

Ю.А. Михайлин

Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы

Санкт-Петербург

издательство
ПРОФЕССИЯ

2006

УДК 678.06
ББК 35.719
М69

Михайлин Ю.А.

М69 Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы.— СПб.: Профессия, 2006.— 624 с., ил.

ISBN 5-93913-104-2

В книге приведена информация о промышленных термоустойчивых полимерах и материалах на их основе, наиболее полно отвечающих требованиям к материалам, используемым в качестве тепло-, термо- и огнестойких в современной технике, о критериях оценки в соответствии с международными стандартами технологических и эксплуатационных свойств материалов. Наряду с информацией об элементоорганических полимерах (фторпласты, полисилоксаны) основное внимание уделено характеристикам материалов на основе полиариленов (полифениленоксиды, полиэфиркетоны, термотропные ароматические полиэфиры, полисульфоны, полифениленсульфиды, ароматические полиамиды) и полигетероариленов (термопластичные полиимиды, полиамидимиды, полиэфиримиды и терморезистивные маленимиды, полиимиды на основе смесей имидообразующих мономеров).

Книга рассчитана на материаловедов, технологов, конструкторов и исследователей, разрабатывающих и применяющих полиарилены, полигетероарилены, элементоорганические полимеры и полимерные материалы, студентов, обучающихся по специальностям «Материаловедение и технология новых материалов», «Конструирование и производство изделий из композиционных материалов», «Материаловедение и технология материалов и покрытий» (150502, 150600, 150601), и может быть использована преподавателями факультетов повышения квалификации инженерного состава отраслевых производств.

УДК 678.06
ББК 35.719

All rights reserved.

Все права защищены. Никакая часть данной книги не может быть воспроизведена в какой бы то ни было форме без письменного разрешения владельцев авторских прав.

ISBN 5-93913-104-2

© Михайлин Ю.А., 2006
© Изд-во «Профессия», 2006

Содержание

| | |
|---|-----------|
| Введение | 7 |
| 1. Критерии оценки технологических и эксплуатационных свойств полимеров и полимерных композиционных материалов | 21 |
| 1.1. Критерии оценки технологических свойств | 22 |
| 1.2. Критерии оценки эксплуатационных свойств | 22 |
| 1.2.1. Упрочностные свойства: | 22 |
| 1.2.2. Трещиностойкость | 24 |
| 1.2.3. Электрические свойства | 26 |
| 1.2.4. Теплостойкость (деформационная устойчивость при нагреве) ... | 28 |
| 1.2.5. Огнестойкость | 29 |
| 1.2.6. Радиационная стойкость | 30 |
| 2. Фторпласты | 32 |
| 2.1. Политетрафторэтилен (ПТФЭ, фторпласт-4, 4Д, тефлон) | 36 |
| 2.2. Термопластичные фторпласты (ТФП) | 40 |
| 2.3. Эксплуатационные свойства фторпластов | 42 |
| 2.4. Покрытия на основе фторпластов | 56 |
| 2.5. Применение фторпластов | 58 |
| 2.6. Материалы на основе фторпластов, производимые в России и за рубежом. | 64 |
| 2.6.1. Фторполимеры, фторпласты и изделия из них, производимые в России | 64 |
| 2.6.2. Фторполимеры, фторпласты и изделия из них, производимые зарубежными фирмами | 65 |
| 2.6.3. Торговые марки различных видов зарубежных фторпластов и изделий из них | 72 |
| Литература | 76 |
| 3. Элементоорганические полимеры и материалы на их основе | 78 |
| 3.1. Элементоорганические полимеры | 78 |
| 3.1.1. Полифосфазены | 80 |

| | |
|---|------------|
| 3.1.2. Полиазопорфирины (фталоцианины) | 82 |
| 3.1.3. Кремнийорганические полимерные материалы на их основе | 82 |
| 3.2. Материалы на основе кремнийорганических полимеров | 94 |
| 3.2.1. Кремнийорганические стеклопластики | 94 |
| 3.2.2. Кремнийорганические лаки, эмали, клеи, герметики, напыляемые покрытия | 103 |
| Литература | 104 |
| 4. Полифениленоксиды | 105 |
| 4.1. Получение и свойства полифениленоксида | 105 |
| 4.2. Модифицированные полифениленоксиды | 111 |
| 4.2.1. Материалы на основе полифениленоксида, модифицированного полистиролами | 111 |
| 4.2.2. Материалы на основе полифениленоксида, модифицированного полиамидами | 127 |
| 4.3. Применение полифениленоксидов | 127 |
| Литература | 129 |
| 5. Полиэфиркетоны | 131 |
| 5.1. Получение полиэфиркетонов | 134 |
| 5.2. Структура полиэфиркетонов | 137 |
| 5.2.1. Кристаллизация ненаполненного полиэфиркетона <i>PEEK Victrex</i> | 137 |
| 5.2.2. Кристаллизация <i>PEEK Victrex</i> в наполненных композициях | 139 |
| 5.3. Материалы на основе полиэфирэфиркетонов | 141 |
| 5.3.1. Ненаполненный <i>Victrex PEEK</i> | 142 |
| 5.3.2. Материалы с дисперсными наполнителями | 147 |
| 5.3.3. Материалы с непрерывными волокнами | 154 |
| 5.4. Применение материалов на основе полиэфиркетонов | 174 |
| 5.4.1. Применение материалов на основе ненаполненных ПЭЭК и ПЭЭК с дисперсными наполнителями | 174 |
| 5.4.2. Применение материалов на основе ПЭЭК с непрерывными волокнами | 176 |
| Литература | 181 |
| 6. Жидкокристаллические полимеры | 183 |
| 6.1. Жидкокристаллическое состояние полимеров | 184 |
| 6.2. Способы получения термотропных ЖКП | 191 |
| 6.3. Термотропные ЖКП, получаемые переэтерификацией полимера моно- мером, и материалы на их основе | 195 |
| 6.4. Термотропные ЖКП, получаемые поликонденсацией мономеров, и материалы на их основе | 201 |
| 6.5. Смеси термотропных ЖКП с термопластами | 216 |
| 6.6. Волокна и пленки из термотропных ЖКП | 220 |
| 6.7. Применение термотропных ЖКП | 223 |
| Литература | 238 |

| | |
|---|------------|
| 7. Полисульфоны | 240 |
| 7.1. Способы получения полисульфонов | 241 |
| 7.2. Технологические свойства полисульфонов | 248 |
| 7.3. Эксплуатационные свойства полисульфонов | 251 |
| 7.3.1. Ненаполненные полисульфоны | 251 |
| 7.3.2. Полисульфоны с дискретными наполнителями | 262 |
| 7.3.3. Полисульфоны с непрерывными волокнами | 267 |
| 7.4. Применение полисульфонов | 272 |
| Литература | 277 |
| 8. Полифениленсульфиды | 279 |
| Введение | 279 |
| 8.1. Получение полифениленсульфидов | 280 |
| 8.2. Структура и свойства полифениленсульфидов | 282 |
| 8.2.1. Термостойкость ПФС | 285 |
| 8.2.2. Огнестойкость ПФС | 286 |
| 8.2.3. Водопоглощение | 286 |
| 8.2.4. Диэлектрические свойства | 287 |
| 8.2.5. Химическая стойкость | 287 |
| 8.2.6. Радиационная стойкость | 290 |
| 8.3. Промышленные материалы на основе полифениленсульфидов | 292 |
| 8.3.1. Материалы на основе <i>Ryton PPS</i> | 293 |
| 8.3.2. Материалы <i>Fortron</i> | 302 |
| 8.3.3. Другие типы материалов на основе полифениленсульфида | 324 |
| 8.4. Полимерные композиционные материалы на основе ПФС с непрерывными волокнами | 326 |
| 8.4.1. Технология изготовления препрегов | 326 |
| 8.4.2. Технология формирования пластиков из препрегов полифениленсульфида с непрерывными волокнами | 327 |
| 8.4.3. Эксплуатационные свойства ПФС композиционных материалов | 330 |
| 8.5. ПФС-покрытия | 334 |
| 8.6. Применение ПФС | 336 |
| Литература | 346 |
| 9. Ароматические полиамиды | 348 |
| 9.1. Способы получения и структура ароматических полиамидов | 350 |
| 9.2. Поли- <i>m</i> -фениленизофталамид, сополиамиды и материалы на их основе | 358 |
| 9.3. Волокна из ароматических полиамидов | 367 |
| 9.3.1. Технология получения арамидных волокон | 368 |
| 9.3.2. Строение и структура арамидных волокон | 373 |
| 9.3.3. Ассортимент волокон из ароматических полиамидов | 378 |
| 9.3.4. Волокнистые полуфабрикаты из арамидных волокон | 387 |
| 9.3.5. Применение волокон из полиарамидов | 402 |
| 9.4. Пленки, мембраны, покрытия из ароматических полиамидов | 406 |
| 9.5. Органопластики (органыты, кевларопластики) | 409 |

| | |
|--|------------|
| 9.6. Фенилоновая бумага | 424 |
| 9.7. Полимеросотопласты (ПСП, <i>Notex</i>)..... | 428 |
| 9.7.1. Сотовые конструкции | 429 |
| 9.7.2. Свойства полимеросотопластов..... | 432 |
| 9.8. Многослойные металлополимерные (супергибридные) материалы Алор (<i>ARALL</i>) | 441 |
| 9.9. Полимерная броня | 450 |
| Литература | 460 |
| 10. Полиимиды | 463 |
| Введение | 463 |
| 10.1. Сравнительная оценка начальных составов полиимидов | 469 |
| 10.2. Высокомолекулярные термопластичные полиимиды и сополиимиды | 478 |
| 10.2.1. Полиамидимиды | 483 |
| 10.2.2. Полиэфиримиды [27–48] | 489 |
| 10.2.3. Полиимиды | 501 |
| 10.3. Термореактивные полиимиды | 516 |
| 10.3.1. Имидные термореактивные составы на основе олигомеров | 516 |
| 10.3.2. Имидные термореактивные составы на основе смесей имидообразующих мономеров [68, 92–105] | 567 |
| 10.4. Полиимидные клеи | 612 |
| Литература | 621 |

Введение

В связи с широким использованием полимерных материалов потребовалось совершенствование полимеров с точки зрения сохранения их свойств при нагреве, повышения термостойкости (тепло-, термо- и огнестойкости) полимеров и полимерных материалов.

Теплостойкость полимеров и полимерных материалов определяет их формоустойчивость, в том числе деформационную, при нагревании.

Теплостойкость полимеров характеризуется температурой фазового перехода $T_{пл}$ и релаксационного перехода T_c , которые зависят от гибкости макромолекул и межмолекулярного взаимодействия.

Гибкость (жесткость) макромолекул — способность полимерных цепей изменять свою конформацию в результате внутримолекулярного теплового движения звеньев (равновесная, термодинамическая гибкость) или под влиянием внешних механических сил (кинетическая, механическая гибкость). Другие способы оценки равновесной гибкости связаны с представлениями о персистентной длине «а» (параметр гибкости цепи), статистическом сегменте макромолекулы (статистический элемент Куна $L_{ст}$), параметре сегментальной жесткости $\sigma_c = L_{ст}/l$.

Вращение звеньев тормозится взаимодействием макромолекул, которое характеризуется потенциалом торможения $U_{(ф)}$ — характеристика жесткости макромолекулы. Для оценки воздействия внешних факторов к значению $U_{(ф)}$ добавляют потенциал межмолекулярных взаимодействий (параметр Грюнайзена γ), который связан с потенциалом Леннарда–Джонсона (потенциальная энергия межмолекулярного взаимодействия, которую характеризуют величиной плотности энергии когезии ПЭК, $c, c^{0.5} = \delta$, где δ — параметр растворимости).

$T_c, T_{пл}$, температуры деформационной теплостойкости $HDT/A, T_{18,6}; HDT/B, T_{4,6}; HDT/C, T_{80}$ (HDT — Heat deflection temperature), $VST/B/50, T_{Вика}$ (VST — Vicat softening point), T_m полимеров непосредственно связаны с энергией, после поглощения которой реализуется специфическая для полимеров сегментальная подвижность, что приводит к переходу полимера в эластическое состояние и к резкому снижению модуля упругости.

$T_c, T_{пл}$ полимеров, HDT, VST полимерных материалов могут быть повышены путем создания полимеров, оптимально сочетающих жесткость цепей и межмолекулярные взаимодействия (что обеспечивает и требуемую технологичность), определяющих энергию движения сегментов $U_{дв}$:

$$U_{дв} = U_1 + U_2 + U_3 + \dots,$$

где U_1 — энергия, характеризующая жесткость цепей, необходимая для деформирования связей; U_2 — энергия межмолекулярного взаимодействия (энергия когезии); U_3 — энергия на преодоление пространственных затруднений, необходимая для преодоления влияния объемных обрамляющих групп, зацеплений и т. д.

Когда $RT > U_{дв}$ (при $T > T_c$), полимер переходит в эластическое состояние, утрачивая деформационную устойчивость из-за снижения модуля упругости на несколько порядков. T_c , $T_{пл}$ — предельные температуры сохранения начальных свойств полимеров. HDT , VST — температуры, определяющие деформационную устойчивость при нагреве полимерных материалов под нагрузкой (в зависимости от условий нагружения).

T_c и $T_{пл}$ повышаются при:

- 1) увеличении жесткости цепей (например, в циклоцепных макромолекулах);
- 2) усилении межмолекулярного взаимодействия (образование сетчатых структур; кристаллизация, в том числе реализация лиотропного, в растворе, и термотропного, в расплаве, жидкокристаллического состояния; введение атомов и групп различной полярности, создающих межмолекулярные физические ориентированные диполи, водородные, координационные, донорно-акцепторные взаимодействия;
- 3) введении в макромолекулы объемных обрамляющих (кардовых) групп (повышают как скелетную, так и ее кинетическую жесткость); создании условий для «зацепления» структурных элементов макромолекул.

Деформационная теплостойкость полимерных материалов HDT , VST , в том числе их устойчивость к ползучести, повышается при использовании теплостойких полимеров с высокими T_c , $T_{пл}$ при создании условий для реализации «стесненной» деформации (наполнение).

Термостойкость полимеров и полимерных материалов определяет их химическую устойчивость при нагревании (для полимерных материалов определяется химической устойчивостью при нагревании полимера в составе материала). Химическая устойчивость полимеров при нагреве характеризуется температурой деструкции T_d (аварийная температура работоспособности полимеров и полимерных материалов, когда их начальные свойства утрачиваются полностью и необратимо).

Когда $RT > U_{дисс}$ (при $T > T_d$), тогда полимер или полностью газифицируется, или при соответствующем строении, энергия RT в вакууме, в инертной среде стимулирует в той или иной степени процессы стабилизации с образованием новых термически устойчивых структур (например, кокса при пиролизе углеродсодержащих полимеров). Процессы деструкции (условно при $T < 500$ °C) и пиролиза ($T > 500$ °C) в инертных средах, средах с регулируемым содержанием кислорода, в вакууме используются в контролируемых процессах деструкции и пиролиза:

- 1) получение пиролизованных материалов керамической — SiC , Si_3N_4 и углеродной структуры — пироуглерод, графитизирующиеся и неграфитизирующиеся формы углерода, например, стеклоуглерод;
- 2) получение углеродных, графитизированных высокопрочных и высокомодульных волокон SiC , Si_3N_4 , в том числе пиролизом полимеров — поликарбосиланов, полисилазанов;
- 3) получение пиролизованных композиционных материалов (C/C, SiC/C, C/SiC, SiC/SiC и т. п.);
- 4) в саморегулирующихся процессах тепло- и массообмена при воздействии на материалы высокотемпературных высокоскоростных газовых потоков (процесс абляции, одноразовые абляционные теплозащитные материалы в ракетно-космической технике).

Температуру деструкции T_d полимеров повышают:

- 1) использованием прочных связей в структуре макромолекул;
- 2) поляризацией ковалентных связей, образующих макромолекулы;
- 3) накоплением в цепях макромолекул сопряженных участков с кратными и поляризованными связями;

- 4) введением устойчивых пяти- и (или) шестизвенных циклов, которые для повышения технологичности и трещиностойкости связаны прочными связями — «шарнирами»;
- 5) введением гетероциклов, в которых присутствуют атомы с различной электроотрицательностью, что упрочняет циклы за счет эффектов поляризации и сопряжения;
- 6) повышением числа связей, соединяющих звенья в макромолекулу (лестничные, блок-лестничные, паркетные структуры);
- 7) созданием сетки химических связей для замедления цепных процессов деструкции;
- 8) устранением аномалий в построении звеньев (разнозвенности);
- 9) введением термостабилизаторов (блокирование активных радикалов).

Температура термоокислительной деструкции $T_{\text{тод}}$ полимеров существенно ниже их T_d (энергия активации реакций термоокисления из-за изменения механизма деструкции ниже). Устойчивость полимера к термоокислительной деструкции повышают:

- 1) уменьшением площади контакта полимера с кислородом (качественное изготовление образцов и изделий из полимерных материалов, отсутствие в них микропор и пустот, предупреждение их возникновения во время термоудара или механического нагружения, устранение микро- и макронапряжений, повышение трещиностойкости, понижение модуля упругости за счет повышения гибкости макромолекул, введением в главную цепь «шарнирных» групп, введением эластификаторов, пластификаторов, снижением плотности сетки);
- 2) снижением константы диффузии кислорода в полимере;
- 3) повышением устойчивости полимера к реакции с кислородом (устранение незамкнутых в циклы кратных связей, α -водорода у углеродных атомов, не полностью насыщенных валентностей у атомов С, S, Р, N; создание стерических препятствий для возникновения новых кислородосодержащих группировок; устранение возможности образования «замороженных» радикалов);
- 4) введением антиоксидантов;
- 5) синтезом полимеров с низкой концентрацией водорода (например, безводородные полиимиды и др).

Для многих полимеров корреляция между химическим строением элементарного звена, T_c , $T_{\text{пл}}$, T_0 (температура начала потерь массы), T_{50} (температура потерь 50 % начальной массы) настолько очевидна, что имеется возможность расчета этих значений и прогнозирования термоустойчивости вновь синтезируемых полимеров. Методы расчета базируются, в основном, на предположении, что функциональные группы в повторяющихся звеньях дают аддитивные вклады в значения T_c , $T_{\text{пл}}$, T_0 , T_{50} . Разработаны компьютерные программы, позволяющие моделировать процессы, проходящие в полимерах в условиях изотермического нагревания, динамического нагревания с заданной скоростью и других.

Для получения полимерных материалов с высокой устойчивостью к термоокислительной деструкции необходимы соответствующие полимеры.

Огнестойкость полимеров и полимерных материалов непосредственно связана с их устойчивостью к термоокислительной деструкции. Проблема огнестойкости полимеров и полимерных материалов требует решения вопросов горючести, дымообразования и токсичности продуктов горения (*FST*-свойства — *fire, smoke, toxicity*).

В зависимости от метода определения показателями, характеризующими горючесть полимеров и полимерных материалов, являются температура воспламенения, скорость горения, теплота сгорания, температура поверхности горящего материала, кислородный индекс КИ и другие (тепловые, температурные, кинетические, концентрационные критерии). Огнестойкость полимеров и полимерных материалов может быть снижена как при использовании принципов, обеспечивающих высокую тепло- и термостойкость, так и принципов, учитывающих специфику горения.

Для снижения горючести полимеров используют:

- 1) замедление реакций в зоне пиролиза, снижением скорости газификации полимера и количества образующихся горючих продуктов;
- 2) снижение тепло- и массообмена между пламенем и конденсированной фазой;
- 3) ингибирование радикало-цепных процессов в конденсированной фазе при ее нагреве и в пламени.

Практически указанные направления реализуются путем использования химически модифицированных полимеров, в том числе:

- 1) с минимальным содержанием водорода (отвечает за процесс дымообразования) в структуре;
- 2) термоустойчивых полиариленов и полигетероариленов с $KI > 30$;
- 3) путем введения в состав полимерного материала минеральных и огнестойких наполнителей;
- 4) введением антипиренов и антипирирующих звеньев непосредственно в цепи макромолекул или низкомолекулярных антипиренов в виде компонентов материала, которые снижают температуру горения и тепловыделение за счет эндотермических эффектов;
- 5) нанесением огнезащитных покрытий, в том числе «вспучивающихся»;
- 6) комбинацией этих методов.

Термоустойчивые полимеры сочетают высокую тепло-, термо- и огнестойкость. В инженерной практике используется большое количество критериев (см. главу 1), характеризующих термоустойчивость полимеров и полимерных материалов и методик их определения.

При эксплуатации изделий из полимеров имеют место обратимые и необратимые изменения свойств, определяемые тепло- и термостойкостью полимеров. Важнейшим критерием для оценки термоустойчивости становится эксплуатационная теплостойкость, по которому материалы сохраняют 50 % начальных свойств (прочности, жесткости и др.) после эксплуатации свыше 1000 ч при температуре более 200 °С и температурный индекс, температура, при которой они выдерживают воздействие нагрева в течение 20 000 ч.

Реализация принципов повышения термоустойчивости полимеров и полимерных материалов в полной мере проявилась при разработке таких промышленных элементоорганических полимеров, как фторпласты и полиорганосилоксаны, и большой группы карбоциклических (полиарилены) и гетероциклических (полигетероарилены) полимеров, химически устойчивых при нагревании до 400–550 °С, что находится по современным представлениям на пределе тепловых возможностей органических полимеров:

- 1) карбоциклические полимеры (поликарбоциклы, полифенилены, полиарилены, условно $T_{\text{раб}}$ до 220–250 °С);
- 2) гетероциклические полимеры (полигетероциклы, полигетероарилены, $T_{\text{раб}}$ 250–350 °С, $T_{\text{с}}$ полиимидов, полибензоксазолов, полиимидазолов, политиазолов, полихиноксалинов находится в интервале 250–550 °С).

В первой группе для придания технологичности за счет некоторого снижения теплостойкости в цепи введены «шарнирные» атомы и группы для увеличения гибкости цепи, иногда и обрамляющие группы для регулирования межмолекулярного взаимодействия и растворимости.

Среди полиариленов наибольшее применение получили (в скобках — «шарниры»): полифениленоксиды (О, CH_3 ; смеси с полистиролом — *Noryl*, Арилоксы), полисульфоны (О, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$, SO_2), полиэфирсульфоны (О, SO_2), полиарилсульфоны (SO_2), полифенилен-

сульфиды (S), ароматические полиэфирсы; в том числе жидкокристаллические (CO, O), полиэфиркетоны (CO, O, CO), ароматические полиамиды (NHCO), среди полигетероариленов — полиимиды (термопластичные полиимиды, полиамидимиды, полиэфиримиды и терморезистивные на основе бисмалеинимидов и смесей имидообразующих мономеров, в том числе фторсодержащих).

Все более широкое использование полимерных конструкционных композиционных материалов (ПКМ), стимулировало разработку новых их типов прежде всего в авиакосмических конструкциях. Процессы изготовления изделий из эпоксидных ПКМ (стекло-, угле-, органо-пластики с высокими упругопрочностными свойствами) требуют длительных и энергоемких режимов отверждения, а эпоксидные материалы имеют низкую тепло-, огне- и трещиностойкость, а также высокое водопоглощение.

При разработке ПКМ все большее внимание уделяется матрицам на основе термопластичных полиариленов и полигетероариленов. Матричные материалы на их основе для многофункциональных термопластичных ПКМ (ТКМ) имеют ряд преимуществ перед терморезистивными: тепло-, огне-, трещиностойкость, низкое водопоглощение, малая длительность технологического цикла изготовления изделий, безотходная технология, возможность вторичной переработки, неограниченная жизнеспособность полуфабрикатов (препрегов).

Полиарилены и полигетероарилены используются для изготовления формованных изделий литьем под давлением, экструзией, прессованием (в зависимости от технологических свойств полуфабрикатов на основе ненаполненных и наполненных дисперсными наполнителями композиций). Технологические и эксплуатационные свойства линейных полиариленов, ПАИ, ПЭИ, ПИ определяются концентрацией циклов и типом «шарнирных» атомов и групп, связывающих циклы в макромолекулах (рис. 1, табл. 1–3). Для снижения вязкости расплавов полиариленов используют их смеси с гибкоцепными и жидкокристаллическими полимерами.

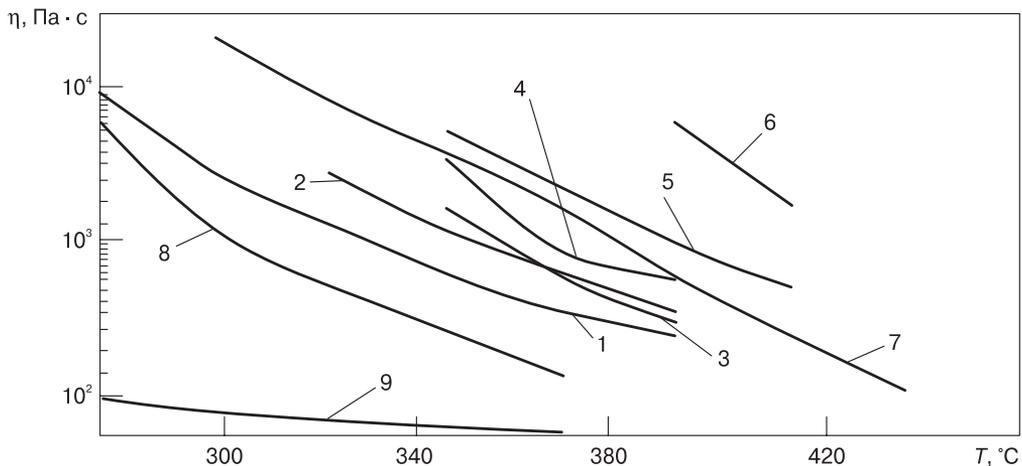


Рис. 1. Зависимость вязкости расплавов жесткоцепных термопластов от температуры: 1 — полисульфон типа Udel, ПСН; 2 — полиэфирсульфон, 200P; 3 — полиимид LARC-TPI-1500 (модифицированный LARC-TPI со средней мол. массой ~20 000–30 000); 4 — полиэфирэфиркетон; 5 — полиамидоимид Torlon (типа ПАИ-4); 6 — полиарилсульфон Astrel; 7 — полифениленоксид (ПФО); 8 — сплавы ПФО с полистиролом (Арилоксы, Noryl); 9 — термотропный жидкокристаллический блоксополиэфир Vectra (65 %, мезофазы, вязкость расплава 10^2 Па·с при 275 °С)

Таблица 1. Вязкость расплавов, условия и методы переработки
ненаполненных жесткоцепных термопластов

| Тип полимера | Вязкость расплава | | Способ переработки | Давление при формовании, МПа | |
|---|--|---------------------------|---------------------------|------------------------------|-----------------|
| | Па · с | при T , °С | | | |
| 1. Полисульфон <i>Udel</i> , ПСН | 700–200 | 320–340 | Литье под давлением (ЛПД) | До 50 | |
| 2. Полиэфирсульфон 200Р | 1050 | 340 | ЛПД | До 50 | |
| 3. ПЭЭК | 8000–500 | 340–380 | ЛПД | До 50 | |
| 4. Полиэфиримид <i>Ultem 1000</i> ³⁾ | 10^6 – 10^5 | 340–420 | Прессование | 7 | |
| 5. Полиимиды: ПМ-67 | 10^7 – 10^8 | 390–360 | Прессование | 20–70 | |
| | 10^6 – 10^7 | 420–400 | Литьевое прессование | 100–200 | |
| | ПМ-69 | 10^8 – 10^7 | 380–400 | Прессование | 50–100 |
| | <i>Vespel</i> | 10^8 – 10^9 | 400 | Спекание | 200–700 |
| | ПИ 2080 | 10^4 – 10^5 | 350 | Экструзия | 20–35 |
| | <i>LARC-TPI</i> | 10^4 – 10^5 | 350–280 | Литьевое прессование | 5–75 |
| | <i>Matrimid 5218</i> <i>Kamax</i> , АИ–1Г | 10^3 – 10^4 10^4 | 320–250 300–315 | ЛПД ЛПД | До 100 45–60 |
| 6. Полиамидимиды: ПАИ-7 ПАИ-4 | $3 \cdot 10^{62)}$ | 290–330 | Прессование | До 100 | |
| | $3,2 \cdot 10^{42)}$ | 290–330 | Литьевое прессование | До 100 | |
| | <i>Torlon 4000T</i> | $7 \cdot 10^{31)}$ | 380 | Прессование | 20–30 |
| | <i>Torlon 4002</i> | 10^4 – $5 \cdot 10^6$ | 340–315 | Экструзия | – |
| | <i>Torlon 4200</i> | $10^3 \cdot 10^4$ | 370–340 | ЛПД | 140 |

¹⁾ Вязкость расплава при скорости сдвига $10^4 \cdot \text{с}^{-1}$ – 10^4 Па · с;
при скорости сдвига $10 \cdot \text{с}^{-1}$ – $5 \cdot 10^6$ Па · с; температура формы 200–260 °С.

²⁾ При скорости сдвига $10 \cdot \text{с}^{-1}$.

³⁾ Перерабатывается также литьевым прессованием, ЛПД, экструзией.

Таблица 2. Свойства ненаполненных теплостойких термопластов

| Тип термопласта | Плотность, г/см ³ | σ^+ , МПа | E^+ , МПа | ϵ^+ , % | $\sigma_{\text{вн}}'$, МПа | $E_{\text{вн}}'$, МПа |
|---|------------------------------|------------------|-------------|------------------|-----------------------------|------------------------|
| Полиэфирсульфон <i>Udel P-1700</i> | 1,24 | 70 | 2300 | 50–100 | 105 | 2600 |
| Полиэфирсульфон <i>PES 4100G</i> | 1,37 | 84 | 2400 | 40–80 | 129 | 2600 |
| Полиарилсульфон <i>Radel A-400</i> | 1,29 | 72 | 2100 | 60 | 85 | 2600 |
| Полиэфирэфиркетон <i>PEEK 45y</i> | 1,3 | 100 | 3000–4000 | 33–100 | 110 | 3800 |
| Полифениленсульфид <i>Ryton PPS, Fortron</i> | 1,36 | 80 | 3800–4300 | 3–5 | 140 | 3400–400 |
| Полифениленсульфид <i>Ryton PAS-2</i> | – | 100 | 270 | 7,3 | 177 | 3200 |
| Полифтальамид <i>PACM U-2</i> | – | 85 | 310 | 44 | 125 | 2900 |

Таблица 2. Окончание

| Тип термопласта | Плотность, г/см ³ | σ^+ , МПа | E^+ , МПа | ϵ^+ , % | $\sigma_{\text{вн}}^+$, МПа | $E_{\text{вн}}^+$, МПа |
|---|---------------------------------|---------------------|----------------|---------------------|---------------------------------|----------------------------|
| Полиамидоимид <i>Torlon</i> | 1,42 | 185 | 3600 | 12–15 | 205 | 4300 |
| Полиамидоимид <i>Torlon AIX</i> | 1,42 | 90 | 2700 | 30 | – | – |
| Полиэфиримид <i>Utem 1000</i> | 1,27 | 105 | 3000 | 60 | 145 | 3300 |
| Полиимид (ПИ) <i>LARC-TRI</i> | – | 120 | 3700 | 4,8 | – | – |
| Фторсодержащий ПИ <i>Avimid K-III</i> | – | 102 | 3700 | 14 | – | – |
| Фторсодержащий ПИ <i>Avimid N</i> | – | 110 | – | 6 | 117 | 4100 |
| Жидкокристаллические тер- мотропные эфиры: | | | | | | |
| <i>Vectra A-115</i> | – | 195 | 13 000 | 3 | 207 | 11 000 |
| <i>Xydar STR-300</i> | – | 131 | 14 000 | 1,3 | 131 | 13 800 |
| Отвержденная эпоксидная смола 3501-6 (для сравнения) | 1,3 | 83 | 4200 | 1,2 | 110 | 4200 |

Таблица 3. Свойства пластиков на основе полиариленов

| Тип | Содержание наполнителя, %об. | ρ , г/см ³ | σ^+ , МПа | ϵ , % | $E_{\text{вн}}^+$, 10 ³ , МПа | $a_{\text{к}}$, с надрезом, кДж/м ² | HDT/A, °C | $T_{\text{длгт}}^+$, °C |
|------------------------------|------------------------------------|-------------------------------|---------------------|----------------|--|---|--------------|-----------------------------|
| 1. Полифениленоксид: | | | | | | | | |
| <i>Noryl 110</i> | – | 1,06 | 49 | 60 | 24,5 | 8,57 | 110 | 125 |
| Стекловолокно (СВ) | 20/30 | –/1,27 | 138/100 | –/4–6 | 62/82,4 | –/3,43 | 143/149 | |
| Углеродное волокно (УВ) | 20 | 103 | 103 | – | 124 | – | 140 | |
| 2. Полисульфоны: | | | | | | | | |
| <i>Udel P-1700</i> | – | 1,24 | 70 | 50–100 | 26,9 | 7,0 | 174 | 150–170 |
| СВ | 20/30 | –/1,45 | 104/124 | –/3 | 69/82,3 | –/– | 183/185 | |
| УВ | 20 | – | 104 | | 110 | – | 183 | |
| 3. Полиэфирсульфоны: | | | | | | | | |
| <i>Victrex 200P/300P</i> | – | 1,37 | 84 | 40–80 | 26 | 8,4 | 203 | 180 |
| 420P (СВ) | 20 | 1,51 | 124 | 3 | 59 | 7,5 | 210 | |
| 430P (СВ) | 30 | 1,60 | 140 | 3 | 84 | 8,0 | 216 | |
| 4. Полиарилсульфон: | | | | | | | | |
| <i>Astrel 360</i> | – | 1,36 | 91 | 10 | 27,8 | 10–20 | 275 | >220 |
| 5. Полифениленсуль- фиды: | | | | | | | | |
| <i>Ryton R6, Fortron</i> | – | 1,34 | 67 | 3–4 | 42 | 1,63 | 137 | 200 |
| <i>Ryton R4 (СВ)</i> | 40 | 1,60 | 135 | 3 | 147 | 7,5 | 200 | 260 |

Таблица 3. Окончание

| Тип | Содержание наполнителя, %об. | ρ , г/см ³ | σ^+ , МПа | ε , % | $E_{\text{уд.}} \cdot 10^3$, МПа | $a_{\text{к}}$ с надрезом, кДж/м ² | HDT/A, °C | $T_{\text{литр}}^*$, °C |
|-----------------------------|------------------------------|----------------------------|------------------|-------------------|-----------------------------------|---|-------------------|--------------------------|
| 6. Ароматические полиэферы: | | | | | | | | |
| а) полиарилаты: | | | | | | | | |
| ДВ-105 | — | 1,21 | 72 | 30 | — | 20 | — | 150–160 |
| U-100 | — | 1,21 | 71,5 | 50 | — | 30 | 175 | — |
| Ardel Д-100 | — | 1,21 | 68,2 | 50 | — | — | 174 | — |
| Durel 400 | — | 1,20 | 68,9 | — | — | — | 160 | — |
| UG100-30 (СВ) | 30 | 1,44 | 135 | 2,5 | — | 10,2 | 180 | — |
| б) полибензоаты: | | | | | | | | |
| Econol P-3000 | — | 1,45 | 17,6 | 72 | — | — | — | 315 |
| Ecssele C-1000(пресс.) | — | 1,35 | 70 | 32 | — | 109 ¹ | 300 | 270 |
| Econol 1-2000(литье) | — | 1,4 | 99 | 49 | — | 163 ¹ | 293 | 270 |
| 7. Ароматические полиамиды: | | | | | | | | |
| Фенилон С-2(пресс.) | — | 1,33 | 120–140 | 6,6 | — | 4–6/ 40–60 ¹⁾ | 290 ²⁾ | 250 |
| С-2 литьевой | — | 1,33 | 175–205 | 9–12 | — | 7–8/ 80–200 ¹⁾ | 290 ²⁾ | 250 |
| KS-105 | — | 1,3 | 118 | 3–4 | 44,2 | — | 260 | 250 |

¹⁾ Без надреза.

²⁾ $T_B(VST/B/50)$.

Ненаполненные и наполненные дисперсными наполнителями термопластичные полиарилены и полигетероарилены являются многофункциональными материалами, широко используемыми в качестве теплостойких материалов конструкционного, диэлектрического и специального (табл. 4, 5) назначения. Некоторые допированные полиарилены, например, полифениленсульфиды, являются токопроводящими полимерами и используются в молекулярной электронике.

Таблица 4. Электропроводящие композиции с антистатическими свойствами на основе жесткоцепных термопластов

| Тип композиции, 30 %масс. углеродных волокон (УВ) | σ^+ , МПа | $a_{\text{к}}$ по Изоду, Дж/м | | ρ_S , Ом | ρ_V , Ом · см | HDT/A, °C |
|---|------------------|-------------------------------|-------------|-----------------|--------------------|-----------|
| | | с надрезом | без надреза | | | |
| Полиэфиримид | 240 | 76 | 734 | 10 ⁴ | 10 ⁴ | 215 |
| Полисульфон | 160 | 65 | 350 | 10 ² | 10 ² | 185 |
| Полиэфирсульфон | 205 | 82 | 650 | 10 ² | 10 ² | 215 |
| Полифениленсульфид | 190 | 60 | 480 | 10 ² | 10 ² | 265 |
| ПЭЭК | 220 | 65 | 625 | 10 ² | 10 ² | 320 |

Таблица 5. Электропроводящие композиции для экранирования (поглощения) ВЧ и СВЧ-излучений, используемые в технологии *Stealth*

| Типы композиций | σ^+ , МПа | HDT/A , °С | ρ_s , Ом | ρ_v , Ом · см | Затухание ВЧ и СВЧ, дБ |
|---|------------------|--------------|---------------|--------------------|------------------------|
| Ароматический полиэфир, 40 % масс. углеродных волокон | 120 | 150 | 10^2 | 10^2 | 40 |
| Полифениленсульфид: | | | | | |
| 40 % УВ | 120 | 265 | 10^2 | 10^2 | 40 |
| 40 % УВ с покрытием Ni | 150 | 260 | 1 | 10 | 50–60 |
| ПЭЭК: | | | | | |
| 30 % УВ с покрытием Ni | 160 | 260 | 1 | 10 | 50–60 |
| ПЭИ: | | | | | |
| 40 % УВ с покрытием Ni | 260 | 215 | 10^2 | 10^2 | 40 |

Допированные окислительно-восстановительными (донорно-акцепторными) агентами (йод, AS_3F_5 , комплексы натрия–нафталин и др.) полиарилены и полигетероарилены (поли-*n*-фенилен, полифталоцианины, политиофен, полифениленсульфид и др.) обеспечивают высокую электропроводность ($10^3 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ и выше), заменяют композиции с электропроводящими добавками (сажа, металлические порошки, волокна и др.) и используются для миниатюризации изделий микроэлектроники с использованием в электронных и оптоэлектронных твердотельных схемах компонентов молекулярного уровня (молекулярные, электронные и оптические материалы).

На основе полиариленов и полигетероариленов получены пленки (толщина 50–800 мкм, ширина до 420 мм) и волокна, что позволило существенно изменить технологию изготовления полуфабрикатов ПКМ на основе термопластичных матриц и непрерывных армирующих волокон. Пленочная и волоконная технологии изготовления изделий из термопластичных ПКМ позволили создать прежде всего большой ассортимент конструкционных ПКМ, свойства которых позволили считать их серьезными конкурентами терморезистивных ПКМ (табл. 6). Особенно быстро развивается волоконная технология, в которой матричными волокнами являются волокна из полиариленов, а упрочняющими — высокопрочные и высокомодульные углеродные, полиарамидные, SiC-волокна. Препреги на основе гибридных лент из матричных (ПЭЭК, полифениленсульфид, ПЭИ, ЖКП, полиамиды, полипропилен) и армирующих волокон в виде пряжи *LDF System* из длинных дискретных волокон, лент и тканей, в том числе объемной текстуры *Filmix* (технология *Heltra*), однонаправленных гибридных лент (препреги *SUPrem*, см. главу 5) перерабатываются в изделия различными технологическими приемами при температурах, переводящих полимеры матричных волокон в расплав.

Формование изделий из термопластичных ПКМ (ТКМ) с использованием листовых, ленточных полуфабрикатов проводят штамповкой, термоформованием (ТФ). При использовании полуфабрикатов с дискретными, но длинными ($l > l_{\text{крит}}$) волокнами достигается требуемая степень вытяжки при изготовлении изделий сложных форм.

При штамповке площадь формы занимает 95–98 % площади листовой заготовки; толщина заготовки и готовой детали практически одинакова. К преимуществам этого способа перед другими относятся: сохранение первоначального направления однонаправленных волокон, отсутствие потеков связующего из-за отсутствия потоков расплава. Недостаток этого способа заключается в том, что не существует надежного механизма предотвращения вспучивания листовой заготовки при укладке в форму и ее закрытии. Чем сложнее изделие, тем этот спо-

Таблица 6. Свойства теплостойких термопластичных однонаправленных углепластиков

| Матрица | ЦЭЖ ¹⁾ <i>Victrax</i> | Полиэфир- сульфон 200P | Полиэфир- имид <i>Ultem</i> | Бисмалени- имид ³⁾ V378A | Полиэпоксид ³⁾ 3501-06 ²⁾ | Полиэпоксид ³⁾ R 6454 CIBA |
|-----------------------------|-------------------------------------|---------------------------|--------------------------------|--|--|--|
| Углеродные волокна (УВ) | AS-4 | AS-4 | AS-4 | T-300 | AS-4 | AS-4 |
| Содержание УВ, %масс. | 62 | 55 | 55 | 65 | 60 | 66,6 |
| Температура переработки, °С | $T_{пл}$ | $T_{пл}$ | $T_{пл}$ | 180 | 175 | 245 |
| σ_{II}^+ , МПа | 2130 | — | — | 1600 | 2130 | 1470 |
| E_{II}^+ , ГПа | 134 | — | — | 138 | 148 | 133 |
| ϵ_{II}^+ , % | 1,45 | — | — | — | 1,5 | 1,06 |
| $\sigma_{вн}$, МПа | 1880–2100 | 1100 | 1400 | 1855 | 1800 | 1917 |
| $E_{вн}$, ГПа | 121 | 90 | 105 | 138 | 123 | 144 |
| σ^- , МПа | 1100 | — | — | — | 1350 | — |
| $\tau_{сд}$, МПа | 105 | 84 | 94 | 115 | 127 | 112 |
| σ_{45}^+ , МПа | 300 | — | — | 147 | 221 | 142 |
| E_{45}^+ , ГПа | 19,2 | — | — | — | 17,6 | 28,3 |
| ϵ_{45}^+ , % | 17,2 | — | — | — | 5 | — |
| σ_{\perp}^+ , МПа | 80 | — | — | — | 70 | 57 |
| E_{\perp}^+ , ГПа | 8,9 | — | — | — | 13,1 | 10,3 |
| ϵ_{\perp}^+ , % | 1 | — | — | — | 0,6 | — |

¹⁾ $G_{сд}$ углепластика 5,1 ГПа, $G_{Ic} = 2,1-2,4$ кДж/м².

²⁾ $G_{Ic} = 0,21$ кДж/м².

³⁾ Для сравнения.

соб менее надежен. В качестве компромисса используют предварительное формование заготовки с последующим введением расплава для получения утолщений в нужных местах.

Для способа формования с текучестью используют более толстую заготовку, меньшую по площади, чем проекция формы. При смыкании полуформ заготовка расплющивается, заполняя внутренность формы за счет потока расплава связующего. Волокна при этом распределяются равномерно по направлению потока расплава (давление 10–17, до 50 МПа). Способ используется для получения изделий сложной формы, имеющих ребра жесткости, резьбу, отверстия и т. д. При разделении волокон по потоку получают ослабленные места и наплывы связующего в местах встречи двух потоков. Способ не подходит для получения деталей со строго ориентированными волокнами.

Комбинацией описанных способов формования является формование в полуформах с вытяжкой. Готовые изделия могут иметь сложную форму.

Второй группой способов ТФ изделий из ТКМ является формование с диафрагмой. Перед зажатием в рамке материал помещают между двумя слоями полиимидной пленки ПМ-1 (*Картон*) или Al-фольги. Изделия формуют в пресс- или вакуум-камерах при 3 МПа. В течение нескольких минут происходит уплотнение материала при максимальном давлении. Продолжительность полного цикла, включая охлаждение, составляет 5–100 мин. Для

формования этим методом используют эластичные многоразовые диафрагмы (например, при изготовлении изделий из ТКМ ПЭЭК/УВ).

При термоформовании используют и приспособления, разработанные для термокомпрессионной технологии формования эластичным пуансоном из резин с высоким КЛТР. При использовании свободно текучего порошка из полисилоксановой резины исключается градиенты избыточного давления. Нагреватели стабилизируют температуру заготовки ТКМ и эластомера.

Формование с помощью эластичного пуансона и гидроформование позволяет равномерно распределить давление формования по поверхности листовой заготовки, выкладываемой в полости формы. При гидроформовании используют эластичную диафрагму, через которую с помощью жидкости давление передается на формуемую заготовку листового ТКМ.

При использовании валков получают длинные прямые детали, имеющие одинаковое поперечное сечение, например, стрингеры и нервюры в виде швеллеров.

Изделия длиной до 8 м типа воздушного винта получают по технологии «нарастания» в модульных формах, позволяющих менять геометрию секции изделия в каждой зоне.

Чтобы уменьшить остаточные напряжения в отформованных изделиях после охлаждения, производят местное вторичное уплотнение ТКМ при нагреве и давлении с последующим охлаждением с заданной скоростью. При быстром охлаждении кристаллизация матрицы почти полностью подавляется. Отжиг после закалки восстанавливает исходную степень кристалличности матричного полимера.

Оптимальным способом нагрева листового материала перед формованием является нагрев инфракрасными лучами; однако этот способ более подходит для нагрева тонких и однородных листов, имеющих мягкие обводы. Для получения изделий сложной формы использование этого способа затруднено, так как возникают проблемы, связанные с однородностью нагрева; при переработке неплотно уложенных многослойных структур возможен перегрев поверхности. В последнем случае лучше применять конвекционный нагрев посредством подачи струй горячего воздуха непосредственно к поверхности материала (сокращается продолжительность нагрева).

При контактном нагреве продолжительность цикла заметно увеличивается, и поэтому этот способ подготовки листового материала перед ТФ используется редко. Большой эффективностью обладает радиочастотный нагрев, однако он требует применения специальной оснастки и предварительных экспериментов по выбору оптимального режима, дополнительных средств защиты обслуживающего персонала от радиочастотного излучения слоев ТКМ. Иногда используют другие методы нагрева: индукционный, диэлектрический, ультразвуковой или лазерный.

При переработке листовых ТКМ прессованием, являющимся разновидностью ТФ, используют пресс и две полуформы, монтируемые на направляющих пресса. Материал подается в виде уплотненного или неуплотненного пакета. Нагретая заготовка помещается между полуформами, которые быстро закрываются, вынуждая заготовку принять контуры поверхности формы.

Методами, принятыми для формования изделий из листовых полуфабрикатов термопластичных ПКМ, изготовленных по расплавной, пленочной и волоконной технологиям, изготавливают и изделия из многослойных супергибридных материалов типа Алор и Сиал, в которых между металлическими слоями приклеены термопластичные органо- и стеклопластика. Хорошая формуемость, безотходность, возможность вторичной переработки термопластичных Алоров и Сиалов особенно перспективна при многотоннажных производствах, например, в автомобилестроении.

Состояние вещества, структура которого имеет черты, характерные как для жидкости, так и для твердого тела — мезоморфное (мезос, греч. — промежуточный) состояние, является особенностью не только некоторых низкомолекулярных, но и полимерных жидкокристал-

лических структур (анизотропных жидкостей). Такие полимерные структуры образуются в расплавах (термотропные ЖКП *Vectra*, *Xydar* и др.) или в растворах (литропные Русар, Армос, Терлон, *Kevlar* 149, растворы ПБИ) с последующей фиксацией в твердом агрегатном состоянии (формованные литьем под давлением, экструзией изделия, в том числе с реализацией эффекта самоармирования в молекулярных композициях; пленки, волокна, покрытия). При оптимальной концентрации мезофазы расплава ЖКП имеют низкую вязкость ($10\text{--}10^3$ Па·с при $250\text{--}350$ °С), что облегчает изготовление формованных изделий, в том числе наполненных непрерывными волокнами конструкционных термопластичных ПКМ, волокон (упрощение технологии изготовления волокон по сравнению с использованием высоковязких низкоконцентрированных растворов в H_2SO_4 литропных ароматических полиамидов СВМ, Русар, *Kevlar*), пленок. Снижение вязкости расплавов полиариленов (например, полисульфононов) достигается введением 1–5 %масс. ЖКП.

ЖКП типа *Vectra* получают без использования ионных катализаторов, что дает им преимущество, поскольку к материалам, применяемым в электронике, предъявляются жесткие требования к содержанию ионов (не более 5 ppm — 5 частей на миллион).

ЖКП широко используют для изготовления деталей микроэлектроники и микрооптоэлектроники (элементы для поверхностного монтажа, панели печатных схем вместо эпоксистеклопластика, штекеры, корпуса светоизлучающих диодов, многоточечные конвекторы, объемные печатные платы). Применение ЖКП в оптоэлектронике связано с изменением их оптических свойств под действием электрического тока, в процессе нагревания, под нагрузкой. Их используют в качестве материалов для элементов памяти компьютеров, для создания эффекта поляризационной ориентации (ЖК индикаторы и модуляторы), оптической анизотропии, ориентации ИК и СВЧ-излучений, термооптической записи информации, в ЖК-дисплеях.

В плоских ЖК-дисплеях с использованием пленок из ЖКП оптическими сенсорами, преобразующими изображение в поток электрических импульсов, являются прозрачные тонкопленочные транзисторные TFT-ячейки (матрицы в твист-ячейках). В конструкциях дисплеев, преобразователей изображения в цифровой формат фоточувствительным элементом является ПЗС-матрица (ПЗС — прибор с зарядовой связью, фотосенсор, чувствительный элемент в технологии ССД).

ЖКП эффективны в качестве сенсоров в интеллектуальных материалах, в том числе в ИМ специального назначения (радиопоглощающих для технологии *Stealth*, использование анизотропии диэлектрической проницаемости ЖКП, изменение показателя преломления и радиотехнических характеристик при воздействии электромагнитных полей).

Основными направлениями использования термоустойчивых полиариленов и полигетероариленов являются:

- 1) разработка многофункциональных, прежде всего, теплостойких конструкционных материалов с высокими упругопрочностными свойствами, обеспечивающих стабильность размеров изделий в широком диапазоне температур и нагрузок, с высокой огне- и химической стойкостью, низким водопоглощением, перерабатываемых прессованием, литьем под давлением, экструзией, штамповкой, термоформованием;
- 2) разработка материалов с дисперсными наполнителями, повышающими деформационную теплостойкость жесткоцепных полимеров на $100\text{--}200$ °С;
- 3) разработка материалов с непрерывными волокнами, термопластичных ВПКМ с планируемой анизотропией свойств, организация производства пленок (табл. 7) и волокон (табл. 6.23) из термоустойчивых полиариленов и полигетероариленов, стимулировала их использование в качестве матричных компонентов ВПКМ с высокопрочными и высокомодульными армирующими волокнами (пленочная и волоконная технологии производства изделий из ВПКМ);

- 4) использование специфических свойств полиариленов и полигетероариленов (жидкокристаллические, токопроводящие, оптическипрозрачные и др.) в наукоемких производствах изделий электротехники, электроники, фотоники.

Рост потребления термоустойчивых пластиков составляет не менее 10 % в год и к 2007 г. их производство увеличится до 400 тыс. т (1,5 % от выпуска конструкционных термопластов, рис. 2), а стоимость составит не менее 8 млрд долл. Основными фирмами-производителями являются *Du Pont* (20 % мирового рынка фторполимеров и полиимидов), *Ticona* (9 %), *General Electric*, *DSM*, *Allied Signal*.

Среди термоустойчивых пластиков 45 % производства приходится на фторполимеры (ПТФЭ, поливинилиденфторид, фторэластомеры, фторолигомеры для ПАВ). Их мировое производство (80 тыс. т, 1998 г.) ежегодно увеличивается на 10 %. Мировой рынок жидкокристаллических полимеров составляет 9 тыс. т (стоимость 15–20 долл за кг). Их производство расширяется прежде всего в связи с микроминиатюризацией изделий электроники. В качестве конструкционных и диэлектрических материалов все шире используются материалы на основе полифениленсульфида (8 долл за кг, 60 тыс. т в год фирмы *Ticona*, *Toshiba*, *Idemitsu Chemical* и др.) и сплавов полифениленоксида с полистиролами (*Noryl*) и полиамидами (*Noryl GTX* фирмы *GE Plastics*). Ожидается, что к 2015 г. производство термоустойчивых пластиков будет составлять 10 % от производства конструкционных полимерных материалов.

Из традиционных полимерных материалов наиболее термоустойчивы фторпласты и материалы на основе кремнийорганических полимеров (полисилоксанов, силиконов), но и они постоянно модифицируются для оптимизации технологических и эксплуатационных свойств. Некоторые кремнийорганические композиции (лаки, эмали) обеспечивают сохранение диэлектрических свойств до 600 °С. Долгое время кремнийорганические связующие были единственными, которые обеспечивали работоспособность при температурах 300 °С и выше. Стеклопластики с такими связующими диэлектрического назначения с $\sigma_{\text{вн}}$ 200 МПа при 20 °С сохраняют эксплуатационные свойства в малонагруженных конструкциях после 2000 ч при 300 °С, 250 ч при 350 °С. Модифицированные (прежде всего карборанами)

Таблица 7. Свойства экструзионных пленок из термоустойчивых полимеров [Seide C. *Kunststoffe*. 2005, № 10, S. 197–201]

| Свойства ²⁾ | Типы полиариленов | | |
|---|---------------------|-------------------------------|---------------------|
| | Полифенилен-сульфид | Жидкокристаллический | Полиэфирэфиркетон |
| $T_{\text{пл}}$, °С | 280 | 280 | 340 |
| $\sigma_{\text{вн}}$, МПа | 60/50 ¹⁾ | 260 (до 310)/25 ¹⁾ | 80/75 ¹⁾ |
| E^+ , ГПа | 3,5/3 ¹⁾ | 13 (до 18)/1,75 ¹⁾ | 3,5/3 ¹⁾ |
| a_k по Изоду, Дж/м | 16 | 530/53 ¹⁾ | 83 |
| ϵ^+ при 23 °С, % | 21 | 2/– | 110 |
| α (КЛТР при $T < T_g$), ppm ^{3)/°С} | 55 | 2/38 ¹⁾ | 47 |
| Водопоглощение, %масс. (23 °С, 24 ч, 50 % H ₂ O) | 0,02 | 0,03 | < 0,1 |

¹⁾ Числитель – вдоль направления экструзии; знаменатель – поперек.

²⁾ Пленки толщиной 50 мкм, жидкокристаллические – 150 мкм.

³⁾ ppm (*parts per million*) – частей на миллион.