

Смолы и волокна

Смолы

Термореактивные полимеры (реактопласты). Наверное, вы не забыли, что термореактивными называются полимеры, молекулы которых соединены друг с другом множеством поперечных связей (сшивок) и за счет этого образуют трехмерную сетку, а не двумерную структуру. Наиболее важно, что при наличии таких сшивок материал становится твердым и негибким. Можно сказать по-другому: реактопласт затвердевает при нагревании необратимо. В этом и состоит различие между термопластичными и термореактивными полимерами - первые можно формовать или вытягивать несколько раз подряд, а вторые нельзя. Бракованные заготовки, собранные вокруг формовочной машины или экструзионного пресса в процессе переработки термореактивного полимера, остается только выбросить.

Фенольные смолы. Самой старой из известных реакций конденсации является реакция фенола с формальдегидом, приводящая к образованию фенолформальдегидных смол. Впервые она была описана Байером в 1872 г. Через 30 лет Лео Бакеланд разработал способ практического применения указанной реакции. Он обнаружил, что проведение заключительных стадий процесса под давлением позволяет формовать из полученного продукта изделия. Это открытие увековечило его имя - фенолформальдегидную смолу иногда до сих пор называют «бакелит». В течение некоторого времени фенолформальдегидные смолы выполняли роль «рабочей лошади» в производстве пластмасс.

Химическая сторона получения фенолформальдегидных смол является достаточно сложной, и даже сегодня она до конца не изучена. Краткое описание, которое вы найдете ниже, безусловно, сильно упрощено.

При производстве фенольной смолы сначала нужно получить форполимер, который образуется в присутствии кислотного или основного катализатора и может быть жидким или твердым. Форполимер - это линейный полимер с низкой молекулярной массой, который (и в этом вся

соль) можно превратить - в тот момент, когда это понадобится, - в сетчатую фенольную смолу. Для этого требуется всего лишь нагревание и повышенное давление. Соответствующие реакции в упрощенном виде приведены на рис.1.

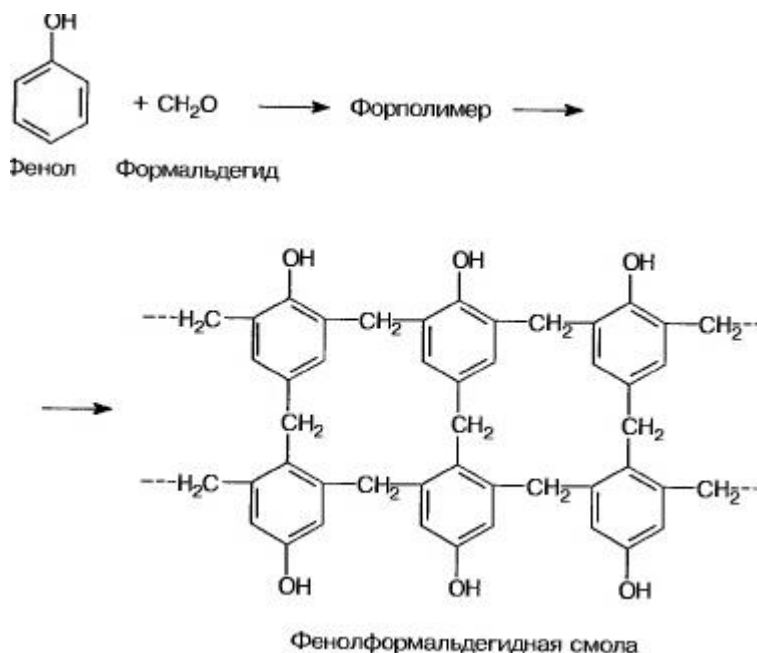


Рис.1. Сетчатая фенолформальдегидная смола.

Фенольные смолы - самые дешевые из всех формуемых материалов, поскольку обычно они содержат около 50% наполнителя (опилки, стекловолокно, масло и т.д.). Наиболее важными свойствами этих материалов являются термостабильность, превосходные диэлектрические свойства и хорошая формуемость. Однако они характеризуются низкой ударной прочностью (трескаются) и обычно не очень хорошо удерживают красители, кроме черного. Поэтому области применения этих смол ограничены - они функциональны, но внешне малопривлекательны. Когда телефонные компании начали выпускать цветные телефонные аппараты, они перестали использовать фенольные смолы для этой цели и перешли на более дорогие реактопласты.

Другие области применения фенольных смол - изготовление электрической арматуры, рукояток, деталей различных аппаратов, таких как активаторы в стиральных машинах (поэтому они обычно черные).

Фенольные смолы широко используются для склеивания фанеры, особенно предназначенной для эксплуатации вне помещений и на морских судах. Хотя карбаминоформальдегидный полимер является более дешевым и также пригоден для этой цели, он не может сравниться с фенолформальдегидной смолой по влагостойкости, и его можно применять только внутри помещений. При изготовлении таких изделий, как шлифовальные круги и тормозные накладки, также используют фенолформальдегидные связующие.

Эпоксидные смолы. Реакция бисфенола А с эпихлоргидрином приводит к линейному полимеру с низкой молекулярной массой, который затем взаимодействует с амином-отвердителем ($R-NH_2$), образуя термореактивный полимер общего назначения (рис.2). Химия этого процесса не так сложна, какой может показаться. Во-первых, слово «эпоксидный» наводит на мысль, что в молекуле имеется эпоксидный цикл. На самом деле цикл этиленоксида, как бы остается в молекуле полимера, и в то же время его там нет. Он присутствует только в цепи форполимера, который образуется при конденсации бисфенола А с эпихлоргидрином. Однако на последующей стадии сшивания именно этот цикл раскрывается и является основным положением в цепи, по которому образуются поперечные связи.

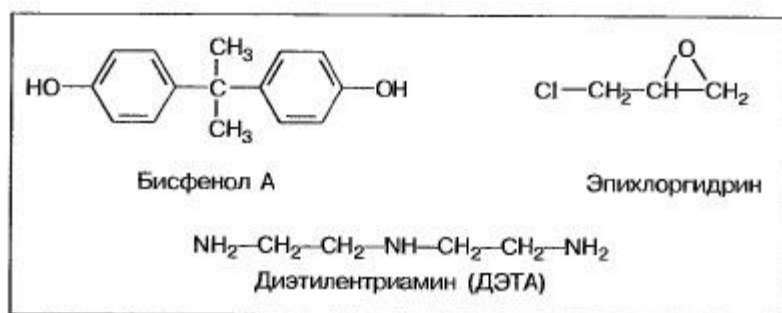


Рис. 2. Мономеры для получения эпоксидных смол.

Эпоксидные смолы были разработаны после Второй мировой войны, и поначалу их использовали как поверхностные покрытия. Они чрезвычайно термостабильны и устойчивы к коррозии, а также прекрасно удерживаются на металлах. К сожалению, эти материалы выцветают под действием

слишком яркого солнечного света. Поэтому указанная область применения эпоксидных смол ограничена получением грунтовых покрытий или покрытий, защищенных от солнечного света (например, покрытие внутренней поверхности трубопроводов). Хотя это основная область, где используются эпоксидные смолы, гораздо лучше известно их применение в качестве бытового клеящего материала, который обычно продают в двух упаковках: в одной из них находится смола, а в другой - так называемый отвердитель, состоящий из сшивающего амина и наполнителя. Наиболее часто используемыми для этой цели аминами являются диэтилентриамин (ДЭТА) и триэтилентетрамин (ТЭТА). На упаковке обычно написано «эпоксидный клей».

Кроме того, эпоксидные смолы применяют как промышленные адгезивы (клеющие материалы), слоистые материалы (ламинаты) и заливку электрических устройств (для помещения электрических деталей в изолирующий реактопласт), так как они обеспечивают формоустойчивость (т.е. не дают усадки) в процессе отверждения.

Аминосмолы. Мочевина, которая была первым химически синтезированным органическим соединением, может взаимодействовать с формальдегидом с образованием полимеров, называемых карбамидоформальдегидными смолами. С химической точки зрения эта реакция аналогична получению фенолформальдегидных смол.

Изделия, изготовленные из аминосмол, являются прозрачными, как слеза, твердыми и прочными, однако они могут трескаться. Они обладают хорошими диэлектрическими характеристиками и лучше окрашиваются, чем фенольные смолы. Аминосмолы используют в качестве склеивающих материалов для фанеры и древесно-стружечных плит, но только таких, которые предназначены для эксплуатации в закрытом помещении, поскольку они малоустойчивы по отношению к климатическим воздействиям и разрушаются на солнце, в жару или в мороз и от сырости.

Кроме того, аминосмолы широко применяются при обработке тканей и бумаги, а также в поверхностных покрытиях. Обработка некоторых видов одежды этими веществами делает ее несминаемой. Из аминосмол можно получать формованные изделия, в частности корпуса радиоприемников, пуговицы, выключатели, а также изделия из пластмассы «формика».

Волокна

Натуральные волокна были известны еще в доисторическую эпоху. Возможно, одним из самых старых применений волокон (например, шерсти или целлюлозы) было получение из них прочных нитей или веревок, из которых изготавливали силки, рыболовные сети и клетки. В записях, относящихся еще к XVII в., упоминается о попытках получить волокна из какого-либо материала помимо хлопка, шерсти или льна. Первое искусственное волокно - искусственный шелк - было синтезировано в XIX в. обработкой древесной массы азотной кислотой. Вещество, которое при этом образуется, имеет химическое название «нитрат целлюлозы»; позднее оно получило коммерческое наименование «вискозное волокно». Это название относилось к сверкающему и блестящему материалу.

Однако вискозное волокно не является нефтехимическим производным. Последние появились только после переворота в технологии, связанного с работами У.Ш. Карозерса (фирма Du Pont) в 1930-е годы. В своих фундаментальных исследованиях он показал, что в результате взаимодействия низкомолекулярных веществ могут получаться высокомолекулярные полимеры. Иногда Карозерса считают отцом химии полимеров. Его первым детищем был нейлон-66 - первое товарное волокно, полученное исключительно на основе синтетического полимера. (Согласно некоторым источникам, поливинилхлоридное волокно опередило нейлон-66 на два года, но ПВХ никогда широко не использовали в качестве волокна.)

Оборудование для промышленного производства нейлона-66 было создано в 1939 г. Первые нейлоновые чулки появились на рынке в мае 1940 г.

как будто специально для того, чтобы солдаты могли завезти их в Европу во время Второй мировой войны.

Фирма Du Pont удерживала ведущее положение в области производства синтетических волокон, внедрив в 1950 г. полиакриловое волокно (орлон). Повторный ее выход на сцену состоялся в 1953 г., когда появилось полиэфирное волокно дакрон. В настоящее время большую часть производимых синтетических волокон и около половины выпускаемых промышленностью волокон всех видов (включая хлопчатобумажное волокно, шерсть и шелк) составляют четыре перечисленных выше важнейших материала: нейлон-6, нейлон-66, полиакриловое волокно и полиэфирное волокно.

Механические свойства волокон

Химическое строение волокон аналогично строению смол, но их механические свойства существенно различаются. Для того чтобы полимер был пригоден в качестве волокна, он должен быть способен вытягиваться в длинные нити, что обычно достигается экструзией. Кроме того, чтобы волокно обладало хорошими свойствами, молекулы полимера должны иметь соответствующие форму и размер. Например, макромолекулы должны быть длинными, чтобы иметь возможность ориентироваться параллельно оси волокна. Как правило, это достигается (или усиливается) посредством вытягивания материала в несколько раз по длине. Таким образом, существенным различием между смолой и волокном является форма (и ориентация) полимерных молекул.

Формование волокна прядением - это, с одной стороны, классический процесс, при котором из параллельно ориентированных кусочков натурального волокна вытягивают нить. (Ничего более классического, чем прялка, представить себе невозможно.) С другой стороны, это современный процесс, в котором синтетические волокна вытягивают экструзией. Короткие кусочки, используемые в классическом процессе, называют штапельным

волокном, а получающуюся при этом нить - пряжей. Длинные вытянутые нити - это непрерывное волокно, или просто комплексная нить.

Тонкость волокна или пряжи измеряется в денье. Это масса мотка нити длиной 9000 метров, выраженная в граммах, при температуре 70°F (20°C) и относительной влажности 65%. Величина денье позволяет провести различие между нитью и пряжей: диаметр нити обычно составляет 1-15 денье, а пряжи – 15-1650 денье. Прочность волокна или пряжи определяется пределом прочности на разрыв, который измеряется в граммах на денье. Чем выше эта величина, тем прочнее волокно.

Нейлон (полиамидные волокна)

По своему химическому строению волокно «нейлон» аналогично соответствующей смоле; процесс полимеризации протекает так же, числовая система обозначений - такая же, и два наиболее важных волокна опять те же самые - нейлон-6 и нейлон-66. Различным является соотношение длины и поперечного размера молекулы, которое регулируется условиями полимеризации.

Образовавшийся полимер формуют в нить экструзионной вытяжкой. Полимер можно направить на экструзию непосредственно после получения, когда он находится еще в расплавленном состоянии. Можно использовать и высушенную полимерную крошку для этого ее надо снова расплавить. Расплавленный нейлон пропускают через фильеры - устройство типа душа, в котором имеется 10-100 отверстий. (Если фильера имеет одно единственное отверстие, получается моноволокно.) Тонкие нити, которые при этом образуются, сразу же охлаждают на воздухе, после чего наматывают на катушки.

Затем нити подвергают холодной вытяжке. Приложив небольшое усилие, можно растянуть нейлон-66 до 400- 600% от его первоначальной длины. Во время растяжения происходит очень важный процесс - ориентация молекул полимера вплоть до достижения требуемой степени

кристалличности, которую можно регулировать, изменяя условия вытяжки. Кристаллизация придает волокнам специфические свойства.

Наконец, волокна текстурируют для конкретных областей применения. Их можно скручивать, сворачивать кольцом и даже запутывать случайным образом (для изготовления ковров с длинным ворсом). Более половины от общего объема производимого коврового волокна основано на нейлоновом штапеле или нити. Если нейлон предполагается совмещать с другими волокнами, длинную нить разрезают на куски размером 3-15 см (штапельное волокно), которые впоследствии можно прясть.

Одной из наиболее значительных областей применения нейлонового волокна является производство корда. При использовании нейлона для изготовления одежды (это также важная область его применения) его подвергают тепловой обработке, позволяющей достичь несминаемости материала, которая сохраняется до тех пор, пока ориентация молекул не нарушится в результате истирания или действия высоких температур или давлений. Благодаря своей прочности и легкости, нейлон является удобным материалом для изготовления веревок, парашютов, а также женского нижнего белья.

Полиэфирные волокна

Мы не рассматривали процессы производства полиэфиров в разделах, посвященных термопластам и смолам. Поэтому прочтите внимательно дальнейшее описание - в этом есть смысл, несмотря на устрашающую номенклатуру и схемы. Право, это не так уж трудно.

Полиэфирное волокно - это название, которое полиэтилентерефталат (ПЭТФ) получил на Мэдисон авеню.

Имейте в виду, что ПЭТФ не является веществом, родственным полиэтилену, это производное ксилола. Если вы еще помните, что названия сложных эфиров заканчиваются на -ат, а сами эфиры являются

производными кислот, то вы поймете, что в состав полиэфирного волокна входит фрагмент эфира - этилентерефталата.

Прежде производство ПЭТФ основывалось на реакции поликонденсации терефталевой кислоты (ТФК) с избытком этиленгликоля в присутствии катализатора. В результате получался форполимер - низкомолекулярный полиэфир. Заключительной стадией являлась вытяжка форполимера за счет нагревания до 525°F (275°C) в глубоком вакууме, приводящая к полиэфиру. В упрощенном виде эта реакция представлена на рис.3.

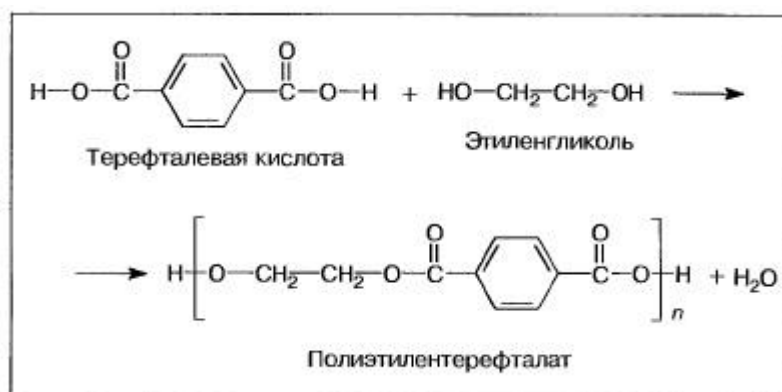


Рис. 3. Получение полиэфира.

Как и нейлон, ПЭТФ можно пропустить через экструдер, охладить, измельчить в крошку и хранить до последующего прядения в расплавленном состоянии, но можно и сразу направить в прядильные машины. Дальнейшие операции аналогичны описанным выше для нейлона.

В отличие от нейлона, который характеризуется высокой степенью кристалличности, ПЭТФ после прядения является аморфным. Его молекулы выглядят так, как показано в верхней части рисунка 20.6. Для того чтобы получить из ПЭТФ хорошую текстильную нить или штапельное волокно, его нужно вытягивать в условиях, при которых молекулы ориентируются и материал становится более кристаллическим. Такой результат обеспечивается вытяжкой при 175°F (80°C) до достижения длины, равной 300-400% от первоначальной. Как и в случае нейлона, условия вытяжки (в

особенности ее степень) определяют прочность материала на разрыв и другие прочностные и усадочные характеристики. Наибольшая вытяжка требуется для промышленных волокон на основе ПЭТФ, пригодных, например, для изготовления автомобильных покрышек.

Другими важными свойствами волокон на основе ПЭТФ являются возможность термической стабилизации (достижение длительной несминаемости) и совместимость с хлопком и шерстью. За счет соответствующего текстурирования можно получать разнообразные материалы - длинный ворс, напоминающий мех, подходит для пошива пальто, курток, ковриков для ванной или мягких игрушек, а грубое прочное волокно пригодно для изготовления шинного корда, клиновых ремней, пожарных рукавов и ковровых покрытий. Полиэфиры высокоустойчивы к разрушению под действием солнечного света. Дакрон остается наиболее широко распространенным материалом для изготовления парусов благодаря его легкости, быстрому высыханию, сопротивляемости к растяжению и стабильности окраски.

Полиакриловое волокно. Полиакриловые волокна получают на основе полимеров, образованных акрилонитрилом и каким-нибудь другим веществом. Если полимер содержит 85% или более акрилонитрила, то полученное волокно называется полиакрилом. Если содержание второго полимера больше 15% и в полимере 35-85% акрилонитрила, то волокно называют модифицированным полиакрилом. В качестве второго мономера чаще всего используют метилакрилат, метилметакрилат, акриламид, винилацетат, винилиденхлорид и винилхлорид. Волокно «динель» состоит из 40% акрилонитрила и 60% винил-хлорида.

Как правило, эти полимеры получают полимеризацией в растворе. Для того чтобы образовались достаточно длинные полимерные цепи, продолжительность пребывания веществ в реакторе должна составлять 0,5-1 ч. Основная цепь молекулы полиакрилонитрила - такая же, как в

полипропилене: она образована этиленовыми связями, а цианогруппы занимают положение «подвесок».

В случае полиакриловых волокон формование из расплава не используется, так как они неустойчивы при высоких температурах. В общем, они начинают разлагаться прежде, чем достигается температура плавления, поэтому в данном случае применяют формование из раствора. После высушивания полимер растворяют в полярном растворителе, таком как ацетон или диметилформамид. В остальном формование осуществляется аналогично с той лишь разницей, что требуется отделение растворителя, который испаряется сразу же после того, как материал проходит через фильеры. Чаще всего полиакрил поступает в продажу в виде штапельного волокна.

Полиакриловые волокна обычно приятны на ощупь, они не мнутся и быстро сохнут. Благодаря этим свойствам, такие волокна заменили шерсть во многих изделиях (например, в одеялах и джемперах), а из-за своей удивительной способности увеличиваться в объеме полиакриловое волокно может выглядеть, как шерстяная нить.

Полипропиленовые волокна. Небольшой процент от общего объема рынка волокон приходится на долю полипропиленового волокна. Химия получения этого волокна полностью аналогична описанной выше для соответствующего термопласта, а механика формования - такая же, как для нейлона. Полипропиленовое волокно особенно устойчиво к истиранию и химическому воздействию; кроме того, оно характеризуется низкой массой. Однако оно не так хорошо окрашивается, а соответствующий материал имеет низкую температуру размягчения и невысокую способность к упругой деформации (он образует морщины). Наиболее развитые области применения полипропиленового волокна - это производство лицевой стороны ковров, а также ткани основы (так как оно прочное) и веревок (так как оно прочное и не тонет в воде).

Резюме

Термореактивные полимеры - это ряд сходных высокомолекулярных соединений, молекулы которых образуют сетку за счет поперечных связей. Эти поперечные связи препятствуют повторному формованию, плавлению или растворению полимера. Примерами таких полимеров служат фенольные смолы, эпоксидные смолы и полиуретаны.

Фенольные смолы получают на основе фенола и какого-либо другого мономера, например формальдегида. Фенолформальдегидные смолы применяют в тех областях, где требуется прочный материал, а внешний вид не имеет значения: это, например, электрическая арматура, рукоятки и рычаги управления и клей для фанеры.

Эпоксиды получают из бисфенола А и эпихлоргидрина. Это прочные, теплостойкие материалы с хорошими адгезионными свойствами, которые можно изготовить непосредственно на месте применения, добавив катализатор и наполнитель к уже готовому сополимеру бисфенола А и эпихлоргидрина. При этом происходит сшивание цепей и отверждение термореактивного полимера.

Полиуретаны можно получать из толуилендиизоцианата и пропиленгликоля или аналогичных более сложных соединений. Полиуретаны легко вспениваются и могут быть как эластичными, так и жесткими.

Конструкционные смолы - это полимеры, для которых требуется высокий уровень определенных физических характеристик. В основном они представляют собой термопласты, но могут быть и термореактивными полимерами. Примерами являются нейлон-6, нейлон-66 и поликарбонаты. Фенолформальдегидные смолы также можно считать конструкционными смолами.

Нейлон-6 получают полимеризацией капролактама, производного циклогексана. Нейлон-66 образуется при сополимеризации адипиновой кислоты и гексаметилендиамина. Поликарбонаты синтезируют из бисфенола А и фосгена.

Волокна (нейлон-6, нейлон-66, полиакриловые и полиэфирные волокна) производят из термопластов. Чтобы получить нити, молекулы полимеров ориентируют (они должны буквально выстроиться в одном и том же направлении), для чего полимер переводят в расплав либо в раствор.