

Конструкционные полимеры: классификация, достижения и проблемы



Свойства полимеров, ПКМ и диапазон изменения свойств при переходе от ПМ к ПКМ.

Характеристика	Полимеры	ПКМ	Диапазон изменений свойств ПКМ, число раз
Плотность, кг/м ³	760 – 1800	5 – 22000	10 ⁴
Прочность при растяжении, МПа	8 – 210	0,1 – 4000	10 ⁴
Модуль Юнга, ГПа	0,1 – 10	0,01 – 1000	10 ⁵
Относительное удлинение, %	0,5 – 1000	0,1 – 1000	10 ⁴
Удельное объемное электрическое сопротивление	10 ⁸ – 10 ²⁰	10 ⁻⁵ – 10 ²⁰	10 ²⁵
Теплопроводность, Вт/м·К	0,12 – 2,9	0,02 – 400	10 ⁴
КЛТР, 1/°С	(2 – 30)·10 ⁻⁵	10 ⁴ – 5·10 ⁻⁵	10
Коэффициент Пуассона	0,3 – 0,5	0,1 – 0,5	5

ВЫБОР полимерной матрицы

По уровню значений модуля упругости при комнатной температуре ПМ условно делят на:

- **жесткие** (модуль упругости более 1 ГПа);
- **полужесткие** (0,5-1,0 ГПа);
- **мягкие** (20-500 МПа);
- **эластичные** (менее 20 МПа).

Требования к полимерным матрицам

Свойства пластика	Свойства полимерной матрицы
Теплостойкость	Высокая температура размягчения (стеклования)
Водо-, атмосферостойкость	Низкое водопоглощение, слабое изменение свойств при влагопоглощении
Прочность при растяжении вдоль волокон	Оптимальная прочность, высокая вязкость разрушения
Прочность при сжатии вдоль волокон	Высокая прочность и жесткость, высокая вязкость разрушения, оптимальная адгезия
Трансверсальная прочность, сдвиг	Хорошая адгезия, высокая прочность, большие удлинения
Ударная вязкость	Высокая ударная вязкость, оптимальная адгезия
Технологичность	Низкая вязкость связующего, повышенная жизнеспособность, нетоксичность, пониженная температура отверждения (переработки)

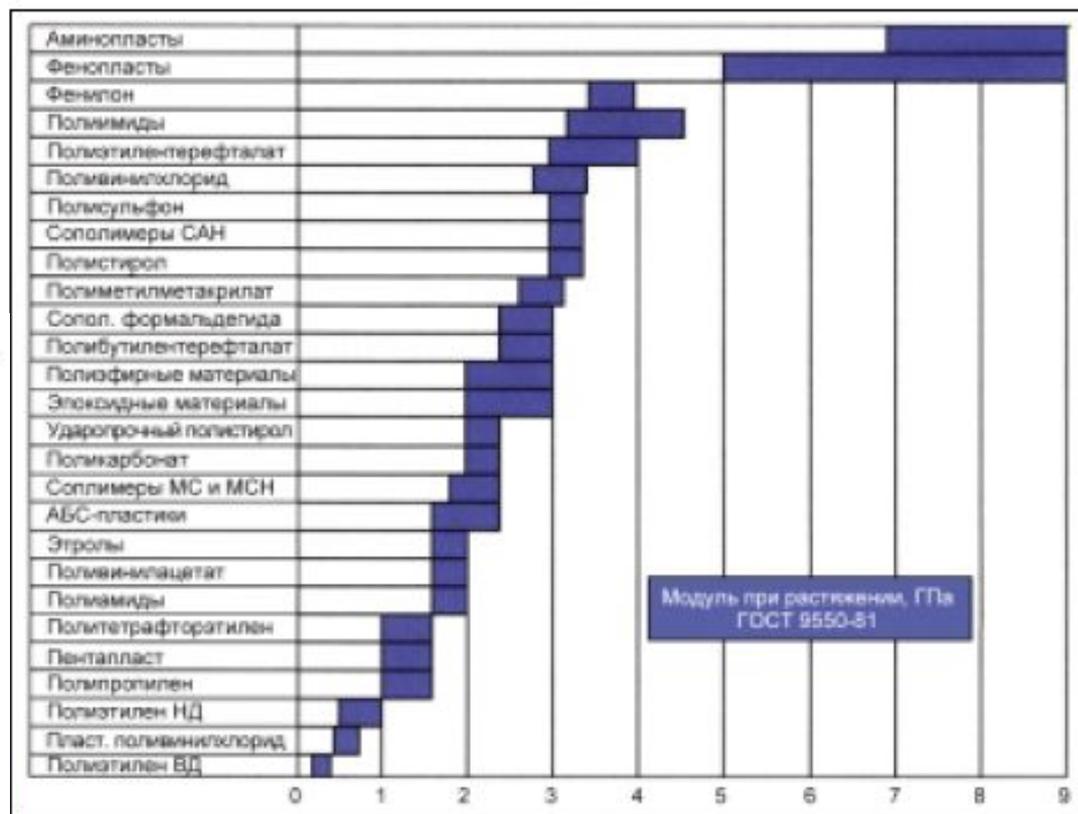


Рис. 1. Модуль упругости при растяжении различных ПМ

ВЫБОР армирующего наполнителя



доля волокна, об.%	$V_f < 30$		$V_f < 65$		
	СВ	УВ	СВ	АВ	УВ
тип волокна					
прочность материала, МПа	$\sigma_b < 150 \dots 300$		$\sigma_b < 1100 \dots 1300 \dots 1700$		
модуль Юнга, ГПа	$E < 10 \dots 25$		$E < 40 \dots 80 \dots 160$		

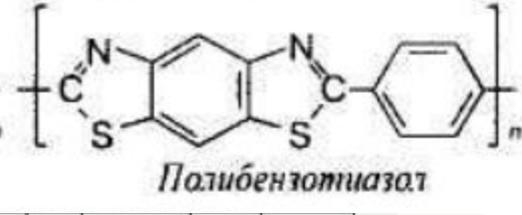
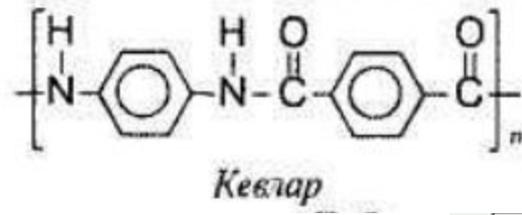
Оптимальные механические характеристики- зависимость от концентрации наполнителя:

1. Армирование дисперсными наполнителями (0,3-0,45об.%);
2. Армирование однонаправленными волокнами (0,6-0,75 об%);
3. Армирование двунаправленными волокнами (0,45-0,55 об.%)

Чем тоньше и равномернее пленка связующего, тем выше прочность ПКМ. Для волокон толщиной 7-8 мкм, толщина отвержденного связующего должна составлять 0,2-0,4 мкм (т.е. 2,5%)

Композиционные материалы — изотропный и ориентированный — и их характерные свойства при разных наполнителях: стеклянное (СВ), углеродное (УВ) и арамидное (АВ).

Характеристики волокнистых наполнителей



Характеристики	Тип наполнителя (волокна)											
	Бифаль-товые	Стекланные типа «Е»	Стекланные типа «S»	Угольные высокопрочные			Угольные высокомодульные			Арамидные		
Плотность, кг/м ³			2490	Т-300	Т-400Н	УКТ-ПМ	М-40	НМ-55	Кулон	Савлар-49	СВМ	
Прочность при растяжении, ГПа			4,59	3,6	4,5	4-4,5	2,8	2,9	2,5-3,3	3,8	3,8-4,2	
Модуль упругости, ГПа			86.2 - 90	235	255	240	400	550	450-500	135	135	
Средняя цена (за 1 кг ткани), руб.			600-700	6000			10000			2500	50	

Критическая длина волокон:

формула Келли

$$l_{\text{кр}}/d_{\text{вол}} = \sigma_{\text{вол}}/2\tau_{\text{мат}}$$

где $d_{\text{вол}}$ и $\sigma_{\text{вол}}$ – диаметр и прочность волокна; $\tau_{\text{мат}}$ – предел текучести матрицы или адгезионная прочность системы.

В зависимости от прочности волокон и типа полимерной матрицы $l_{\text{кр}}/d_{\text{вол}}$ изменяется от 10 до 200;
при $d_{\text{вол}} \approx 10$ мкм, $l_{\text{кр}} = 0,15-2,0$ мм.

При $l < l_{\text{кр}}$ матрица ни при каких обстоятельствах не может передать волокну напряжение, достаточное для его разрушения.

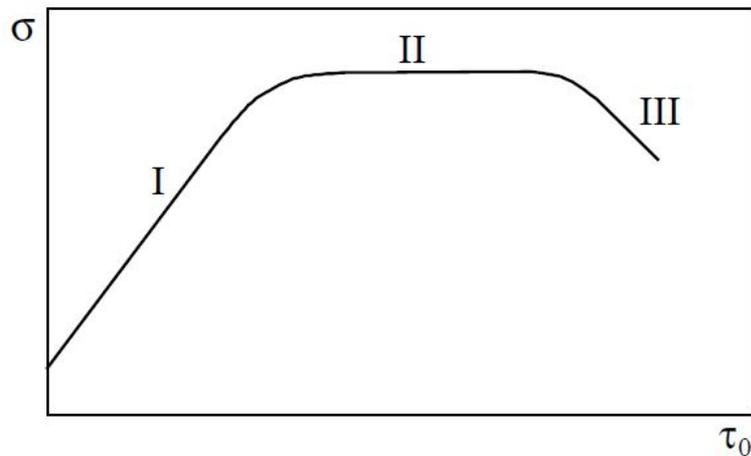


Рис. 2. Общий вид зависимости прочности композитов от адгезионной прочности соединений «волокон—матрица»:

I — отсутствие адгезии; II — область «идеальной» адгезии; III — снижение адгезионного сцепления

Механизм перераспределения напряжений в ВПКМ :

- 1. при растяжении волокон они удлиняются и поперечно сжимаются;**
- 2. при поперечном сжатии пленка связующего, прилегающая к волокну, растягивается (деформация волокон приводит к деформации матрицы): результат: или отрыв, или растрескивание**

Способы обработки поверхности волокон:



1. «Влажные» химические методы ('wet' chemical methods);
2. «Сухое» модифицирование поверхности (surface modification in 'dry');
3. Модифицирование волокон «на разных уровнях» (surface modification in 'multi-scales') [12].

К «влажным» химическим методам относят аппретирование, кислотную и электрохимическую обработку, а также покрытие полимерами; «сухая» модификация включает методы, основанные на плазменной обработке поверхности, покрытия никелем и термической обработке. К последней группе относятся методы «пришивки» к поверхности различных наноструктур [12].

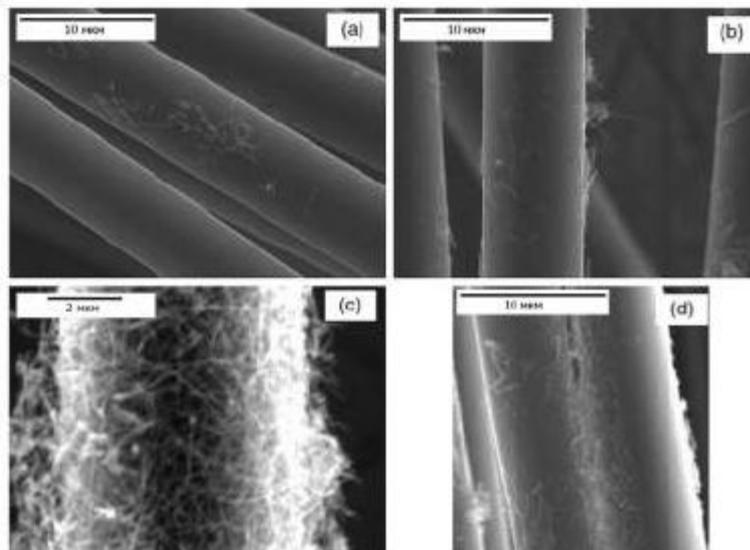


Рисунок 1.8. Гибридные системы УНТ/МВ, полученные нанесением из (а) – ДМФ, (b) – толуола, (с) – ацетона, (d) – из ацетона с дополнительным связыванием макроволокон [88]. Данные РЭМ.

УНТ диспергируют в различных растворителях и проводят многократную пропитку УВ.

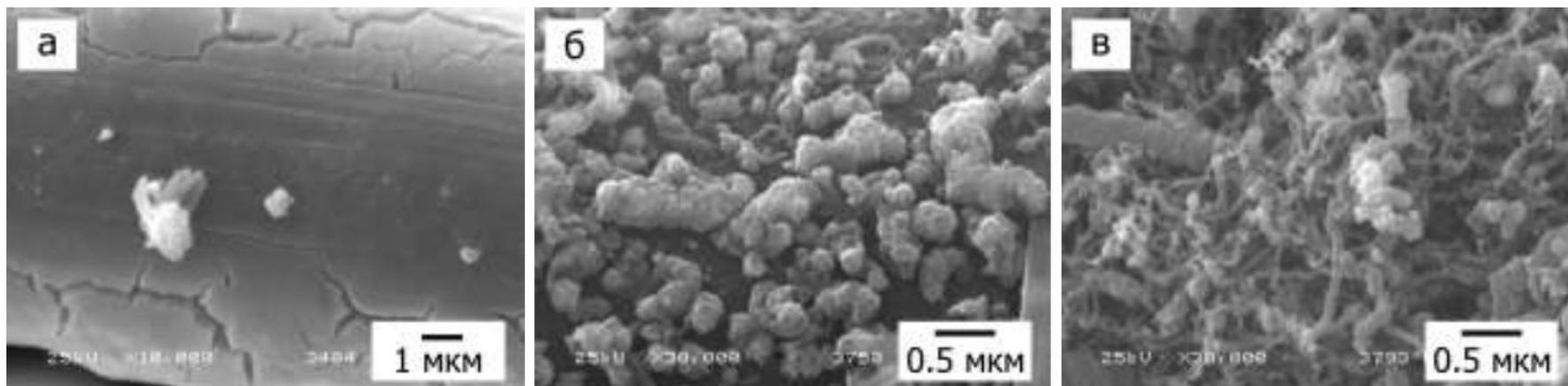


Рисунок 3.5. Данные РЭМ для образцов: а – NiO/УМВ, б – 2.5 мас.%Ni/УМВ (активация катализатора в водороде, 600 °С, 15 мин), в – 2.5 мас.%Ni/УНВ/УМВ (разложение этилена, 600 °С, выход УНВ – 24 %).

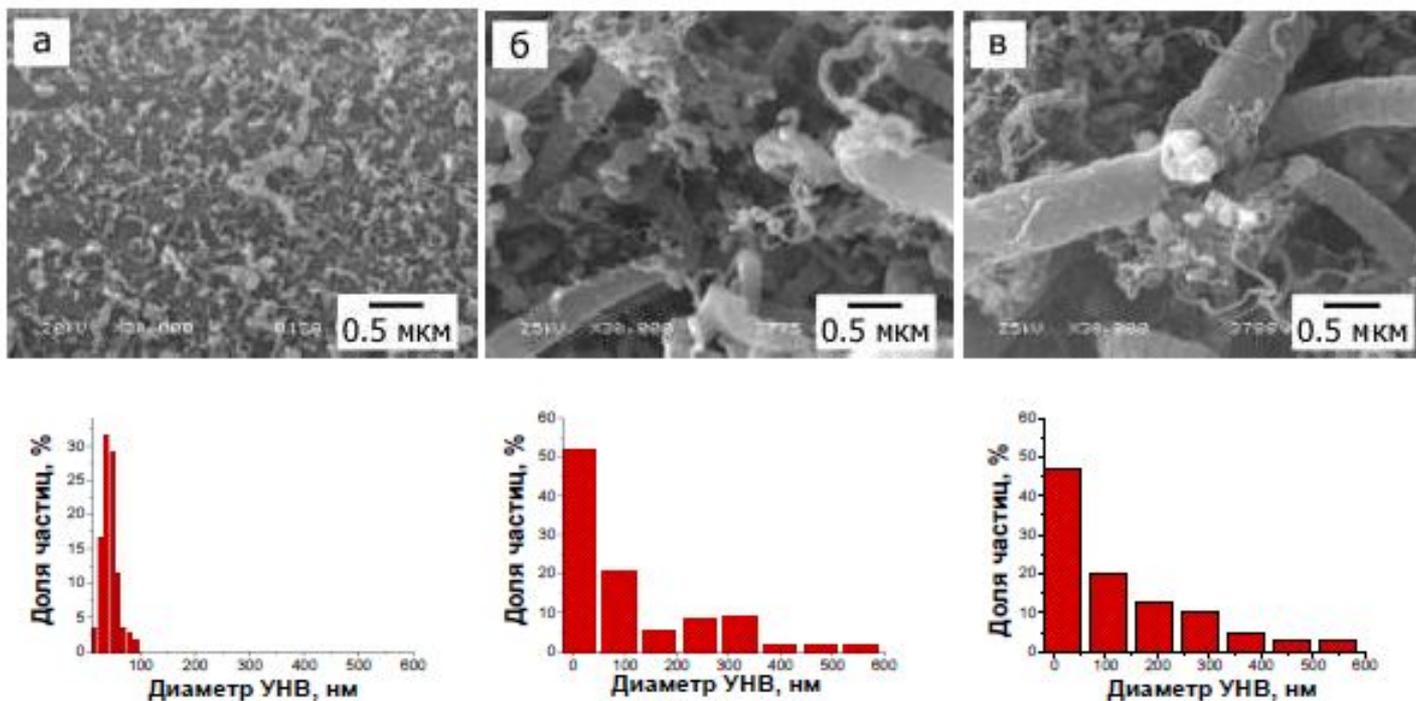


Рисунок 3.19. Влияние метода нанесения активного компонента на морфологию УНВ и распределение нитей по диаметру (C_2H_4 , $600\text{ }^\circ\text{C}$, выход УВН $\sim 20\%$), предшественник катализатора: *a* – пропитка $Ni(NO_3)_2$; *б* – нанесение $Ni(OH)_2$; *в* – осаждение $Ni(OH)_2$ на поверхности макроволокна

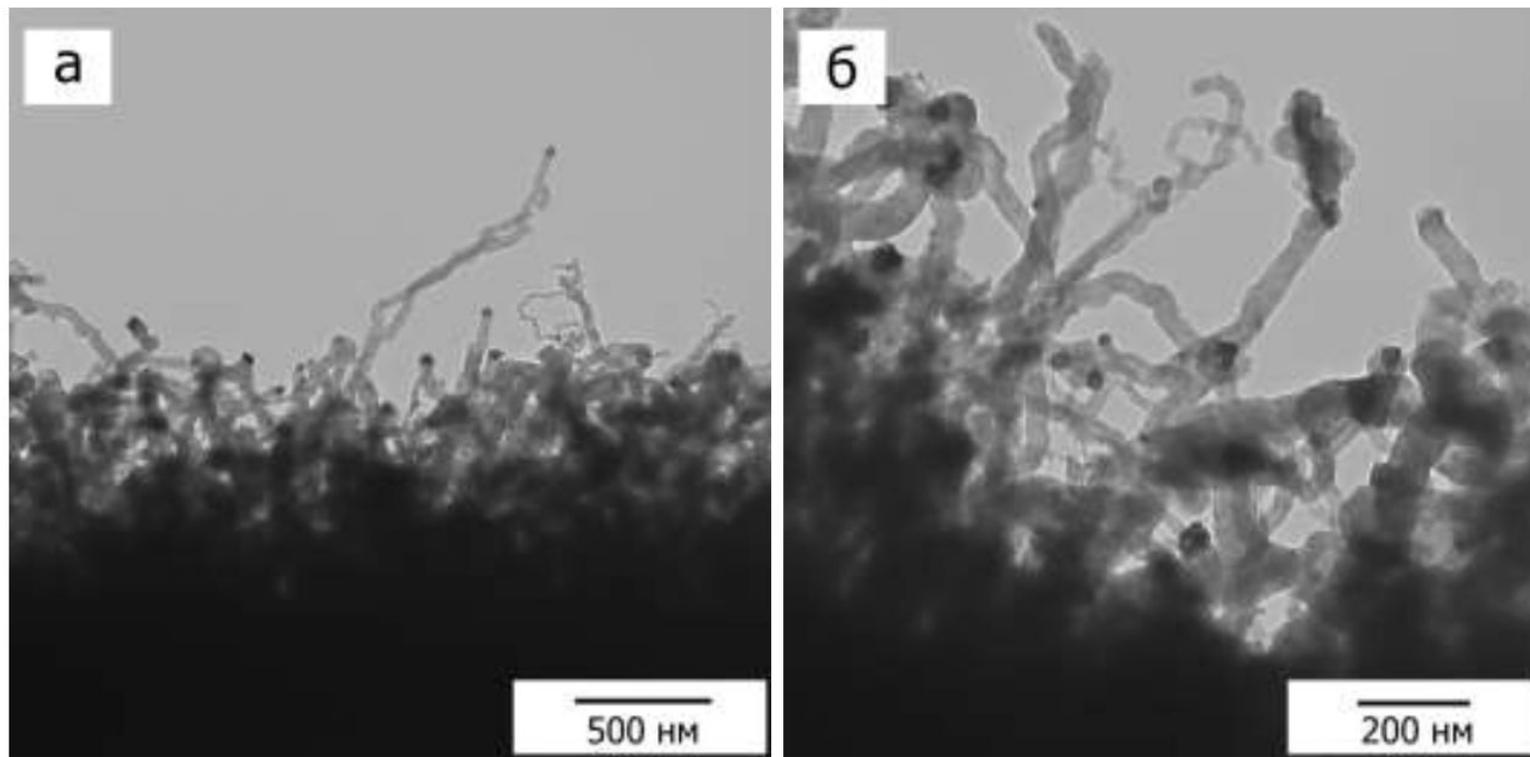


Рисунок 3.26. Морфология УНВ, полученных разложением C_2-C_4 -смеси на поверхности углеродного макроволокна (2.5 мас.%Ni-Cu, 550 °C). Данные ПЭМ

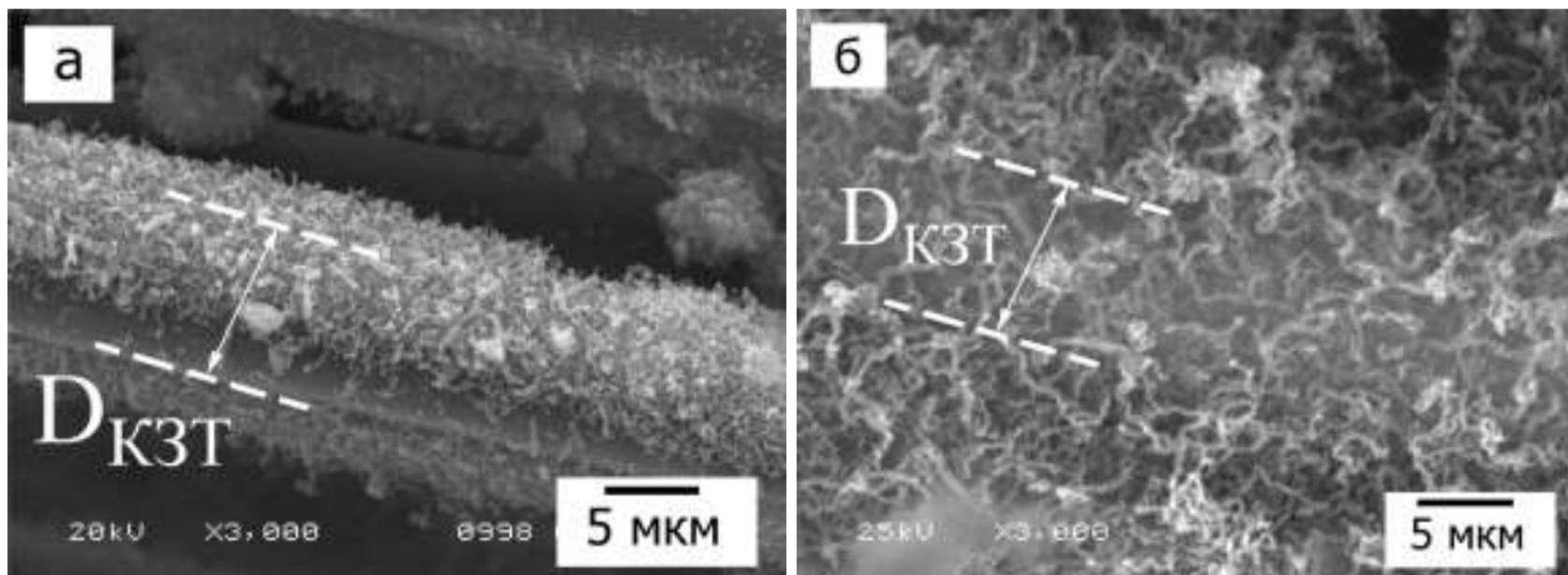


Рисунок 3.39. Микрофотографии РЭМ образцов УНВ/КЗТ, полученных при разложении паров ДХЭ (2.5 мас.%Ni, 600 °С, 7.5 об.% ДХЭ в Ar, 120 мин).

Катализатор нанесён различными методами:

a – пропитка раствором $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$; *б* – ПСТ.

ПСТ – поверхностно распространяющийся термосинтез (увеличивается выход УНВ с 36 до 307%, увеличивается толщина слоя УНВ, покрывающего волокна).

Новые виды полимерных композитов и нанокомпозитов

Создание «самоармированных» композитов

«Самоармированный» композит - композит, состоящий из идентичных по химическому составу матрицы и армирующего компонента, характеризующихся различным фазовым составом или структурой и свойствами.

**Преимущества: 1. высокая адгезия на поверхности матрица – армирующий наполнитель;
2. Низкая плотность;
3. Высокая степень переработки.**

**Условие хорошего качества композита (частично кристаллические полимеры)-
Увеличение температурного интервала плавления матрицы и наполнителя:
Кристаллизация в различных модификациях, различные стереорегулярные полимеры, модификация молекулярной структуры, предварительное напряжение волокон;**

1 метод получения самоармированных композитов: горячее компактирование

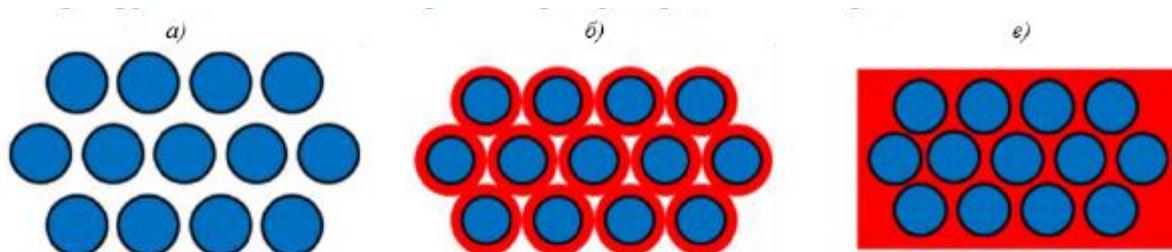


Рис. 1. Механизм горячего компактирования (армирующий компонент показан синим цветом, матрица – красным цветом) [10]:

a – исходные волокна; *б* – плавление поверхности волокон при определенных значениях температуры и давления; *в* – формирование матрицы в процессе охлаждения и рекристаллизации расплава

2 метод получения самоармированных композитов: горячее прессование чередующихся слоев

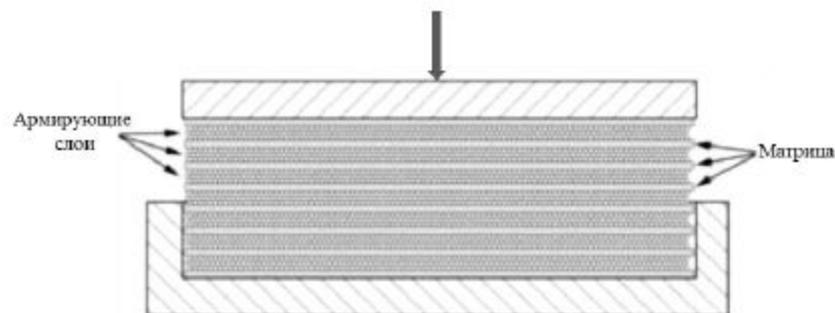


Рис. 2. Схема получения самоармированных ПКМ посредством горячего прессования чередующихся слоев [10]

3 метод получения самоармированных композитов: совместная экструзия

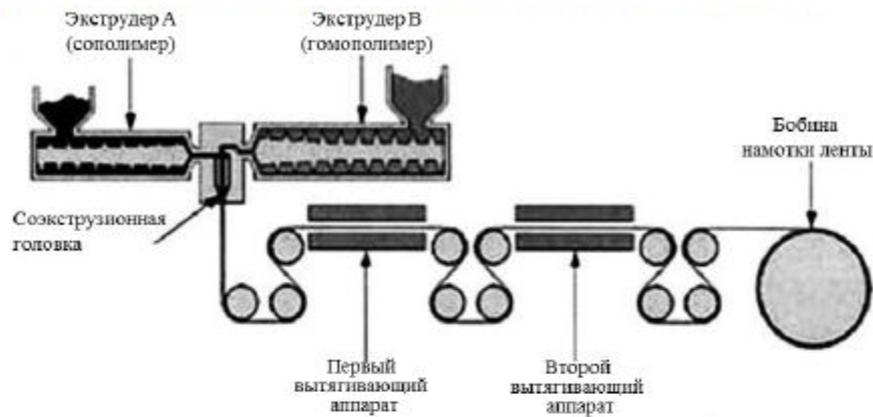


Схема получения бикомпонентной ленты из сополимера и гомополимера ПП

**Сравнение свойств самоармированных ПКМ на основе полипропилена (ПП)
с объемным полипропиленом и композитами с ПП матрицей,
армированной стекловолокном [8]**

Преимущества самоармированных ПКМ на основе ПП		
Уровень свойств	<i>В сравнении с объемным ПП</i>	<i>В сравнении с композитами с ПП матрицей, армированной стекловолокном</i>
↑	Прочность Жесткость Ударная вязкость при низких температурах Стойкость к истиранию Термостойкость	Ударная вязкость при низких температурах* Пригодность к переработке Стойкость к истиранию Гомогенность распределения волокон
↓	Ползучесть	Плотность Энергия, требуемая для обработки

Создание интеллектуальных композитов

Самодиагностирующиеся ИМ (пассивные конструкции) и адаптирующиеся ИМ (активные конструкции с дополнительными устройствами).

Условия создания конструкционных интеллектуальных композитов:

- 1. Введение наряду с армирующими волокнами в структуру ПКМ волокон (до 15%) из металлов с эффектом «памяти» формы.**
- 2. Использование полимер-полимерных матриц (один из полимеров с «памятью» для залечивания дефектов.**
- 3. Введение в матрицу капсулированных магнито-или электрореологических жидкостей.**
- 4. Введение в матрицу пьезоэлектрических волокон.**