

**Федеральное агентство по образованию
Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
Ивановский государственный химико-технологический университет**

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

к лабораторному практикуму по курсу “Основы технологии полимерных композиционных материалов”

**Составили: И.М. Захарова
Ю.М. Базаров**

Иваново 2007

Составители: И.М. Захарова, Ю.М.Базаров
УДК: 541.64: 678.7

Методические указания к лабораторному практикуму по курсу «Основы технологии полимерных композиционных материалов» / Сост. И.М.Захарова,Ю.М.Базаров; ГОУ ВПО Иван. гос. хим.-технол. ун-т. – Иваново, 2007. – 40с.

Методические указания содержат описание лабораторных работ по получению пластиков и некоторых методик анализа полимеров и пластиков. Предназначены для студентов специальности 24-201, изучающих курс «Основы технологии полимерных композиционных материалов».

Табл.2. Ил.1. Библиогр.: 5 назв.

Рецензент кандидат химических наук, доцент Усачева Т.С.
(ГОУ ВПО Ивановский государственный химико-технологический университет)

Редактор В.Л.Родичева

Подписано в печать 11.09.2007 Формат 60 x 84 1/16

Бумага писчая. Усл печ. л. 2.33. Уч.-изд.л.2.58

Тираж экз. Заказ

ГОУ ВПО Ивановский государственный химико-технологический университет
Отпечатано на полиграфическом оборудовании кафедры экономики и финансов ГОУ ВПО «ИГХТУ»
153000,г.Иваново, пр. Ф.Энгельса,7

ВВЕДЕНИЕ

Развитие современной науки и техники неразрывно связано с применением новых материалов, отличающихся высокими физико-механическими и эксплуатационными свойствами. Новые специфические свойства необходимы в связи с развитием ракетостроения, космической техники, специального машиностроения и др.

Важное место среди них занимают полимерные композиционные материалы (ПКМ). В какой бы области новой технологии ни появлялась необходимость создания материала с комплексом свойств, которые ни один гомогенный материал не может обеспечить, такими материалами становятся композиты.

ПКМ представляют собой многофазный материал, состоящий из непрерывной фазы (связующего, называемого после отверждения матрицей) и усиливающей фазы (армирующего наполнителя), между наполнителем и матрицей должно быть организовано взаимодействие.

Механические свойства композита определяются не только свойствами волокон и матрицы, но и синергизмом их свойств.

Матрицы по химическому составу подразделяются на термореактивные (реактопласты) и термопластичные (термопласты). К реактопластам относятся: фенолформальдегидные, эпоксидные, ненасыщенные полиэфирные смолы и др. Общим для всех термореактивных смол является их способность при нагревании (отверждении) в результате химической реакции образовывать жесткую трехмерную сетку, то есть образовывать твердые, нерастворимые, неплавкие продукты, не способные к повторному формованию. Структурные изменения, происходящие в процессе отверждения реактопластов, являются необратимыми.

К термопластичным матрицам относятся: полиолефины (полиэтилен, полипропилен), полистирол, полиамид, поликарбонат и др. Термопласты способны обратимо переходить из твердого состояния в вязкотекучее при нагревании и, наоборот, при охлаждении. Никаких химических реакций при этом не происходит, поэтому такие связующие, как правило, могут подвергаться вторичной переработке. Выбор матрицы чаще всего определяет способ изготовления композита.

ПКМ находят широкое применение при изготовлении автомобилей, судов, самолетов и ракет, емкостей для хранения жидкостей и в различных областях электроники. Они используются для создания трубопроводов, стволов оружия, в приборостроении и как отделочные материалы. Наиболее быстро развивающаяся область потребления ПКМ – медицина, спорт, снаряжение пожарных и спасателей.

Более полное знание эксплуатационных свойств ПКМ быстро расширяет их области применения. Уже сегодня существуют ПКМ, в которых используются волокна, прочностные и упругие характеристики которых существенно выше, нежели у металлов. ПКМ, появившиеся для нужд военной техники (в частности для летательных аппаратов), дали толчок для поисков и исследований путей применения их практически во всех отраслях промышленности.

1. СВЯЗУЮЩИЕ ДЛЯ ПКМ

1.1. Реактопласты

Реактопласты – это полимерные материалы, которые под действием тепла, отвердителей, катализаторов или инициаторов химических реакций переходят в нерастворимое, неплавкое состояние с образованием трехмерной сетчатой структуры.

Термореактивные полимеры сравнительно редко применяются в чистом виде, когда они содержат только структурирующие добавки. Обычно в них вводят наполнители, разбавители, загустители, стабилизаторы, красители, смазки, и, благодаря этому, получают сложные многокомпонентные материалы – реактопласты. Полимерную основу реактопласта – термореактивный полимер называют смолой или связующим.

В качестве связующих используют реакционноспособные олигомеры (молекулярная масса до 1500), в молекуле которых имеются более двух функциональных групп или ненасыщенные связи.

На начальной стадии получения материалов и изделий термореактивные связующие, как правило, имеют низкую вязкость, что облегчает процесс формирования изделий.

В качестве армирующих наполнителей используются дисперсные, волокнистые и другие материалы, выбор которых определяется назначением и условиями эксплуатации ПКМ и изделий из них.

Различие в химической структуре термореактивных связующих, широкий спектр отвердителей, инициаторов отверждения, модифицирующих добавок, использование различных армирующих наполнителей позволяют получать ПКМ с большим диапазоном прочностных, электротехнических, триботехнических и других эксплуатационных характеристик.

1.2. Фенольные смолы

Фенолформальдегидные смолы (ФФС) образуются по реакции поликонденсации фенола и его гомологов с альдегидами, главным образом с формальдегидом.

Отличительной особенностью таких полимеров является то, что процесс их получения осуществляется в две стадии. На первой стадии получают низкомолекулярные полимеры (олигомеры), которые способны растворяться в органических растворителях и плавиться при нагревании. Олигомеры используются в качестве связующего при производстве ПКМ, пленкообразующей основы лаков, клеящих составов и др.

При изготовлении композитов, сушке лаковых пленок и клеев под действием повышенной температуры и специальных добавок происходит реакция взаимодействия между молекулами олигомеров, приводящая к образованию пространственных полимеров. Этот процесс, называемый отверждением, при-

водит к получению неплавких и нерастворимых материалов, имеющих широкое промышленное применение.

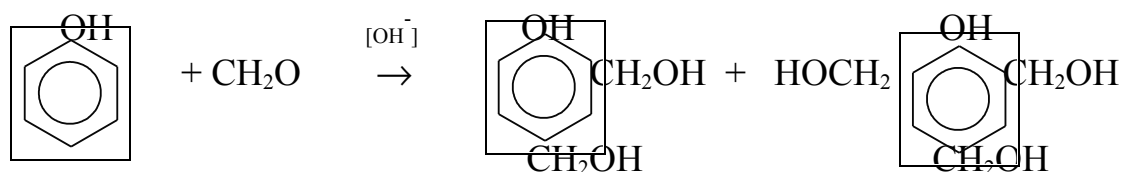
ФФС относится к самому многотоннажному и дешевому классу синтетических смол. Обладая рядом ценных свойств по сравнению с другими смолами (атмосферо-, тепло-, термо- стойкость, высокие диэлектрические свойства, хорошая адгезия к армирующему наполнителю, высокая остаточная прочность после воздействия повышенных температур), они не утратили своего значения во многих отраслях народного хозяйства. Использование ФФС в авиа-, ракетной и космической технике, судостроении обусловлено прежде всего их высокой огнестойкостью и низкой плотностью дыма при сгорании. Однако серьезными недостатками ФФС считают хрупкость, присущую жесткоцепным полимерам, и пористость, возникающую в процессе поликонденсации.

Несмотря на то, что процесс синтеза и отверждения ФФС является экологически не безопасным, отказаться полностью от их применения невозможно, т.к. среди новых видов связующих до сих пор нет таких, которые обладали бы перечисленными выше свойствами.

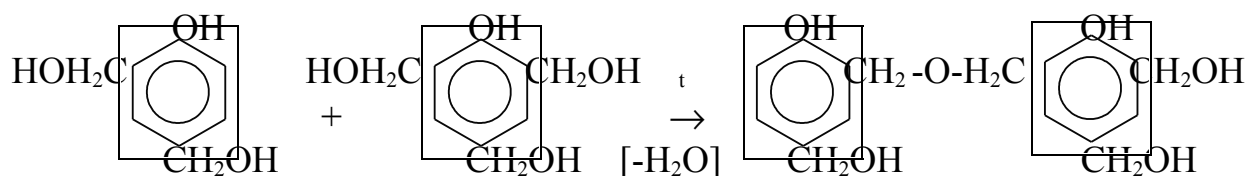
В зависимости от условий получения конечные продукты различаются по химическому строению, молекулярной массе и способности к отверждению. Различают два вида ФФС - резольные и новолачные.

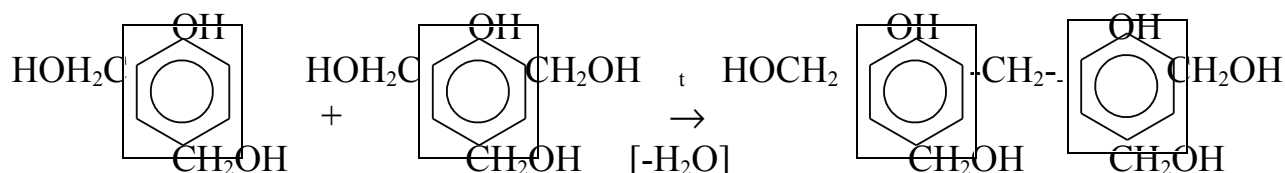
Резольные смолы

При взаимодействии избытка формальдегида (6:7) в щелочной среде происходит реакция замещения водородных атомов, находящихся в орто- и пара- положениях к гидроксильной группе, на метилольные группы. Одновременно получают ди- и три- метилольные производные фенола:



Образующиеся ди- и три- метилолфенолы устойчивы только в щелочных средах и при низкой температуре. При увеличении концентрации ионов водорода в реакционной среде или повышении температуры эти продукты вступают в реакцию поликонденсации между собой:





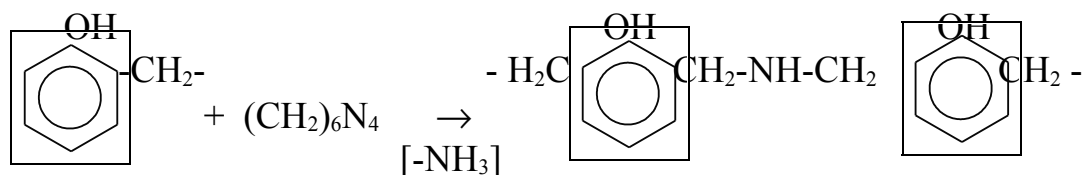
В конечном продукте сохраняются метилольные группы, способные на следующей ступени реакции вступать во взаимодействие с образованием разветвленных продуктов. В том случае, когда получаемый продукт предполагается использовать для производства связующих для фенопластов, реакцию приостанавливают на стадии образования сравнительно низкомолекулярного продукта (молекулярная масса 400-1000). Полученный на этой стадии олигомер представляет собой аморфную твердую стекловидную массу янтарного цвета. При нагревании до 60-90 °С продукт переходит в текучее состояние, легко растворяется в спирте, ацетоне, бензоле. Такой продукт, содержащий непрореагировавшие метилольные группы, способные к участию в дальнейших реакциях, получил название **резола**.

При дальнейшем нагревании резола происходит увеличение молекулярной массы, появляются разветвленные структуры и пространственная сетка в объеме полимера. Полимер, сохраняющий способность к переходу в вязкотекучее состояние и набуханию в растворителях, получил название **резитола**. На этой стадии он еще способен к формованию под действием сравнительно невысокого давления. Степень отверждения на этой стадии составляет 50 %. По мере увеличения степени отверждения продукт реакции полностью утрачивает текучесть и способность к набуханию в растворителях. Нерастворимый и неплавкий продукт конечной стадии поликонденсации фенола и формальдегида носит название **резита**.

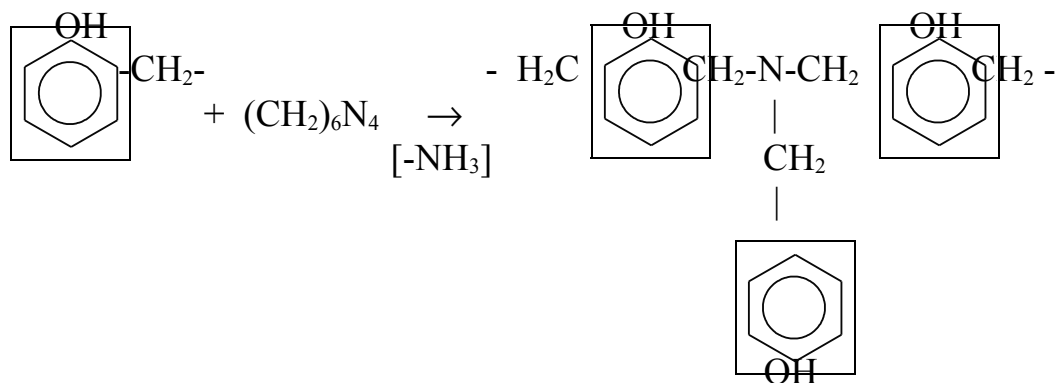
Новолачные смолы

При избытке фенола (6:5) в кислой среде взаимодействие с формальдегидом заканчивается образованием низкомолекулярных (молекулярная масса 600-1300) соединений. Такие продукты получили название **новолаков** (новолачных смол).

Получаемые соединения не имеют метилольных групп и не могут вступать в реакцию поликонденсации при нагревании в отличие от резолов. Новолак можно перевести в резол при нагревании с формальдегидом. При этом образуются дополнительные метилольные группы в орто- и пара- положениях.



Если нагревать новолак с гексаметиленetetраамином (уротропином), то его можно непосредственно превратить в резит за счет введения в структуру полимера вторичных или третичных аминогрупп. Таким образом, в отличие от резольных смол для перевода новолачной смолы в сшитое состояние обязательным условием является присутствие отвердителей.



В резольных смолах даже при комнатной температуре протекают реакции поликонденсации, что делает ограниченным их срок хранения. Новолачные смолы в отсутствие влаги стабильны при хранении.

Различия в строении молекул олигомерных резолов и новолаков приводит к различиям в их поведении при переработке. Скорость отверждения новолачных смол значительно выше, что уменьшает время пребывания их в вязкотекучем состоянии.

Уровень физико-механических свойств отвержденных смол связан со степенью превращения олигомерных продуктов в сшитый полимер. На заключительных стадиях отверждения подвижность молекулярных цепей ограничена, что не позволяет достичь 100 %-й степени отверждения. Резиты всегда содержат некоторое количество олигомерных продуктов.

Получение фенопластов

Фенопласты – конструкционные материалы на основе фенолформальдегидных 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 (содержат волокнистые наполнители), слоистые пластики (содержат в качестве наполнителей ткани, бумагу, шпон) и газонаполненные фенопласты.

Наиболее широкий ассортимент имеют пресс-порошки. В зависимости от состава они подразделяются на пресс-порошки общетехнического и специального назначения.

Пресс-порошки общетехнического назначения предназначены в основном для изготовления изделий, к которым не предъявляется особых требований по электротехническим, химическим, теплотехническим показателям. Связующим в таких пластиках является новолачная смола, а в качестве наполнителя

используется древесная мука. Отверждаются они, как правило, гексаметилен-тетраамином (уротропином). Для улучшения текучести при формовании изделий в композицию вводят смазки (стеараты металлов). При этом учитывается способ формования: прессование или литье под давлением.

Пресс-порошки специального назначения:

- жаростойкие - новолачные пресс-порошки на основе фенолоальдегидных олигомеров, наполненных слюдой и асбестом. Предназначены для изготовления деталей электро- и радиоаппаратуры, работающих при высоких температурах;
- электроизоляционные – резольные пресс-порошки на основе фенолоальдегидных олигомеров и древесной муки. Используются для деталей электротехнического назначения и деталей автотракторного электрооборудования, которые эксплуатируются в среде бензина и масел;
- высокочастотные – резольные пресс-порошки на основе фенолоальдегидных олигомеров, наполненных слюдой, кварцевой мукой, плавленым шпатом. Изделия из этих пресс-порошков сохраняют высокие диэлектрические показатели при повышенной влажности;
- безаммиачные – 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 – на основе новолаков, совмещенных с ПВХ. В качестве наполнителей используют каолин, кокс, графит, древесную муку. Используются при изготовлении водо- и кислотостойких изделий (крышки и пробки аккумуляторных баков, детали стиральных машин, антифрикционные изделия и т.д.).
- ударопрочные пресс-порошки – на основе новолаков, совмещенных с каучуком; наполнитель – древесная мука. Применяются для изготовления деталей общетехнического назначения, армированных деталей сложной конфигурации.

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 из них являются хлопковая целлюлоза, длинноволокнистый асбест и стеклянное волокно.

Волокнисты 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, прежде всего, повышенную стойкость к ударным нагрузкам, прочность на истирание и на статический изгиб. Чем длиннее волокна хлопковой целлюлозы, тем выше ударная вязкость.

Волокниты перерабатываются методом прессования в изделия, обладающие повышенной стойкостью к истиранию, изгибу, кручению и хорошими антифрикционными свойствами (переключатели, фланцы, шерстерни ит.д.).

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

Процесс получения асбоволокнитов достаточно трудоемкий. При пропитке асбестового волокна используют водоземulsionные и водно-спиртовые фенолформальдегидные, фенолокрезолоформальдегидные, а также фенолоформальдегидные олигомеры, модифицированные канифолью. В качестве смазки применяют олеиновую кислоту, мыла жирных кислот в виде 50-60% водного раствора, а также сульфированную ворвань.

Стекловолокониты. Фенопласты, содержащие в качестве наполнителя стеклянное волокно, называют стекловолоконитами. Стеклянное волокно обеспечивает в основном высокие физико-механические показатели материала. Стекловолокно может использоваться для наполнения резольных олигомеров в виде монопилей неограниченной длины, в виде крученых нитей, а также в виде резаного волокна.

Стекловолокониты обладают высокой удельной прочностью (прочностью, отнесенной к плотности) и жесткостью, хорошо противостоят вибрационным и знакопеременным нагрузкам. Высокие диэлектрические и теплоизоляционные свойства стекловолоконитов сочетаются с устойчивостью к химреакентам, микроорганизмам и коррозии. Физико-механические показатели и стабильность свойств, особенно при повышенной влажности и в воде, сильно зависят от адгезии связующего к стекловолокну.

Стекловолокониты перерабатываются в изделия методом прямого или 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 фенолформальдегидные олигомеры резольного типа, так и водные эмульсии и водно-спиртовые растворы олигомеров. Наиболее технологичным и производительным является применение водно-спиртовых растворов олигомеров. Для повышения адгезии к стекловолокну фенолформальдегидные олигомеры совмещают с поливинилбутиралем.

Слоистые пластики имеют самые высокие показатели механической прочности среди фенопластов. Уровень прочности зависит от состава отверждаемой композиции, типа и толщины листов наполнителя, его прочности, способа нанесения связующего на наполнитель и метода переработки пропитанного листового материала.

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

Пенофенопластами называют материалы, в которых газ заполняет не сообщающиеся между собой макро- или микроскопические ячейки, образовавшиеся в результате вспенивания исходного материала. Получают пенофенопласты на основе олигомеров как новолачного, так и резольного типов.

Пенопласты на основе новолачных олигомеров получают путем вспенивания расплава газом, выделяющимся при заложении органических газообразователей (порофоров), а затем фиксирования образовавшейся структуры термообработкой. При этом отверждение происходит за счет уротропина, введенного одновременно с новолаком в реакционную смесь. Для эластификации пенопласта новолачные смолы модифицируют каучуком.

При производстве пенопластов на основе резолов используют твердые вещества, выделяющие газы при взаимодействии с кислотами (бикарбонат натрия) или низкокипящие углеводороды (н-пентан, фреоны). Вспенивание происходит за счет тепла, выделяющегося при отверждении олигомеров в присутствии кислот, являющихся катализаторами.

Применяются пенофенопласты в качестве тепло- и звукоизоляционных материалов, в качестве заполнителей в многослойных конструкциях.

Сотофенопласты – газонаполненные материалы в форме сот, получаемые склеиванием гофрированных листов, изготовленных прессованием листового наполнителя, пропитанного фенолоформальдегидным олигомером.

Свойства отвержденных резольных и новолачных смол

Резиты- твердые, атмосферо- и химически стойкие, стекловидные, густо-сетчатые полимеры, сохраняющие стекловидное состояние вплоть до полной термической деструкции. До 375-400 °С газовыделение не превышает 3 %, причем, преимущественно, выделяются фенол, не вошедший в реакцию, и вода. Скорость термодеструкции достигает максимального значения в интервале 430-475 °С, но полимер по-прежнему остается твердым. На этой стадии продуктами деструкции являются : вода, окись и двуокись углерода, метан, фенол. В образце возрастает пористость и снижается плотность материала. Выше 600 °С в инертной среде начинается резкая усадка материала, возрастание плотности и повышение электропроводности образца. Основными продуктами деструкции становятся: фенол, толуол, бензол. Даже если деструкция проходит в инертной среде, процесс носит термоокислительный характер, так как в реакции принимает участие кислород фенольных звеньев.

Высокая термостойкость резитов удачно сочетается с повышенной устойчивостью к действию α , β и γ излучений. При дозе облучения 10^8 рад показатели прочности резита снижаются на 20-25 %. В присутствии таких наполнителей как асбест и стекловолокно падение прочности и модуля упругости начинается выше 10^9 рад, газовыделение резитов, наполненных асбестом, после дозы облучения в 1000 рад составляет $1,97 \text{ см}^3/\text{ч}$.

Резит обладает высокой огнестойкостью, его кислородный индекс колеблется в пределах 36-40 ед., в зависимости от состава и глубины отвержде-

ния. Дымовыделение невелико и газообразные продукты не являются токсичными. Вынесенный из пламени резит самозатухает.

Можно предположить, что температура стеклования резита находится несколько выше 350°C , совпадая с началом его деструкции. Модуль упругости и прочность резита слегка снижаются, вплоть до $150-170^{\circ}\text{C}$, показатели этих свойств заметно падают в этом интервале в результате вторичных релаксационных переходов и вновь переходят на пологий спад, вплоть до начала деструкции.

Феноло-формальдегидные связующие выгодно отличаются от эпоксидных высокой скоростью отверждения в форме, теплостойкостью, огнестойкостью, низким дымовыделением при горении, отсутствием влияния увлажнения на формоустойчивость, размеры и механические свойства изделий.

Ниже приведены некоторые свойства отвержденных фенолформальдегидных смол:

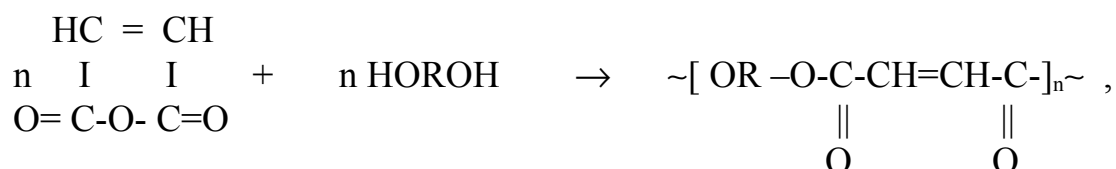
Разрушающее напряжение, МПа, при:	30-65
Растяжении	70-90
Сжатии	50-100
Изгибе	
Относительное удлинение при разрушении, %	0,4-1,0
Модуль упругости при изгибе, МПа	3500-5000
Ударная вязкость, кДж/м ²	2,8-3,5
Коэффициент линейного термического расширения, 1/ ⁰ C	$(40-60)10^{-6}$
Теплостойкость, ⁰ C	120-200
Начало термоокислительной деструкции, ⁰ C	360-400
Плотность, кг/ м ³	1250-1380
Диэлектрическая постоянная при 10^6 Гц	3,9-4,1
Тангенс диэлектрических потерь при 10^6 Гц	0,30-0,042
Максимальное водопоглощение, %	3,8-4,5
Коэффициент теплопроводности, ккал/м ч ⁰ C	0,12-0,22

Разброс показателей свойств резитов вызван различным соотношением фенола и формальдегида в начале синтеза и его отверждением в резит, количеством фенола, оставшегося в резите, температурой и длительностью отверждения.

1.3.Полиэфирные смолы

Ненасыщенные полиэфиры (ПЭС) – это гетероцепные или карбоцепные термореактивные олигомеры и полимеры, содержащие сложноэфирные группы и кратные углерод - углеродные связи. Сырьем для получения ненасыщенных полиэфиров являются дикарбоновые кислоты, их смеси с насыщенными дикарбоновыми кислотами и многоатомные спирты.

Реакция образования ПЭС идет по следующей схеме:



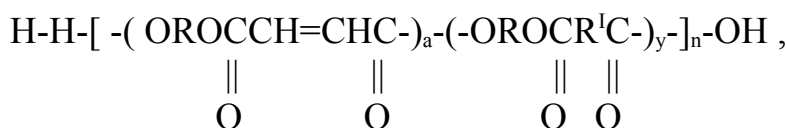
где - радикалы, входящие в состав гликолей и ненасыщенных кислот, обычно: R = C₂H₂ , C₄H₈ , C₆H₁₂, C₄H₆.

В результате поликонденсации исходных компонентов получают соединения, содержащие двойные связи, и способные к дальнейшей полимеризации и сополимеризации с различными мономерами. В качестве сшивающего агента чаще всего используется стирол.

Растворы ненасыщенных полиэфиров в неперелых мономерах называют ненасыщенными полиэфирными смолами (ПЭС).

Концентрация полиэфиров в мономерах составляет 60-70 мас.%. Так как неперелые мономеры способны вступать в реакцию с растворимыми в них полиэфирами, их называют активными растворителями. При сополимеризации полиэфиров с активными растворителями образуются неплавкие и нерастворимые соединения пространственной структуры. Широко известные разновидности ПЭС смол:

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



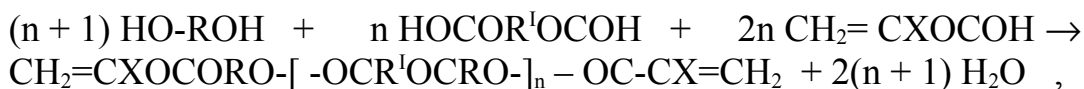
где R, R¹ - радикалы, входящие в состав гликолей и ненасыщенных кислот, обычно: x = 1-5 ; y=0-5; n=1-20.

Малеиновая и фумаровая кислоты являются изомерами, но малеиновая кислота переходит при нагревании в малеиновый ангидрид, который и используется при синтезе полиэфира.

Полиэфиракрилаты – олигомерные продукты поликонденсации многоатомных спиртов с ароматическими, алициклическими или ненасыщенными

алифатическими двухосновными кислотами в присутствии ненасыщенных одноосновных кислот – метакриловой и акриловой.

Реакция поликонденсации идет по следующей схеме:

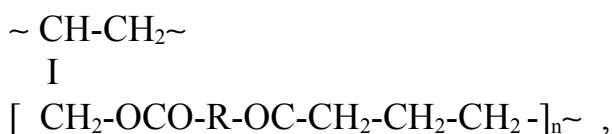


где X= H, CH₃, галоген, CN; R,R¹ – алкил или арил

и ведется в среде инертных растворителей в присутствии катализаторов кислотного типа и ингибиторов полимеризации. Выделяющаяся при поликонденсации вода выводится из сферы реакции азеотропной отгонкой с возвратом растворителя.

Олигомерные полиэфиракрилаты – это жидкие низкоплавкие вещества с молекулярной массой 300-5000. Полимеризация их в присутствии инициаторов радикальной полимеризации дает неплавкие, нерастворимые полимеры трехмерного строения.

Форполимеры аллиловых эфиров многоосновных кислот ,
например диаллилфталата или диаллилизифталата:



где R –радикал, входящий в состав ненасыщенной многоосновной кислоты; n = 30-100.

Ненасыщенные полиэфирные смолы выгодно отличаются от многих других термореактивных полимеров тем, что они способны отверждаться при невысоких температурах (иногда даже при комнатной) без выделения летучих и других побочных продуктов. Это позволяет проводить формование изделий на основе ПЭС смол при низких давлениях и температурах.

Сополимеризация ненасыщенных полиэфиров с непредельным мономером протекает в присутствии различных инициаторов пероксидного типа (перекись бензоила, перекись трет - бутила и т.д.). Ускорителями полимеризации являются третичные ароматические амины (диметиланилин и др.), меркаптаны, соли жирных и нафталиновых кислот и металлов переменной валентности (нафтенат кобальта, марганца), а также оксиды и гидроксиды Mg, Ca, Sr, Ba.

Инициирование может осуществляться радикалами, образовавшимися при фотолизе бензила, ароматических дисульфидов, а также за счет радиационного воздействия непосредственно на активные растворители ненасыщенных полиэфиров.

Стабильность ПЭС при хранении, скорость их гелеобразования и отверждения зависят от типа и концентрации используемых ингибиторов радикальной полимеризации. Ингибирование заключается во взаимодействии ингибиру-

ющих добавок со свободными радикалами с образованием устойчивых радикалов или соединений нерадикальной природы.

Ингибитор должен обеспечивать длительное хранение растворов ПЭС в мономерах и необходимую скорость их гелеобразования, но не должен ухудшать свойства отвержденных продуктов.

В качестве ингибиторов отверждения ненасыщенных ПЭС применяются одно- и многоатомные фенолы (фенол, крезол, гидрохинон), первичные и вторичные ароматические амины, соли аминов и четвертичных аммониевых оснований, органические кислоты (щавелевая, аскорбиновая, салициловая), алколы щелочных и щелочноземельных металлов. Ингибиторы вводятся в количестве от 0,001 до 2,0 %.

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 для жидких олигомеров и их растворов жизнеспособность. Жизнеспособность ПЭС композиций может составлять от нескольких часов до нескольких месяцев.

Отвержденные ПЭС являются твердыми, прозрачными или непрозрачными материалами. ПЭС в отвержденном состоянии устойчивы к действию минеральных и органических кислот, растворам солей, бензина, масел; нестойки к действию щелочей, горячих кислот, хлорированных углеводородов.

Применение олигоэфиров и связующих на их основе в производстве пластиков

Связующие на основе ненасыщенных эфиров применяют в производстве стеклопластиков, реже органоволокнитов. Стекланные или органические волокна выполняют функцию упрочняющего компонента. В зависимости от размера и формы изделий и выбранного метода формования волокна вводят в виде мелкорубленых частиц длиной 300 мм или применяют длинномерное волокно в виде жгутов, лент, ткани.

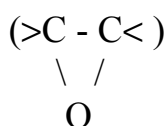
Для облегчения съема изделия из форм в состав связующего вводят антиадгезивы, в подавляющем большинстве случаев соли стеариновой кислоты. Для повышения светостойкости изделий связующее содержит поглотители ультрафиолетовых лучей, которыми служат производные 2-оксибензофенола и бензотриазола и отбеливающие компоненты на основе бензотриазолов и бензодиазолов.

Все компоненты, необходимые для достижения декоративного эффекта (красители, пигменты, замутнители, порошки металлов), вводят в состав связующего с тем, чтобы заключительная обработка изделия были бы сведены только к устранению наплыва материала в литниковом канале и в местах разъема формы.

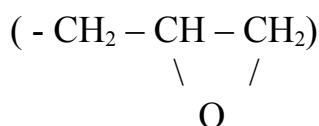
В качестве черного красителя часто применяют сажу, которая одновременно замедляет гелеобразование в процессе хранения полуфабриката, снижает тепловыделение во время отверждения и защищает изделие от ультрафиолетовых лучей, вызывающих их преждевременное старение.

1.4.Эпоксидные смолы

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



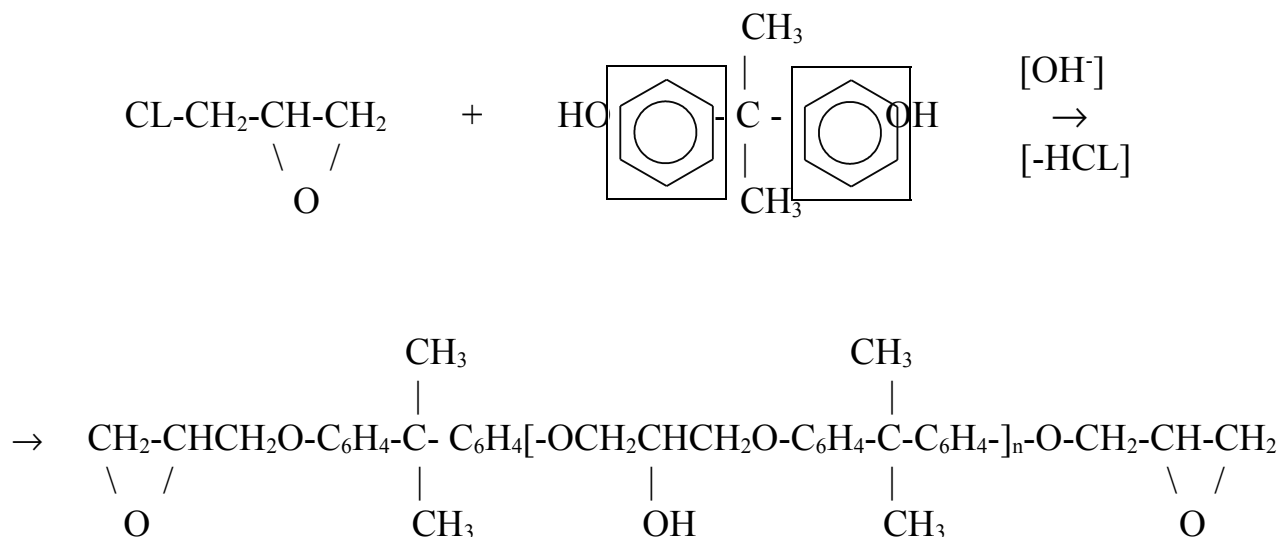
эпоксидная



глицидиловая

Получение ЭС проводится при конденсации в щелочной среде эпихлоргидрина или дихлоргидрина глицерина с соединениями, содержащими подвижные атомы водорода (фенолы, амины, гликоли, кислоты), а также при прямом эпоксидировании непредельных соединений органическими пероксикислотами или перекисью водорода.

Реакция между эпихлоргидрином и дифенилолпропаном приводит к получению диановой ЭС:



В молекулах диановых смол имеется два типа функциональных групп – эпоксидные и гидроксильные. Поэтому отвердителями этих смол могут быть соединения различных классов, а режимы отверждения варьируются в широком диапазоне.

Диановые ЭС в зависимости от молекулярной массы являются жидкими (молекулярная масса ≤ 600) или стеклообразными продуктами (молекулярная масса ≈ 1000). ЭС растворима в кетонах, эфирах, ароматических углеводородах.

Для характеристики ЭС используют эпексидное число, т.е. содержание эпексигрупп в граммах на 100 г смолы. Так, смолы ЭД-20 и ЭД-16 содержат соответственно 19-22 % и 16-18 % эпексигрупп.

Отверждение низкомолекулярных диановых смол проводят как при низких температурах (20-60 °С) , так и путем горячего отверждения. При низких температурах отвердителями являются алифатические полиамины или олигоамиды , а при повышенной – ангидриды дикарбоновых кислот. Для горячего отверждения диановых ЭС с молекулярной массой ≈ 1000 применяют ФФС или аминотформальдегидные смолы . Отвержденные диановые смолы имеют высокую температуру стеклования (55-170 °С), низкое водопоглощение (0,01-1,0%), высокие диэлектрические показатели, но малое удлинение при растяжении (0,5-6%).

Наряду с диановыми смолами в промышленности широко применяются эпексиноволачные, эпексисиурановые или циклоалифатические ЭС. Благодаря наличию в молекулах этих смол ароматических ядер или термостойких гетероциклов отвержденные образцы имеют теплостойкость около 300 °С и могут длительно эксплуатироваться на воздухе при температурах до 250 °С.

Свойства и применение эпексидных полимеров

Эпексидные полимеры широко применяются как высокопрочные конструкционные материалы в ракетной, космической технике, авиации, судостроении и машиностроении. В качестве электроизоляционных и герметизирующих материалов они используются в радиоэлектронике, приборостроении, электротехнике, а также в качестве антифрикционных и электроизоляционных покрытий, связующих для полимербетонов и композиционных материалов, лакокрасочных покрытий, герметиков и пенопластов.

Покрытия из эпексидных полимеров отличаются высокой механической прочностью, химической стойкостью к атмосферным воздействиям. Эпексидные смолы используют как основу для лаков, эмалей, клеев, связующих для высокопрочных армированных пластиков.

Эпексидные олигомеры применяются в качестве стабилизаторов при переработке ПВХ, так как легко присоединяют образующийся хлористый углерод, образуя хлоргидрин.

На основе эпексидных полимеров изготавливают компаунды горячего и холодного отверждения. Компаунды – это эпексидные полимеры, модифицированные пластификаторами, ненасыщенными полиэфирами, мономерами, жидкими каучуками и т.д. Компаунды можно использовать с наполнителями и без них. Ненаполненные эпексидные смолы хрупки, наполненные сохраняют уровень физико-механических свойств в течение продолжительного времени. В качестве наполнителей применяют тальк, кварцевую, слюдяную муку, измельченное стекло, цемент, диоксид титана, древесную муку и т.д.

Выбор состава связующего на основе ЭС для композиционных материалов основан на том, что с уменьшением расстояния между узлами сетки растут температура стеклования, прочность при сжатии, химическая и термическая

стойкость, но растет и хрупкость. Аналогично изменяются свойства отвержденных связующих при увеличении содержания ароматических циклов в молекуле эпоксидной смолы.

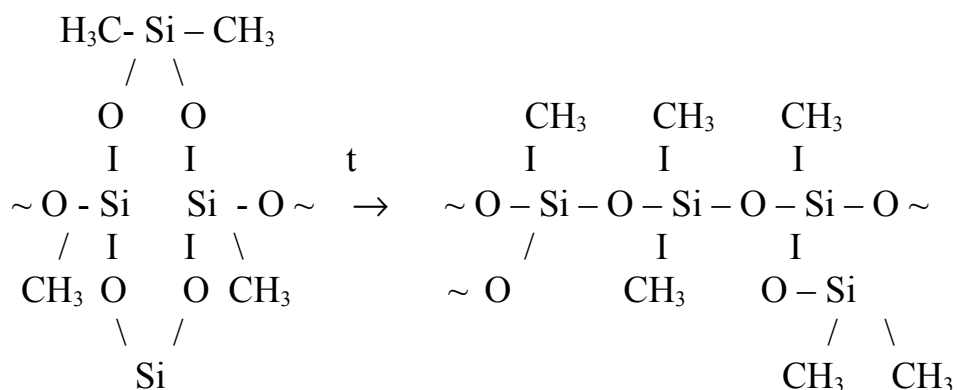
Наиболее эффективным является применение ЭС в качестве связующих при получении крупногабаритных изделий контактным способом с использованием стеклотканей и стекломатов в качестве армирующих наполнителей.

1.5. Кремнийорганические связующие

Из большого числа кремнийсодержащих полимеров в качестве связующих применяются в основном полиорганосилоксаны (ПОС). Это соединения, главная цепь молекул которых состоит из чередующихся атомов кремния и кислорода, а боковые ответвления – органические радикалы различного строения. Полиорганосилоксаны в зависимости от исходного сырья и условий синтеза имеют линейное, разветвленное, циклическое или пространственное строение.

Термореактивные ПОС (смолы) получают поликонденсацией олигомеров, содержащих циклические звенья. Циклоразветвленные олигомеры, полученные путем гидролиза, нагревают до 120-200 °С при одновременной продувке их током воздуха.

Образование пространственной структуры полимера происходит за счет ряда процессов, связанных с межмолекулярной поликонденсацией по остаточным гидроксильным группам, за счет сшивания макромолекул силоксановыми мостиками -Si-O- или по валентным связям, образовавшимся в результате термического распада связи Si-C и отщепления боковых алифатических радикалов, а также за счет полимеризации циклов под действием высокой температуры.



Материалы на основе кремнийорганических связующих

К этой группе относятся материалы на основе олигомеров, полученных гидролизом метил- и фенилхлорсилоксанов, а также продуктов совместной поликонденсации кремнийорганических олигомеров, содержащих гидроксильные и эфирные группы, с органическими олигомерами, содержащими спиртовые и фенольные гидроксильные группы.

Пресс-порошки наряду со смолой содержат порошкообразные наполнители (слюда, кварц, фторопласт). Кремнийорганические пресс-порошки облада-

ют хорошей текучестью, перерабатываются методами литьевого и компрессионного прессования в изделия электро- и радиотехнического назначения. Детали из кремнийорганических пресс-порошков выдерживают более 1000 ч при 250-300⁰С, сохраняют высокие диэлектрические показатели во влажной среде.

Волокниты на основе кремнийорганических связующих в качестве армирующего наполнителя содержат 50-59 мас.% асбестовых, стеклянных кремнеземных или кварцевых волокон; в рецептуру входят 1-1,5 мас.% смазки, 5-8 порошкообразных наполнителей (загустителей) и 2-5 катализатора отверждения (триэтаноламин, металлоорганика).

Изделия имеют диапазон рабочих температур от –60 до 400⁰С (кратковременно до 2000-3000⁰С), теплостойкость по Мартенсу 250-300⁰С, прочность при изгибе 40-60 МПа, ударную вязкость 60 кДж/м².

Стеклотекстолиты на основе кремнийорганических связующих используют в основном для деталей электроизоляционного оборудования и теплозащитных устройств.

2.ОТВЕРЖДЕНИЕ РЕАКТОПЛАСТОВ

Химические реакции между макромолекулами олигомеров или полимеров по функциональным группам или через посредство би- или более функциональных низкомолекулярных веществ приводят к возникновению химических связей между макромолекулами. В результате создается пространственная структура из химически связанных друг с другом макромолекул, которые теряют способность к растворению и текучести. Процесс превращения реакционно-способных олигомеров в твердые, нерастворимые и неплавкие полимеры называют отверждением.

Возможность получения полимеров с пространственной структурой обеспечивают не только те исходные соединения, которые имеют три и более функциональные группы. Если в молекуле исходных веществ имеется по две функциональные группы, то они способны только к наращиванию цепи и образованию линейных молекул.

При образовании полимера из олигомерных трифункциональных молекул часть групп служит для наращивания цепи, а остальные – для образования поперечных связей. Реакционноспособные группы могут образовываться и в процессе самой реакции. Функциональные группы могут различаться как по природе (гидроксильные, аминные, карбоксильные, эпоксидные), так и по расположению в молекуле исходного соединения (концевые, функциональные группы в центральных звеньях).

Если образование трехмерных структур идет в результате формирования поперечных связей между полимерными молекулами, то используют термин вулканизация, сшивание.

2.1. Механизм образования пространственных полимеров

Образование трехмерных структур может протекать по механизму ступенчатого синтеза (ступенчатая поликонденсация).

Ступенчатая поликонденсация протекает при отверждении фенолформальдегидных, кремнийорганических и других полимеров. Во многих случаях ступенчатая поликонденсация сопровождается выделением низкомолекулярных продуктов. Процесс отверждения протекает в три стадии (рис.1).

Начальная стадия (А) при отверждении олигомеров соответствует соединению молекул между собой (или олигомеров с мономером) с образованием разветвленных макромолекул и сохранением способности образующегося полимера переходить в вязкотекучее состояние или растворяться. На следующей стадии (В) или стадии гелеобразования разветвленные макромолекулы, соединяясь между собой, образуют непрерывную полимерную сетку. При этом полимер частично теряет способность к растворению и способность переходить в вязкотекучее состояние. Реакция сопровождается, как правило, тепловым эффектом, величина которого определяется составом отверждающей системы.

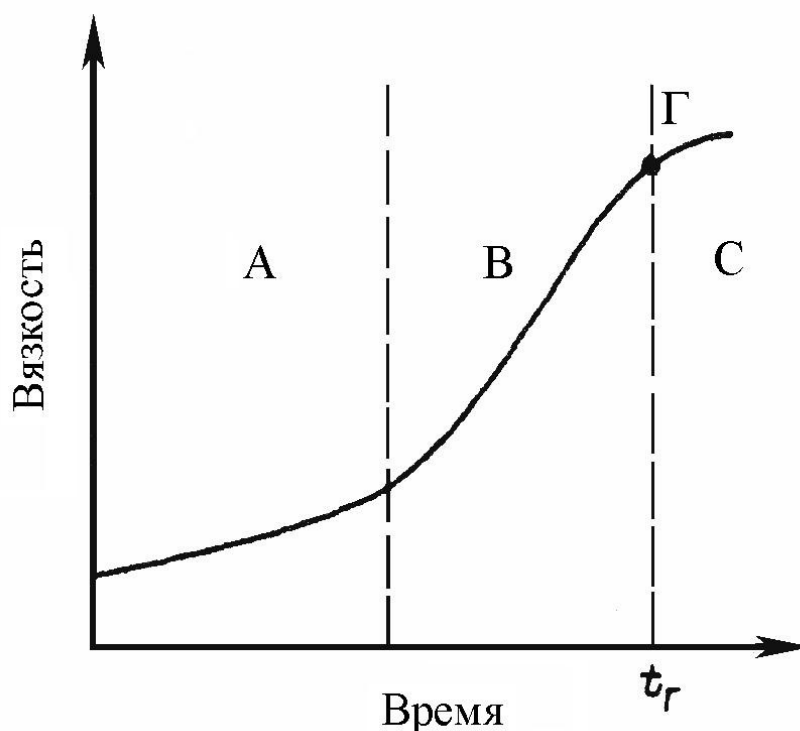


Рис.1. Зависимость изменения вязкости отверждаемой системы от времени отверждения.

При определенной для каждой системы степени завершенности реакции наступает точка гелеобразования (точка Г). Время гелеобразования уменьшается с увеличением числа функциональных групп в олигомерах и их реакционной способности. Большое влияние имеют температура реакции и наличие катализаторов. Продолжительность реакции до точки гелеобразования определяет

возможность переработки полимерного материала, т.к. после точки гелеобразования система теряет текучесть, растворимость и, следовательно, способность к формованию.

На стадии С, следующей за точкой гелеобразования, отдельные разветвленные цепи молекул превращаются по существу в единую полимерную сетку. Однако вплоть до определенных степеней отверждения имеются молекулы, химически не связанные с сеткой (золь – фракция), которые состоят главным образом из разветвленных полимерных цепей, ступенчато присоединяющихся к гелю. Кроме того, и в элементах самой сетки сохраняется некоторое число функциональных групп, не вступивших в реакцию. Скорость реакции поликонденсации на стадии С уменьшается по сравнению со стадиями А и В вследствие стерических и диффузионных ограничений, возникающих в высоковязкой системе.

2.2.Отверждающие системы

Отверждающиеся олигомеры широко используются в качестве связующих. В состав связующих, кроме олигомеров, входят отверждающие системы, включающие отвердители, катализаторы отверждения, инициаторы отверждения, ускорители, инертные или активные растворители.

Отвердители -это вещества, молекулы которых реагируют с функциональными группами олигомера и входят в структуру образующегося полимера. Такие вещества применяют при отверждении олигомеров с небольшим числом функциональных групп или с функциональными группами, не способными реагировать между собой с образованием трехмерного полимера.

В качестве отвердителей используют полифункциональные вещества, среди которых наибольшее распространение получили ароматические и алифатические первичные и вторичные амины, низкомолекулярные алифатические полиамиды и ангидриды кислот, полифункциональные эпоксиды, низкомолекулярные ди- и поли- изоцианаты, низкомолекулярные полифункциональные спирты или амины.

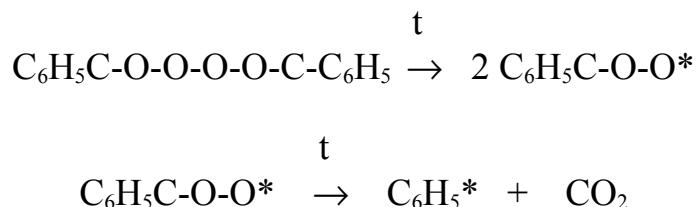
Выбор отвердителей для конкретной системы определяется типом функциональной группы отверждаемого олигомера.

Катализаторы отверждения - это вещества, которые ускоряют взаимодействие олигомеров между собой или с отвердителями, но в отличие от последних не входят в структуру отвержденного полимера.

Выбор катализаторов отверждения определяется характером реакций функциональных групп полимеров. Так, первичные амины и кислоты Льюиса являются эффективными катализаторами при полимеризации олигомеров по эпоксигруппам и при реакции эпоксигрупп с гидроксильными, карбоксильными и др. Катализаторами отверждения ФФС являются кислоты (сульфо-кислоты, серная, щавелевая, хлороводородная), реже – основания. При отверждении кремнийорганики – органические соли металлов (Na, K, Fe, Co, Pb и др.) олово- и титан- органические соединения.

Наряду с катализаторами в отверждаемую композицию могут входить и инициаторы отверждения.

Инициаторы отверждения – это вещества, вызывающие образование поперечных связей между олигомерными молекулами по механизму радикальной полимеризации. В условиях реакции инициаторы распадаются на свободные радикалы, вступающие во взаимодействие с компонентами реакционной системы. Главным образом такими соединениями являются перекиси. При термическом распаде перекиси бензоила образуются радикалы, которые способны распадаться с образованием фенильных радикалов:



Ускорители разложения перекисей позволяют снизить температуру отверждения ненасыщенных полиэфиров с (80-160) °С до 20 °С.

Эффективны также азотсодержащие ускорители, применяемые в сочетании с перекисью бензоила, например третичные амины.

Отвердители, катализаторы и ускорители должны растворяться в исходном олигомере, быть нетоксичными, обеспечивать достаточную при формировании жизнеспособность системы в сочетании с высокой скоростью реакции и степенью превращения исходных компонентов.

В отличие от отвердителей количество инициаторов и катализаторов не связано с функциональностью олигомера и составляет 0,1-5,0 и 1,0-5,0% соответственно на массу полимера.

В процессе получения изделий контроль скорости и глубины отверждения реактопластов позволяет регулировать их структуру и свойства, оптимизировать технологические параметры.

Для контроля скорости и глубины отверждения связующих используют различные методы: оценку изменения вязкости реакционной системы, определение степени конверсии функциональных групп, определение содержания гель - фракции (или золь - фракции) экстракцией в растворителях, определение степени отверждения по плотности полимерной сетки и т.д.

Однако реактопласты представляют собой сложные гетерогенные системы, в которых наряду с процессами отверждения протекают адсорбционные процессы на поверхности наполнителей, диффузионные процессы и пр., не позволяющие однозначно переносить информацию о кинетике отверждения чистого связующего на отверждение композиционного материала.

Поэтому наибольший интерес для технологического контроля отверждения реактопластов имеют те методы, которые позволяют оценивать кинетику процесса в присутствии наполнителей, модифицирующих добавок и моделировать условия, возникающие при изготовлении изделий.

К таким методам относятся: метод динамических потерь, метод ротационной вискозиметрии, оценка теплостойкости, определение удельного объема композиций, дифференциально-термический анализ.

3. ТЕРМОПЛАСТИЧНЫЕ ПОЛИМЕРЫ

Термопластичные полимеры (термопласты) – это полимеры, которые размягчаются при нагревании и затвердевают при охлаждении. При обычной температуре термопласты находятся в твердом (стеклообразном или кристаллическом) состоянии. При повышении температуры они переходят в высокоэластическое и далее – в вязкотекучее состояние, что обеспечивает возможность формования их различными методами. Эти переходы обратимы и могут повторяться многократно, что делает возможным переработку бытовых и производственных отходов в изделия.

Термопласты, наиболее часто используемые для получения ПКМ, подразделяются :

- 1) непредельные алифатические углеводороды: полиэтилен, полипропилен, полиизобутилен и их сополимеры и др.;
- 2) непредельные ароматические углеводороды: полистирол и его сополимеры ;
- 3) галогенпроизводные непредельных углеводородов: поливинилхлорид, поливинилиденхлорид, политетрафторэтилен, политетрахлорэтилен, поливинилфторид, поливинилиденфторид и др.;
- 4) простые полиэфиры: полиформальдегид, полиацетальдегиды, полиацетали, полиэтиленоксиды, полипропиленоксиды, диметилфениленоксиды и др.;
- 5) полиамиды.

Рассмотрим некоторые из них.

3.1. Полиэтилен

Фрагмент структуры цепи: $\sim \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \sim$

В зависимости от условий полимеризации получают марки полиэтилена (ПЭ), различающиеся по разветвленности и содержанию сомомера, вводимого для регулирования степени кристалличности.

ПЭНП (полиэтилен низкой плотности) – получают радикальной полимеризацией в присутствии кислорода и инициаторов (перекисных соединений) при температурах 200-300 °С и давлениях 100-350 МПа.

Комплекс свойств ПЭНП определяется разветвленной структурой его макромолекул: (15-25 ответвлений на 1000 атомов углерода основной цепи). Молекулярная масса 30-500 тыс. ПЭНП способен кристаллизоваться. Наличие разветвлений ограничивает степень кристалличности (менее 60%). Высокая скорость кристаллизации делает величину степени кристалличности и свойства ПЭ мало зависящими от режима охлаждения. $T_{пл} = 108-110\text{ }^{\circ}\text{C}$, плотность составляет 910-935 кг/м³.

ПЭ является неполярным полимером. При нормальных условиях вследствие кристалличности он не растворяется в известных органических раствори-

телях. При нагревании свыше 80 °С растворяется в алифатических растворителях и их галогенпроизводных. Стоек к кислотам, щелочам, не стоек к сильным окислителям.

ПЭНП отличается сравнительной дешевизной и технологичностью, морозостоек, сохраняет эластичность до – 70 °С, обладает высокой химической стойкостью, что позволяет использовать его в изготовлении тары для агрессивных жидкостей, имеет малое водопоглощение, является прекрасным электроизоляционным материалом (используется для низко и высокочастотной изоляции), имеет низкую газопроницаемость, радиационностоек. ПЭ инертен к физиологическим средам и пищевым продуктам, кроме жиров. К недостаткам этого полимера следует отнести низкие температуры эксплуатации, низкие прочностные характеристики и твердость (готовые изделия из ПЭНП, находящиеся длительное время в напряженном состоянии, могут растрескиваться). ПЭНП горюч и способен аккумулировать электростатические заряды.

ПЭНП перерабатывается всеми основными методами переработки термопластов, не склеивается без специальной обработки поверхности. Низкая стоимость позволяет использовать его для изготовления тары и изделий культурно-бытового и медицинского назначения. Более половины ПЭНП перерабатывается в пленки для упаковки и нужд сельского хозяйства.

ПЭВП (полиэтилен высокой плотности) получают полимеризацией в растворе на катализаторах Циглера - Натта, протекающей по ионно-координационному механизму при температуре 80 °С и давлениях от 0,3 до 0,5 МПа. Способ полимеризации обуславливает малую разветвленность (количество ответвлений 3 - 6 на 1000 атомов углерода в основной цепи). Молекулярная масса 50-3500 тыс., однако обычное значение молекулярной массы не превышает 800 тыс. При молекулярной массе выше 2 млн ПЭ хотя и имеет хороший комплекс свойств, но практически теряет текучесть.

Низкая разветвленность приводит к высокой степени кристалличности (70-80%), соответственно температура плавления 120-125°С, а плотность изменяется от 945 до 955 кг/м³.

ПЭВП обладает большей стойкостью к растворителям, чем ПЭНП, растворяется при повышенных температурах в алифатических и ароматических растворителях и их галогенпроизводных. Стоек к кислотам, щелочам, не стоек к сильным окислителям. Вследствие более высокой степени кристалличности ПЭВП имеет более высокие прочностные показатели, теплостойкость, жесткость и твердость. Он более морозостоек, у него выше химическая и радиационная стойкость. Наличие остатков катализаторов не позволяет использовать его в контакте с пищевыми продуктами (требуется отмывка от катализаторов). Несколько хуже, чем у ПЭНП (из-за остатков катализаторов) высокочастотные электрические характеристики, однако это не ограничивает применения ПЭВП в качестве электроизоляционного материала.

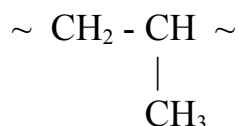
ПЭВП перерабатывается в изделия всеми основными методами переработки термопластов, но наиболее часто литьем под давлением. Хорошо сваривается, используется для изготовления тары, листов, труб, ориентированных лент и различных изделий технического назначения.

ПЭСД среднего давления(высокой плотности) – получают полимеризацией в растворителе в присутствии оксидов кобальта, молибдена и ванадия при температуре 130-170 °С и давлении 3,5-4 МПа. Разветвлений менее 3 атомов на 1000 атомов углерода основной цепи. Молекулярная масса 70-400 тыс. Линейный ПЭСД имеет еще более высокую плотность(950-976 кг/м³) и температуру плавления (128-132° С).

По большинству эксплуатационных и технологических свойств он близок к ПЭВП, однако большая упорядоченность надмолекулярной структуры делает его более прочным, жестким и теплостойким. Экструзионные пленки, полученные из ПЭСД, по внешнему виду подобны бумаге (шероховатость, мутность), а их прочностные характеристики такие же, как у пленок из ПЭВП, однако они более эластичны.

3.2. Полипропилен

Фрагмент структуры цепи:



Изотактический полипропилен (ПП) получают полимеризацией в растворителях в присутствии катализаторов типа Циглера - Натта. Промышленно выпускаемый ПП имеет линейную регулярную структуру. Молекулярная масса 60—200 тыс. Способен кристаллизоваться (степень кристалличности 73-75%). Полипропилен является неполярным полимером. Растворяется при повышенных температурах в ароматических, а также хлорированных углеводородах. Маслостоек, стоек к кислотам и щелочам. Наличие третичного атома углерода в молекулярной цепи делает его менее стойким к термоокислительной деструкции ($T \geq 300$ °С) и действию ионизирующих излучений.

Полипропилен обладает высокой химической и водостойкостью, имеет хорошие электроизоляционные характеристики, имеются марки, допущенные к контакту с пищевыми продуктами.

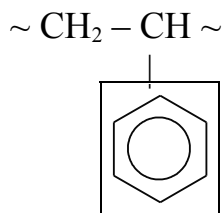
Полипропилен хорошо перерабатывается всеми основными методами переработки термопластов. Он используется в медицине, пищевой промышленности, электротехнике (в том числе в виде ориентированных конденсаторных пленок). Широко используются прозрачные упаковочные пленки из полипропилена. При его переработке следует учитывать возможность ухудшения механических свойств при неправильном выборе режима охлаждения изделий.

Полипропилен имеет более высокую теплостойкость, чем полиэтилен. Он обладает хорошими диэлектрическими показателями, которые сохраняются в широком интервале температур. Благодаря чрезвычайно малому водопоглощению (за 24 час – 0,01-0,03%) его диэлектрические свойства не изменяются при выдержке во влажной среде.

К недостаткам ПП следует отнести низкую морозостойкость (-15 °С), он горюч, плохо склеивается, способен накапливать электростатические заряды.

3.3. Полистирол

Фрагмент структуры цепи:



Атактический полистирол (ПС) получают радикальной полимеризацией стирола в присутствии пероксидных или азосоединений в качестве инициаторов. В промышленности полимеризацию осуществляют в массе, эмульсии (водной среде), реже в суспензии. Молекулярная масса 500-2000 тыс. Наибольшую молекулярную массу и лучший комплекс прочностных характеристик имеет эмульсионный ПС.

Полистирол характеризуется высокой степенью разветвленности. Вследствие нерегулярности строения молекулярной цепи он является типичным аморфным полимером.

При нормальных условиях ПС – это жесткий материал. Это объясняется снижением гибкости молекулярной цепи и возрастанием межмолекулярного взаимодействия вследствие увеличения размера заместителя ($-\text{C}_6\text{H}_5$). Отсутствие кристаллической фазы делает его прозрачным, с коэффициентом светопропускания до 90%.

При нормальных условиях ПС хорошо растворим в ароматических и хлорированных углеводородах, сложных эфирах, кетонах. Маслостоек, стоек к щелочам, минеральным кислотам. Прекрасный диэлектрик, обладает низким водопоглощением (за 24 час 0-0,02%).

К недостаткам ПС можно отнести хрупкость, низкую ударную прочность – это значительно ограничивает его применение. Теплостойкость, химическая стойкость и стойкость к УФ облучению тоже невелики. Пленки из ПС сильно электризуются, он горюч ($T_{\text{самовоспл}} 444^\circ\text{C}$). Наибольшее распространение получили ударопрочные сополимеры стирола.

Ударопрочный ПС (УПС) – продукт привитой сополимеризации стирола с бутадиеновым или бутадиен-стирольным каучуком. Процесс сополимеризации с каучуком проводят в растворе стирола в присутствии пероксидных инициаторов и регуляторов. Молекулярная масса-70-100 тыс. При этом одновременно проходят гомополимеризация стирола и привитая сополимеризация стирола с каучуком. Доля сополимера составляет 15%.

Этот материал можно считать композиционным, содержащим матрицу жесткого ПС с частицами каучука размером 1-5 мкм, окруженными тонким слоем привитого сополимера. Наличие эластичных частиц, химически связанных с жесткой матрицей, повышает ударную прочность и эластичность этого материала по сравнению с обычным ПС. По своим химическим свойствам он также близок к обычному полистиролу.

Введение каучука приводит к снижению жесткости, прочности и твердости УПС. Теплостойкость уменьшается на 20-25⁰ С. Ухудшаются теплоизоляционные характеристики. Наличие частиц каучука снижает его прозрачность. Находит свое применение в радио-, электро-, приборостроении, в основном для изготовления крупногабаритных корпусных деталей и технических изделий и фурнитуры, широко используется для изготовления тары одноразового использования и посуды.

Основные методы переработки – литье под давлением, экструзия листа с последующим пневмо- или вакуум формованием.

АБС пластики – продукт привитой сополимеризации стирола с акрилонитрилом и бутадиеновым или бутадиен-стирольным каучуком.

Процесс сополимеризации мономеров с каучуком проводят в эмульсии в присутствии пероксидных инициаторов. Одновременно протекает сополимеризация мономеров стирола с акрилонитрилом. В конечном продукте содержится 65% стирола, 20% акрилонитрила, 15% каучука. Материал представляет собой композицию из жесткой матрицы статистического сополимера стирола и акрилонитрила и эластичных частиц (1мкм) каучука с тонким слоем привитого сополимера. Повышение ударной прочности происходит при сохранении теплостойкости, жесткости, прочности на уровне значений и характеристик обычного ПС при более высокой маслостойкости и бензостойкости.

АБС непрозрачен, имеет низкие электроизоляционные характеристики при высоких частотах. АБС пластики перед переработкой рекомендуется сушить. Основные методы переработки – литье под давлением и экструзия.

АБС пластики хорошо металлизуются. Они используются для изготовления крупногабаритных корпусных деталей, листов, фурнитуры в авто и машиностроении.

3.4.Поликарбонат

Поликарбонат (ПК) – сложный полиэфир угольной кислоты и 2,2бис(4-оксифенилпропана).

Получают межфазной поликонденсацией раствора фосгена в метиленхлориде со щелочным раствором 2,2бис(4-оксифенил)пропана в присутствии катализатора. Молекулярная масса 35-100 тыс. Степень кристалличности вследствие регулярного строения полимера составляет 10-40%.

ПК- слабополярный полимер с высоким уровнем межмолекулярного взаимодействия, обусловленным полярностью карбоксильных групп.

$$T_{пл} = (220-230)^{\circ}C, T_{дестр.} = 380^{\circ}C$$

ПК растворяется в хлорированных углеводородах, фенолах, кетонах, диметилформамиде, диоксане, тетрагидрофуране, частично растворим в ароматических углеводородах, устойчив к действию растворов кислот и слабых щелочей, но разлагается в сильных щелочах, аминах и низших спиртах; водо-, масло-, бензостоек. Это теплостойкий, жесткий, прочный материал, отличается высокой стойкостью к удару, стабильностью свойств и размеров в широком диапазоне температур (морозостойкость ниже – 100⁰С). Стоек к ультрафиолету

и ионизирующим излучениям, хороший диэлектрик, самозатухающий материал.

ПК перерабатывается литьем под давлением, экструзией, пневмоформованием. Применяется в электротехнической промышленности, медицине, приборостроении для изготовления оптически прозрачных и ударостойких изделий.

3.5.Полиамиды

Фрагмент структуры цепи поликапроамида:



Полиамиды (ПА) продукты поликонденсации аминокислот или дикарбоновых кислот и диаминов. Наибольшее распространение получили алифатические полиамиды.

Поли-ε-капроамид продукт полимеризации ε-капролактама в расплаве в присутствии воды или металлического натрия в токе азота.

Молекулярная масса 10-40 тыс. Выпускается под маркой ПА-6 (капрон).

Полигексаметиленадипамид (анид) $\sim\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{NHCO}-(\text{CH}_2)_4-\text{CO}\sim$

Получают поликонденсацией продукта взаимодействия эквимольных количеств адипиновой кислоты и гексаметилендиамина в метаноле (соль АГ).

Молекулярная масса 15-40 тыс. Выпускается под маркой ПА-66.

Полигексаметиленсебацинамид $\sim\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{NHCO}-(\text{CH}_2)_8-\text{CO}\sim$

Получают поликонденсацией себациновой кислоты и гексаметилендиамина.

Молекулярная масса 8-25 тыс. Выпускается под маркой ПА-610.

Поли-ω-ундеканамид $\sim\text{NH}-(\text{CH}_2)_{11}-\text{CO}\sim$

Получают полимеризацией додекалактама. Молекулярная масса 15-40 тыс. Выпускается под маркой ПА-12.

Это полимеры с высоким уровнем межмолекулярного взаимодействия, обусловленного наличием большого количества водородных связей. Алифатические полиамиды являются гибкоцепными полимерами и кристаллизуются с большой скоростью. Степень кристалличности 40-70%. Плотность изменяется от 1010 до 1130 кг/м³. Переход полимера в вязкотекучее состояние происходит в узком интервале температур, вязкость низкая, $T_{\text{дестр.}}=350^\circ\text{C}$.

Полиамиды – полярные полимеры. Водопоглощение их достигает нескольких процентов. Они растворяются в сильных кислотах (в том числе уксусной и муравьиной), фенолах, амидах; масло- и бензостойки, биологически инертны.

Комплекс свойств алифатических полиамидов определяется соотношением количества амидных и метиленовых групп и соответственно числом водородных связей на единицу длины макромолекулы. В ряду ПА-12, ПА-610, ПА-6, ПА-66 концентрация водородных связей возрастает, число метиленовых групп (длина алифатической части) уменьшается. В этом ряду температуры плавления ПА повышаются от 180 до 260⁰С, температуры стеклования от 40 до

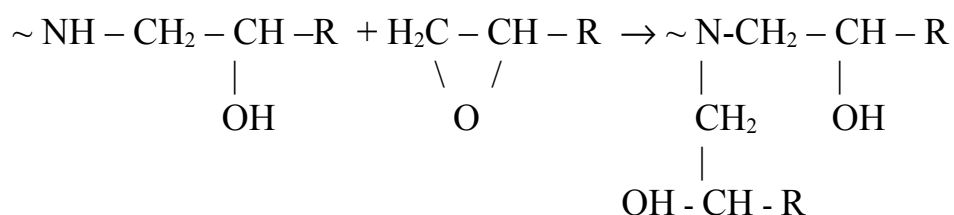
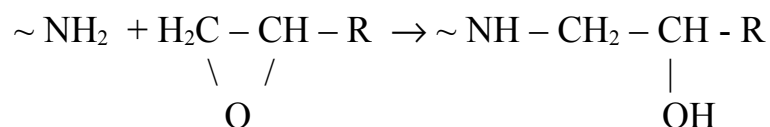
60°C (у ПА-6 50°C). Физико-механические характеристики, теплостойкость, растворимость в полярных растворителях, водопоглощение в этом ряду также возрастают. Диэлектрические характеристики, стабильность свойств и размеров в этом ряду уменьшаются.

Полиамиды обладают высокой прочностью и ударной вязкостью в широком диапазоне температур, их морозостойкость – 60°C. Это хорошие антифрикционные материалы. По износостойкости они превосходят политетрафторэтилен. Пленки из ПА прозрачны и не накапливают статического электричества.

Основным недостатком ПА как конструкционного материала является большое водопоглощение, горючесть и нестойкость к ультрафиолетовому излучению. Они не являются хорошими диэлектриками. Свойства и размеры изготовленных из них изделий зависят от влажности окружающей среды и, следовательно, нестабильны.

Основным методом переработки является литье под давлением. Методом экструзии получают пленки и шланги. ПА также хорошо склеиваются и свариваются, применяются для изготовления корпусных деталей, а также деталей, работающих в узлах трения, под нагрузкой, реже – для кабельной изоляции.

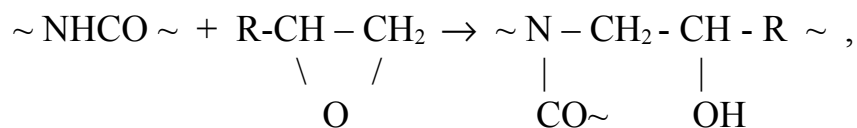
При формовании композиционных материалов могут быть использованы полиамиды самого различного строения. Первыми для этих целей были предложены так называемые версамиды – жидкие, разветвленные низкомолекулярные продукты, полученные на основе растительных масел. Они пригодны в основном для получения однофазных материалов. А взаимодействие с эпоксидной смолой осуществляется по схеме:



Версамидэпоксидные смолы применяются для покрытия оборудования в молочном хозяйстве, нефтяных резервуаров, внутренних поверхностей товарных вагонов, водоопреснителей, оборудования химических лабораторий и различной арматуры.

Кроме версамидов возможно использование гомополиамида, например, поликапроамида. Причем в зависимости от его вида (порошок, ткань) могут быть получены как однофазные так и многофазные материалы, включая слои-

стые пластики. В процессе формирования пространственной сетки целесообразно «включить» и амидные группы:



что возможно при создании определенных температурных режимов.

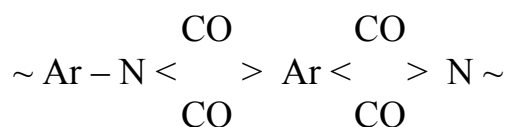
При создании слоистых пластиков имеется возможность использования полиамида в составе связующего. Так, с этой целью можно использовать сополиамиды, характеризующиеся неплохой растворимостью в 80%-м этаноле. При этом, варьируя температурные режимы, создается возможность участия в реакции с эпоксидными группами или одного сополиамида, или вместе с поликапроамидным армирующим наполнителем. Таким образом создается возможность получения материалов с широким диапазоном свойств.

3.6. Полиимиды

Для получения изделий, эксплуатирующихся в жестких условиях при повышенных температурах, и связующие, и матрица должны быть высокотермостойкими.

Таковыми свойствами обладают линейные или сшитые гетероароматические соединения, в частности, они способны выдержать на воздухе продолжительный нагрев свыше 300 °С без заметных изменений структуры. Несмотря на процесс термоокислительной деструкции, который неизбежно протекает в этих условиях, разложение таких полимеров идет относительно медленно. Кроме того, предполагается, что фрагменты, на которые распадаются эти полимеры, относительно стабильны, что увеличивает «время жизни» материала при повышенных температурах.

За последние годы интенсивно развиваются исследования, связанные с разработкой термостойких полимеров, подавляющее большинство которых может быть отнесено к полиимидам, отвечающим общей формуле



Полностью ароматические полиимиды используют для получения высокопрочных углекомполитов, работающих при высокой температуре (Т стеклования 270-280 °С). В отвержденном состоянии эти полимеры имеют физико-механические показатели, не уступающие эпоксидным полимерам. Они довольно дороги, однако материалы на их основе широко применяются в электронной, электротехнической промышленности в качестве кабельной изоляции, основы гибких плат и магнитных дисков.

4.ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ

Работа 4.1 Исследование влияния параметров пропитки и отверждения связующего на свойства микропластика

Приборы и реактивы: колба с притертой пробкой емкостью 100 мл, мерный цилиндр, секундомер, пинцет, аналитические весы, рамочка для закрепления микропластика, эпоксидная смола марки ЭД-20 или ЭД-40, отвердитель полиэтиленполиамин (ПЭПА), гексаметилендиамин (ГМДА), ацетон, вязкозная некрученая нить;

Приготовление раствора связующего

С помощью стеклянной палочки взять навеску ЭС 20-30 г, поместив ее в сухую колбу емкостью 100 мл. По разности масс пустой и колбы с навеской рассчитать точную массу навески. Мерным цилиндром отмерить 50 мл ацетона и растворить навеску смолы в ацетоне, закрыв колбу пробкой и взволтав ее содержимое. Рассчитать необходимое количество отвердителя из расчета 10-15% ПЭПА (ГМДА) от массы смолы. Поместить отвердитель в раствор смолы и перемешать до полного растворения.

Ход работы

Образцы нитей длиной 1 м сворачивают колечком, затем готовят раствор связующего. Образцы нитей помещают с помощью пинцета в раствор связующего. Время пропитки 20,30,40 минут (по заданию преподавателя). По истечении времени пропитки колечки разматывают, закрепляют на рамочке и оставляют для отверждения (время и температура отверждения по заданию преподавателя).

Обработка результатов эксперимента

Изучаемые характеристики	Исходная (непропитанная) нить	Нить после пропитки связующим					
		Время пропитки				Параметры отверждения	
		20 мин	30 мин	40 мин	50 мин	температура	время
Разрывная нагрузка, сН/текс							
Относительное удлинение, %							

Задание:

1. Построить графики зависимости прочности и удлинения микропластика от параметров пропитки и отверждения;
2. Сделать вывод о влиянии связующего на физико-механические показатели микропластика, сравнив их с такими же показателями для исходной (непропитанной) нити.

Работа 4.2 Исследование зависимости механизма разрушения и физико-механических показателей композиционного материала от природы армирующего наполнителя

Приборы и реактивы: полипропилен, полиэтилен; дисперсный наполнитель (измельченное стеклянное волокно), стеклоткань, разрывная машина, установка для плавления термопластов, заливочная форма 25 x 1,5 x 0,5 см.

Ход работы

В заливочную форму поместить измельченное стекловолокно или стеклоткань, аккуратно распределив по всей площади формы. С помощью учебного мастера залить форму расплавом полиэтилена. После затвердевания извлечь полученный ПКМ из формы и провести физико-механические испытания, занося полученные данные в таблицу.

Обработка результатов эксперимента

Изучаемые характеристики	ПКМ на основе стекловолокна		ПКМ на основе стеклоткани	
Разрывная нагрузка, сН/текс				
Относительное удлинение, %				

Задание:

1. Проанализировать, по какому из компонентов происходит разрушение ПКМ.
2. Установить, как влияет природа наполнителя на разрушение ПКМ и его физико-механические показатели.

Работа 4.3 Получение эпокси-сополиамида (ЭСПА)

Приборы и реактивы: термошкаф, водяная баня, электроплитка, сополиамид марок АК 40 х 60 или 80 х 20, спирт этиловый (80%), фольга, стеклянная палочка, бюкс, эпоксидная смола ЭД-20, стеклянный стаканчик

Ход работы

Навеску сополиамида (5г) взвешивают на технических весах. Этиловый спирт из расчета приготовления 10%-го раствора сополиамида взвешивают в колбе на технических весах. Затем в эту же колбу помещают навеску сополиамида. Для интенсификации растворения полимера содержимое колбы можно подогреть на водяной бане с обратным холодильником при температуре $\leq 60-70^{\circ}\text{C}$. Ориентировочное время растворения – 3 часа.

Навеску эпоксидной смолы (1-2 г) взвешивают на аналитических весах в стаканчике. Навеску раствора сополиамида, рассчитанную по заданному преподавателем соотношению (рекомендуемые массовые соотношения сополиамида и эпоксидной смолы СПА : ЭД-20 = 1:3; 1:4 ; 1:5), взвешенную в бюксе на аналитических весах, помещают в тот же стаканчик. Смесь тщательно перемешивают, а затем распределяют на 3-5 проб в заранее приготовленные стаканчики из фольги. Пробы помещают в термошкаф при заданной температуре на определенное время.

Рекомендуемые условия отверждения:

температура $70-100^{\circ}\text{C}$;

время до трех часов.

Полученный ЭСПА освобождают от фольги и анализируют.

Задание

1. Написать реакции, протекающие в системе, и представить принципиальную схему образования сетчатого полимера.

2. Определить степень связывания эпоксидной смолы.

3. Определить зависимость степени связывания эпоксидной смолы во времени процесса отверждения.

4. Определить зависимость степени связывания эпоксидной смолы при разных соотношениях СПА и ЭД-20.

5. Определить зависимость степени связывания эпоксидной смолы от температуры отверждения (в этом случае необходимо не менее 3-х термошкафов с установленными в них разными температурами).

6. Определить параметры пространственной сетки.

Работа 4.4 Получение слоистого пластика на основе бумаги

Приборы и реактивы: эпоксидная смола ЭД-20, раствор СПА в спирте (10%-й), фильтровальная бумага, фарфоровая чашка, бюкс, фольга, зажимы, гидравлический пресс ПГЛ5, стекло или кристаллизатор.

Ход работы

Навеску эпоксидной смолы ЭД-20 (~5 г) взвешивают на аналитических весах в фарфоровой чашке. В бюкс взвешивают на аналитических весах 10%-й раствор СПА в этиловом спирте, количество которого рассчитано согласно заданию преподавателя (рекомендуемые массовые соотношения СПА: ЭД-20 = 1:3; 1:4; 1:5). Затем раствор СПА выливают в фарфоровую чашку с эпоксидной смолой и тщательно перемешивают.

Бумагу нарезают прямоугольниками или квадратами ориентировочным размером соответственно (6 х 10) или (6 х 6) см в количестве 6-10 штук. Приготовленные образцы взвешивают на аналитических весах, а затем раскладывают на стекле или в кристаллизаторе пропитывают приготовленным раствором. Рекомендуемые массовые соотношения бумага: связующее 1:6 или 1:7.

Пропитанную бумагу укладывают на фольгу стопкой, сверху накрывают другим слоем фольги, зажимают сформованный препрег зажимами и помещают в нагретый термошкаф или нагретую пресс-форму гидравлического пресса ПГЛ5 при давлении 20-50 МПа.

Рекомендуемые условия отверждения:

температура 80-100⁰С;

время 0,5-1 ч.

Слоистый пластик освобождают от фольги и анализируют.

Задание

1. Написать реакции, протекающие в системе и представить принципиальную схему образования сетчатого полимера.

2. Определить степень связывания эпоксидной смолы.

3. Определить зависимость степени связывания эпоксидной смолы во времени процесса отверждения.

4. Определить зависимость степени связывания эпоксидной смолы при разных соотношениях СПА и ЭД-20.

5. Определить зависимость степени связывания эпоксидной смолы от температуры отверждения (в этом случае необходимо не менее 3-х термошкафов с установленными в них разными температурами).

6. Определить параметры пространственной сетки.

Работа 4.5 Получение слоистого пластика на основе капроновой ткани

Приборы и реактивы: эпоксидная смола ЭД-2-, раствор СПА в этиловом спирте (10%-й), капроновая ткань, фарфоровая чашка, бюкс, фольга, зажимы, гидравлический пресс ПГЛ 5, стекло или кристаллизатор.

Ход работы

Навеску эпоксидной смолы ЭД-2-0 (~ 5 г) взвешивают на аналитических весах в фарфоровой чашке. В бюкс взвешивают на аналитических весах 10%-й раствор СПА в этиловом спирте, количество которого рассчитано согласно заданию преподавателя. (Рекомендуемые массовые соотношения СПА:ЭД-20 = 1:3; 1:4; 1:5). Затем раствор СПА выливают в фарфоровую чашку с эпоксидной смолой и тщательно перемешивают.

Капроновую ткань нарезают прямоугольниками или квадратами ориентировочным размером соответственно (6 x 10) или (6 x 6) см в количестве 6-10 штук. Приготовленные образцы взвешивают на аналитических весах, а затем раскладывают на стекле или в кристаллизаторе, пропитывают приготовленным раствором. Рекомендуемые массовые соотношения ткань: связующее 1:6 или 1:7.

Пропитанную ткань укладывают на фольгу стопкой, сверху накрывают другим слоем фольги, зажимают сформованный препрег зажимами и помещают в нагретый термошкаф или нагретую пресс-форму гидравлического пресса ПГЛ5 при давлении 20-50 МПа.

Слоистый пластик освобождают от фольги и анализируют.

Рекомендуемые условия отверждения: время 0,5-1 ч.; температура 160-220°C.

Задание

1. Написать реакции, протекающие в системе, и представить принципиальную схему образования сетчатого полимера.

2. Определить степень связывания эпоксидной смолы.

3. Определить зависимость степени связывания эпоксидной смолы во времени процесса отверждения.

4. Определить зависимость степени связывания эпоксидной смолы при разных соотношениях СПА и ЭД-20.

5. Определить зависимость степени связывания эпоксидной смолы от температуры отверждения (в этом случае необходимо не менее 3-х термошкафов с установленными в них разными температурами).

6. Определить параметры пространственной сетки.

Работа 4.6 Получение слоистого пластика на основе углеродной ленты

Приборы и реактивы: эпоксидная смола ЭД-20, раствор СПА в спирте (10%-й), углеродная лента, фарфоровая чашка, бюкс, фольга, зажимы, гидравлический пресс ПГЛ5, стекло или кристаллизатор.

Ход работы

Навеску эпоксидной смолы ЭД-20 (~ 5 г) взвешивают на аналитических весах в фарфоровой чашке. В бюкс взвешивают на аналитических весах 10%-й раствор СПА в этиловом спирте, количество которого рассчитано согласно заданию преподавателя (рекомендуемые массовые соотношения СПА: ЭД-20 = 1:3; 1:4; 1:5). Затем раствор СПА выливают в фарфоровую чашку с эпоксидной смолой и тщательно перемешивают.

Углеродную ленту нарезают полосками длиной не более 10 см в количестве 6-10 штук. Приготовленные образцы взвешивают на аналитических весах, а затем раскладывают на стекле или в кристаллизаторе и пропитывают приготовленным раствором. Рекомендуемые массовые соотношения углеродная лента: связующее 1:2,5.

Пропитанную ленту укладывают на фольгу стопкой, сверху накрывают другим слоем фольги и зажимают сформованный препрег зажимами и помещают в нагретый термошкаф или нагретую пресс-форму гидравлического пресса ПГЛ5 при давлении 20-50 МПа.

Рекомендуемые условия отверждения:

температура 160-220⁰С;

время 0,5-1 ч.

Слоистый пластик освобождают от фольги и анализируют.

Задание

1. Написать реакции, протекающие в системе, и представить принципиальную схему образования сетчатого полимера.

2. Определить степень связывания эпоксидной смолы.

3. Определить зависимость степени связывания эпоксидной смолы во времени процесса отверждения.

4. Определить зависимость степени связывания эпоксидной смолы при разных соотношениях СПА и ЭД-20.

5. Определить зависимость степени связывания эпоксидной смолы от температуры отверждения (в этом случае необходимо не менее 3-х термошкафов с установленными в них разными температурами).

6. Определить параметры пространственной сетки.

5. МЕТОДИКИ АНАЛИЗА ПОЛИМЕРОВ И ПЛАСТИКОВ

5.1. *Определение температуры плавления*

Небольшое количество полимера помещают на плато нагревательного блока, установленного на электроплитку, и закрывают частицы полимера часовым стеклом. По термометру, помещенному в отверстие блока, фиксируют температуру плавления образца. Нагрев ведут до температуры не более 300⁰С, если образец не плавится, фиксируют это наблюдение.

5.2. *Определение количества ацетононерастворимых фракций (степени связывания эпоксидной смолы).*

Навеску полимера 0,5-1 г, взвешенную на аналитических весах, помещают на кальку, содержимое сворачивают конфетой и помещают в прибор Сокслета, в колбу которого заливают ацетон. Экстракцию ведут 1 час с момента первого перелива ацетона из резервуара с навеской. Затем навеску сушат сначала на воздухе, а потом в термощкафу при Т= 60⁰С до постоянной массы.

Количество ацетононерастворимых фракций рассчитывают по формуле:

$$\lambda = \frac{\alpha_1 - \alpha_2}{\alpha_1} 100\%,$$

где α_2 – масса навески после экстракции;

α_1 – масса навески до экстракции.

Степень связывания эпоксидной смолы рассчитывают по формуле в ЭСПА:

$$\beta = 100 - \frac{(\alpha_1 - \alpha_2)A}{\alpha_1 B} 100\%,$$

где А – масса связующего в навеске;

В – масса ЭД-20 в навеске.

Степень связывания эпоксидной смолы в слоистых пластиках рассчитывают по формуле:

$$\gamma = 100 - \frac{(\alpha_1 - \alpha_2)P}{RB} 100\%,$$

где Р- масса связующего в слоистом пластике,г;

В – масса связующего в образце;

В – масса ЭД-20 в слоистом пластике.

5.3. Определение равновесного набухания

Навески полимера 0,5-1 г взвешивают на аналитических весах и помещают в бюксы, в каждый из которых заливают растворитель (изо-пропанол). Бюксы закрывают и оставляют под тягой на время, не менее суток. Затем образцы пинцетом достают из бюксов, промокают фильтровальной бумагой и взвешивают на аналитических весах. При этом время с момента извлечения образца из растворителя не должно превышать 5 минут. Степень набухания определяют по формуле:

$$Z = \frac{b - a}{a} 100\%,$$

где b- масса образца после испытания, г;
a- масса образца до испытания, г.

5.4. Определение плотности полимера

Навеску полимера (предварительно измельченного) массой 0,5-1г взвешивают на аналитических весах и помещают во взвешенный пикнометр на 5 или 10 мл, заполненный до метки дистиллированной водой. При погружении материала уровень жидкости поднимается. Ее избыток удаляют фильтровальной бумагой до метки. После этого пикнометр вновь взвешивают. Плотность полимера рассчитывают по формуле:

$$Z = \frac{y_1 \rho_0}{y_0 + y_1 - y_2} \text{ г/см}^3,$$

где y_1 – масса сухого материала, г ;
 y_2 –масса пикнометра с водой и материалом после удаления избытка жидкости;
 y_0 – масса пикнометра с водой, г;
 ρ_0 – плотность воды, г/см.

5.5. Расчет параметров пространственной сетки

На основании результатов определения равновесного набухания и плотности полимера рассчитывают объемную долю полимера в набухшем геле по следующей формуле:

$$\varphi_2 = \frac{g / \rho_2}{g / \rho_2 + V_{1,\infty}},$$

где g – масса образца до набухания, г;
 ρ_0 – плотность полимера, г/см³.
 $V_{1,\infty}$ -объем поглощенной жидкости при равновесии.

Молекулярная масса отрезков между соседними узлами пространственной сетки рассчитывается по формуле:

$$M_c = - \frac{\rho_2 V_1 (\varphi_2^{1/3} - \varphi_2/2)}{\ln(1 - \varphi_2) + \varphi_2 + \chi \varphi_2^2},$$

где v_1 -парциальный мольный объем растворителя
 $(v_1 = m/\rho = 60/0,785 = 76,4 \text{ см}^3/\text{моль})$ (для изопропанола) ;
 χ - параметр Флори-Хаггинса, $\chi = 2,27$.

Степень сшивания α можно рассчитать по формуле:

$$\alpha_1 = \frac{1}{S + S^{0.5}},$$

где S - доля золь-фракции (ацетонорастворимая фракция) в сшитом полимере.

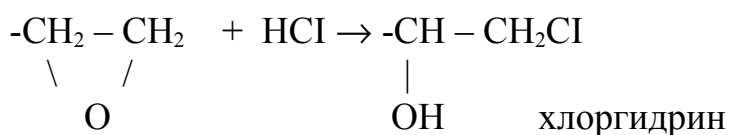
Доля активных цепей определяется следующей формулой:

$$W = (1 - S)^2 (1 - 2 \alpha_1 S) (1 + \alpha_1 S)$$

5.6. Определение эпоксидного числа в эпоксидной смоле

Эпоксидное число – показатель, определяющий содержание эпоксигрупп в смоле, выраженный количеством этих групп на 100 г смолы.

Определение основано на способности этих групп присоединять галогенводороды с образованием галогенгидринов:



По разности добавленной и непрореагировавшей кислоты рассчитывают содержание эпоксидных групп.

ПРИГОТОВЛЕНИЕ РАСТВОРА HCl В АЦЕТОНЕ

В коническую колбу емкостью 100 мл вносят 40 мл ацетона. С помощью пипетки отмеривают 1 мл соляной кислоты (конц.) и вносят в колбу с ацетоном, осторожно взбалтывают содержимое, предварительно закрыв колбу пробкой.

Ход работы

С помощью стеклянной палочки берут навеску эпоксидной смолы (0,2-0,5 г) и помещают в сухую колбу емкостью 100 мл. По разности масс пустой колбы и колбы с навеской определяют точную массу навески смолы. Затем пипеткой отмеряют 10 мл ацетонового раствора кислоты и добавляют его в колбу с навеской смолы. Колбу закрывают пробкой и оставляют при комнатной температуре до полного растворения смолы. Для определения эпоксидного числа полученный раствор оттитровывают раствором NaOH – 1н. с добавлением 3 капель метилового красного. Параллельно проводят холостой опыт.

Эпоксидное число (ЭЧ) рассчитывают по формуле:

$$\text{ЭЧ} = \frac{(V_1 - V_2)0,043 \cdot 100}{Mg},$$

где V_1 - объем в мл раствора NaOH – 1н. в холостом опыте;

V_2 - объем в мл раствора NaOH – 1н. в рабочем опыте;

0,043 – количество ЭГ, соответствующее 1 мл 1Н раствора NaOH;

g – навеска образца смолы;

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Основы технологии переработки пластмасс / Под ред. В.Н.Кулезнева и В.К.Гусева. – М.:Химия, 2004.-596с.
2. Армирующие химические волокна для композиционных материалов / Г.И. Кудрявцев, В.Я.Варшавский, А.М. Щетинин, М.Е. Казаков; под ред Г.И. Кудрявцева.- М.:Химия,1992.-328 с.
3. Справочник по композиционным материалам/ Под ред. Дж.Любина.-М.:Машиностроение,1988.Т.1.-447 с.
4. Русаков П.В. Производство полимеров. – М.: Высш. шк.,1988.- 279 с.
5. Технология пластических масс / Под ред. В.В.Коршака. – М.:Химия, 1976. – 606 с.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	3
1. Связующие для П КМ.....	4
1.1.Реактопласты	4
1.2.Фенольные смолы	4
1.3. Полиэфирные смолы.....	12
1.4. Эпоксидные смолы.....	15
1.5.Кремнийорганические связующие.....	17
2. Отверждение реактопластов.....	18
2.1. Механизм образования пространственных полимеров.....	19
2.2. Отверждающие системы	20
3.Термопластичные полимеры.....	22
3.1. Полиэтилен.....	22
3.2.Полипропилен.....	24
3.3. Полистирол.....	25
3.4. Поликарбонат.....	26
3.5. Полиамиды.....	27
3.6. Полиимиды.....	29
4.Лабораторные работы.....	30
Работа 4.1. Исследование влияния параметров пропитки и отвержде- ния связующего на свойства микропластика	30
Работа 4.2. Исследование зависимости механизма разрушения и физи- ко-механических показателей композиционного материа- ла от природы армирующего наполнителя.....	31
Работа 4.3. Получение эпоксисополиамида (ЭСПА).....	32
Работа 4.4. Получение слоистого пластика на основе бумаги.....	33
Работа 4.5.Получение слоистого пластика на основе капроновой ткани	34
Работа 4.6. Получение слоистого пластика на основе углеродной лен- ты.....	35
5.Методики анализа полимеров и пластиков.....	36
Список литературы.....	39