



КАФЕДРА ТЕХНОЛОГІЇ ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ ТА ПОКРИТТІВ



Полімерні композиційні матеріали

- **Композиційні матеріали (від лат. Compositio - складання, складний) - це неоднорідні суцільні матеріали, утворені з двох або більше компонентів, фізичні та хімічні властивості яких істотно розрізняються, причому ці компоненти залишаються індивідуальними фазами і мають чітку межу розподілу в кінцевому композиційному матеріалі.**

КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ

- **КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ** (композиты) – многокомпонентные материалы, состоящие, как правило, из пластичной основы (матрицы), армированной наполнителями, обладающими высокой прочностью, жесткостью и т.д. Сочетание разнородных веществ приводит к созданию нового материала, свойства которого количественно и качественно отличаются от свойств каждого из его составляющих. Варьируя состав матрицы и наполнителя, их соотношение, ориентацию наполнителя, получают широкий спектр материалов с требуемым набором свойств. Многие композиты превосходят традиционные материалы и сплавы по своим механическим свойствам и в то же время они легче. Использование композитов обычно позволяет уменьшить массу конструкции при сохранении или улучшении ее механических характеристик.
- То, что малые добавки волокна значительно увеличивают прочность и вязкость хрупких материалов, было известно с древнейших времен. Во времена египетского рабства евреи добавляли солому в кирпичи, чтобы они были прочнее и не растрескивались при сушке на жарком солнце. Одно из самых древних, по всей видимости, описаний изготовления композиционного материала приводится в [Ветхом Завете](#) (Исход, гл. 5):
- «И пришли надзиратели сынов Израилевых и возопили к фараону, говоря: «Для чего ты так поступаешь с рабами твоими? Соломы не дают рабам твоим; кирпичи, говорят нам, делайте. И вот рабов твоих бьют; грех народу твоему». Но он сказал: «Праздны вы, праздны; поэтому и говорите „Пойдем, принесем жертву Господу“. Пойдите же, работайте. Соломы не дадут вам, а положенное число кирпичей давайте».
- Подобные технологии существовали у многих народов. [Инки](#) использовали растительные волокна при изготовлении керамики, а английские строители до недавнего времени добавляли в штукатурку немного волоса.
- Другой композит, известный еще в Древнем Египте, содержал намного больший процент волокон, чем египетские кирпичи. Оболочки для египетских мумий делали из кусков ткани или папируса, пропитанных смолой или клеем. Этот материал (папье-маше) был заново открыт только в 18 в. (вместо папируса использовались куски бумаги) и был популярен до середины 20 в. Из папье-маше делали игрушки, рекламные макеты, а иногда даже мебель.
- Пожалуй, в каждом современном доме найдутся предметы мебели, сделанные из распространенного в наши дни композиционного материала – древесно-стружечных плит (ДСП), в которых матрица из синтетических смол наполнена древесными стружками и опилками. А наиболее известным на сегодняшний день композитом, вероятнее всего, является железобетон. Сочетание бетона и железных прутьев дает материал, из которого сооружают конструкции (пролеты мостов, балки и т.п.), которые выдерживают большие нагрузки, вызывающие растрескивание обычного бетона. Интересно, что первыми применять железо в качестве арматуры стали древние греки, причем армировали они мрамор. Когда архитектору Мнесиклу в 437 до н.э. понадобилось перекрыть пролеты длиной в 4–6 м, он замуровал в специальных канавках в мраморных плитах двухметровые железные стержни, чтобы перекрытия справились с напряжениями.
- Компонентами композитов являются самые разнообразные материалы – металлы, керамика, стекла, пластмассы, углерод и т.п. Известны многокомпонентные композиционные материалы – полиматричные, когда в одном материале сочетают несколько матриц, или гибридные, включающие в себя разные наполнители. Наполнитель определяет прочность, жесткость и деформируемость материала, а матрица обеспечивает монолитность материала, передачу напряжения в наполнителе и стойкость к различным внешним воздействиям.
- Структура композиционных материалов.
- По структуре композиты делятся на несколько основных классов: волокнистые, слоистые, дисперсноупрочненные, упрочненные частицами и нанокompозиты. Волокнистые композиты армированы волокнами или нитевидными кристаллами – кирпичи с соломой и папье-маше можно отнести как раз к этому классу композитов. Уже небольшое содержание наполнителя в композитах такого типа приводит к появлению качественно новых механических свойств материала. Широко варьировать свойства материала позволяет также изменение ориентации размера и концентрации волокон. Кроме того, армирование волокнами придает материалу анизотропию свойств (различие свойств в разных направлениях), а за счет добавки волокон проводников можно придать материалу электропроводность вдоль заданной оси.
- В слоистых композиционных материалах матрица и наполнитель расположены слоями, как, например, в особо прочном стекле, армированном несколькими слоями полимерных пленок.
- Микроструктура остальных классов композиционных материалов характеризуется тем, что матрицу наполняют частицами армирующего вещества, а различаются они размерами частиц. В композитах, упрочненных частицами, их размер больше 1 мкм, а содержание составляет 20–25% (по объему), тогда как дисперсноупрочненные композиты включают в себя от 1 до 15% (по объему) частиц размером от 0,01 до 0,1 мкм. Размеры частиц, входящих в состав нанокompозитов – нового класса композиционных материалов – еще меньше и составляют 10–100 нм.
- Полимерные композиционные материалы (ПКМ).
- Композиты, в которых матрицей служит полимерный материал, являются одним из самых многочисленных и разнообразных видов материалов. Их применение

З історії композиційних матеріалів

- Одне з найдавніших описів виготовлення композиційного матеріалу наводиться в Старому Завіті (Вихід, гл. 5), де згадується застосування соломи при виготовленні цегли в Єгипті.
- За часів єгипетського рабства єврейського народу в цеглини додавали солому, щоб вони були міцніші і не розтріскувалися при сушінні на спекотному сонці



Композити в Давньому Єгипті

- Інший композит містив набагато більший відсоток волокон, ніж єгипетські цегли. Оболонки для єгипетських мумій робили зі шматків тканини або папірусу, просочених смолою.
- Цей матеріал (пап'є-маше) був заново відкритий тільки в 18 в. (замість папірусу використовувалися шматки паперу, а замість смоли - клей) і був популярний до середини 20 ст. З пап'є-маше робили іграшки, рекламні макети, а іноді навіть меблі



Велика китайська стіна

- Будівництво стіни почалося в III столітті до н.е. під час правління імператора Цинь Ши-Хуанді.
- Ті ділянки Великої стіни, що збереглися до нашого часу, були побудовані, в основному, при династії Мін (1368-1644).

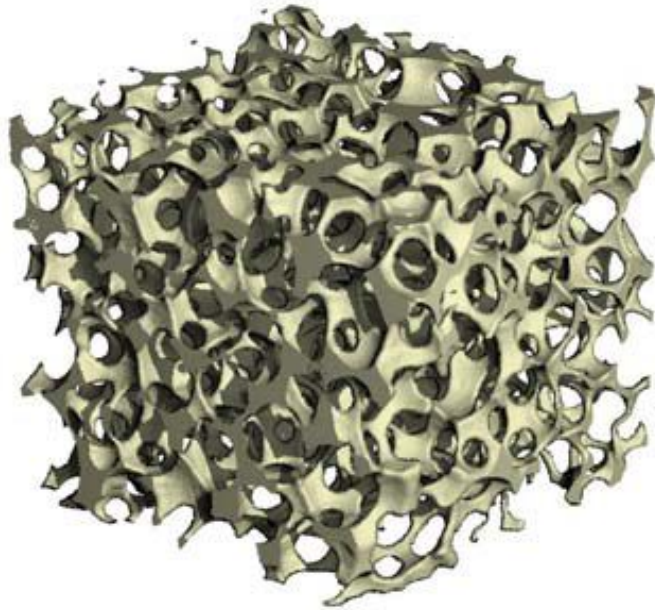


Протяжність - 8851,8 км

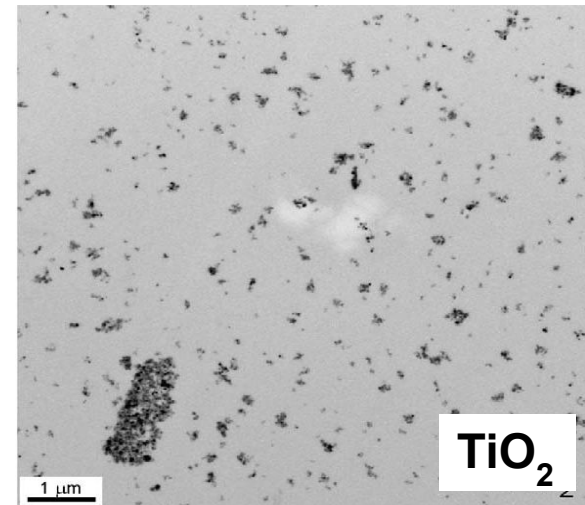
склад:

Наповнювач - вербові гілки
клейка рисова каша з
домішкою гашеного вапна

Композиційні матеріали – дисперсні системи



Дисперсійне середовище
(безперервна фаза) –
матриця



Дисперсійна фаза –
наповнювач, армуючий
КОМПОНЕНТ

Інтерфаза – межа розподілу між компонентами

Компоненти композитів

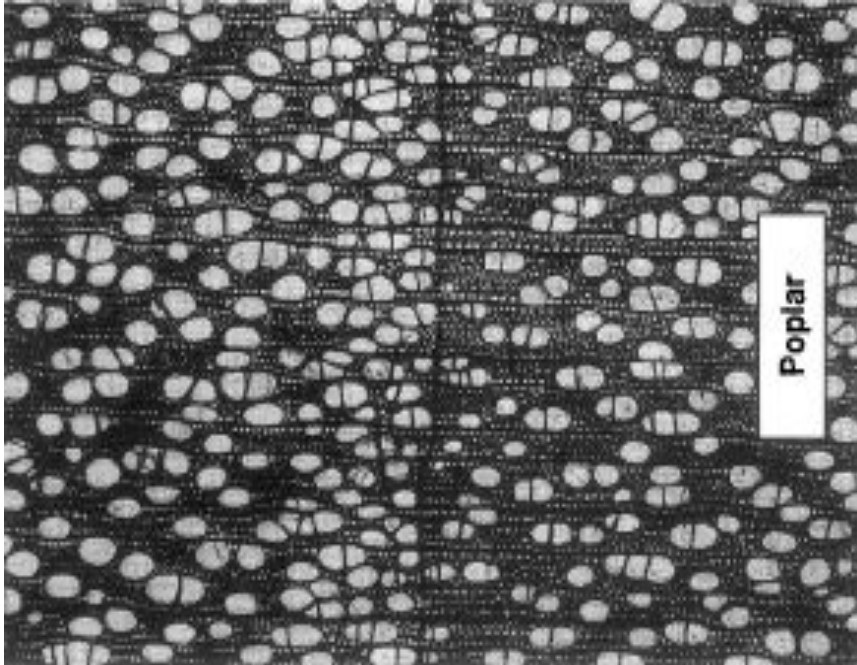
- Відомі багатокomпонентні композиційні матеріали – поліматричного типу, коли в одному матеріалі поєднують кілька матриць, або гібридні, що включають в себе різні наповнювачі.
- Наповнювач визначає міцність, жорсткість і деформованість матеріалу, а матриця забезпечує монолітність матеріалу, передачу напруги в наповнювачі і стійкість до різних зовнішніх впливів.

Цілі створення КОМПОЗИТІВ

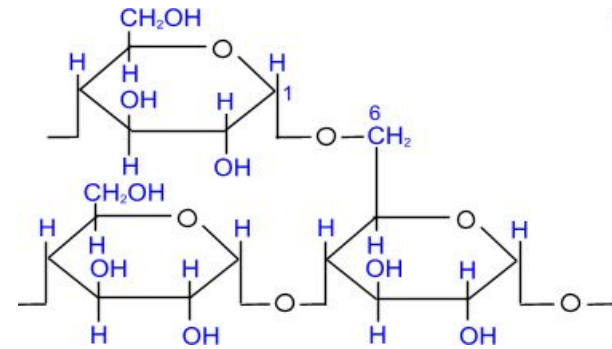


- Поліпшення експлуатаційних властивостей:
 - - Міцність,
 - - Пластичність,
 - - Фрикційні властивості (високий коефіцієнт тертя),
 - - Термостійкість,
 - - Зниження горючості,
 - - Посилення біологічної активності або біосумісності
 - - Теплопровідність,
 - - Магнітні,
 - - електричні
 - - Оптичні властивості та ін.
- Поліпшення технологічних властивостей
- здешевлення матеріалу

Природні композиційні матеріали

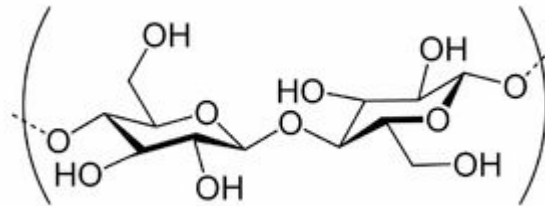


Матриця - лігнін

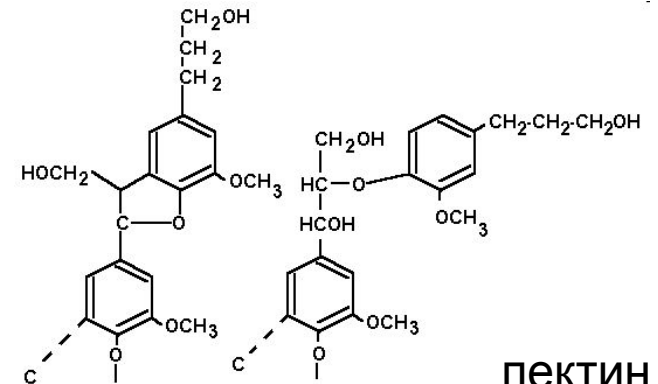


Армуючі компоненти:

Осина



волокна целюлози



ПЕКТИН

Класифікація композитів

Композиційні матеріали класифікують за :

- **Типом матриці (дисперсійного середовища)**
 - органіча – полімерні матриці,
 - неорганічні - кераміка, метал.
- **За хімічною природою зв'язуючого:**
терморективні та термопластичні.
- **Тип (природа) посилюючих елементів (дисперсних часток, волокон),** скляні, вуглецеві, органічні, базальтові, борні и др.
- **Форма посилюючихх (армуючих) елементів:**
волокна, нитки, жгути, тканини, плівки, ленти;
- **Структура композитів:**
 - волокнисті,
 - шаруваті,
 - дисперснопосилені, посилені частками
 - нанокompозити.
- **Орієнтація посилюючих елементів:**
 - ізотропні,
 - анізотропні, наприклад, одноосно орієнтовані

Застосування матеріалів в літаку Боїнг 787 (Dreamliner)

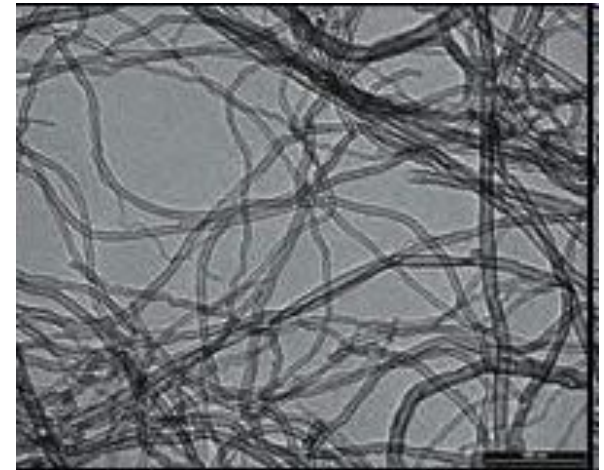


Матеріал	Доля матеріала, % ваг
1. Композиційні матеріали	50 (в т.ч. фюзеляж і крила)
2. Алюмінієві сплави	20
3. Титанові сплави	15
4. Сталі	10
5. Інші матеріали	5

Композиційні полімерні матеріали для авіаційної галузі

При створенні теплостійких клеїв для авіакосмічної техніки як наповнювачі використовують вуглецеві наноструктури (нанотурбки, фулерени, низькорозмірні структури м ін.)

Приклад - нанокомпозитні клеї на основі епоксидної смоли з вмістом двошарових вуглецевих нанотрубок, функціалізованих аміном в кількості 0,5 мас.%. Мають міцність на 10%, жорсткість на 15%, тріщиностійкість на 43% вище, ніж чиста епоксидна смола. Також покращилися вогнестійкі характеристики з категорії V2 (горючі) на V0 (самозатухаючим).
(виробник компанія Nanosyl (Бельгія))



УНТ компанії Nanosyl

У разі поліуретану міцність на розтягування збільшилася на 104%.

Наноккомпозити

Наноккомпозити можна визначити як гетерогені, зазвичай тверді матеріали, в яких розмір часток хоча б однієї з фаз або розмір прошарку між частками менше 100 нанометрів

У широкому сенсі в наноккомпозити можуть бути включені пористі тіла, колоїди, гелі та сополімери, але частіше наноккомпозити - гетерогенне тверде тіло, що складається з об'ємної матриці і нанорозмірної дисперсної фази, яка відрізняється від об'ємної фази за своїми властивостями. Ця відмінність у властивостях є наслідком відмінності фаз в їх структурі і хімічному складі

Нанокомпозити з полімерною матрицею

Композити, в яких матрицею служить полімерний матеріал, є одним з найбільш численних і різноманітних видів матеріалів.

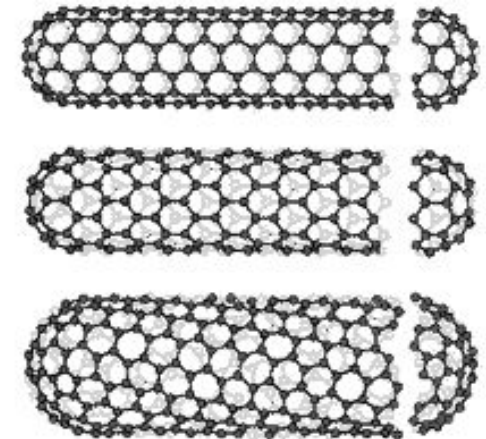
У таких композитах (перехід від мікrorазмерних наповнювачів до нанорозмірних істотно змінює цілий ряд експлуатаційних і технологічних властивостей, пов'язаних з локальними хімічними взаємодіями, включаючи: швидкість затвердіння, мобільність полімерних ланцюгів, деформованість полімерних ланцюгів, упорядкованість структури (ступінь кристалізації полімерної матриці).

Їх застосування в різних областях дає значний економічний ефект. Наприклад, використання ПКМ при виробництві космічної та авіаційної техніки дозволяє заощадити від 5 до 30% ваги літального апарату. А зниження ваги, наприклад, штучного супутника на навколосемній орбіті на 1 кг призводить до економії 1000 \$. Як наповнювачі ПКМ використовується безліч різних речовин.

Наповнювачі для нанокompозитів

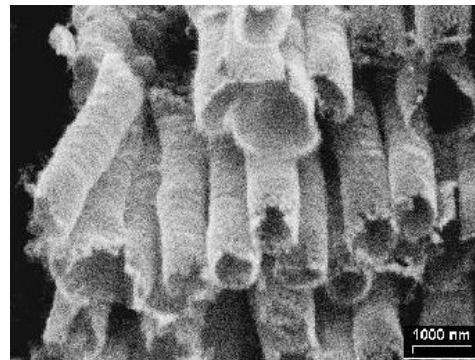
В даний час найбільш широко використовуються наступні види нанорозмірних наповнювачів:

- Вуглецеві нанотрубки і нановолокна, включаючи прості, подвійні і багатостінкові нанотрубки; прості і графітізовані нановолокна і віскерси, нанотрубки з прищепленими шарами і функціональними групами

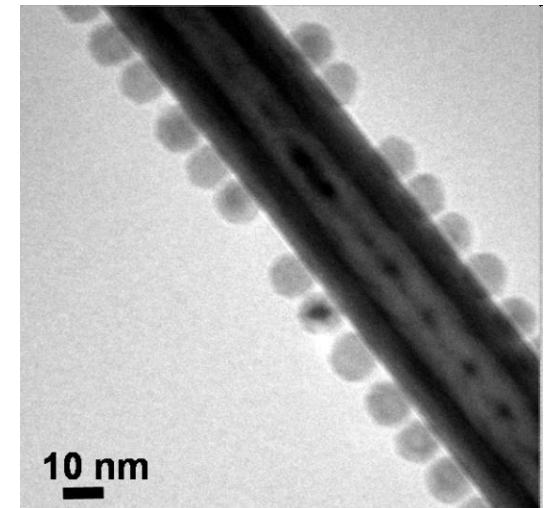


Вуглецеві нанотрубки

- Неорганічні нанотрубки складу: B_4C , BN , LaF_3 , SiC , TiS_2 , MoS_2 , ZrS_2 . Їх довжина від 3 до 30 мкм, зовнішній діаметр 25-100 нм, внутрішній діаметр 10-80 нм.



Нанотрубки MnO

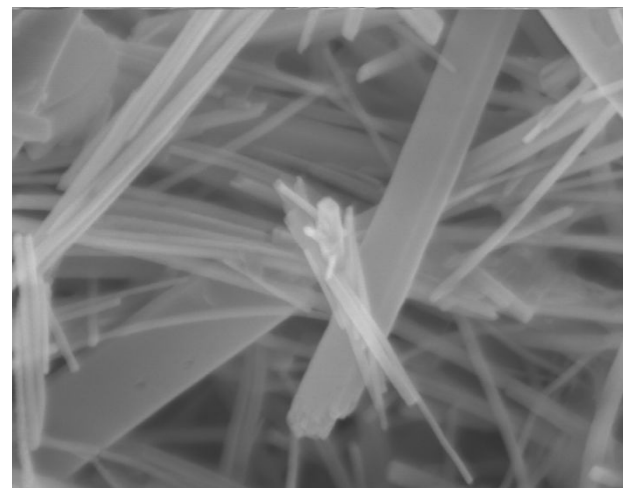


Наповнювачі для нанокompозитів

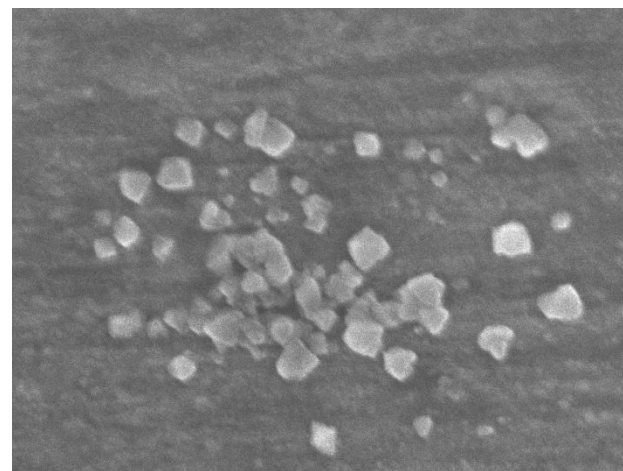
- Короткі нановолокна і наностержні - металеві (Ag, Bi, In, Si), напівпровідникові (GaP, InP), нітрідніе (Si₃N₄) і оксидні (TiO₂, ZnO).

-Наночастки сферичної або нерегулярної форми. Частиці металів і сплавів (Ag, Au, Pt, Pd, Al, Cr, Cu, W, Mo, Ni, Fe, Cu-Zn, Fe-Ni, W-Cu, W-Mn-Al, W-Ni-Cu, W-Ni-Fe), неметалів (B, Si), частки наноалмазами і графіта (C), нітриду (AlN, BN, CrN, Si₃N₄, TiN, ZrN), карбідів (B₄C, Mo₂C, SiC, TiC), боридов (TiB₂, NbB₂), різних простих і складних оксидів. Розмір часток варіюється в межах від 5-30 до 400-600 нм.

- Шаруваті сполуки (глини, гідроксиди)



Наностержні оксида цинка



Наночастиці оксида цинка

Наноккомпозити в стоматології

Основою органічної матриці є мономери, молекули яких містять фрагменти епоксидної смоли і дві метакрилатні групи. Метакрилова кислота та її похідні легко вступають в реакції полімеризації (наприклад, з утворенням поліметилметакрилата). Перший мономер такого типу був запатентований ще в 1959 році (мономер Bis-GMA) і з тих пір Bis-GMA і його похідні входять до складу практично всіх сучасних стоматологічних композитів і адгезивів. Для нього характерна полімеризаційна усадка близько 6%.

Наповнювачі - аморфний кремнезем, кварц, барієве скло, стронцієвого скло, силікат цирконію, силікат титану, оксиди і солі інших металів, полімерні частинки

Від розміру часток наповнювача залежать полируемість поверхні, стійкість до стирання, цветостабільність, ступінь наповнення композиту, міцність, ступінь теплового розширення і полимеризационной усадки



Вогнестійкі полімерні нанокомпозити

На горючість наповнених полімерних матеріалів впливає не тільки хімічна природа наповнювача, але і його дисперсність, тому з розвитком нанотехнології широке застосування знайшли наноструктурування антипірени і сповільнювачі горіння для полімерних матеріалів.

Матриця - будь який горючий полімерний матеріал (поліетилен, поліпропілен, полівінілхлорид, епоксидні смоли і т.п)

Наповнювач (антипірен) – наноструктуровані з'єднання металів:

- Наноогліни, в тому числі органоогліни і синтетичні глини
- метали та оксиди та гідроксиди металів;
- вуглецеві нанотрубки та інші вуглецеві матеріали, наночастинки карбонату кальцію;
- шаруваті гідроксиди

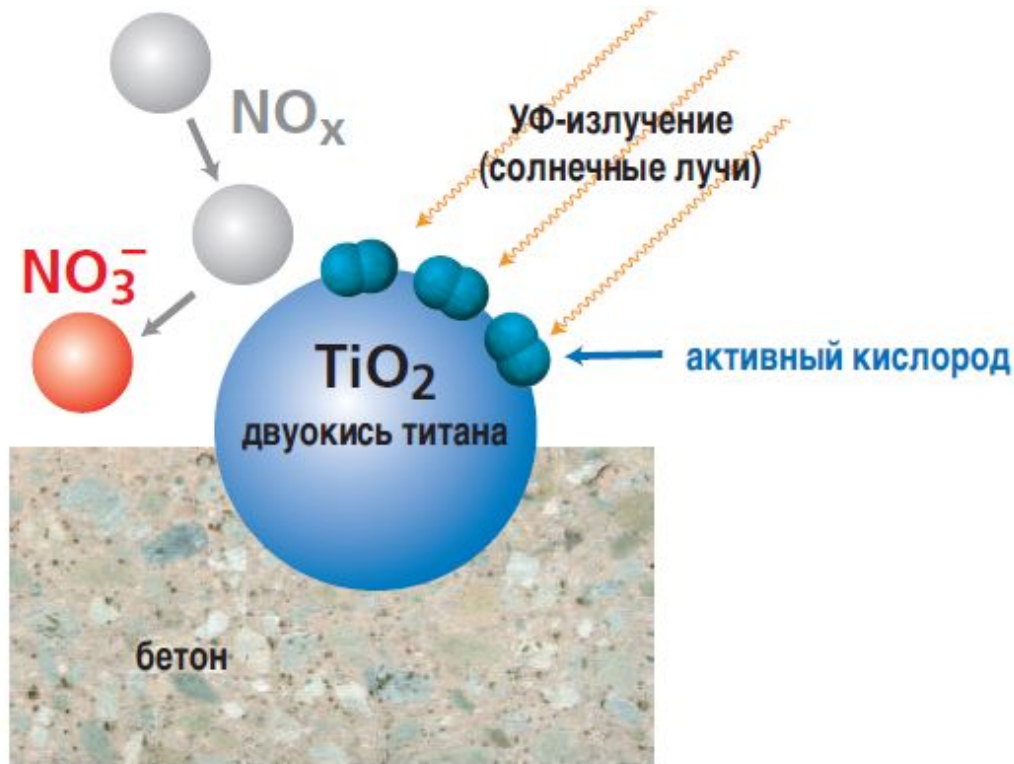
Бетон, що самоочищується

Застосування фотокаталітичних композиційних покриттів з використанням наночастинок TiO_2 для створення самоочищуваних поверхонь дозволяє підтримувати естетичний вигляд побудованих об'єктів незмінним протягом тривалого часу.



Храм Dives in Misericordia в Риме. Italcementi, 2003

Бетон, що самоочищується



Фотокатализатори на основі TiO_2 в цементних матеріалах здатні знижувати рівень міських забруднень. Серед забруднювачів, які можуть бути знешкоджені можна виділити NO_x , SO_x , NH_3 , CO , вуглеводні, наприклад, бензол і толуол, альдегіди і хлорвміщуючі ароматичні з'єднання.

Наприклад, оксиди азоту NO_x розкладаються до азотної кислоти, яка в свою чергу реагує з бетоном утворюючи нітрат кальцію, який може бути вимитий водою в ґрунт і використаний рослинами.

Бетон, що самоочищується

На шосе поблизу Мілана, де інтенсивність дорожнього руху становить 1200 транспортних одиниць на годину випробування показали, що в безвітряну погоду новий матеріал здатний поглинати до 65% діоксиду азоту та оксиду вуглецю. У сонячний літній день при швидкості вітру 0,7 м / с поверхнею покриття (близько 6000 м²) поглиналося до 50% оксидів азоту. Фотокаталітична активність покриття зберігалася і через рік після його укладання.

- Штаб-квартира компанії Air France в аеропорту імені Шарля де Голля
- Станція метро «Porte de Vanves», Париж, Франція
- У конструкціях аеропорту Ханеда, Японія
- Випуск дослідних зразків на підприємствах компанії «МС Vauchemie - Russia». Дослідне застосування результатів розробки здійснюється, починаючи з 2010 року.

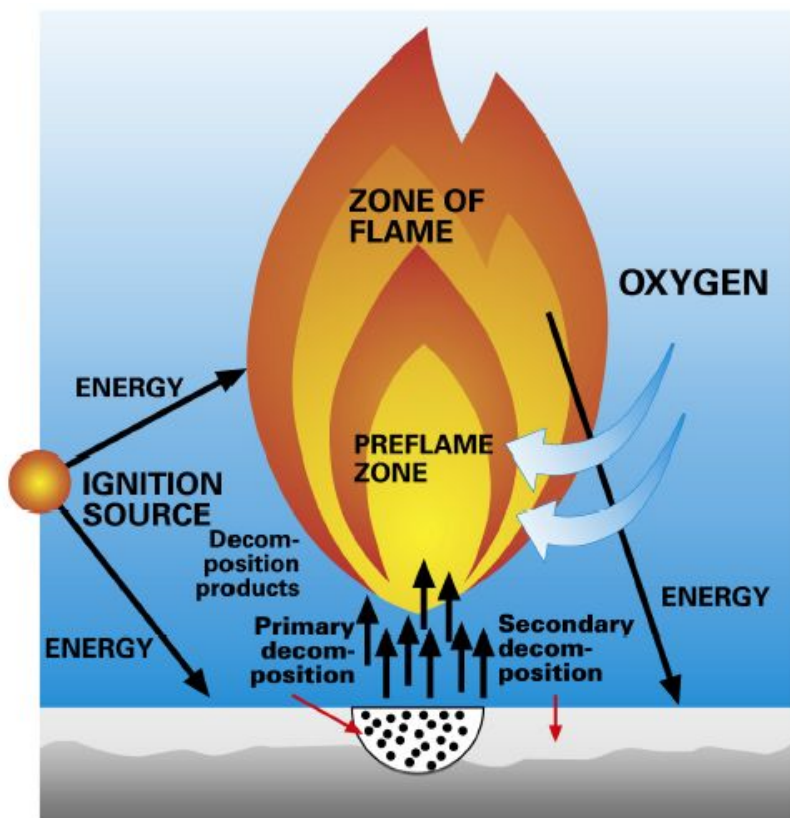
ВОГНЕЗАХИСНІ КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ



Вогнезахисні матеріали - майбутнє ринку ЛФМ

- Вогнезахисні матеріали, що спучуються (інтумісцентні покриття)
- Вогнетривкі покриття
- Пропитки для деревини
- Захисні мастики
- Антипірени для пропитки тканин, паперу

Мінеральні антипірени



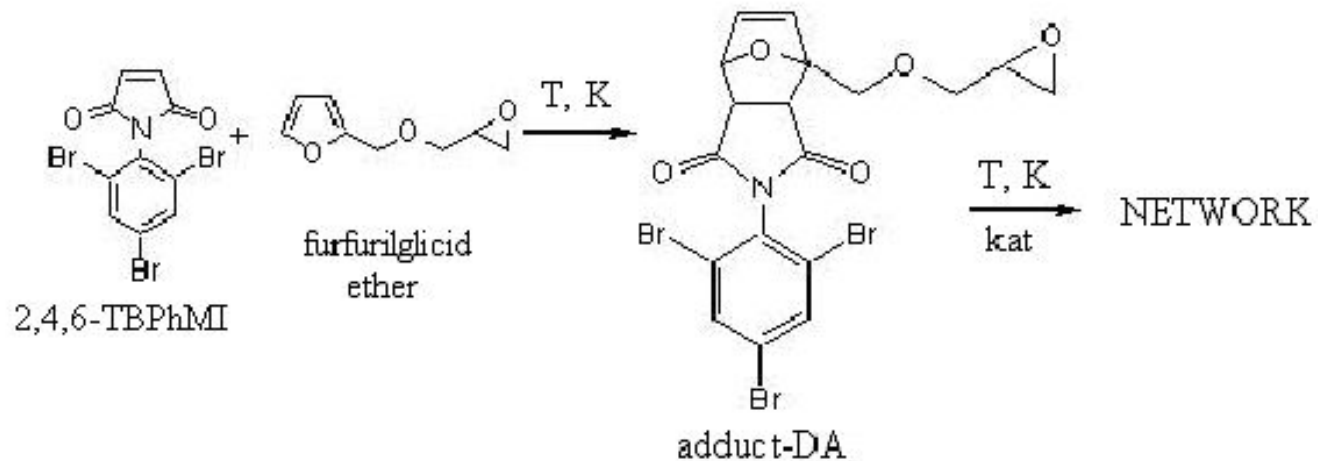
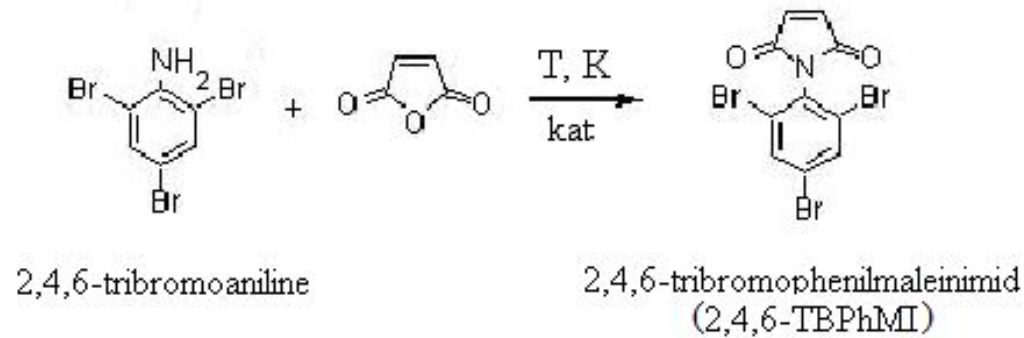
Функція гідратів металів як антипіренів обумовлена хімічними та фізичними процесами.

В присутності джерела спалаху – полум'я або гарячих предметів – здійснюється ендотермічна реакція розкладання тригідрата алюмінія на оксид алюмінію і воду.

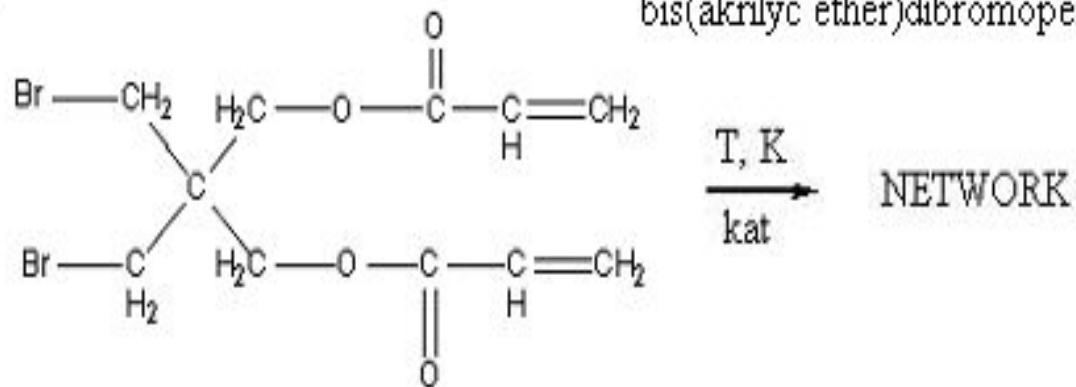
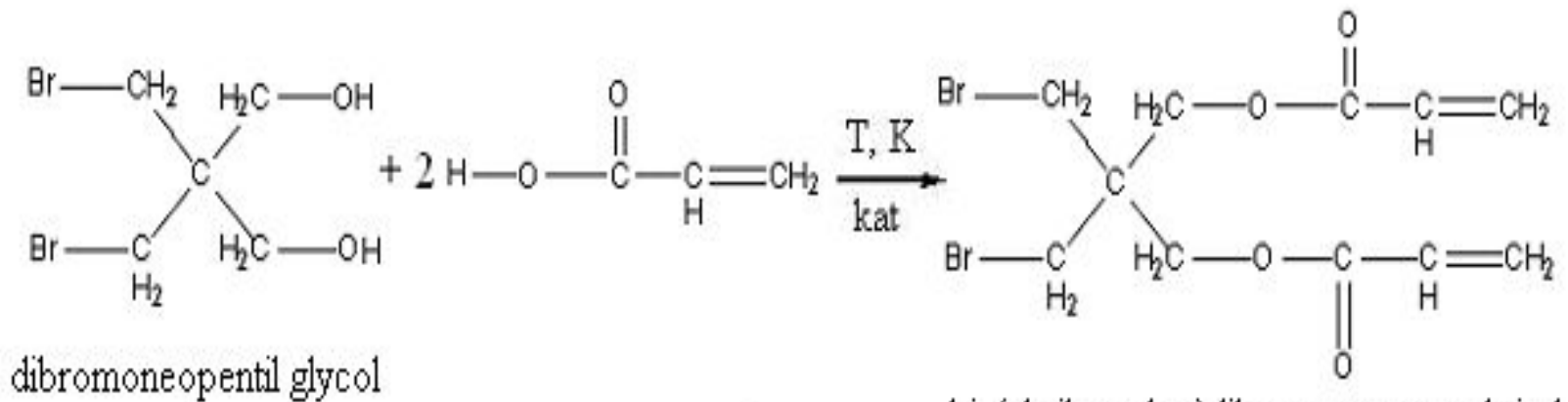
Впродовж процесу відбувається зниження енергії спалаху, більш того, вивільнена вода охолоджує поверхню полімера і зменшує концентрацію горючих газів в навколишнім просторі.



Нові вогнестійкості сполуки для текстильних матеріалів



Новий антипірен, розроблений зав.кафедрою ТПКМ та П проф. Каратеєвим А.М. для захисту текстильних матеріалів від крапель розплавленого метала з температурою 1100-1200 °С



ЗЕЛЕНА ХІМІЯ (Green Chemistry)

На кафедрі ТПКМ та П розвивається такий науковий напрямок в хімії як Зелена хімія (Green Chemistry), до якого можна віднести будь-яке вдосконалення хімічних процесів, яке позитивно впливає на навколишнє середовище.

В той же час, зелена хімія передбачає іншу стратегію - вдумливий відбір вихідних матеріалів і схем процесів, який взагалі виключає використання шкідливих речовин. Таким чином, зелена хімія - це свого роду мистецтво, що дозволяє не просто отримати потрібну речовину, але отримати її таким шляхом, який, в ідеалі, не шкодить навколишньому середовищу на всіх стадіях свого отримання.



• Чому ми потребуємо зеленої хімії?

- Споживачі часто не мають повної інформації про хімічні речовини і продуктах або про можливі негативні наслідки, викликаних цими хімічними речовинами. З тисячами хімічних речовин, які ми використовуємо сьогодні, абсолютно неможливо, та й не потрібно, розбиратися звичайним людям. Для цієї мети повинні бути всеосяжні підходи, які діють ще до того, як продукти потрапляють до споживачів. Причому це має стосуватися як звичайних продуктів харчування, так і многотонажних промислових виробництв. Саме зелена хімія є довгостроковим важелем управління охороною навколишнього середовища, сприяє громадській охороні здоров'я і допомагає зберегти навколишнє середовище для майбутніх поколінь





Сировина й напівпродукти для синтезу полімерів «зеленої хімії»

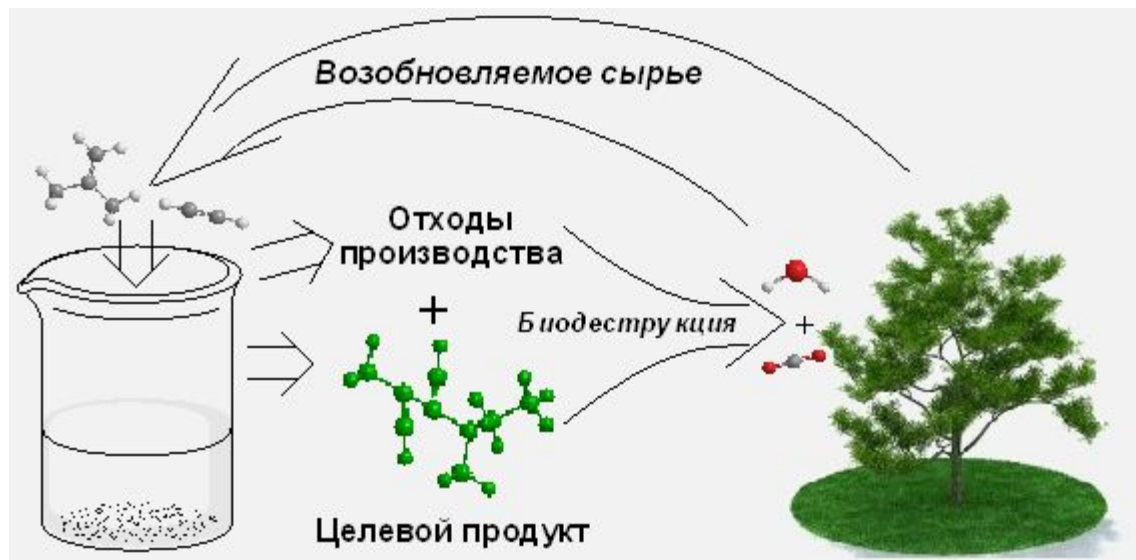
Важливою поновлюваною сировиною є лігноцелюлоза і крохмаль, одержувані з біомаси рослин. Перетворення їх на цукри відкриває шлях до ферментативної переробки цукру в органічні кислоти (молочну, щавлеву, лимонну та ін.), а це шлях до величезного числа хімічних продуктів.

наприклад,

дегідратацією молочної кислоти можна отримати акрилову, з неї ацетальдегід,

етиленгліколь, тетрагідрофуран, пропандіол. Але й самі органічні кислоти є важливими продуктами. Наприклад, полілактат - полімер, одержуваний на основі молочної кислоти, - це чудова упаковка для харчових продуктів, яка за кілька тижнів розкладається в природі.

Схема отримання та перетворення продуктів, що відповідають принципам "зеленої" хімії



ДО МАТЕРІАЛІВ «ЗЕЛЕНОЇ ХІМІЇ» НАЛЕЖАТЬ:

Водно-дисперсійні фарби – це фарби на основі водних дисперсій полімерів (тверде в рідкому). В якості полімерного сполучного використовуються вінілацетатні, акрилові полімери та їх похідні та ін.

Алкідні, уралкідні плівкотвірні – це лаки та смоли, що містять в своєму складі таку постійно відновлювальну сировину як рослинні олії



ПОЛІМЕРНІ КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ ДЛЯ СОНЯЧНИХ БАТАРЕЙ

- Для створення сонячного модуля використовують такі матеріали як пігменти - напівпровідники та струмопровідні полімерні та олігомерні речовини. Ці матеріали є предметом синтезу та вивчення студентами кафедри, що залучені до наукової роботи, починаючи з 2-3 курсів навчання.

