

УДК 678.072/.073

СВЯЗУЮЩИЕ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СОВРЕМЕННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Сокольская М.К., Колосова А.С., Виткалова И.А., Торлова А.С., Пикалов Е.С.
ФГБОУ ВО «Владимирский государственный университет имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых», Владимир, e-mail: evgeniy-pikalov@mail.ru

Данная статья представляет собой обзор полимерных связующих, применяемых в настоящее время для получения композиционных материалов. В статье приведены общие сведения о наиболее распространенных полимерных связующих, дана их общая классификация по реакционной способности и группам полимеров. Представлена информация о технологических и эксплуатационных свойствах рассматриваемых полимерных материалов, а также об особенностях их переработки и применения. Представленная информация позволяет сделать выводы о преимуществах и недостатках их использования в качестве связующих для получения композиционных материалов с заданным набором основных характеристик. В данной статье также упоминается возможность получения модифицированных связующих и полиматричных композиционных материалов, что позволяет одновременно усилить преимущества и снизить недостатки применяемых полимерных материалов.

Ключевые слова: полимерный композиционный материал, термореактивное связующее, термопластичное связующее, синтетическая смола, жизнеспособность смолы, деструкция полимеров, наполнитель, препрег

BINDERS TO OBTAIN THE MODERN POLYMER COMPOSITE MATERIALS

Sokolskaya M.K., Kolosova A.S., Vitkalova I.A., Torlova A.S., Pikalov E.S.
Federal Educational Institution of Higher Education Vladimir State University of a name of Alexander Grigorevich and Nikolay Grigorevich Stoletovs, Vladimir, e-mail: evgeniy-pikalov@mail.ru

This article presents a review of the polymer binder used currently for the production of composite materials. The article provides an overview of the most common polymer binder, and give their general classification for reactivity and groups of the polymers. Presents information on technological and operational properties of the polymeric materials, as well as about the peculiarities of their processing and application. The presented information allows to draw conclusions about the advantages and disadvantages of their use as a binder for composite materials with a specified set of key characteristics. This article also mentions the possibility of producing the modified binder and multibinder composite materials, allowing simultaneously to strengthen the advantages and reduce the disadvantages of polymer materials.

Keywords: polymer composite material, thermosetting binder, thermoplastic binder, synthetic resin, spreadable life of resin, polymer destruction, filler, prepreg

Полимерные материалы и изделия из них в современном мире применяются повсеместно, а объемы их производства, масштабы и области применения с каждым годом только увеличиваются. Одной из перспективных областей использования полимерных материалов является их применение в качестве матриц или связующих для получения композиционных материалов, которые в последнее время получают все более широкое распространение за счет своих улучшенных технологических свойств, таких как пониженная усадка, за счет механической прочности в сочетании с легкостью, а также благодаря наличию у большинства из них комплекса специальных свойств – повышенной стойкости к воздействию различных факторов, диэлектрических характеристик и др.

В технологии получения полимерных композиционных материалов (ПКМ) под матрицей понимается полимер в чистом виде, а полимерным связующим называют

композицию на основе полимера с добавлением различных добавок.

Свойства и структура матрицы во многом определяют способ получения композиционного материала и такие его свойства, как прочность, химическая стойкость, тепло- и влагостойкость. Следовательно, выбор матрицы является одной из основных задач в разработке составов ПКМ. В технологии получения ПКМ существует общая классификация, по которой различают термореактивные и термопластичные матрицы.

В качестве термореактивных матриц редко применяются полимеры в чистом виде. В основном применяют реактопласты, представляющие собой полимерную основу, называемую синтетической смолой или просто смолой, в которую вводят наполнители, разбавители, загустители, стабилизаторы, красители, смазки, отвердители, а также инициаторы, катализаторы и ускорители отверждения. Особенностью реактопластов является способность под действием тепла и химически активных добавок

(отвердителей) приобретать пространственную структуру, что сопровождается потерей текучести [1]. Рассмотрим основные виды смол, применяемых в производстве ПКМ.

Из фенолоальдегидных смол, называемых также фенольными, в основном применяют фенолоформальдегидные смолы, которые получают поликонденсацией фенолов с формальдегидом. При избытке фенола получают термопластичные новолачные смолы (отверждаются в присутствии отвердителей), а при избытке формальдегида – терморезистивные резольные смолы. В отвержденном состоянии эти смолы отличаются высокими прочностными, электроизоляционными свойствами и химической стойкостью. К недостаткам этих смол относятся большая объемная усадка при отверждении, хрупкость, необходимость высокого давления формования для получения материалов с малой пористостью, а также токсичность, из-за которой область их применения в последние годы сильно уменьшилась, хотя до недавнего времени они были наиболее часто применяемыми терморезистивными матрицами. Наиболее широко эти смолы применяются для получения ПКМ с такими наполнителями, как древесина, бумага, ткань и стекло.

Аминоальдегидные смолы, называемые также аminosмолами, получают поликонденсацией карбамида (меламин, анилина) с формальдегидом. Наиболее распространены карбамидоформальдегидные смолы, называемые также карбамидными. В отвержденном состоянии аminosмолы отличаются свето- и дугостойкостью, устойчивостью к растворителям и смазочным маслам. К недостаткам ПКМ на основе аminosмол можно отнести склонность к растрескиванию при длительной эксплуатации и значительное водопоглощение. Применяются для получения ПКМ с такими же наполнителями, как и фенольные смолы.

Полиэфирные смолы разделяют на насыщенные и ненасыщенные. Из насыщенных полиэфирных смол, называемых также алкидными, в получении ПКМ применяют глифталевые смолы (глифталы), которые в основном модифицируют растительными маслами или жирными и смоляными кислотами [2]. В отвержденном состоянии глифталы обладают хорошей водостойкостью, атмосферостойкостью и термостойкостью до 150 °С, но неустойчивы к действию щелочей. Применяются для получения ПКМ с такими наполнителями, как слюда, стекло и бумага.

Ненасыщенные полиэфирные смолы представляют собой ненасыщенные олигомеры (олигоэфиры), например полимале-

инаты (полифумураты) и олигоэфиракрилаты, их смеси и их растворы в способных сополимеризоваться мономерами (стирол, метилметакрилат, диаллилфталат и др.). Растворение и сополимеризация с получением полиэфирмалеинатов (полиэфирфумаратов) и полиэфиракрилатов, а также ортофталевых, изофталевых и винилэфирных смол являются условиями отверждения этих смол. В отвержденном состоянии полиэфирные смолы отличаются водостойкостью, химической стойкостью к действию кислот, органических жидкостей и окислителей. Важными преимуществами этих смол являются малая вязкость, облегчающая совмещение с наполнителем, и способность отверждаться в широком интервале температур без применения высокого давления. К недостаткам полиэфирных смол относятся сравнительно невысокие механические свойства в отвержденном состоянии, невысокая адгезия ко многим наполнителям, достаточно большая усадка, невысокая стойкость к щелочам, и горючесть. Следует отметить, что эти недостатки в настоящее время могут быть уменьшены за счет введения различных добавок и получения модифицированных полиэфирных смол. Необходимо учитывать наличие в полиэфирных смолах токсичных соединений, в первую очередь стирола, который растворяет полиэфир и сополимеризуется с ним в процессе приготовления и отверждения смолы. Стирол составляет до трети состава полиэфирных смол [3]. В основном эти смолы применяют для получения ПКМ с волокнистыми наполнителями и в первую очередь стекловолокнами.

Кремнийорганические смолы, называемые также силиконовыми или полиорганосилоксановыми, в отвержденном состоянии могут применяться в широком интервале температур (от –200 до +350 °С), характеризуются высокими диэлектрическими свойствами, химической стойкостью и гидрофобностью (используется для создания водоотталкивающих покрытий). К недостаткам кремнийорганических смол относятся сравнительно низкие механические свойства, формование при высоких давлениях и длительный цикл отверждения. Применяется для получения ПКМ с волокнистыми и листовыми наполнителями.

Эпоксидные смолы отличаются высокими адгезионными свойствами, отверждением в широком интервале температур при малой усадке и возможностью долго находиться в неотвержденном состоянии, что важно при получении пропитанных полуфабрикатов (препрегов). В отвержденном состоянии эпоксидные смолы отличаются

высокими механическими свойствами и химической стойкостью, однако у них низкая теплостойкость, что проявляется в уменьшении прочности и жесткости с повышением температуры. Применяются для получения ПКМ с такими наполнителями, как волокна, ткани и бумаги [1].

Полиимидные смолы также отличаются долгим периодом нахождения в неотвержденном состоянии. Наибольшее распространение среди полиимидных получили бисмалеимидные связующие [2]. Отвержденные полиимиды отличаются термостойкостью, химической стойкостью, высокими механическими свойствами и низким тепловым коэффициентом расширения. Недостатком являются технологические трудности применения, связанные с потерей пластичности и растворимости на конечных стадиях получения. Как и большинство терморезистивных матриц применяются для получения ПКМ с волокнистыми наполнителями.

Полиуретановые смолы обладают хорошей адгезией к большинству наполнителей, не растворяются в воде и во многих растворителях (кроме сильнополярных растворителей), устойчивы к действию кислот. В отвержденном состоянии отличаются эластичностью, теплостойкостью и хорошими диэлектрическими свойствами. К недостаткам относятся горючесть и токсичность [2]. Применяются для получения ПКМ со стеклянным наполнителем, наполнителями в виде микросфер, а также резиновой крошки.

Фурановые смолы характеризуются высокими теплостойкостью и химической стойкостью, но при этом у них малая жизнеспособность, т.е. промежуток времени от момента приготовления до начала гелеобразования. Другим недостатком этих смол является высокая температура саморазогрева смесей в процессе реакции поликонденсации. Применяются для получения полимербетонов, а также ПКМ с такими наполнителями, как стекло, асбест, дерево и графит.

В качестве термопластичных матриц применяют как чистые полимеры, так и композиции, включающие пластификаторы, стабилизаторы, растворители, красители. Особенностью термопластов является способность обратимо переходить при нагревании в высокоэластичное либо вязкотекучее состояние [4]. При выборе термопласта нужно учитывать особенности его переработки, степень кристалличности и возможность деструкции. Так полимеры кристаллической структуры обладают повышенной теплостойкостью, химической стойкостью, прочностью и плотностью,

низкими эластичностью, поверхностным трением, а также высокой усадкой и анизотропией свойств. Полимеры аморфной структуры обладают одинаковыми физико-механическими свойствами во всех направлениях, характеризуются низкой усадкой при литье, средними химической стойкостью и износостойкостью, высоким поверхностным трением, и они, как правило, прозрачные. Рассмотрим полимеры, наиболее широко применяемые в качестве термопластичных матриц.

Полиэтилен (ПЭ) хорошо выдерживает ударные нагрузки без разрушения, придает композиту диэлектрические свойства, водостойкость, стойкость к кислотам и низкое водопоглощение. Этот полимер склонен к фотохимической деструкции, а его термодеструкция протекает при температуре 290 °С. Различают ПЭ низкого давления (высокой плотности), который отличается более высокой прочностью, теплостойкостью и химической стойкостью, и ПЭ высокого давления (низкой плотности), у которого более высокая газопроницаемость. ПЭ хорошо сваривается и механически обрабатывается [1, 2].

Полипропилен (ПП) обладает высокой износостойкостью, водостойкостью, стойкостью к кислотам и щелочам, имеет самую высокую среди термопластов прочность на изгиб. Этот полимер является хорошим диэлектриком, однако неустойчив к действию сильных окислителей и отличается низкой морозостойкостью (–5 °С). Медленно окисляется на воздухе, а в отсутствие воздуха его термодеструкция проявляется при 300 °С. Также хорошо сваривается и механически обрабатывается [1, 2].

Полистирол (ПС) также является хорошим диэлектриком, обладает средней химической стойкостью, высокой радиационной стойкостью, однако отличается хрупкостью, низкой теплопроводностью и легко подвергается старению. Термодеструкция начинается при температуре выше 266 °С [1, 2]. Сополимеры стирола обладают более высокой термостойкостью и стойкостью к ударным нагрузкам. Широко распространены сополимеры стирола с бутадиеном (ударопрочный полистирол – УПС), сополимер стирола с акрилонитрилом, отличающийся масляно-бензостойкостью, а также тройной сополимер акрилонитрила, бутадиена и стирола (АБС-пластик) с исключительно высокими прочностными характеристиками, химической стойкостью, теплостойкостью и хорошей совместимостью с металлами [2].

Поливинилхлорид (ПВХ) является аморфным полимером с хорошими элек-

троизоляционными свойствами, стойким к химическим реагентам и не поддерживающим горение. Он атмосферостоек, но обладает низкими морозостойкостью (-10°C) и теплостойкостью. Термодеструкция происходит при температуре $150\text{--}170^{\circ}\text{C}$ [1]. Кроме того, непластифицированный ПВХ отличается жесткостью и низкой термостабильностью, а пластифицированный ПВХ – эластичностью и более высокой морозостойкостью, однако его недостаток – склонность к постепенной миграции пластификатора. Стоит отметить, что ПВХ превосходит все другие полимеры по возможности модификации различными добавками, что позволяет получить материал, обладающий необходимыми для условий эксплуатации свойствами.

Политетрафторэтилен (ПТФЭ или тефлон) отличается высокой степенью кристалличности (95%), температурой плавления $310\text{--}315^{\circ}\text{C}$ и самой большой среди полимеров плотностью ($2100\text{--}2300\text{ кг/м}^3$). Это непрозрачный полимер с низким коэффициентом трения, хороший диэлектрик, не подвержен действию грибков и отличается самой высокой среди полимеров химической стойкостью. Его термодеструкция начинается при 415°C [1]. В меньшей степени как связующие применяются и другие фторполимеры (фторопласты или фторлоны), такие как политрифторхлорэтилен, поливинилиденфторид, а также сополимеры тетрафторэтилена (ТФЭ) и хлортрифторэтилена [2].

Полиэтилентерефталат (ПЭТФ или ПЭТ) отличается прочностью, износостойкостью, низким коэффициентом трения, гигроскопичностью, стабильностью формы изделий, химической стойкостью, а также стойкостью к световым, рентгеновским и γ -лучам. К недостаткам можно отнести средние диэлектрические свойства [1, 2].

Полиметиленоксид (полиформальдегид) относится к линейным полимерам, хорошо сопротивляется усталостным и динамическим знакопеременным нагрузкам, устойчив к нейтральным растворителям и щелочам, обладает низкой ползучестью, хорошей водостойкостью, высокими износостойкостью, жесткостью и механической прочностью, низким коэффициентом трения и хорошо обрабатывается резанием [1, 2]. К недостаткам относятся чувствительность к минеральным кислотам, склонность к ультрафиолетовой и фотохимической деструкциям, горючесть, высокая усадка при формовании, слабая адгезия к металлам, невысокая цветостойкость и токсичность продуктов деструкции.

Полифениленоксид (ПФО) легко перерабатывается, в том числе повторно, нетоксичен, отличается теплостойкостью, износостойкостью, высокой стабильностью размеров и высокой ударной вязкостью, негорючестью, хорошими диэлектрическими свойствами, стойкостью к агрессивным средам и грибку. Недостатками являются высокая стоимость и высокая вязкость расплава. Из ПФО можно получать тонкостенные изделия сложной формы [1].

Полифениленсульфид (ПФС) характеризуется высокой термостойкостью (260°C), устойчивостью к окислению, радиационной и химической стойкостью, жесткостью и прочностью, низким водопоглощением, огнестойкостью и диэлектрическими свойствами. Широко используется для пропитки тканей, получения ПКМ с минеральными наполнителями и стекловолокном [1, 2].

Поликарбонат (ПК) прозрачен, обладает низкой гигроскопичностью, стабильностью формы изделий, хорошими теплоизоляционными свойствами, огнестойкостью и стойкостью к действию микроорганизмов [1]. Недостатками ПК являются малая поверхностная твердость (легко царапается), высокий коэффициент теплового расширения, ультрафиолетовая деструкция, нестойкость к щелочам, концентрированным кислотам и ацетону. ПК легко механически обрабатывается.

Полиарилаты обладают высокой прочностью и термостойкостью и могут конкурировать с конструкционными металлическими материалами. Отличаются стойкостью к ультрафиолетовому и ионизирующему излучениям, разбавленным агрессивным средам [1].

Полиакрилаты, среди которых наиболее распространен полиметилметакрилат (ПММА), отличаются прозрачностью, атмосферостойкостью, механической прочностью, хорошими диэлектрическими свойствами, морозостойкостью, а также водостойкостью и химической стойкостью при обычной температуре. Недостатками этих полимеров являются низкая теплостойкость и малая поверхностная твердость.

Полиамиды (ПА) разделяют на алифатические и ароматические. Известны полиамиды, содержащие в основной цепи как алифатические, так и ароматические фрагменты. Все полиамиды отличаются высокой твердостью, прочностью на изгиб, износоустойчивостью, водостойкостью, стойкостью к маслам и растворителям, хорошей совместимостью с металлами. Для алифатических полиамидов характерны низкая теплостойкость ($100\text{--}120^{\circ}\text{C}$), более высокая реакционная способность, а арома-

тические полиамиды отличаются высокой теплостойкостью (300–400 °С), стойкостью к термической и термоокислительной деградации [2].

Полиимиды (ПИ) отличаются стабильностью физико-механических свойств в широком температурном интервале (от минус 200 до плюс 300 °С). Для изделий из ПИ характерны высокая стабильность размеров, низкая ползучесть при высоких температурах, низкий коэффициент трения, устойчивость к действию γ -излучения, быстрых электронов и нейтронов, а также стойкость к органическим растворителям и разбавленным кислотам [1, 2].

Разновидностью полиимидов являются полиэфиримиды (ПЭИ), отличающиеся хорошими диэлектрическими свойствами, высокой прочностью при растяжении, жесткостью, низким коэффициентом теплового расширения, стойкостью к кислотам, маслам, бензину, спиртам и слабым щелочам, устойчивостью к действию γ -излучения [2]. Полиэфиримиды сохраняют свои свойства в интервале температур от –70 до +180 °С. Основным недостатком является не очень хорошая стойкость к трещинам и чувствительность к горячим гидравлическим жидкостям.

Полисульфоны (ПСФ) обладают прочностью, стойкостью к радиоактивному излучению, хорошими диэлектрическими свойствами, химической стойкостью, термостойкостью, прозрачностью и негорючестью. Могут использоваться при температурах от –100 до +200 °С. Недостатком ПСФ является высокая стоимость [2].

Полиэфиркетоны (ПЭК), среди которых наиболее распространен полиэфирэфиркетон (ПЭЭК), отличаются деформационной теплостойкостью, термостойкостью, химической и радиационной стойкостью, низким водопоглощением, высокой ударной прочностью и хорошими диэлектрическими свойствами. Недостатками ПЭК являются сложность переработки и высокая стоимость [2].

Поливинилацетат (ПВА) обладает хорошими адгезионными свойствами, светостойкостью и эластичностью, но обладает малой твердостью, низкими теплостойкостью и морозостойкостью, невысокими водостойкостью и химической стойкостью. ПВА хорошо совмещается с пластификаторами и различными добавками, что повышает его адгезионные свойства, водостойкость и поверхностную твердость [5].

Кроме того, для всех термопластов характерна более высокая производительность при переработке и возможность формования изделий сложной формы и больших размеров по сравнению с реакто-

пластами. Другими преимуществами является возможность вторичной переработки, а значит, и использования отходов производства и потребления [4, 6], практически бесконечная жизнеспособность препрегов, более низкая горючесть и токсичность продуктов горения, сочетание прочности и теплостойкости. В основном термопласты применяются для получения ПКМ с разнообразными порошкообразными наполнителями, в первую очередь минеральными (мел, кварц и др.), а также волокнами, в основном стеклянными.

Для рассмотренных связующих преимущества могут быть усилены, а недостатки уменьшены путем их модификации [5–8]. Перспективной в настоящее время является модификация одних синтетических смол другими с получением новых соединений, например эпоксидно-фенольные смолы обладают повышенной термостойкостью по сравнению с эпоксидными, а эпоксидно-полиэфирные – повышенной стойкостью к ударным нагрузкам. Кроме того, посредством модифицирующих соединений или введения отвердителей из термопластичных связующих могут быть получены терморезактивные, такие как полиакрилатные и полиамидные смолы, а из терморезактивных связующих могут быть получены термопластичные, например термопластичные полиуретаны. Другим перспективным направлением развития технологии получения ПКМ является комбинирование нескольких связующих с получением так называемых полиматричных композиционных материалов. Однако основным способом модификации свойств ПКМ остается применение различного рода наполнителей.

Таким образом, за счет многообразия применяемых связующих и их свойств, а также за счет широких возможностей их модификации возможно совершенствование существующих и создание новых ПКМ. В этом направлении проводится большое количество разработок, что подтверждает тенденцию к расширению объемов производства и использования ПКМ в самых разнообразных областях человеческой деятельности, из которых они за счет своих преимуществ со временем смогут вытеснить другие материалы.

Список литературы

1. Бондалетова Л.И., Бондалетов В.Г. Полимерные композиционные материалы (часть 1) [Текст]: учебное пособие / Л.И. Бондалетова, В.Г. Бондалетов. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2013. – 118 с.
2. Алентьев А.Ю., Яблокова М.Ю. Связующие для полимерных композиционных материалов [Текст]: учебное пособие / А.Ю. Алентьев, М.Ю. Яблокова. – М.: МГУ имени М.В. Ломоносова, 2010. – 69 с.

3. О полиэфирных смолах [Электронный ресурс] // группа компаний композит: сайт. – URL: http://www.composite.ru/materialy1/smoly_poliefirnye/smoly_term/ (дата обращения: 28.05.2017).
4. Шахова В.Н., Воробьева А.А., Виткалова И.А., Торлова А.С., Пикалов Е.С. Современные технологии переработки полимерных отходов и проблемы их использования [Электронный ресурс] / В.Н. Шахова, А.А. Воробьева, И.А. Виткалова, А.С. Торлова, Е.С. Пикалов // Современные наукоемкие технологии. – 2016. – № 11–2. – С. 320–325.
5. Чухланов В.Ю., Селиванов О.Г., Трифонова Т.А. Поливинилацетатные связующие материалы, модифицированные алкоксисилоном [Текст] / В.Ю. Чухланов, О.Г. Селиванов, Т.А. Трифонова // Строительные материалы. – 2014. – № 9. – С. 52–54.
6. Чухланов В.Ю., Селиванов О.Г., Селиванова Н.В. Новая защитная композиция на основе модифицированно-го вторичного полистирола для строительных конструкций [Электронный ресурс] / В.Ю. Чухланов, О.Г. Селиванов, Н.В. Селиванова // Фундаментальные исследования. – 2014. – № 9–2. – С. 297–301.
7. Чухланов В.Ю., Селиванов О.Г., Селиванова Н.В., Чухланова Н.В. Разработка и исследование свойств защитного покрытия на основе модифицированного полиуретана [Электронный ресурс] / В.Ю. Чухланов, О.Г. Селиванов, Н.В. Селиванова, Н.В. Чухланова // Фундаментальные исследования. – 2014. – № 6–7. – С. 1365–1368.
8. Чухланов В.Ю., Селиванов О.Г., Селиванова Н.В. Разработка защитного полимерного покрытия повышенной огнестойкости на основе модифицированного полиуретана, наполненного шламовым отходом [Электронный ресурс] / В.Ю. Чухланов, О.Г. Селиванов, Н.В. Селиванова // Современные проблемы науки и образования – 2014. – № 3. URL: <https://science-education.ru/ru/article/view?id=13214> (дата обращения: 26.05.2017).