

Лекция №12

ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ СО СПЕЦИАЛЬНЫМИ СВОЙСТВАМИ

Применение наполнителей дает возможность на одной и той же полимерной основе (матрице) получить ряд материалов с различными свойствами. При этом наполнитель может оказывать влияние на свойства, характерные для полимерной матрицы (прочность, плотность), расширять интервал температур и снижать уровень механических потерь, улучшать электроизоляционные свойства и т.д. Многие наполнители практически не влияют на физико-механические характеристики полимерного материала, а используются только для его удешевления. В ряде случаев, однако, полимерному материалу необходимо придать свойства, не заложенные в химической природе матрицы, такие как электро- и теплопроводность, фрикционность и антифрикционность и др. В таких случаях создают ПКМ со специальными свойствами.

12.1. Антифрикционные полимерные композиты

Современная техника не может обойтись без узлов трения, в которых необходимы низкая сила трения и высокая устойчивость к истиранию. К таким узлам относятся всевозможные подшипники, вкладыши, втулки, шарнирные соединения, шестеренчатые передачи, направляющие механизмов и многие другие. Для изготовления таких узлов используют специальные материалы, в качестве которых больше всего подходят антифрикционные сплавы на основе свинца или олова, такие как бронза, баббит и др. Но эти материалы дороги и не всегда отвечают всем необходимым эксплуатационным и технологическим требованиям. Поэтому имеется необходимость в более широком выборе антифрикционных материалов.

Для этих целей полимеры привлекательны по нескольким причинам:

- легкость (технологичность) переработки,
- низкий удельный вес,
- высокая коррозионная стойкость.

Последнее свойство наиболее важно в узлах, работающих в агрессивных средах и в контакте с пищевыми, фармацевтическими и косметическими продуктами.

12.1.1. Требования к материалам узлов трения.

Основным критерием при выборе материала подшипника являются затраты энергии (A) на трение:

$$A = \mu P v ,$$

где P – нормально приложенное к трущейся поверхности напряжение (МПа), v – относительная скорость движения поверхностей (м/с), μ – коэффициент трения.

Поэтому одним из наиболее важных требований к материалам узлов трения является *низкий коэффициент трения*. Для материалов подшипников коэффициент трения не должен превышать 0,2.

Не менее важной характеристикой материала узла трения является высокая стойкость к абразивному износу – *износостойкость*. *Износостойкость* – это потеря материала с трущихся поверхностей. Она измеряется объемом V потерянного материала на единицу затраченной на истирание энергии ($V/Pv\mu$, см²/Н). Иногда ее измеряют глубиной истирания материала в единицу времени (мкм/ч) при определенных значениях P и v , но эта величина менее строго учитывает все условия испытания. Основной характеристикой, определяющей износостойкость материала, является предел текучести материала при сдвиге σ_T . Установлено, что сдвиговое напряжение $\tau = P\mu$ в зоне контакта не должно превышать предела текучести материала при сдвиге.

Многие узлы трения работают при очень высоких механических нагрузках. Вместе с тем они должны при этом сохранять свои форму и размеры. Поэтому для материалов подшипников крайне важны высокий *модуль упругости E* и *твердость H* .

Как уже отмечалось, при работе узла трения в нем выделяется энергия A в виде тепла, и узел может существенно разогреваться. Поэтому при работе узла трения требуется отвод тепла от зоны контакта. Для этого материал должен обладать высокой *теплопроводностью* и высокой *температурой размягчения*. Материалы с низкой температурой размягчения работают в узлах трения очень неустойчиво.

Итак, основными требованиями к материалу узла трения являются:

- низкий коэффициент трения (скольжения) μ не более 0,2;
- высокая износостойкость (износ не более 0,02 см²/Н);
- высокий предел текучести при сдвиге σ_T ;
- высокая твердость (модуль упругости);
- высокая теплопроводность;
- высокая температура размягчения.

Некоторые из этих характеристик у полимеров приведены в таблице 12.1.

Таблица 12.1 - Коэффициент трения и износостойкость полимеров (трение о низкоуглеродистую сталь при нагрузке 12 Н/см²)

Полимер	Износостойкость, см ² /Н	Коэффициент трения μ
Полиэфир	17	0,5
Поликарбонат	41	0,6
Поливинилхлорид	50	0,45
Полиамид 66	10	0,15-0,4
Политетрафторэтилен	46	0,02 – 0,2
Полиэтилен высокой плотности	4,2	0,2 – 0,6
Полипропилен	22	0,4-0,6
Полиимид	2,1	0,68
Полиметилметакрилат	18	0,6

Как видно из таблицы, удовлетворительным коэффициентом трения обладает только политетрафторэтилен (ПТФЭ). Это обусловлено тем, что на поверхности ПТФЭ при трении образуется тонкая пленка полимера с высокоориентированными в направлении трения макромолекулами. Эти макромолекулы из-за низкого межмолекулярного взаимодействия ПТФЭ легко скользят относительно друг друга и обеспечивают его низкий коэффициент трения о твердую поверхность.

Однако по износостойкости ПТФЭ не пригоден для изготовления узлов трения, как не пригоден ни один из полимеров. Кроме того, все полимеры обладают очень низкой теплопроводностью. Поэтому очевидна необходимость в модифицировании свойств полимеров для возможности их использования в узлах трения.

12.1.2. Придание полимерам антифрикционности

Оказалось, что практически любой твердый дисперсный наполнитель (например, мел, каолин, асбест и др.) повышает стойкость полимера к абразивному износу. Кроме того, твердые высокодисперсные наполнители эффективно увеличивают твердость и температуру размягчения полимеров и

менее эффективно повышают их теплопроводность. Так, износ ПТФЭ при введении в него 30 масс. % мела снижается с 46 до 0,16 см²/Н. Однако большинство высокодисперсных наполнителей повышают коэффициент трения полимера. Поэтому необходимо использовать дисперсные наполнители с низким коэффициентом трения.

К дисперсным наполнителям, *снижающим коэффициент трения полимеров*, относятся порошки графита, дисульфида молибдена, бронзы, некоторых селенидов и йодидов металлов. Все эти материалы являются хорошими сухими смазками. Низкий коэффициент трения этих соединений обусловлен их слоистой структурой и низкой энергией связи между слоями. При воздействии нагрузки слои движутся относительно друг друга и обеспечивают низкую силу трения. Например, MoS₂ состоит из слоев, в которых атом Мо окружен четырьмя атомами серы, а слои слабо связаны между собой через атомы серы. Таким же антифрикционным наполнителем для большинства полимеров может служить и порошок ПТФЭ.

Введение этих порошков весьма существенно снижает коэффициент трения многих полимеров (термопластов и реактопластов), особенно тех, которые характеризуются высоким его значением. Так μ полиамида при введении 30 мас. % MoS₂ снижается с 0,4 до 0,05. Это уменьшает энергию, затрачиваемую на преодоление силы трения, и, как следствие, снижает износ полимера и тепловыделение в узле трения. Полимеры с такими добавками можно применять без специальных жидких смазок, поскольку сами наполнители являются хорошими смазками. Исключение потребности в смазке является положительным качеством для некоторых специфических областей применения узлов трения, где попадание смазки недопустимо.

12.1.3. Повышение стойкости полимеров к истиранию

Однако перечисленные выше дисперсные наполнители слабо повышают твердость и предел текучести полимера при сдвиге, и, как результат, недостаточно увеличивают износостойкость полимеров. Более эффективно повышают твердость и предел текучести при сдвиге полимеров *волокнистые наполнители*, такие как стеклянное и углеродное волокна, асбест и другие. Кроме того, волокнистые наполнители повышают прочность полимеров, что важно для увеличения нагрузочной способности подшипников. Поэтому антифрикционные дисперсные наполнители в ПКМ применяют, как правило, совместно с волокнистыми наполнителями. Их совместное применение повышает ресурс работы подшипников из ПКМ как за счет снижения коэффициента трения, так и за счет повышения предела текучести полимера.

Температурная стабилизация узлов трения. Итак, мы познакомились с тем, как можно бороться с проблемой высокого коэффициента трения и низкой стойкости к истиранию полимеров. Но остается еще одна существенная проблема – это низкая теплопроводность и теплостойкость полимеров. При высоких нагрузках P и скоростях v эксплуатации в узле трения наблюдается большое тепловыделение ($Pv\mu$) даже при низких коэффициентах трения. Из-за малой теплопроводности полимера его трущаяся поверхность быстро разогревается, а из-за низкой температуры размягчения она начинает деформироваться, и подшипник выходит из строя. Для полимерных подшипников это выливается в серьезную проблему. Из перечисленных выше антифрикционных и волокнистых наполнителей наиболее высокой теплопроводностью обладает графит, но и его введение не решает этой проблемы. Для этого требуются наполнители с более высокой теплопроводностью. Такими наполнителями являются *порошки металлов*, таких как медь, свинец, бронза и другие. Введение в полимер наряду с антифрикционными и волокнистыми наполнителями порошков металлов значительно повышают рабочий предел Pv подшипников из ПКМ.

Наиболее эффективный отвод тепла имеет место, когда частицы металла в ПКМ соприкасаются (не разделены прослойкой полимера). Для этого необходимо введение до 70÷90 мас. % (28÷35 об. %) металлического порошка, что экономически невыгодно и ведет к снижению прочности композита. Для повышения термостабильности подшипников применяют другой подход – используют теплопроводящий каркас из металлической сетки. Каркас из пористого металла или из пространственной металлической сетки пропитывают антифрикционной полимерной композицией. В качестве каркаса обычно используют спеченный бронзовый порошок или бронзовую проволочную сетку. Этот каркас пропитывают ПТФЭ или антифрикционной композицией на основе ПТФЭ. Эта композиция содержит волокнистый наполнитель и металлический порошок (например, свинец). Использование композиции для пропитки значительно эффективнее, чем чистого ПТФЭ. Металлический каркас обеспечивает механическую прочность подшипника и хороший теплоотвод, а пропитка из ПКМ играет роль сухой смазки. Но и такие подшипники при работе в жестких условиях (при высоких значениях Pv) сильно разогреваются, что ограничивает их нагрузочную способность.

Для дальнейшего повышения жесткости конструкции подшипника и улучшения теплосъема подшипник делают в виде вкладыша в стальной каркас. Тонкую ленту из пропитанной антифрикционным составом (ПТФЭ, свинец и др.) сетки приваривают внутрь стального каркаса. Вкладыш обеспечивает низкий коэффициент трения и самосмазывающие свойства, а

стальная обойма несет механическую нагрузку и отводит тепло. Даже небольшая толщина антифрикционного покрытия обеспечивает достаточно эффективный теплоотвод из зоны трения.

Влияние свойств полимерной матрицы на термостабильность антифрикционных ПКМ. Механические свойства и коэффициент трения полимеров сильно зависят от температуры. Для всех полимеров и композиций на их основе в определенной области температур наблюдается нестабильность коэффициента трения (рис. 12.1). У некоторых полимеров таких областей может быть несколько, что определяется его химическим строением. Эта нестабильность μ связана с увеличением подвижности (расстекловыванием) сегментов или боковых заместителей либо с плавлением кристаллических областей. Эксплуатация узлов трения из ПКМ в этой температурной области недопустима. Для повышения температурного интервала работы и нагрузочной способности подшипников необходимо изготавливать их из жесткоцепных полимеров с минимумом длинных и гибких боковых заместителей. Для этого нужны полимеры с высокой температурой размягчения.

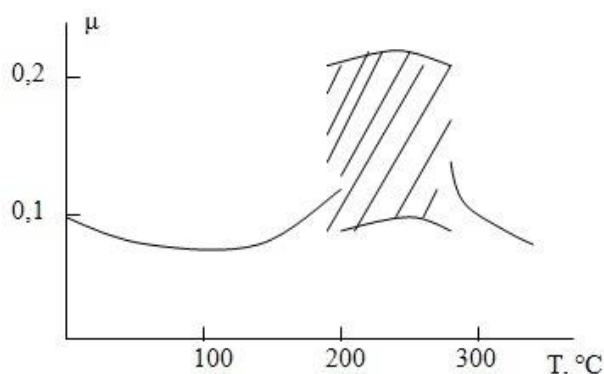


Рис. 12.1. Зависимость коэффициента трения композиции на основе полипропилена, наполненного дисульфидом молибдена

Итак, чем выше температура размягчения полимера, тем более высокие нагрузки выдерживает узел трения из ПКМ на его основе. Наиболее жесткоцепными полимерами являются полиимиды, полимеры с сопряженными ароматическими ядрами, лестничные полиарилены. Высокой теплостойкостью обладают густосетчатые полимеры. Поэтому полимерные композиты с высокой нагрузочной способностью можно получить на основе жесткоцепных реактопластов.

12.1.4. Промышленные антифрикционные полимерные материалы

Как уже отмечалось, наиболее важными характеристиками узлов трения являются предельные нагрузки P и предельная величина Pv . Эти критерии лежат в основе выбора антифрикционных ПКМ.

Композиции с использованием ПТФЭ. Благодаря очень низкому коэффициенту трения ПТФЭ является очень привлекательным материалом для использования в подшипниках. Здесь можно выделить два основных направления использования ПТФЭ: в качестве основы антифрикционных ПКМ, в качестве наполнителя антифрикционных ПКМ.

Композиции с матрицей из ПТФЭ. ПТФЭ имеет очень низкую твердость и предел текучести при сдвиге, поэтому его обязательно наполняют асбестовым или стеклянным волокном. Волокна повышают коэффициент трения ПТФЭ, поэтому в композиции вводят графит или дисульфид молибдена. И даже такие композиции хорошо работают только при невысоких нагрузках Pv до 0,1 МПа·м/с, что связано с низкой прочностью ПТФЭ. Резко повышают износостойкость композиции порошки свинца или бронзы или их смесь (рис. 12.2). Такое действие этих металлов связывают не только с тем, что они отводят тепло от зоны трения, но и, как считают, образуют на трущейся поверхности соединение с высокой износостойкостью. Наиболее широко используемая композиция на основе ПТФЭ содержит 20 % стекловолокна, 20 % графита и 20 % бронзы.

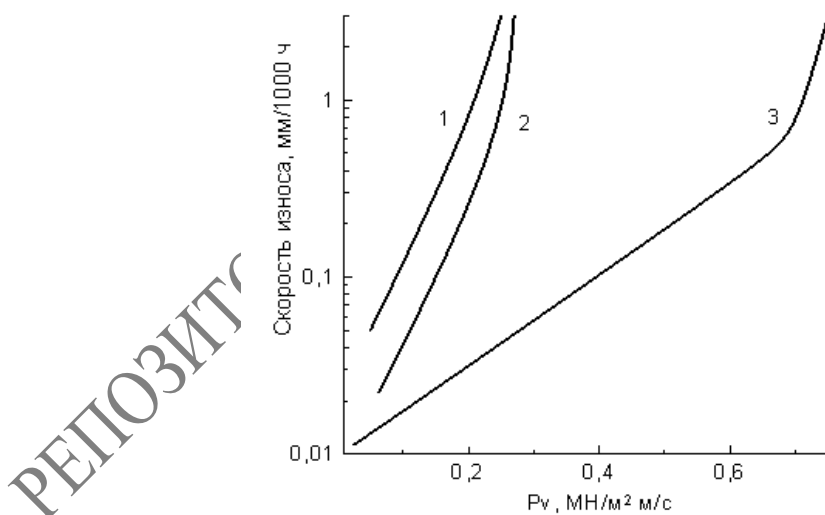


Рис. 12.2. Зависимость скорости изнашивания композиций на основе ПТФЭ, содержащей: 20 % стекловолокна (1); 40 % графита (2); 20 % бронзы и 20 % графита (3)

Композиции, наполненные ПТФЭ. Волокнами или порошком ПТФЭ наполняют как термопласты, так и реактопласты. Однако для этого используют только высокотвердые термопласты, такие как

полиформальдегид или полиимид, и реактопласты. Введение ПТФЭ в термопласты повышает их износостойкость в 3÷4 раза, а в реактопласты – в 8÷10 раз. Композиции на основе реактопластов (фенолформальдегидные, эпоксидные, кремнийорганические композиции) могут содержать дополнительно высокомодульный волокнистый наполнитель, порошок графита или свинца. Предельная рабочая температура такого подшипника определяется рабочей температурой полимерного связующего. Подшипники из этих композиций хорошо работают при высоких нагрузках P , но не выдерживают очень высоких скоростей v , что связано с их низкой теплопроводностью.

Однако следует отметить недостаток всех композиций, содержащих ПТФЭ, – это их неудовлетворительная работа в узлах трения со смазкой. Смазка экранирует непосредственное воздействие трущейся поверхности на фторопласт, и на его поверхности тонкий слой из высокоориентированных волокон не образуется. В результате коэффициент трения таких материалов оказывается такой же, как и без ПТФЭ.

Композиции на основе термопластов. Имеется немало антифрикционных композиций, не содержащих фторопласта. Наиболее широкое применение нашли композиты на основе *полиамида*, наполненного дисульфидом молибдена. Они устойчиво работают до Pv порядка 0,1÷0,15 МПа·м/с. Ее главным достоинством является легкость переработки и низкий удельный вес.

Применяют также композиции из *полиимида*, наполненного графитом. Эти материалы устойчиво работают при температурах до 150 °С. Наполнение полиимида графитом является более эффективным, чем наполнение порошком ПТФЭ. Это обусловлено тем, что ПТФЭ снижает механические характеристики полиимида.

Композиции на основе реактопластов. Использование реактопластов в качестве связующего для антифрикционных композиций позволяет существенно повысить предельные нагрузки и температуру эксплуатации узлов трения. Наиболее известной является композиция на основе *фенолформальдегидного связующего*, наполненного асбестом и графитом. Дополнительное введение в эту композицию MoS_2 оказалось малоэффективным. Более существенное снижение износа материала наблюдается при его пропитке минеральным маслом. Такие композиции могут работать при Pv до 35 МПа·м/с. Однако эти композиции плохо выдерживают большие скорости скольжения из-за низкой теплопроводности материала.

12.2. Негорючие ПКМ

12.2.1. Характеристики горючести полимерных материалов

Во многих отраслях техники и промышленности к полимерным материалам предъявляются жесткие требования к испытаниям на огнестойкость или горючесть. Например, при строительстве жилых или административных зданий должны использоваться только те материалы, которые позволяют обеспечить пожаробезопасность самих зданий и живущих в них людей. Еще острее эта проблема стоит в транспорте, особенно авиационном, где люди могут погибнуть только лишь из-за выделения дыма и ядовитых газов при горении.

Наиболее важными характеристиками горючести материала являются следующие:

- легкость его загорания;
- возможность горения материала после вынесения из пламени;
- скорость распространения пламени по поверхности объекта;
- количество тепла, выделяющегося при горении;
- сопротивление материала воздействию пламени (огнестойкость);
- легкость тушения огня;
- количество выделяющегося дыма;
- количество и токсичность образующихся продуктов при пиролизе или горении.

Пластмассы органического происхождения в большинстве случаев горючи, но имеют различную температуру воспламенения и интенсивность сгорания. Известно большое разнообразие стандартов по определению горючести полимерных материалов. Многие из них по своей сущности очень похожи. Так существует целый ряд стандартов, в основе которых лежит измерение параметров горения при сжигании бруска полимера.

Согласно ГОСТ 17088-71 техника определения горючести состоит в следующем. Пламя газовой горелки регулируют так, чтобы высота его равнялась 10 см (рис. 12.3), затем горелку устанавливают под углом 45°. Стандартный брусок из испытуемого материала укрепляют на штативе в горизонтальном положении и вносят его в пламя горелки на 1 мин. По истечении 1 мин кран горелки закрывают и по секундомеру отмечают время горения бруска вне пламени горелки. Испытания на горючесть производят на стандартных брусках размером 120×15×10 мм. Горючесть материала при этом характеризуют следующими параметрами:

- 1) временем горения после выноса из пламени;
- 2) скоростью распространения пламени (см/мин);

- 3) наличием падающих горящих капель;
- 4) способностью капель, падающих с высоты 30 см, зажигать вату.

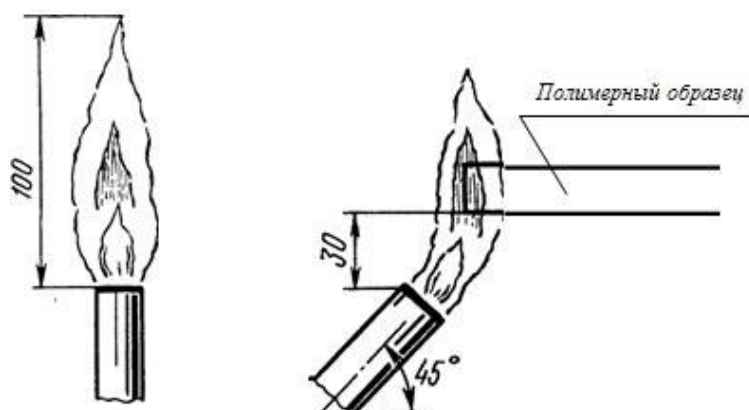


Рис. 12.3. Определение огнестойкости пластмасс

Согласно выше указанному ГОСТу полимеры по способности поддерживать пламя разделяются на три группы:

- 1) образец не горит после выноса из пламени горелки;
- 2) образец горит после выноса из пламени менее 15 с;
- 3) образец горит после выноса из пламени более 15 с.

Другим методом оценки горючести полимерных материалов является кислородный индекс. Согласно этому методу образец располагают в вертикальном положении в стеклянной трубке, в которую подают смесь кислорода и азота. При этом соотношение количеств газов можно регулировать. *Кислородный индекс (КИ)* численно равен минимальной концентрации кислорода в смеси газов, необходимой для поддержания горения после воспламенения образца. Считается, что этот метод дает наиболее достоверную информацию о горючести материала. Он рекомендован ИСО (международная организация по стандартизации) для оценки горючести полимеров. Материалы с $КИ \geq 21$ относят к трудновоспламеняемым, а с $КИ \geq 27$ попадают в группу трудногорючих.

Под огнестойкостью подразумевают способность элементов или конструкций сохранять несущую способность, а также сопротивляться образованию сквозных отверстий, прогреву до критических температур и распространению огня. Для определения огнестойкости образец полимерного материала в виде куба объемом 80 см^3 помещают на 20 мин в муфельную печь при $750 \text{ }^\circ\text{C}$. Материал считают негорючим, если он в течение 20 с не начинает равномерно гореть, а его температура не превосходит более чем на $50 \text{ }^\circ\text{C}$ первоначальную температуру муфельной печи.

Пределом огнестойкости считают время от начала стандартного огневого испытания образцов до возникновения в них одного из предельных состояний. Предел огнестойкости отражает длительность сохранения рабочих функций изделий не только при воздействии высокой температуры или огня, но и одновременно при действии механической нагрузки. В этом смысле понятия горючесть и огнестойкость неадекватны: изделие может быть изготовлено из негорючего материала, но быстро разрушиться под влиянием огня или высокой температуры.

Для определения *плотности дыма*, выделяющегося при горении или деструкции полимерных материалов, измеряют коэффициент пропускания стандартного объема, в котором находится объект дымовыделения. Оборудование для проведения эксперимента сконструировано так, чтобы можно было наблюдать за процессами горения и дымовыделения. Этот метод дает возможность оценить вероятную интенсивность образования дыма при активном горении или разложении того или иного полимерного материала. Стандартный образец имеет размеры $25,4 \times 25,4 \times 6,2$ мм. Коэффициент светопоглощения определяют через каждые 15 с, средние значения наносят на график, самая верхняя точка которого соответствует максимальной плотности дыма. Площадь под кривой характеризует общее количество дыма, выделившегося при горении или разложении полимерного материала. Плотность дыма рассчитывают по общему количеству дыма, образовавшегося в камере в течение 4 мин.

По стандарту СЭВ 383-76 различают негораемые, трудногораемые и сгораемые материалы. *Негораемым* материалом считается материал, который под воздействием огня или высокой температуры не воспламеняется, не тлеет и не обугливается. *Трудногораемый* – воспламеняется, тлеет или обугливается только под действием источника огня или высокой температуры, а после его удаления горение или тление прекращается. *Сгораемый* материал и после удаления источника зажигания продолжает гореть, тлеть или обугливаться.

Выше приведены лишь некоторые из классификаций полимерных материалов по отношению к горению. Различных классификаций существует большое количество, как и стандартов, по которым определяются горючие свойства полимеров.

Следует отметить, что ни один метод испытания горючести в самостоятельном виде не может дать информацию об истинной пожароопасности полимерных материалов. Поэтому наблюдается тенденция к разработке комплексных критериев пожароопасности полимеров.

12.2.2. Методы снижения горючести полимеров

Почти все полимеры легко могут быть подвержены горению с выделением большого количества дыма, образованием токсичных продуктов. Не горят только сильно галогенированные полимеры, такие как поливинилхлорид, перхлорвиниловая смола, многие фторопласты. Поэтому для большинства полимеров стоит задача снижения их горючести.

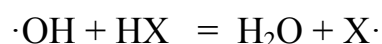
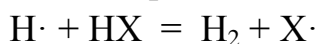
Введение специальных добавок в полимеры может способствовать снижению его горючести вследствие изменения характера процессов, происходящих при деструкции полимера, или блокирования процесса горения негорючими или ингибирующими веществами. Вещества, способные ингибировать процессы горения, называют *антипиренами*. Различают антипирены, действующие в газообразной фазе (например, галогениды сурьмы), и твердые антипирены (такие как фосфат аммония), а также антипирены, действующие и в газообразной, и в твердой фазах. Антипирены могут выступать в роли наполнителей, агентов снижения интенсивности образования пламени, модификаторов продуктов пиролиза, ингибиторов свободных радикалов, а также могут одновременно выполнять две или несколько функций.

Существует много различных видов антипиренов, при выборе которых исходят из требований, предъявляемых к материалу конкретного назначения. При этом должны быть учтены не только требования к эксплуатационным характеристикам, но и технологическим параметрам его получения и переработки в изделия.

Различают несколько механизмов замедления процессов горения с помощью антипиренов.

1. Ингибирование свободнорадикальных процессов, происходящих при разложении полимера, вследствие образования веществ, способных взаимодействовать со свободными радикалами с образованием радикалов с меньшей реакционной способностью.

Замедлению горения способствует введение веществ, содержащих галогены (хлор, бром, фтор, йод), азот, фосфор и бор. Ингибирование процесса горения в данном случае связано с протеканием реакций гибели активных центров – атомов водорода, кислорода и гидроксильных радикалов:



Здесь X – атом галогена.

Для однопольных соединений эффективность галогенсодержащих антипиренов убывает в ряду $I > Br > Cl > F$. Наибольшее практическое

применение находят бром- и хлорсодержащие антипирены. Наибольшей эффективностью обладают соединения углерод-галоген с пониженной энергией связи. Таковыми являются галогенсодержащие алифатические соединения. Чаще всего используют хлорированный парафин, содержащий до 70 % связанного хлора. Реже применяют ароматические хлор- или бромсодержащие соединения, например, декабромдифенилоксид, тетрахлорфталиевый ангидрид. Ароматические соединения более устойчивы и поэтому в меньшей степени снижают горючесть, но благодаря этому они оказывают меньшее деструктурирующее влияние на полимерную композицию.

Эффективными ингибиторами процессов горения и тления различных полимеров являются *органические соединения фосфора*, действие которых объясняется следующим образом. При пиролизе полимеров, содержащих соединения фосфора, происходит образование фосфорной кислоты и ее ангидридов, которые катализируют дегидратацию и дегидрирование, способствуют процессу карбонизации. Продукты пиролиза соединений фосфора ингибируют реакции в газовой фазе за счет дезактивации активных радикалов в пламени.

2. Образование защитного слоя на поверхности полимера, непроницаемого для кислорода или изолирующего полимер от дальнейшего нагревания.

Механизм действия целого ряда антипиренов (силикаты и алюмосиликаты, бораты металлов, фосфаты, их органические производные) обусловлен преобладающим влиянием на процесс горения образующихся на поверхности защитных слоев. Эти слои состоят из нелетучих остатков (главным образом — окислов металлов), образующихся при разложении неорганических соединений. Антипирены, которые способны создавать плотные поверхностные защитные слои, создают своего рода физический барьер действию пламени на полимер, затрудняют диффузию горючих газов в пламя. К таким антипиренам относят метаборат бария ($BaB_2O_4 \cdot H_2O$), борат цинка, тетрафторборат аммония.

Так, полифосфорные кислоты и ангидриды, образующиеся при горении полимеров, содержащих соединения фосфора, снижают кислородопроницаемость пенококса, образующегося на поверхности горящего полимера, и тем самым замедляют горение. Примерами таких антипиренов являются диаммонийфосфат, магнийортофосфат и др.

3. Выделение негорючих (инертных) газов, препятствующих подводу кислорода в зону горения. При применении в качестве антипиренов неорганических галогенов замедление горения полимеров может происходить по следующему механизму. NH_4Cl или NH_4Br

при температурах выше 200 и 250 °С соответственно разлагаются на аммиак, HCl и HBr. Газообразные HCl и HBr подавляют горение. Кроме этого, уменьшается процентное содержание кислорода в газовой фазе, что также замедляет горение.

4. Разложение антипиренов или взаимодействие антипиренов и продуктов их деструкции с другими веществами с поглощением тепла, что способствует уменьшению температуры ниже точки воспламенения.

Большую группу веществ, применяемых в качестве антипиренов, составляют вещества, эндотермически разлагающиеся с образованием негорючих продуктов. Сюда можно отнести гидроокиси алюминия, магния, цинка, гидратированные карбонаты металлов, мочевины, дициандиамида и многие другие вещества. Механизм действия таких антипиренов связан с чисто физическим влиянием на тепловой баланс процесса горения. На разложение антипирена, испарение продуктов затрачивается тепло. В результате понижается температура конденсированной фазы. Негорючие продукты, в свою очередь, разбавляют топливо в пламенной зоне реакции, снижают температуру пламени и тем самым уменьшают обратный тепловой поток на поверхность горючего материала. В целом наблюдается замедление процесса горения.

Одним из таких наиболее важных и сравнительно дешевых антипиренов является *тригидрат оксида алюминия* (гипс) $Al(OH)_3$. Он обладает малой удельной поверхностью и размером частиц от 45 мкм для грубодисперсных сортов до 1 мкм и менее – у тонкодисперсных сортов. Его эффективность обусловлена отводом тепла (1,41 кДж/г) из зоны горения вследствие интенсивного выделения при 230 °С связанной воды (34,6 %). Эта температура близка к температуре воспламенения многих органических веществ. Для существенного повышения огнестойкости полимеров необходимо использовать довольно высокие степени наполнения (от 20 до 250 частей гидроксида алюминия на 100 частей полимера в зависимости от его вида). Это приводит к повышению хрупкости ПКМ, что является главным недостатком этого антипирена.

5. Предотвращение распространения пламени в процессе горения, вследствие дополнительных затрат тепловой энергии на нагревание порошкообразного наполнителя и уменьшения температуры ниже критической точки.

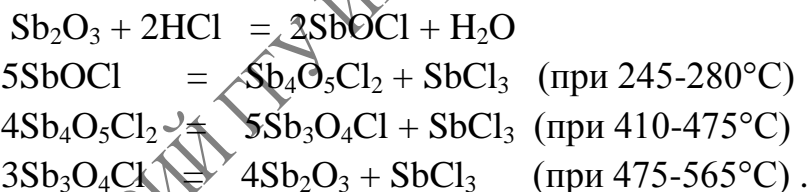
Введение негорючих наполнителей в полимеры позволяет снизить содержание горючей составляющей материала, повлиять на теплофизические характеристики последнего и на условия тепло- и массообмена при горении.

Для этой цели кроме дисперсных наполнителей (мел, песок) могут применяться и волокнистые (стеклянные волокна, асбест). Обычно для снижения горючести материала наполнители вводят в большом количестве (> 20 мас. %).

Одним из наиболее эффективных антипиренов является оксид сурьмы, используемый в количестве $1 \div 15$ мас. %. Sb_2O_3 – кристаллический минеральный порошок белого цвета. Он характеризуется высокой плотностью ($5,3 \div 5,8$ г/см³), размером частиц $0,8 \div 2,5$ мкм и масляным числом $9 \div 12$ см³/100 г. Его вводят в полимеры в количестве $1 \div 15$ мас. %.

В некоторых случаях одновременное присутствие в композиции двух или более веществ, препятствующих образованию пламени, способствует достижению значительно большего эффекта (синергизм) по сравнению с эффектами, наблюдаемыми при использовании тех же веществ отдельно (*синергизм* – сверхаддитивное совместное действие двух веществ).

Самым эффективным антипиреном в настоящее время является оксид сурьмы в сочетании с галогенсодержащими органическими соединениями (оптимальное мольное соотношение $\text{Sb}:\text{Cl} = 1:3$). Эта смесь обладает синергическим эффектом. Предположительный механизм действия этой смеси следующий. Выделяющийся при горении полимера из галогеноорганического соединения хлористый водород взаимодействует с оксидом сурьмы с образованием оксихлорида сурьмы, который, в свою очередь, может разлагаться с выделением трихлорида сурьмы:



Образующийся на конечной стадии оксид сурьмы Sb_2O_3 , являясь порошкообразным наполнителем, вносит свой вклад в замедление горения, создавая дополнительные препятствия для распространения пламени. Газообразный трихлорид сурьмы SbCl_3 , в свою очередь, ограничивает подвод кислорода в зону горения. Образование различных соединений при этом сопровождается эндотермическим эффектом, что отнимает энергию от зоны горения и замедляет его.

12.3. Электропроводящие полимерные материалы

Электропроводящие составы на основе полимерных материалов нашли широкое применение в радиотехнике, электронике, авиастроении и других областях техники для создания электрических контактов или экранирования

узлов приборов. Особенно большое применение электропроводящие полимеры получили для защиты радиоэлектронной аппаратуры от излучения “паразитной” высокочастотной энергии через разъемные СВЧ-тракты.

В настоящее время существуют две тенденции развития научно-исследовательских работ в области создания электропроводящих композиционных материалов. Одна из них – создание электропроводящих композиционных материалов на основе различных полимерных связующих с электропроводящими наполнителями, другая – синтез полимеров с электропроводящими свойствами.

12.3.1 Электропроводящие полимерные композиты

Электропроводящие композиционные материалы, состоящие из полимерного связующего и электропроводящего наполнителя, имеют ряд преимуществ по сравнению с металлическими проводниками: высокую коррозионную стойкость, способность перерабатываться в изделия сложной формы и эксплуатироваться при многократных деформациях. Возможность получения полимерных материалов с электропроводностью, изменяющейся в широком интервале – от значений, характерных для диэлектриков, до значений, позволяющих использовать композиции в качестве токопроводящих материалов, обеспечивает все возрастающее применение таких материалов в электротехнике. Сложный комплекс требований, предъявляемых к композиционным материалам с электропроводящими свойствами, в значительной степени можно удовлетворить выбором и оптимизацией характеристик применяемых материалов.

Создание композиционных материалов с повышенной электропроводностью ведется, в основном, с использованием в полимерах различных электропроводящих наполнителей. Для получения электропроводящих полимерных материалов широко применяют металлические наполнители, к которым относятся различные мелкодисперсные порошки серебра, меди, золота, карбонильного железа, посеребренного никеля и другие. В качестве связующего в таких композиционных материалах используются низко- и высокомолекулярные полимеры, клеевые составы, лаки, эмали. При создании электропроводящих эластомеров с низким удельным объемным электросопротивлением, одновременно обладающих высокими показателями упруго-эластических свойств, целесообразно использовать углеродные наполнители: технический углерод различных марок, графит, в том числе модифицированные металлами углеграфитовые волокна.

Механизм электропроводности полимерных композиций заключается в следующем. Для осуществления электропроводности полимерных композиций с наполнителем необходимо сближение частиц наполнителя до непосредственного контакта или до расстояния порядка несколько ангстрем. И в том и в другом случае путь для прохождения электрического тока будет представлять собой электрическую цепь контактов сближенных частиц наполнителя. Следовательно, для прохождения электрического тока необходима *ориентация частиц наполнителя в цепочечные структуры*. Если частицы в системе расположены беспорядочно, то для осуществления непрерывных цепей сближения или контактов необходимо наличие большого содержания наполнителя. Необходимая для электропроводности концентрация наполнителя зависит от размеров частиц, контактного сопротивления между ними и расположения частиц в полимерной матрице. Наиболее благоприятное для электропроводности расположение частиц – по линиям, параллельным направлению электрического тока. Важное значение имеет геометрическая форма наполнителя. Чем больше развита поверхность частицы, тем благоприятнее условия для создания цепочечных структур. Перенос заряда осуществляется по цепочкам, состоящим из частиц наполнителя, между которыми имеется непосредственный контакт. Поэтому главной задачей при создании электропроводящей полимерной композиции является обеспечение непрерывной цепочечной структуры электропроводящего наполнителя в полимерной матрице.

Важно отметить, что изменение электропроводности с увеличением степени наполнения носит нелинейный характер. Каждая система характеризуется некоторой критической степенью наполнения, при которой электропроводность изменяется скачкообразно на несколько порядков. Это обусловлено образованием цепочечных проводящих структур или проводящих кластеров, играющих роль каналов проводимости в образце. Как правило, для порошкообразных металлических наполнителей с квазисферической формой частиц критическая степень наполнения весьма высока. Так, для получения материала с удельным объемным электрическим сопротивлением 10^{-3} Ом·м в полиметилметакрилат необходимо ввести 60 ÷ 90 % масс. порошка никеля со средним размером частиц 10 мкм, а с удельным объемным электрическим сопротивлением 10^{-8} Ом·м следует ввести 75% порошка серебра. Очевидно, при высоких степенях наполнения существенно изменяются физико-механические свойства материала.

Поверхностная химическая обработка металлических порошков, увеличивающая сродство наполнителя к полимерной матрице, позволяет уменьшить критическую степень наполнения. При этом происходит более

равномерное распределение наполнителя в объеме образца, и бесконечный электропроводящий кластер образуется при более низких степенях наполнения. Так, при обработке порошка меди щелочью с последующей прививкой ангидрида дикарбоновой кислоты, удельное объемное электрическое сопротивление материала на основе ненасыщенного полиэфира уже при 10%-ном наполнении снижается до 10^4 Ом·м, в то время как такое же наполнение необработанным медным порошком практически не оказывает влияния на этот показатель.

Для снижения критической степени наполнения используют наполнители с частицами удлиненной или плоской формы. Известно применение в качестве электропроводящего наполнителя алюминиевых или никелевых хлопьев, серебра с чешуйчатой формой частиц, а также волокон из стали, меди и других металлов (табл. 12.2).

Таблица 12.2. Наполнители для электропроводящих полимерных композитов

Наполнитель	Вид наполнителя	Степень наполнения C, % масс.	Удельное объемное электрическое сопротивление ρ , Ом·м
Серебро	Порошок	75	10^{-5}
	Частицы чешуйчатой формы	60	10^{-6}
Медь	Порошок	80	10^{-5}
	Волокно	8	10^{-2}
	Волокно	88	10^{-5}
Алюминий	Обработанный порошок	30	10^2
	Хлопья	30	10^{-3}
Технический углерод	Порошок	30	10^{-4}
Углеродное волокно	Волокно	20	10^{-2}

Значительная протяженность электропроводящих участков, обусловленная геометрией частиц, повышает вероятность создания надежного контакта и способствует образованию электропроводящего кластера при сравнительно небольших степенях наполнения. При этом наблюдается также увеличение коэффициента теплопроводности λ композита. Так, при введении 30 % порошкообразного алюминия $\lambda = 0,41$

Вт/(м·К), а при добавлении такого же количества алюминиевых хлопьев – 1,67 Вт/(м·К).

Широкое применение для придания полимерным материалам электропроводности нашли также углеродосодержащие материалы – технический углерод, графит, стеклоуглерод и др. Несмотря на то, что электропроводность собственно углеродных материалов ниже, чем металлов, они обладают выраженной способностью к структурированию в цепочечные кластеры. Это обуславливает получение полимеров с электропроводностью на уровне металлонаполненных материалов при сравнительно небольших степенях наполнения. Перспективным направлением создания электропроводящих полимерных материалов является формирование в полимерной матрице электропроводящего кластера на основе комплекса с переносом заряда.

12.3.2 Электропроводящие полимеры

Электропроводящие полимеры – класс полимеров, появившихся сравнительно недавно. В отличие от композиционных материалов на основе полимеров и электропроводящих наполнителей, в этих полимерах электропроводностью обладают уже сами макромолекулы или определенным образом построенные надмолекулярные образования, так называемые «супрамолекулы» – ассоциаты, включающие в свою структуру как органические макромолекулы, так и неорганические ионы.

За развитие этого направления в науке в последнее время неоднократно присуждались Нобелевские премии. Например, в 1996 г. премия по химии присуждена англичанину Харольду Крото и американцам Роберту Кёрлу и Ричарду Смолли за открытие фуллеренов; в 1999 г. премия по физике присуждена французскому ученому Пьеру Жилю де Жену за теорию жидких молекулярных кристаллов. В 2000 г. Алан Хигер (США) вместе с А. Мак-Диармидом (США) и Х. Ширакавой (Япония) стали лауреатами Нобелевской премии «за открытие и разработку полимеров-проводников». И наконец, в 2003 г. Нобелевская премия по физике была присуждена В.Л. Гинзбургу (Россия) за вклад в развитие теории сверхпроводимости.

Можно представить *три основных механизма переноса электронов* в макромолекулярном веществе:

1) транспорт электронов, осуществляемый окислительно-восстановительными молекулами, играющими роль подвижных переносчиков; транспорт может сопровождаться или не сопровождаться переносом электрона от одного переносчика к другому при их встрече;

2) «прыжковый» электронный перенос между окислительно-восстановительными группами, связанными с основным молекулярным каркасом или собранными в супрамолекулярный ассоциат за счет нековалентных взаимодействий;

3) электронная проводимость вдоль системы сопряженных π -связей, в которую могут входить другие группы, способные к передаче электрона, например напряженные циклические структуры, гетероатомы, имеющие свободные, не участвующие в образовании связей, электроны. В осуществлении процесса переноса электронов могут участвовать как органические, так и неорганические компоненты.

Полимеры с сопряженными связями обладают полупроводниковыми свойствами и в них можно инжектировать электроны с присоединенного к ним металлического электрода. Электропроводность таких полимеров чувствительна к освещению, и поэтому на их основе можно создавать различные светочувствительные устройства. На основе таких полимеров уже созданы световоды, полупроводниковые транзисторы и тиристоры. В ближайшее время на основе таких полимеров вполне вероятно будут реально созданы плоские телевизорные экраны, дорожные знаки, плоские дисплеи компьютерных мониторов, светящиеся белым светом внутренние стены медицинских учреждений.

Электронная структура молекул полимера с сопряженными связями в невозбужденном состоянии находится в равновесии, и их электропроводность, как правило, мала ($\sigma \approx 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$). Чтобы превратить такие полимеры в электропроводящие их модифицируют химически или электрохимически – «допируют». Допирование – это процесс придания полимерам электропроводности. В зависимости от допирующего компонента различают *p*-допирование, когда допирующий элемент стягивает на себя электроны и *n*-допирование, когда допирующий элемент отдает электроны. Техника допирования несложна, но имеет свою специфику, так как желательно добиться как можно более равномерного распределения «допанта» (вещества, которым допируют полимер).

Например, тонкие пленки **полиацетилена**, нанесенные в виде покрытий на полимерную подложку (полиэтилен, стекло и др.) получают погружением носителя в раствор катализатора, в качестве которого может быть использован $\text{NaBH}_4 \cdot \text{Co}(\text{NO}_3)_2$ при температуре -80°C , а затем при -30°C обработанную подложку вносят в атмосферу ацетилена. При этом полимеризация ацетилена, сорбированного на подложке, происходит за несколько секунд. После удаления катализатора получившуюся пленку полиацетилена обрабатывают допантом (например, парами иода, у которых

проводимость более $10^4 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{м}^{-1}$). Полученная пленка по внешнему виду напоминает алюминиевую фольгу, а по эластичности соответствует подложке (полиэтилен). Такой полупроводник является полупроводником *p*-типа (концентрация в полимере положительных зарядов – «дырок» – после введения допанта увеличивается в 10^9 раз, что и обеспечивает проводимость).

Пятифтористый мышьяк, хлор, бром увеличивают проводимость *p*-типа. Введение K, Na, AsF_5 (более 1%) резко меняет проводимость от дырочной к металлической, величина которой зависит от количества допанта. Полимерные листы из допированного полиацетилена способны преобразовывать световую энергию в электрическую с КПД близким к КПД кремниевых солнечных батарей (после термокаталитического старения их проводимость составляет $10^7 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{м}^{-1}$).

В отличие от ацетилена пиррол (получаемый из каменноугольной смолы) полимеризуется значительно легче электрохимическим способом. **Полипиррол** образует пленку на одном из электродов ячейки при пропускании через его раствор электрического тока. Допирование полипиррола проводят также электрохимическим методом. Стабилизируют свойства полипиррола, осаждая его на пористую ПВХ мембрану. Использование мембраны обеспечивает свободный ток ионов. Таким путем получают полипиррольные электроды, которые можно использовать в аккумуляторных батареях. Пластины можно изготовливать и прессованием порошка полипиррола, получаемого полимеризацией в растворе (метанол, окислитель $\text{FeCl}_3 + \text{FeCl}_2$). Электропроводность полученного полимера $190 \div 220 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$. Пленки полипиррола получают осаждением из водного раствора FeCl_3 на подложку из полиэтилентерефталата с покрытием из полиметилметакрилата.

В результате химического взаимодействия с донорами или акцепторами электронов проводимость указанных выше полимеров с сопряженными двойными связями может достигать проводимости ртути. Электропроводность электропроводящих полимеров связана с подвижностью электронов в полимерных молекулах, в которых π -электронное облако, образованное системой сопряженных связей при допировании, приходит в возбужденное состояние. Такое состояние и обеспечивает электропроводность, близкую к металлической.

Первые поколения полимеров с сильно развитой системой сопряженных связей, появившиеся в восьмидесятые годы прошлого века, отличались ограниченной растворимостью, они не плавятся и трудно прессуемы. С того времени разработаны *полимеры с внутренней проводимостью* (ПВП), которые можно перерабатывать в порошок, пленку,

волокно различными методами с применением растворителей и катализаторов. ПВП нового поколения легче поддается обработке. Они стабильны на воздухе и даже могут быть смешаны с другими полимерами для получения составов с заданной электропроводностью.

Проводящие полимеры используют главным образом в качестве антикоррозионных покрытий, для защиты крупных металлических сооружений, например мостов. Допированные полимеры используют в настоящее время в качестве различных антистатических добавок, в частности, антистатический слой из полианилина защищает компьютерные диски, выпускаемые компанией Хитачи. Такие полимеры представляют интерес для изготовления антирадарных покрытий, в создании световодов, в мембранных технологиях для разделения полярных жидкостей и газов, для чувствительных сенсоров, в литографических процессах и фотографии. Процессы допирования и дедопирования полимеров можно управлять внешним напряжением, что используется для создания легких аккумуляторных батарей.

Перспективным направлением использования электропроводящих полимеров, легко поддающихся формированию и обработке, – миниатюризация в микроэлектронике с использованием в твердотельных электронных схемах компонентов нужной конфигурации с размерами молекулярного уровня. Целесообразно использование электропроводящих полимеров в конденсаторах, элементах памяти компьютеров, фотопреобразователях. В последнее время появилось много публикаций, особенно в Интернете, о других областях применения электропроводящих полимеров. Сообщается, что некоторые из них при воздействии электрического напряжения или при химических воздействиях изменяют цвет, что используется при создании электронных оптических переключателей и устройств памяти. Электропроводящие полимеры перспективны для создания межэлементных соединений с размерами молекулярного подуровня (1 нм), для изготовления высоковольтных кабелей, допированных таким образом, что проводящей частью окажется центральная, а наружная будет изолятором, в различных устройствах электротехнического и электронного оборудования и электроприборостроения.

За счет изменения состава боковых групп полиацетилена получен легче растворимый полидиацетилен. Из него легче формировать пленки, которые являются фоторефрактивными жидкокристаллическими полупроводниками. С использованием токопроводящих полимеров разработаны транзисторы с затвором и электронными переключателями (электрическим током между входом и выходом управляет специальный электрод-затвор). Переход к чисто

полимерным устройствам позволит использовать простые методы трафаретной печати на изолирующий слой из полиэтилентерефталатной пленки. Использование электропроводящих полимеров для изготовления активных частей источников тока позволяет исключить применение цветных металлов и снизить массу аккумуляторов вдвое, обеспечить электрохимическую обратимость, реализовать большие значения удельной мощности и энергоемкости и безотходную технологию их изготовления.

12.4. Электроизоляционные компаунды

Компаундами называют смеси различных изоляционных веществ (смола, битумов, эфиров, масел и т. д.), которые в момент применения находятся в жидком состоянии и твердеют после охлаждения или в результате происходящих в них химических процессов.

По назначению электроизоляционные компаунды делятся на пропиточные и заливочные.

- *Пропиточные компаунды* служат для заполнения пор, капилляров и воздушных включений в электроизоляционных материалах, используемых главным образом, для обмоток электрических машин, катушек трансформаторов и других электротехнических конструкций. После пропитки повышается электрическая прочность материала и всей конструкции в целом, улучшаются теплопроводность, теплоотдача обмоток, что позволяет увеличить мощность электрических машин и аппаратов при тех же размерах, увеличиваются механическая прочность, влагостойкость, срок службы всей конструкции.

- *Заливочные компаунды* используют для заполнения сравнительно больших полостей, промежутков между различными деталями, для защиты изоляции от увлажнения, для увеличения пробивного напряжения, для улучшения теплоотвода, повышения механической прочности и т. д.

По отношению к нагреванию электроизоляционные компаунды делятся на термопластичные и термореактивные.

Термопластичные компаунды, твердые при нормальной температуре, при нагревании размягчаются, становятся пластичными и переходят в жидкое состояние. При охлаждении снова затвердевают. Расплавление и отвердевание этой группы компаундов можно производить многократно. Для изготовления этих компаундов часто применяют нефтяные битумы в сочетании с растительными и минеральными маслами, канифолью и некоторыми термопластичными полимерами. К их числу относятся битумные компаунды.

Терморективные компаунды в момент их применения находятся в жидком состоянии, а затем затвердевают в результате происходящих в них химических реакций. Отвердевание компаундов этой группы происходит под действием отвердителя или катализатора. После отвердевания компаунд становится твердым, неплавким и не растворимым в обычных растворителях. Эта группа компаундов также делится на компаунды *горячего и холодного отвердевания*. Компаунды горячего отвердевания переходят в твердое состояние при специальной термической обработке, а компаунды холодного отвердевания переходят в твердое состояние под действием отвердителей. Из терморективных компаундов наиболее широкое распространение в электронной технике получили эпоксидные компаунды, отличающиеся высокой механической прочностью, высокой нагревостойкостью, а также хорошими электрическими свойствами. Однако, при работе с эпоксидными компаундами следует помнить, что в неотвердевшем состоянии смолы, а также пары отвердителей являются токсичными веществами, поэтому необходимо защищать от попадания смолы открытые участки кожи лица и рук, а технологический процесс проводить под вытяжкой. Отвердевшие эпоксидные композиции не токсичны.

Компаунды широко применяют для пропитки и заливки отдельных узлов электро- и радиоаппаратуры: трансформаторов, дросселей, конденсаторов. Их используют также для герметизации и опрессовки дискретных полупроводниковых приборов и интегральных микросхем. Некоторые разновидности эпоксидных компаундов обладают высокой оптической однородностью и прозрачностью к излучению в видимой и ближней инфракрасной областях спектра. Благодаря этим свойствам они находят применение в качестве оптических согласующих (иммерсионных) сред при выводе излучения из световодов.

12.5. Клеи

Клеи (адгезивы) – композиции на основе веществ, способных соединять (склеивать) твердые тела благодаря образованию между соединяемыми поверхностями и клеевой прослойкой прочных адгезионных связей. В состав клеевой композиции входят отвердители и добавки (наполнители, растворители, стабилизаторы, пластификаторы и др.). Добавками регулируют специфические свойства клея – липкость (способность клея «сцепляться» с поверхностью образца при комнатной температуре), вязкость, скорость отверждения, сохранность или жизнеспособность (время, в течение которого

клей пригоден к применению), а также эксплуатационные свойства клеевой прослойки – прочность, жесткость, термо-, морозо-, атмосферостойкость и др. Клеящие свойства жидких клеев проявляются при комнатной температуре, а твердых клеев – при нагревании или действии растворителей.

По типу основы клеи подразделяют на органические и неорганические (рис. 22.5).

К неорганическим клеям относят клеи на основе клеящих веществ (связок) неорганической природы – минеральные и металлические.

Минеральные клеи производят в виде порошков, растворов и дисперсий, преимущественно на основе оксидов и силикатов металлов.

Керамические клеи – композиции на основе высокоплавких оксидов Mg, Al, Si, Zr и оксидов щелочных металлов. Технология их изготовления состоит из операций сплавления компонентов, быстрого охлаждения сплава в воде, сушки, измельчения и смешения с наполнителями и другими модификаторами. Клей наносят на соединяемые поверхности изделий, которые склеивают при небольшом давлении и температуре, превышающей на $20\div 50$ °С температуру плавления композита. Такие клеевые соединения работоспособны до 3000 °С и применяются для склеивания керамики, металлов, графита и других термостойких материалов в авиационной и электронной промышленности.

Алюмофосфатные клеи – вязкие жидкости или пасты. Примерная рецептура клея (масс. частей): связка – 7, смесь наполнителей – 10. Наиболее распространенный состав связки (масс. ч.): 7,5 Al_2O_3 , 33,0 P_2O_5 , 59,5 H_2O . В качестве наполнителей используют металлы, графит, Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , MgO . Клеевые прослойки на основе алюмосиликатных клеев застывают при комнатной или повышенной ($100\div 600$ °С) температурах. Клеевые соединения работоспособны в интервале температур до 2000 °С и используются при производстве электровакуумных и электронагревательных приборов в радиоэлектронной и электротехнической промышленности.

Силикатные клеи – водные растворы силикатов натрия или калия (жидких стекол) или дисперсии на их основе, которые могут содержать наполнители (глина, CuO , SiO_2) и модифицирующие добавки (P_2O_5 , V_2O_5 и др.). Отверждаются при комнатной температуре или при температурах до 100 °С в результате испарения воды и коагуляции дисперсной фазы. Клеевые соединения работоспособны до 1100 °С, используются в радиоэлектронике, авиационной промышленности для склеивания керамики, стекол, металлов, картона, бумаги и других материалов.

Металлические клеи разделяют на пасты, порошки и клеи-пленки. Клеи-пасты получают на основе жидкого металла, например Ga ($T_{\text{пл}} \approx 30^\circ\text{C}$),

и порошка более тугоплавкого металла (Cu, Al, Fe, Ni, Mg). Компоненты клея смешивают непосредственно перед применением при температуре, незначительно превышающей $T_{пл}$ жидкого металла. Пасту наносят на поверхности склеиваемых деталей, которые притирают друг к другу. В результате диффузии жидкого металла в поверхностный слой тугоплавких частиц и физико-химического взаимодействия компонентов в клеевом слое образуются интерметаллические соединения и твердые растворы, имеющие высокие температуры плавления. Клеи-пасты переходят в твердое состояние при комнатной или повышенной (120÷140 °С) температурах. *Клеи-порошки* готовят из легкоплавких сплавов на основе Bi, Pb, Sn, In, Cd. *Клеи-пленки* – предварительно спеченные ленты из тугоплавких металлов, которые перед использованием пропитывают жидким металлом.

Металлические клеи придают соединительному шву высокую прочность (до 30 МПа при равномерном отрыве), тепло- и электропроводность. Клеевые соединения работоспособны при температурах выше 800 °С и используются в радиотехнической, авиационной и других отраслях промышленности для склеивания металлов, кварца, стекол, а также для соединения металлов с керамикой, кремнием, ферритами.

О р г а н и ч е с к и е к л е и подразделяют на природные и синтетические.

Природные клеи изготавливают на основе клеящих природных полимеров животного и растительного происхождения. Они могут содержать модифицирующие добавки: антисептики (салициловая или борная кислота), стабилизаторы (щелочи, жидкое стекло), смолы, повышающие липкость (канифоль), а также растворители (вода).

Животные клеи получают из материалов, богатых коллагеном, а также из казеина и продуктов его переработки. Коллаген – фибриллярный белок, составляющий основу соединительной ткани животных – кожи, связок, сухожилий, хрящей, костей. Получаемые из коллагена протеиновые клеи применяют для склеивания древесины, кожи, бумаги, для приготовления клеевых красок. Прочность клеевых соединений при сдвиге не менее 6 МПа, теплостойкость 50 °С, их недостаток – низкая водостойкость и загнивание под действием микроорганизмов.

Казеин (от лат. *caseus* – сыр) – основная белковая фракция коровьего молока. Клей на основе казеина содержит добавки: канифоль, жидкое стекло, фенол. Наиболее распространен казеиновый канцелярский клей, применяемый для соединения древесины, фанеры, бумаги, картона, бумаги со стеклом, древесины с тканью. Прочность при сдвиге клеевых соединений из древесины 10 МПа. Жидкие казеиновые клеи нетоксичны и неогнеопасны.

Наиболее распространенные *растительные клеи* изготавливают на основе крахмала, декстрина и натурального каучука. Клеи на основе крахмала используют в основном для склеивания бумаги. Декстриновые клеи (водные растворы продуктов частичного расщепления полисахаридов) применяют для склеивания бумаги, картона, бумаги со стеклом и древесиной. Резиновые клеи – растворы натурального каучука в бензине или его водные суспензии, обычно содержат вулканизирующие агенты и модификаторы. Применяются для склеивания кожи, тканей, бумаги и резин.

Синтетические клеи изготавливают на основе синтетических мономеров, олигомеров, полимеров или их смесей. По сравнению с другими клеями синтетические клеи получили наиболее широкое распространение благодаря возможности направленного изменения их свойств. Синтетические клеи чаще всего классифицируют по химической природе основы: термореактивные (реактивные) и термопластичные. У *термореактивных клеев* при склеивании изменяется химическая структура, и они из пластичного состояния необратимо переходят в стеклообразное или эластичное в результате протекания химической реакции поликонденсации или полимеризации (отверждение). Структура *термопластичных клеев* при склеивании не изменяется, они затвердевают в результате удаления растворителей или застывания расплава.

Область применения синтетических клеев очень широка. Их главным достоинством является способность соединять разнородные материалы, обеспечивая герметичность и стойкость соединения к воздействию окружающей среды. Наибольшее практическое применение имеют следующие синтетические клеи: на эпоксидной, полиуретановой, фенолформальдегидной основе (с температурным диапазоном применения до 100 °С); на эпоксидной основе с термостойкостью до 150 °С; на основе фенольных смол и кремнийорганических соединений с термостойкостью до 700 °С и выше.

В машиностроении наибольшее применение получили термореактивные клеи для склеивания металлических и неметаллических элементов конструкций. Прочность клеевых соединений определяется адгезией склеиваемых поверхностей к клеевой прослойке, когезией самой прослойки и поверхностных слоев соединяемых элементов, а также конструкцией соединительного шва.

Наиболее важными эксплуатационными характеристиками клеев являются стойкость к старению, водо- и атмосферостойкость, длительная и усталостная прочность.

Технология получения клеевых соединений включает следующие операции: приготовление клея, подготовка поверхностей склеиваемых деталей, нанесение (иногда с выдержкой для удаления растворителя и заполнения клеем микронеровностей поверхности), приведение соединяемых поверхностей в контакт, отверждение клеевого слоя. Клеи обычно наносят на поверхности деталей механическим способом, некоторые термопластичные клеи подают в зазор соединения из специальных литьевых машин под давлением. При отверждении клеевое соединение, как правило, выдерживают под давлением. Склеивание можно осуществлять также с помощью пленок или липких лент.

12.6. Герметики

Герметики (герметизирующие составы) – пастообразные или вязкотекучие композиции на основе полимеров или олигомеров, отверждающиеся (вулканизирующиеся) в зазорах конструкций с образованием эластичных прослоек, предотвращающих утечки рабочих сред. По деформационно-прочностным характеристикам они занимают в номенклатуре машиностроительных материалов промежуточное положение между клеями и резинами. По консистенции герметики могут представлять собой замазки, пасты или растворы в органических растворителях. По упругости герметики разделяют на эластичные, пластичные и эластопластичные. Кроме того, существуют их классификации по теплостойкости ($50\div 70\text{ }^{\circ}\text{C}$, $100\div 150\text{ }^{\circ}\text{C}$, свыше $200\text{ }^{\circ}\text{C}$), стойкости к топливам и маслам, а также по методам заполнения зазоров (шпательные, заливочные и т.д.).

Основой наиболее распространенных герметизирующих составов являются синтетические высокомолекулярные каучуки. В зависимости от механизма формирования герметизирующей прослойки различают герметики терморезактивные (вулканизирующиеся) и термопластичные (невсыхающие и высыхающие).

Вулканизирующиеся герметики – это терморезактивные материалы, которые в процессе герметизации из исходного текучего состояния необратимо переходят в эксплуатационное эластичное состояние. В эту группу герметиков входят:

- вулканизирующиеся составы на основе полисульфидных, силиконовых, фторсилоксановых и некоторых других каучуков;
- сшивающиеся под действием отвердителей составы на основе низкомолекулярных каучуков и олигомеров с реакционноспособными группами OH, COOH, SH, NCO и др;

– анаэробные герметики на основе смол акрилового или метакрилового ряда, не содержащие растворителей; характерной особенностью анаэробных композиций является способность сохранять исходную текучесть в течение длительного времени в присутствии кислорода и быстро полимеризоваться с образованием прочной пленки в зазорах деталей при отсутствии кислорода или при малом его доступе в зазор.

Невысыхающие герметики – термопластичные материалы, обратимо переходящие из исходного вязкотекучего в эксплуатационное пластическое или эластопластическое состояние. Их основой являются высокомолекулярные и низкомолекулярные каучуки (полиизобутиленовый, бутилкаучук, этилен-пропиленовый), полностью насыщенные или с малым количеством двойных связей в молекулах.

Высыхающие герметики (также относящиеся к термопластичным материалам) представляют собой растворы резиновых смесей в органических растворителях, но в отличие от невысыхающих герметиков находящиеся при эксплуатации в высокоэластическом состоянии. При добавлении растворителя они снова переходят в вязкотекучее состояние. Такие герметики получают на основе высокомолекулярных вулканизирующихся синтетических каучуков (бутадиен-стирольных, бутадиен-нитрильных, хлорпреновых и др.), а также на основе термоэластопластов (бутадиен-стирольных, изопрен-стирольных, уретановых и др.) в сочетании со смолами.

Основные эксплуатационные характеристики герметиков: жизнеспособность – период времени до использования, в течение которого сохраняются их технологические свойства; газонепроницаемость при рабочих температурах в различных средах; адгезия к поверхности детали герметизируемого соединения; разрушающее напряжение при растяжении и относительное удлинение при разрыве; плотность герметизирующей прослойки, а также технологичность процесса герметизации.

Процесс герметизации включает приготовление герметика, подготовку поверхностей деталей, образующих герметизируемое соединение, нанесение герметика, его вулканизацию или отверждение. Герметизация может быть внутришовной, поверхностной и комбинированной (рис. 12.4). Для внутришовной герметизации, которую осуществляют, заполняя герметиком зазор в конструкции, применяют обычно уплотнительную ленту (ткань, пропитанную невысыхающей замазкой) или самовулканизирующуюся пасту. Поверхностную герметизацию осуществляют после сборки соединения, нанося на него покрытие из низковязких герметиков, в состав которых могут входить растворители. Выбор способа герметизации определяется конструкцией соединения и условиями его эксплуатации. Так, для

уплотнения емкостей с агрессивными жидкостями, находящимися под избыточным давлением, используют комбинированную герметизацию, для жестких конструкций с небольшими зазорами – поверхностную.

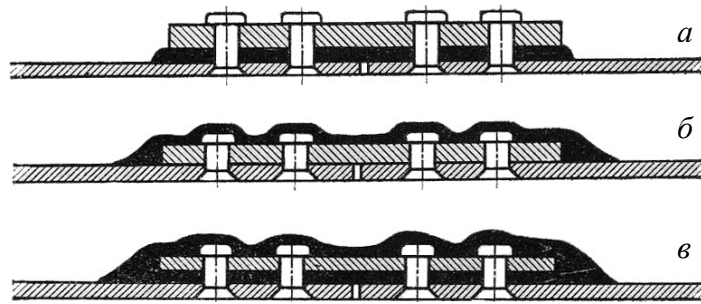


Рис. 12.4. Схемы герметизации заклепочных соединений (слой герметика зачернен):
а – внутришовная; б – поверхностная; в – комбинированная

В современном машиностроении герметики широко используются в следующих конструкциях: для уплотнения болтовых, заклепочных, резьбовых, фланцевых и других неподвижных соединений; герметизации ветровых стекол, бензобаков, кузовов транспортных средств; переборок, надстроек и палуб судов; корпусов бытовых машин. Герметики применяют для обеспечения непроницаемости кабин самолетов, топливных отсеков, радиаторов, трубопроводов, спускаемых аппаратов, контейнеров с электроприборами и радиоаппаратурой.

12.7. Радиопоглощающие полимерные композиты

Существование человека сегодня не представляется возможным без использования энергии электромагнитного излучения (ЭМИ), генерируемого различными искусственными источниками. В связи с интенсивным развитием радио- и электронной техники к естественному фоновому радиоизлучению добавились новые источники электромагнитного загрязнения: сотовая и спутниковая связь, системы навигации и радиолокации, радиотехнические установки, бытовая и медицинская радиоэлектронная техника и др. В большинстве из этих технических систем используется энергия СВЧ излучения. К СВЧ относят область радиочастот от 3 до 30 ГГц, а радиолокация охватывает полосу частот от 300 МГц до 300 ГГц (деци-, санти-, и миллиметровые волны).

При эксплуатации радиотехнических систем СВЧ возникают проблемы электромагнитной безопасности. Длительное и регулярное воздействие СВЧ излучения на организм человека оказывает отрицательное

влияние на мозг, сосуды, кровь, лимфатические узлы, зрение, провоцирует образование опухолей. Ясно, что без обеспечения генетически безопасного уровня ЭМИ и при несоблюдении требований санитарно-гигиенических норм безопасности такая техника вредна для здоровья людей.

Не менее важной для эффективного функционирования технических устройств СВЧ является проблема устранения помех. Во многих случаях поля, создаваемые излучателями СВЧ-энергии, необходимо локализовать в некотором объеме с целью исключения или ослабления их воздействия на соседние чувствительные элементы радиоаппаратуры. Паразитные переотражения и интерференция ЭМИ также могут быть серьезным источником помех.

Эффективный способ, который позволяет обеспечить требования электромагнитной экологии, снизить до приемлемого уровня естественные и искусственные помехи при работе радиоэлектронных систем, основан на применении экранирующих и радиопоглощающих материалов (РПМ) и покрытий. Последние являются также перспективным средством снижения радиолокационной заметности объектов военной техники (самолетов, кораблей, ракет, наземного стационарного и мобильного оборудования и т.д.). Использование РПМ и электромагнитных экранов (ЭМЭ) на их основе существенно расширяет возможности технологий «стелс» (Stealth), направленных на создание объектов с низким уровнем радиолокационной заметности.

Основной задачей при разработке ЭМЭ является оптимизация их размеров, состава и структуры для обеспечения требуемого коэффициента отражения ЭМИ в заданном диапазоне частот при минимальной массе материала.

В общем случае снижение энергии отраженной электромагнитной волны обусловлено не только ее рассеянием под разными углами в результате взаимодействия со структурными неоднородностями РПМ и гашением за счет интерференции при переотражениях на границах раздела сред. Оно вызвано главным образом поглощением электромагнитной энергии вследствие присущих РПМ диэлектрических и магнитных потерь, а также переходом ее в другие виды энергии, в частности, в тепловую.

Поглощение энергии электромагнитной волны, падающей на РПМ, обусловлено следующими основными механизмами:

- 1) джоулевыми потерями, вызванными истинно омической проводимостью компонентов материала;
- 2) явлениями естественного ферромагнитного резонанса – в ферромагнитных композитах;

3) потерями, обусловленными инерционностью поляризации и намагничивания РПМ под действием внешнего переменного поля;

4) вихревыми токами – в композитах, содержащих электропроводящие компоненты.

В совокупности многообразия ЭМЭ и РПМ свою нишу занимают композиты на основе термопластов и функциональных наполнителей. Они привлекают технологичностью и малой удельной массой.

Наиболее широкое применение в диэлектрических поглотителях нашли композитные материалы, содержащие *полимерное связующее и проводящий наполнитель*. Меняя соотношение компонентов, можно получать заданные значения действительной (ϵ') и мнимой (ϵ'') составляющих комплексной диэлектрической проницаемости. Недостатком поглотителей диэлектрического типа является их большая толщина и относительно небольшая полоса частот согласования.

Наличие магнитной компоненты поглощения позволяет улучшить согласование, расширить полосу рабочих частот, повысить затухание и уменьшить толщину защищающего покрытия. В качестве магнитных материалов применяют ферриты различных составов, порошки карбонильного железа и никеля. Связующим служат клеи, смолы, пластмассы, каучуки.

Достоинством чисто *ферритовых экранов* является их малая толщина (несколько миллиметров). Однако они трудоемки в изготовлении и нетехнологичны, так как приходится наклеивать ферритовые пластины на поверхность защищаемой металлической детали. Кроме того, такие поглотители имеют недостаточно широкую полосу рабочих частот. Более технологичны РПМ на основе смесей порошка феррита или карбонильного железа с полимерным связующим. Такие смеси наносят на защищаемую поверхность кистью или разбрызгиванием в виде лакокрасочного покрытия или наклеивают в виде листов.

При создании *легких РПМ* используют полимерные композиты, содержащие полые микросферы и нанотрубки на основе фуллеренов с добавками ионов магнитных металлов, а также покрытия с наполнителями из стеклянных микросфер, покрытых железом или ферритом. При толщине 1 мм такие РПМ обеспечивает величину затухания $12 \div 20$ дБ в диапазоне частот $2 \div 10$ ГГц. Из композита на основе резины, наполненной частицами сплава Fe-B-Si-Mn-C и отрезками микропровода диаметром $1 \div 3$ мкм, получены тонкие (< 2 мм) РПМ с затуханием 30 дБ на частотах $8 \div 11$ ГГц.

Причиной высокой эффективности магнитодиэлектрического поглотителя являются довольно большие значения действительных

составляющих комплексных диэлектрической (ϵ') и магнитной (μ') проницаемостей. Благодаря этому толщину РПМ можно уменьшить в $\sqrt{\epsilon'\mu'}$ раз, в то время как диэлектрические (ϵ'') и магнитные (μ'') потери обеспечивают полное поглощение ЭМИ при этой толщине.

Актуальным представляется использование в качестве одного из поглощающих компонентов РПМ проводящего вещества – воды, в том числе, содержащей модифицирующие добавки и растворимые соли. Важнейшей характеристикой воды как компонента РПМ является высокая диэлектрическая проницаемость $\epsilon = 81$ при частоте $\nu = 50$ Гц. С повышением частоты (уменьшением длины волны) излучения ϵ уменьшается (табл. 12.3).

Таблица 12.3. Зависимость диэлектрической проницаемости воды от длины волны (частоты) электромагнитного излучения

Длина волны λ , м (частота ν)	300 (1 МГц)	3 (100 МГц)	0,3 (1 ГГц)	0,03 (10 ГГц)	0,003 (100 ГГц)
Диэлектрическая проницаемость ϵ	80	80	79	65	8

Если напряженность поля электрической составляющей ЭМИ изменяется во времени, то поляризация вещества, через которое проходит ЭМИ, не успевает следовать за вызывающим её переменным электрическим полем. В этом случае ϵ является комплексной величиной. С ростом частоты поля ϵ воды уменьшается (достигая при $\nu > 10^8$ Гц постоянного значения $\epsilon = 3,15$, не зависящего от температуры), а электропроводность возрастает за счет снижения диэлектрических потерь.

Следствием поглощения ЭМИ СВЧ-диапазона водосодержащими РПМ является диэлектрический нагрев композита. Механизм нагрева диэлектриков СВЧ-энергией основан на явлении диэлектрической поляризации – перемещении связанных электрических зарядов (диполей). Под действием внешнего ЭМИ в РПМ происходит колебательное движение и переориентация диполей, в результате чего возникают токи проводимости и смещения. Совокупность этих явлений обуславливает нагрев РПМ за счет энергии ЭМИ. Тангенс угла диэлектрических потерь ($\text{tg } \delta$) водосодержащих композитов прямо пропорционален содержанию водного компонента в них. Поэтому с увеличением концентрации водной фазы в композите потери СВЧ энергии возрастают.

Таким образом, потери энергии ЭМИ в водосодержащих полимерных композитах количественно определяются:

- собственно диэлектрическими свойствами материала – диэлектрической проницаемостью и тангенсом угла диэлектрических потерь;
- параметрами электромагнитного поля – напряженностью и частотой;
- рассеянием энергии в результате взаимодействия ЭМИ со структурными неоднородностями РПМ и гашением волн за счет интерференции при переотражениях на границах раздела фаз;
- наличием в композите токопроводящих и ферромагнитных наполнителей.

Таким образом, возможности создания высокоэффективных ЭМЭ определяют новые классы материалов с уникальными свойствами, где в качестве компонентов используют водосодержащие термопластичные композиты.

РЕПОЗИТОРИЙ ГТУ ИМЕНИ ФРАНЦИСКА СКОРИНЫ