



УДК 678.8

**ТЕРМОПЛАСТИЧНЫЕ СВЯЗУЮЩИЕ.
НАСТОЯЩЕЕ И БУДУЩЕЕ**

А.И. Ткачук

кандидат химических наук

Т.А. Гребенева

Л.В. Чурсова

кандидат технических наук

Н.Н. Панина

Ноябрь 2013

Всероссийский институт авиационных материалов (ФГУП «ВИАМ» ГНЦ) – крупнейшее российское государственное материаловедческое предприятие, на протяжении 80 лет разрабатывающее и производящее материалы, определяющие облик современной авиационно-космической техники. 1700 сотрудников ВИАМ трудятся в более чем тридцати научно-исследовательских лабораториях, отделах, производственных цехах и испытательном центре, а также в четырех филиалах института. ВИАМ выполняет заказы на разработку и поставку металлических и неметаллических материалов, покрытий, технологических процессов и оборудования, методов защиты от коррозии, а также средств контроля исходных продуктов, полуфабрикатов и изделий на их основе. Работы ведутся как по государственным программам РФ, так и по заказам ведущих предприятий авиационно-космического комплекса России и мира.

В 1994 г. ВИАМ присвоен статус Государственного научного центра РФ, многократно затем им подтвержденный.

За разработку и создание материалов для авиационно-космической и других видов специальной техники 233 сотрудникам ВИАМ присуждены звания лауреатов различных государственных премий. Изобретения ВИАМ отмечены наградами на выставках и международных салонах в Женеве и Брюсселе. ВИАМ награжден 4 золотыми, 9 серебряными и 3 бронзовыми медалями, получено 15 дипломов.

Возглавляет институт лауреат государственных премий СССР и РФ, академик РАН, профессор Е.Н. Каблов.

Статья подготовлена для опубликования в журнале «Труды ВИАМ»,
№11, 2013 г.

А.И. Ткачук, Т.А. Гребенева, Л.В. Чурсова, Н.Н. Панина

ТЕРМОПЛАСТИЧНЫЕ СВЯЗУЮЩИЕ. НАСТОЯЩЕЕ И БУДУЩЕЕ

Представлен обзор термопластичных связующих, основное внимание направлено на перспективные термопластичные материалы для получения полимерных композиционных материалов. Приведена оценка основных преимуществ и недостатков эксплуатационных и технологических характеристик суперконструкционных термопластов. Описаны приемы, позволяющие повысить производительность процесса переработки суперконструкционных термопластов в ПКМ.

Ключевые слова: *термопластичные связующие, полимерные композиционные материалы, суперконструкционные термопласты, процессинговые добавки, аппретирование, компатибилизация.*

A.I. Tkachuk, T.A. Grebeneva, L.V. Chursova, N.N. Panina

THERMOPLASTIC BINDERS. THE PRESENT AND THE FUTURE

Provides an overview of types of thermoplastic binder, the focus is on the most promising for the preparation of polymer composites are currently thermoplastic binder. The assessment of the advantages and disadvantages of both operational and technological characteristics super-engineering thermoplastics. Describe techniques for improving process performance super-engineering thermoplastics processing in polymeric composite materials.

Keywords: *thermoplastic binders, polymer composites, super-engineering thermoplastics, processing additives, surface treatment, compatibilization.*

В мировом производстве конструкционных полимерных композиционных материалов (ПКМ) широко применяются термореактивные связующие [1–4], однако в настоящее время для получения ПКМ наблюдается еще большее увеличение спроса на термопластичные связующие благодаря их исключительным характеристикам: неограниченному сроку хранения, простоте изготовления, возможности вторичной переработки,

сохранению их прочностных характеристик при высоких температурах и одному из главных достоинств – высокой вязкости разрушения [5–9]. Их уникальные технические характеристики, такие как прочность, коррозионная стойкость, легкость и другие, позволяют им успешно конкурировать, в первую очередь, с металлами и керамикой при производстве авиакосмической и автомобильной техники, предметов бытового назначения, в электронной и электротехнической промышленности.

Важным фактором для увеличения доли использованных в авиастроении полимеров является возможность снижения массы самолета, что обуславливает сокращение расхода топлива, т. е. согласуется с разрабатываемыми в Европе законами для авиаперевозчиков по снижению эмиссии CO₂ и улучшению экологической обстановки. Кроме того, материалы, используемые в аэрокосмической, автомобилестроительной и нефтегазовой отрасли, должны иметь высокую стойкость к действию влаги, масел, гидравлических жидкостей, смазок, топлив и растворителей. Механические свойства материалов на основе смол для реактопластов сильно снижаются под действием влаги, в то время как термопластичные матрицы практически не поглощают воду и являются инертными к действию большинства растворителей и кислот. Одним из существенных недостатков полимерной матрицы по сравнению с металлом и керамикой является ее горючесть. Летучие продукты разложения полимеров часто содержат большое количество водорода, который поддерживает процесс горения, а также опасных для окружающей среды газов и примесей. Однако у термопластов, которые имеют в структуре молекулы бензольных колец, – низкое соотношение количества водородных атомов к углеродным, поэтому при разложении не наблюдается выделения большого количества горючих летучих продуктов.

В 2010 году общемировое производство термопластов достигло 245 млн тонн, при этом основная доля производства приходилась на полиэтилен (ПЭ), полипропилен (ПП) и поливинилхлорид (ПВХ), т. е. полимеры общетехнического назначения, доля инженерных составляет ~4,5% и суперконструкционных термопластов ~1,2% [10]. Следует отметить, что доля России в общемировом производстве термопластов составляет всего 2%. Основными отечественными потребителями термопластов остаются производители упаковочных материалов, труб и профилей. Хотя и в РФ, и в странах ЕС производство ПКМ на основе термопластичных связующих составляет всего 10% от общего объема, однако в России это производство сильно зависит от поставок импортного сырья и составляет 500 тыс. тонн в год, в то время как в ЕС производится 5 млн тонн в год, при этом производители сырья самостоятельно перерабатывают 68% от объема из-

готовленных термопластов в ПКМ. Таким образом, в России наблюдается реальный дефицит отечественных термопластичных связующих, используемых для изготовления ПКМ (переработчики пластмасс потребляют до 50% импортного сырья).

Термопластичные полимеры можно условно подразделить на несколько групп [11–13]:

1 – по структуре – аморфные (акрило-бутадиенстирол (АБС), полиметилметакрилат (ПММА), поликарбонат (ПК)) и кристаллические (полиэтилен (ПЭ), полиэтилентерефталат (ПЭТ), полиамид (ПА));

2 – по объему производства – мало- и крупнотоннажные (volume plastics), к которым относят, прежде всего, ПЭ, полипропилен (ПП), полистирол (ПС);

3 – по эксплуатационным характеристикам, которые определяются рабочими температурами и физико-механическими свойствами.

По теплостойкости и прочностным характеристикам термопласты делят на следующие группы:

– материалы общетехнического назначения или общего назначения (general purpose thermoplastics) – ПС, АБС, ПММА, поливинилхлорид (ПВХ), ПП, ПЭ;

– пластмассы инженерно-технического назначения (engineering thermoplastics) – ПК, ПЭТ, ПА, полифениленоксид (ПФО), полибутилентерефталат (ПБТ), полиформальдегид (ПФЛ);

– суперконструкционные материалы (super-engineering or high temperature thermoplastics) – полиэфиримид (ПЭИ), полисульфон (ПСФ), полиэфирсульфон (ПЭС), полиэфирэфиркетон (ПЭЭК), полифенилсульфид (ПФС), жидкокристаллические полимеры (ЖКП).

Класс суперконструкционных полимеров, который в настоящее время очень активно развивается [14, 15], отличается от остальных низкими объемами производства и очень высокой стоимостью реализуемой продукции (от 2500 руб/кг). Наиболее крупными производителями суперконструкционных термопластов являются такие иностранные компании, как Solvay Advanced Polymers, BASF, DuPont, PolyOne, LATI, Victrex, Ticona, General Electric Co., GEBA, в то время как в России производится только полисульфон на мощностях ОАО НИИПМ. Ранее основное применение материалов этого типа было ориентировано на космос, авиацию и спецтехнику, а в настоящее время они все более активно проникают в гражданские области из-за замены ими традиционных материалов и расширения их потребления в интенсивно развивающихся гражданских отраслях, таких как автомобилестроение, нефтеперерабатывающая промыш-

ленность, электроника, медицина. Кроме того, для современной авиакосмической техники существенно повысились и ужесточились требования к полимерным материалам, используемым для формирования деталей и конструкций. Это, в первую очередь, сохранение не менее 80% величины значений механических характеристик в заданном интервале рабочих температур, высокая теплостойкость, пониженное водопоглощение, высокая огне- и химическая стойкость и т. д. Всем этим вышеперечисленным требованиям и удовлетворяют суперконструкционные термопластичные связующие.

Суперконструкционные термопласты могут содержать в своей структуре жесткоцепные полиарилены и полигетероарилены, которые позволяют достигать высоких рабочих температур от 160°C (см. таблицу) и высоких механических показателей по сравнению с инженерными термопластами. Наряду с высокими термоустойчивостью и упруго-прочностными свойствами, материалы этой группы отличаются стойкостью к действию ударных циклических нагрузок и растрескиванию, стабильностью размеров при низких (-60°C) и повышенных (+250°C) температурах. Они имеют высокую атмосферо- и химическую стойкость к топливу, маслам, основаниям и кислотам. Наполненные дисперсными и дискретными волокнами суперконструкционные термопласты все чаще заменяют металлы благодаря низкой плотности, а соответственно, более низкой массе.

Сравнение характеристик суперконструкционных термопластичных связующих

Характеристики	Кристаллическая структура		
	ПФС	ЖКП	ПЭЭК
Плотность, г/см ³	1,28-1,36	1,4-1,85	1,3
Рабочая температура, °С	-60÷+220	+240÷+260	+220÷+260
Прочность при растяжении, МПа	60–80	126–185	102–110
Модуль упругости при растяжении, ГПа	2,8–3,7	8–15	3,8–4,5
Относительное удлинение при растяжении, %	2–20	1–4	4–11
Ударная прочность (по Шарпи), кДж/м ²	25–50	22–80	25
Водопоглощение в комнатных условиях (23°C, 24 ч, при погружении), %	0,02	0,03–0,1	0,05–0,06
Характеристики	Аморфная структура		
	ПЭИ	ПСФ	ПЭС
Плотность, г/см ³	1,27	1,24	1,37–1,4
Рабочая температура, °С	+180	+160	-60÷+180
Прочность при растяжении, МПа	95–110	69–80	72–91
Модуль упругости при растяжении, ГПа	3–3,2	2,48–2,6	2,17–2,7
Относительное удлинение при растяжении, %	10–60	35–100	30–80
Ударная прочность (по Шарпи), кДж/м ²	4–11	7	7,1–8,7
Водопоглощение в комнатных условиях (23°C, 24 ч, при погружении), %	0,06–0,07	0,3–0,8	0,4–0,7

С точки зрения технологичности процесса переработки суперконструкционные термопласты обладают повышенной жизнеспособностью связующего, коротким производственным циклом переработки в ПКМ, пониженной токсичностью производства, низкой усадкой при отверждении, возможностью вторичной переработки отходов, отсутствием легколетучего растворителя, что особенно актуально из-за увеличения требований к экологической составляющей производства и утилизации отходов.

При высоких температурах суперконструкционные термопласты являются вязкими жидкостями. Это позволяет делать из них детали, твердеющие при охлаждении. Благодаря тому, что термопластичные связующие можно многократно нагревать, формовать и охлаждать, их отходы подвергают вторичной переработке. Перерабатываются они традиционными для термопластов методами: литьем под давлением, прессованием, экструзией, термопластиковой намоткой и многими другими способами.

Основными недостатками всех теплостойких термопластичных связующих являются их высокая температура переработки (от 300 до 400°C) и низкая адгезия к наполнителю полимерной матрицы при формовании в ПКМ. Для повышения производительности и уменьшения энергозатрат на производстве можно использовать передовые приемы оптимизации процессов переработки термопластов в ПКМ, например – введение процессинговых добавок и нуклеаторов.

Существующие в настоящее время процессинговые добавки [16] позволяют перерабатывать термопласты не только общего, но и инженерного назначения (включая ПК, АБС, ПБТ, ПЭТ, ПС и др.) при более низких температурах, что положительно сказывается на физико-механических свойствах материала, уменьшает себестоимость изделий, а также сохраняет свойства добавок, чувствительных к высоким температурам переработки. Другой тип добавок – нуклеаторы [17], применимые только для кристаллизующихся полимеров, – способствуют ускорению цикла литья, уменьшая продолжительность охлаждения (на 5–40%), снижению технологической усадки, а следовательно, энергозатрат, повышению производительности. Таким образом, для усовершенствования процесса переработки высокотеплостойких термопластов в ПКМ необходимо разработать перспективные добавки, облегчающие переработку суперконструкционных термопластичных связующих, которые объединяют несколько различных классов соединений, позволяющих понизить как температуру переработки на производстве, так и продолжительность охлаждения готового материала.

Перспективным методом регулирования структуры межфазного слоя, направленным на увеличение адгезионного взаимодействия на границе раздела фаз матри-

ца/наполнитель, является использование аппретов [18] и компатибилизаторов [19]. Аппреты – вещества, влияющие на структуру, свойства и протяженность межфазного слоя, который многократно увеличивает площадь контакта волокнистого наполнителя со связующим. Для производства конструкционных ПКМ с заданными эксплуатационными характеристиками необходимо целенаправленно подбирать аппретирующий состав для армирующего волокна с учетом вязкости связующего, его молекулярной массы, физико-химических свойств, размеров и структуры пор в наполнителе.

Введение компатибилизаторов является другим способом улучшения совмещения не смешивающихся между собой классов полимеров. Компатибилизаторы – связующие агенты, уменьшающие силы поверхностного натяжения на границе раздела фаз, позволяющие создать прочную связь между несовместимыми полимерами, существующими в виде многофазной системы, значительно улучшая распределение полимеров друг в друге. Как правило, добавление компатибилизаторов (до 5–7% по массе) приводит к образованию гомогенной дисперсии полимерной композиции с более регулярной и стабильной морфологией, а также к улучшению связи между деградировавшими полимерными цепочками.

Таким образом, разработка новых добавок, улучшающих процесс переработки, аппретирующих составов и компатибилизаторов для получения ПКМ на основе суперконструкционных термопластов позволит повысить механические, термостойкие, а также эксплуатационные свойства материала, что приведет к увеличению срока службы изделий.

Авторы статьи выражают благодарность за помощь в работе сотрудникам М.М. Платонову, Г.Н. Петровой, Т.Ф. Изотовой.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года //Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 7–17.
2. Гращенков Д.В., Чурсова Л.В. Стратегия развития композиционных и функциональных материалов //Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 231–242.
3. Чурсова Л.В., Ким М.А., Панина Н.Н., Швецов Е.П. Наномодифицированное эпоксидное связующее для строительной индустрии //Авиационные материалы и технологии. 2013. №1. С. 40–47.

4. Чурсова Л.В., Раскутин А.Е., Гуревич Я.М., Панина Н.Н. Связующее холодного отверждения для строительной индустрии //Клеи. Герметики. Технологии. 2012. №5. С. 40–44.
5. Петрова Г.Н., Перфилова Д.Н., Грязнов В.И., Бейдер Э.Я. Термопластичные эластомеры для замены резин //Авиационные материалы и технологии. 2012. №5. С. 302–308.
6. Петрова Г.Н., Бейдер Э.Я. Конструкционные материалы на основе армированных термопластов //Российский химический журнал. 2010. Т. LIV. №1. С. 34–40.
7. Петрова Г.Н., Бейдер Э.Я. Литьевые термопластические материалы авиакосмического назначения //Российский химический журнал. 2010. Т. LIV. №1. С. 41–45.
8. Петрова Г.Н., Румянцева Т.В., Перфилова Д.Н., Бейдер Э.Я., Грязнов В.И. Термоэластопласты – новый класс полимерных материалов //Авиационные материалы и технологии. 2010. №4. С. 20–25.
9. Biron M. 8 – Future Prospects for Thermoplastics and Thermoplastic Composites //Thermoplastics and Thermoplastic Composites (Second Edition). 2013. A volume in Plastics Design Library. P. 985–1025.
10. Кацевман М.Л. Полимерные композиты и локализация //The Chemical Journal. 2013. №1–2. С. 66–69.
11. Михайлин Ю.А. Конструкционные полимерные композиционные материалы. СПб.: НОТ. 2008. 820 с.
12. Кербер М.Л., Виноградов В.М. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология. СПб.: Профессия. 2009. 560 с.
13. Мэттьюз Ф., Ролингс Р. Композиционные материалы. Механика и технология: Пер. с англ. М.: Техносфера. 2004. 408 с.
14. Берлин Ал.Ал. Современные полимерные композиционные материалы //Соросовский образовательный журнал. 1995. №1. С. 57–65.
15. Евразийский химический рынок. Новые полимеры: полифениленсульфид //Международный деловой журнал. 2008. Т. 39. №3. С. 14–21.
16. Ebnesajjad S., Morgan R.A. 11 – Applications of Processing Aid Additives //Fluoropolymer Additives. 2012. A volume in Plastics Design Library. P. 193–209.
17. Rungsima Homklina, Nattakarn Hongsrphan. Mechanical and Thermal Properties of PLA/PBS Co-continuous Blends Adding Nucleating Agent //Energy Procedia. 2013. V. 34. P. 871–879.

18. Mukhopadhyay S., Figueiro R. Physical Modification of Natural Fibers and Thermoplastic Films for Composites – A Review //Journal of Thermoplastic Composite Materials. 2009. V. 22. №2. P. 135–162.
19. Tay G.S., Shannon-Ong S.H., Goh S.W., Rozman H.D. Thermoplastic–lignocellulose composites enhanced by chemically treated Alcell lignin as compatibilizer //Journal of Thermoplastic Composite Materials. 2013. V. 26. №6. P. 733–746.

Reference list

1. Kablov E.N. Strategicheskie napravleniya razvitiya materialov i tehnologiy ih pererabotki na period do 2030 goda [Strategic directions of the development of materials and technologies of their processing for the period until 2030] //Aviatsionnye materialy i tehnologii. 2012. №S. S. 7–17.
2. Graschenkov D.V., Chursova L.V. Strategiya razvitiya kompozitsionnyh i funktsional'nyh materialov [Development strategy of composite and functional materials] //Aviatsionnye materialy i tehnologii. 2012. №S. S. 231–242.
3. Chursova L.V., Kim M.A., Panina N.N., Shvetsov E.P. Nanomodifitsirovannoe epoksidnoe svyazuyushee dlya stroitel'noy industrii [Nanomodified Epoxy Binder for the Construction Industry] //Aviatsionnye materialy i tehnologii. 2013. №1. S. 40–47.
4. Chursova L.V., Raskutin A.E., Gurevich Ya.M., Panina N.N. Svyazuyushee holodnogo otverzhdeniya dlya stroitel'noy industrii [Cold-cured Binder for the Construction Industry] //Klei. Germetiki. Tehnologii. 2012. №5. S. 40–44.
5. Petrova G.N., Perfilova D.N., Gryaznov V.I., Beyder E.Ya. Termoplastichnye elastomery dlya zameny rezin [Thermoplastic elastomer for the substitution of rubbers] //Aviatsionnye materialy i tehnologii. 2012. №S. S. 302–308.
6. Petrova G.N., Beyder E.Ya. Konstruktsionnye materialy na osnove armirovannyh termoplastov [Structural materials based on reinforced thermoplastics] //Rossiyskiy himicheskii zhurnal. 2010. T. LIV. №1. S. 34–40.
7. Petrova G.N., Beyder E.Ya. Lit'evye termoplasticheskie materialy aviakosmicheskogo naznacheniya [Molding thermoplastic materials of aerospace application] //Rossiyskiy himicheskii zhurnal. 2010. T. LIV. №1. S. 41–45.
8. Petrova G.N., Rumyantseva T.V., Perfilova D.N., Beyder E.Ya., Gryaznov V.I. Termoeplastoplasty – novyj klass polimernykh materialov [Thermoelastoplastics – a new class of polymer materials] //Aviatsionnye materialy i tehnologii. 2010. №4. S. 20–25.

9. Biron M. 8 – Future Prospects for Thermoplastics and Thermoplastic Composites //Thermoplastics and Thermoplastic Composites (Second Edition). 2013. A volume in Plastics Design Library. P. 985–1025.
10. Katsevman M.L. Polimernye kompozity i lokalizatsiya [Polymer composites and localization] //The Chemical Journal. 2013. №1–2. S. 66–69.
11. Mihaylin Yu.A. Konstruktsionnye polimernye kompozitsionnye materialy [Structural polymer composite materials]. SPb.: NOT. 2008. 820 s.
12. Kerber M.L., Vinogradov V.M. Polimernye kompozitsionnye materialy: struktura, svoystva, tehnologiya [Polymer composite materials: structure, properties, technology]. SPb.: Professiya. 2009. 560 s.
13. Mett'yuz F., Rolings R. Kompozitsionnye materialy. Mehanika i tehnologiya [Composite materials. Mechanics and technology]: Per. s angl. M.: Tehnosfera. 2004. 408 s.
14. Berlin Al.Al. Sovremennye polimernye kompozitsionnye materialy [Modern polymer composite materials] //Sorosovskiy obrazovatel'nyj zhurnal. 1995. №1. S. 57–65.
15. Evraziyskiy himicheskiy rynek. Novye polimery: polifenilensul'fid [Eurasian Chemical Market. New polymers: polyphenylene sulfide] //Mezhdunarodnyj delovoy zhurnal. 2008. T. 39. №3. S. 14–21.
16. Ebnesajjad S., Morgan R.A. 11 – Applications of Processing Aid Additives //Fluoropolymer Additives. 2012. A volume in Plastics Design Library. P. 193–209.
17. Rungsima Homklina, Nattakarn Hongsrphan. Mechanical and Thermal Properties of PLA/PBS Co-continuous Blends Adding Nucleating Agent //Energy Procedia. 2013. V. 34. P. 871–879.
18. Mukhopadhyay S., Fanguero R. Physical Modification of Natural Fibers and Thermoplastic Films for Composites – A Review //Journal of Thermoplastic Composite Materials. 2009. V. 22. №2. P. 135–162.
19. Tay G.S., Shannon-Ong S.H., Goh S.W., Rozman H.D. Thermoplastic–lignocellulose composites enhanced by chemically treated Alcell lignin as compatibilizer //Journal of Thermoplastic Composite Materials. 2013. V. 26. №6. P. 733–746.