрафторетилену ($CF_2=CF_2$) у присутності перекисних ініціаторів.

Молекулярна маса політетрафторетилену (ПТФЕ) дорівнює 140000-500000, густина 2250-2270 $кг/м^3$, ступінь кристалічності 80-85%. При нагріванні вище 415°C ПТФЕ повільно розкладається з утворенням тетрафторетилену та інших газоподібних продуктів. ПТФЕ негорючий, має дуже хороші діелектричні властивості, які не змінюються в межах від -60 до 200°C, має високі механічні та антифрикційні властивості і дуже низький коефіцієнт тертя. Хімічна стійкість політетрафторетилену перевищує стійкість всіх інших синтетичних полімерів, спеціальних сплавів, благородних металів, антикорозійної кераміки та інших матеріалів. При підвищеній температурі на фторопласт-4 діють лише розплавлені лужні метали, ClF_3 та елементарний фтор. ПТФЕ не розчиняється в жодному з відомих органічних розчинників.

Завдяки поєднанню багатьох цінних хімічних та фізико-механічних властивостей політетрафторетилену знайшов широке застосування у техніці. Він використовується як термостійкий, механічно міцний, антикорозійний, електроізоляційний, водостійкий матеріал для виготовлення різних деталей машин, приладів, плівок, труб, оболонок кабелів тощо. Низький коефіцієнт тертя дозволяє використовувати фторопласт-4 як матеріал для виготовлення підшипників, втулок. Так, розроблені та виготовляються підшипники ковзання та кільця торцевих ущільнень з композиційного антифрикційного матеріалу на

основі фторопласту-4 типу Модфторлон, які знаходять використання в різних сільгоспмашинах, забезпечуючи високу довговічність вузлів тертя.

Перспективним композиційним матеріалом для вузлів тертя є металофторопластова стрічка, яка містить фторопласт, свинець, бронзовий порошок, сталеву основу і дозволяє підвищити термін служби вузлів у 1,8 рази, зменшити коефіцієнт тертя у 1,4 рази, знизити витрати мастила у 1,5 рази, зекономити на 1 т стрічки 1,5 т міді, дефіцитний молібден, використовуючи замість нього свинець.

1.2.4. Поліацеталі.

Найпростішими поліацеталами є поліалкіленоксиди, які одержують полімеризацією альдегідів та кетонів, наприклад, поліметиленоксид (поліформальдегід) $[-CH_2-O-]_n$,

та полі ацетальдегід $[-\tilde{N}I - \hat{I} -]_n$
|
 $\tilde{N}I_3$

Поліформальдегід має цінні технічні властивості, особливо високу ударну в'язкість. Його використовують у виробництві електроізоляторів, прокладок та інших деталей. Наповнені поліацеталі мають високу ударну в'язкість, міцність, твердість, жорсткість, низький знос та коефіцієнт тертя, стабільність розмірів, абразивну стійкість та стійкість до розчинників. Вони є антифрикційним матеріалом і випускаються у широкому колірному діапазоні. Асортимент наповнених поліацеталей включає марки з наповненням скловолокном (10-40%); вугленаповнені марки, що призначені для роботи в умовах електромагнітного випромінювання, а також марки антифрикційного призначення, які містять силікон, графіт, вуглеволокна, політетрафторетилен, дисульфід молібдену.

Основна галузь використання наповнених поліацеталей - точне приладобудування. Вони знаходять застосування для виготовлення шківів, коліс, корпусів насосів, деталей пневматичного інструмента, різних втулок та

іншого.

Термопластичні складні поліефіри.

Найбільше використання у техніці знайшли ароматичні поліефіри, які одержують з гліколів та ароматичних кислот (головним чином фталевої кислоти). Аліфатичні поліефіри внаслідок низької температури плавлення та недостатньої хімічної стійкості лише обмежено використовуються в промисловості.

З ароматичних поліефірів у промисловому масштабі виробляють поліетилентерефталат (ПЕТФ). Вихідними продуктами для синтезу ПЕТФ є терефталева кислота та етиленгліколь. ПЕТФ плавиться при температурі 264°C, має хорошу волого- та світлостійкість, дуже високу термостійкість. Густина ПЕТФ - 1380 кг/м³.

ПЕТФ стійкий до дії багатьох розчинників, розчиняється у фенолах, концентрованій сірчаній та трифтороцтовій кислотах. Тривала дія лугів також руйнує поліефір. Нижче наведені деякі властивості ПЕТФ

ПЕТФ широко використовують для виготовлення синтетичних волокон. Волокна з ПЕТФ, які випускають у СНД під назвою "лавсан", в Англії - "терилен", у США - "дакрон", мають високі механічні властивості.

У вітчизняному машино- та автомобілебудуванні в останні роки широке використання знайшов модифікований ПЕТФ, який має підвищену твердість, міцність, жорсткість, морозо- (до -100°C) та теплостійкість (до 150-200°C). Висока стабільність геометричних розмірів, стійкість до руйнування при втомі роблять цей матеріал часто практично незамінним, особливо якщо враховувати можливість його модифікації іншими полімерами (поліетиленом, поліпропіленом), наповнення скловолокном, іншими волокнами, мінеральними наповнювачами. Наповнені матеріали на основі ПЕТФ застосовують в електронній та електротехнічній галузях промисловості, приладобудуванні, машинобудуванні. З них виготовляють корпуси різних апаратів, елементи насосів, робочі колеса вентиляторів, зубчасті колеса, вимикачі, котушки, штепселі, елементи обігрівальної апаратури, автомобільних замків, частини карбюраторів, корпуси ламп, у приладобудуванні - елементи фотоапаратів,

оптичних приладів.

Аморфний ПЕТФ вирізняється підвищеним опором ударним та вібраційним навантаженням, забезпечує високу точність виготовлення виробів за рахунок малої усадки, тому добре працює у вузлах з металічною арматурою та нарізкою.

Кристалічний полімер за ударною в'язкістю аналогічний полістиролу, але має більш високу теплостійкість (150-200°C). Він застосовується для виготовлення антифрикційних деталей (втулок, сепараторів підшипників, тому що його коефіцієнт тертя по сталі складає 0,19). При температурах до 60°C цей матеріал стійкий до бензину та інших нафтопродуктів, гальмівної рідини, води, тому деталі з нього можуть довгий час працювати там, де є пара цих рідин (наприклад, у моторному відсіку). Склонаповнені модифікації литтєвого ПЕТФ (ПЕТФ-КС-40 та ПЕТФ-КС-50) з вмістом скловолокна 40 та 50% ще більше жорсткі та теплостійкі. Їх модуль пружності при вигині складає 8000-12000 МПа, а при розтягу вище 1000 МПа. Цей матеріал знаходить застосування у конструкціях високонавантажених деталей зубчатих передач, тому що має підвищену зносостійкість, добре зберігає форму і розміри у процесі експлуатації. Литтєвий ПЕТФ - діелектрик, причому ця властивість зберігається у нього і при підвищеній температурі, тобто його можна використовувати для виготовлення ряду деталей автотракторного електрообладнання (корпусів котушок запалювання, щіткотримачів тощо).

1.2.5. Полібутилентерефталат

Полібутилентерефталат (ПБТФ) та його композиції як конструкційний матеріал для транспортних засобів дістав високу оцінку. За своїми властивостями він нагадує поліаміди та поліацеталі, але відрізняється меншою повзучістю та зниженою горючістю, має низьке водопоглинання і високі діелектричні властивості. Теплостійкість чистого ПБТФ складає 70°C, наповненого скловолокном (30%) - 210°C. Наповнення ПЕТФ скловолокном підвищує міцність матеріалу у 2-3 рази в залежності від вмісту скловолокна.

Зростає модуль пружності при вигині з 2,5 ГПа для базових марок до 8 ГПа при 30%-ному вмісті скловолокна та до 15 ГПа при 50%-ному вмісті скловолокна. Ударна в'язкість за Ізодом зростає у три рази (з 25-30 Дж/м до 120-150 Дж/м), а введення модифікаторів ударної в'язкості підвищує цей показник до 180-200 Дж/м. Ці марки мають знижену усадку (з 1,5% для базових марок до 0,2-0,7 для склонаповнених).

Асортимент матеріалів на основі ПБТФ включає склонаповнені, важкого-рючі, лугостійкі марки. Широко розповсюджені марки на основі ПЕТФ у сумішах та сплавах з іншими термопластами, наприклад полікарбонатом. Матеріали на основі ПБТФ характеризуються високою твердістю, жорсткістю, високими діелектричними властивостями, зносостійкістю, антифрикційними властивостями (низьким зносом, коефіцієнтом тертя). Вони легко переробляються, характеризуються короткими циклами формування.

Основне застосування наповнені матеріали на основі ПЕТФ знаходять в електротехніці, приладобудуванні, машино- та автомобілебудуванні. Так, склонаповнений ПБТФ використовують для виготовлення електричного реле автомобілів, корпусу розподільника запалювання та інших деталей підкапотного простору (ковпачки свічок, бігунки, котушки та інше).

Високі триботехнічні характеристики роблять їх придатними для виготовлення рухомих деталей та механізмів - шестерень, втулок, роликів. Деталі працюють безшумно, в тому числі і в парі з металом.

1.2.6. Полікарбонати

Полікарбонати - складні полієфіри фенолів та вугільної кислоти загальної формули: одержують $[-\hat{I}-R-O-\underset{\text{O}}{\underset{||}{C}}-]_n$ поліконденсацією похідних дифеноксиметиленів з дифенілкарбонатом. Властивості полікарбонатів залежать від будови вихідних речовин, співвідношення компонентів та структури полімерного ланцюга. Полікарбонати розчинні у хлорованих та набухають в ароматичних вуглеводнях, стійкі до дії води,

розбавлених мінеральних та органічних кислот, повільно гідролізуються лугами. Полікарбонати мають надзвичайно високу ударну міцність. Якщо ударну міцність ацетату целюлози прийняти за 1, то для найлону (поліаміди) вона дорівнює 5, для терилену (поліетилентерефталату) - 6, а для лексану (полікарбонат) - 40.

З полікарбонатів виготовляють деталі у приладо- та машинобудуванні (шестерні, підшипники, болти, гайки, деталі насосів, вентиляторів, дисків автомобільних коліс, шківів газорозподільного механізму, крильчатки генератора).

Наповнені матеріали на основі полікарбонату характеризуються високою розмірною точністю, теплостійкістю, розривною міцністю. З них, наприклад, виготовляють кожухи електродвигунів, для наповнення використовують скло-, вуглеволокна. В табл. 27 наведені основні властивості полікарбонату.

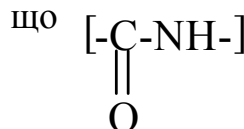
При наповненні полікарбонату міцність матеріалу підвищується з 60-70 МПа до 120-145 МПа (для склопластиків) та до 160-180 МПа (для вуглепластиків). Модуль зростає з 2,2 до 10 та до 16-19 ГПа відповідно для скло- та вугленаловнених полікарбонатів. Ударна в'язкість наповненого полікарбонату знижується, теплостійкість підвищується на 15-20 °С.

Спеціалістами сільгоспмашинобудування Дніпропетровська та Херсона розроблено антифрикційний композиційний матеріал на основі полікарбонату та вуглецевих волокон, який за довговічністю перевищує серійні деталі з графітопласту, капрону, текстоліту, бронзи у декілька разів.

1.2.7. Поліаміди

Поліаміди (ПА). Серед матеріалів інженерно-технічного призначення поліаміди та наповнені поліаміди за обсягом використання продовжують займати одне з провідних місць серед термопластів.

Поліаміди являють собою гетероланцюгові полімери, які містять в основному ланцюгу макромолекули амідні групи



повторюються.

Починаючи з 1936-1938 років завдяки роботам І.М. Карозерса (СІЛА), проводяться інтенсивні дослідження полімерів цього класу, розробляються різні способи їх добування, організовується промислове виробництво волокон, плівок та пластичних мас на основі поліамідів.

У наш час прийняті цифрові позначення поліамідів, які відбивають їх хімічну будову. Для аліфатичних поліамідів після слова "поліамід" ставиться одна або дві цифри: якщо поліамід синтезовано з одного мономеру - амінокислоти, лактаму - ставиться одна цифра, яка відповідає числу вуглецевих атомів у мономері. Якщо поліамід одержано поліконденсацією діаміну є дикарбоною кислотою або її похідними, ставиться дво- або тризначне число, в якому цифра (або цифри) до коми вказують число атомів вуглецю у діаміні, а цифра після коми - число атомів вуглецю у дикарбоновій кислоті або її похідних. Наприклад, поліамідом 6 називають полікапроамід, а поліамідом 6,8 - полігек-саметиленсебацинамід.

В ароматичних поліамідах ланцюг циклічного діаміну або дикарбонової кислоти позначається першою буквою їх назви. Так, поліамід одержаний поліконденсацією гексаметилендіаміну та терефталевої кислоти, називають поліамідом 6,Т.

Молекулярна маса технічних поліамідів коливається в межах 8000-25000. Температура плавлення кристалічних аліфатичних поліамідів знаходиться в межах 180-280 °С. Поліаміди відрізняються високою міцністю при ударних навантаженнях та еластичністю. Добре розчиняються лише у сильнополярних розчинниках, таких як концентровані сірчана, соляна, азотна, мурашина кислоти, феноли, амідни

1.2.8. **Фенілон**



класу ароматичних поліамідів - це продукт поліконденсації ароматичного діаміну (м-фенілендіаміну) та похідних ароматичних дикарбонових кислот (ізофталевої кислоти).

Для фенілону, як і для інших ароматичних поліамідів, характерні високі температури склування та плавлення. Він має високу температуру тривалої експлуатації, підвищену радіаційну та хімічну стійкість та інші цінні властивості. Завдяки цьому фенілон використовують переважно для деталей та вузлів, які зазнають жорстких режимів експлуатації.

Поліаміди мають хороші антифрикційні властивості. За значенням коефіцієнта тертя вони поступаються лише фторопластам, проте зносостійкість та здатність нести навантаження у поліамідів значно вища, ніж у фторопластів.

Введення антифрикційних наповнювачів, наприклад, графіту, дисульфиду молібдену, ще більше підвищує зносостійкість поліамідів та знижує коефіцієнт тертя у 1,5 рази.

Поєднання високої механічної міцності з хорошими антифрикційними властивостями, корозійною і хімічною стійкістю, електроізоляційними властивостями висунуло поліаміди у ряд найважливіших конструкційних матеріалів. З них виготовляють шестерні, вкладиші підшипників, втулки, ролики, муфти, повзуни, лопаті гребних гвинтів, вентиляторів, деталі електроізоляційного призначення, медичні інструменти.

Підшипники та інші деталі вузлів тертя із поліамідів можуть працювати без або при змащуванні водою. Деталі з наповнених графітом, тальком та дисульфідом молібдену полімерів здатні до самозмащування.

Для наповнення поліамідів використовують також скловолокно та скло-сфери, вуглецеві волокна. Широко застосовують комбіновані наповнювачі. Наприклад, для поліаміду 6 наповнення збільшує модуль при вигині з 2,7-2,9 до 4-14 ГПа в залежності від наповнювача та його вмісту. Лінійна усадка знижується з 1,3 до 0,2-0,8 %, коефіцієнт термічного лінійного розширення падає від $8,510^5$ до $1(5)10^8$ K⁻¹. Теплостійкість наближається до температури плавлення, знижується водопоглинання з 1,6 до 0,7-0,9 % (за 24 години).

Введення скловолокна у поліамід 6 призводить до підвищення ударної в'язкості за Ізодом з 50-90 до 150-200 Дж/м. Марки з мінеральними наповнювачами характеризуються в'язкістю 40-45 Дж/м. Введення вуглеволокна у поліамід 6 підвищує його теплостійкість на 100-160 °С (до 260 °С), міцність на 80-280 МПа, модуль пружності при вигині до 20-23 ГПа.

Лише на базі поліаміду 6,6 створено більше 300 марок наповненого поліаміду.

2. НАПОВНЮВАЧІ

Першими наповнювачами для ПКМ були природні органічні та мінеральні дисперсні матеріали. Пізніше використовувались синтетичні продукти, і нарешті, з'явилися спеціально синтезовані наповнювачі із специфічними властивостями.

Дія наповнювачів різноманітна:

- 1) посилююча (*reinforcements*) - наповнювачі виконують роль армуючого матеріалу;
- 2) непосилуюча, інертна (*fillers*) - вводяться для зниження вартості матеріалу, зменшення об'єму полімеру;
- 3) для надання різних ефектів: зниження текучості, об'ємних термічних та хімічних усадок, покращення здатності формуватися та формотривалості, зниження горючості, підвищення фрикційних та антифрикційних, електричних, теплофізичних та інших характеристик.

Наповнювачами ПКМ можуть бути практично всі існуючі у природі та створені людиною матеріали у вигляді порошків, сфер, стрічок, волокон, тканин, ниток, паперу, матів, повсті тощо, розподілених різним чином і в різному співвідношенні з полімерною матрицею. Наповнювачі відрізняються перш за все своєю геометрією.

2.1. Нульмірні наповнювачі

Це дисперсні наповнювачі, які використовують у техніці більше 100 років. Їхні розміри набагато менші за характерні розміри ГЖМ. До них відносяться сажа, порошки різних речовин - гідроксиду алюмінію, карбонату кальцію, діоксиду кремнію, силікати, кремнеземні наповнювачі (каолін, пісок, кварц, кізельгур, перліт).

Карбонат кальцію - найбільш дешевий порошкоподібний наповнювач, покращує стабільність розмірів, підвищує вогнестійкість ПКМ.

Каолін надає хімічної стійкості та високих діелектричних властивостей, в деяких випадках у фенольних смолах замінює азбест.

Пісок, кварц, кізельгур, перліт та інші кремнеземні наповнювачі

застосовують з метою покращення волого- та термостійкості, формотривалості та герметичності виробу, а також деяких фізико-механічних властивостей.

Серед дисперсних наповнювачів особливе місце займають металічні порошки: залізні, мідні, алюмінієві та інших металів і сплавів. Їх введення у полімерну матрицю дозволяє знизити коефіцієнт тертя, вологопроникність, електроопір й одночасно підвищити теплопровідність, стійкість до іонізуючого опромінювання, надати певних магнітних властивостей ГЖМ та інше. Крім того, металеві порошки підвищують жорсткість та міцність композитів при стисненні, зменшують коефіцієнт термічного розширення і відповідно усадку при отвердженні матриці.

Оксиди металів (оксид алюмінію, оксид заліза, оксид магнію, оксид цинку, оксид цирконію) використовують для покращення цілого спектра властивостей ПКМ. Al_2O_3 покращує теплопровідність, хімічну стійкість, твердість, зносостійкість, електричні характеристики пластиків на основі епоксидних та поліефірних смол. Наповнення оксидом заліза, наприклад, поліпропілену підвищує його твердість, жорсткість, термостійкість. Оксид цинку покращує атмосферостійкість, підвищує твердість, теплостійкість та електропровідність поліпропілену, поліолефінів, ненасичених поліефірів, каучуків. Діоксид цирконію в термопластах сприяє одержанню високомодульних та твердих ПКМ. ZrO_2 прискорює процес твердіння поліефірних в'язучих.

Карбід кремнію, сульфат барію, дисульфід молібдену, алюмосилікати знижують коефіцієнт тертя матеріалу, підвищують його зносостійкість.

Одним із самих "старих" наповнювачів є сажа, використання якої дає змогу регулювати електропровідність полімерних композитів, захищати матриці від дії сонячного світла, фарбувати полімер, поліпшувати його здатність формуватися, знижує вартість.

Введення порошкових наповнювачів задовольняє ряд спеціальних вимог до ПКМ - оксид сурми, гідроксид алюмінію, борати, фосфати, галогеновмісні сполуки, наприклад, значно знижують горючість ПКМ.

До дисперсних наповнювачів, використання яких почалося нещодавно,

належать передусім скляні та кремнеземні мікросфери (суцільні та порожнисті).

2.2. *Одномірні наповнювачі*

Один з розмірів наповнювача спів розмірний є характерними розмірами композиційного матеріалу). З числа армуючих наповнювачів найбільший інтерес викликають одномірні наповнювачі - короткі волокна і неперервні нитки. Їх виробляють у різноманітному асортименті: від волокон рослинного походження (бавовна, сизаль, джут та інші) до високоміцних ниткоподібних монокристалів.

Для них характерні значна міцність, жорсткість та температури плавлення, що, як правило, значно перевищують відповідні характеристики інших наповнювачів.

Діаметр ниткоподібних кристалів складає звичайно 1-30 мкм, відношення довжини до діаметру: 500-5000. Однонаправлені композити на основі ниткоподібних монокристалів та, наприклад, епоксидних матриць мають міцність до 1,4 ГПа, модуль пружності до 200 ГПа.

Ниткоподібні кристали одержують методом вирощування з перенасиченої газової фази. Швидкість росту складає приблизно 0,5 см/хв.

Найбільшого розповсюдження набули ниткоподібні монокристали карбіду кремнію (α -SiC), які одержують відновленням воднем метилтрихлорсилану при температурі вище 1000 °С на вуглецевій підкладці. В останні роки розроблено дешевий спосіб їх виготовлення піролізом рисового лушпиння.

Для армування ПКМ можна використовувати практично будь-які волокна та нитки. Як приклад можна навести композит з натуральними волокнами з кокосової пальми та банана, введення яких у поліефірну смолу у кількості 9-11% призводить до підвищення модуля пружності у 1,5-2 рази, ударної в'язкості - у 4-5 разів.

2.3. Двохмірні наповнювачі

Два розміри наповнювача сумірні з характерними розмірами ПКМ.

До цих наповнювачів відносяться лускоподібні, стрічкові та ткані матеріали, в тому числі плівки та металічні фольги.

До лускоподібних відносяться слюда, лускоподібний графіт, оксид алюмінію та інше.

Деякі види лускоподібних наповнювачів дозволяють забезпечити дуже високий рівень пружно-міцнісних характеристик КМ. Так, наприклад, використання лусочок дибориду алюмінію діаметром 1-10 мм та товщиною 1-10 мкм з міцністю при вигині 3,5-6,9 ГПа та модулем пружності 480 ГПа для армування епоксидних смол дозволяє одержувати ПКМ з міцністю при вигині та стисненні 450-650 МПа, модулем пружності 235-275 ГПа, міцністю при міжшаровому зсуві 55 МПа

Особливий інтерес серед двохмірних наповнювачів становлять стрічки - скляні, графітні, борні тощо. У порівнянні з волокнистими композитами матеріали армовані стрічками мають такі переваги: ізотропію властивостей у площині, більш ефективну реалізацію характеристик у ПКМ, більш високі питомі значення міцності та модуля пружності, можливість виготовлення більш тонких листових композитів.

Стрічкові наповнювачі можуть бути вельми ефективними для локального зміцнення волокнистих КМ у місцях з високою концентрацією напружень (наприклад, у місцях механічних сполучень).

3. ВОЛОКНА

Всі волокна за походженням можна поділити на два класи: **хімічні** та **натуральні**.

Натуральні волокна, у свою чергу, діляться на органічні - рослинного походження (бавовна, льон, рамі, конопля, джут та інше) та тваринного походження (вовна, шовк) та неорганічні (азбест, воластоніт).

Дуже великий клас хімічних волокон можна поділити на декілька підкласів:

- 1) органічні: штучні, вуглецеві, синтетичні;
- 2) металічні;
- 3) неорганічні: керамічні, скляні, базальтові.

Технологічний процес виробництва хімічних волокон, як правило, включає три стадії, за винятком , де технологічний процес починається з синтезу волокнотвірного полімеру.

Першою стадією процесу є одержання прядильного розчину або розплаву. На цій стадії вихідний полімер переводиться у в'язкотекучий стан розчиненням або плавленням. Прядильний розчин (розплав) очищають (фільтрують, видаляють повітря), якщо треба, вводять різні добавки (термостабілізатори, барвники тощо).

Друга стадія - формування волокна полягає в тому, що підготовлений певним чином прядильний розчин або розплав продавлюється крізь отвори філь'єри у вигляді тонких струминок, з яких утворюються безконечні елементарні нитки при застиганні розплаву або осадженні полімеру з розчину, у результаті випарювання розчинника або дії коагуляторів.

У залежності від числа отворів у філь'єрі (від одного до 100000 та більше) формуються мононитки, комплексні нитки побутового або технічного призначення або пучок елементарних ниток (джгут), який потім ріжеться на короткі відрізки (штапельки) - штапельне волокно або переробляється у не різаному вигляді.

Формування волокна є найважливішим етапом виробництва хімічних волокон, тому що у процесі застигання розплаву або висадження полімеру з

розчину утворюється надмолекулярна структура волокон з елементами певних розмірів і ступеня досконалості (фібрили, сфероліти, кристаліти) та з різним ступенем їх орієнтації.

У процесі формування волокна набувають певного комплексу фізико-механічних показників (розривне навантаження, розривне подовження тощо), які можна варіювати в досить широких межах, змінюючи умови формування волокна..

При формуванні волокон під натягом або в умовах витягування різко змінюються фізико-механічні властивості волокон і ниток: зростає міцність і модуль деформації, зменшуються їх гнучкість та м'якість. Завдяки широким можливостям зміни умов формування з одного й того ж вихідного полімеру можна одержати волокна, які сильно відрізняються за своїми властивостями, що є однією з основних переваг хімічних волокон надприродними.

Третьою стадією є обробка свіжосформованого волокна, до якої відносяться промивка, сушіння, нанесення замастлювачів та антистатиків, кручення і т.д. На цій стадії відбувається закріплення і удосконалення надмолекулярної структури, що утворилася при формуванні. Найбільшу роль у цьому процесі відіграють додаткове витягування, термообробка. Ці операції істотно впливають на фізико-механічні та експлуатаційні властивості готових волокон. В залежності від умов витягування та термообробки значно змінюються міцність, модуль пружності, усадка, стійкість до багаторазових деформацій та інші характеристики волокон.

Окрім перелічених стадій, технологічний процес може доповнюватись четвертою стадією - модифікацією волокон, яка може проводитись як фізичними, так і хімічними методами (прищеплювання бокових ланцюгів різного складу, утворення поперечних зшивок між макромолекулами, введення барвників, люмінофорів, оптичних вибілювачів, бактерицидних речовин, зміна форми - профілювання перерізу, звитості, жорсткості, об'ємності і т.д.). Все це дозволяє у широкому діапазоні змінювати властивості волокон і одержувати волокна з наперед заданими властивостями (бактерицидними,

хемосорбційними, вогнестійкими, високоеластичними, формостійкими і т.д.).

У сучасній практиці конструкційних ПКМ найбільшого значення набули скляні, вуглецеві та синтетичні волокна.

3.1. Скловолокна

Скловолокна мають міцність до 4,5 ГПа, модуль пружності - до 109,6 ГПа, низький коефіцієнт термічного розширення $(1,6-9,0) \cdot 10^{-6}$ 1/К, високі діелектричні показники та хімічну стійкість.

На відміну від інших волокон скляна волокнотвірна речовина побудована не з подовжених ланцюгових молекул, а являє собою ґратку, вузлами якої є молекули SiO₂. Така структура визначає дуже жорстку систему, завдяки чому волокна мають невелике подовження (до 3 %) і, як наслідок цього, - велику крихкість. При витягуванні волокон із скла міцність при розтягу ниткоподібних зразків у порівнянні з об'ємними зростає у 100-600 разів в залежності від діаметра волокна.

У залежності від призначення ПКМ і умов переробки випускають широкий асортимент текстильних виробів із скловолокна: нитки, тканини, моноволокна, трикотаж, стрічки, шнури, мати та інше.

У той же час скловолокна та композити на їх основі характеризуються відносно низьким модулем пружності; склопластики поступаються в цьому традиційним матеріалам.

3.2. Поліамідні волокна.

Останні роки увінчалися величезними успіхами в галузі синтезу ароматичних поліамідних волокон. До числа найбільше відомих високомодульних належить волокно кевлар фірми Дюпон (США), повідомлення про яке з'явилося у 1971 році. У подальшому всі волокна, подібні кевлару, які складаються з ароматичних (бензольних) ядер, що з'єднані амідними зв'язками, одержали загальну назву арамідних. Арамідні волокна типу кевлар відрізняються високою стабільністю розмірів (не мають усадки ні в

сухому, ні у вологому стані), хорошими термічними характеристиками, їх можна експлуатувати при температурах від -200 до $+200$ °С, в звичайних умовах негорючі, неплавкі та обвуглюються при температурах вищих за 500 °С. Волокна цього типу стійкі до дії різних хімічних речовин (кислот, лугів, органічних розчинників). Помітне руйнування їх спостерігається лише при дії концентрованих кислот в умовах підвищених температур. Волокна відрізняються низьким вологопоглинанням - до $1,5-2$ %. Виробництво та збут арамідних волокон за обсягом та вартістю набагато перевищує збут усіх інших перспективних армуючих матеріалів, в тому числі і вуглецевих.

Волокно фенілон одержують формуванням із $18-20$ % розчину полімеру у диметилацетаміді.

Фенілон характеризується високою хімічною, термічною стійкістю. Теплостійкість (за Віка) фенілону складає 270 °С. Волокно стійке до дії більшості органічних розчинників, нафтопродуктів, розбавлених кислот та лугів.

Термостійке волокно фенілон має надзвичайно високу стійкість до дії іонізуючого випромінювання (γ , β та рентгенівських променів), зберігаючи міцність та модуль при дозах випромінювання до 1000 нрад. Волокно має високу зносостійкість - 23360 циклів, низький коефіцієнт тертя $-0,163$.

3.3. Поліефірні волокна.

До недавнього часу промислове виробництво поліефірних волокон (лавсан, терилен, терен, вікрон, елана, дакрон та інші) було засновано виключно на використанні терефталевої кислоти (її похідних) та етиленгліколю. В наш час розроблено технології одержання високоміцних поліефірних волокон з розплавів рідкокристалічних ароматичних співполімерів.

У США виробництво ароматичних поліефірних волокон зайдар та вектра перевищує відповідно 10000 та 4500 т на рік. В Японії у промисловості виробляються волокна еконол та вектран. В Росії також проводяться розробки термотропних поліефірних волокон ПЕФ-3 та ПЕФ-5. Переваги волокон з ароматичних поліефірів: низька густина (~ 1400 кг/м³), еластичність, хімічна стійкість, гідрофобність, можливість використання їх при створенні гібридних

композитів без застосування будь-яких матриць (СМ-самоармуючі матеріали), (табл. 42). Необхідно підкреслити також їх високий кисневий індекс (до 65 %) та стійкість до радіації, світлостійкість.

Температура експлуатації цих волокон значно нижча у порівнянні з арамідними волокнами (80-100 °С).

У найближчому майбутньому можна чекати, що волокна на основі термотропних рідкокристалічних полімерів займуть провідне місце серед високоміцних високомодульних армуючих матеріалів.

Нині поряд з високоміцними арамідними та ароматичними поліефірними волокнами створено й інші перспективні види органічних волокон, наприклад, поліетиленові типу Спектра. У промисловому масштабі високоміцні поліетиленові волокна випускають У США, Японії, Голландії. У країнах СНД також проводяться роботи по створенню цих волокон, показники яких знаходяться на світовому рівні.

До переваг цього волокна у порівнянні з арамідними слід віднести достатньо високу міцність у вузлі, стійкість до стирання (яка дорівнює стійкості поліефірних та поліамідних волокон), велику світлостійкість та хімічну стійкість, низьку густину. Але в той же час високоміцні поліетиленові волокна мають і більшу повзучість, низьку температуру розм'якшення, а також горючі. За вартістю ці волокна поки що вдвічі перевищують арамідні.

3.4. Вуглецеві волокна.

Вуглецеві волокнисті матеріали відносяться до найбільш перспективних наповнювачів ПКМ. їх випуск постійно зростає і відповідно знижується вартість. Сумарна потужність по виробництву всіх видів вуглецевих волокон на початок 90-х років складала «12000 т на рік. За прогнозами фірми "Куртольдз" (Англія), попит на ці волокна до кінця десятиріччя збільшиться у 3-4 рази.

Із зростанням випуску вуглеволоконних матеріалів розширюються межі використання цих волокон, удосконалюються технологія виробництва, покращуються фізико-механічні властивості.

Існує досить умовна класифікація вуглецевих волокон за фізико-механічними показниками: високоміцні (≤ 3 ГПа), надвисокоміцні ($\leq 4,5$ ГПа), низькомодульні (≤ 100 ГПа), середньомодульні ($\leq 200-320$ ГПа), високомодульні (> 350 ГПа) та ультрависокомодульні (≥ 450 ГПа).

Вуглецеві волокна одержують шляхом багатоступінчастого піролізу поліакрилонітрильних, віскозних волокон, а також волокон із пеку.

Як вихідна сировина для одержання вуглецевих волокон використовуються віскозні (гідратцелюлозні) та поліакрилонітрильні (ПАН) волокна, а також нафтові, кам'яновугільні пеки.

Вуглецеві волокна на основі віскозних ниток використовуються в основному для виготовлення матеріалів, які не вирізняються високими фізико-механічними характеристиками, але забезпечують хороші теплозахисні та ерозійні властивості, зокрема, для виготовлення вузлів та блоків рухових установок, на їх основі також виготовляють ефективні адсорбційно-активні матеріали. В середньому міцність вуглецевих волокон на основі віскозних ниток (ГЦ-вуглеволокна) досягає 1-1,2 ГПа, а модуль коливається від 40 до 100 ГПа

Зниження випуску вуглецевих волокон на базі віскозних ниток в останні роки пояснюється, по-перше, достатньо низькою конверсією вихідного матеріалу (~25%), по-друге, відсутністю високих фізико-механічних показників волокна, по-третє, ліквідацією виробництв віскозної технічної нитки через відсутність потреби у віскозному корді. Крім того, віскозні виробництва достатньо дорогі і складні в експлуатації при забезпеченні їх екологічної чистоти. В кінцевому підсумку все це призвело до широкого використання ПАН-ниток для виробництва вуглецевих волокон.

В останні роки в Росії одержано ГЦ-вуглецеві волокна, модуль пружності яких досягає 700 ГПа при міцності 3 ГПа.

Технологічні та фізико-механічні властивості вуглеволокнітів на основі термореактивної матриці та відходів ГЦ-вуглецевих волокон (чисельник-епоксидна матриця, знаменник - фенолоформальдегідна)

За останні 15-20 років найбільший прогрес спостерігався у галузі високоміцних високомодульних вуглецевих волокон на основі поліакрилонітриль-них ниток (ПАН-вуглецеві волокна), що забезпечують високий випуск - до 80 % усіх вуглепластиків у світі.

Домінуюче положення у розвитку цього виду матеріалу як за кількістю, так і за якістю займає Японія.

Вартість ПАН-вуглецевих волокон достатньо висока (від 50-200 до 400 дол./кг). Використовують високоміцні високомодульні волокна перш за все для елементів силового каркасу літаків та ракетно-космічної техніки. Вуглецеві волокна з середньою міцністю у більшості своїй застосовують як конструкційний матеріал. У країнах СНД випускають високоміцні високомодульні та ультрависокомодульні волокна на базі ПАН у вигляді стрічок та джгутів

Зараз велику увагу приділяють одержанню вуглецевих волокон на базі нафтових та кам'яновугільних пеків. Ці роботи розпочалися у кінці 60-х років.

Перевагою пеків для одержання вуглецевих волокон є дешевизна вихідної сировини (0,2-0,6 дол./кг), еластичність (розривне подовження доходить до 2,4 %), значно менші на одиницю готової продукції (на базі віскозних волокон використовується 20-25%. На базі ПАН-волокон - 30-55 %, на базі пеків - 70-75 % вихідної сировини).

Вважається, що виробничі витрати на базі пеку незмірно нижчі, ніж при використанні інших видів сировини.

На базі пеку можна одержати вуглецеві волокна з максимально високим модулем, який наближається до теоретично можливого (волокна Р-120). Відомо також, що фірма "Куреха" створила волокно з міцністю 4 ГПа.

Одержання вуглецевих волокон з пеків належить до складних технологій, особливо при підготовці вихідної сировини та виготовленні неперервної нитки. Велике значення в останні роки надається розробці технологій одержання вуглецевих волокон на базі кам'яновугільного пеку. Це пояснюється по-перше, великими запасами кам'яного вугілля, по-друге, високими фізико-механічними

показниками волокон (міцність до 5,5 ГПа, модуль пружності до 900 ГПа). В Японії у 1987 році було вперше в світі налагоджено виробництво вуглецевих волокон з кам'яновугільного пеку. З точки зору перспективи цей напрямок вважається пріоритетним.

У нас також проводяться роботи по одержанню вуглецевих волокон на базі нафтових та кам'яновугільних пеків, що перш за все будуть використовуватись як наповнювачі для термо- та реактопластів.

Однією з найважливіших переваг вуглеволоконистих матеріалів є можливість їх використання для армування широкого спектру матриць - полімерних, металічних, вуглецевих та керамічних, що значно розширює перспективи їх використання.

Особливе місце серед композиційних матеріалів на основі вуглецевих волокон займають вуглець-вуглецеві матеріали, які добувають просоченням вуглецевих волокон з поліакрилонітрилу або пеку фенольними, епоксидними, фурановими або іншими смолами з подальшим випалюванням до повної карбонізації. Такі матеріали витримують температури більше 2700 °С без значного зниження міцності, в зв'язку з чим вони знаходять застосування у соплах ракетних двигунів, роторах газових турбін, двигунах перегонових машин вищого класу.

Особливий інтерес як наповнювачі КМ становлять борні волокна, які добувають газофазним осадженням бору на нитку-підкладку (вольфрамова нитка). Композити на основі борних волокон характеризуються високими міцнісними властивостями при розтягу (1,5 ГПа) модулем пружності («200 ГПа), та особливо міцністю при стисненні («3 ГПа), перевищуючи за цим показником практично всі інші КМ.

Широкому застосуванню борних волокон заважає дефіцит і висока вартість вольфрамової нитки-підкладки та складність процесу одержання власне борної нитки. Тому композити на основі борних ниток з полімерною або металічною матрицями знаходять застосування там, де економічні фактори не мають вирішального значення, наприклад, у конструкціях космічних кораблів

багаторазового використання.

4. Гібридні композити.

Одним з найбільш перспективних напрямків у розвитку композиційних матеріалів є створення гібридних КМ. Так називають матеріали, які містять три чи більше компонентів. Поліматричними (гетеро-матричними) називають матеріали, що складаються з двох або більше матричних композитів, відокремлених один від одного поверхнями розподілу, причому армуючі волокна можуть зберігати свою неперервність на межі розподілу матриць.

Поліармовані КМ складаються з одного матричного матеріалу з розподіленими в ньому армуючими компонентами різної геометрії або природи.

З урахуванням геометрії та природи наповнювачів можливі гібридні КМ з різноманітними сполученнями армуючих компонентів, наприклад, КМ типу 0+0, 0+1, 1+1, 0+2, 1+2, 0+1+2 і т.д. (де 0,1,2 - позначення геометричної розмірності наповнювача: нульмірні, одномірні, двохмірні). Найбільше застосування в наш час знаходять гібридні КМ типу 0+1, 1+1 та 1+2. Ці матеріали дозволяють вирішити ряд проблем, які не можуть бути вирішені при використанні моноармованих композитів. З підвищенням модуля пружності зростає чутливість матеріалу до концентраторів напруження, знижується ударна в'язкість. Тому для регулювання механічних властивостей КМ, їх анізотропії по всьому об'єму і в різних зонах деталі, а також для оптимізації конструкції виробу доцільно використовувати принцип поліармування, сполучаючи в матеріалі волокна різної природи, волокна з фольгами, стрічками та дисперсними частинками.

Гібридні КМ типу 0+1. За взаємним розміщенням наповнювачів цей тип гібридних КМ можна поділити на дві групи: з однорідним розподілом наповнювачів і з неоднорідним.

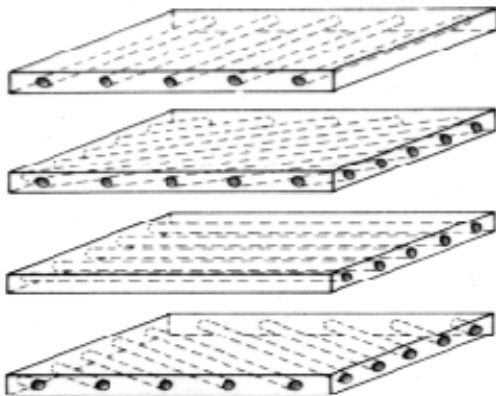
Гібриди з однорідним розподілом волокон і дисперсних частинок використовують звичайно, якщо необхідно дещо підвищити міцність матричного полімеру, покращити його технологічні властивості та знизити вартість. Так, наприклад, широко використовують КМ на основі полімерних в'язучих, матів із скловолокна та карбонату кальцію. Крім того, цей тип КМ характеризується низькою усадкою, більш високим модулем пружності та

кращою текучістю при формуванні.

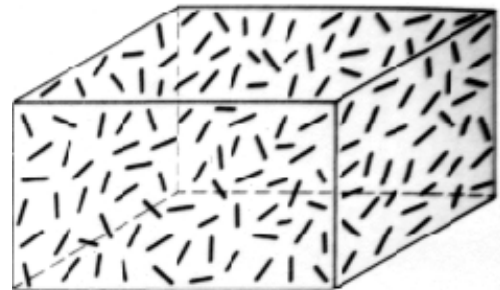
Не менш важливе значення мають неоднорідні гібридні КМ типу 0+1, в яких армуючі волокна розміщені у зовнішніх шарах матеріалу, а внутрішні шари містять нульмірні наповнювачі, наприклад, порожнисті мікросфери. В цьому випадку зовнішні шари з більш високими пружно-міцнісними характеристиками сприймають основне навантаження, а менш навантажені внутрішні шари забезпечують зниження маси при збереженні жорсткості конструкції.

Гібридні КМ типу 1+1. Цей тип армування (поліволокнисті КМ) дає змогу в найбільшій мірі задовольнити бажання конструкторів широко варіювати комплекс механічних характеристик КМ. В цьому випадку можна знайти оптимальне сполучення характеристик, яке не може бути забезпечене у моноармованих КМ. Поліволокнисті ПКМ розділяють на три групи за розміщенням армуючих волокон (за схемою армування):

✓ з одновісною схемою армування (волокна розміщені в матриці паралельними рядами) (мал. 1,2);



мал.1. Неперервні волокна

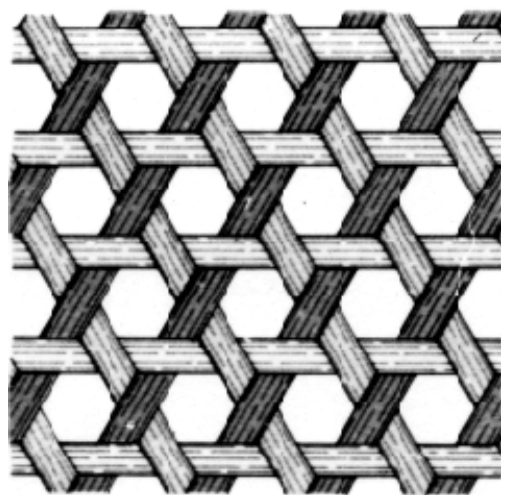


мал.2. Короткі волокна

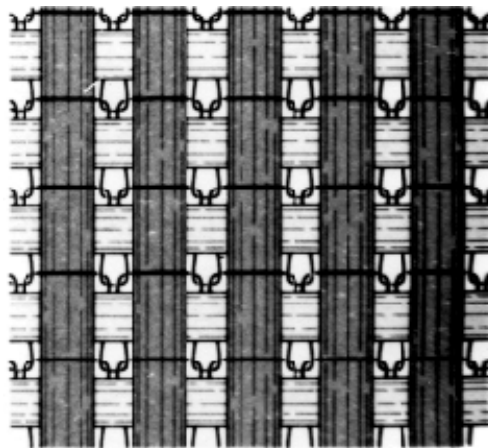
✓ з площинною схемою армування (волокна утворюють в матриці паралельні шари) (Мал. 3, 4)



Мал. 3. Двохосновна тканина основа

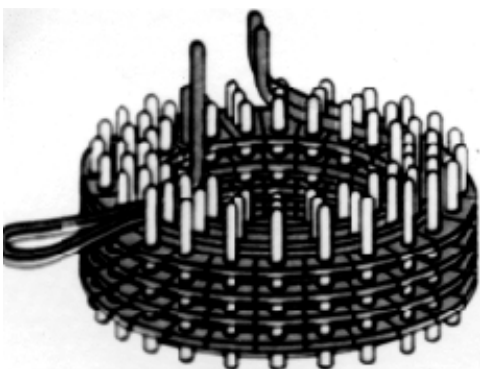


Мал. 4. Трьохосновна тканина основа



Мал. 5. В'язана основа

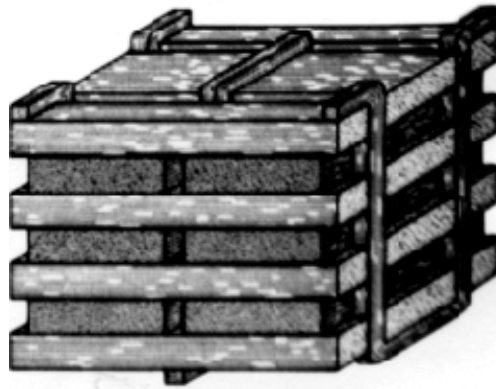
✓ з об'ємною схемою армування (мал. 6,7,8).



Мал. 6. Трьохмірна циліндрична конструкція



Мал. 7. Трьохмірне плетіння



Мал. 8. Трьохмірна оргональна основа

Як варіант останньої групи можна розглядати ПКМ з хаотичним розміщенням волокон.

Слід відзначити, що принцип поліармування, окрім можливості регулювання фізико-механічних властивостей КМ, дозволяє помітно покращити їх технологічність.

Гібридні КМ 1+2. Найбільш типовими прикладами такого типу матеріалів є високоміцні волокнисті КМ, додатково армовані металічними фольгами. Таке армування забезпечує підвищену корозійну та ерозійну стійкість, підвищення пружно-міцнісних властивостей у поперечному напрямку, покращення теплової електропровідності, зокрема, забезпечує захист виробу від поразки блискавкою.

Отже, великий асортимент відомих в наш час наповнювачів, використання різних схем армування дозволяє створити полімерні композиційні матеріали з широким спектром властивостей.

ЛІТЕРАТУРА

- 1.Абрамов С.К., Абрамов Л.М., Рассохин Г.И. Полимерные материалы в сельскохозяйственном машиностроении. - М.: Агропромиздат, 1986. - 255 с.
- 2.Альперин В.И., Корольков П.В. Конструкционные стеклопластики. - М.: Химия, 1979.-360 с.
- 3.Андреевская Г.Д. Высокопрочные ориентированные стеклопластики. - М.:Наука, 1966.-370 с.
- 4.Армирующие химические волокна для композиционных материалов /Полред. Г.И. Кудрявцева. - М.: Химия, 1992. - 236 с.
- 5.Барашков Н.Н. Полимерные композиты: получение, свойства, применение. - М.: Наука, 1984.- 129 с.
- 6.Бартенев Г.М., Зеленов Ю.В. Физика и механика полимеров. - М.: Высш.шк., 1983.-391 с.
- 7.Буря А.И. Свойства и опыт применения углепластиков в сельхозмашиностроении. - К.: Общ-во "Знание", 1992. - 28 с.
- 8.Буря А.И. Состояние вопроса и перспективы применения полимерных материалов в конструкциях сельхозмашин. - Рук. деп. в УкрНИИНТИ № 134Ук-Д83. - 30 с.
- 9.Буря А.И. Создание, свойства и опыт применения армированных термопластов в сельхозмашиностроении. - К.: Общ-во "Знание", 1989. - 20 с.
- 10.Буря А.И., Чигвинцева О.П. Разработка и применение углепластиков полиарилата в конструкциях свеклоуборочных машин // Вюник аграрноТ науки. - 1998.-№ 8.-С. 56-60.
- 11.Васильев В.В. Механика конструкций из композиционных материалов. - М:Машиностроение, 1988. - 272 с.
- 12.Воробьева ГЛ. Химическая стойкость полимерных материалов. - М.: Химия, 1981.-296 с.
- 13.Гуль В.Е. Структура и прочность полимеров. - М.: Химия, 1978. - 328 с.

14. Гуняев Г.М. Структура и свойства полимерных волокнистых композитов. - М.: Химия, 1981.-232 с.
15. Электрические свойства полимеров /Под ред. Б.И. Сажина. - М.: Химия, 1977.-192 с.
16. Использование полимерных материалов в сельхозмашиностроении // Сб. науч. тр. - Днепропетровск, 1994. - 100 с.
17. Кацнельсон М.Ю., Балаев К.А. Полимерные материалы. Справ. - Л.: Химия, 1982.-317 с.
18. Композиционные материалы в технике. - К.: Техника, 1985. - 152 с.
19. Композиционные материалы: справочник /Под ред. Д.М. Капиноса. - К.: Наук, думка, 1985.-592 с.
20. Молчанов Б.И., Чукаловский П.А., Варшавский В.Я. Углепластики. - М.: Химия, 1985.-208 с.
21. Назаров Г.И., Сушкин В.И. Теплостойкие пластмассы: С'пр;ш. - М.: Машиностроение, 1980. - 208 с.
22. Наполнители для полимерных композиционных материалов: Справ, пособие / Под ред. Г.С. Каца, Д.В. Милевски. - М: Химия, 1981.-736 с.
23. Николаев А.Ф. Синтетические полимеры и пластические массы на их основе. - М.-Л.: Химия, 1966. - 768 с.
24. Новые химические волокна технического назначения / Под ред. В.С. Смирнова, К.Е. Перепёлкина, Л.И.Фридмана. - Л/. Химия, 1973. - 200 с.
25. Перепёлкин К.Е. Структура и свойства волокон. - М: Химия, 1985. - 208 с.
26. Пилиповский Ю.Л., Грудина Т.В., Сапожникова А.В. Композиционные материалы в машиностроении. - К.: Техника, 1990. - 141 с.
27. Пластики конструкционного назначения (реактопласты) / Под ред. Е.Б. Тростянской. - М.: Химия, 1974. - 304 с.
28. Применение полимерных материалов в деталях сельскохозяйственных машин // Сб. науч. тр. - Днепропетровск, 1989. - 108 с.

29. Промышленные полимерные композиционные материалы. - М.: Химия, 1980. - 472 с.
30. Создание и применение полимерных композиционных материалов в сельхозмашиностроении // Тезисы докладов школы-семинара 5-7 сент. 1989 г., г. Днепропетровск. - Киев, 1989. - 36 с.
31. Справочник по пластическим массам. В 2-х томах / Под ред. В.М. Катаева, В.А. Попова, Б.И. Сажина. - М.: Химия, 1975. - 448 с. (I т.); 568 с. (II т.).
32. Стекланные волокна / Под ред. М.С. Аслановой. - М.: Химия, 1979. - 256 с.
33. Стрелихеев А.А., Девицкая В.А. Основы химии высокомолекулярных соединений. - М.: Химия, 1976 - 440 с.
34. Суберляк О.В., Баштанник П.И. Технология производства композиционных пластмасс: Навч. пособие. - К.: УСДО, 1995. - 164 с.
35. Тагер А.А. Физикохимия полимеров. - М.: Химия, 1978. - 544 с.
36. Термостойкость пластиков конструкционного назначения / Под ред. Е.Б. Тростянской. - М.: Химия, 1980. - 240 с.
37. Технология пластических масс / Под ред. В.В. Коршака. - М.: Химия, 1976. - 608 с.
38. Углеродные волокна и другие новейшие волокнистые материалы / Под ред. А.А. Конкина. - М.: Химия, 1974. - 520 с.
39. Чернин И.З., Смехов Ф.М., Жердев Ю.В. Эпоксидные полимеры и композиции. - М.: Химия, 1982. - 232 с.
40. Юркевич В.В., Пакшвер А.Б. Технология производства химических волокон. - М.: Химия, 1987. - 304 с.

