

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) 32

1990

№ 7

УДК 541.64:539.3

© 1990 г. Ал. Ал. Берлин, Л. К. Пахомова

ПОЛИМЕРНЫЕ МАТРИЦЫ ДЛЯ ВЫСОКОПРОЧНЫХ

АРМИРОВАННЫХ КОМПОЗИТОВ

(Обзор)

Рассмотрена проблема создания матриц для армированных полимерных композиционных материалов. Обсуждаются требования к полимерным матрицам с точки зрения достижения максимальных прочностных характеристик полимерных композиционных материалов. Задача формулируется как достижение компромисса между тремя группами взаимно противоречивых характеристик полимерной матрицы: прочностью, жесткостью и теплостойкостью; пластичностью, вязкостью разрушения и ударной вязкостью; технологичностью с учетом экономических, экологических и конъюнктурных соображений. Рассматриваются некоторые аспекты связи химической структуры и основных характеристик полимерной матрицы: модуля упругости, предела текучести (вынужденной эластичности), температуры стекловования и других параметров. Приведены конкретные свойства термореактивных (эпоксидных, полиэфирных, мочевино- и фенолформальдегидных смол, олигомидов, роливсанов, изоцианатов, карбодиимидов, циановых эфиров, цианамидов и т. п.) и термопластичных (полиэфиркетон, полиэфирэфиркетон, полиэфирсульфон, полизэфиримид, полииимида, полибензимидазол, жидкокристаллические и т. п.) связующих. Обсуждаются недостатки и преимущества тех и других, методы улучшения их качества путем модификации: добавки каучуков и термопластов к термореактивным системам, совмещение связующих различных типов и т. д. Предлагаются наиболее перспективные пути дальнейших исследований и разработок.

ВВЕДЕНИЕ

Современная техника, например авиационная, ракетная, космическая, судостроение, автомобильное, машиностроение и др., немыслима без конструкционных высокопрочных полимерных композиционных материалов (ПКМ) — полимеров, армированных непрерывными углеродными, стеклянными, керамическими, полимерными органическими волокнами. Прогресс в этих областях техники непосредственно связан с увеличением объемов применения и повышением качества полимерных композитов. При создании этих материалов одна из важнейших задач — выбор или разработка полимерной матрицы (связующего), которая бы обеспечивала достижение максимальных прочностных характеристик и удовлетворяла многим другим эксплуатационным и технологическим требованиям. Задача эта чрезвычайно сложная, и сложность ее заключается не столько в проблемах синтетической химии, сколько в необходимости понимания и формулирования в количественном выражении всего предъявляемого к ним комплекса требований, часто противоречащих друг другу. В последние годы мы продвинулись в понимании того, какие матрицы в **каких** случаях (при каких применениях материала) нужны.

ТРЕБОВАНИЯ К СВЯЗУЮЩИМ И МАТРИЦАМ ДЛЯ ВЫСОКОПРОЧНЫХ КОМПОЗИТОВ

Поскольку мы рассматриваем здесь высокопрочные конструкционные материалы, следует в первую очередь остановиться на требованиях к матрицам и отчасти граничному слою матрица — наполнитель с точки зрения максимальной реализации прочности волокон (армирующего материала,

несущего основную механическую нагрузку) в композите. Прочность или разрушающая нагрузка зависит от структуры материала, условий нагружения, напряженного состояния и непосредственно связана с механизмами разрушения и изменения их при вариации перечисленных факторов. В зависимости от конкретного механизма разрушения матрица и адгезионные взаимодействия по-разному влияют на предельные характеристики изделий и образцов, что в еще большей степени усугубляет сложность проблемы выбора оптимальных матриц. Кстати, с многообразием механизмов разрушения связаны и проблемы расчетов и прогнозирования прочностных характеристик, правильного выбора методик испытаний и геометрии образцов, адекватно отражающих механизм разрушения реального изделия и т. д.

Отметим некоторые моменты влияния условий разрушения и других факторов на выбор оптимальной матрицы на примере однонаправленных образцов армированных пластиков.

Механизмы разрушения однонаправленных образцов при растяжении вдоль волокон постулированы и исследованы во многих работах. Хотя на практике редко используют однонаправленные материалы в изделиях, чаще схема армирования более сложная (оболочки и трубы с армированием в двух и более направлениях и пр.), однако схему армирования стараются выбрать такой, чтобы максимально использовать прочность и жесткость волокон (принцип равнопрочности и т. п.). При этом основной нагрузкой в каждом слое является растяжение или сжатие вдоль волокон.

При осевом растяжении вдоль волокон выделяют следующие основные механизмы разрушения.

1. Постулированное еще в работах [1, 2] исчерпание несущей способности за счет накопления разрывов волокон. Этот механизм обеспечивает максимальное значение прочности композита.

2. Рост поперечной магистральной трещины путем последовательного разрыва волокон в устье трещины вследствие статической [3–7] или динамической [8, 9] концентрации напряжений.

3. Расслоение вдоль волокон по матрице, границе раздела или самому волокну в зависимости от соотношения их свойств [10–13]. Предельным вариантом разрушения расслоением является так называемая размотка кольцевых образцов и изделий полученных методом намотки.

Конкуренция первых двух механизмов разрушения, приводящая к необходимости оптимизации, в частности свойств матрицы, может быть продемонстрирована следующими рассуждениями. После разрыва слабого волокна (или его наиболее дефектного места) напряжения в области разрыва перераспределяются приблизительно так, как это показано на рис. 1.

Напряжения растяжения в разорванном волокне нарастают по мере удаления от места разрыва за счет передачи нагрузки от соседних волокон через матрицу. На каком-то расстоянии от места разрыва волокно и пластик перестают «чувствовать» разрыв, напряженное состояние становится близким к тому, что реализуется в любом другом целом месте композита. Расстояние δ , на котором волокно «выключилось» из работы, носит название критической или неэффективной длины. Величина δ зависит от упругих и пластических свойств связующего: чем жестче матрица, тем меньше δ . Если говорить о полимерных матрицах, а фактически все полимеры, даже густосшитые эпоксидные [14, 15], проявляют в тонких слоях и при больших нагрузках пластические свойства, то жесткость их следует в первую очередь характеризовать пределом текучести (или вынужденной эластичности) σ_t .

При разрушении по механизму накопления разрывов прочность увеличивается при уменьшении неэффективной длины δ , т. е. при увеличении предела текучести связующего (рис. 2, кривая 1). Вместе с тем напряжения в волокнах, соседних с разорванным, оказываются выше среднего значения (рис. 1). Поэтому повышается вероятность разрыва волокон по соседству с местом разрыва или рядом с другим концентратором напряжения, в устье трещины и пр. Таким образом, при последовательном

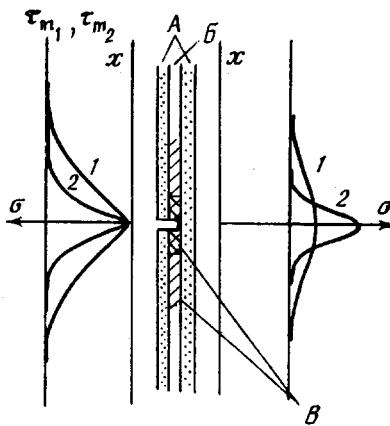


Рис. 1

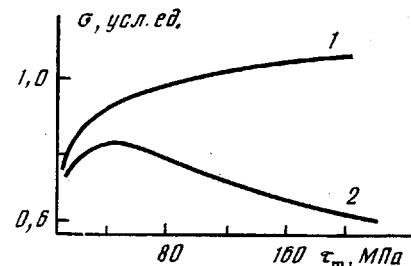


Рис. 2

Рис. 1. Схема растягивающих напряжений в разрушенном и соседнем волокнах. τ_m – предел текучести матрицы, А – волокна, Б – матрица, В – зона пластиичности. $\tau_{m_1} < \tau_{m_2}$; τ_{m_1} (1), τ_{m_2} (2)

Рис. 2. Зависимость прочности композита от предела текучести матрицы при разрушении накоплением независимых разрывов волокон (1) и распространением поперечной трещины (2)

разрыве соседних волокон будет развиваться второй механизм разрушения – распространение поперечной магистральной трещины. Важно отметить, что концентрация напряжения на соседних с разрывом волокнах тем выше [5, 7], чем более жесткая матрица их связывает (рис. 1). Следовательно, чем выше предел текучести, тем при меньших средних нагрузках начнет развиваться второй механизм, расти трещина. Конкуренция этих механизмов приводит к экстремальной (рис. 2) зависимости прочности композита от предела текучести (прочности) связующего.

Многие исследователи [16–22] наблюдали экстремальную зависимость прочности композитов от температуры, скорости испытания, пластифицирующих добавок к матрице и т. д. Все это следствие описанной выше конкуренции механизмов разрушения и температурно-скоростной зависимости предела текучести полимерной матрицы. Существенный вывод из сказанного – матрица должна быть оптимально прочной; в каждом случае этот оптимум свой: он зависит от природы и характеристик волокон, наличия и величины существующих в изделии технологических или геометрических концентраторов напряжения и дефектов. Чем опаснее концентратор напряжения, тем мягче следует выбирать связующее, во всяком случае вблизи концентратора. Надо сказать, что излишнюю жесткость и прочность связующего, по-видимому, можно в какой-то степени при определенных условиях компенсировать снижением адгезионной прочности [23] или введением промежуточных мягких слоев между волокном и матрицей.

В работах [8, 9] рассматриваются динамические эффекты, возникающие при разрыве волокна. Предполагается, что упругая энергия, выделяющаяся в результате разрыва волокна или группы волокон, способна создавать дополнительные динамические перенапряжения в соседних волокнах, приводить к их разрыву и при определенных условиях к лавинообразному разрушению всего образца. Положительная роль связующего при этом состоит в поглощении этой упругой энергии, превращении ее в тепло за счет больших пластических деформаций, трения матрицы по наполнителю и пр. Процессы, происходящие при этом в связующем, аналогичны тем, что определяют его ударную вязкость. Соответственно возникает требование максимальной ударной вязкости связующего, которая необходима также для повышения самой ударной прочности (а не статической прочности при растяжении, о чем шла речь выше) композита на

основе хрупких (углеродных, стеклянных, керамических, борных) волокон. Высокая ударная прочность композитов на основе полимерных органических волокон как на основе жесткоцепных (Кевлар, СВМ и др.), так и гибкоцепных (полиэтиленовые) обеспечивается свойствами этих анизотропных волокон, по-видимому, высокой поперечной пластичностью.

Третий механизм разрушения (продольное расслоение) приводит к рассыпанию образца или изделия – либо самого по себе (размотка [24]), либо в совокупности с небольшими поперечными разрывами в слабых местах композита. Продольное расслоение происходит путем сравнительно медленного распространения трещины по матрице, границе раздела или волокну. Последнее возможно для сильно анизотропных органических волокон. Продольное расслоение происходит под действием трансверсальных растягивающих напряжений, возникающих из-за разницы коэффициентов Пуассона матрицы и волокна или сдвиговых и трансверсальных напряжений в местах нарушений строгой соосности направлений ориентации волокон и нагрузки: разориентация, крутка, поры, трещины и другие дефекты структуры. Повышение вязкости разрушения связующего – необходимое требование для ограничения этого пути разрушения. В работах [12, 13] наблюдали корреляционную связь прочности односторонних образцов стеклопластиков и высоконаполненных (количество связующего менее 10% благодаря профилированию поперечного сечения волокна) органопластиков и вязкости разрушения (энергия продольного расслоения G_{IIC}).

Здесь надо сделать два замечания. Во-первых, размер зоны пластичности в устье продольной трещины в композите ограничен расстоянием между волокнами, в то время как при распространении трещины в блоке полимерного связующего таких ограничений нет. Поэтому методы, позволяющие значительно увеличить трещиностойкость полимера за счет увеличения объема пластической зоны, могут оказаться малоэффективными в композите.

Во-вторых, следует помнить о различии вязкости разрушения и ударной вязкости из-за различия скорости приложения нагрузки, хотя часто, но не всегда эти характеристики оказываются симбатными.

При сжатии вдоль направления армирования также наблюдается множество различных механизмов разрушения.

1. Разные формы потери устойчивости волокон – механизм, обеспечивающий максимальное значение прочности при сжатии [1].

2. Продольное расслоение с последующей потерей устойчивости мелких макроскопических частей композита [25–27].

3. Образование макроскопических полос сброса (кинков) под некоторым углом (25–45°) к оси нагружения, которые приводят либо к течению материала при постоянной нагрузке (аналог предела текучести однородных материалов), либо к распространению хрупкой трещины [28–30].

При потере устойчивости волокон прочность композита определяется исключительно степенью наполнения и модулем упругости связующего (при обычных степенях наполнения >50 об. %). Основные требования – высокая жесткость полимерной матрицы и идеальная структура композита. В связи с последним требованием такой механизм разрушения наблюдался весьма редко: для модельных образцов, армированных толстыми стержнями [31], в стеклопластиках с толстыми ($\Phi>100$ мкм) волокнами [32] или при специальных методиках приготовления образцов и их испытания [33].

Наличие всякого рода дефектов (поры, разориентация и пр.) приводит к смене механизма разрушения: возникает продольное расслоение по причинам, аналогичным описанным выше для растяжения вдоль волокон. Прочность композита при сжатии при этом резко снижается. Для такого механизма разрушения характерна прямая пропорциональная связь между прочностью при сжатии и сдвиге при вариации различных факторов (природы и свойств связующего, обработки поверхности волокон аппретами или антиадгезивами, пористости и т. д.) [32, 34]. В таком случае следует выбирать связующие высокопрочные. Кроме того, необходимо обеспе-

Таблица 1

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 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)

печивать прочную адгезионную связь волокно — матрица и по возможности идеальную структуру материала.

Третий механизм разрушения характерен для анизотропных органических полимерных и углеродных волокон. Прочность композита σ_c^- при этом, как показано в работе [29], подчиняется принципу аддитивности: $\sigma_c^- = v_f \sigma_f^- + (1-v_f) \sigma_m^-$, где v_f — объемная доля волокон; σ_f^- и σ_m^- — прочность волокон и матрицы (предел текучести) при сжатии. Прочность органических волокон типа Кевлар при сжатии составляет $\sim 10\text{--}15\%$ от прочности при растяжении ($\sigma_f^- \approx 400\text{--}450$ МПа [29, 30]), прочность при сжатии углеродных волокон составляет 40—60% прочности при растяжении. Очевидно, для повышения прочности при сжатии композита в этом случае следует выбирать матрицы с высоким пределом текучести. Однако максимальные значения σ_m^- для изотропных полимеров ниже σ_f^- и составляют менее 200—250 МПа, т. е. такой путь мало эффективен.

К этому можно добавить требования к матрице и границе раздела для достижения максимальных поперечных свойств композита, а также часто предъявляемые к конструкционным материалам требования по теплостойкости и водостойкости, определяющиеся главным образом характеристиками полимерной матрицы.

Конечно же, одними из важнейших характеристик связующего являются его технологические параметры (вязкость, скорость нарастания вязкости во времени, возможные режимы переработки: температура, давление и пр.). Надо иметь в виду, что хотя технологии изобретаются и совершенствуются, однако остаются технические, экономические, а иногда и принципиальные ограничения на режим переработки.

Результаты анализа требований к матрицам, представленного выше, сведены в табл. 1.

ПРОТИВОРЕЧИВОСТЬ ТРЕБОВАНИЙ К МАТРИЦАМ

Реальная ситуация такова, что различные требования, предъявляемые к полимерным матрицам, находятся в противоречии друг к другу, и задача исследователя, конструирующего композиционный материал, найти компромисс, как-то оптимизировать выбор связующего, учитывая, впрочем, еще и экологические, экономические, конъюнктурные и многие другие соображения.

Если говорить о характеристиках связующих, представленных в табл. 1, то все они могут быть разделены на три группы взаимопротиворечивых свойств. При модификации, изменении условий (температуры, скорости отверждения), степени спшивки, различных химических превращениях, улучшая свойства одной группы, мы чаще всего автоматически ухудшаем другие свойства. Одна группа свойств — это прочность, жесткость, теплостойкость, другая — пластичность, вязкость разрушения, удар-

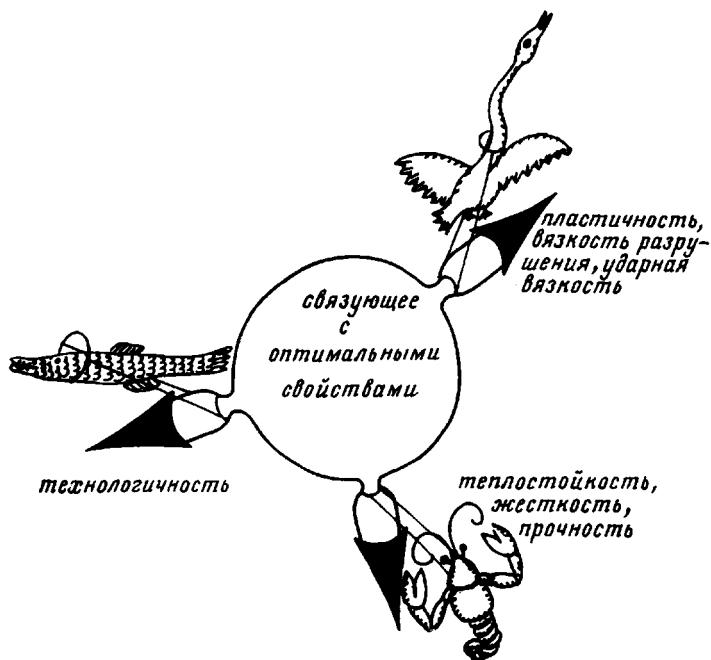


Рис. 3 Схема противоречивости свойств связующих

ная вязкость, третья — перерабатываемость, технологичность. Эти свойства ведут себя как Лебедь, Рак и Щука в известной басне Крылова (рис. 3).

Корреляции между различными свойствами для ряда полимерных матриц продемонстрированы на рисунках 4–6. Из рис. 4 видно, что увеличение степени шивки приводит к увеличению теплостойкости и предела текучести полимера. Разная степень шивки достигается в случае эпоксидных связующих (прямая 1) добавлением диэтиленгликоля (ДЭГ-1) [35] различной концентрации, а в случае полиамидных (кривая 2) — разной степенью алкилирования [36]. На том же рисунке приведены данные по теплостойкости полиэфиров различной структуры [37]. Увеличение теплостойкости приводит к резкому снижению вязкости разрушения (рис. 5): матрица становится более хрупкой. Связь теплостойкости с температурой отверждения демонстрируется на рис. 6 и более подробно рассматривается в следующем разделе. В том же разделе обсуждается связь модуля упругости и предела текучести; рисунок 7 иллюстрирует симбатность изменения этих двух параметров.

В олигоимидах, представляющих пример одного из наиболее теплостойких связующих, повышение теплостойкости при их химической модификации или варьирование химической структуры сопровождается ухудшением перерабатываемости — повышением температуры переработки (отверждения) и вязкости связующего [42].

НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ СВЯЗИ ХИМИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦ

Наиболее важными механическими характеристиками полимерных матриц являются модуль упругости, предел текучести, вязкость разрушения, ударная вязкость и теплостойкость. К настоящему времени наиболее проработан вопрос о модуле упругости стеклообразных изотропных полимеров.

В литературе существует множество данных по измерению модуля, однако для одних и тех же полимеров наблюдается значительный разброс данных, достигающий иногда 30 %. Это естественно, поскольку измеряемая величина чувствительна к методу измерения (сжатие, ультразвук, растяжение и т. д.); эффективной частоте или скорости испытания; отно-

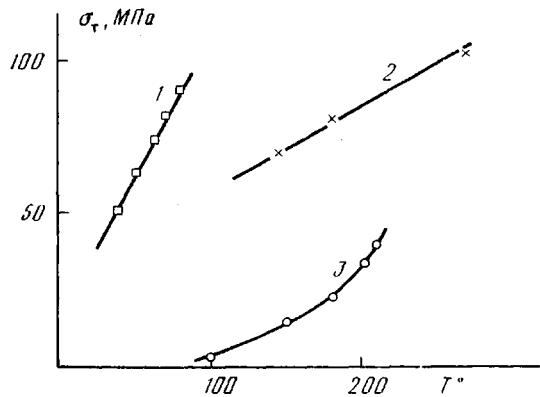


Рис. 4

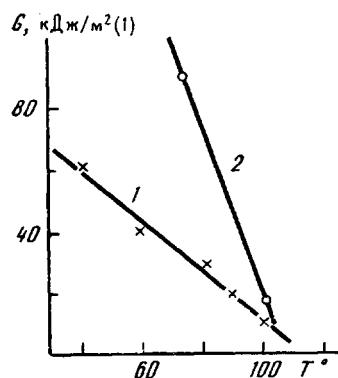


Рис. 5

Рис. 4. Зависимости предела текучести σ_t от теплостойкости (1, 2) и температуры плавления (3) для различных связующих: 1 – ЭД-20 – полиэтиленитротрамин – ДЭГ-1 [35]; 2 – полизэфиры [37]; 3 – ПА с разной степенью N-алкилирования [36]

Рис. 5. Зависимость вязкости разрушения G от теплостойкости для эпоксидных связующих по данным работ [35] (1) и [38] (2). Для зависимости 2 вязкость выражена в $\text{Дж}/\text{м}^2$

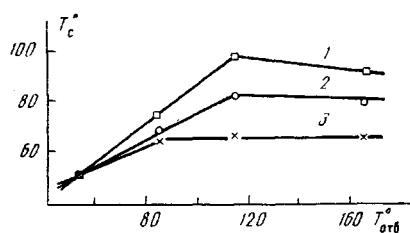


Рис. 6

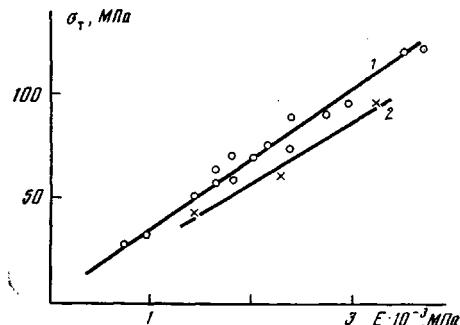


Рис. 7

Рис. 6. Зависимость температуры стеклования от температуры отверждения для эпоксиполимера, полученного отверждением диглицидилового эфира бисфенола А (ДГЭБА) тетраэтиленитротрамином (ТЭТА) при разном соотношении $[\text{NH}]:[\text{O}] = 0,8$ (1); 1,0 (2) и 1,2 [39] (3)

Рис. 7. Связь модуля упругости E и предела текучести σ_t для эпоксидных связующих [40] (1) и полизэфирэфиркетона [41] (2)

сительной температуре (т. е. температуре измерения T_a по отношению к температуре стеклования T_c данного полимера); физической структуре образца (дефектность, пористость, термическая предыстория).

Наиболее представительные измерения модуля для различных полимеров выполнены в работах [43, 44] по изменению положения рефлексов на рентгенограммах ориентированных образцов. Эти измерения показали, что для примерно двух десятков полимеров модули перпендикулярно оси цепи составляют величины от 2 до 5 ГПа и определяются только межмолекулярными ван-дер-ваальсовыми силами и плотностью упаковки цепей в решетке.

В табл. 2 приведены механические и тепловые (σ_t , E_{\perp} , E_a , T_c) характеристики ряда полимеров.

Различные термические предыстории образца приводят к незначительным изменениям плотности, которые хорошо коррелируют с изменением E .

Анализ упаковки стеклообразных полимеров показывает [45], что большинство из них упаковано одинаково, и коэффициент упаковки K_y составляет $0,68 \pm 0,01$. Несколько более высокие значения K_y получены

Таблица 2

Механические характеристики при 25° и теплостойкость ряда полимеров

Образец, №	Полимер	$E_{K\perp}$, ГПа	E_a , ГПа	σ_T , МПа	T_c °	$T_{разм}^\circ$ (1,8 МПа)
1	ПВХ		2,9	10–30		96
2	Стирол-акрилонитриловый сополимер		3,6			110
3	ПЭТФ	4,2–4,7	2,9	14–29	70	
4	ПММА		3,1	70	100	
5	ПС	4,0	2,8	30–70	100	
6	ПОМ	7,8	3,6	55–70		100
7	ПК		2,9	56–78	150	
8	ПЭО	4,3				
9	Полиизобутиленоксид	3,4				
10	ПА	4,4–7,3	2,9			150
11	Полифенилены		2,1–3,1	14–28		240
12	Полифениленсульфид (ПФС)		3,4	55–70		140
13	Полифениленоксид		2,6	75–78	180	
14	Полисульфоны		2,6	55–90		150–275
15	Эпоксида		2,7–3,5	28–90	130	
16	Эпоксиволаки		3,5	35–80	235	
17	Полиэфиры		2,1–4,0	55–96		60–200
18	Полиолигоэфиракрилаты		3,0–3,5	60	80–130	
19	Полиэфирэфиркетон		2,0	70–106	145	
20	ПИ различной структуры		2,5–3,5	83–200		200–325
21	ПВА	8,9		35	28	

для густосшитых сеток и полимеров, содержащих в своей структуре ароматический фрагмент (здесь $K_y=0,70–0,72$). Однако это приводит лишь к незначительному росту модуля, величина которого достигает 3,5–4,5 ГПа. Создается впечатление, что постоянство упаковки стеклообразных полимеров определяет постоянство их модуля при температурах ниже T_c .

Обращают на себя внимание два важных обстоятельства.

1. Значения модуля стеклообразных полимеров и кристаллических (перпендикулярно оси цепи) близки. Это означает, что модуль определяется ван-дер-ваальсовыми силами, и продольная жесткость цепей вносит вклад не более 2% [46].

2. Полимеры с сильно различающимися T_c (например, ПС с $T_c=100^\circ$ и ПИ с $T_c=400^\circ$ имеют при комнатной температуре близкий по величине модуль). Заметное отличие есть для ПВС и найлона (избранное направление), что обусловлено Н-связями в этих полимерах.

Величина E зависит от температуры. Характерная зависимость приведена на рис. 8. Видно, что модули большинства изотропных полимерных стекол близки при низких температурах и лежат в интервале 2,5–3,5 ГПа. Наиболее сильные падения модуля происходят вблизи T_c , и реальная величина его в этом интервале зависит от $T_{изм}$ (удаленностью $T_{изм}$ от T_c). Имеется некоторая зависимость также от доли свободного объема в полимерном стекле [49].

Имеются попытки расчета модуля по методу инкрементов в зависимости от химического строения полимера [50]. Эти расчеты позволяют установить некоторые корреляции модуля с химическим строением, однако позволяют проводить реальные корреляции модуль – химическая структура лишь для полимеров близкого химического состава. Смысл этих методов состоит в определяющем вкладе межмолекулярных взаимодействий. Эти расчеты не затрагивают зависимости E от температуры, давления, скорости нагружения и относятся к фиксированным условиям деформирования. Совсем неучтенными или косвенно учтенными оказываются внутримолекулярные взаимодействия (кинетическая жесткость полимерной цепи, количество спивок и др.). Экспериментально показана практическая

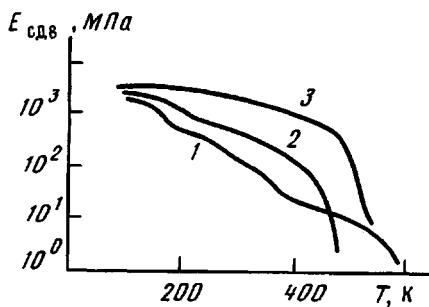


Рис. 8

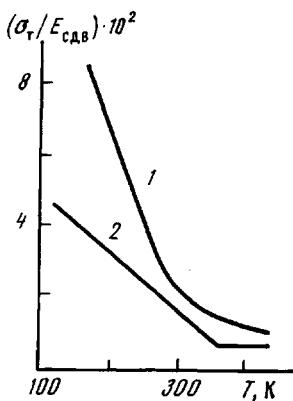


Рис. 9

Рис. 8. Температурная зависимость модуля сдвига для ПТФЭ (1), полиформальдегида [47] (2) и ПИ [48] (3)

Рис. 9. Температурная зависимость отношения предела текучести к величине модуля сдвига для ПММА (1) и ПС [53] (2)

независимость E от концентрации химических сшивок (для эпоксидных полимеров в широком диапазоне их концентраций [52]).

Существует тесная взаимосвязь между прочностью и модулем упругости стеклообразных полимеров. Наличие такой корреляции, по-видимому, имеет следующий смысл. С одной стороны, разрушение, как правило, происходит при напряжениях, близких к пределу текучести σ_t . Скорее всего, именно развивающееся локальное пластическое течение приводит к различным процессам аккомодации, т. е. накоплению неравномерности нагружения по объему образца (пересечение полос сдвига в объеме, на границах и около дефектов) и инициированию процесса разрушения. С другой стороны, известна взаимосвязь предела текучести и модуля упругости. Наиболее простое соотношение между пределом текучести на сдвиг и модулем сдвига для идеальных твердых тел получено еще в работе [51]: $\sigma_t^{\text{сдв}}/E_{\text{сдв}}=0,05-0,1$. Близкий результат следует из рис. 7: $\sigma_t^{\text{сдв}}/E_{\text{сдв}}=0,1$ (оценено по верхней границе экспериментальных данных).

Характерная для стеклообразных полимеров зависимость предела текучести от температуры с учетом температурной зависимости модуля сдвига ($\sigma_t/E_{\text{сдв}}$) приведена на рис. 9 [53] (теоретически такая зависимость рассмотрена Аргоном [54]). Видны две области такой зависимости: высокие температуры, где температурная зависимость $\sigma_t/E_{\text{сдв}}$ определяется только изменением E с температурой, и низкие температуры, где температурная зависимость σ_t гораздо сильнее, чем температурная зависимость модуля.

Для частично кристаллических полимеров (как с $T_c > T_{\text{эксп}}$, так и с $T_c < T_{\text{эксп}}$) ситуация более сложная, поскольку в пластической деформации участвуют кристаллическая и аморфная фазы полимера.

Еще более сложно обстоит дело с ударной вязкостью и работой разрушения. Здесь сложнее физика происходящих процессов и значительно меньше экспериментальных данных. До сих пор даже качественное предсказание поведения материала при ударе не представляется возможным.

Температура стеклования T_c – свойство полимера, тесно связанное с его химической структурой. Существуют эмпирические методы, позволяющие с неплохой точностью вычислять максимальные для данной химической структуры T_c [55, 56], что и выполнено для многих эпоксидных полимеров [55]. Для всех термореактивных систем следует различать разные T_c : $T_c^{\text{эксп}}$ и T_c^{∞} [52, 57]. T_c^{∞} – температура стеклования, характерная для полимера данной химической структуры (при полном отверждении). T_c^{∞} может быть достигнута только в том случае, когда $T_{\text{отв}} > T_c^{\infty}$, т. е. при условии, когда застекловывание отверждаемой системы не препятствует

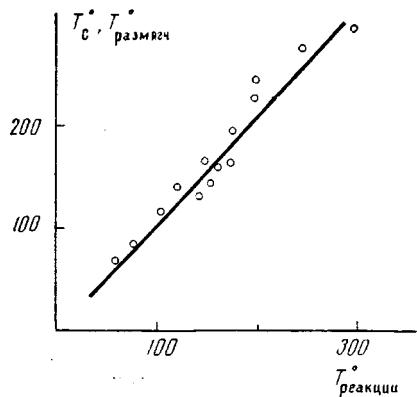


Рис. 10

Рис. 10. Зависимость теплостойкости ПИ [48] и полиэпоксидов [52, 58] от температуры отверждения

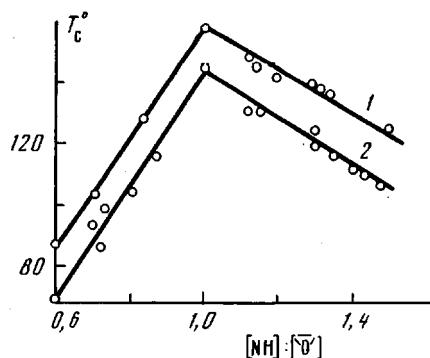


Рис. 11

Рис. 11. Зависимость температуры стеклования эпоксидных матриц от исходного соотношения смола – отвердитель [52]: ДГЭБА – МФДА (1) и ДГЭР – МФДА (2)

завершению химической реакции стеклообразования. В противном случае, при $T_{\text{отв}} < T_c^\infty$, реакция останавливается из-за резкого повышения вязкости системы, и $T_c^{\text{эксп}}$ такой недоотверженной системы оказывается ниже T_c^∞ ; т. е. $T_c^{\text{эксп}}$ всегда меньше T_c^∞ и $T_c^{\text{эксп}} \leq T_{\text{отв}}$. Последнее важно при отверждении высокотермостойких смол, особенно тех, для которых температура разложения $T_{\text{разл}}$ меньше T_c^∞ . Для таких полимеров принципиально невозможно реализовать при отверждении свойственную химической структуре T_c^∞ , и поэтому их реальная теплостойкость определяется $T_{\text{отв}}$, т. е. $T_c^{\text{эксп}} \approx T_{\text{отв}}$. Именно такая ситуация реализуется при проведении завершающей стадии имидизации для многих ПИ [48]. Рисунок 10 иллюстрирует сказанное для полимеров различной химической структуры.

T_c^∞ прямо связана с концентрацией химических сшивок и максимальна при достижении их максимальной концентрации. В эпоксидных матрицах это, естественно, достигается при эквимольном соотношении смолы : отвердитель (рис. 11) в случае, когда единственной или превалирующей является реакция присоединения эпоксидного кольца к реакционной группе отвердителя. Реальная теплостойкость эпоксидных сеток может быть повышена высокотемпературной обработкой. Это происходит за счет протекания вторичных реакций, таких, например, как эпоксидная группа – гидроксил, что приводит по существу к появлению дополнительных сшивок. Таким приемом удается повысить реальную теплостойкость эпоксидных полимеров на несколько десятков градусов по сравнению с T_c^∞ . Однако следует помнить, что при этом наряду с повышением теплостойкости происходит сильное увеличение хрупкости полимера [53].

ТЕРМОРЕАКТИВНЫЕ (ГУСТОШИПЫЕ) ПОЛИМЕРНЫЕ МАТРИЦЫ. СТРУКТУРА И СВОЙСТВА. ПРЕИМУЩЕСТВА И НЕДОСТАТКИ. ХРУПКОСТЬ И БОРЬБА С НЕЙ

Сетчатые полимеры к настоящему моменту остаются наиболее распространенным классом матриц для композиционных материалов. К ним относятся полимеры, полученные отверждением эпоксидных олигомеров, различные ненасыщенные полиэфиры (например, полиалкиленгликольмалеинаты, полиалкиленгликольфумараты, олигоэфирацрилаты, олигоэфиркарбонаты и др.), мочевино- или фенолформальдегидные системы, олигоимииды. Преимущества их хорошо известны и могут быть сформулированы достаточно четко: дешевизна исходного сырья (в связи с этим в последние годы новолачные смолы после некоторого забвения выходят по применению на одно из первых мест в группе термореактонастров (ТРП)); хорошие технологические свойства: низкая вязкость исходного сырья,

невысокие $T_{\text{отв}}$ и т. д.; хорошая адгезия к наполнителям; стабильность размеров конструкционных изделий; изменением исходных параметров ($T_{\text{отв}}$, соотношения реагентов и др.) можно широко варьировать свойства конечного продукта — конечные рабочие свойства матрицы такого типа приобретают в процессе отверждения при повышенных температурах, часто в присутствии катализаторов и ускорителей; повышенная теплостойкость; стойкость в различных средах, химическая стойкость, водо- и атмосферостойкость.

Физико-механические свойства полимеров такого типа приведены в табл. 3.

К основным недостаткам этого класса матриц следует отнести: хрупкость, низкие вязкость разрушения и ударную прочность (для высокотеплостойких матриц эти недостатки усугубляются); ограниченное время жизни препрега; значительную усадку в большинстве случаев; невозможность вторичной переработки.

Около 85% высокопрочных композитов конструкционного назначения эксплуатируют при температуре не выше 130°. Для всех этих изделий самыми распространенными связующими являются эпоксидные и полиэфирные смолы, которые имеются в широком ассортименте, удовлетворяют большинству эксплуатационных требований и могут легко перерабатываться на имеющемся оборудовании (сухая и мокрая намотка, выкладка и пр.).

Связь химической структуры и процесса отверждения с конечными механическими свойствами и теплостойкостью эпоксидных полимеров (ЭП) изучена достаточно хорошо [60].

Варьирование отвердителей (ангидриды различных кислот, амины алифатические и ароматические, вторичные или третичные, кислоты Льюиса в качестве катализитического отверждающего агента) и функциональности исходной смолы (двух-, трех- или четырехфункциональные) дает исходные составы различной вязкости и приводит к образованию матриц различной структуры с широким спектром свойств. Можно сделать некоторые обобщения, касающиеся связи между химической структурой и свойствами этих полимеров.

1. Чем большее число ароматических колец содержит исходная смола, тем выше теплостойкость и сопротивление действию агрессивных сред.

2. Отвердители, содержащие ароматические фрагменты, дают более жесткую и прочную матрицу, чем алифатические соединения. Однако при этом требуются более высокие температуры отверждения, что вызывает технологические осложнения (равномерная пропитка армирующих волокон в среде с низкой вязкостью, высокотемпературные формы и т. д.). Высокие прочностные характеристики при этом нивелируются в значительной степени очень низкой вязкостью разрушения.

3. Вязкость разрушения полимера значительно увеличивается (увеличение разрывных удлинений при незначительном снижении прочности) с уменьшением плотности спшивки (концентрация химических спшивок в единице объема). Вообще плотность спшивки является важнейшим структурным параметром ТРП.

4. Уменьшение плотности спшивки приводит к снижению тепло- и влагостойкости.

Немногочисленные исследования матриц в реальных композитах показывают, что основные закономерности, описанные выше для блочного полимера, сохраняются и для матрицы в композите [61]. Для композитов, армированных стеклянными, углеродными волокнами, не наблюдается никакой специфической адсорбции исходного связующего на поверхности волокна и не обнаружено никаких кинетических особенностей в процессах отверждения связующего в присутствии большой поверхности армирующих волокон. Ситуация может быть несколько иной для органических волокон, особенно содержащих активные функциональные группы на поверхности или способных набухать в компонентах связующего.

Для получения матрицы с заданным набором свойств существует множество способов модификации эпоксидных смол. Для уменьшения вязко-

Таблица 3

Типичные свойства полимерных термореактивных матриц

Матрица	d , г/см ³	σ_p , МПа	E , ГПа	ε , %	$\sigma_{удар}$ (по Изоду), Дж/см	Теплопроводность	$KTP \cdot 10^{-6}$	$T^{\circ}_{размягч}$ (1,8 МПа)	Адсорбция воды (%) за 24 ч
Полиэфиры	1,24–1,44	55–96	2,1	5–300	2,72	2,1–1,7	40–80	50–67	0,08–0,09
Эпоксиды	1,11–1,39	28–90	0,69–3,45	3–50	1,09–5,44	0,10–0,25	10–20	40–260	0,08–0,15
Фенолформальдегиды	1,38–1,94	34,5–48,3	6,9–9,7	—	1,63–199	0,17–0,22	15–22	130–195	0,30–0,60
Полинимиды	1,4	82,8–207	3,45–4,14	2–12	13,6	2,2	20–40	260–320	0,30–0,50

* Коэффициент термического расширения.

Таблица 4

Механические свойства эпоксидных полимеров с добавками каучука и бисфенола

Эпоксидная смола	σ_p (МПа) при скорости испытания		ε_p (%) при скорости испытания		E , ГПа	G , Дж/м ²	$T^{\circ}_{размягч}$ (1,8 МПа)
	0,12 мм/с	6,35 м/с	0,12 мм/с	6,35 м/с			
Немодифицированная	65,5	4,8	73,1	7,3	2,8	1,75	83
Модифицированная (каучук+бисфенол)	64,1	9,0	95,8	11,3	2,7	53–88	83

сти композиции и улучшения ее технологических свойств при формировании армированных пластиков применяют низкомолекулярные разбавители [62]. Для увеличения ударной прочности и вязкости разрушения — каучуки, термопластичные полимеры, пластификаторы [38, 63–65].

Вообще концепция соединения двух или более различных полимеров для получения нового материала с синергическим или аддитивным набором свойств широко используется в полимерных композитах.

I. Добавки каучука, например, с различными типами функциональных групп на концах молекулы приводят к резкому увеличению вязкости разрушения. Небольшие частицы каучука разного размера и формы образуются в процессе отверждения. В этом случае матрица представляет собой непрерывную жесткую эпоксидную фазу и диспергированную каучуковую фазу, роль которой, по мнению многих авторов, состоит в поглощении энергии при разрушении за счет инициирования крейзов и полос сдвига в матрице. В отношении механизма действия этого типа модификаторов существуют разные точки зрения.

1. Большие частицы ответственны за образование крейзов (микропустоты вокруг крупных доменов), а в матрице с малыми частицами преобладают сдвиговые деформации [64, 66].

2. Вязкость разрушения не зависит от объемной доли выше 5% и от размера частиц каучука [67].

3. Увеличение энергии разрушения за счет двух процессов у вершины трещины [68]: кавитация в каучуке или на границе матрица — частица; локализация сдвигового течения в матрице, инициируемая частицами каучука.

4. Увеличение эффективной энергии разрушения максимально в композициях с бимольным распределением частиц каучука по размерам [69].

5. Считается [70], что единственным параметром, определяющим, будет ли смесь полимер — каучук вязкой или хрупкой, является толщина матричной прослойки между двумя соседними каучуковыми частицами.

В любом случае введением каучука достигается уменьшение хрупкости эпоксидной матрицы, что и демонстрируется в табл. 4 и на рис. 12. Таким образом, для данной системы при сохранении теплостойкости значительно улучшаются ударные свойства. Высокоскоростные испытания показали увеличение прочности и предельных удлинений. Здесь, однако, необходимо отметить, что выигрыш вязкости разрушения в композите с такими матрицами значительно меньше, поскольку ограничен размер пластической зоны (рис. 13) [71, 72].

Четкая корреляция между энергией разрушения и объемным содержанием каучука в матрицах разной структуры (в зависимости от типа отвердителя, условий отверждения) получена в работе [73] при содержании добавки до 20 об.%; дальнейшее увеличение объемного содержания каучуковой фазы ведет к пластификации с резким снижением теплостойкости, модуля упругости и предела текучести.

Добавка каучуковой фазы к высокотемпературным эпоксидным матрицам ($T_c > 100^\circ$) ведет, как правило, к снижению теплостойкости с резким ухудшением механических характеристик.

II. Для сохранения механических свойств эпоксидных матриц при высоких температурах проводится модификация термореактопластов термопластами с заданным набором свойств.

С этой целью, например, всесторонне изучено (морфология, теплостойкость, механические свойства) влияние добавок полиэфирсульфона (ПЭС) на эпоксидную матрицу [74, 75]. Установлено, что, как и в случае с каучуками, для увеличения вязкости разрушения полимерной матрицы необходимо, чтобы модификатор образовывал отдельную фазу (в смеси тетрафункциональной смолы с ПЭС ($T_c = 225^\circ$) и диаминодифенилсульфоном (ДДС) в качестве отвердителя нет фазового разделения и нет существенных изменений в механических свойствах и энергии разрушения); брутто-эффект добавки зависит от молекулярной массы ПЭС (Victrex-300 гораздо более эффективен в увеличении вязкости разрушения, чем Victrex-100). Уменьшение T_c с первым ПЭС значительно меньше

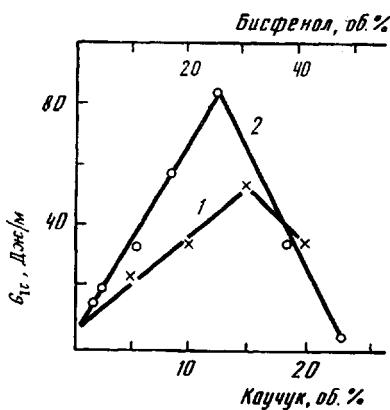


Рис. 12

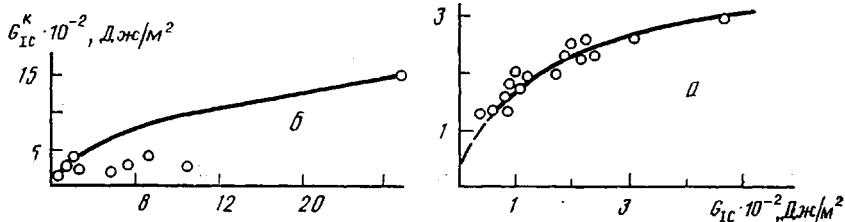


Рис. 13

($T_c=220^\circ$), чем со вторым ($T_c=190^\circ$). Тип и вязкость отвердителя также влияют на морфологию смеси.

III. До сих пор рассматривали усилия, направленные на увеличение вязкости разрушения хрупких сетчатых полимеров. Не менее актуален вопрос увеличения их теплостойкости и адгезии. С этой целью предлагаются включение в цепь азотсодержащих, особенно гетероциклических структур. Эпоксиimidные, эпоксиизоцианатные сетки уже нашли применение в промышленности, и в настоящее время ведется систематическое изучение структуры и свойств этих полимеров [76–79].

Эпоксидные смолы, отверженные бис-гидроксифталимидами, дают матрицу с максимальной $T_c=230^\circ$ и сдвиговой прочностью 32 МПа, которая падает с температурой, но остается довольно высокой (15 МПа) при 175° . По мнению авторов [78], эта композиция наиболее перспективна для материалов с высокотемпературной адгезией. Параллельно протекают две реакции, образуя однородную трехмерную сетку с $T_{\text{перехода}}=260^\circ$ (чистый полиимид – 400° и выше [77]).

Для получения антифрикционных материалов в эпоксидную композицию вводят полифенилборсилоксан (ПФБС), коэффициент трения которого 0,05 [76], при этом свойства ПФБС реализуются только при отверждении эпоксидной смолы амидимида. При этом также увеличивается ударная вязкость и прочность матрицы.

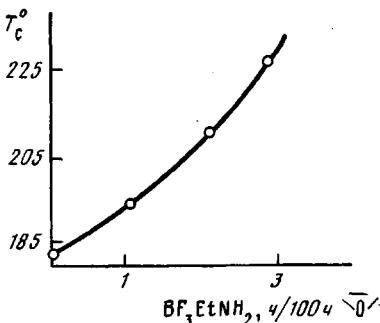
Полимерная сетка на основе эпоксиизоцианатных смол представляет собой сложную структуру, содержащую различные элементы: карбоди-

имид $-R-N=C=N-R-$, оксазолидон $\begin{array}{c} | \\ O=C-N-C=O \\ | \\ R \end{array}$ и уретанимиды. Обра-

зование этих структурных элементов зависит от типа катализатора (основного типа), температуры отверждения и мольного соотношения эпоксида и изоцианурата в исходной смеси. Изменяя эти параметры, можно регулировать плотность спивки, а следовательно, теплостойкость, ударную прочность и другие свойства.

Усилия исследователей многих лабораторий и фирм направлены на преодоление технологических трудностей в использовании эпоксидных

Рис. 14. Зависимость температуры стеклования полимерной матрицы от концентрации BF_3EtNH_2 [82] для системы новолак – ДДС



связующих в качестве матриц для композиционных материалов, результаты этих работ являются предметом «ноу-хау» и поэтому подробно не раскрываются.

Использование термопластов [80, 81] (структуре не расшифровывается), отверждение смол в присутствии комплексов трехфтористого бора [82] часто дают желаемый результат. Моноэтиламин BF_3 [82] (исследование проведено для промышленного применения в матрицах эпоксиноволачная смола – ДДС композитов) не только уменьшает время отверждения, но и значительно влияет на структуру образующейся сетки (рис. 14).

Один из серьезных недостатков эпоксидных матриц – сравнительно невысокая водостойкость, что требует защиты поверхности изделия тонким слоем водонепроницаемых покрытий. На влагопоглощение влияют химическое строение олигомеров и условия гелеобразования и стеклования – молекулярная структура сетки и пористость отверженной смолы. Влияние состава композиции смола – отвердитель – катализатор на влагопоглощение и T_c изучено в работе [83]. Наименьшее влагопоглощение имеет смола, отверженная ангидридом, а наибольшее – *m*-фенилендиамином (МФДА). Композиции с нестехиометрическим соотношением смолы и отвердителя быстрее поглощают влагу, однако в равновесном состоянии они не отличаются от композиции со стехиометрическим составом компонентов. Отверждение ДДС приводит к образованию полимера с сильным водопоглощением. К сожалению, существует следующая корреляция между составом композиции и свойствами полимера: полимер с большей водостойкостью имеет низкую T_c ; отверждение ДДС позволяет получить наибольшую T_c полимера, однако влагопоглощение конечного продукта также оказывается очень высоким. Как известно, вода является пластификатором, поэтому влагопоглощение приводит к резкому снижению T_c [38].

ДГЭБА : ТЭТА (состав исходной смеси)	100 : 5	100 : 14	100 : 25
T_c° исходного полимера	109	142	95
$T_c^\circ (\text{H}_2\text{O})$	105	109	59

При отверждении галогенизированных эпоксидных смол наблюдается резкое снижение водопоглощения (при насыщении) по сравнению со структурно идентичной негалогенизированной смолой и поэтому падение T_c не слишком велико [84].

Мы подробно остановились на рассмотрении свойств полимеров на основе эпоксидных смол, так как они до настоящего времени занимают ведущее место по объему производства среди термореактивных матриц для получения высокопрочных композиционных материалов.

Конкуренцию эпоксидным смолам составляют полиэфирные смолы (особенно по дешевизне и доступности сырья).

Ненасыщенные полиэфирные смолы (с внутренней двойной связью), используемые в армированных пластиках, являются продуктом взаимодействия реакционноспособных полимеров и олигомеров (это могут быть винилацетат, стирол, малеиновый или фталевый ангидрид и др.). Использование ангидридов различных кислот приводит к образованию полимеров

с различными свойствами: на основе фталевого и малеинового — полимеры общего назначения; на основе адициновой и себациновой кислот — эластичные полимеры; использование изофталевого ангидрида вместо фталевого приводит к образованию полимеров, стойких к ударным нагрузкам; частичная замена стирола (составная часть большинства винилэфирных смол) на ММА позволяет получать продукт, устойчивый к атмосферным воздействиям.

Существует еще множество модификаций, дающих в конечном итоге химически стойкие, огнестойкие и другие материалы особого назначения.

Однако большие усадки при отверждении (из-за мономерного стирола, который к тому же ухудшает экологическую чистоту производства) приводят к большим внутренним напряжениям и, как следствие, к довольно низким механическим характеристикам композитов. Поиск пути для устранения этого крупного недостатка привел к синтезу реакционноспособных олигомеров, к которым относятся акриловые (метакриловые) производные.

В отличие от обычных ненасыщенных полиэфирных смол винилэфирные смолы благодаря наличию концевых винильных групп могут отверждаться без добавления активных мономеров типа стирола. Пониженное содержание непрореагировавших винильных групп в полностью отверженной смоле приводит к повышенной термоокислительной стабильности полимера.

Особое место среди реакционноспособных олигомеров занимают олигоэфиракрилаты (ОЭА). Формование изделий и пропитка армирующих волокон без применения высоких давлений, температур, растворителей, сложной технологии, а также возможность широкого варьирования химической природы и длины олигомерного блока позволяют получать полимеры с разнообразным комплексом физико-механических свойств. Олигомеры, например содержащие сложноэфирные карбонатные группы (ОКА), обладают повышенной стойкостью к динамическим нагрузкам, отличаются высокими диэлектрическими характеристиками. Монографии [85–87] полностью отражают достижения в этой области.

Описанные выше свойства ОЭА, а также отсутствие токсичности и способность совмещаться с рядом мономеров, олигомеров, полимеров определяют их применение и позволяют разрабатывать на их основе композиционные материалы различного назначения. Переработка в армированые волокном пластики возможна с помощью намотки, ручной укладки слоев, центробежного литья и др.

Недавно были разработаны олигомерные связующие нового типа — роливсаны, которые дают возможность сочетать высокую теплостойкость пластика и легкую перерабатываемость связующего [88, 89]. Основные химические и технологические особенности роливсанов состоят в следующем. Введение термостойких структур в молекулярные цепи связующего перенесено со стадии синтеза мономерно-олигомерной композиции и жидкокфазного (химического) формования на стадию дополнительной обработки готового изделия или композитного материала после придания ему заданной формы.

По ресурсу работы при повышенных температурах эти материалы пре-восходят пластики на основе термостойких эпоксидных и фенолоальдегидных смол. Технологически важно [89], что применение катализаторов катионного типа позволяет резко снизить температуру и время переработки роливсанов. Полученный при этом материал имеет более высокие прочностные характеристики, чем полимер, полученный термическим отверждением (табл. 5). Не приводя данных по T_c , авторы особо подчеркивают, что применение катализаторов приводит к образованию полимера с увеличенными значениями прочности и удлинения без ухудшения теплостойкости.

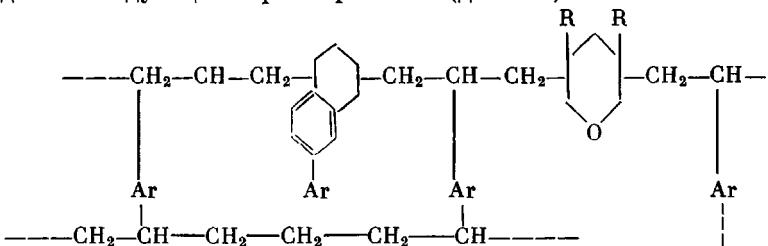
Роливсаны состоят из дивинилароматических соединений и структурируются методом, который может быть назван полимеризационно-поликонденсационным. Вначале сополимеризуют ненасыщенные соединения и получается трехмерный сополимер. Полностью сформированную конеч-

Таблица 5

Свойства полимеров, полученных при разных режимах отверждения
роливсана [89]

Место отверждения	Режим отверждения, °C	σ_p^{20} , МПа	ε_p^{20} , %
Температурное отверждение	120–200	73±5	3,6±0,2
	220–250	50±5	2,7±0,2
KC-1 KC-2	80–140–200	81±4	4,3±0,4
	80–140–200	94±2	6,2±0,4

ную тепло- и термостойкую структуру полимерная матрица приобретает на стадии последующей термообработки (до 250°).



($\sigma_p^{20}=70\pm20$ МПа; $\varepsilon_p^{20}=3-4\%$; $E_p=2$ ГПа; $\sigma_u=100$ МПа; ударная вязкость 6–10 кДж/м²).

В отдельный класс термостойких смол следует выделить линейные или спищие гетероароматические полимеры, имеющие высокую T_c и способные выдержать на воздухе продолжительное нагревание выше 300° без заметных изменений структуры [42]. Несмотря на процесс деструкции, который неизбежен в этих условиях, разложение таких полимеров протекает относительно медленно, при этом образующиеся фрагменты (осколки) стабильны, что увеличивает время жизни материала при повышенных температурах.

К ним относятся в первую очередь ПИ-связующие – полимеры, содержащие в основной или боковой цепи макромолекулы имидную группу

. В этот класс связующих входят ПИ поликонденсационного либо полимеризационного типа.

Первые получают реакциями ароматических диаминов с тетракарбоновыми ароматическими кислотами, их диангидридами или симметричными диалкилэфирами. Конечный продукт образуется в результате реакции циклизации (имидизации) промежуточной полиамидокислоты в ПИ, при этом выделяется вода или спирт или и то и другое. Объемная доля пустот в композитах на основе такого связующего часто превышает 5%, что в свою очередь ухудшает механические свойства. Кроме того, технологические трудности (высокие $T_{отв}$, удаление полярных растворителей как из препрега, так и из композита) ограничивают, а иногда и исключают использование этих матриц.

ПИ полимеризационного типа (термореактивные матрицы) образуются в результате реакции нестехиометрических количеств бисмалеинимидов (БМИ) и ароматических диаминов. Окончательное отверждение происходит в результате реакций присоединения без выделения летучих продуктов. Свойства такой смолы могут изменяться в широких пределах путем варьирования химической структуры, что привело к синтезу широкого спектра ПИ-связующих в нашей стране и за рубежом. Достижения в этой области обобщены в обзора и монографиях [37, 48, 90, 91]. ПИ-смолы с концевыми порборненовыми группами (марки Р 13Н РМР

Таблица 6

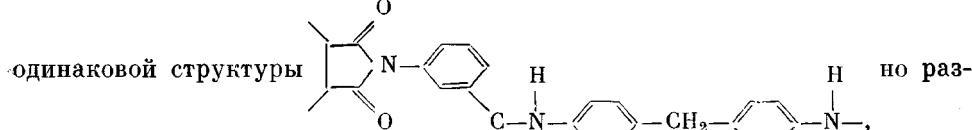
Свойства полиамидимида разной ММ [42]

M	σ_i , МПа	E _i , ГПа	ε , %	T _c °
1140	220	4,38	4,81	240
790	180	4,65	3,71	240
670	121	4,28	2,68	240

и др. [92, 93]), с концевыми ацетиленовыми группами (Теримид) [94, 95] широко применяют при изготовлении композиционных материалов.

Основной недостаток всех БМИ-матриц — их повышенная хрупкость. При высоком модуле упругости эти полимеры имеют низкую прочность и малые предельные удлинения. Пути для устранения этого недостатка могут быть разными.

1. Синтез олигомера (поли(амид-БМИ) смолы), имеющего одновременно достаточно низкую температуру плавления и относительно высокую ММ, необходимую для увеличения разрывного удлинения. Смола



ной ММ при отверждении дает полимер с разными механическими характеристиками [42] (табл. 6). Как и следовало ожидать, полимерные матрицы на основе смол низкой ММ имеют более низкую прочность и разрывные удлинения.

2. Модификация ПИ эластомерами. Введением добавок каучука достигается увеличение ударной прочности, вязкости разрушения, износостойкости и улучшение технологичности [96, 97]. Показано, что при одном и том же содержании каучука количество концевых акрилонитрильных групп не влияет на T_c и слабо влияет на механику полимера. Сопротивление раздирю растет с увеличением содержания добавки и проходит через максимум при 15 %. Даются рекомендации для условий переработки такой композиции — отверждение при 250° в атмосфере азота, содержание каучука до 15 %.

3. Разработан метод получения полимеризационноспособных олигоГИМидов (ОИ), включающий реакцию диенового синтеза между бис-фурановыми соединениями и БМИ с возможностью последующей ароматизации олигоаддуктов [98, 99].

В структуре ОИ уже сформированы имидные циклы, поэтому не возникает проблем, связанных с внутримолекулярной циклизацией. ОИ плавятся при 80–100° и образуют растворы 50–60 %-ной концентрации в растворителях типа ДМФА. Особенно ценным качеством ОИ является растворимость в жидких олигомерах акрилового или эпоксидного типа, так как появляется возможность формования армированных пластиков без применения инертных растворителей. Термическое отверждение возможно со 120°, а полное (95 %) достигается при 180° за 40 мин. Полимеризация протекает практически без усадки или с небольшим (~0,1 %) увеличением объема, при этом переработка возможна методами прессования, литья под давлением и намотки.

4. Технологичной является матрица на основе БМИ и 1,2-полибутадиена [100]. T_{переработки} до 250°. Полимер прозрачен, нет фазового разделения. Интересно отметить, что термостабильность таким образом модифицированного ПИ выше, чем полимера без эластомерной добавки (T_{размягч.}=480° против 415° для ПИ).

5. В применении к БМИ найдена оригинальная формула смолы, основанная на совмещении БМИ с силоксановыми структурами [101]. Глав-

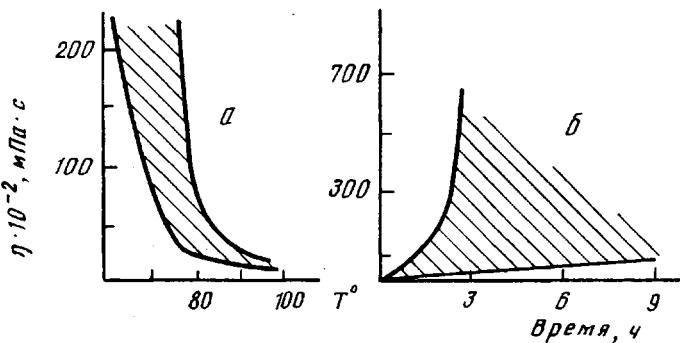


Рис. 15. Изменение вязкости исходных смол разного состава от температуры (а) и во времени (б) [101]

ные технологические характеристики этой однокомпонентной системы: пропитка из расплава или раствора со стандартным легколетучим растворителем; отверждение согласно термическому циклу отверждения эпоксидной смолы, не превышающему 200° с постотверждением при более высоких температурах формы для достижения максимальных термомеханических свойств; хорошая совместимость со стандартными волокнами (стеклянными и углеродными).

Исходная смола получается смешением компонентов: БМИ-мономер, олигогидрофенилсиланол, триаллилизоцианурат и катализатор. Регулируя количество катализатора имидазольного типа, можно получать три типа смолы для трех разных технологий: намотка, формование вакуумным мешком, литье под давлением; изменение вязкости исходной смолы во времени и от температуры протекает по-разному (рис. 15). В процессе отверждения образуется материал с высокой вязкостью разрушения, со противляемостью термостарению по крайней мере 2000 ч при 180–250°, со стабильными характеристиками во влажной среде. Особо следует выделить результаты испытаний на изгиб (исходного полимера, после выдержки в течение 1000 ч при 250° и однонаправленного композита на основе углеродных волокон UD) (табл. 7).

Поскольку термореактивные ПИ – весьма перспективные матрицы для получения конструкционных материалов особого назначения (работа при температурах выше 200° в условиях совместного воздействия влаги и высокой температуры), очень важно, что имеется возможность увеличения вязкости разрушения композитов (с использованием катализаторов, химических разбавителей, эластомеров) без существенного снижения несущей способности при повышенных температурах.

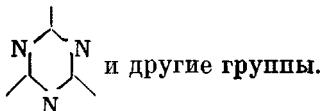
Для повышения тепло- и термостойкости сетчатых полимеров необходимо создание таких систем, в структуре которых межузловыми фрагментами служат жесткие ароматические гетероциклы или элементоорганические

Таблица 7
Полиимид, модифицированный силоксановыми структурами [101]

Полимер	Температура испытания, °С	σ_u , МПа	E, ГПа
Блоочный исходный	20	150	2,7
	250	80	1,8
	20	110	2,9
	250	60	2,3
UD-композит *	20	860	84
	250	540	80

* Композит с однонаправленными волокнами. Свойства не меняются после 40 ч в кипящей воде.

ские радикалы и полностью отсутствуют термически неустойчивые группировки. Одним из очень перспективных путей создания нового поколения теплостойких полимерных матриц для композитов является реакция циклотримеризации, которая приводит к образованию сетчатых полимерных структур с одинаковыми межузловыми фрагментами и устойчивыми шестичленными ароматическими карбо- и гетероциклами в качестве узлов сетки.



Подробный обзор работ в этой области представлен Панкратовым [102]. Процесс протекает без выделения летучих с использованием обычных методов переработки; теплостойкость образующихся полимеров очень высокая. Однако необходимость высокой селективности реакции, полной конверсии функциональных групп обуславливает более жесткие требования к технологическим условиям процесса. Наиболее перспективными в качестве связующих рассматриваются изоцианаты, карбодиимида, циановые эфиры и полифункциональные цианамиды. Полимеры на их основе обладают хорошей адгезией к различным материалам, высокими физико-механическими показателями (особенно ударной вязкостью). Свойства полицианата: $T_{\text{начала деф}} = 385^\circ$; $\sigma_p^{20} = 101$ МПа; $E^{20} = 3,17$ ГПа; $\varepsilon_p^{20} = 4,5\%$; $\eta_{\text{уд}} = 30$ кДж/м².

В обзоре рассмотрены возможные пути модификации полицианатов в желаемом направлении: введение БМИ и триазиновых фрагментов (эти связующие выпускаются японской компанией «Митсубиси Газ Кемикл»), получение взаимопроникающих (ВПС) и полузаимопроникающих сеток (полу-ВПС) на основе дицианата и различных термопластов, отличающихся прочностью, пластичностью и высокой температурой размягчения. Так, фирмой «Элайд Корп.» (США) созданы полу-ВПС на основе дицианата диана и термопластов (приведены значения для T_c , σ_p , E и ε_p соответственно): сополиэфиркарбонат (175° ; 84 МПа; 2,13 ГПа; 17,6%); поликарбонат (195° ; 84 МПа; 2,05 ГПа; 17,3%); полисульфон (185° ; 73 МПа; 2,04 ГПа; 12,7%).

Сокомпонентами дицианата могут быть также изоцианаты ($-R-N=C=O$), карбодиимида ($-R-N=C=N-R-$). Наиболее перспективными для этих целей оказались сополимеры ди- и полизицианаты и карбодиимиидодержащие олигоизоцианаты с эпоксиолигомерами. Свойства стекло-, угле- и органопластиков с использованием этих полимерных матриц на 30–35% превосходят материалы на основе ПИ и ВТ-смол.

В работе [103] отмечаются успехи в разработке эпоксидных матриц нового поколения, так как именно они продолжают доминировать в классе ТРП. Основные усилия направлены на получение матриц с улучшенной технологичностью (вязкость исходного олигомера, ускорение процесса отверждения, большая жизнеспособность препрега). Полностью

выполненный из композитов на основе новых эпоксидных связующих «Боинг V-22» произвел революцию в промышленности летательных аппаратов. Прочный и легкий (выполнен по типу сотовых панельных конструкций), с большой сопротивляемостью усталости и коррозии, с режимом отверждения 150° (при этом достигается максимальная вязкость разрушения), самолет может взлетать и приземляться подобно вертолету. Используется связующее E7K8.

Среди других эпоксидных систем следует отметить: 1) Эпон 9000 и Эпон 9420 («Шелл») представляют собой комбинацию двух смол со стиролом ($T_c=200^\circ$, высокая вязкость разрушения, $\sigma_{ск}=65$ МПа); 2) МУ 721 («Сиба – Гайги») с низкой вязкостью исходной смолы, что позволяет обходиться без разбавителей, достигается $T_c=255^\circ$; 3) из-за низкой вязкости удобна для намотки смола Тактикс 123 («Дау Кемикл») – вязкость при 55° – 460 сП, T_c готового полимера 170°; 4) резкое сокращение времени отверждения (пятиминутный цикл при 175°) достигается при использовании Эпон 9102 («Шелл») и Литекс 9063 («Квантум»), которые образуют полимер с высокой вязкостью разрушения (1900 Дж/м), теплостойкостью выше 290°, стабильностью при высокой влажности (влагопоглощение 0,08%); 5) фирма «Ай-Си-Ай» предлагает двухфазную смолу с непрерывными фазами (в отличие от ВПС) с конкурентоспособными свойствами конечного продукта; 6) та же фирма предлагает спектр смол, модифицированных для повышения вязкости разрушения полиэфирсульфоном: 1М-977-3 для космических летательных аппаратов (вдвое увеличивается ударопрочность без потери в других свойствах).

Усилия всех фирм направлены на уменьшение хрупкости матриц; при этом фирмы «Дау», «Шелл», «Цианамид» предлагают марки смол, дающих при отверждении полимеры с пяти- и даже десятикратным увеличением вязкости разрушения и с требуемым набором механических свойств (стабильность при температурах не ниже 340°, с комплексом свойств, на 30% превышающих по величине свойства полимеров на основе бисфенольных смол).

Среди других термореактивных смол по-прежнему одно из ведущих мест занимают ПИ на основе БМИ, аллилнадикового имида и цианатов. Для устранения основных недостатков (хрупкости и сильного влагопоглощения) предлагаются следующие варианты: 1) сополимеризация («Шелл») с бисаллилфенильными и биспропенильными соединениями (при слабом падении T_c и E); смола V-398: $T_c=290^\circ$, $T_{переработки}=200^\circ$, 90% прочности сохраняется после 1000 ч при 235° во влажной среде; 2) смола RD 85-101 («Сиба – Гайги») основана на ароматическом диамине, структура которого приводит к «的独特性» изомерной смеси с низкой $T_{пл}=105^\circ$ и легкой растворимостью в обычных органических растворителях. Эта технологичная смола образует матрицу с хорошими термомеханическими свойствами и высокой ударопрочностью; 3) сополимер БМИ со стирилпирридином («Дау») образуется при низких температурах (180°), низких давлениях (с высокой скоростью); при высоких значениях ударопрочности и термостабильности проявляет повышенную негорючность, слабое дымовыделение, высокую влагостойкость; 4) аллильные концевые группы в соответствующих ПИ (смола RD 86-181, «Сиба – Гайги») улучшает перерабатываемость, в то время как имидные группы от БМИ в структуре этого полимера обусловливают высокую теплостойкость. T_c полимера 360°, влагопоглощение 0,21%. Фирмой разработано несколько различных марок таких смол.

ТЕРМОПЛАСТИЧНЫЕ (ЛИНЕЙНЫЕ) ПОЛИМЕРЫ В КАЧЕСТВЕ СВЯЗУЮЩИХ. СТРУКТУРА И СВОЙСТВА. ПРЕИМУЩЕСТВА И НЕДОСТАТКИ. ПРОБЛЕМЫ ПЕРЕРАБОТКИ И ИХ РЕШЕНИЕ

Для термопластов характерно сочетание высокой прочности и теплостойкости (речь идет о суперконструкционных полимерах – полиэфиркетоне (ПЭК), полиэфирэфиркетоне (ПЭЭК), полиэфирсульфоне (ПЭС))

и т. д.) с высокой ударной вязкостью, трещиностойкостью. Такое же сочетание свойственно металлическим матрицам. Однако природа высокой пластичности в металлах и термопластах различна. Если в первом случае она определяется свободой движений дислокаций, то во втором это возможность ориентационного упрочнения материала при больших деформациях в устье трещины; поглощение и диссипация механической энергии в тепловую при этом может обеспечиваться крейзообразованием (трещины серебра). Образование трещин серебра в термопластах позволяет осуществлять материалу большие деформации в одном направлении практически без изменения размера в других (коэффициент Пуассона близок к нулю), что также может облегчить работу композита в сложнонапряженных состояниях.

Кроме того, преимуществами термопластичных связующих являются практическая бесконечная жизнеспособность препегов; возможность вторичной переработки; облегчение ремонта изделий; иногда более эффективные интенсивные методы переработки из-за отсутствия химических реакций отверждения.

Однако замена термореактивных связующих на термопластичные связана с решением ряда трудных технологических задач — высокие температуры и давления переработки из-за большой вязкости расплава полимера. Именно эти трудности до недавнего времени сдерживали применение термопластов в качестве связующих для армированных ПКМ.

В качестве термопластичных связующих для армированных композитов могут использоваться такие крупнотонажные пластики, как ПП, ПА и др. Однако большую часть их следует исключить из рассмотрения. Их дешевизна, доступность и другие преимущества оказались недостаточными для того, чтобы компенсировать технологические сложности переработки с учетом недостаточно хорошего комплекса эксплуатационных свойств, особенно теплостойкости.

Полимеры, содержащие парафениленовые группы, связанные эфирными и кетонными связями, называемые полиарилэфиркетонами (ПАЭК), представляют группу инженерных пластиков с исключительными термическими, химическими и инженерными свойствами. Все они — кристаллические термопласти с $T_{\text{пл}}$ между 320 и 365° (промышленные марки). Термические свойства можно менять, изменяя последовательность и относительное количество эфирных и кетонных связей.

Огромный коммерческий интерес привел к интенсивному изучению этого класса полимеров, причем значительные успехи были достигнуты в последние несколько лет.

Ведущее место среди них занимает ПЭЭК. Параметры механических свойств (высокая прочность, жесткость и вязкость разрушения) в сочетании с хорошими долговременными свойствами (возможность длительной эксплуатации при $T \approx 200^\circ$), а также доступность сырья выделили этот полимер в ряду других поликетонов.

Усилия исследователей направлены на изучение структуры [104], морфологии [41, 105], влаго- и хемостойкости [106—108], механических свойств [106—109], термической устойчивости [110], физического старения [111].

ПЭЭК — полукристаллический полимер с кристалличностью от 0 до 50% в зависимости от термической предыстории образца. Изменение условий кристаллизации (скорости охлаждения из расплава) приводит к образованию полимеров различной морфологии [105, 110, 112]: аморфная структура образуется при резком охлаждении (закалке) расплава (полимер 1); полукристаллическая структура — охлаждением расплава с различной скоростью: медленное (16 ч в форме — полимер 3) и быстрое (2—3 ч на воздухе — полимер 4); кристаллизация при 180° из аморфного полимера 1 — полимер 2. Диаграммы растяжения этих образцов при разных температурах приведены на рис. 16, а физико-механические свойства — в табл. 8. Таким образом, при температурах ниже T_c аморфный полимер показывает большие удлинения до разрушения; при более высоких температурах испытания (а следовательно, и эксплуатации) пред-

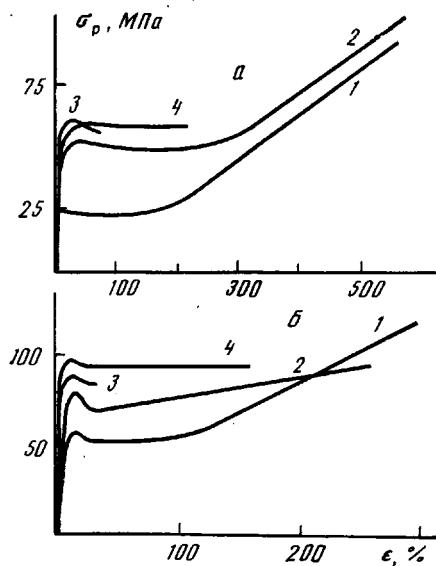


Рис. 16. Диаграммы растяжения образцов ПЭЭК разной степени кристалличности при 125° (а) и 25° (б). Пояснения в тексте

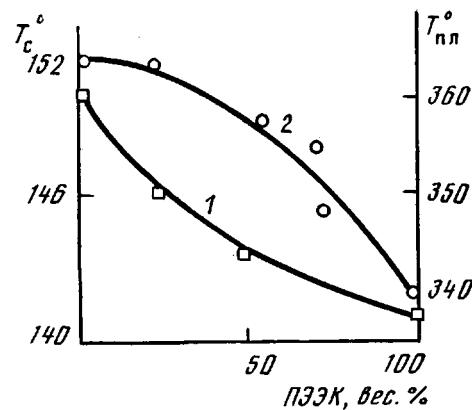


Рис. 17. Изменение температур стеклования (1) и плавления (2) смесей ПЭЭК и ПЭК в зависимости от содержания ПЭЭК [121]

попутительнее становятся полукристаллические полимеры — разрушающее напряжение для них больше; для улучшения прочностных характеристик рекомендуется охлаждение на воздухе — более высокая степень кристалличности и более совершенный кристалл. Пленки имеют лучшие свойства в интервале от $T_{комп}$ до T_c . Чтобы минимизировать влияние температуры на свойства конечного продукта, перерабатывать ПЭЭК рекомендуется в бескислородной атмосфере, препотребительно при T ниже 400° [100].

Скорость кристаллизации зависит от химического строения (гибкость цепи, молекулярная подвижность) — по мере увеличения соотношения $-\text{CO}-/\text{—O}$ подвижность и гибкость цепи уменьшаются; в то же время чем выше это соотношение, тем больше термическая стабильность и лучше механические свойства полимера (табл. 9).

Изучение сорбции и десорбции в различных растворителях пленок

Таблица 8

Физико-механические свойства ПЭЭК различной термической предыстории [105]

Полимер, №	$T^{\circ}_{\text{испыт}}$	σ_T , МПа	ε_T , %	σ_p , МПа	ε_p , %	E , ГПа (при 1% ε)
1	125	31	3,0	85	496	1,4
	25	66	7,6	115	271	1,8
	-100	132	7,7	142	233	3,0
2	125	52	6,0	87	472	1,3
	25	83	8,5	95	243	1,5
	-100	163	11,3	140	70	3,6
3	125	61	7,8	57	74	1,9
	25	95	7,0	85	28	1,8
	-100	Хрупкое, без течения		203	77	2,2
4	125	55	5,5	66	305	1,4
	25	106	9,0	97	165	2,0
	-100	189	7,0	153	39	4,5

Таблица 9

Температуры плавления и стеклования поликарбонатов разного состава

Формула	$T_{\text{пл}}^{\circ}$	T_c°	$-\text{O}-/\text{CO}-$
$-\text{O}-\Phi^*-\text{O}-\Phi-\text{CO}-\Phi$ (ПЭЭК)	335	144	0,5
$-\text{O}-\Phi-\text{O}-\Phi-\text{CO}-\Phi-\text{O}-\Phi-\text{CO}-\Phi-$	345	154	0,66
$-\text{O}-\Phi-\text{O}-\Phi-\text{CO}-\Phi-\text{CO}-\Phi-$	358	154	1,00
$-\text{O}-\Phi-\text{CO}-\Phi-$ (ПЭК)	364	154	1,00
$-\text{O}-\Phi-\text{CO}-\Phi-\text{CO}-\Phi-\text{O}-\Phi-\text{CO}-\Phi-$	383	—	1,50
$-\text{O}-\Phi-\text{O}-\Phi-\text{CO}-\Phi-$	416	164	0,5

* Φ — фенил.

Таблица 10

Свойства промышленных стеклопластиков на основе ПЭЭК и ПЭК [113]

Связующее	$T_{\text{размгч}}^{\circ}$	Адсорбционная H_2O , %	$\sigma_{\text{пр}}^{\circ}$, МПа	$\sigma_{\text{и}}^{\circ}$, МПа	$E_{\text{и}}^{\circ}$, ГПа	$\sigma_{\text{удв}}^{\circ}$, ГПа	Ударная прочность	
							с надрезом	без надреза
Vicrex ПЭЭК (450GU30)	~300	0,11	17,5	23,8	10,5	10,2	3,9	3,2
Vicrex ПЭК (PDX 87 461)	>310	—	18,5	25,2	10,7	11,2	32	35,7

ПЭЭК разной кристалличности подтвердило высокую химическую и влагостойкость этого полимера [106].

Структурные изменения, вызванные процессами физического старения, приводят [111] к уменьшению свободного объема и увеличению $\sigma_{\text{и}}$ (с 59 МПа до 78 ГПа), а также к резкому падению ударной прочности (с 85 до 7,3 кДж/м²).

В настоящее время композиты на основе ПЭЭК и ПЭК уже находят применение в промышленности, а относительно новый метод переработки — палтрузия позволяет получать инженерные материалы на различных волокнах с оптимальным сочетанием всех свойств. В табл. 10 для иллюстрации приведены свойства промышленных стеклопластиков на основе ПЭЭК и ПЭК.

Для повышения теплостойкости полимеров арилкетонового ряда проведен синтез ароматических простых и сложных полиэфиров кардового типа (наличие в макромолекулах боковых циклических группировок, в которых один из атомов входит также в состав основной цепи) [114, 115]. Температуры размягчения таких полимеров на 60–100° выше, чем у макромолекул без кардовых группировок. Кроме того, показано, что сложные полиэфиры имеют более высокие температуры размягчения по сравнению с аналогичными простыми эфирами, что хорошо согласуется с теоретическими расчетами T_c по инкрементам [56]. Атомы кислорода, входящие в состав основной цепи и характеризующиеся отрицательным значением инкремента, понижают T_c полимера. Авторы провели расчеты и показали, что перемещение «шарнирного» атома кислорода из основной цепи в боковую группу приводит к увеличению жесткости и оказывает большее влияние на T_c , чем введение еще одной полярной группы, способной к межмолекулярному взаимодействию. В табл. 11 приведены тепловые и вязкостные характеристики некоторых кардовых полиэфиров общей формулы $-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{R}_1-\text{C}_6\text{H}_4-\text{R}_2$ [115]. Доступность синтеза таких мономеров открывает большие возможности в их модификации и примене-

Таблица 11

Характеристики карбовых полиэфиров [115]

R_1	η^* , дл/г	T_g° размягч	η^* , дл/г	T_g° размягч	η^* , дл/г	T_g° размягч
	$R_2 = -\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-$	$R_2 = -\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-$			$R_2 = \text{O}=\text{C}\left(\text{C}_6\text{H}_4\right)_2\text{C}=\text{O}$	
Диан	0,88	190	1,0	170	0,36	220
Фенолфта-	1,2	260	1,0	230	0,33	280
леин						
Имид фенол-	1,4	295	—	—	—	—
фталеина						
Анилид фе-	0,3	260	—	—	—	—
нолфталеин						
Фенолан-	0,65	265	0,4	240	0,23	300
трон						
Фенол-	0,36	275	0,26	240	0,25	285
флуарен						

* в CHCl_3 .

нии. Однако до сих пор нет данных об использовании этих полимеров в качестве связующих для композитов.

Обзор работ и патентов по синтезу ПАЭК выполнен в работе [116]. Серия полимеров различного состава получена реакциями ацилирования (Фриделя — Крафтса) и нуклеофильного замещения (феноксиды щелочных металлов с галоидароматикой). При этом получены поликетоны различной структуры (соотношение $-\text{O}-/\text{CO}-$) с T_g от 144 до 243° и с $T_{\text{пл}}$ от 335 до 421°. Хотя синтез огромного числа ПАЭК, отличных от ПЭЭК, представлен очень подробно, характеристики этих полимеров (в патентной литературе и в оригинальных статьях) ограничиваются, как и в работе [115], их тепловыми характеристиками.

Уникальность ПАЭК по отношению к другим инженерным пластикам состоит в том, что свойства материалов сохраняются независимо от среды, в которой они работают (например, ПЭЭК в течение тысяч часов при 260° во влажной среде [117]). Ближе всех по своей хемостойкости к ПАЭК примыкает полифениленсульфид (ПФС), но его недостаток в хрупкости и более низкой T_c ; кроме того, расплав ПФС выделяет газы, которые вызывают коррозию технологических форм.

Недостаток ПЭЭК — необходимость высоких температур для переработки. Тем не менее это могут быть литье под давлением, инжекция, экструзия с использованием подходящего оборудования при 340—400°. Типичными в переработке ПЭЭК, например, являются следующие параметры расплава при скорости сдвига 1000/с: 360°—4800 П; 400°—3500 П, при этом вязкость расплава зависит от ММ [118].

Хотя температура размягчения композитов на основе ПЭЭК высока (300° и выше), механические свойства выше T_c существенно ухудшаются. Например, $E_{\text{изг}}$ снижается от 12,5 ГПа при 25° до 3,85 ГПа при 300°. Такое поведение характерно для материалов на основе кристаллизующихся (чаще кристаллических) матриц. Очень мало данных по термическому старению, ползучести и усталостным характеристикам ПЭЭК [119].

Свойства ПЭК мало отличаются от свойств ПЭЭК (немного выше $T_c = 160^\circ$ и $T_{\text{пл}} = 395^\circ$). Этот полимер более хрупкий, чем ПЭЭК (ударная вязкость по Изоду ПЭК составляет 49—70 кДж/м², а ПЭЭК — 90 дКдж/м² [120]), в 50%-ной H_2SO_4 при 100° в течение 30 дней сохраняет свою прочность так же, как и ПЭЭК.

Количество публикаций и патентов по ПАЭК за последние три года во много раз превышает опубликованное за все предыдущие годы.

Следует обратить особое внимание на свойства полимерных смесей на основе ПАЭК. Несмотря на патентные заявки 1985–1986 гг., первые сведения о смесях различных поликетонов и ПЭЭК+ПИ в открытой печати появились только в последние годы [121–123].

Показано, что смеси различных ПАЭК совместимы и проявляют изоморфизм в широком интервале составов. Этот интервал зависит от ММ, однако для ПАЭК молекулярной массы например, 20 000 в работе [121] содержание кетогрупп может колебаться в пределах $\pm 25\%$. Все совместимые смеси изоморфны. На кривой зависимости T_c от состава смеси наблюдается отклонение от линейности и для T_c , и для $T_{пл}$, но для одного и того же состава T_c – в сторону уменьшения, а $T_{пл}$ – увеличения (рис. 16). В гомополимерах и сополимерах $T_{пл}$ является линейной функцией содержания кетогрупп (чем больше $-C=O$, тем выше $T_{пл}$). Для смесей $T_{пл}$ почти такая же, как $T_{пл}$ более высокоплавкого компонента до определенного количества низкоплавкого. Для совместимых смесей существует единственный, хорошо определяемый пик T_c , смесь существует как одна фаза в расплаве и в кристаллическом состоянии, поэтому пик $T_{пл}$ тоже один. В табл. 12 приводятся температуры плавления и стеклования смесей ПЭЭК и ПАЭК разного состава в соотношении 50 : 50.

В качестве перспективной матрицы для композитов предлагается смесь ПАЭК и ПИ. Наличие одной температуры стеклования свидетельствует о полной совместимости полимеров. Полиэфиримид ПЭИ одинаково совместим и с ПЭЭК, и с ПЭК. Температуры плавления и стеклования смесей различного состава приведены в табл. 13. В табл. 14 представлены механические свойства смесей ПЭЭК двух разных структур (после закалки – А, после отжига – В). Как видно из этой таблицы, наряду с увеличением прочности наблюдается уменьшение удлинения в испытаниях на растяжение. Ударная прочность проходит через максимум при 60% ПЭЭК. Такой синергизм в поведении очень интересен и заслуживает дальнейшего изучения. Наблюдается увеличение теплостойкости с увеличением содержания ПЭИ. После отжига теплостойкость смесей увеличивается на 20–30° (рис. 17), что связано с кристаллизацией ПЭЭК (эффект, подобный сплавке) и с релаксацией напряжений при отжиге.

В то же время влияние ПЭЭК на хемостойкость ПЭИ гораздо сильнее, чем можно было ожидать. Потери в весе в 10%-ном растворе NaOH при 80° в течение 594 ч составляют 74,1 (ПЭИ) и 0,48% (ПЭИ : ПЭЭК=50 : 50), а в течение 1100 ч – 100 (ПЭИ) и 1,02% (ПЭИ : ПЭЭК=50 : 50). Совокупность свойств предполагает возможность использования смесей ПЭЭК в качестве оборудования для химических производств и, главное, в термопластичных высокопрочных композитах при температурах эксплуатации до 200°. Здесь особо следует подчеркнуть кроме повышения теплостойкости значительное увеличение ударной прочности.

Следует отметить и низкую горючесть ПАЭК, слабое дымовыделение и малую токсичность продуктов горения.

За некоторым исключением, большая часть информации о ПАЭК запатентована (в основном это касается свойств полимеров разной структуры), и многие фундаментальные вопросы остаются открытыми.

Последние разработки фирм «Сиба – Гайги», «Дюпон», «Роджерс», «Филлипс» и др. включают [103] термопластичные полиимиды (ПИ), новый представитель ПАЭК – полиэфирикетонкетон (ПЭКК), полибензимидазол (ПБИ), новые полиарилсульфиды (ПАС).

ПЭКК (торговая марка Артон) имеет более высокие T_c и E , более высокую негорючесть; предполагаемая цена 35 долларов за 1 кг.

Верхний предел теплостойкости (а именно $T_c=440^\circ$, $T_{размягч}=450^\circ$, способность выдержать без потери свойств трехминутную нагрузку при 470°) достигнут на ПБИ. Этот полимер обладает значительно более высоким сопротивлением горению, агрессивным химическим средам, самым низким коэффициентом линейного расширения (0,000013). Несмотря на высокую стоимость (310 долларов за 1 кг), он уже начал применяться в сверхзвуковых летательных аппаратах.

В деталях, к которым не предъявляются такие жесткие требования,

Таблица 12

Температуры плавления и стеклования смесей ПЭЭК и ПАЭК разного состава в соотношении 50 : 50 [121]

ПАЭК	Связи —CO—, %	T _{пл} °	T _c °	Совместимость с ПЭЭК
ПФЭ (полифенилен-эфир)	0	285	110	Несовместима, неизоморфна
ПЭЭЭК	25	324	129	Совместима, изоморфна
ПЭ _{0,62} К _{0,375}	37,5	337	144	То же
ПЭЭКЭК	40	345	148	»
ПЭК	50	365	152	»
ПЭЭКК	50	365	150	»
ПЭ _{0,43} К _{0,57}	57	374	157	»
ПЭКЭКК	60	384	160	»
ПЭКК	67	391	165	Несовместима, неизоморфна

Таблица 13

Температуры плавления и стеклования смесей ПЭИ и ПАЭК [123]

Состав смеси	T _c °	T _{пл} °	Состав смеси	T _c °	T _{пл} °
ПЭИ	215	—	ПЭЭК	142	337
ПЭИ : ПЭЭК = 50 : 50	176	332	ПЭК	152	361
ПЭИ : ПЭК = 50 : 50	181	360	ПЭЭК : ПЭК = 50 : 50	144	360
ПЭИ : ПЭЭК : ПЭК = 50 : 25 : 25	176	351			

Таблица 14

Механические свойства смесей ПЭЭК и ПЭИ (полимеры двух разных структур) [123]

Содержание ПЭЭК, %	T _c °	T _{пл} °	σ _p , МПа		E _p , ГПа		ε, %		σ _{удар} , кДж/м ²		σ _{удар} (по Изоду), Дж/м	
			A *	B *	A	B	A	B	A	B	A	B
100	142	343	88,9	93,7	3,56	3,63	103	42	279	170	84	76
80	155	340	80,6	102,7	2,85	3,57	115	53	327	254	106	74
70	161	340	89,6	105,4	2,81	3,51	129	50	369	248	85	69
60	168	340	86,1	106,8	2,84	3,48	114	29	414	233	80	69
50	176	340	87,5	106,1	2,91	3,45	107	42	376	224	80	64
40	183	340	91,6	105,4	2,92	3,30	80	33	344	195	80	69
30	—	—	93,7	104,0	2,98	3,35	97	22	262	189	64	64
0	215	—	104,0	113,0	3,19	3,18	68	66	168	147	59	59

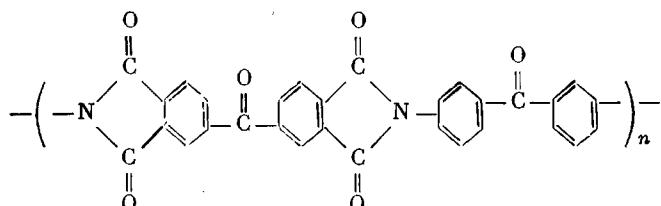
* А и В — образцы после закалки и отжига соответственно.

успешно применяется ПАС-2 (фирма «Филлипс», цена не более 19 долларов за 1 кг). Характеристики: T_c=215°, стабильность механических свойств при 180°; ударопрочность по Изоду 1350 Дж/м. Используется в качестве матрицы в однонаправленных композитах с углеродными волокнами.

Термопластичные полиимида (ТПИ), благодаря исключительным механическим свойствам и теплостойкости, давно зарекомендовали себя как класс перспективных связующих для конструкционных материалов. Однако, несмотря на огромный накопленный материал по исследованию и переработке, все еще существуют проблемы, требующие своего разрешения. Это в первую очередь относится к улучшению, усовершенствованию технологии (при получении монолитных изделий методом порошковой метал-

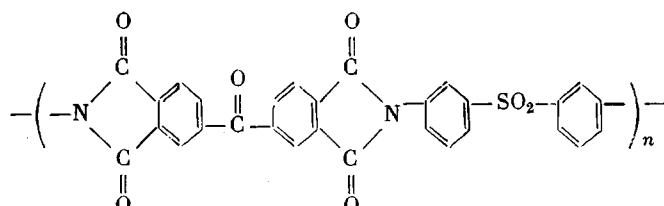
лургии очень часто возникают множественные дефекты). Ужесточение требований по высокотемпературной долговременности изделий, а также по улучшению их диэлектрических свойств, влагостойкости, ударопрочности требует новых разработок. В последнее время появилась, кроме того, необходимость в получении прозрачных и бесцветных ТПИ с низким коэффициентом термического расширения.

Для получения полимеров с требуемым набором свойств широко изучается связь химической структуры со свойствами новых соединений. Термопластичные полиимида структуры



с величинами прочности, модуля и удлинения при 25° 135,8 МПа; 3,72 ГПа и 5% соответственно предлагаются в качестве матрицы для композитов [124]. Считалось, что промышленный порошок является аморфным термопластом с $T_c=264^\circ$. Однако тщательный анализ показал [125], что ПИ данной структуры – полукристаллический полимер. Циклодегидратация амидокислоты с ацетальдегидом и триэтиламином приводит к образованию низкомолекулярного кристаллического полимера с $T_{\text{пл}}=272^\circ$. ММ полимера можно увеличить нагреванием при температурах от 272 до 330°. При более высоких температурах полимер теряет способность к кристаллизации. Вязкость расплава полимера относительно низкая (10^3 Па·с при 320°), его можно использовать для пропитки волокон при изготовлении композита. Например, пасту из двух частей ПИ и одной части полиамидокислоты в диглиме использовали для пропитки углеродных волокон.

ПИ другой структуры – полиимидсульфон

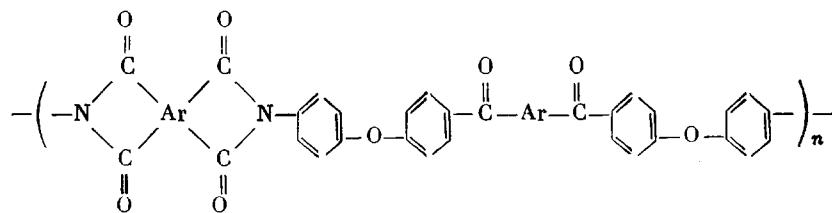


– аморфный полимер с $T_c=273^\circ$, $\sigma_p^{25}=62,7$ МПа и $E_p^{25}=4,96$ ГПа; вязкость его даже при 370° очень высока. Поэтому для приготовления препарата использовали пасту из смеси ПИ с полиамидокислотой (исходной для полиимидсульфона).

Другой путь усовершенствования технологии переработки ТПИ – смешение полимеров высокой ММ с низкомолекулярными олигомерами с реакционноспособными концевыми группами. При нагревании образуется полуувзимопроникающая полимерная сетка. Например, олигомер полиимидсульфон с концевыми ацетиленовыми группами смешивается в равном соотношении с полимером полиимидсульфоном. Такая смесь оказалась очень технологична и образует полимер с $\sigma_{\text{дв}}^{25}=24,8$ и 19,3 МПа после 1000 ч на воздухе при 232°.

Были синтезированы частично кристаллические ТПИ, содержащие карбонильные и простые эфирные группы в полимерной цепи [124], так как хорошо известно, что именно эти группы между ароматическими кольцами приводят к такому стереохимическому подобию, что наблюдается сильная тенденция к образованию упорядоченной структуры (подобно ПЭЭК). Эти группы вводят в полимерную цепь через соответствующий

лиамин. Образующийся полимер имеет структуру



Тепловые характеристики некоторых новых ПИ такого строения приведены в табл. 15, а механические свойства полимера 2 из этой таблицы, который был уже опробован в качестве матрицы для композита на основе углеродных волокон, приведены в табл. 16.

Введение этиленоксидной группы в основную цепь хоть и не дает такой теплостойкости, однако значительно улучшает технологичность процесса — имидизацию можно проводить при 200° , при этом образуется полукаристаллический полимер с $T_{\text{пл}}=236^\circ$ и $T_c=155^\circ$, с $\sigma_p^{25}=82,6$ МПа, $E_p^{25}=2,7$ ГПа и $\varepsilon=4\%$; $G_{ic}=3200$ Дж/м². Первые сообщения о синтезе поли-

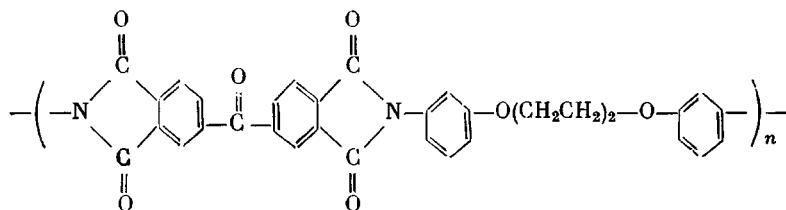
Таблица 15
Температуры плавления и стеклования ТПИ разного строения [124]

Образец, №	Ar'	Ar	T_c°	$T_{\text{пл}}^\circ$
1			247	442
2			222	350
3			233	427
4			233	422
5			215	418
6			208	—
7			198	—

Таблица 16
Механические свойства полимера 2 из табл. 15 [124]

Полиамидокислота	$T_{\text{исп}}^\circ$	σ_p , МПа	E_p , ГПа	ε , %
Исходная с $\eta=0,81$ дл/г	25	133,7	3,5	6,5
	177	88,4	3,0	5,2
	232	31,0	1,4	74,6
Исходная с $\eta=1,16$ дл/г	25	151,7	4,3	8,3
	177	97,9	3,7	21,1
	232	35,8	1,7	76,1

меров структуры



появились в 1985 г. [123]. Благодаря своим блестящим адгезионным свойствам этот полиимид сразу нашел применение в промышленности.

Среди термопластичных матриц полифениленсульфид (ПФС) обладает высокой термостабильностью и высокой стойкостью к растворителям, кислотам и основаниям. Механические свойства композита на его основе зависят от структуры матрицы и условий испытания. Комерческое использование этого полимера началось в 1973 г. [127].

Для получения максимальных механических свойств и ударной прочности требуется температурное отверждение либо в твердом состоянии ($175\text{--}280^\circ$), либо в расплаве ($315\text{--}425^\circ$) в основном на воздухе, влияние которого — увеличение ММ (вязкость расплава) и изменение степени кристалличности. При этом протекает сложный комплекс химических реакций — разветвление цепи, окислительная и термическая сшивки [128]. Недавно предложен новый метод отверждения в инертной атмосфере серой для увеличения ударной прочности [129]. Механические свойства меняются в зависимости от температуры отверждения и скорости испытания [130]. ПФС представляет интерес по двум причинам. Лучшая технологичность в приготовлении конструкций сложных форм и стабильность электрических свойств при высоких температурах делают его предпочтительным при использовании в электронной и микроэлектронной промышленности.

Исследования по влиянию микроструктуры на вязкость разрушения ПФС показали [131], что структура полимера в блочном изделии и в композите зависит от технологических условий (отжиг не приводит к отверждению ПФС, но увеличивает степень кристалличности); жесткость наполненного и ненаполненного ПФС падает при $T=T_c$ и не зависит от скорости нагружения (отжиг увеличивает и жесткость, и вязкость разрушения композитов на основе ПФС; картина разрушения такого композита представлена на рис. 18).

Три линейных полиарила — ПЭЭК, ПЭК и ПФС — исследованы в работе [132]. Общность химической структуры (наличие в основной цепи фенильных групп, соединенных простой эфирной, карбонильной связями или серой) обусловливает одинаковое поведение при кристаллизации. Все три кристаллизуются медленно по сравнению с другими полимерами, не содержащими ароматику (например, ПЭ или ПМО), и в результате степень кристалличности полностью закристаллизованных образцов не больше 50%.

Другой ТП — полифенилхиноксалин (ПФХО) получают реакцией поликонденсации ароматических диаминов и бисфенил-1,2-дикетона, ПФХО разной структуры применяются в качестве клеев, матриц для композитов и тонких пленок [124]. Например, в виде раствора в диоксане используется для изготовления препрега с углеродным волокном [133]. После удаления избытка растворителя композит получают автоклавным методом (290° в течение 2 ч) с постотверждением при 316° в течение 6 ч. Технология очень проста из-за высокой текучести олигомера. T_c полученного таким образом композита 347° .

Последние работы, выполненные в исследовательском центре НАСА [134], направлены на улучшение технологичности и механических свойств при высоких температурах. Один из новейших полимеров этого класса содержит боковые фенилэтинильные группы, случайно расположенные вдоль полимерной цепи, которые при нагревании реагируют, давая

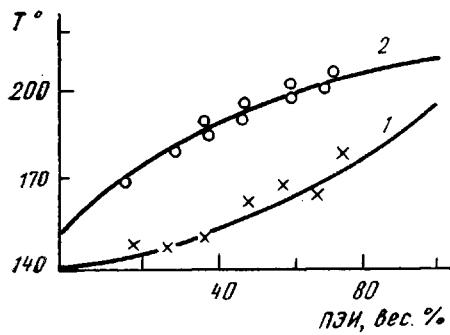


Рис. 18

Рис. 18. Изменение теплостойкости T полимерных смесей ПЭЭК и ПЭИ в зависимости от содержания ПЭИ [123] до (1) и после отжига (2)

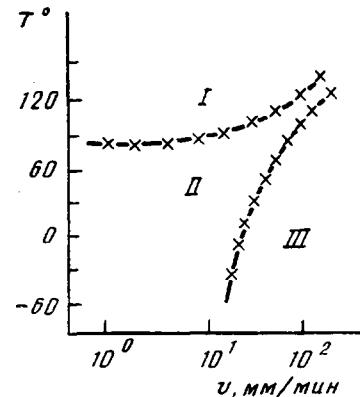


Рис. 19

Рис. 19. Зависимость разрушения матрицы и композита на основе ПФС [131] от скорости испытания v : I – вязкое течение матрицы, разделение волокон; II – хрупкое разрушение матрицы, разделение волокон; III – хрупкое разрушение матрицы, крупное расслоение волокно – матрица

разветвленные и спицовые структуры. Механические свойства такого полимера и изменение их с температурой продемонстрированы в табл. 17.

В процессе поиска легко перерабатываемых высококачественных термопластов найдены сополиэфирные композиции, образующие ЖК-расплавы. Это ароматические полимеры, но из-за их способности образовывать ЖК-фазу в расплаве они достаточно просты в переработке. В настоящее время полимер можно перерабатывать литьем под давлением в любом удобном оборудовании, как тонко-, так и толстостенном при быстрых скоростях с блестящей репликой литьевых деталей и эффективным использованием при вторичной переработке. Особенно важно при этом, что свойства готового полимера в основном не зависят от колебаний в технологических параметрах. Благодаря особой молекулярной структуре ЖК-полимеры высокоориентированы как в жидком, так и в твердом состоянии, ориентация может быть усиlena именно на стадии переработки, такой, как фильтментная экструзия или течение в форме.

Различные классы ЖК-полимеров (полипептиды, ПА и др.) были исследованы с целью возможного их применения в производстве волокон, пленок и матриц для композитов.

ЖК-полимеры в качестве связующих в армированных полимерных композиционных материалах обладают следующими преимуществами.

1. Возможность достичь высоких абсолютных значений прочности при относительно высокой вязкости разрушения в изотропном состоянии.
2. Возможность создания анизотропных полимерных матриц, например, ориентированных поперек направления армирования, путем отверждения в электрических и магнитных полях и т. д.

Таблица 17

Механические свойства полифенилхиноксалина [134]

ПФХО	$T_{\text{исп}}$	σ_p , МПа	E_p , ГПа	ε_p , %	T_c
Линейный	25 232	127,5 87,6	2,8 1,7	7,1 12,9	357
С боковыми фенил-этинильными группами	25 232	121 98,6	3,1 2,3	4,8 6,2	370

Таблица 18

Характеристики и типичные свойства некоторых марок ЖК-полимеров

Марка Vectra	Характеристика	Механические свойства								Теплостойкость		
		растяжение			изгиб		сжатие		ударная прочность		температура по-терии форм	
		σ_u МПа	E, ГПа	$\varepsilon, \%$	σ_u МПа	E, ГПа	σ_u МПа	E, ГПа	(по Изо- ду), Дж/м	растяже- ние, кДж/м ²		
A 115	Смола общего назначения, наименьшая чувствительность к надрезу	195	13,1	3,0	207	11,0	—	—	290	84	—	214 280
A 150	Употребляется в армированных волокном пластиках, легко текуч	180	22,0	1,3	248	20,0	155	15,0	90	53	251	232 280
C 130	В армированных стеклом, большая жесткость при высоких температурах, исключительная текучесть	161	14,5	1,7	212	13,1	124	20,0	125	74	284	243 327
A 230	В армированных углеродных волокнах, высокие химическая и влагостойкость	193	31,0	1,1	255	24,0	124	17,0	64	63	—	225 260
B 230	Большая прочность и жесткость в армированных волокном пластиках. Другие свойства — как у А 230	241	37,0	1,0	317	32,0	238	33,1	75	42	—	227 280

Примечание. Марки А 420, А 515, А 540, С 550, А 625 применяются в пластиках, наполненных дискретным волокном и минеральным наполнителем.

Таблица 19

Типичные свойства полимерных термопластичных матриц

Матрица	d , г/см ³	σ_p , МПа	E , ГПа	ϵ , %	удар (по Изоду), Дж/см	Теплопро- водность	$KTP \cdot 10^{-5}$	T_g , °размягч (1,8 МПа)
ПЭЭК	1,32	70–106	2,0	50	83	0,25	47	140
ПЭС	1,37	55–90	2,6	60	110	—	55	203
ПЭИ	1,27	100	3,0	60	50	0,22	56	200
ПАИ («Тор- лон»)	1,42	—	—	76	—	0,26	31	276
ТПИ	—	136	3,7	5,0	—	—	—	300

3. Сравнительно низкая вязкость в ЖК-состоянии, следовательно, хорошая текучесть и способность пропитывать армирующий материал.

В настоящее время в промышленном масштабе производятся ЖК-полимеры марки Xydar на основе *n*-гидроксибензойной кислоты, бисфено-ла и терефталевой кислоты с $T_{g,k}$ выше 400°, при этом имеется несколько марок полимеров с различными наполнителями и ЖК-полимеры марки Vectra на основе *n*-гидроксибензойной и гидроксинафтаиновой кислот. Некоторые свойства последнего приведены в табл. 18.

В табл. 19 приведены свойства термопластичных матриц.

В заключение кратко перечислим наиболее перспективные направления в создании полимерных органических матриц для композиционных материалов.

1. Быстрыми темпами идет освоение термопластичных матриц для КМ благодаря их высокой ударной прочности, возможности интенсивной переработки и вторичной переработки и прекрасному сочетанию многих эксплуатационных свойств. Это в первую очередь новые высокотеплостойкие, химически стойкие полимеры. Среди последних разработок необходимо отметить полиэфирэфиркетон, полибензимидазол, полиарилсульфиды, ПИ.

Для широкого применения следует ожидать рост использования КМ на основе крупнотоннажных термопластов — ПА, ПП и др. и непрерывных стеклянных, углеродных и полимерных волокон. Это потребует создания специальных марок этих полимеров, разработки модифицирующих добавок и пр.

2. Продолжаются работы по синтезу и модификации термореактивных смол. В эпоксидных смолах улучшение технологичности (регулирование вязкости, ускорение отверждения, повышение жизнестойкости препретов), повышение вязкости разрушения, ударной вязкости с сохранением высокой теплостойкости достигается главным образом образованием двух- и многофазных систем (добавки или образование в ходе синтеза каучуковых или термопластичных частиц), использованием новых катализических и модифицирующих добавок. В области олигоимидов наблюдается стремление найти компромисс между перерабатываемостью, теплостойкостью и хрупкостью, используя комбинации с эпоксидными и другими смолами. Перспективное направление в области термореактивных матриц — использование соединений, способных образовывать сетчатые структуры благодаря реакции полициклогермеризации (изоцианаты и карбодиимида, циановые эфиры, цианамиды и прочее). Для этих систем также характерен поиск двух- и многофазных систем, позволяющих оптимизировать комплекс свойств.

3. С точки зрения резкого повышения теплостойкости связующих при сохранении высоких физико-механических свойств, по-видимому, перспективны работы в области неорганических стекол и неорганическо-органических систем. И в этом случае, очевидно, лучшие результаты будут достигнуты для многофазных систем типа высокотеплостойкое неорганическое стекло — неорганический или элементоорганический термостойкий каучук или термопласт.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Розен Б. У., Дау Н. Ф. // Механика разрушения волокнистых композитов. М., 1976. С. 300.
2. Аргон А. // Разрушение и усталость. М., 1978. С. 186.
3. Hedgepeth J. M. NASA TN-D. 882, 1963.
4. Fichter W. B. NASA TN-D. 5433, 1969.
5. Баженов С. Л. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1986.
6. Niekami F., Chon T. W. J. // J. Mater. Sci. 1984. V. 19. № 6. P. 1805.
7. Баженов С. Л., Берлин А. А. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 283. № 6. С. 1386.
8. Лесковский А. М. Кинетика деформирования и разрушения композиционных материалов. Л., 1983. С. 112.
9. Крибобородов В. С., Лесковский А. М. // Физические аспекты прогнозирования разрушения и деформирования гетерогенных материалов. Л., 1987. С. 37.
10. Полилов А. Н. // Изв. АН СССР. Механика твердого тела. 1982. № 3. С. 110.
11. Розен Б., Кулгерин С., Маклафани П. // Неупругие свойства композиционных материалов. М., 1975. С. 102.
12. Берлин А. А., Тополкараев В. А., Баженов С. Л. // Физические аспекты прогнозирования разрушения и деформирования гетерогенных материалов. Л., 1987. С. 102.
13. Харченко Е. Ф., Баженов С. Л., Протасов В. Д., Берлин А. А. // Механика композит. материалов. 1987. № 2. С. 345.
14. Маневич Л. И., Берлин А. А., Алексанян Г. Г., Ениколопян Н. С. // Механика полимеров. 1978. № 5. С. 860.
15. Пахомова Л. К., Гринева Н. С., Бавыкин И. Б., Берлин А. А., Маневич Л. И. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 2. С. 400.
16. Cantwell W., Curtis P., Morton J. // Composites. 1985. V. 14. № 3. P. 301.
17. Михеев П. В., Баженов С. Л., Берлин А. А., Куперман А. М. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 291. № 5. С. 1120.
18. Kimura S., Yasuda E., Tanabe Y. // Proc. 4th Intern. Conf. on Comp. Materials. ISSM-IV. V. 2. Tokyo, 1982. P. 1601.
19. Суворова Ю. В., Сорина Т. Г., Викторова И. В., Михайлов В. В. // Механика композит. материалов. 1980. № 5. С. 847.
20. Суворова Ю. В., Думанский А. М., Добрынин В. С., Машинская Г. П. // Механика композит. материалов. 1986. № 3. С. 438.
21. Думанский А. М. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИМАШ АН СССР, 1986.
22. Харченко Е. Ф., Баженов С. Л., Берлин А. А., Кульков А. А. // Механика композит. материалов. 1988. № 1. С. 7.
23. Шоршоров М. Х., Гукасян Л. Е., Устинов Л. М. Физика разрушения композиционных материалов. Л., 1979.
24. Kies J. A. Predictica of Failure Due to Mechanical Damage in the Outer Hoop Winding in Fiberglass Plastic Pressure Vessels. Rep. № 5736. Washington, 1962.
25. Тарнопольский Ю. М. // Механика композит. материалов. 1979. № 2. С. 331.
26. Грешук Л. // Ракетная техника и космонавтика. М., 1975. Т. 13. № 10. С. 67.
27. Болотин В. В. // Механика композит. материалов. 1984. № 2. С. 230.
28. Дилендорф Р. // Углеродные волокна и углекомпозиты/Под ред. Фитцера Э. М., 1988. С. 62.
29. Козиб В. В., Баженов С. Л., Берлин А. А., Зеленский Э. С. // Докл. АН СССР. 1988. Т. 298. № 5. С. 1127.
30. Allen S. R. // J. Mater. Sci. 1987. V. 22. P. 853.
31. Грешук Л. В. // Композиционные материалы. Рига, 1983. С. 304.
32. Пучков Л. В., Баженов С. Л., Асланян А. А., Куперман А. М., Берлин А. А., Горбаткина Ю. А., Зеленский Э. С. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 284. № 2. С. 349.
33. Куперман А. М., Баженов С. Л., Асланян А. А., Берлин А. А., Зеленский Э. С. // Докл. АН СССР. 1988. Т. 298. № 6. С. 1424.
34. Чамис К. // Разрушение и усталость. М., 1978. С. 106.
35. Лапицкий В. А., Крицук А. А. Физико-механические свойства эпоксидных полимеров и стеклопластиков. Киев, 1986.
36. Лосев И. П., Тростянская Е. Б. // Химия синтетических полимеров. М., 1980. С. 451.
37. Бюллер К.-У. Термо- и термостойкие полимеры. М., 1984.
38. The Role of Polymeric Matrix in the Processing and Structural Properties of Composite Materials/Ed. by Seferis J. C., Nicolais L. N. Y., 1983.
39. Vratsanos Menas S., Farris R. J. // J. Appl. Polymer Sci. 1987. V. 33. № 3. P. 915.
40. Розенберг Б. А., Олейник Э. Ф., Иржак В. И. // ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1978. Т. 23. № 3. С. 272.
41. Blundell D. J., Osborn B. N. // Polymer. 1983. V. 24. № 8. P. 953.
42. Справочник по композиционным материалам/Под ред. Любина Дж. М., 1988. С. 125.
43. Gilmour I. M., Trainor A., Haward R. N. // J. Appl. Polymer Sci. 1979. V. 23. P. 3129.
44. Nakamae K., Kameyama M., Yoshioka M., Matsumoto T. // SEN-1 Gakkaishi. 1980. V. 36. № 1. P. 57; Nakamae K., Nishiko T., Hoto K., Matsumoto T. // Kobushi Ronbunshu. 1985. V. 42. № 3. P. 211.
45. Аскадский А. А. Деформация полимеров. М., 1973.
46. Sakurada I., Kaji K. // Macromolec Chem. Suppl. 1975. V. 1. P. 599.
47. Перепечко И. И. Свойства полимеров при низких температурах. М., 1977. С. 172.
48. Полимииды – класс термостойких полимеров/Под ред. Бессонова М. И. Л., 1983.

49. Papazoglou E., Simha R. // J. Rheology. 1987. V. 31. № 2. P. 135.
50. Аскадский А. А., Матвеев Ю. И. Химическое строение и физические свойства полимеров. М., 1988; Харламов Е. А., Маршалкова А. С. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 5. С. 1155.
51. Frenkel J. // Z. Phys. 1926. V. 37. P. 572.
52. Oleynik E. F. // Advances in Polymer Sci. 1986. V. 80. P. 49.
53. Escaig B. // Polymer Engng and Sci. 1984. V. 24. № 10. P. 737.
54. Argon A. S. // Philos. Mag. 1973. V. 28. P. 839.
55. Иржак В. И., Розенберг Б. А., Ениколопян Н. С. Сетчатые полимеры: синтез, структура, свойства. М., 1979.
56. Аскадский А. А. Структура и свойства термостойких полимеров. М., 1981.
57. Babuovsky P. Y., Gillham J. K. // J. Appl. Polymer Sci. 1973. V. 17. P. 2067.
58. Palmese G. R., Gillham J. K. // J. Appl. Polymer Sci. 1987. V. 34. P. 1925.
59. Кнунянц М. И., Саламатина О. Б., Акопян Е. Л., Жорина Л. А., Зеленский А. Л., Прут Э. В., Ениколопян Н. С. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 9. С. 1993; Кнунянц М. И., Прут Э. В., Жорина Л. А., Зеленецкий А. Н. // Механика композит. материалов. 1984. № 1. С. 156.
60. Advances in Polymer Science. Epoxy Resins and Composition. 1985. V. 72; 1986. V. 78. V. 80.
61. Vladimirov L. V., Oleynik E. F. // IUPAC Macro'83. Bucharest, 1983. Abstrs. Sec. 4. P. 674.
62. Pilhy H., Mlezira Y. // Kunststoffe. 1977. B. 67. S. 12.
63. Rubber-Modified Thermosets/Ed. by Riew C. K., Gillham J. K. N. Y., 1984.
64. Riew C. K., Rowe E. H., Siebert A. R. // Advances in Chemical Section. V. 154. N. Y., 1976.
65. Kunz S. C., Sayre J. A., Assink R. A. // Polymer. 1982. V. 23. № 12. P. 1897.
66. Sultan Y. N., McGarry F. // Polymer Engng Sci. 1973. V. 13. № 1. P. 29.
67. Kunz S. C. // J. Mater. Sci. 1980. V. 15. № 1. P. 109.
68. Kinloch A. J., Shaw S. J., Hunstou D. L. // Polymer. 1983. V. 24. № 10. P. 1341.
69. Волков В. П., Алексанян Г. Г., Берлин А. А., Розенберг Б. А. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 4. С. 756.
70. Wu S. // J. Appl. Polymer Sci. 1988. V. 35. № 2. P. 549.
71. Lang R W., Altstadt V. // Meet. Amer. Chem. Soc. 1988. P. 145.
72. Углеродные волокна и углекомпозиты/Под ред. Фитцера Э. М., 1988. С. 138.
73. Buckhall C. B., Yoshi T. // Brit. Polymer J. 1978. V. 10. № 1. P. 53.
74. Raghawa R. S. // J. Polymer Sci. B. 1987. V. 25. № 5. P. 1017; 1988. V. 26. № 1. P. 65.
75. Bucknall C. B. // Brit. Polymer J. 1983. V. 15. P. 71; Polymer. 1983. V. 24. P. 639.
76. Yoshikava M., Sato T. // J. Mater. Sci. Letters. 1986. V. 5. № 10. P. 1239.
77. Woo E. M., Chen L. B., Seferis J. C. // J. Mater. Sci. 1987. V. 22. № 10. P. 3665.
78. Ichino T., Hasuda Y. // J. Appl. Polymer Sci. 1987. V. 34. № 4. P. 1667.
79. Rao B. S. // Polymer Sci. C. 1988. V. 26. № 1. P. 3.
80. Окамура С. // Пурасутткку сэйкэй гидзюцу. 1987. Т. 4. № 1. С. 37.
81. Kim Sung C., Brown Hugh R. // J. Mater. Sci. 1987. V. 22. № 7. P. 2589.
82. Munns T. E., Seferis J. S. // J. Appl. Polymer Sci. 1983. V. 28. № 7. P. 2227.
83. Eckstein B. H. // Amer. Chem. Soc. Organ. Coating Plastics Chemistry. 1978. V. 38. P. 503.
84. Johncock P., Tudgey G. F. // Brit. Polymer J. 1983. V. 15. № 3. P. 14.
85. Берлин А. А., Кафели Т. Я., Королев Г. В. Полиэфиракрилаты. М., 1967.
86. Акриловые олигомеры и материалы на их основе. М., 1983.
87. Сивергин Ю. М., Пернешис Р. Я., Киреева С. М. Поликарбонат(мет)акрилаты. Рига, 1988.
88. Зайцев Б. А., Храмова Г. И., Цыганкова Г. С., Киселева Р. Ф., Лайус Л. А., Бессонов М. И., Лебедева М. Ф., Захаров С. И. // Механика композит. материалов. 1982. № 5. С. 775.
89. Лукасов С. В., Зайцев Б. А., Кенунен И. В., Суханова Т. Е., Наследов Д. М., Гаркави С. Л., Сидорович А. В. // Механика композит. материалов. 1982. № 5. С. 771.
90. Mittal K. L. Polyimides Synthesis, Characterization and Application. V. 1, 2. N. Y., 1984.
91. Critchley J. P., Knight G. C., Wright N. W. Heat Resistant Polymers. N. Y., 1983. P. 186.
92. Serafini T. T., Delvigs P. // Appl. Polymer Symp. 1973. № 22. P. 89.
93. Cubowitz H. R. // Amer. Chem. Soc. Polymer Preprints. 1971. V. 12. P. 329.
94. Hergenrother P. M. // Amer. Chem. Soc. Polymer Preprints. 1980. V. 21. № 1. P. 81.
95. Havris F. W. // Amer. Chem. Soc. Polymer Preprints. 1983. V. 24. № 2. P. 324.
96. White J. E., Snider D. A., Scaia M. D. // J. Polymer Sci. A. 1984. V. 22. P. 589.
97. Ezzell S. A., St-Clair A. K., Hinkley J. A. // Polymer. 1987. V. 28. № 10. P. 1779.
98. Западинский Б. И., Лиогонький Б. И. // Докл. И Конф. по химии и физикохимии полимеризационных олигомеров. Т. 2. Черноголовка, 1977. С. 340.
99. Лиогонький Б. И., Западинский Б. И., Станкевич А., Кузнецов Ю. Л., Берлин А. А. // Докл. АН СССР. 1979. Т. 246. № 4. С. 920.
100. Gupta A. D., Kumar D. // J. Appl. Polymer Sci. 1985. V. 30. № 9. P. 3879.
101. Rakoutz M., Balme M. // Polymer J. 1987. V. 19. № 1. P. 173.
102. Панкратов В. А. // ЖВХО им. Д. И. Менделеева. 1989. Т. 34. № 5. С. 459.
103. Wood A. S. // Modern. Plastics. 1989. № 3. P. 40.
104. Jog J. P., Nadkarni V. M. // J. Appl. Polymer Sci. 1986. V. 32. № 1. P. 3317.

105. *Tung C. M., Dynes P. J.* // *J. Appl. Polymer Sci.* 1987. V. 33. № 2. P. 505.
 106. *Stober E. J., Sefris J. C., Keenan J. D.* // *Polymer*. 1984. V. 25. P. 1845.
 107. *Bishop M. T., Karasz F. F., Russ P. S., Laudley K. H.* // *Macromolecules*. 1985. V. 18. № 1. P. 86.
 108. *Attwood T. E., Dawson P. S., Freeman J. L., Hay L. R. J., Ross J. B., Staniland P. A.* // *Polymer*. 1984. V. 22. P. 1096.
 109. *Jones D. P., Leach D. C., Moore D. R.* // *Polymer*. 1985. V. 26. № 9. P. 1385.
 110. *Day M., Suprunchuk T., Cooney J. D., Wiles D.* // *J. Appl. Polymer Sci.* 1988. V. 36. № 5. P. 1097.
 111. *Kemmish D. J., Hay J. N.* // *Polymer*. 1988. V. 26. № 6. P. 905.
 112. *Cebet F., Chung Sh. J., Hong C. D.* // *J. Appl. Polymer Sci.* 1987. V. 33. № 2. P. 487.
 113. *Lantos P. S.* // *Polymer-Plast. Technol. Engng.* 1987. V. 26. № 3/4. P. 313.
 114. *Кульков А. А., Салазкин С. Н., Слонимский Т. Л., Аскадский А. А., Бычко К. А., Виноградова С. В., Коршак В. В.* // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16. № 7. С. 1543.
 115. *Коршак В. В., Виноградова С. В., Салазкин С. Н., Кульков А. А.* // Докл. АН СССР. 1973. Т. 208. № 2. С. 360.
 116. *Mullins M. J., Woo E. P.* // *J. Macromolec. Sci. Rev. Macromolec. Chem. Phys.* 1987. V. 27. № 2. P. 313.
 117. *Rigby R.* // *Advances Polymer Technol.* 1982. V. 61. № 10.
 118. *Modern. Plast. Encyclopedia*. 1984. V. 61. № 10.
 119. *Searle O. B., Pfeiffer R. H.* // *Polymer Engng Sci.* 1985. V. 25. P. 474.
 120. *Glover G. C.* // *Soc. Plast. Engng.* 1976. V. 22. P. 148.
 121. *Harris L. M., Robeson L. M.* // *J. Polymer Sci. B*. 1987. V. 25. № 2. P. 311.
 122. *Sham C. K., Guerra G., Karasz P. E., Mackight W. J.* // *Polymer*. 1988. V. 35. № 6. P. 1016.
 123. *Harris J. E., Robeson L. M.* // *J. Appl. Polymer Sci.* 1988. V. 35. № 7. P. 1877.
 124. *Hergenrother P. M.* // *Polymer J.* 1987. V. 29. № 1. P. 73.
 125. *Johuston N. J., Clair-Saint T. L.* // *Intern. SAMPE. Tech. Conf. Ser.* 1986. V. 18. P. 53.
 126. *Harris F. W., Karnavas A. J., Cucuras C. N., Das S.* // *Polymer Preprints. Amer. Chem. Soc. Div. Polymer. Chem.* 1985. V. 26. № 2. P. 287; *Harris F. W., Beltz M. W., Hergenrother P. M.* // *Intern. SAMPE. Tech. Conf. Ser.* 1986. V. 18. P. 209.
 127. *Brady D. G.* // *J. Appl. Polymer Sci. Polymer Symp.* 1981. V. 36. P. 231; *J. Appl. Polymer Sci.* 1976. V. 20. № 9. P. 2541.
 128. *Christopher N. S. J., Cotter J. L., Knight G. L., Wright W. W.* // *J. Appl. Polymer Sci.* 1968. V. 12. № 4. P. 863.
 129. *Wejchou-Juclek M., Zuk A.* // *Polymer Degrad. and Stability*. 1985. V. 11. P. 55.
 130. *Сергеев В. А., Штилков В. К., Неделькин В. И., Аскадский А. А., Бычко К. А., Слонимский Г. Л., Коршак В. В.* // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 6. С. 1298.
 131. *Karger-Kocsis J., Friedrich K.* // *J. Mater. Sci.* 1987. V. 22. № 3. P. 947.
 132. *Waddon A. J., Hill M. J., Keller A., Blundell D. J.* // *J. Mater. Sci.* 1987. V. 22. № 5. P. 1773.
 133. *Odagiri N., Yamashita T., Tobukuro K.* // *SPSJ Intern. Polymer Conf.* 1986. 4A08.
 134. *Hergenrother P. M.* // *J. Appl. Polymer Sci.* 1983. V. 28. № 1. P. 355; *Polymer J.* 1987. V. 19. № 1. P. 81.
 135. *Wood A. St.* // *Modern Plastics*. 1989. № 3. P. 40.
- Институт химической физики
АН СССР**

Al. Al. Berlin, L. K. Pakhomova

**POLYMER MATRICES FOR HIGH-STRONG REINFORCED
COMPOSITIONS**

Summary

The problem of creation of matrices for reinforced polymer compositional materials is reviewed. The requests to polymer matrices are discussed from the view-point of attainment of maximal strength characteristics of polymer compositional materials. Three groups of contrary characteristics should be satisfied: strength, rigidity and heat-resistance; plasticity, breaking strength and impact strength; adaptability to manufacture taking into account economical, ecological and conjecture aspects. Some correlations between chemical structure and main characteristics of a polymer matrix: modulus of elasticity, flow limit (for forced rubberlike elasticity), glass transition temperature and other parameters are discussed. Particular properties of thermoreactive (epoxide, polyester, urea- and phenol-formaldehyde resins, oligoimides, polyvsanes, isocyanates, carbodiimides, cyane esters, cyanamides and so on) and thermoplastic (polyester ketone, polyestereether ketone, polyester sulfone, polyester imide, polyimides, polybenzimidazole, liquid crystalline and other) binders are described. The drawbacks and advantages of both of them and methods of improving of their quality by means of modification – addition of rubbers and thermoplastics to thermoreactive systems, combination of binders of different types – are discussed. The most perespective ways of further studies and developments are proposed.