РЕФЕРАТ ПО МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЮ

НА ТЕМУ: "термоэластопласты, фторкаучуки, полисульфон"

ВВЕДЕНИЕ

Значение полимеров и материалов на их основе их композиций в современной технике и народном хозяйстве очень велико. Сложно представить хотя бы одну область человеческой жизнедеятельности, где бы не использовались полимеры. Ассортимент полимеров, эластомеров, каучуков и резин очень и очень велик.

Термин полимерия был введен в науку И. Берцелиусом в 1833 году для обозначения особого вида изомерии, при которой вещества(полимеры), имеющие одинаковый состав, могут иметь различную молекулярную массу, например этилен и бутилен, кислород и озон. Такое содержание термина не соответствовало современным представлениям о полимерах. "Истинные" синтетические полимеры в то время еще не были известны.

Полимеры – химические соединения с высокой молекулярной массой, молекулы которых состоят из большого числа повторяющихся "группировок". Атомы, входящие в состав макромолекул, соединены друг с другом силами главных и координационных валентностей.

По происхождению полимеры делятся на природные, например белки, нуклеиновые кислоты, смолы природные и синтетические. Атомы или атомные группы могут располагаться в макромолекуле в виде: открытой цепи вытянутой в линию последовательности циклов; цепи с разветвлением; трехмерной сетки.

Современное развитие техники и технологии производства и переработки полимеров позволяет получить различные полимеры с различными наборами свойств. При этом задача инженера – технолога не максимизировать одно определенное свойство, а получить композицию с оптимальным набором свойств. Полимерные изделия представляют собой, как правило, сложную многокомпонентную структуру.

С точки зрения переработки материалов, полимеры целесообразно делить на 3 группы:

1. термопласты – полимеры, которые при повышенных температурах находятся в вязкотекучем состоянии, а при пониженных переходят в стеклообразное.
2. реактопласты – материалы, переработка которых сопровождается образованием трехмерных полимеров.
3. эластомеры – полимеры, находящиеся в высокоэластичном состоянии.

В своем реферате я сравниваю особенности переработки, способы получения, области применения, основные эксплуатационные показатели для: термоэластопластов(как класс), фторкаучуков и полисульфона.

ТЕРМОЭЛАСТОПЛАСТЫ

Термопластичные эластомеры (thermoplastic elastomers) – полимерные материалы, которые в условиях эксплуатации способны, подобно эластомерам, к большим обратимым деформациям, а при повышенных температурах, в частности при переработке в изделия, текут подобно термопластам. Термоэластопласты представляют собой блоксополимеры типов АВА и (АВ)n, где А-жесткие блоки термопластов (полистирольные, полиэтиленовые, полиакрилатные), В -гибкие эластомерные блоки (полибутадиеновые, полиизопреновые, сополимерные – бутадиен-стирольные, изопрен-стирольные, этилен-пропиленовые). Близки по свойствам к термоэластопластам иономеры, в том числе солевые вулканизаторы карбоксилатных каучуков.

ПОЛУЧЕНИЕ:

Диенароматические термоэластопласты получают полимеризацией мономеров в углеводородных растворителях, например циклогексане, при температурах от 0 до 80°С для предотвращения образования побочных продуктов( блоксополимеров типа АВ или гомополимеров); катализатор- литийорганическое соединение. Мономеры вводят последовательно: очень высоки требования к их чистоте( содержание примесей не более 104-105%). В присутствии галогенсодержащих соединений возможно образование разветвленных термоэластопластов[ например, получены звездчатые термоэластопласты типа солпрен структуры (АВ)4С, где С –атом углерода, В –полибутаденовый блок; А –полистирольный блок].

Термоэластопласты получают также поликонденсацией предварительно полученных олигомеров, содержащих функциональные концевые группы, и сополиконденсацией с использованием третьего сомономера в условиях, обеспечивающих резкое различие между реакционными способностями групп, принадлежаших двум другим сомономерам. В этом случае с интермономером взаимодействуют сначала один сомономер, а после его исчерпывания – другой.

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА:

Блоки Аи В, из которых построены макромолекулы термоэластопластов, характеризуются достаточно высокоми степенями полимеризации, причем молекулярная масса полиденовых блоков значительно больше, чем поливинилароматических. Так, в линейных термоэластопластахс оптимальными физико-механическими свойствами поливинилароматические блоки атактического строения имеют молекулярную массу в пределах от 6 до 50 тысяч ( соответствующая температура стеклования полистирола 80-100°С), полидиеновые блоки 40-120 тыс. (температуры стеклования полибутадиена от 90-до 100°С при содержании 40-45% цис-1,4-звеньев и 8-12% 1,2-звеньев, полиизопрена - от 60 до 70°С при содержании 70-80% цис-1,4-звеньев и 15-25 транс-1,4-звеньев).

У поликонденсационных термоэластопластов обладающих, как правило, линейной структурой, молекулярные массы гибкоцепных блоков могут изменяться от 3-7 тыс.( полиуретановые термоэластопласты) до нескольких десятков тысяч(арилат-силоксановые, ариленсульфоноксид-силоксановые термоэластопласты).

Гомополимеры, образующие термоэластопласты, термодинамически несовместимы. Поэтому термоэластопласты являются своего рода двухфазными системами; это подтверждается наличием двух четких максимумов на температурной завасимостидинамическо0механических потерь. Так, в диен-винилароматических термоэластопластов при содержании диена более 50% поливинилароматические блоки образуют стеклообразные домены, регулярно расположенные в непрерывной фазе( матрице) полидиена.домены играют роль соединительных узлов ( аналогично поперечным химическим связям, например серным мостикам в вулканизационной сетке), в связи с чем термоэластопласты при температурах ниже температуры стеклования жесткоцепного блока, например полистирольного, способны к высокоэластичным деформациям. Повышение температуры выше температуры стеклования полистирола сопровождается появлением у полистирольных блоков сегментальной подвижности, размягчением доменов и ослаблением их функции соединительных «узлов».в результате термоэластопласты становятся становятся типичными термопластами.

По сравнению с непрозрачными смесями двух гомополимеров соответствующие термоэластопластам аналогичного состава прозрачны из-за малого размера доменов (200-400А) однако коэффициент преломления матрицы и домена различны.

Варьированием соотношения компонентов изменяют свойства термоэластопластов достаточно плавно и в широких пределах. Так, с увеличением содержания полистирола от 20 до 80% в термоэластопластах на основе стирола и бутадиена ( молярная масса полибутадиеновых блоков 70 тыс.) прочность при растяжении проходит через максимум при содержании стирола 30%, относительное удлинение уменьшается от 990 до 10%, твердость по Шору возрастает от 66 до 100.это изменение соответствует постепенному переходу от «недовулканизованного каучука» (содержание стирола 15%) к термоэластопласту (20-40% стирола) и, наконец, к термопластичному полимеру (60-80%).

Кроме соотношения компонентов, большое влияние на свойства термоэластопластов оказывает молярная масса блоков, в первую очередь эластомерного. Так, достаточно высокие показатели прочности при растяжении и эластичности реализуются у термоэластопластов на основе полистирола и каучуков, начиная с молярной массы блоков полистирола 7-15 тыс. и блоков каучука 20-80 тыс. Выше этих значений изменение молярной массы блоков в достаточно широких пределах мало сказывается на свойствах термоэластопластов.

При введении в подобные термоэластопласты до 20% гомополимера стирола с молярной массой, близкой к молярной массе полистирольных блоков, прочностные свойства термоэластопластов почти не меняются, однако они резко ухудшаются при введении уже 5% сополимера АВ или гомополимера диена.

Расплавы термоэластопластов характеризуются высокими значениями вязкости.

Свойства некоторых термоэластопластов приведены в таблице.

Свойства различных типов термоэластопластов

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Состав термоэластопласта | Прочность при растяжении,Мн\м2 | Относительное удлинение, % | Твердость по Шору | Модуль при 300% удлинении, Мн\м2 |
| Полистирол-полиизопрен-полистирол(29% стирола)…………..  Полистирол-полибутадиен-полистирол(30% стирола)…………..  Полистирол-полибутадиен; разветвленный, типа солпрен(30% стирола)…………..  Полисульфон-полисилоксан-полисульфон(28% полисилоксана)…..  Полиариленсульфон-полисилоксан-полиариленсульфон  (67%полисилоксана) | 32  31  21  33  9 | 1110  880  700  12  500 | 66  72  80  -  - | 1.1  2.4  3.0  120.  14 |

Термоэластопласты недостаточно стабильны при действии тепла и атмосферных факторов, в том числе озона. Поэтому в термоэластопласты вводят антиоксиданты, например 2,6-ди-трет-бутил----4-метилфенол(ионол); стабилизаторы- наиболее эффективны производные бензтриазола; антиозонанты- дибутилтиомочевина и дибутилдитиокарбамат никеля. Эффективно также введение добавок озоностойких полимеров (полиэтилена, этилен-пропиленового каучука, сополимера этилена с винилацетатом и др.).

Термоэластопласты совмещаются с другими полимерами и олигомерами, в них можно вводить, как и в обычные каучуки, различные минеральные наполнители и пластификаторы, например масла.

Переработка и применение:

Термоэластопласты можно перерабатывать как методами, обычными для термопластов (литье под давлением, экструзия), так и методами, характерными для эластомеров – вальцеванием, каландрованием. Стирол – бутадиеновые термоэластопласты менее деструктируют при вальцевании, чем стирол-изопреновые, термическая деструкция которых с заметной скоростью протекает при температурах 70-130°С. Оптимальная температура переработки этих термоэластопластов литьем и экструзией 150-200°С ; при более низких температурах может протекать интенсивная механодеструкция, при более высоких – окисление.

Термоэластопласты широко применяют в обувной промышленности – в качестве кожзаменителей для изготовления верха и низа (литьем под давлением) обуви, в строительстве- для получения герметизирующих мастик и листов для гидро- и звукоизоляции. Термоэластопласты используют в производстве резино-технических изделий, медицинских изделий (перчатки, уплотнения в шприцах, и насосах для перекачки крови плазмы, упаковочные материалы и др.), изоляционных лент, игрушек, а также разнообразных изделий, сочетающих жесткость и эластичность в области температур от -75 до 80°С. Термоэластопласты – добавки к резиновым смесям, улучшающие ряд технологических характеристик (прочность в сыром состоянии, пластичность).

Перспективно применение термоэластопластов в качестве модификаторов термопластов и каучуков. При введении ≈7-10% изопрен-стирольного термоэластопласта в полиэтилен существенно повышают его прочность при растяжении и удлинение, стойкость к растрескиванию. Содержание 10-15% такого же термоэластопласта в полипропилене обусловливает его более высокую морозостойкость ( от -40 до -50°С вместо -20) при сохранении комплекса механических свойств. Совмещением полистирола с термоэластопластом того же состава (ок. 30%) удается получить высокопрочный, морозостойкий материал с высокими диэлектрическими свойствами, пригодный для переработки методами литья, экструзии и вакуум-формирования. Арилат- силоксановые термоэластопласты типа силар находят применение в производстве мембран для разделения газов.

Термоэластопласты различных типов выпускаются за рубежом под названиями: кратон, карифлекс, солпрен(США), тафпрен(Япония), и др. Мировое производство всех типов термоэластопластов в 1975 году составило около 100 тыс. тонн.

Термоэластопласты на основе стирола и диеновых мономеров впервые были синтезированы А.А. Коротковым в 1959 году, их промышленное производство начато в 1965 году в США.

ФТОРКАУЧУК

Фторорганические каучуки, фторкаучуки- фторсодержащие полимеры обладающие каучукоподобными свойствами. Известны фторсодержащие каучукоподобные полимеры:

1. полиперфторалкилентриазины, гомо- и сополимеры окисей перфторолефинов, обладающих высокой термостойкостью;
2. сополимеры трифторнитрозометана с тетрафторэтиленом, которые отличаются уникальной химстойкостью и удовлетворительной морозостойкостью;
3. полимеры перфторакрилатов, которые характеризуются повышенной устойчивостью к действию растворителей и озона.

СТРУКТУРА И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА:

Макромолекулы фторкаучуков имеют следующую структуру:

[( —CF2—CFX—)x—(—CH2—CF2—)y]n

где X-Cl, CF3, CF3O и другие. Звенья мономеров присоединены в положении «голова к хвосту». На концах макромолекул могут находиться группы —CH=CF2 и карбонильные группы. Высокая тепло- и химическая стойкость фторкаучуков обусловлена большой энергией связей F-C [≈503 кДж/моль] и их полярностью. Теплота образования сополимера винилиденфторида с гексафторпропиленом 7.5 МДж/кг, теплота сгорания – 12.7 МДж /кг. Все фторкаучуки характеризуются значительным межмолекулярным взаимодействием (например, плотность энергии когезии сополимера винилиденфторида с гексафторпропиленом 398 МДж/м3). Этим объясняется их более высокая, чем у других синтетических каучуков жесткость.

Соотношение мономеров в фторкаучуке может меняться в широких пределах. Например в сополимерах винилиденфторида с гексафторпропиленом содержание последнего может составлять 40-85% (по массе). С увеличением содержания гексафторпропилена повышается эластичность, но уменьшается прочность каучуков. Сополимер винилиденфторида с трифторхлорэтиленом, содержащий менее 20% звеньев второго сомономера, характеризуется пониженной стойкостью к маслам и топливам; сополимер, содержащий более 69% этих звеньев, теряет эластичность. Наиболее характерные физические свойства фторкаучуков приведены в таблице :

Физические свойства промышленных фторкаучуков

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Показатели | Сополимер винилиленяторида с | | | | |
| Трифторхлорэтиленом | | гексафторпропиленом | Перфторметилвиниловыи эфиром | |
| Плотность, г/см3  Молярная масса  Температура, °С  стеклования  хрупкости  разложения  удельное объемное электрическое сопротивление, Ом\*см  электрическая прочность кв/мм  тангенс угла диэлектрических потерь | | 1.83-1.85  106  -18  -45  310-320  2.5-1012  13-15  0.02 | 1.80-1.86  (1.0-2.5)\*105  -20  -45  350-370  1.4-1012  5-10  0.02 | | 1.80-1.90  106  -40  -57  360-390  1.0-1013  10-20  0.04 |

Фторкаучуки хорошо растворяются в кетонах, сложных эфирах и некоторых галогенированных углеводородах, например, в 3,3,3-трифтор-1-хлорпропане, не растворяются в спиртах, углеводородах, практически не набухают в воде и незначительно набухают в кислотах.

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Способность фторкаучуков к химическим превращениям обусловлена присутствием в их макромолекулах групп –CH2–. Наиболее характерная реакция, которая идет при нагревании фторкаучуков выше 200°С, а также при их взаимодействии с реагентами основного характера( щелочами, аминами и др.),- отщепление галогеноводорода. В результате в макромолекуле образуются изолированные и сопряженные двойные связи, участвующие в последующих превращениях полимера, в частности его вулканизации. Дегидрофторированный полимер, содержащий систему сопряженных двойных связей, более стоек, чем исходный каучук, к термической деструкции[ энергия гомолитического распада связи С=С на 210 кДж выше энергии распада связи С-C], но менее устойчив при термоокислении.

При комнатной температуре фторкаучук не взаимодействует с водой и медленно взаимодействует со щелочами( исключение- безводный аммиак; через 1 сутки контакта с ним фторкаучуки становятся хрупкими). При температурах ≥150°С вода и щелочи, помимо отщепления HF, вызывают гомолитическое расщепление связей С-С, а также др. реакции, в результате которых падает растворимость каучука и уменьшается молекулярная масса его растворимой части.

Фторкаучуки относительно легко реагируют с аминами. Реакция сопровождается образованием галогенводородной соли амина. Первичные и вторичные амины присоединяются по двойным связям( диамины- с образованием поперечных связей между макромолекулами). При взаимодействии фторкаучуков с окислами металлов выше 100°С образуются фториды металлов и вода. Гидролиз непрочных связей в вулканизатах фторкаучуков может ускорять их старение.

Фторкаучук отличается высокой термической и термоокислительной устойчивостью, стойкостью к действию озона и УФ-излучения. С кислородом воздуха они взаимодействуют только выше 150°С. Энергия активации термической деструкции сополимера винилиденфторида с трифторхлорэтиленом в вакууме и в кислороде составляет соответственно 221 и 151 кДж/моль. Относительная интенсивность деструкции фторкаучуков, а также сопутствующих этому процессу реакций зависит от температуры: до 250°С преобладает отщепление галогеноводорода и слабое сшивание макромолекул, при более высоких температурах – деструкция и сшивание образующихся фрагментов.

Фторкаучуки огнестойки. Они не поддерживают горения, загораются только в пламени и затухают при его удалении. Радиационная стойкость фторкаучуков невысока. При одновременном действии излучений высокой энергии и повышенных температур они утрачивают каучукоподобные свойства.

ПОЛУЧЕНИЕ:

Фторкаучуки получают эмульсионной сополимеризацией мономеров. В качестве инициаторов применяют персульфат аммония или окислительно-восстановительную систему, например персульфат калия и бисульфит натрия. Эмульгаторами служат поверхностно-активные вещества, не содержащие подвижного атома водорода, способного участвовать в обрыве цепи. Например сополимеры винилиденфторида с гексафторпропиленом синтезируют в присутствии перфтороктоата аммония

CF3(CF2)6COONH4. обычно после приготовления водной фазы содержимое автоклава замораживают, конденсируют в нем необходимое количество сомономеров, а затем полимеризуют при 20-100°С. Продолжительность синтеза сополимера винилиденфторида с трифторхлорэтиленом при 20°С составляет 18 часов. Каучук выделяют из латекса вымораживанием или коагуляцией электролитами. Порошкообразный полимер сушат обычными способами.

Описаны также способы получения фторкаучуков в массе и в растворе. Сополимеризацию инициируют органические перекиси или инициирующая радиация.

Сополимер винилиденфторида с трифторхлорэтиленом (1:1) получают в последнем случае с выходом 100%.

Товарный фторкаучук- продукт от белого до светло-кремового цвета, без запаха, стабилен в условиях длительного складского хранения.

РЕЗИНОВЫЕ СМЕСИ:

В качестве наполнителей смесей из фторкаучуков применяют печную и термическую сажу, графит, тонкодисперсную SiO2, асбест, мел, силикаты кальция, магния, бария, фторид кальция. Количество наполнителей обычно невелико( 15-35 мас. частей в расчете на 100 мас. ч. каучука).смеси из фторкаучуков с углеродными сажами наиболее пригодны для переработки методом экструзии. Смеси с минеральными наполнителями характеризуются особенно высокой жесткостью, а их вулканизаты- наилучшей стойкостью к действию агрессивных сред. Минеральные наполнители замедляют, а сажи ускоряют вулканизацию. От количества наполнителя в резиновой смеси зависят модуль и износостойкость вулканизатов, а также их прочностные свойства при высоких температурах.

Наиболее распространенные вулканизующие агенты для фторкаучуков- полифункциональные амины и их производные, органические перекиси, внутрикомплексные соединения, например салицилальимин меди. Количество их в смесях с фторкаучуками 1-5 мас. ч. акцепторами галогеноводородов служат обычно MgO, CaO, ZnO, PbO (10-15 мас. ч.). ZnO иногда применяют в смеси с PbHPO3. Пластификаторы, например диоктилсебацинат применяют только при получении морозостойких резин, так как эти ингредиенты ухудшают тепло- и химстойкость вулканизатов.

ПЕРЕРАБОТКА КАУЧУКОВ

Резиновые смеси на основе фторкаучуков изготовляют и перерабатывают на обычном оборудовании. Из-за повышенной жесткости каучуков и резиновых смесей и их сильного разогрева при обработке загрузка оборудования должна быть меньше обычной на 30-50%, а охлаждение – более интенсивным. Фторкаучуки практически не пластицируются. Для изготовления смесей наиболее рационально применять вальцы с фрикцией 1:1,25 и частотой вращения валков 20-30 об/мин. Температура смешения во избежание прилипания смесей к валкам и подвулканизации не должна превышать 50-70°С.

Экструзию жестких смесей из фторкаучуков осуществляют на двухчервячных экструдерах; мягких, содержащих пластификаторы,-на одночервячных при следующих температурах(в °С): мундштук-80-90, головка-60-80, цилиндр и червяк 20-40. гладкий каландрованный лист можно получать на обычных каландрах при температуре среднего валка 50-60°С и максимальной температуре среднего 90°С. Усадка смесей при этих технологичных операциях составляет 10-30%. Формовые изделия изготовляют прессованием, а также литьем под давлением.

ВУЛКАНИЗАЦИЯ КАУЧУКОВ

Фторкаучуки вулканизуются при нагревании смесей, содержащих вулканизующие агенты, или под действием излучений высокой энергии. Степень радиационной вулканизации фторкаучуков тем выше, чем больше содержания в молекуле групп –CH2--. Наиболее распространена вулканизация фторкаучуков полифункциональными аминами. Часто используют производные этих вулканизующих агентов выделяющие амин только при температурах вулканизации, т.к. сами амины вызывают подвулканизацию.

Обычно считают, что сшивание макромолекул связано с присоединением амина по двойным связям, образующимся в результате отщепления HF. При вулканизации сополимера винилиденфторида с трифторхлорэтиленом полифункциональными третичными аминами возможно образование бис-четвертичных аммониевых солей.

Смеси содержащие перекиси бензоила идикумила, а также бифункциональные соединения, больше подвержены подвулканизации, чем смеси с аминами. Поэтому перекиси применяют обычно вместе с замедлителями подвулканизации. Ускорители перекисной вулканизации фторкаучуков – низкомолекулярные ненасыщенные соединения. При вулканизации перекисью бензоила применяют обычно N,N—метилен-бис акриламид, перекисью дикумила—диаллилтерефталат или бис-диаллиламид терефталевой кислоты. При использовании дитиолов в сочетании с третичными аминами получают смеси, не склонные к подвулканизации. При вулканизации фторкаучуков полифункциональными аминами, перекисями или дитиолами в состав вулканизующих систем вводят окислы металлов.

Фторкаучуки вулканизуют в две стадии: 1) формирование в прессе(обычно 30-50 минут при 150°С ); 2) термостатирование в воздушной среде при 200-260°С в течение 6-48 часов в зависимости от состава смеси и толщины изделия. Оптимальная температура термостатирования достигается постепенно( скорость нагревания 30°С/час). В результате этой операции улучшаются механические свойства резин ( уменьшается остаточная деформация сжатия) благодаря удалению из них влаги, HF и др. продуктов, которые могут вызвать распад вулканизационной сетки. Усадка резин при вулканизации перекисями и производными аминов составляет соответственно 5-8 и 1-3%.

СВОЙСТВА ВУЛКАНИЗАТОРОВ

Механические свойства резин из фторкаучуков существенно зависят от состава смеси и метода вулканизации. Например резины полученные радиационной вулканизацией, превосходят перекисные по теплостойкости и устойчивости к действию растворителей. Они характеризуются также меньшей остаточной деформацией сжатия. Так, этот показатель для перекисных и радиационных вулканизатов сополимера винилиденфторида с трифторхлорэтиленом после их сжатия на 20% при 150°С в течение 72 часов составляет соответственно 100 и 60%. Склонность резин из фторкаучуков к накоплению больших остаточных деформаций при сжатии ограничивает сроки их службы в качестве уплотнительных материалов, особенно эксплуатируемых при высоких температурах.

Резины из фторкаучуков отличаются хорошим сопротивлением абразивному износу. По теплостойкости они практически равноценны резинам из кремнийорганических каучуков. По прочностным свойствам при повышенных температурах резины из фторкаучуков уступают резинам на основе кремнийорганических каучуков.

Резины из фторкаучуков стойки к действию озона, солнечного света и др. атмосферных факторов, а также микроорганизмов. Они превосходят резины из всех др. синтетических каучуков по стойкости к маслам, топливам, растворителям, гидравлическим жидкостям, концентр. кислотам, перекиси водорода и к другим сильным окислителям.в сильных неорганических кислотахнаиболее устойчивы перекисные и радиационные вулканизаты, в среде топлив и масел – резины, вулканизованные аминами.

ПРИМЕНЕНИЕ КАУЧУКОВ

Фторкаучуки – каучуки специального назначения, применяемые в производстве изделий и деталей, в которых должны сочетаться высокая стойкость к действию агрессивных сред и теплостойкость. Фторкаучуки широко используют для изготовления разнообразных уплотнителей и мембран, длительно эксплуатируемых при температурах 200°С и выше в контакте с маслами, топливами, смазками, растворителями, кислотами и окислителями. Из фторкаучуков изготовляют рукава, шланги и трубки для горячих агрессивных жидкостей и газов. Важная область применения фторкаучуков – антикоррозийная защита аппаратуры и деталей, находящихся в контакте с агрессивными средами. Фторкаучуки применяют при получении прорезиненных тканей, используемых для изготовления прокладок, диафрагм, огнезащитной одежды и др.. на основе фторкаучуков получают губчатые резины, которые характеризуются высокой химстойкостью, хорошей электрической стойкостью и широким температурным интервалом эксплуатации, а также материалы для изоляции проводов и кабелей, эксплуатируемых при высоких температурах, и герметизирующие составы.

Наряду с твердыми фторкаучуками широко применяют их латексы, непример для изготовления тонких пленочных материалов, пропитки тканей, в том числе асбестовых.

Основные направления работ в области синтеза и исследования свойств фторкаучуков и резин на их основе – расширение температурного интервала эксплуатации, уменьшение остаточной деформации сжатия, разработка новых принципов вулканизации и методов переработки каучуков.для решения этих проблем необходима разработка новых фторкаучуков с функциональными группами, способствующими ускорению вулканизации и получению резин, длительно работоспособных при высоких температурах в напряженном состоянии, а также изыскание новых ингредиентов резиновых смесей.

ПОЛИСУЛЬФОН

ПОЛУЧЕНИЕ:

Полисульфоны получают поликонденсацией по реакции Фриделя – Крафтса моносульфонилхлоридов или дисульфонилхлоридов с углеводородами:

nHArSO2Cl → [ –ArSO2 – ]n + nHCl или HArSO2Cl + mHAr'SO2Cl → →[–ArSO2–]n – [ –Ar'SO2 –]m + (n+m)HCl

nClSO2Ar'SO2Cl + nArH2 → [–ArSO2Ar'SO2–]n +2nHCl

Реакцию проводят в расплаве при 230-320°С, а также в растворе сероуглерода, нитробензола или хлорированного дифенила при 45, 120-140 и 160°С соответственно. Наиболее эффективные катализаторы – FeCl3, SbCl5, InCl3. в присутствии каталитических количеств (до 4%) этих веществ реакция протекает количественно.

Мономеры, содержащие электроноакцепторные мостиковые группы, например –SO2 – или – CO –, не образуют полимеров высокой молекулярной массы. При поликонденсации моносульфонилхлоридов присоединение протекает исключительно в пара-положение. Поликонденсация дисульфонилхлоридов с ароматическими углеводородами, не содержащих электроноакцепторных групп, дает смесь 80:20 пара- и орто-замещенных структур. Снижение способности ароматического кольца после присоединения группы – SO2 – к дальнейшему замещению приводит к образованию практически линейных структур, однако с увеличением молярной массы полимера возможно сульфонирование и основной цепи, причем вторично замещаются преимущественно орто-замещенные фенильные кольца.

Побочные реакции: поликонденсация ароматических цмклов под действием кислот Льюиса и окислителя с образованием полифениленовых блоков.

Последняя реакция сводится к минимуму при разбавлении сульфонилхлорида растворителем, а также в присутствии меди или некоторых ее солей и катализируется следами Al или Fe.

ПОЛИЭФИРСУЛЬФОНЫ:

Полиэфирсульфоны получают поликонденсацией щелочных солей дифенолов с ароматическими дигалогенидами, в которых атомы галогена активированы электроноакцепторной группой – SO2 – .

Процесс проводят в апротонных биполярных растворителях при 130-140°С в отсутствии катализатора. Реакция протекает быстро и практически не сопровождается побочными процессами. Реакционная способность фенолятов возрастает с увеличением основности фенолов. Фторпроизводные дигалогениды активнее хлорпроизводных, а цезиевые и калиевые соли дифенолов активнее натриевых. Наличие примесей воды и др. нуклеофилов приводит к уменьшению молярной массы. Применение меди, её окислов или солей как катализатора ускоряет реакцию; использование этих соединений необходимо при поликонденсации сильнокислых фенолов. При наличии следов щелочи происходят гидролиз галогенида и расщепление полимерной цепи по кислородному мостику.

СВОЙСТВА:

Полиэфирсульфоны – твердые, в основном аморфные термопласты белого цвета. Температуры стеклования полиэфирсульфонов до 250°С. в зависимости от метода получения молярная масса может изменяться от 3 до 230 тыс.. Полиэфирсульфоны нерастворимы в воде и простых органических растворителях; растворяются в полярных ароматических и хлорированных углеводородах и апротонных биполярных растворителях; устойчивы к действию щелочей, сильных минеральных кислот и растворов минеральных солей, растворимы в концентрированной серной кислоте, которая сульфирует и расщепляет цепь полисульфонов.

Полисульфоны стабильны при нагревании на воздухе до 400°С. быстрое разложение начинается при 460-500°С как на воздухе так и в аргоне, и в вакууме. При этом прежде всего выделяется SO2 и образуется полифениленовая цепь. При наличии в цепи метильных групп возможно их отщепление или разрыв по связи С – С между алифатическим мостиком и фениленовым циклом. Дальнейший распад протекает по связям С – О – С с образованием полифенолов сложного строения полисульфоны содержащие в цепи мостики – О – и – SO2 – , более термостабильны, чем полисульфоны содержащие лишь мостики – SO2–.

Физические и электрические свойства полисульфонов очень незначительно изменяются в широком интервале температур. Так, свойства полиэфирсульфона применяемого в промышленности под названием "полисульфон" (Ar= n,n'-дифенилендиметилметан, молярная масса 25-60 тыс.), не изменяются в интервале от -100 до 175°С, а также при длительном нагревании при 140°С на свету.

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Свойства | Арилон | Полисульфон | Астрел 360 |
| Плотность, г/см2  Показатель преломления nD20  Прочность, Мн/м2  При растяжении  При изгибе  Модуль упругости, Мн/м2  При растяжении  При изгибе  Относительное удлинение  Твердость по Роквеллу, шкала R  Теплопроводность, Вт/(м\*К)  Усадка при формовании, мм/мм  Водопоглощение при 23°С за 24 ч.,% | 1,14  —  52,5  77  2\*1013  1,9\*103  —  117  —  0,007  — | 1,24  1,633  71,5  108  2,5\*103  2,7\*103  500–100  120  4,5  0,007  0,22 | 1,36  91  120  2,6\*103  2,8\*103  10  —  —  0,008  1,8 |

В таблице приведены некоторые свойства выпускаемых в США самозатухающих полиэфирсульфонов марок "полисульфон", "астрел 360" и "арилон". Полисульфон и арилон по механическим свойствам близки поликарбонатам, но значительно менее склонны к ползучести. Полисульфон армированный около 30% короткорезанного стекловолокна, имеет модуль упругости при растяжении 7600 МН/м2, относительное удлинение 2%, плотность 1.4г/см2.

ПЕРЕРАБОТКА И ПРИМЕНЕНИЕ:

Все полиэфирсульфоны можно перерабатывать прессованием (200°С для полисульфона, 360°С для астрела), литьем под давлением и экструзией. Волокна и пленки формуют также из растворов в хлороформе. Промышленные марки полиэфирсульфонов выпускают в виде прозрачных, бесцветных или окрашенных гранул.

Полисульфон применяют обычно без добавления модификаторов и пластификаторов для изготовления конструкционных деталей, электротехнических изделий, а также изделий для упаковки пищевых продуктов, металлизированных матриц для типографских клише, плит и труб, для приготовления клеев и лаков, связующих в производства стеклопластиков. Из арилона изготовляют корпуса электрохимических батарей спутников, трубопроводы для пищевой промышленности, соединительную арматуру конструкционных деталей, листы, трубы, защитные шлемы.

Астрел 360 рекомендуют для изготовления электротехнических изделий ( катушки, выключатели, переключатели и т.д.), а его модификацию астрел 380 – для получения пленок, волокон, клеев, лаков и покрытий.

Полисульфон выпускают в США с 1965 года( в 1967 году 5000 тонн, в 1970 около 6500 тонн).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В этом реферате я показал основные свойства 3-х классов полимеров. Из всего вышеописанного можно ответить на вопрос: какой полимер можно использовать на производстве для изготовления того или иного вида продукции.

У фторкаучуков есть одно важное свойство, они не поддерживают горение. Именно поэтому их применяют для изготовления противопожарных костюмов, для этого используется фторкаучук армированный асбестовой тканью. Они имеют хорошую устойчивость к агрессивным средам, не проводят электрический ток, именно поэтому их применяют в качестве изоляторов.

Полисульфон, используют для изготовления упаковок пищевых продуктов, при производстве клеев, лаков, труб, плит, а также связующих элементов при производстве стеклопластиков.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Энциклопедия полимеров, том 2, стр. 760-764
2. Энциклопедия полимеров, том 3, стр. 638-641, 799-805.
3. А.Ф. Николаев, Синтетические полимеры и пластические массы на их основе. Москва-Ленинград: Химия, 1966.