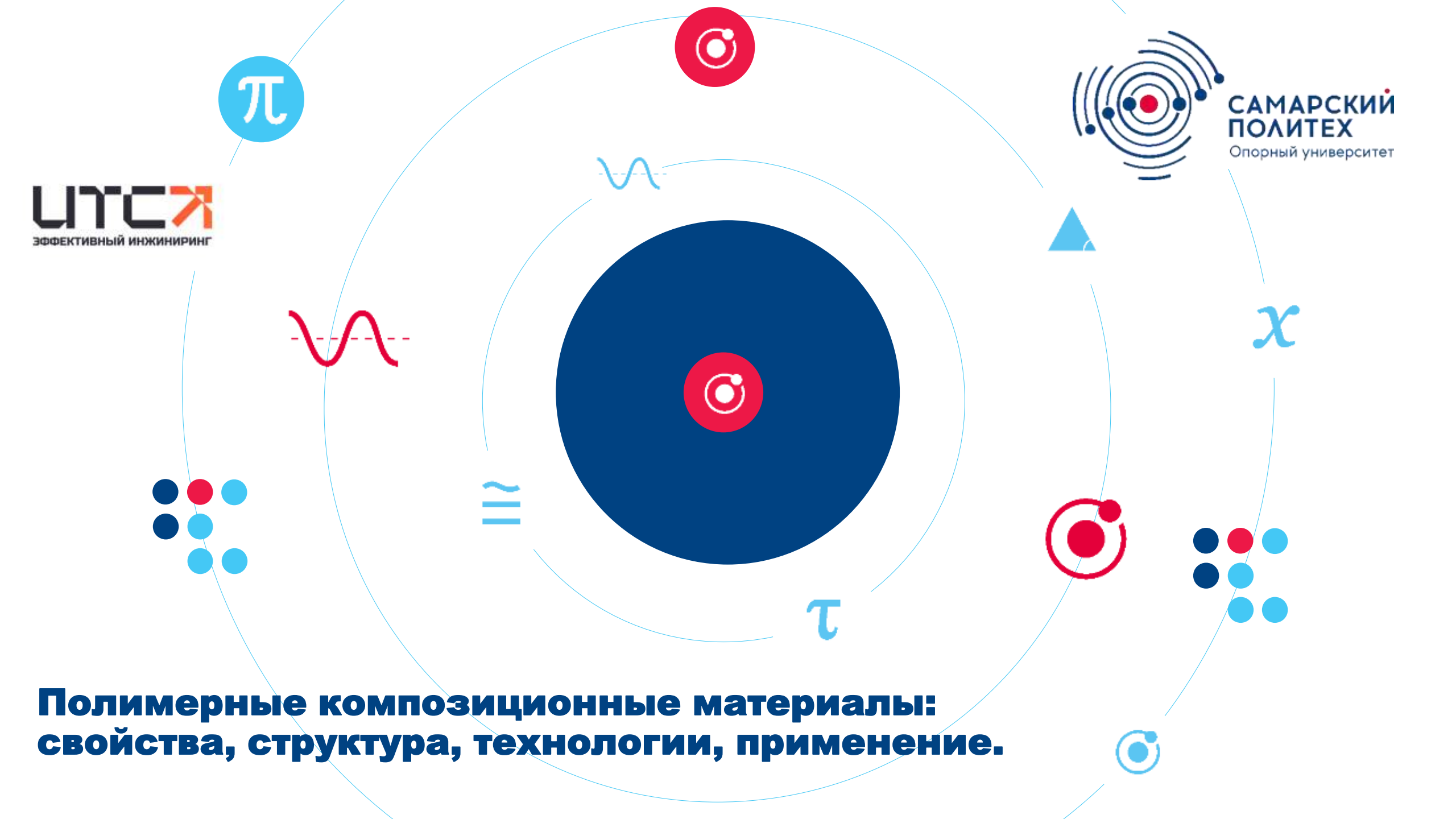


ЭФФЕКТИВНЫЙ ИНЖИНИРИНГ

САМАРСКИЙ ПОЛИТЕХ
Опорный университет

Полимерные композиционные материалы: свойства, структура, технологии, применение.

«Наука и техника, подобно литературе и искусству, имеют свои модные фразы и штампы. Одним из самых модных в наше время является выражение ***«композиционные материалы»***, содержащее в новой форме очень старую и простую мысль о том, что совместная работа разнородных материалов дает эффект, равносильный созданию нового материала, свойства которого количественно и качественно отличаются от свойств каждого из его составляющих».

Альберт Дитц, профессор MTI

Полимерные композиты – «чемпион» среди продуктов химических технологий. Благодаря своим уникальным характеристикам в каждом конкретном случае *–легкости, прочности, стойкости к механическим и химическим воздействиям* – они востребованы различными отраслями промышленности, которые выступают драйверами стимулирования развития рынка полимеров.

Наиболее перспективными и массовыми потребителями выступают строительная индустрия, машиностроение, железные дороги, ЖКХ, электроника, электротехника, ветроэнергетика, упаковка.

Особый спрос на *инженерные пластики*, *покрытия для трубопроводов, клеи-расплавы и термоэластопласты*. Такая широкая востребованность продукции обеспечивает устойчивую тенденцию роста данного сегмента 5–6% в год.

По прогнозам аналитической компании *Markets & Markets* (США), мировой рынок композитов, объем которого в 2022 году составлял 80,2 млрд долл., к 2025 г. вырастет до 116 млрд долл.

ЭФФЕКТИВНЫЙ ИНЖИНИРИНГ

САМАРСКИЙ ПОЛИТЕХ
Опорный университет



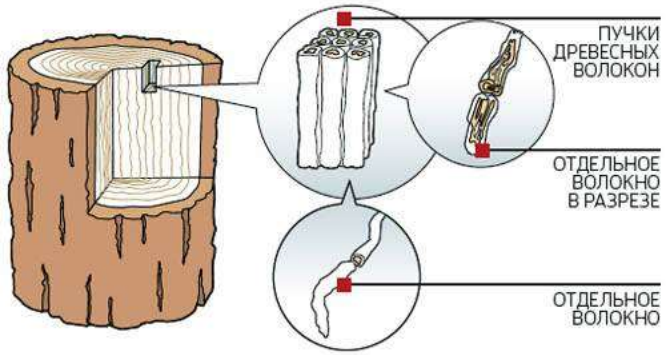
Немного, совсем немного истории

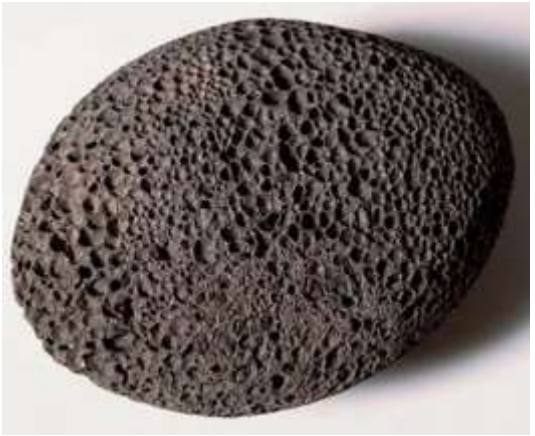
Немного истории.....

Представление о композиционных материалах заимствовано человеком у природы:









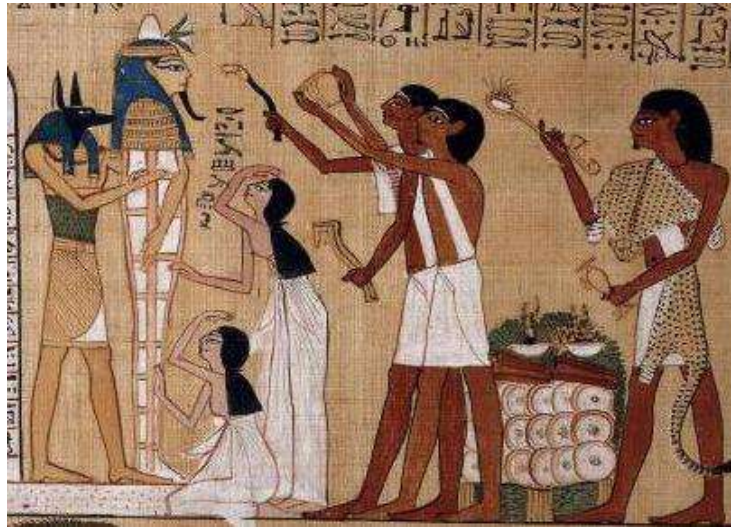
гранит (кварц+полевой шпат+слюда);
древесина (целлюлоза+лигнин+смолы+воска);
кость (кальцит+ жидкая фаза(кровь);
пемза, туф, пробка – газонаполненные материалы.

Немного истории.....

Первые упоминания об армированных строительных материалах можно найти в Библии (Ветхий Завет, Исход, гл.5) *«И сказал фараон:… Не давайте впредь народу соломы для делания кирпича как вчера….А кирпичей наложите на них то же урочное число… и не убавляйте»*.

Даже самые первые, высушенные на солнце *кирпичи,* появившиеся за 5000 лет до н. э., были сложными материалами. В них добавляли *измельченные камни или материалы органического происхождения (солома)*, чтобы уменьшить усадку и растрескивание.

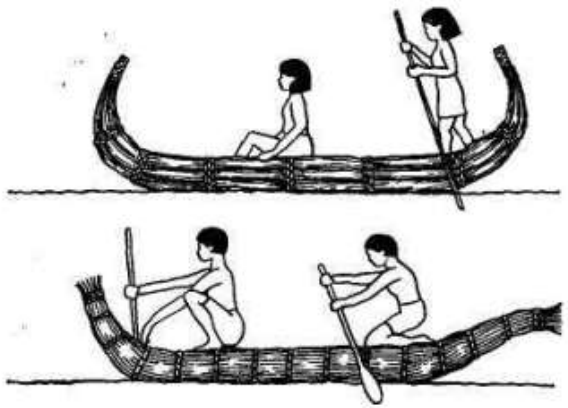






Немного истории.....

Первые армированные материалы на полимерной основе использовались в Вавилоне в период от 4000 до 2000 лет до н. э. Это были материалы на основе ***армированной битумной смолы***. В Египте и Месопотамии строили речные суда из тростника, пропитанного битумом. По конструкции они аналогичны судам, используемым даже в настоящее время жителями дельты Нила, и их с некоторым допущением можно считать ***предшественниками*** современных судов из стеклопластика.







Немного истории.....

Искусство *мумифицировния* в Египте можно считать первым примером использования метода ленточной намотки. Тело после соответствующей обработки обматывали лентой из ткани и пропитывали природной смолой. Этот процесс в принципе аналогичен процессу изготовления намоткой современных корпусов ракетных двигателей, антенных обтекателей, емкостей, труб, сосудов, работающих под давлением, несмотря на различие в материалах





Немного истории.....

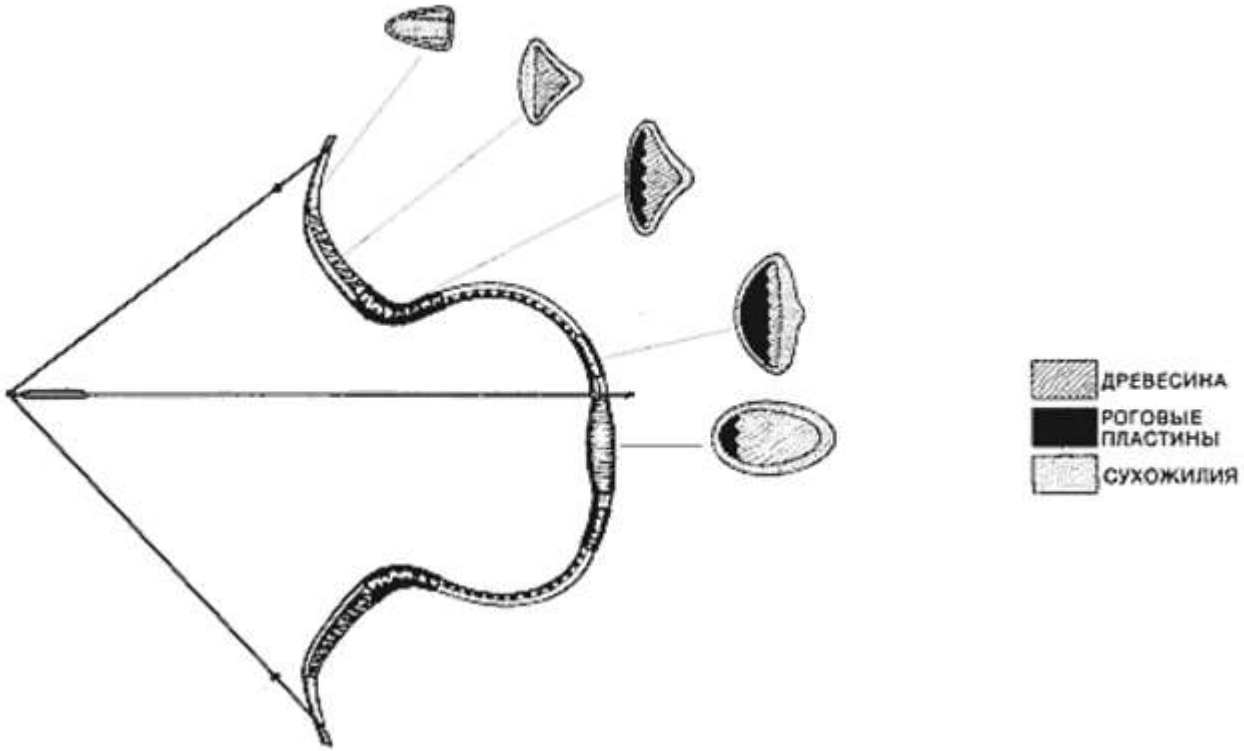
В древней Индии деревянные стволы пушек обматывали лианами и также пропитывали смолами. Процесс отверждения смол доходил до нескольких месяцев, однако полученные результаты – дальность и точность стрельбы, легкость при транспортировке все оправдывали.





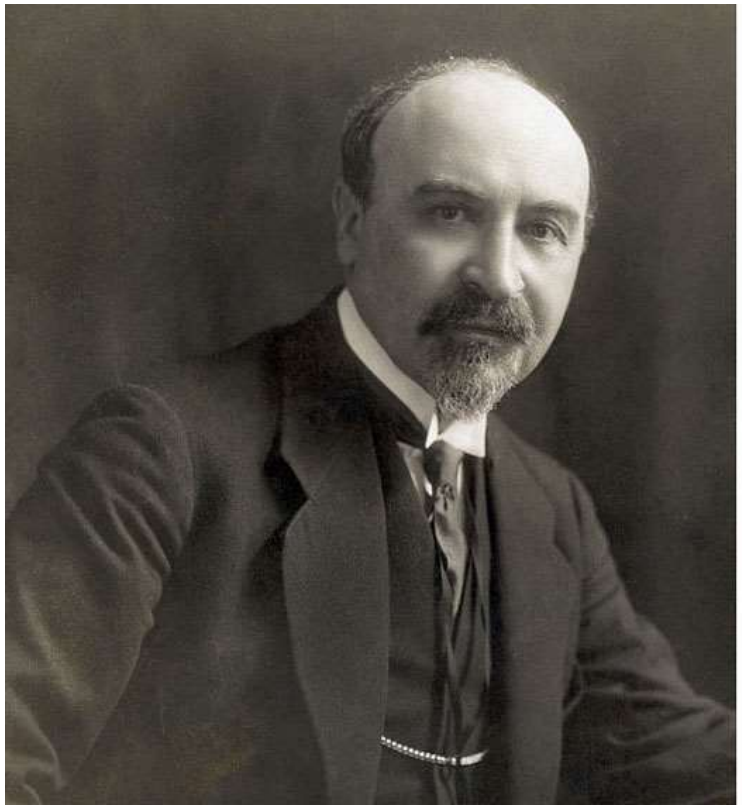
Немного истории.....

Ярким примером эффективного использования композитов в средние века является применение в войсках Чингисхана двухслойных конструкций лука, наружная и внутренняя части которого собирались из различных пород дерева, а затем обматывались кожей или сухожилиями и склеивались.



Немного истории.....

В 1907 году бельгийский ученый Лео Хендрик Бакеланд разработал метод промышленного производства фенольных смол типа ***«Баккелит»*** - первых синтетических материалов.







Немного истории.....



Бутлеров Александр Михайлович – синтез изобутилена и изучение его полимеризации



Кучеров Михаил Григорьевич – синтез поливинилацетата



Лебедев Сергей Васильевич – теория полимеризации непредельных соединений, разработка первого в мире промышленного способа получения синтетического каучука. Под его руководством построен первый завод по производству СК.

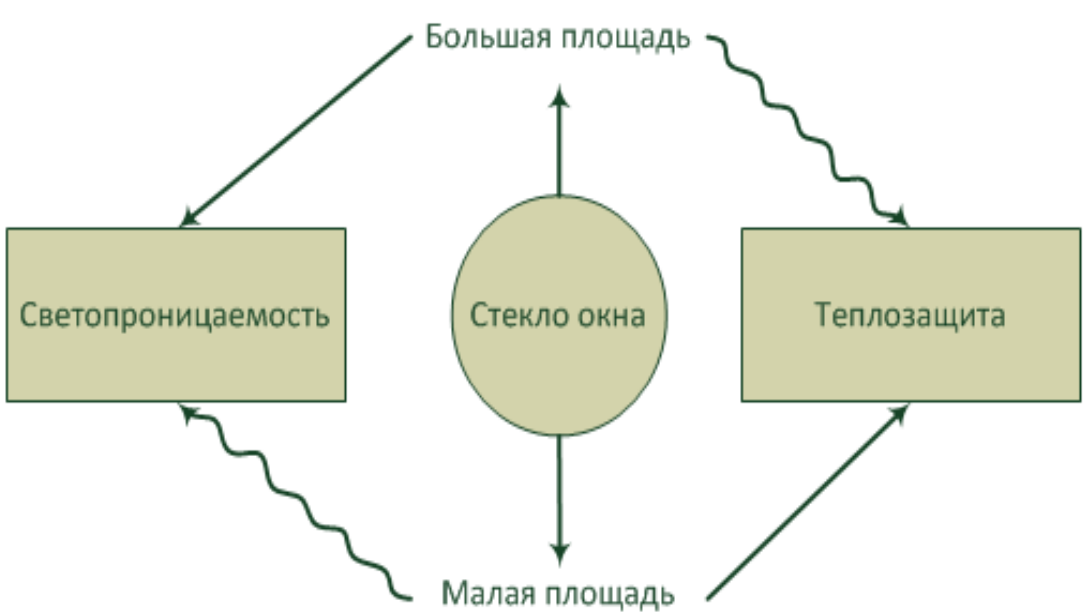
Немного истории.....

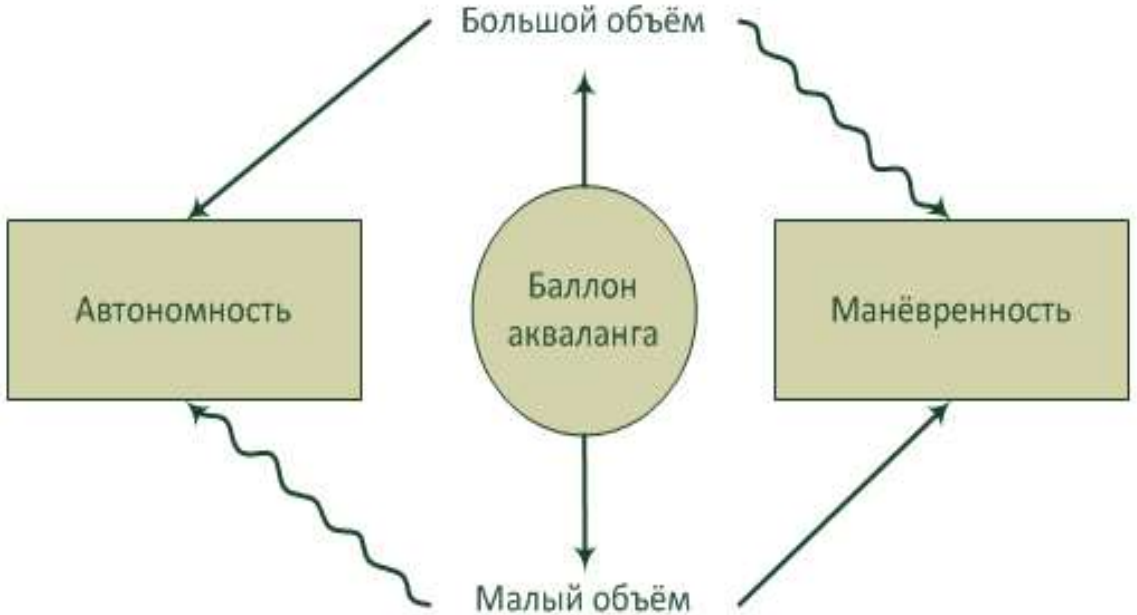
Петров Григорий Семенович – в 1913 году открыл новый вид пластмасс «карболит» (фенол - формальдегидная смола, отвержденная в присутствии нефтяных сульфокислот («контакт Петрова»). В 1915 г. в Орехово – Зуево построен первый в России завод пластмасс «Карболит», существующий до сих пор.





Зачастую требования, предъявляемые потребителем к материалам, могут носить ***противоречивый характер***.



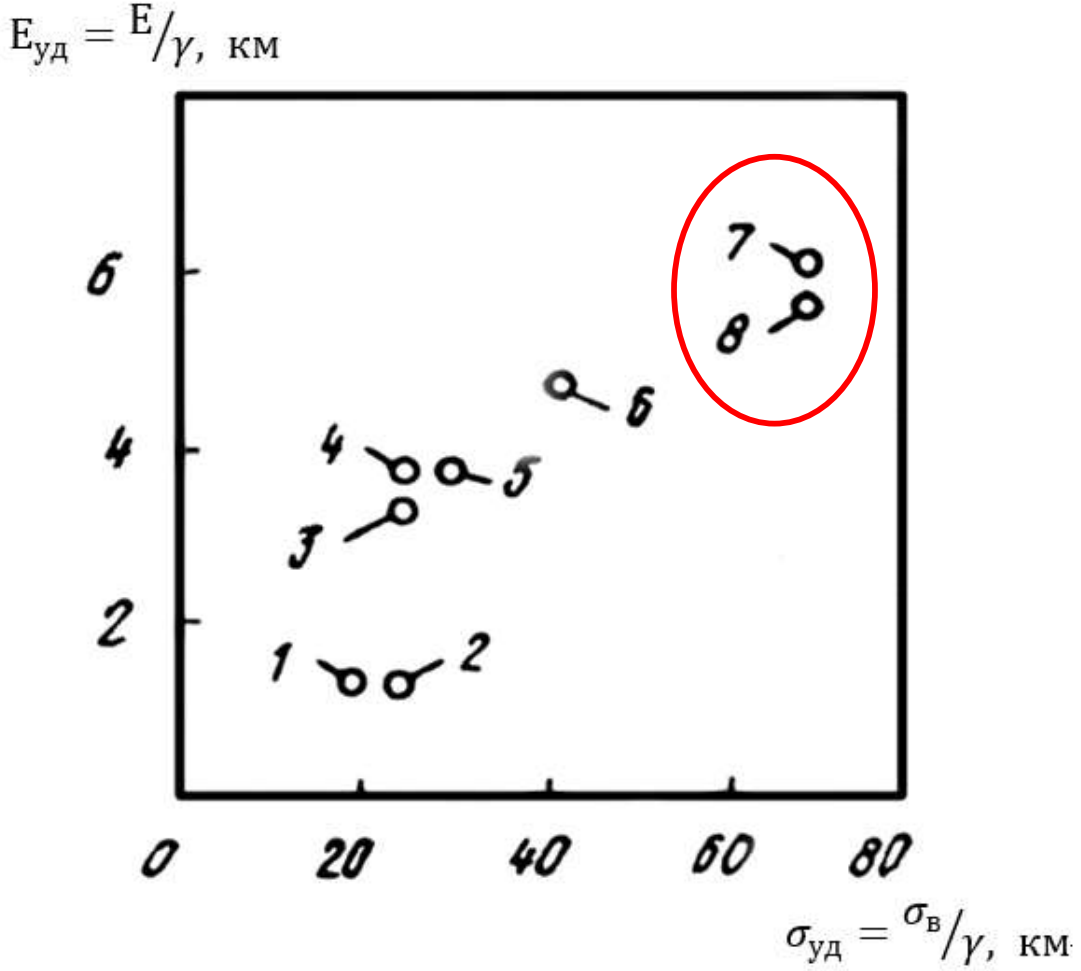


Решение этой задачи как раз и можно осуществить путем использования ***композиционных*** материалов.

Композиционные материалы (композиты) состоят из двух и более компонентов, количественное соотношение которых должно быть сопоставимым. Компоненты существенно отличаются по свойствам, а их сочетание дает *синергический эффект*, который трудно предусмотреть заранее. *Например*: стеклохолст – достаточно хрупкий материал (удельная энергия разрушения 0,68 кг/мм), эпоксидная смола в отвержденном состоянии также достаточно хрупка (удельная энергия разрушения 0,021 кг/мм). Но стеклотекстолит на их основе обладает энергией разрушения уже в 1,7 кг/мм.

Сравнительные характеристики некоторых конструкционных материалов

Наименование показателя	Полимер	ПКМ	Сталь	Сплавы Al	Сплавы Ti
Плотность	800-2200	12-20000	6900-8000	2500-3000	4500-5000
Рабочая температура	-270 +600	-270 +3000	-30 +700	-50 +400	-100 +700
Модуль упругости	0,1-10	0,01-1000	210	77	110
Прочность	1-200	0,1-4000	1760	560	1050
КЛТР	$1*10^{-4}$ до $5*10^{-4}$	$0,05*10^{-5}$ до $1*10^{-4}$	$1,1*10^{-5}$	$2*10^{-5}$	$3*10^{-5}$
Электрическое сопротивление	10^{8} - 10^{17}	10^{-5} - 10^{19}	10^{-6}	10^{-6}	10^{-2}
Теплопроводность	0,12-0,45	0,02-200	100	200	10



Взаимосвязь удельной прочности и удельного модуля упругости некоторых материалов, армированных волокнами [50 об. %]:

1 — алюминий; *2* — титан и сталь; *3* — титан, армированный бериллиевой проволокой; *4* — титан, армированный волокнами SiC; *5* — титан, армированный волокнами борсика (SiC/B/W); *6* — алюминий, армированный борными волокнами; ***7* — эпоксидная смола, армированная волокнами графита; *8* — эпоксидная смола, армированная борными волокнами**

Удельные затраты энергии на производство КМ и изделий из них (кВт*час)

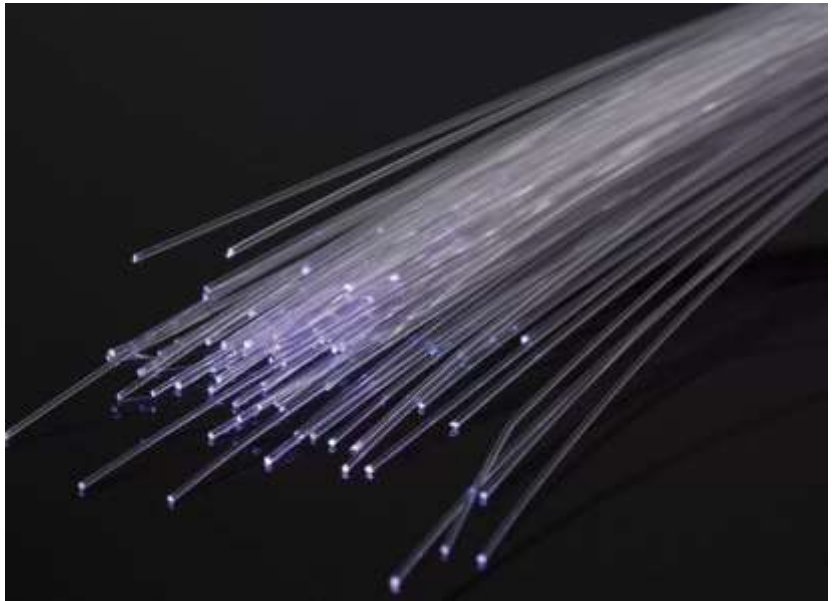
Материал	Расчет на 1 кг материала	Расчет на 1 кг изделия
Эпоксиуглепластик	33,0	72,7
Сталь	35,2	220,4
Алюминий	48,5	392,4
Титан	189,5	1543,2

Важно и то, что в отходы при изготовлении деталей из полимерных композитов идет не более 10÷30% материала, в то время как у аналогичных деталей из высокопрочных сплавов алюминия и титана, применяемых в авиации, отходы могут в 4÷12 раз превышать массу изделия.

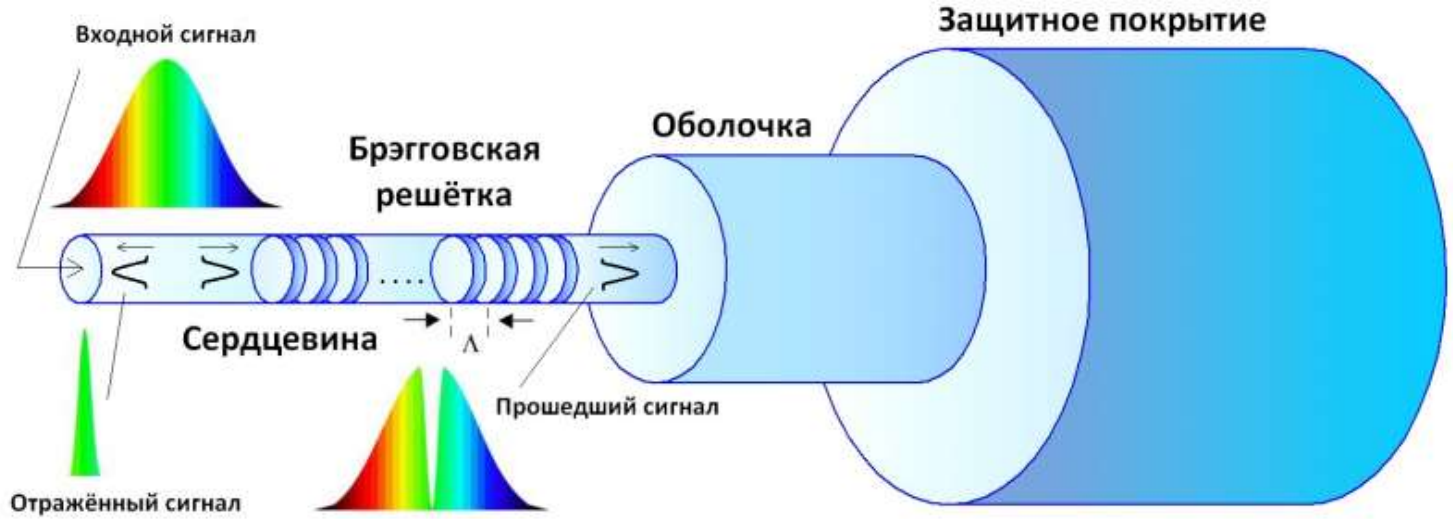
В конце XX в. в материаловедении появился новый термин - ***«интеллектуальный»*** материал. Принятое понятие определяет его как конструкционный материал, способный к ***самодиагностированию*** и ***самоадаптации***. Эти материалы должны уметь *распознавать* возникающую ситуацию (*сенсорная функция*), *анализировать* ее и *принимать решение* (*процессорная функция*), а также *возбуждать* и *осуществлять необходимую реакцию* (*исполнительная функция*).

В настоящее время **не существует** композитов, которые отвечали бы всем перечисленным требованиям. Однако поэтапно эти задачи могут быть решены, прежде всего - задачи по созданию материалов, информирующих о своем состоянии, о приближении эксплуатационных нагрузок к предельно допустимым, о трещинообразовании, химической коррозии, водопоглощении и т. д.

Основным требованием, предъявляемым к *сенсорным* элементам «интеллектуальных» композитов, является чувствительность к механическому состоянию материала и способность распределяться по всему объему. Идеальный сенсор должен превращать деформацию или смещение непосредственно в электрические сигналы. При этом желательно, чтобы сенсорные элементы функционально входили в состав материала и не снижали его физико-механические свойства (например - токопроводящие волокна, которые можно внедрять в структуру композита в процессе его формования).



Оптические волокна передают информацию о месте, где «интеллектуальный композит» перегружен, или где произошло его разрушение. Световоды оборудованы с равными интервалами *решетками Брэгга*, которые отражают определенную длину волн светового спектра. Если оптоволокно деформируется, то длина волн изменяется.



Стекловолокна служат для обнаружения деформаций в материале, а волокна AMF (пластичный металл) выполняют две функции. Когда «интеллектуальный композит» испытывает перегрузку и ломается, вплетенные пластичные металлические волокна позволяют избежать его ослабления. И если по этим волокнам пропустить электрический ток для их нагревания, то происходит эффект вспоминания формы, и композит снова приобретает свою первоначальную форму.



Фирмы, создающие ветряные электрогенераторы, с помощью «интеллектуальных» композитов осуществляют мониторинг состояния лопастей, имеющих диаметр до 100 м и более. Помещенные внутри лопасти оптические волокна позволяют следить за ее структурной целостностью и оценивать нагрузки, действующие на лопасти с тем, чтобы автоматически поддерживать их на оптимальном уровне.

ЭФФЕКТИВНЫЙ ИНЖИНИРИНГ

САМАРСКИЙ ПОЛИТЕХ
Опорный университет

Области применения полимерных композиционных материалов

Применение ПКМ позволяет создавать изделия высокого весового соотношения (отношение веса оболочки к ее объему), т.к. полезная масса, выведенная на околоземную орбиту, составляет лишь несколько процентов от веса ракеты-носителя, соответственно ее стоимость достигает нескольких десятков тысяч долларов за килограмм.

В составе ракетных систем имеется много элементов, выполненных из композитов. Это ***теплозащита реактивных сопел***, изготовленных из углерод-углеродных материалов, ***защитные кожухи***, ***коммуникационные трубы***, ***перегородки, грузовые контейнеры***, ***головные обтекатели.*** Обтекатель состоит из специальных сотовых углепластиковых панелей, изготовленных ручной выкладкой с последующим прессованием в автоклаве. Вес углепластиковой панели на 35% ниже, аналогичной панели из стеклопластика и на 70% чем из титана.

В конструкциях спутников, пилотируемых и непилотируемых космических кораблей, космических станций также имеется много элементов, выполненных из ПКМ - ***защитные кожухи антенн***, ***трубчатые фермы, панели, несущие конструкции теплозащиты, каркасы солнечных батарей, створки люков, перегородки*** и др. Во многих космических аппаратах более 15% веса составляют ПКМ, главным образом углепластики.

С помощью ПКМ на основе углепластиков решаются такие специальные задачи как создание элементов конструкций, сохраняющих свои размеры в широком диапазоне температур. Например, у основания для установки астротелескопа «Спектр Радиоастрон», изготовленного из углепластика, тепловая деформация трубы длиной 2,5 м не превышает 200 мкм в диапазоне от +200 до -200 гр.



Такие конструкции нужны и на земле. Ученые Европейского ядерного центра (*CERN)* в Швейцарии используют размеростабильную опорную конструкцию, на которой установлены 10 тысяч датчиков с точностью позиционирования 50 мкм для проведения экспериментов по регистрации новых элементарных частиц, существование которых предсказано теоретически.

ЭФФЕКТИВНЫЙ ИНЖИНИРИНГ

САМАРСКИЙ ПОЛИТЕХ
Опорный университет





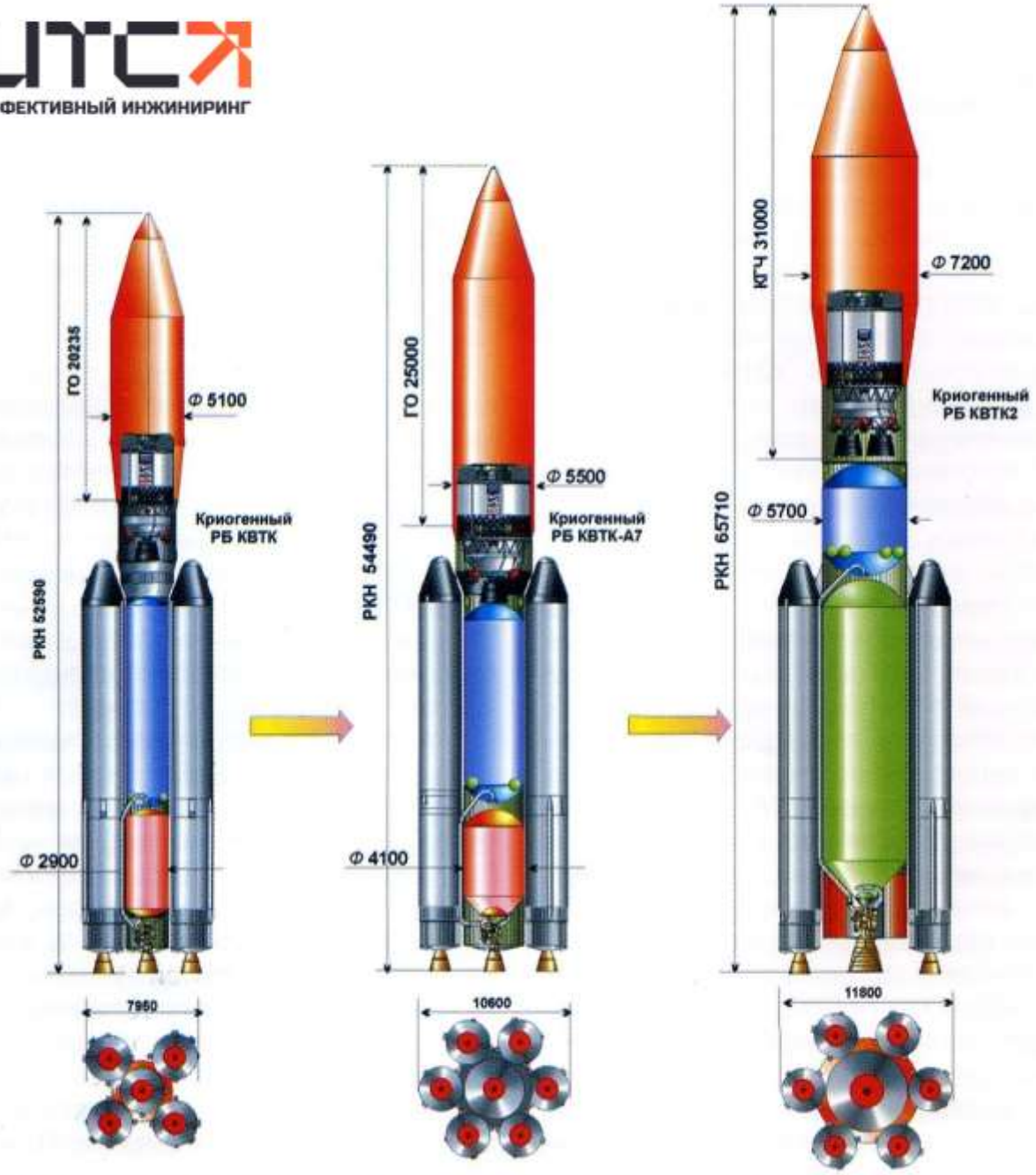
Транспортно – пусковые контейнеры



ЭФФЕКТИВНЫЙ ИНЖИНИРИНГ

САМАРСКИЙ ПОЛИТЕХ
Опорный университет

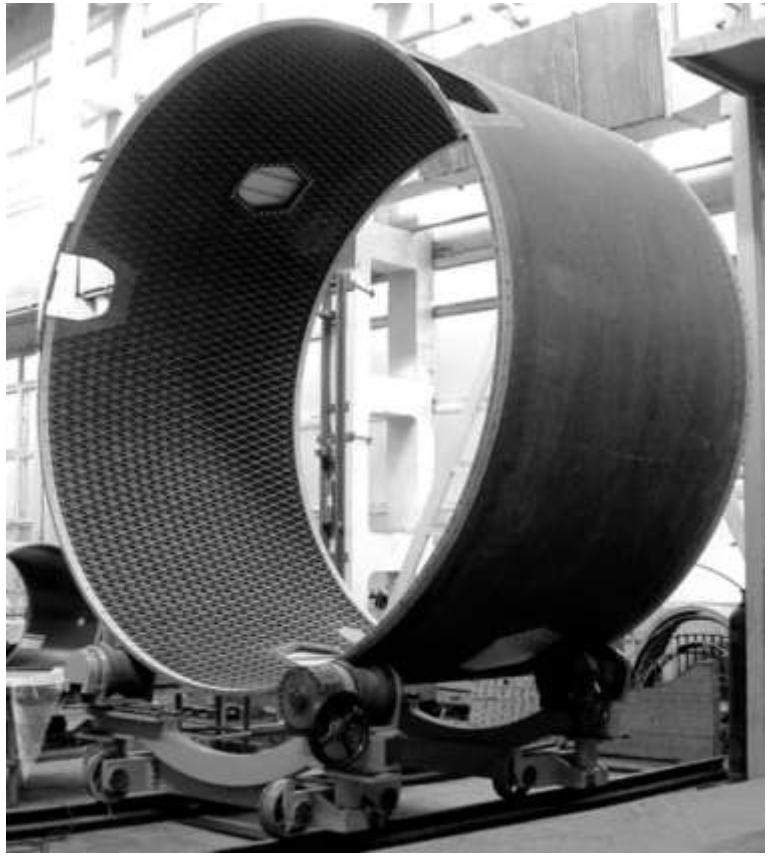
Межступенчатые ракетные отсеки



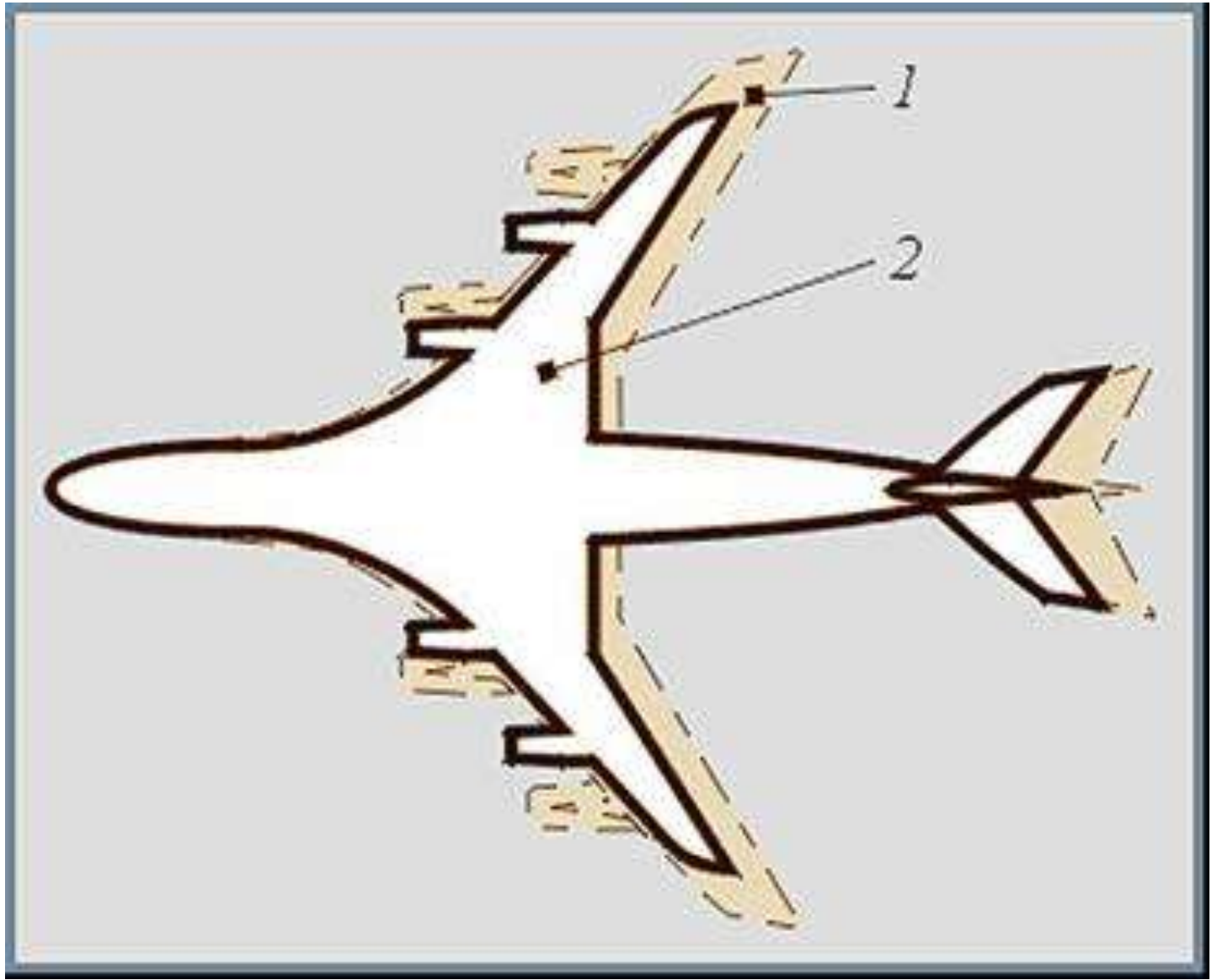
РН 20-тонного класса "Ангара-А5.2"

РН 35-тонного класса "Ангара-А7.2"

РН 50-тонного класса "Ангара-А7.2В"



Размеры транспортного самолета одной и той же массы с конструкцией из алюминиевых сплавов (2) и из композиционных материалов (1)



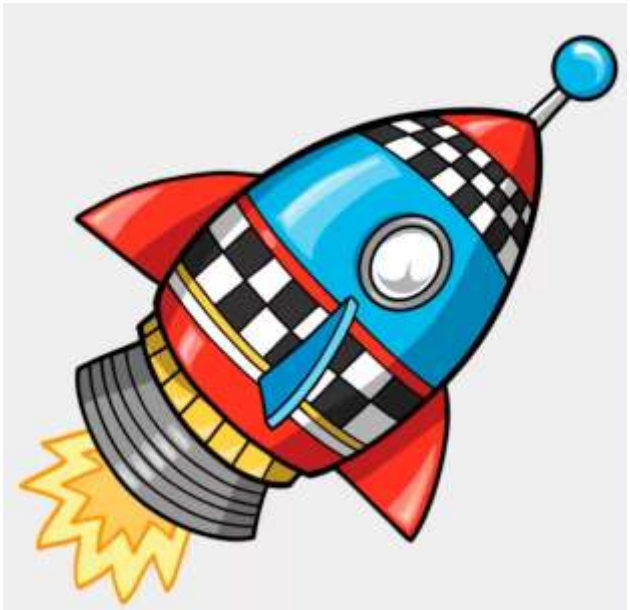
Существенным отличием является то, что ***срок службы*** самолета ***несоизмеримо больше***, чем ракеты. Основные нагрузки на конструкцию ракеты возникают в момент старта не более 5-15 мин и при входе ракеты в плотные слои атмосферы (в случае возвращения аппарата). Самолет же должен пролетать десятки тысяч часов, чтобы оправдать коммерческий проект. Поэтому для авиационных систем важны эксплуатационные характеристики ПКМ: *трещиностойкость, ползучесть, усталость от воздействия температуры и различных атмосферных факторов*.













С 2015 года в Англии выпускается серийно спортивный самолет *GameBird*, который представляет собой двухместный низкоплан построенный **целиком из полимерных композитных материалов** и оснащенный шестицилиндровым двигателем Lycoming 303 л.с.









САМАРСКИЙ ПОЛИТЕХ
Опорный университет





САМАРСКИЙ ПОЛИТЕХ
Опорный университет





ЭФФЕКТИВНЫЙ ИНЖИНИРИНГ





САМАРСКИЙ ПОЛИТЕХ
Опорный университет

Автомобиль «Трабант» (ГДР) с корпусом из стеклопластика



ЭФФЕКТИВНЫЙ ИНЖИНИРИНГ



САМАРСКИЙ ПОЛИТЕХ
Опорный университет

Ламборгини Carbon Aventador Mansory

ЭФФЕКТИВНЫЙ ИНЖИНИРИНГ



САМАРСКИЙ ПОЛИТЕХ
Опорный университет

Форд Мустанг *GTR* с углепластиковым корпусом

ЭФФЕКТИВНЫЙ ИНЖИНИРИНГ

Углепластиковый капот двигателя
Шевроле Корвет Z06



Подвеска двигателя
Porsche Carrera GT



Карбоновые колеса
Ferrari F12berlinetta



Элементы кокпита
Мерседес SLR



Пожалуй, ни в одной области использование ПКМ на основе стеклопластиков не было столь определяющим, как в строительстве маломерных судов - *прогулочных лодок, яхт, катеров*, в которых эти материалы практически полностью заменили дерево и алюминий. Хорошее сопротивление действию водной среды, отсутствие гниения, коррозии, обрастания и других форм разрушения, создание бесшовных конструкций сложной формы и возможность ее многократного воспроизведения, удобство в эксплуатации и простота ремонта - основные преимущества стеклопластиков.

ЭФФЕКТИВНЫЙ ИНЖИНИРИНГ

САМАРСКИЙ ПОЛИТЕХ
Опорный университет











«Александр Обухов» — первый в классе минно-тральных кораблей, который построен из ПКМ. Он имеет самый большой в мире корпус из монолитного немагнитного материала, сформированный методом вакуумной интрузии.



САМАРСКИЙ ПОЛИТЕХ
Опорный университет

ЭФФЕКТИВНЫЙ ИНЖИНИРИНГ

Большой интерес ПКМ представляют при строительстве судов, имеющих ограничение по массе – *суда на подводных крыльях* и *суда на воздушной подушке*.



В горнолыжном спорте на поворотах в лыжах возникает угловой момент, отрывающий их кант от снега, лыжа начинает вибрировать, и спортсмену приходится дополнительно прикладывать усилия, чтобы не соскользнуть по склону. В конструкции компании ***Head Sport AG*** механическое напряжение передается пьезоэлектрическим волокнам, преобразуя их в электрическое напряжение, которое принимается встроенным в лыжу микрочипом, заставляя волокна растягиваться или сжиматься, создавая противодействующий момент, гасящий вибрацию.



Пьезоэлектрические волокна, встроенные в рукоятку теннисной ракетки, гасят вибрации, возникающие при ударе по мячу, за счет чего рука теннисиста меньше устает.

ЭФФЕКТИВНЫЙ ИНЖИНИРИНГ

САМАРСКИЙ ПОЛИТЕХ
Опорный университет









ЭФФЕКТИВНЫЙ ИНЖИНИРИНГ

САМАРСКИЙ ПОЛИТЕХ
Опорный университет







ЭФФЕКТИВНЫЙ ИНЖИНИРИНГ

САМАРСКИЙ ПОЛИТЕХ
Опорный университет









Основные мировые сегменты рынка	Потребление ПКМ в мире		Потребление ПКМ в РФ	
	2010 г.	2022 г.	2010 г.	2022 г.
Транспорт	4%	28%	<0,5%	15%
Морские суда	38%	45%	1,0%	2,5%
Авиация и космос	10%	28%	~7%	18%
Трубопроводный транспорт	**8%**	**15%**	**<0,5%**	**42%**
Строительство	6%	36%	8,1%	17%
Ветроэнергетика	28%	38%	0,1%	2,0%

Таким образом, начало технологии композиционных материалов уходит в античные времена, а *комбинирование* материалов с различными свойствами остается наиболее важным путем создания новых материалов с *уникальными свойствами* в настоящее время.

Единой классификации композиционных материалов на сегодняшний день не существует.

Это объясняется тем, что КМ представляют широкий класс материалов, объединяющий металлы, полимеры и керамику.

Наиболее часто используется классификация композиционных материалов, в основу которой положено их деление по ***материаловедческому*** признаку (по материалу матрицы).

Классификация КМ по материалу матрицы

Наиболее важным признаком классификации КМ является материал матрицы.

КМ с металлической матрицей называют металлическими композиционными материалами (МКМ), ***с полимерной матрицей – полимерными композиционными материалами (ПКМ)***, с керамической – керамическими композиционными материалами (ККМ). КМ, содержащие два и более различных по составу матричных материала, называют полиматричными.

Название *ПКМ* обычно состоит из двух частей. В первой части называется материал наполнителя, во второй приводится слово «пластик», или «волокнит». Например, полимерные композиты, армированные стекловолокном, называются *стеклопластиками (стекловолокнитами)*; металлическими волокнами – *металлопластиками* (*металловолокнитами*), органическими волокнами – *органопластиками* (*органоволокнитами*), борными волокнами – *бороп*ластиками (*бороволокнитами*), углеродными волокнами – *углепластиками* (углеволокнитами), асбестовыми волокнами – *асбопластиками* (асбоволокнитами).

Классификация КМ по геометрии армирующих элементов

Армирующие элементы	Композиционные материалы
Порошки	Порошковые – дисперсно-упрочненные КМ
Волокна	Волокнистые – КМ, армированные непрерывными и дискретными волокнами
Пластины	Пластинчатые – слоистые КМ, состоящие из чередующихся непрерывных и дискретных пластин

Классификация КМ по структуре и расположению компонентов

В соответствии с этой классификацией КМ делятся на группы с *матричной, слоистой, каркасной и комбинированной структурой.*

Матричную структуру имеют дисперсно-упрочненные и армированные КМ.

К материалам со *слоистой структурой* относятся композиции, полученные из набора чередующихся слоев или листов материалов различной природы и состава (фольга, бумага, ткань и т.д.).

К композиционным материалам с *каркасной структурой* относятся материалы, полученные методом пропитки.

Комбинированную структуру имеют материалы, содержащие комбинации всех трех групп.

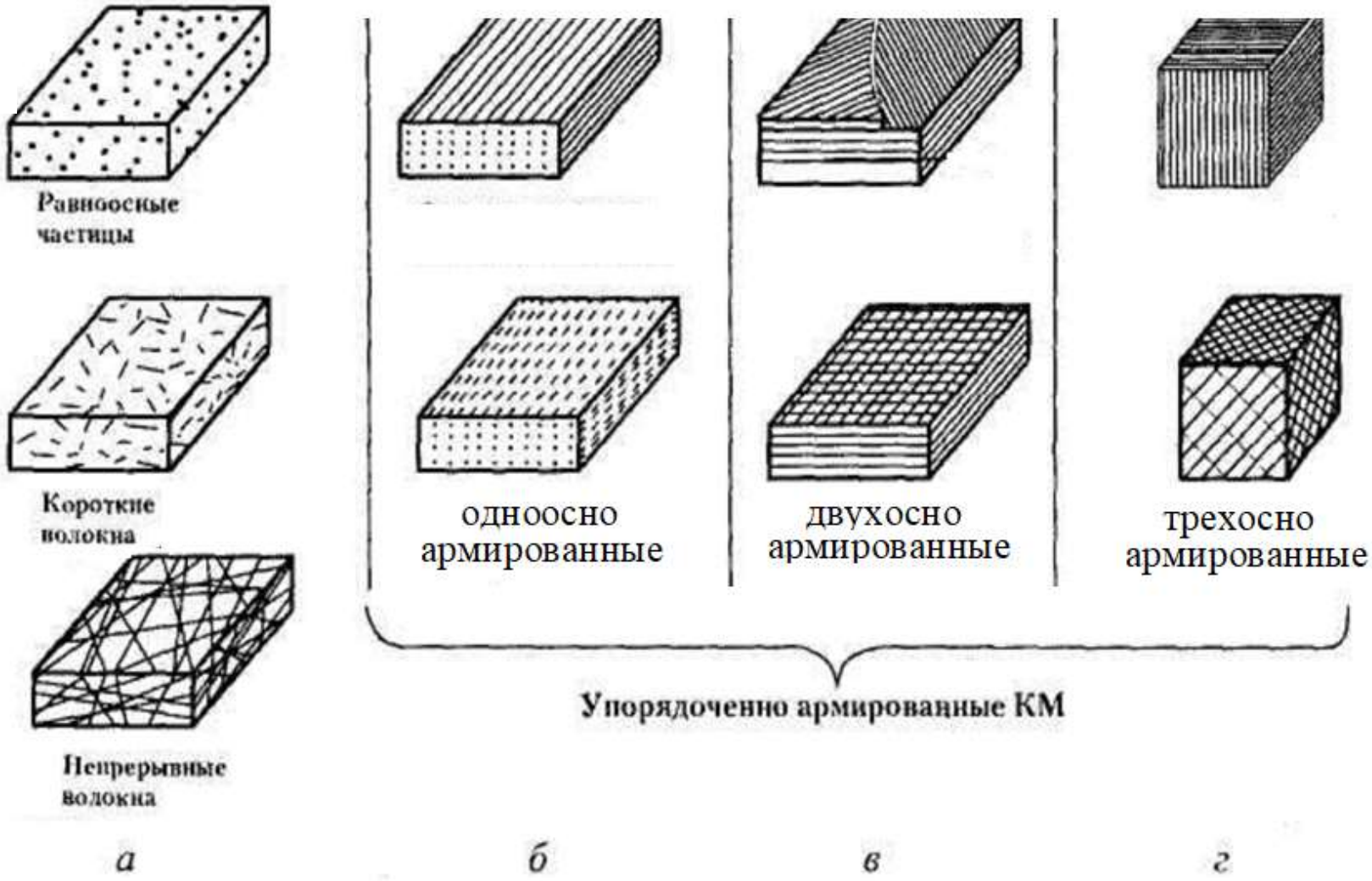
Классификация КМ по схеме армирования (конструкционный принцип)

По ориентации и типу арматуры все КМ можно разделить на две группы – *изотропные* (имеют одинаковые свойства во всех направлениях) *и анизотропные* (свойства материалов зависят от направления в исследуемом объекте).

КМ с матричной структурой делятся на *хаотично-армированные и упорядоченно-армированные*.

Хаотично-армированные КМ содержат армирующие элементы в виде дисперсных включений, дискретных или непрерывных волокон. Эти материалы являются изотропными.

Упорядоченно-армированные КМ подразделяются на однонаправленные, т.е. одноосно армированные, двухосно-армированные (с плоскостным расположением арматуры) и трехосно-армированные (с объемным расположением арматуры).



Классификация композиционных материалов по конструкционному признаку: хаотично- (а), одномерно- и пространственно армированные (б – г)

Классификация КМ по методам получения (технологический принцип)

В соответствии с этой классификацией КМ делятся на материалы, полученные жидкофазными и твердофазными методами, а также методами осаждения – напыления и комбинированными методами.

К *жидкофазным методам* относятся **пропитка** (пропитка арматуры полимерами или расплавленными металлами).

К *твердофазным методам* получения КМ относятся прокатка, **экструзия**, ковка, штамповка, уплотнение взрывом, диффузионная сварка, волочение и др.

При получении КМ *методами осаждения – напыления* матрица наносится на волокна из растворов солей или других соединений, из парогазовой фазы, из плазмы и т. п.

Комбинированные методы заключаются в последовательном или параллельном применении нескольких методов.

Классификация КМ по назначению (эксплуатационный принцип)

Классификация КМ по назначению достаточно условна, поскольку часто композиты являются многофункциональными материалами. Тем не менее, среди множества КМ выделяют материалы:

- *общеконструкционного назначения*;
- *жаропрочные материалы*;
- *термостойкие материалы*;
- *фрикционные материалы* и *антифрикционные материалы*;
- *ударопрочные материалы*;
- *теплозащитные материалы*;
- *материалы со специальными свойствами*.

ЭФФЕКТИВНЫЙ ИНЖИНИРИНГ

САМАРСКИЙ ПОЛИТЕХ
Опорный университет

Важнейшие типы полимерных ПКМ технического назначения



ЭФФЕКТИВНЫЙ ИНЖИНИРИНГ

САМАРСКИЙ ПОЛИТЕХ
Опорный университет

ХиМиК
сайт о химии

Связующее

Связующее – полимерный материал обеспечивающий монолитность композита и передачу нагрузки между компонентами системы.

Полимерную *матрицу* для КМ выбирают, учитывая условия эксплуатации изделий. От материала матрицы значительно зависят свойства композита: прочность, тепло- и влагостойкость, стойкость к действию агрессивных сред, а также метод получения изделия.

Полимеры в качестве матрицы используют либо *в чистом виде* (порошки, гранулы, листы, пленки), либо *в виде связующих* (непрерывная фаза, обеспечивающая связанность отдельных элементов и сплошность материала как целого).

При производстве армированных пластиков чаще применяют *термореактивные* связующие, при нагревании которых происходят необратимые структурные и химические превращения, но непрерывно расширяется и использование *термопластов* и *эластомеров*.

При использовании в качестве *связующих термопластичных полимеров* для регулирования скорости и качества *пропитки* наполнителя в состав связующего могут входить:

- *растворители*, *разбавители* (в том числе активные);
- *пластификаторы*;
- *поверхностно-активные вещества* (смачиватели);
- *аппреты* (вещества или составы, наносимые на изделия при отделке (*аппретуре*) для придания им требуемых свойств (жесткость, блеск, эластичность). В качестве аппретов могут использоваться крахмал, мыла, эфиры целлюлозы, синтетические смолы, жиры и т.д.;
- *стабилизаторы* (для защиты от термической и термоокислительной деструкции) и др.

Важнейшей задачей связующего при приготовлении изделия является равномерное распределение всех компонентов по объему.

Использование в качестве связующего *термореактивных олигомеров* и *полимеров* предполагает включение в их состав веществ, которые позволяют регулировать технологические свойства как на *стадии пропитки* (текучесть, деформация), так и на *стадии отверждения* (скорость и глубина отверждения, степень конверсии реакционно-способных групп, экзотермический эффект).

К их числу относятся: *разбавители, загустители, инициаторы, ускорители полимеризации, катализаторы поликонденсации* и др. в соответствии с особенностями конкретного вида связующего.

Поэтому процессы приготовления этих связующих достаточно сложны, многостадийны и требуют особого внимания для получения высоких характеристик ПКМ.

ЭФФЕКТИВНЫЙ ИНЖИНИРИНГ

САМАРСКИЙ ПОЛИТЕХ
Опорный университет

ХиМиК
сайт о химии

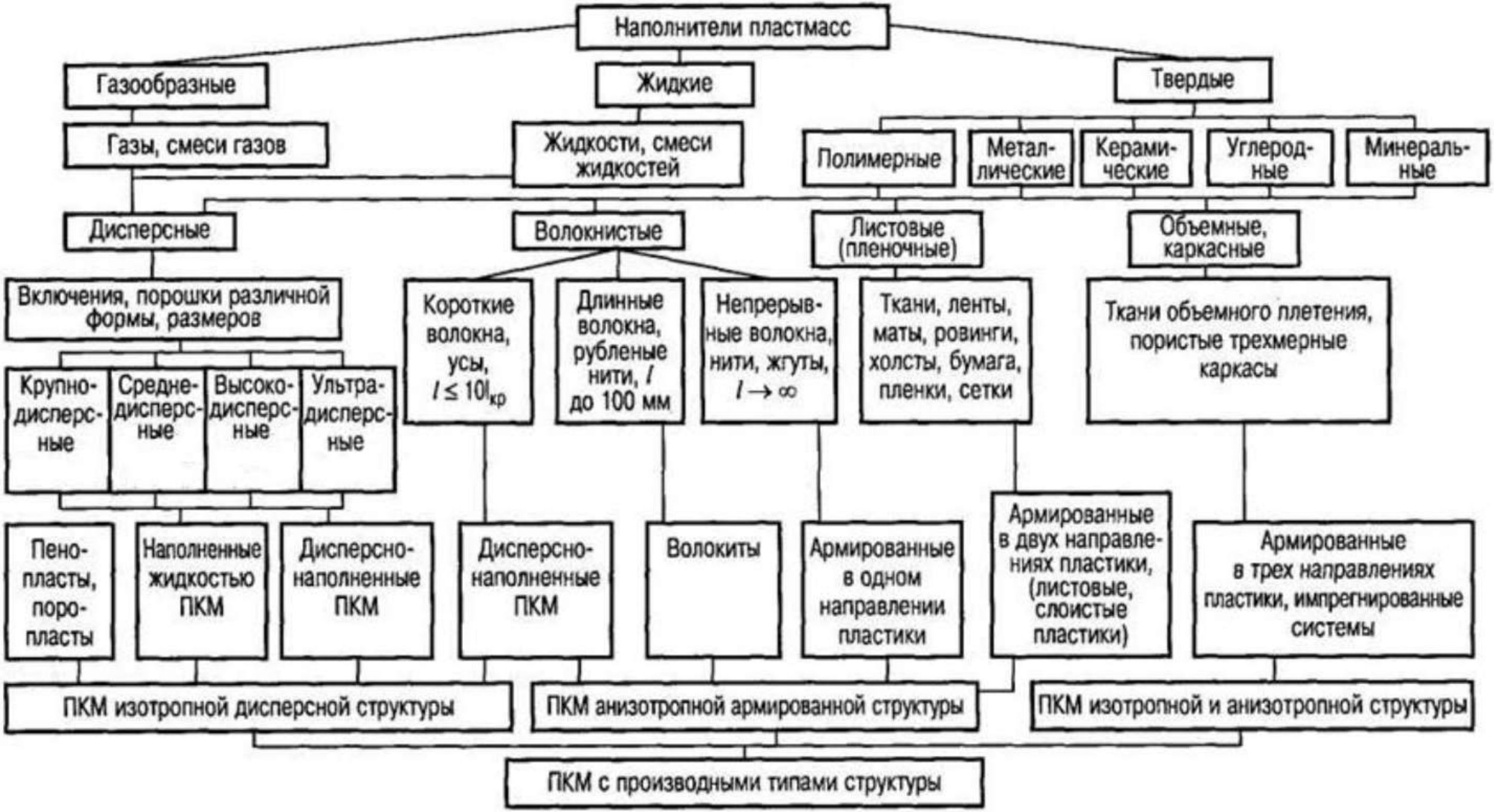
Наполнители

Вещества или материалы, которые вводят в состав полимерных композиционных материалов (пластмасс, резин, клеев, герметиков, компаундов, лакокрасочных материалов) с целью модификации эксплуатационных свойств, облегчения переработки, а также снижения их стоимости.

Наполнители - преимущественно твердые вещества, естественного (минерального или растительного) и искусственного происхождения. К наполнителям относят также газы в пенопластах и жидкости, напр. масла в маслонаполненных каучуках.

Наполнители вводят в полимеры с целью: создания новых полимерных материалов с комплексом ценных эксплуатационных свойств; улучшения технологических свойств и перерабатываемости наполненных полимеров; удешевления материалов; утилизации отходов и решения экологических задач; получения декоративных эффектов.

Основные виды наполнителей: *дисперсные* (мел, асбест, гидроксид алюминия, тальк и др.), *волокнистые* (металлические, стеклянные, углеродные, борные, органические, керамические и др.), *листовые* (ткани, бумага, древесный шпон, ленты, холсты, сетки, нетканые материалы), *объемные* (объемные ткани, каркасные системы), *жидкие* (масло), *газообразные*.


Наполнители пластмасс
Газообразные
Жидкие
Твердые
Газы, смеси газов
Жидкости, смеси жидкостей
Полимерные
Метал-лические
Керами-ческие
Углерод-ные
Минераль-ные
Дисперсные
Волокнистые
Листовые (пленочные)
Объемные, каркасные
Включения, порошки различной формы, размеров
Короткие волокна, усы, $l \leq 10l_{кр}$
Длинные волокна, рубленые нити, l до 100 мм
Непрерывные волокна, нити, жгуты, $l \to \infty$
Ткани, ленты, маты, ровинги, холсты, бумага, пленки, сетки
Ткани объемного плетения, пористые трехмерные каркасы
Крупно-дисперсные
Средне-дисперсные
Высоко-дисперсные
Ультра-дисперсные
Пено-пласты, поро-пласты
Наполненные жидкостью ПКМ
Дисперсно-наполненные ПКМ
Дисперсно-наполненные ПКМ
Волокиты
Армированные в одном направлении пластики
Армированные в двух направлениях пластики, (листовые, слоистые пластики)
Армированные в трех направлениях пластики, импрегнированные системы
ПКМ изотропной дисперсной структуры
ПКМ анизотропной армированной структуры
ПКМ изотропной и анизотропной структуры
ПКМ с производными типами структуры

При разработке необходимой структуры дисперсно-наполненного материала необходимо иметь данные об основных характеристиках наполнителя:

- *форма частиц;*
- *размер и распределение частиц по размерам;*
- *удельная поверхность (общая, внутренняя);*
- *пористость частиц;*
- *насыпная и истинная плотность;*
- *максимальная объемная доля;*
- *pH поверхности частиц.*

Наполнители в виде волокон, нитей, жгутов, ровингов используют для создания конструкционных, высокопрочных, армированных полимерных материалов. Эффективность волокон в пластике возрастает с увеличением их длины.

Существует понятие *критической длины волокна* $l_{кр}$. Это такая длина (l) волокна, до которой напряжение, воспринимаемое собственно волокном в пластике, возрастает и при l равной $l_{кр}$ становится равным прочности волокна.

При разрушении пластика, наполненного волокном с $l<l_{кр}$, наблюдается выдергивание коротких волокон из полимерной матрицы, т. е. пластик разрушается по границе волокно – полимер. Волокна с $l > l_{кр}$ сами разрушаются и полностью реализуют свою прочность в полимерной матрице. Критическая длина волокон в зависимости от их природы меняется от 100 мкм (углеродные волокна) до 400 мкм (стеклянные волокна).

Значения $l_{кр}$ (мм) стеклянных волокон (диаметр волокна d ~ 10 мкм) для различных полимерных матриц различны: для ПЭ – 1,8; ПП – 0,6; ПС – 0,36; ПА – 0,26; отвержденной ЭС – 0,15.

Листовые (пленочные) наполнители в виде *тканей* различного плетения (сатиновое, саржевое, полотняное), *бумаги, древесного шпона, лент, холстов, сеток* и *нетканых материалов* используют для получения слоистых пластиков, из которых наибольшее распространение получили текстолиты. Широко используются хлопчатобумажные и синтетические ткани. Самыми распространенными наполнителями являются стекло- и углеродные ткани и материалы на их основе – стеклотекстолиты и карботекстолиты. Природу волокна, вид плетения, массу 1 $м^2$, пористость листовых наполнителей выбирают в зависимости от требований, предъявленных к изделиям.

К объемным наполнителям пластмасс относятся объемные ткани, открытопористые каркасные системы, структура которых непрерывна в трех направлениях. Открытопористая объемная структура наполнителя формируется в процессе ткачества, либо путем вспенивания или спекания порошков металлов, керамик и полимеров. Природная древесина также может быть использована в качестве объемного наполнителя.

К основным характеристикам таких наполнителей относятся объемная масса, общая, закрытая и открытая пористость и размер пор.

При заполнении пор каркасного наполнителя полимерным связующим формируется *взаимопроникающая структура материала*. Свойства таких систем в зависимости от концентрации наполнителя в разных направлениях могут быть изотропными или анизотропными и определяются свойствами исходных компонентов, их соотношением и степенью пропитки.

ЭФФЕКТИВНЫЙ ИНЖИНИРИНГ

САМАРСКИЙ ПОЛИТЕХ
Опорный университет

ХиМиК
сайт о химии

Премиксы

Премиксы – полуфабрикаты в производстве изделий из дисперсно – наполненных полимерных композиционных материалов. Представляют собой тестообразные смеси жидкого связующего (чаще всего - смолы) (20-30%), рубленого волокна (5-35%), минерального дисперсного наполнителя (30-60%) и различных добавок (смазки, загустители, модификаторы, красители и т.д.).

Для снижения усадки *премиксов* на основе смол в них могут вводится ограниченно растворимые в них термопластичные полимеры (до 10%).

ЭФФЕКТИВНЫЙ ИНЖИНИРИНГ

САМАРСКИЙ ПОЛИТЕХ
Опорный университет

ХиМиК
сайт о химии

Препреги

Препреги – полуфабрикаты в производстве изделий из армированных полимерных композиционных материалов.

Представляют собой волокнистые наполнители, пропитанные *термореактивным* или *термопластичным* связующим (пропитка, промазка, напыление).

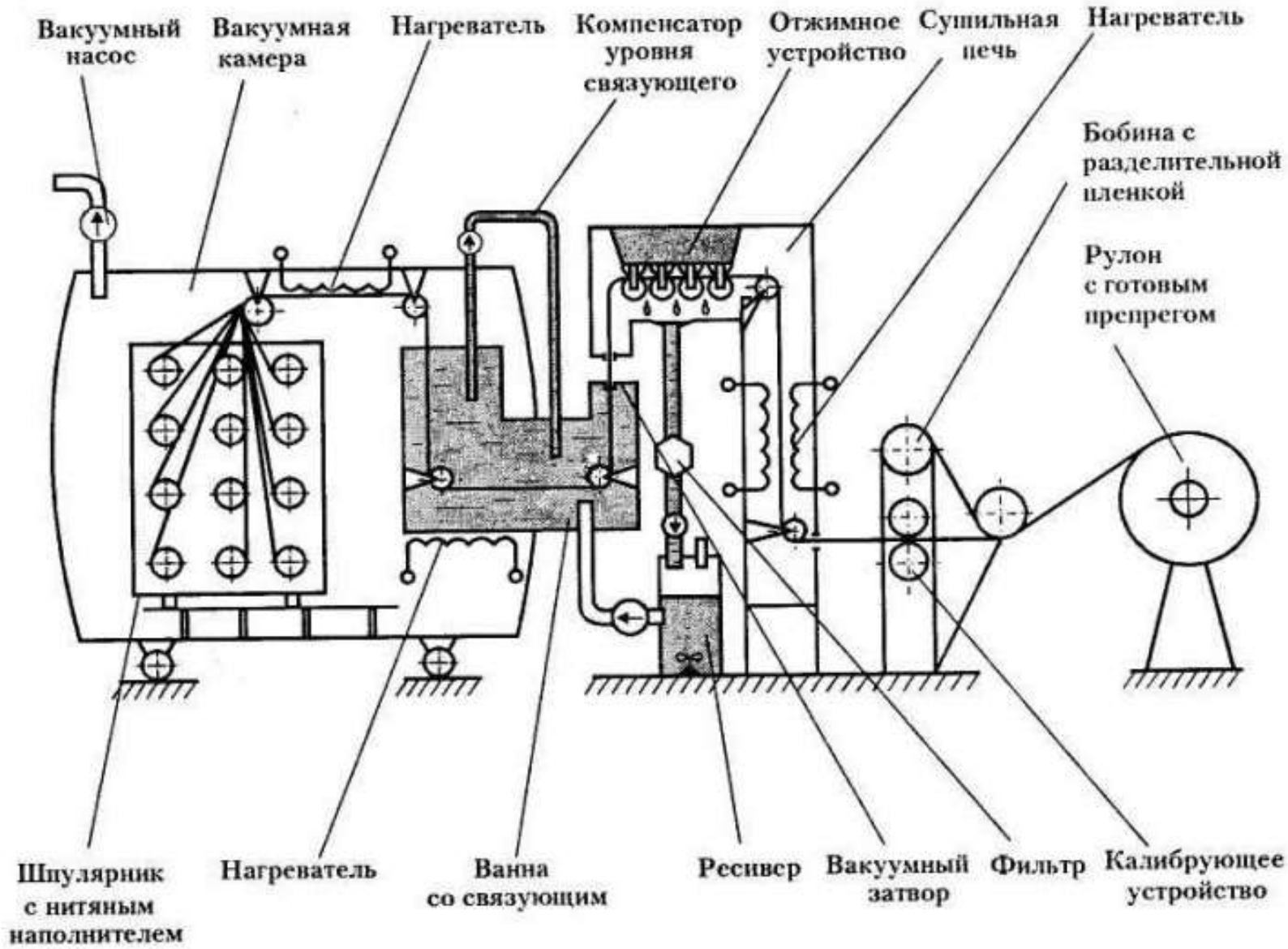


Схема пропиточной установки для получения препрега

ЭФФЕКТИВНЫЙ ИНЖИНИРИНГ

САМАРСКИЙ ПОЛИТЕХ
Опорный университет

Принципы создания полимерных композиционных материалов

При создании ПКМ главной задачей является *улучшение комплекса физико-механических свойств*. При этом основной показатель – *сопротивление материала разрушению*.

Во многих случаях при создании композитов дополнительно ставят задачу *повышения модуля упругости*, характеризующего жесткость материала, *повышения теплостойкости, стойкости к удару, химической, масло-, бензостойкости, улучшения перерабатываемое, внешнего вида* или *размерной стабильности изделий* и т. д.

Свойства ПКМ в первую очередь зависят от свойств полимера-матрицы, но во многом зависят и от химической природы *второй фазы*, формы ее частиц, размеров или возможной ориентации армирующих волокон, которые и формируют обобщенные параметры структуры ПКМ, к которым относятся:

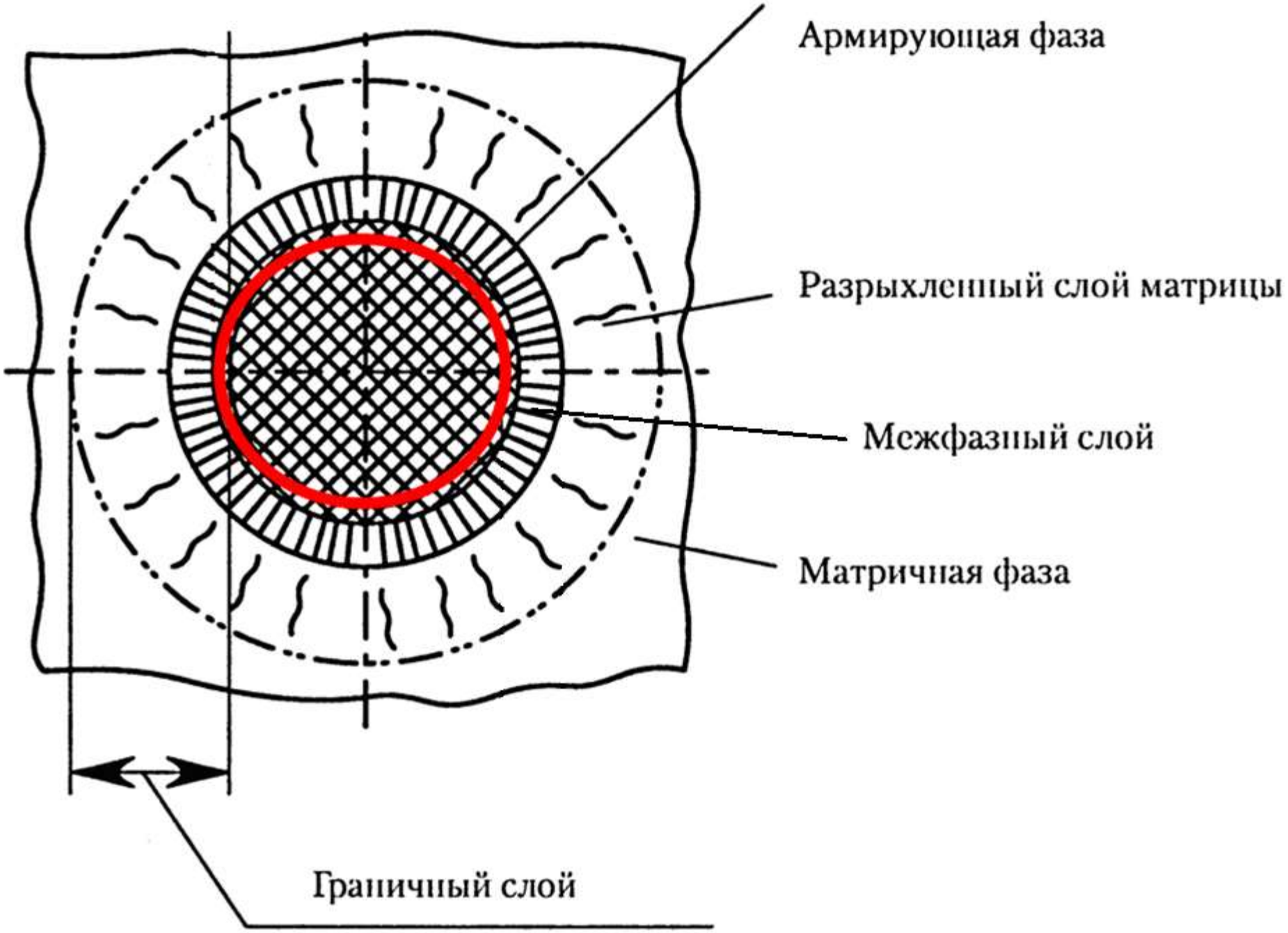
a – среднестатистическое расстояние между частицами наполнителя (волокон) (межчастичное расстояние);

φ_f – свободный объем наполненной системы;

Θ – свободная часть полимерного связующего;

B – недоступная часть полимерного связующего;

M – часть связующего, находящегося в межфазном слое.



Интенсивность межфазного взаимодействия играет важную роль в формировании свойств ПКМ.

Межфазным слоем принято называть объем полимера-матрицы, прилегающий непосредственно к границе раздела полимер-наполнитель и имеющий структуру и свойства, отличающиеся от таковых в объеме.

Межфазный слой существенно отличается от матричной фазы по составу, поскольку он вбирает в себя аппрет, замасливатель и другие низкомолекулярные включения связующего и поверхности наполнителей (армирующих волокон).

Граница раздела фаз является наиболее слабым местом материала, и именно здесь начинается разрушение, как при механических нагрузках, так и при других воздействиях, например, под влиянием внешней атмосферы, воды и пр.

Граница раздела фаз определяет интенсивность взаимодействия полимер-наполнитель посредством двух параметров: *адгезионного взаимодействия контактирующих фаз* и *модификации структуры полимера в области контакта*.

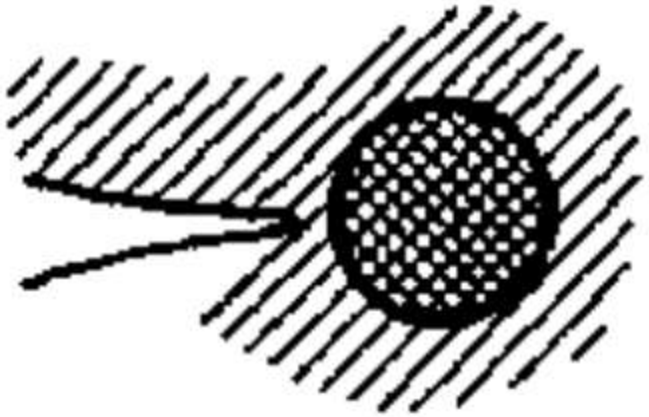
Структура и свойства МФС для конкретного ПКМ целиком определяются величиной *адгезионного* взаимодействия, но в то же время изменение структуры и свойств полимера за счет введения *модификаторов (аппреты, совмещающие добавки, компатибилизаторы)* может изменить адгезионное взаимодействие на поверхности контакта полимер-наполнитель.

Распространение трещины при механическом воздействии на ПКМ может приостановиться или вовсе прекратиться при встрече с межфазным слоем (МФС) полимера на поверхности твердой частицы. Этому могут быть две причины.

Первая причина: поверхность активного наполнителя (технический углерод, аэросил, ультрадисперсный каолин и др.) обладает высокой адсорбционной способностью. Адсорбция на его поверхности части сегментов макромолекул приводит к ориентации нефиксированных сегментов по направлению от наполнителя в объем полимера. Возникает упорядоченный, частично ориентированный межфазный слой полимера с повышенной прочностью. Это замедляет рост трещины, которая может либо обогнуть частицу наполнителя (волокна) (*A*), либо разрушить ее (*B*). И в том и в другом случае прочность ПКМ повышается.

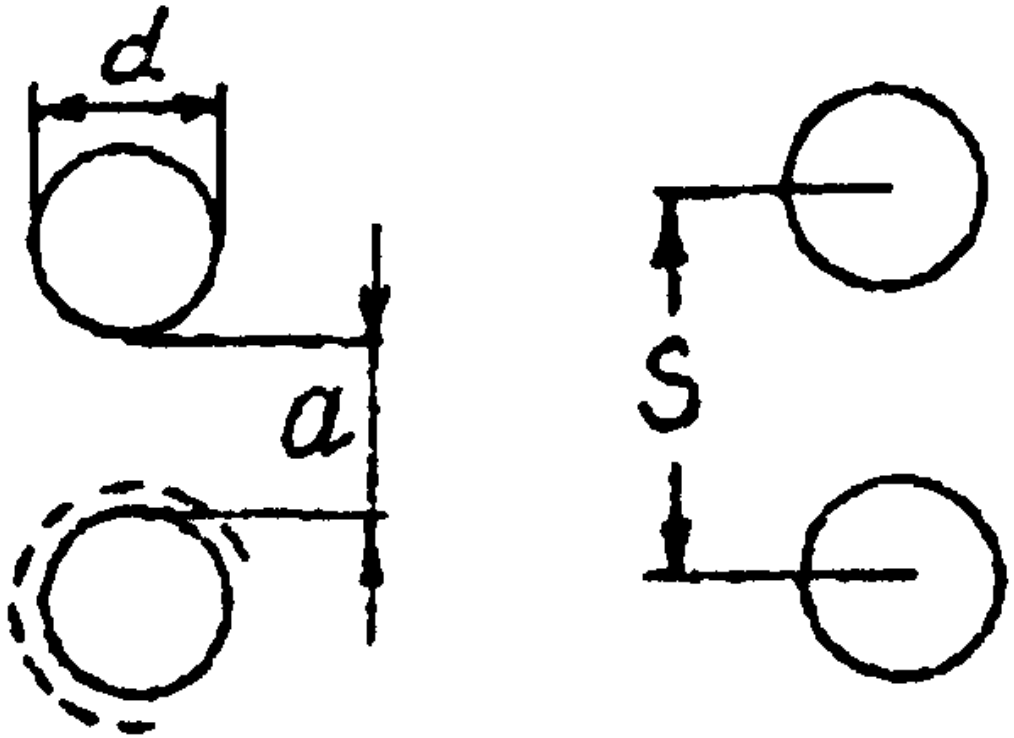


Вторая причина заключается в том, что если взаимодействие полимера с поверхностью наполнителя мало, МФС ослаблен, то при встрече трещины с таким слоем перенапряжения в вершине трещины быстро релаксируют за счет облегченной деформации полимера в МФС или даже за счет отслоения полимера от поверхности частицы. Этот эффект особенно выражен в пенопластах из нехрупкого полимера, где трещина прекращает расти при встрече с пузырьком воздуха.





Для прогнозирования свойств ПКМ так же необходимо оперировать такими показателями как: *форма частиц, концентрация дисперсной фазы; способность частиц или волокон к взаимной упаковке*, а также их *размер*. Для этой цели целесообразно воспользоваться параметром – *межчастичное расстояние*.



При равномерном распределении частиц по всему объему ПКМ можно выделить следующие параметры системы:

S – расстояние между центрами частиц;

d – диаметр частиц;

a – среднестатистическое межчастичное расстояние.

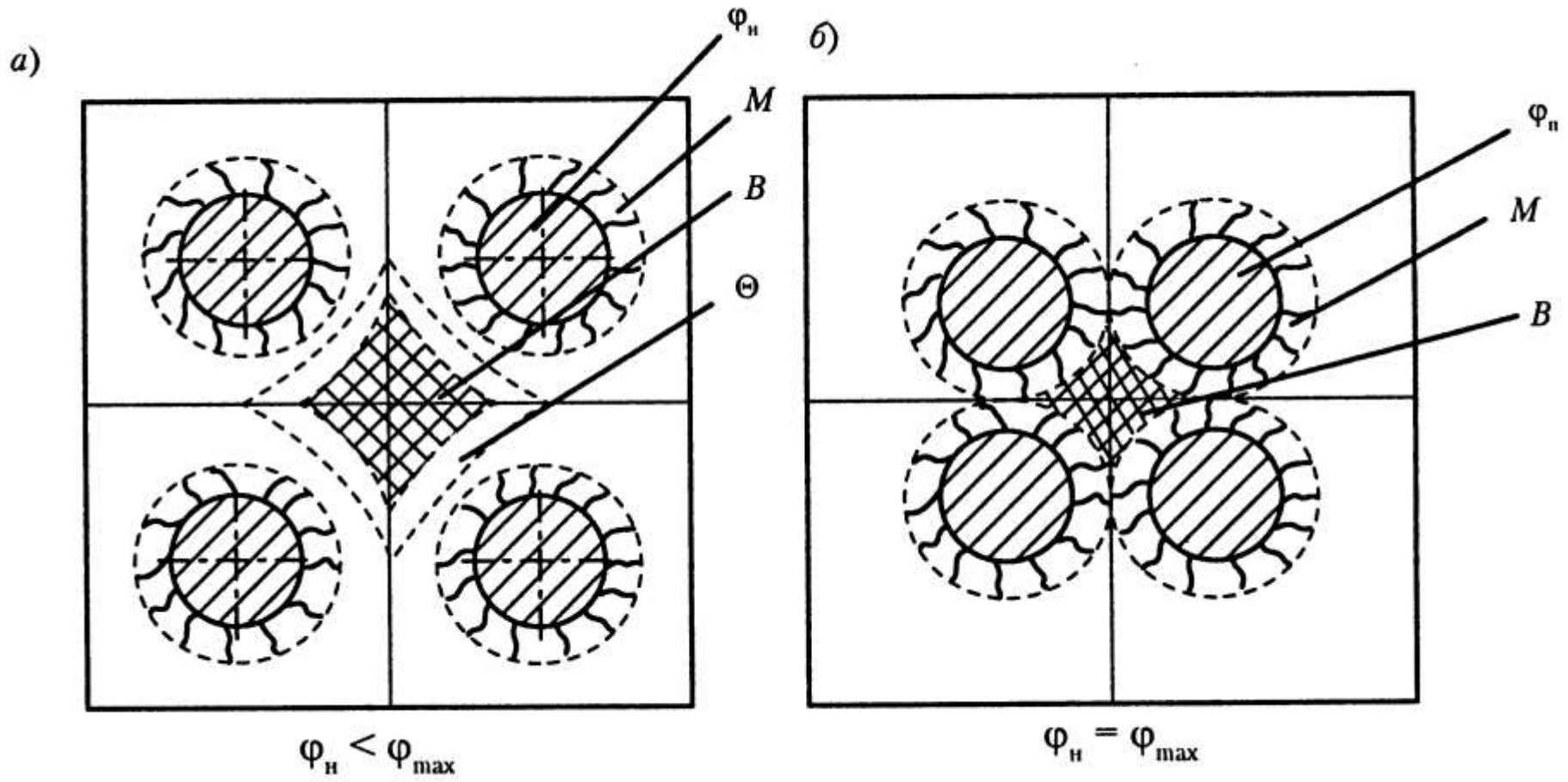
Форма частиц может изменяться от идеально сферической с гладкой или пористой поверхностью до анизометричной.

С уменьшением размера частиц резко возрастает их *общая удельная поверхность*, резко растет число частиц при том же объемном содержании, а значит, *уменьшается расстояние между частицами* наполнителя в ПКМ.

Увеличение удельной поверхности наполнителя означает увеличение межфазной поверхности в ПКМ и даже при неизменной толщине МФС приводит к росту объема полимера, образующего МФС.

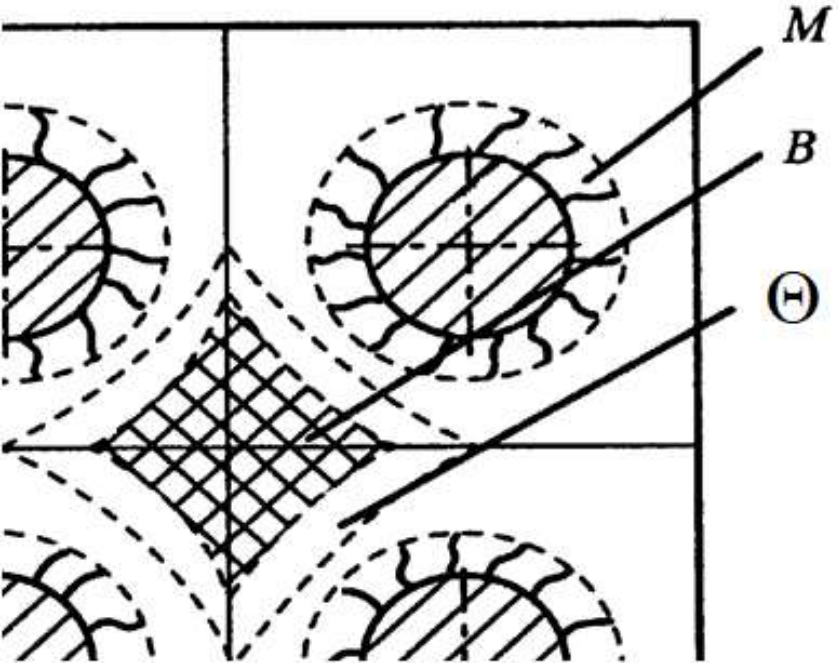
Расстояние между частицами наполнителя в ПКМ уменьшается с уменьшением размера частиц, поскольку растет число частиц в единице объема при данной степени наполнения.

При размере частиц менее 10 *мкм* происходит резкое уменьшение расстояния между частицами в определенном диапазоне наполнения. Когда *межчастичное расстояние* достигает величины, при которой соприкасаются МФС соседних частиц, достигается наибольший усиливающий эффект (максимальный коэффициент наполнения).



Θ - доля свободной полимерной части связующего, идущая на раздвижку частиц; ***B*** – доля недоступной полимерной части связующего, заключенная между частицами при $\varphi=\varphi_{max}$; ***M*** – доля полимерной части связующего, находящаяся в межфазном (граничном слое).

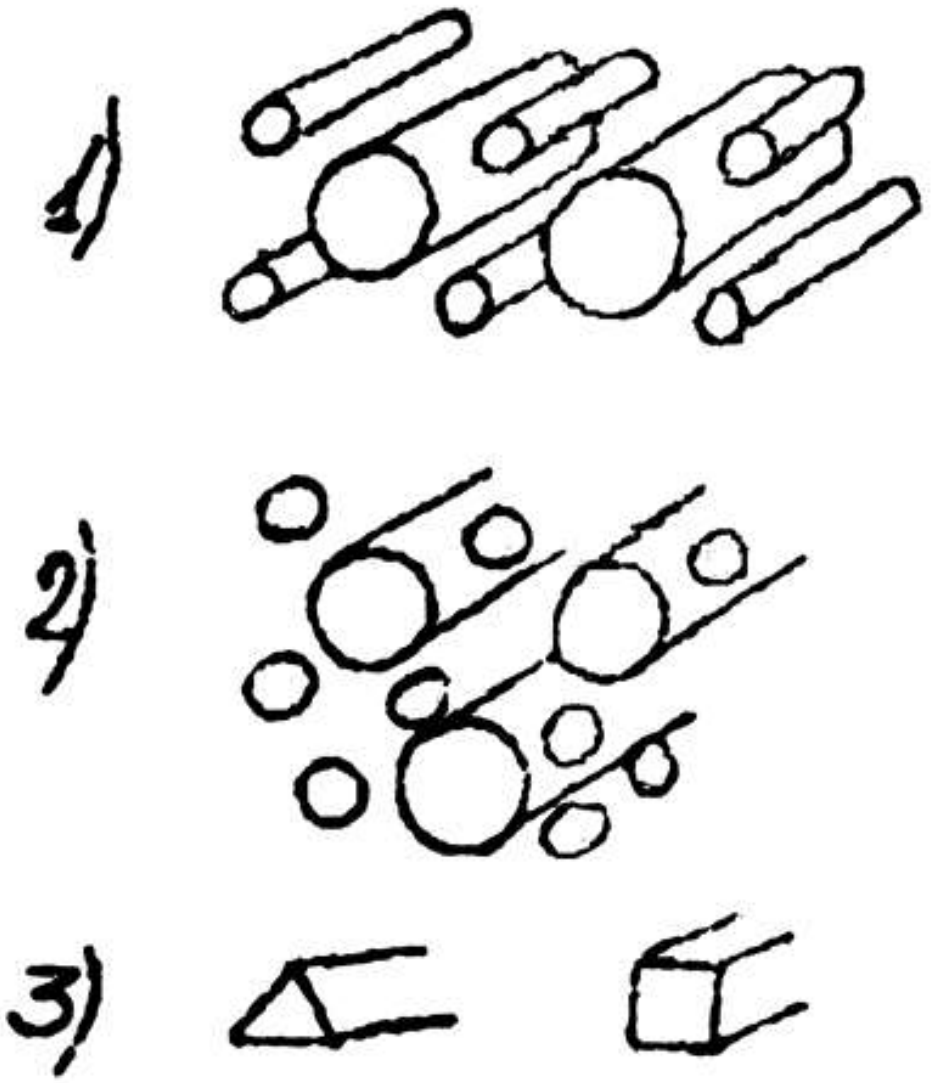
Полимер, находящийся в граничном слое (*M*) имеет высокую вязкость и практически не принимает участия в процессе деформирования. Полимерная часть (*B*), содержание которой достигает при $\varphi=\varphi_{max}$ и кубической упаковке частиц значения 0,36 об.долей, не обеспечивает течения и объемного деформирования системы. Т.о. за текучесть, объемное деформирование, перерабатываемость и смешение наполненного материала отвечает свободная полимерная часть - Θ



Чем больше Θ, тем лучше течет и перерабатывается ПКМ. Оптимальный интервал значений лежит в интервале 0,25-0,34 об.долей, когда в материале формируется непрерывная в 3-х направлениях полимерная прослойка, разделяющая частицы наполнителя и способствующая переработке.

Так же, как и для дисперсных наполнителей, увеличение максимально возможного содержания наполнителя в системе (φ_m) улучшает технологические свойства и волокнонаполненных материалов. Существуют три основных способа добиться увеличения φ_m для волокон:

- *компоновка системы из волокон различных диаметров;*
- *гибридное сочетание волокон с дисперсными частицами;*
- *использование профильных волокон, упаковка которых улучшается.*



ЭФФЕКТИВНЫЙ ИНЖИНИРИНГ

САМАРСКИЙ ПОЛИТЕХ
Опорный университет

Принципы создания полимерных композиционных материалов

Способы получения полимерных композитов определяются как типом наполнителя (волокнистый, порошкообразный), так и агрегатным состоянием полимера (жидкий или твердый).

В зависимости от этого используют для введения *дисперсных наполнителей* способы получения ПКМ, включающие стадию изготовления так называемых пресс-порошков либо мокрым методом, например пропиткой смолами, либо сухим методом, например вальцеванием. Для введения *волокнистых наполнителей* используют методы пропитки, промазки или ранее полученные препреги.

Традиционный метод получения композитов – *смешение*, успешно применяют во всех случаях, когда степень наполнения полимера не слишком велика (до 50 %). При более высоких степенях наполнения появляются неоднородность и неравномерность распределения армирующей добавки в полимерной матрице. Кроме того, данному методу свойственны и другие недостатки.

Усадочные процессы. Процессы полимеризации, поликонденсации и отверждения всегда сопровождаются уменьшением объема. Такое уплотнение при переходе от мономера (олигомера) к полимеру связано с сокращением межмолекулярных расстояний от 3-4 до ~1,5 Å (на каждый моль мономера объем уменьшается примерно на 20 $см^3$). Изменение объема связующего в процессе переработки может привести к искажению формы изделия и возникновению внутренних напряжений, которые негативно сказываются на прочностных характеристиках изделия. Лишь при использовании связующих с минимальной усадкой могут быть получены высококачественные ПКМ.

Изменение вязкости. Вязкость связующего в процессе получения ПКМ резко возрастает. Поэтому для обеспечения равномерного распределения наполнителя в массе связующего приходится ступенчато повышать давление формования.

Смешение – это процесс, уменьшающий композиционную неоднородность системы, в результате чего она становится более однородной.

Виды процессов смешения разнообразны:

- смешение через расплав, когда в расплав вводятся жидкие или твердые порошкообразные добавки;

-смешение двух жидких компонентов (олигомеры, расплавы полимеров);

-смешение порошков и т. п.

Предварительно все ингредиенты должны быть соответствующим образом подготовлены: измельчены, высушены, избавлены от замасливателя, гранулированы, аппретированы и т. д.

В настоящее время полимеры и материалы на их основе серьезно потеснили такие основные конструкционные материалы, как железобетон, металл, дерево. Возможности полимерных материалов чрезвычайно широки благодаря многообразию полимеров и наполнителей, неисчерпаемой вариабельности составов композитов на их основе и методов их модификации.

Основным технологическим приемом получения полимерных композитов длительное время являлось механическое смешение наполнителя и полимерной матрицы.

Но технология *полимеризационного наполнения* – химическая прививка катализатора либо инициатора к поверхности наполнителя и последующая полимеризация или сополимеризация мономеров на этих поверхностях – открывает новую страницу в химии и технологии композитов.

Специфика *нового метода получения ПКМ* состоит в том, что наполнитель сначала обрабатывают инициатором полимеризации, который адсорбируется на поверхности частиц наполнителя.

Затем подготовленный наполнитель обрабатывают мономером и на поверхности частиц наполнителя начинается полимеризация, в результате которой они обрастают полимерной пленкой, словно шубой. После достижения нужной толщины пленки полимеризацию обрывают добавлением ингибитора.

Таким способом удается получать термопласты с содержанием минеральных наполнителей до 90-95 %. Для создания полимерной матрицы рекомендуется использовать наиболее дешевые и доступные мономеры: этилен, пропилен, бутадиен, винилхлорид, стирол.

СПАСИБО за внимание!

ФГБОУВО СамГТУ
Кафедра «Технология органического и нефтехимическ синтеза»