

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ**  
**Національний університет «Запорізька політехніка»**

**МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ ДО ЛАБОРАТОРНИХ РОБІТ**

**З ДИСЦИПЛІНИ «ПОЛІМЕРНІ КОМПОЗИЦІЙНІ  
МАТЕРІАЛИ»**

для студентів всіх форм навчання спеціальності

**G8 Матеріалознавство**

**2025**

Методичні вказівки до лабораторних робіт з дисципліни «Полімерні композиційні матеріали» для студентів всіх форм навчання спеціальності G8 Матеріалознавство / Укл. В.С. Вінченко, О.Ю. Воскобойнік, І.М. Сохрякова – Запоріжжя: НУ «Запорізька політехніка», 2025. – 65 с.

Укладачі: Валерій ВІНЧЕНКО, к.т.н., доцент  
Олексій ВОСКОБОЙНІК, д.фарм.н., проф.  
Ірина СОХРЯКОВА, зав.лаб.

Рецензент: Дар'я ТКАЧ, к.т.н., доцент

Відповідальний  
за випуск: Іван АКІМОВ, к.т.н., доц.  
в.о. зав. каф. композиційних матеріалів,  
хімії та технологій НУ «Запорізька  
політехніка»

Затверджено на засіданні кафедри  
«Композиційні матеріали, хімія та  
технології»  
Протокол № 4  
від «24» жовтня 2025р.

Рекомендовано до видання НМК  
Факультету будівництва, архітектури та  
дизайну  
Протокол № 3  
від «31» жовтня 2025р.

**ЗМІСТ**

	С.
Вступ.....	4
1 Зв'язуючі для ПКМ.....	5
2 Отвердження реактопластів.....	22
3 Термопластичні полімери.....	26
Лабораторна робота №1. Одержання та ідентифікація полімерних сполук.....	37
Лабораторна робота №2. Одержання наповнених матеріалів на основі фенол–формальдегідних полімерів.....	41
Лабораторна робота №3. Виготовлення текстолітів на основі фенол–формальдегідних полімерів.....	44
Лабораторна робота №4. Дослідження впливу параметрів просочування та отвердження зв'язуючого на механічні властивості полімерних композиційних матеріалів.....	49
Лабораторна робота №5. Здобування шаруватих пластиків на основі паперу у лабораторних умовах.....	55
Лабораторна робота №6. Виготовлення намотаних ПКМ у лабораторних умовах.....	58
Лабораторна робота №7. Виготовлення склотекстоліту на основі поліестерної смоли.....	62
Перелік джерел посилань.....	65

## Вступ

Полімерні композиційні матеріали (ПКМ) являють собою багатофазний матеріал, який складається з безперервної фази (зв'язуючого, що після отвердження називається **матрицею**) і підсилюючої фази (армую чого наповнювача); між наповнювачем та матрицею мусить бути організована взаємодія.

Досить часто композитний матеріал, який складається з армуючого волокна, попередньо просоченого зв'язуючою речовиною у частково затверділому стані називають «препрег» (від англ. «pre-impregnated»), що означає «попередньо просочений»).

Механічні властивості композиту визначаються не тільки властивостями волокон та матриці, але й синергізмом їх властивостей.

Матриці за хімічним складом поділяються на термореактивні (реактопласти) та термопластичні (термопласти). До реактопластів належать фенолоформальдегідні, епоксидні, ненасичені поліестерні смоли та ін. Спільним для всіх термореактивних смол є їх здатність при нагріванні (отвердженні) внаслідок хімічної реакції утворювати жорстку тривимірну сітку, тобто створювати тверді, нерозчинні, неплавкі продукти, нездатні до повторного формування. Структурні зміни, що відбуваються в процесі отвердження реактопластів, є необоротними.

До термопластичних матриць належать поліолефіни (поліетилен, поліпропілен), полістирол, поліамід, полікарбонат та ін. Термопласти здатні зворотно переходити з твердого стану у в'язкотекучий під нагріванням і навпаки, під дією охолодження. Ніяких хімічних реакцій в цей час не відбувається, тому такі зв'язуючі можуть піддаватися вторинній переробці. Вибір матриці найчастіше обумовлюється способом виготовлення композитів.

## 1 ЗВ'ЯЗУЮЧІ ДЛЯ ПКМ

**Реактопласти** – це полімерні матеріали, які під дією тепла, отверджувачів, каталізаторів або ініціаторів, хімічних реакцій переходять у нерозчинний, неплавкий стан з утворенням тривимірної сітчастої структури [1, 2].

Термореактивні полімери відносно рідко використовують у чистому вигляді, коли вони містять лише структуруючі добавки. Звичайно до них вводять наповнювачі, розчинники, згущувачі, стабілізатори, барвники, змащувачі і, завдяки цьому, отримують складні багатокомпонентні матеріали–**реактопласти**. Полімерну основу реактопласта – термореактивний полімер, називають **смолою** або **зв'язуючим** [3, 4].

Як зв'язуючі використовують реакційно здатні олігомери (молекулярна маса до 1500), в молекулі яких є понад дві функційні групи або ненасичені зв'язки.

На початковій стадії здобування матеріалів і виробів термореактивні зв'язуючі, як правило, мають низьку в'язкість, що полегшує процес формування виробів [5].

Як армуючі наповнювачі використовуються дисперсні, волокнисті та інші матеріали, вибір яких визначається призначенням та умовами експлуатації ПКМ і виробів з них [4, 6].

Різниця в хімічній структурі термореактивних зв'язуючих, широкий спектр отверджувачів, ініціаторів отвердження, модифікуючі добавок, використання різних армуючих наповнювачів надає можливості отримувати ПКМ з великим діапазоном міцносних, електротехнічних, триботехнічних та інших експлуатаційних характеристик. [4–6]

**Фенольні смоли.** Фенол формальдегідні смоли (ФФС) утворюються за реакцією поліконденсації фенолу та його гомологів з альдегідами, головним чином з формальдегідом.

Особливістю, що відрізняє такі полімери, є те, що процес здобування здійснюється у дві стадії. На першій стадії отримують низькомолекулярні полімери (олігомери), котрі здатні розчинятися в органічних розчинниках і плавитися під час нагрівання. Олігомери використовуються як зв'язуюче у виробництві ПКМ, плівкоутворюючої основи лаків, клеючих складів та ін.

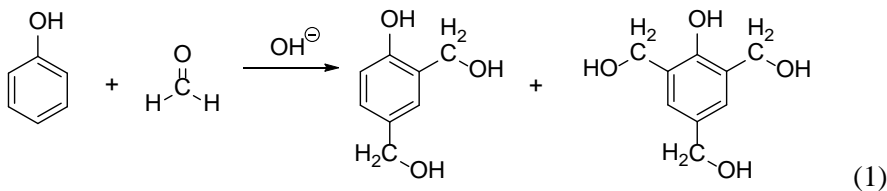
Під час виготовлення композитів, сушінні лакових плівок і клеїв під дією підвищеної температури та спеціальних добавок відбувається реакція взаємодії між молекулами олігомерів, що призводить до утворення просторових полімерів. Цей процес має назву отвердження, призводить до отримання неплавких і нерозчинних матеріалів, які мають широке промислове застосування. [1, 2]

ФФС належать до самого багатотоннажного і дешевого класу синтетичних смол. Маючи низку цінних властивостей у порівнянні з іншими смолами (атмосферо-, тепло-, термостійкість, високі діелектричні властивості, добра адгезія до армуючого наповнювача, висока залишкова міцність після дії підвищених температур), вони не втратили свого значення у багатьох галузях народного господарства. Використання ФФС у авіа-, ракетній та космічній техніці, суднобудуванні обумовлено перш за все їх високою вогнестійкістю і низькою щільністю диму під час згоряння. Однак серйозним недоліком ФФС вважають крихкість, притаманну жорстко ланцюговим полімерам, і поруватість, що виникає в процесі поліконденсації.

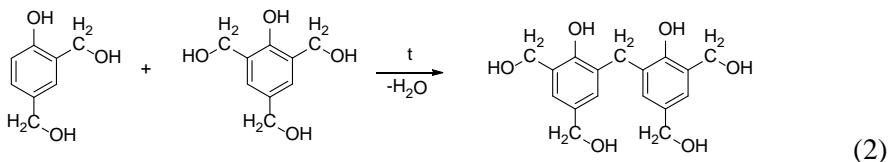
Незважаючи на те, що процес синтезу та отвердження ФФС є екологічно небезпечний, відмовитися повністю від їх застосування неможливо, бо серед нових видів зв'язуючих досі немає таких, що мали б вищезгадані властивості.

В залежності від умов здобування кінцеві продукти відрізняються за хімічною будовою, молекулярною масою та здатністю до отвердження. Розрізняють два види ФФС: резольні та новолачні.

**Резольні смоли.** Під час взаємодії надлишку формальдегіду (6:7) у лужному середовищі відбувається реакція заміщення водневих атомів, що знаходяться в орто- і пара-положеннях відносно гідроксогрупи, на метилольні групи. Водночас утворюються ді- і три-метилольні похідні фенолу:



Ді- та три-метилфеноли, що утворилися, стійкі лише у лужному середовищі і за умов низької температури [1, 2]. При збільшенні концентрації йонів водню або підвищенні температури ці продукти реагують між собою за реакцією поліконденсації:



У кінцевому продукті зберігаються метилольні групи, здатні на наступному ступені реакції взаємодіяти з утворенням розгалужених продуктів. Якщо продукт, що отримують, передбачається використовувати, щоб виготовляти зв'язуючі для фенопластів, реакцію припиняють на стадії утворення відносно низькомолекулярного продукту (молекулярна маса 400...1000). Отриманий на цій стадії олігомер являє собою аморфну тверду склоподібну масу бурштинового кольору. Під дією нагрівання до 60...90°C продукт переходить у тягучий стан, легко розчиняється у спирті, ацетоні, бензолі. Такий продукт, який вміщує метилольні групи, що не прореагували, здатний брати участь у подальших реакціях і має назву **резолу**.

Подальше нагрівання резолу призводить до збільшення молекулярної маси, з'являються розгалуження структури і просторова сітка у об'ємі полімеру.

Полімер, який зберігає здатність до переходу у в'язкотекучий стан і набряканню у розчинниках, отримав назву **резитолу**. На цій стадії він здатен до формування під дією порівняно невисокого тиску. Ступінь отвердження на цій стадії становить 50%. Із збільшенням ступеня отвердження продукт реакції повністю втрачає текучість і здатність до набрякання у розчинниках. Нерозчинний і неплавкий продукт кінцевої стадії поліконденсації фенолу та формальдегіду називається **резит** [1, 2].

**Новолачні смоли.** Якщо фенол у надлишку (6:5) у кислому середовищі взаємодія з формальдегідом реакція завершується утворенням низько-молекулярних (молекулярна маса 600...1300) з'єднань. Такі продукти отримали назву **новолаків** (новолачних смол) [1, 2].

Отримані сполуки не мають метилольних груп і не можуть брати участь у реакціях поліконденсації під дією нагрівання на відміну від резолів. Новолак можна перевести у резол при нагріванні з формальдегідом. Якщо нагрівати новолак з гексаметилентетрааміном (уротропін), то його можна безпосередньо перетворити на резит за рахунок введення в структуру полімеру вторинних або третинних аміногруп. Таким чином, на відміну від резольних смол, щоб перевести новолачну смолу у зшитий стан, обов'язковою умовою є присутність отверджувачів.

У резольних смолах навіть за умов кімнатної температури відбуваються реакції поліконденсації, що обмежує термін їх зберігання. Новолачні смоли у відсутності вологи стабільні при зберіганні. Різниця у будові молекул олігомерних резолів і ново лаків призводить до різниці у їх поведінці під час переробки. Швидкість отвердження новолачних смол значно вище, що зменшує час перебування їх у в'язкотекучому стані.

Рівень фізико–механічних властивостей отверджених смол пов'язаний із ступенем перетворення олігомерних продуктів у зшитий полімер. На завершальних стадіях отвердження рухомість молекулярних ланцюгів обмежена, що не дозволяє досягти 100%–вого ступеня отвердження. Резити завжди містять якусь кількість олігомерних продуктів.

**Здобування фенопластів.** Фенопласти – конструкційні матеріали на основі феноло–формальдегідних зв'язуючих. Необхідні для експлуатації виробів властивості забезпечуються за рахунок введення у зв'язуюче наповнювачів [1, 2].

Наповнені матеріали на основі ФФС поділяють на групи в залежності від виду використовуваних наповнювачів: прес–порошки (вміщують дисперсні наповнювачі), шаруваті пластики (містять як наповнювачі тканини, папір, шпон) та газонаповнені фенопласти.

Найширший асортимент мають прес–порошки. Залежно від складу вони поділяються на прес–порошки загальнотехнічного і спеціального призначення [1, 2, 4].

Прес–порошки загальнотехнічного призначення призначені для виготовлення виробів, до яких немає особливих вимог з електротехнічних, хімічних, теплофізичних показників. Зв'язуючим у таких пластиках є новолачна смола, а як наповнювач використовується деревне борошно. Отверджуються вони, як правило,

гексаметилентетрааміном (уротропіном). Для покращення текучості при формуванні виробів до композиції вводять змащувачі (стеарати металів). При цьому враховується спосіб формування: пресування або литво під тиском.

Прес–порошки спеціального призначення:

– жаростійкі – новолачні прес–порошки, на основі фенолоальдегідних олігомерів, наповнені слюдою, азбестом. Призначаються для виготовлення деталей електро– та радіоапаратури, працюючої за умов високих температур;

– електроізоляційні – резольні прес–порошки на основі фенолоальдегідних олігомерів та деревного борошна. Використовуються для деталей електротехнічного призначення і деталей автотранспортного електрообладнання, що експлуатується у середовищі бензину та масел;

– високочастотні – резольні прес–порошки на основі фенолоальдегідних олігомерів, наповнених слюдою, кварцевим борошном, плавиковим шпатом. Вироби з цих прес–порошків зберігають високі діелектричні показники за умов підвищеної вологості;

– безаміачні – резольні прес–порошки на основі фенол–аміноформальдегідних олігомерів і деревного борошна. Не містять уротропіну. Призначені для деталей слабкоточної та радіотехнічної апаратури, контактуючої з елементами, що містять срібло;

– вологохімстійкі прес–порошки – на основі ново лаків, суміщених з ПВХ. Як наповнювач використовують каолін, кокс, графіт, деревне борошно. Використовуються при виготовленні водо– та кислотостійких виробів (кришки та пробки акумуляторних блоків, деталі пральних машин, антифрикційні вироби і т. ін.)

– удароміцні прес–порошки – на основі ново лаків, суміщених з каучуком; наповнювач – деревне борошно. Застосовуються для виготовлення деталей загально–технічного призначення, армованих деталей складної конфігурації.

Недоліком виробів з прес–порошків усіх видів є невисока міцність при статичних та ударних навантаженнях. Більш високі міцності показники забезпечуються при введенні у зв'язуюче волокнистих наповнювачів. Найважливішими з них є бавовняна целюлоза, довго волоконний азбест та скляне волокно [4, 6].

**Волокніти з бавовняним наповнювачем.** Волокнисті наповнювачі гірше просочуються зв'язуючим, ніж порошкоподібні. Тому як зв'язуюче для бавовняних волокон застосовують олігомери резольного типу у вигляді емульсій та водно–спиртових розчинів. Волокниста структура наповнювача, перш за все утворює підвищену стійкість до ударних навантажень, міцність на стирання та на статичний вигин. Чим довші волокна бавовняної целюлози, тим вище ударна в'язкість.

Волокніти переробляються методом пресування у виробі, що мають підвищену стійкість до зтирання, вигину, крутіння та гарними антифракційними властивостями (перемикачі, фланці, шестерні і т. інш.).

**Азбоволокніти.** Азбоволокна надають прес–матеріалум фрикційні властивості та підвищену теплостійкість. З азбоволокнітів виготовляють гальмуючі колодки, диски зчеплення та накладки [4].

Процес здобування азбоволокнітів досить трудомісткий. При просичуванні азбестового волокна використовують водоемульсійні та водно–спиртові фенолформальдегідні, фенолокрезолформальдегідні, а також фенолоформальдегідні олігомери, модифіковані каніфоллю. Як змащувач застосовують олеїнову кислоту, мила жирних кислот у вигляді 50 %–ового розчину, а також сульфовану ворвань.

**Скловолокніти.** Фенопласти, що містять як наповнювач скляне волокно, називають скловолокнітами. Скляне волокно забезпечує переважно фізико–механічні показники матеріалу. Скловолокно може використовуватися для наповнення резольних олігомерів у вигляді моно ниток необмеженої довжини, у вигляді кручених ниток, а також у вигляді різаного волокна [4].

Скловолокніти мають високу питому міцність (міцність, віднесена до густини) і жорсткість, добре протистоять вібраційним за знакоперемінним навантаженням. Високі діелектричні і теплоізоляційні властивості скловолокнітів поєднуються зі стійкістю до хімреагентів, мікроорганізмів та корозії. Фізико–механічні показники та стабільність властивостей, особливо при підвищеній вологості та у воді, сильно залежать від адгезії зв'язуючого до скловолокна.

Скловолокніти переробляють у виробі методом прямого або ливарного пресування.

**Шаруваті пластики.** Прес-матеріали на основі фенопластів з листовими наповнювачами мають звичайно шарувату структуру, тому їх називають шаруватими пластиками [4].

Зв'язуючими у виробництві шаруватих пластиків є як тверді фенол формальдегідні олігомери резольного типу, так і водні емульсії та водно-спиртові розчини олігомерів.

Найбільш технологічним та продуктивним є застосування водно-спиртових розчинів олігомерів. Щоб підвищити адгезію до скловолокна фенолформальдегідні олігомери суміщають з полівінілбутиралем.

Шаруваті пластики мають найвищі показники механічної міцності серед фенопластів. Рівень міцності залежить від складу композиції, яку отверджують, типу і товщини шарів наповнювача, його міцності, способу нанесення зв'язуючого на наповнювач і методу переробки просоченого листового матеріалу.

**Газонаповнені феноласти** являють собою комірчасті або піністі матеріали (пінофеноласти) та стільникові пластмаси (стільникові феноласти) [4].

Пінофенопластами називають матеріали, в котрих газ заповнює макро- або мікроскопічні комірки, що не сполучаються між собою, які утворилися завдяки спінюванню вихідного матеріалу. Отримують пінофеноласти на основі олігомерів як новолачного, так і резольного типів.

Піноласти на основі новолачних олігомерів отримують шляхом спінювання розплаву газом, який виділяється при закладанні органічних газо утворювачів (порофорів), а потім фіксації утвореної структури термообробкою. При цьому отвердження відбувається за рахунок уротропіну, введеного разом з ново лаком у реакційну суміш. Для пластифікації пінопласта новолачні смоли модифікують каучуком.

При виробництві пінопластів на основі резолів використовують тверді речовини, що виділяють гази, взаємодіючи з кислотами (бікарбонат натрію) або низько киплячі вуглеводні (n-пентан, фреони). Спінювання відбувається за рахунок тепла, яке виділяється під час отвердження олігомерів в присутності кислот, які є каталізаторами.

Застосовуються пінофеноласти як тепло- та звукоізоляційні матеріали, як наповнювачі у багатошарових конструкціях.

Стільникові феноласти – газонаповнені матеріали у формі стільників. Їх отримують склеюванням гофрованих листів,

виготовлених пресуванням листового наповнювача, просоченого фенолформальдегідним олігомером.

### **Властивості отвердження резольних та новолачних смол.**

Резити – тверді, атмосферо– та хімічно стійкі, склоподібні, густосітчасті полімери, що зберігають склоподібний стан аж до повної термічної деструкції. До 375...400 °С газовиділення не перевищує 3%, до того ж переважно виділяються фенол, що не ввійшов до реакції, та вода. Швидкість термодеструкції сягає максимального значення в інтервалі 430...475 °С, але полімер залишається твердим. На цій стадії продуктами деструкції є вода, оксид та діоксид карбону, метан, фенол. Вище 600 °С у інертному середовищі починається різка усадка матеріалу, зростає густина і підвищується електропровідність зразка. Основними продуктами деструкції стають: фенол, толуол, бензол. Навіть якщо деструкція відбувається у інертній атмосфері процес носить термоокислювальний характер, тому що в реакції беруть участь кисень фенольних ланок [1, 2, 6].

Висока термостійкість резитів вдало поєднується з підвищеною стійкістю до дії  $\alpha$ ,  $\beta$  і  $\gamma$ -випромінювань. При дозі опромінення  $10^8$  рад показники міцності резиту знижуються на 20...25%. У присутності таких наповнювачів, як азбест та скловолокно, падіння міцності і модуля пружності починається вище  $10^9$  рад, газовиділення резитів наповнених азбестом після дози опромінення у 1000 рад складає  $1,97 \text{ см}^3/\text{годину}$  [1, 2, 6].

Резит має високу вогнестійкість, його кисневий індекс коливається в межах 36...40 одиниць, в залежності від складу та глибини отвердження. Димовиділення невелике і газуваті продукти не токсичні. Винесений з полум'я резит само затухає.

Можна уявити, що температура заскловання резиту знаходиться дещо вище  $350^\circ\text{C}$ , співпадаючи з початком його деструкції. Модуль пружності і міцності резиту дещо знижуються аж до  $150...170^\circ\text{C}$ , показники цих властивостей помітно падають у цьому інтервалі внаслідок вторинних релаксаційних переходів і знову переходять на похилий спад аж до початку деструкції.

Феноло–формальдегідні зв'язуючі вигідно відрізняються від епоксидних високою швидкістю отвердження у формі, теплостійкістю, вогнестійкістю, низьким димовиділенням під час горіння, відсутністю впливу зволоження на формостійкість, розміри та механічні

властивості виробів. Деякі властивості отверджених ФФС вказані в таблиці 1.1.

Таблиця 1.1 – Деякі властивості отверджених ФФС

Руйнуюче напруження, МПа, при розтягненні	30...65
стисненні	70...90
вигині	50...100
Відносне подовження при руйнуванні, %	0,4...1,0
Модуль пружності при вигині, МПа	3500...5000
Ударна в'язкість, КДж/м <sup>2</sup>	2,8...3,5
Коефіцієнт лінійного термічного розширення, 1 <sup>0</sup> С	(40...60)·10 <sup>-6</sup>
Теплостійкість, <sup>0</sup> С	120...200
Початок термоокиснювальної деструкції, <sup>0</sup> С	360...400
Густина, кг/м <sup>3</sup>	1250...1380
Діелектрична стала при 10 <sup>6</sup> Гц	3,9...4,1
Тангенс діелектричних втрат при 10 <sup>6</sup> Гц	0,30...0,042
Максимальне водопоглинення, %	3,8...4,5
Коефіцієнт теплопровідності, ккал/м.год. <sup>0</sup> С	0,12...0,22

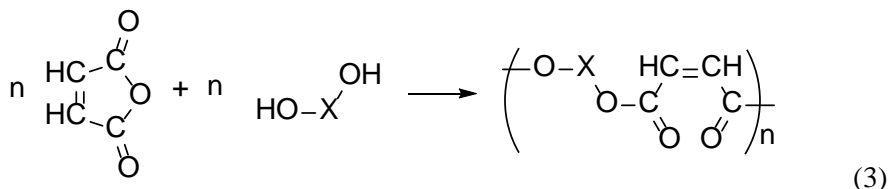
Розкид показників властивостей резитів викликало різне співвідношення фенолу та формальдегіду на початку синтезу та його отвердженням у резит, кількістю фенолу, що залишився в резиті, температурою і тривалістю отвердження.

**Поліестерні смоли.** Ненасичені поліестери (ПЕС) – це гетероланцюгові або карболанцюгові терморективні олігомери, що містять складноестерні групи та кратні карбон–карбонів зв'язки [1, 2]. Сировина для здобування ненасичених поліестерів – дікарбонів кислоти, їх суміші з насиченими дікарбонівими кислотами та багатоатомні спирти.

В результаті поліконденсації вихідних компонентів отримують сполуки, які вміщують подвійні зв'язки і здатні до подальшої полімеризації та сополімеризації з різноманітними мономерами. В якості зшиваючого агента найчастіше використовується стирол.

Розчини ненасичених поліестерів у ненасичених мономерами називають ненасиченими поліестерними смолами (ПЕС).

Реакція утворення ПЕС відбувається за наступною схемою:

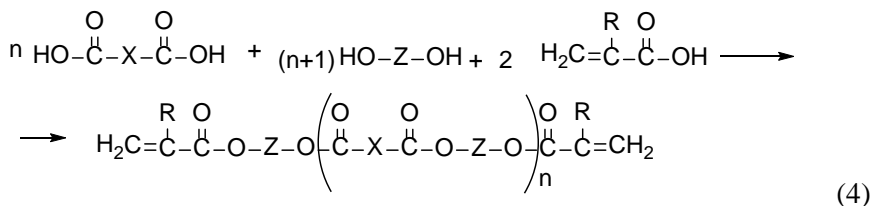


де R – радикали, що входять до складу гліколів та ненасичених кислот, звичайно R = C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>.

Концентрація поліестерів у мономерах становить 60 – 70 мас. %. Через те, що ненасичені мономери здатні вступати до реакції з розчинними в них поліестерами, їх називають активними розчинниками. При сополімеризації поліестерів з активними розчинниками утворюються неплавкі і нерозчинні сполуки просторової структури. Широко відомі різновиди ПЕС:

Олігоестеракрилати та поліестеракрилати – олігомерні та полімерні продукти поліконденсації багатоатомних спиртів з ароматичними аліциклічними ненасиченими аліфатичними двоосновними кислотами в присутності ненасичених одноосновних кислот – метакрилової та акрилової [1, 2].

Реакція поліконденсації відбувається за наступною схемою:

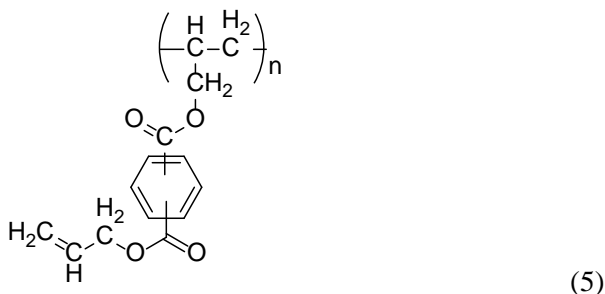


X та Z – аліфатичний та ароматичний фрагмент; R – H, CH<sub>3</sub>, галоген, CN і проводиться у середовищі інертних розчинників у присутності каталізаторів кислотного типу та інгібіторів полімеризації. Вода, що виділяється під час поліконденсації, виводиться зі сфери реакції азеотропною відгонкою з поверненням розчинника.

Олігомерні поліестеракрилати – це рідкі низько плавкі речовини з молекулярною масою 300–5000. Полімеризація їх у присутності

ініціаторів радикальної полімеризації дає неплавкі, нерозчинні полімери тримірної будови.

Форполімери (олігомер, молекули якого містять у своєму складі реакційноздатні групи та відповідно здатні до подальшої полімеризації) алмілових естерів багатоосновних кислот, наприклад діалілфталата або діалілзофталата:



де R – радикали, що входять до складу ненасиченої або ароматичної багатоосновної кислоти:  $n = 30 - 100$  [1, 2].

Ненасичені поліестерні смоли вигідно відрізняються від багатьох інших терморективних полімерів тим, що вони здатні отверджуватися за умов невисоких температур (іноді навіть за умов кімнатної температури) без виділення летких і інших побічних продуктів. Це дозволяє проводити формування виробів на основі ПЕС при низьких тисках і температурах.

Сополімеризація ненасичених поліестерів з ненасиченим мономером відбувається у присутності різних ініціаторів перекисного типу (перекис бензоїла, перекис трет-бутилу і т.д.) прискорювачами полімеризації є третичні ароматичні аміни (диметиланілін та інш.), меркаптани, солі жирних та нафталінових кислот і металів перемінної валентності (нафтенат кобальта, марганцю), а також оксиди та гідроксиди Mg, Ca, Sr, Ba [1, 2].

Ініціювання може здійснюватися радикалами, що утворилися при фотолізі бензилу, ароматичних дисульфідів, а також за рахунок радіаційного впливу безпосередньо на активні розчинники ненасичених поліестерів.

Стабільність ПЕС під час зберігання, швидкість їх гелеутворення та отвердження залежить від типу та концентрації використаних

інгібіторів радикальної полімеризації. Інгібірування полягає у взаємодії інгібіруючих добавок із вільними радикалами з утворенням стійких радикалів або з'єднань нерадикальної природи.

Інгібітор мусить забезпечувати тривале зберігання розчинів ПЕС у мономерях і необхідну швидкість їх гелеутворення, але не повинен погіршувати властивості отвердження продуктів.

Як інгібітори отвердження ненасичених ПЕС застосовуються одно- і багатоатомні феноли (фенон, крезол, гідрохінон), первинні та вторинні ароматичні аміни, солі амінів та четвертинних амонієвих основ, органічні кислоти (щавлева, аскорбінова, саліцилова), алкоголяти лужних і лужноземельних металів. Інгібітори вводяться в кількості від 0,001...2,0 %.

Одна з найважливіших властивостей термореактивних олігомерів, що визначає їх технологічність при переробці, – життєздатність. Життєздатність – це час, протягом якого олігомер зберігає властивість до переробки у в'язкотекучому стані після введення у нього сполук, що викликають отвердження. Як правило, ініціатор та прискорювач отвердження вводять у систему безпосередньо перед переробкою. Склад ініціюючої системи визначає час гелеутворення, який характеризує для рідких олігомерів та їх розчинів життєздатність. Життєздатність ПЕС композицій може становити від кількох годин до декількох місяців.

Отверджені ПЕС – тверді, прозорі або непрозорі матеріали. ПЕС у отвердженому стані стійкі до дії мінеральних і органічних кислот, розчинів солей, бензину, олій, нестійкі до дії лугів, гарячих кислот, хлорованих вуглеводнів.

**Застосування олігоестерів та зв'язуючих на їх основі у виробництві пластиків.** Зв'язуючі на основі ненасичених естерів застосовують у виробництві склопластиків, рідше – у виробництві органоволокнитів. Скляні або органічні волокна виконують функцію зміцнюючого компонента. В залежності від розміру і форми виробів та обраного методу формування волокна вводять у вигляді дрібно порубаних частинок довжиною 300 мм або застосовують довгомірне волокно у вигляді джгутів, стрічок, тканини.

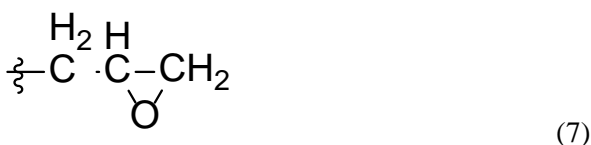
Для полегшення виймання виробів з форми до складу зв'язуючого вводять антиадгезиви, переважно солі стеаринової кислоти. Щоб підвищити світлостійкість виробів зв'язуюче містить

поглиначі УФ–променів, якими є похідні 2–оксibenзофенолу та бензотриазола та бензодіазолів.

Всі компоненти, необхідні для досягнення декоративного ефекту (барвники, пігменти, замутнювачі, порошки металів), вводять до складу зв'язуючого, щоб завершальна обробка виробів була тільки в усуненні напливів матеріалу у літниковому каналі та місцях роз'єднання форми.

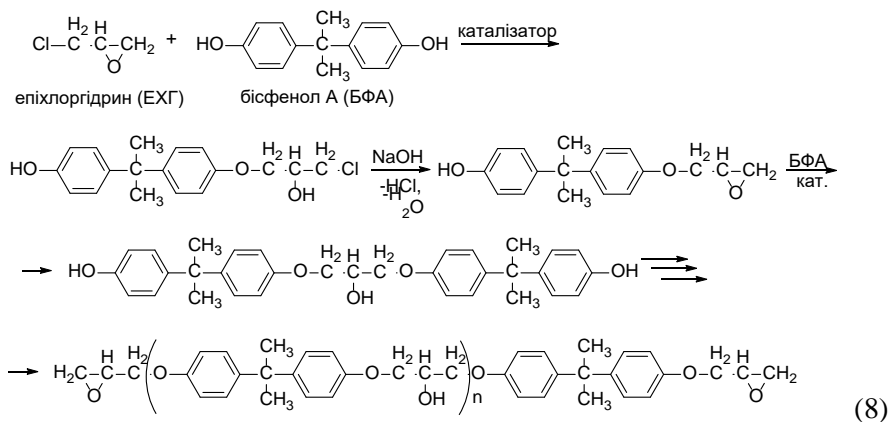
Як чорний барвник часто застосовують сажу, яка водночас уповільнює гелеутворення в процесі зберігання напівфабрикату, зменшує тепловиділення під час отвердження і захищає виріб від ультрафіолетових променів, що викликають їх передчасне старіння.

**Епоксидні смоли.** Епоксидні смоли (ЕС) – мономерні, олігмерні або полімерні з'єднання, до складу молекул котрих входить щонайменше дві епоксидні або гліцидилові групи [1, 2]. Епоксидний фрагмент (6) та гліцидилова група (7):



Здобування ЕС відбувається при конденсації в лужному середовищі епіхлоргідрину або дихлоргідрину гліцерина зі сполуками, що містять рухомі атоми водню (гліколіз, феноли, аміни, кислоти), а також пряме епоксидування ненасичених з'єднань органічними пероксидкислотами або перекисом водню.

Реакція між епіхлоргідрином і дифенілолпропаном призводить до здобування діанової ЕС:



В молекулах діанових смол є два типи функційних груп – епоксидні та гідроксильні. Тому отверджувачами цих смол можуть бути сполуки різних класів, а режими отвердження варіюють у широкому діапазоні.

Діанові ЕС залежно від молекулярної маси є рідинами (молекулярна маса  $\leq 600$ ) або склоподібними продуктами (молекулярна маса  $\approx 1000$ ). ЕС розчинна у кетонах, естерах, ароматичних вуглеводнях. Для характеристики ЕС використовують епоксидне число, тобто вміст епоксигруп у грамах на 100 г смоли ЕД–20 та ЕД–16 вміщують відповідно 19...22% та 16...18% епоксигруп.

Отвердження низькомолекулярних діанових смол проводять як за низьких температур (20...60 °С), так і шляхом гарячого отвердження. За умов низьких температур отверджувачами є аліфатичні поліаміни або олігоаміди, а за умов підвищеної температури – ангідриди дікарбонових кислот. Для гарячого отвердження діанових ЕС з молекулярною масою  $\approx 1000$  застосовують ФФС або аміноформальдегідні смоли. Отвержені діанові смоли мають високу температуру застосування (55...170 °С), низьке водопоглинання (0,01...1,0%), високі діелектричні показники, але мале подовження при розтягненні (0,5...6%).

Окрім діанових смол у промисловості широко застосовуються епоксиноволачні, епоксиціуранові або циклоаліфатичні ЕС. Завдяки наявності в молекулах цих смол ароматичних ядер або термостійких

гетероциклів отверджені зразки мають теплостійкість близько 300 °С і можуть тривалий час експлуатуватися на повітрі при температурах до 250 °С.

**Властивості та застосування епоксидних полімерів.** Епоксидні полімери широко застосовуються як високоміцні конструкційні матеріали у ракетній, космічній техніці, авіації, суднобудуванні та машинобудуванні. Як електроізоляційні і герметизуючі матеріали вони використовуються в радіоелектроніці, приладобудуванні, електротехніці, а також як антифрикційні та електроізоляційні покриття, зв'язуючі для полімербетонів і композиційних матеріалів, лакофарбних покриттів, герметиків та пінопластів [1, 2, 4].

Покриття з епоксидних полімерів відрізняються високою механічною міцністю, хімічною стійкістю до атмосферної дії. Епоксидні смоли використовують як основу для лаків, клеїв, емалей, зв'язуючих для високоміцних армованих пластиків.

Епоксидні олігомери застосовуються як стабілізатори у переробці ПВХ, бо легко приєднують хлористий вуглець, який, виділяючись, утворює хлоргідрин.

На основі епоксидних полімерів виготовляють компаунди гарячого і холодного отвердження. Компаунди – це епоксидні полімери, модифіковані пластифікаторами, ненасиченими поліестерами, мономерами, рідкими канчуками ч.г.д. Компаунди можна використовувати з наповнювачами і без них. Ненаповнені епоксидні смоли крихкі, наповнені зберігають рівень фізико-механічних властивостей протягом тривалого часу. Як наповнювачі застосовують тальк, кварцеве та слюдяне борошно, подрібнене скло, цемент, діоксид титану, деревне борошно та ін.

Вибір складу зв'язуючого на основі ЕС для композиційних матеріалів ґрунтується на тому, що зменшення відстані міжвузлами сітки зростають температура заскловання, міцність при стисненні, хімічна та термічна стійкість, але зростає й крихкість. Аналогічно змінюються властивості отверджених зв'язуючих при збільшенні вмісту ароматичних циклів в молекулі епоксидної смоли.

Найефективнішим є застосування ЕС як зв'язуючого при виготовленні крупно габаритних виробів контактним способом з використанням склотканин і скломатів як армуючих наповнювачів.

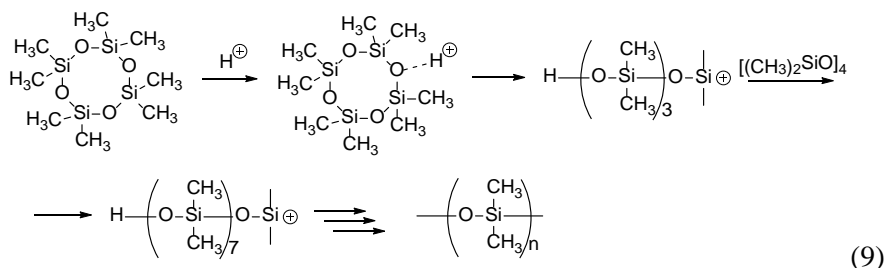
**Кремнійорганічні зв'язуючі.** З великої кількості кремнійвміщуючих полімерів в якості зв'язуючих, застосовуються

переважно поліорганосилоксани (ПОС). Це сполуки, головний ланцюг молекул яких складається з кремнію та кисню, що чергуються, а бокові відгалуження – органічні радикали різної будови [1, 2, 4].

Поліорганосилоксани в залежності від вихідної сировини та умов синтезу мають лінійну, розгалужену, циклічну або просторову будову.

Термореактивні ПОС (смоли отримують поліконденсацією олігомерів, що містять циклічні ланки. Циклорозгалужені олігомери, здобуті шляхом гідролізу, нагрівають до 120...200 °С, продуваючи їх струменем повітря під час нагріву.

Утворення просторової структури полімеру відбувається за рахунок низки процесів, пов'язаних з між просторовою поліконденсацією по залишковим гідроксильним групам, за рахунок зшивання макромолекул силоксановими місточками – Si – O – або за валентними зв'язками, які утворилися в результаті термічного розпаду зв'язка Si – C і відщеплення бічних аліфатичних радикалів, а також за рахунок полімеризації циклів під дією високої температури.



**Матеріали на основі кремнійорганічних зв'язуючих.** До цієї групи належать матеріали на основі олігомерів, отриманих гідролізом метил- та фенілхлорсилоксанів, а також продукти сумісної поліконденсації кремнійорганічних олігомерів, що містять гідроксильні та естерні групи, з органічними олігомерами, вміщуючими спиртові та фенольні гідроксильні групи [1, 2, 4].

**Прес-порошки** поряд зі смолою містять порошкоподібні наповнювачі (слюда, кварц, фторопласт). Кремнійорганічні прес-порошки мають добру текучість, переробляються методами ливарного та компресійного пресування у виробі електро- та радіотехнічного призначення. Деталі з кремнійорганічних прес-порошків витримують

понад 1000 годин при 250...300 °С, зберігаючи високі діелектричні показники у вологому середовищі [4].

**Волокніти** на основі кремнійорганічних зв'язуючих як армуючий наповнювач містять 50...59 мас. % азбестових, скляних, кремнеземних або кварцевих волокон: у рецептуру входять 1...1,5 мас. % змащувача, 5...8 порошкоподібних наповнювачів (загущувачів) і 2–5 каталізатора отвердження (триетаноламін, метало органіка). Вироби мають діапазон робочих температур від – 60...400 °С (короткочасно до 2000...3000 °С), теплостійкість по Мартенсу 250...300 °С, міцність на вигин 40...60 МПа, ударна в'язкість 60 кДж/м<sup>2</sup> [4].

**Склотекстоліти** на основі кремнійорганічних зв'язуючих використовуються переважно для деталей електроізоляційного обладнання і теплозахисних пристроїв [4].

## 2 ОТВЕРДЖЕННЯ РЕАКТОПЛАСТІВ

Хімічні реакції між макромолекулами олігомерів або полімерів по функційним групам або через бі- чи більше функційних низькомолекулярних речовин призводять до виникнення хімічних зв'язків між макромолекулами. В результаті створюється просторова структура з хімічно зв'язаних між собою макромолекул, які втрачають здатність до розчинення і текучості. Процес перетворення реакційно-спроможних олігомерів на тверді, нерозчинні і неплавкі полімери називається отвердженням [1, 2].

Можливість отримання полімерів з просторовою структурою забезпечують не тільки ті вихідні сполуки, котрі мають три чи більше функційних груп. Якщо в молекулі вихідних речовин є по дві функційні групи, то вони здатні лише до нарощування ланцюга і утворення лінійних молекул [1, 2].

При утворенні полімеру з олігомерних трифункційних молекул частина груп слугує для нарощування ланцюга, а інші – для утворення зв'язків впоперек. Реакційно спроможні групи можуть утворитися і в процесі самої реакції. Функційні групи можуть відрізнятися як за природою (гідроксильні, амініні, карбоксильні, епоксидні), так і за розташуванням у молекулі вхідної сполуки (кінцеві, функційні групи в центральних ланках). Якщо утворення тримірних структур йде внаслідок формування зв'язків впоперек між полімерними молекулами, то використовують термін вулканізація, зшивання.

**Механізм утворення просторових полімерів.** Утворення тримірних структур може здійснюватися за механізмом ступінчастого синтезу (ступінчаста поліконденсація) [1, 2].

Перебіг ступінчастої поліконденсації відбувається при отвердженні фенолформальдегідних, кремнійорганічних та інших полімерів. В багатьох випадках ступінчаста поліконденсація супроводжується виділенням низькомолекулярного продукту. Процес отвердження відбувається у три стадії (див. рис. 2.1).

Початкова стадія (А) при отвердженні олігомерів відповідає з'єднанню молекул між собою (або олігомерів з мономером) з утворенням розгалужених макромолекул і зберігає здатність полімеру, що утворюється, переходити у в'язкотекучий стан або розчинятися. На наступній стадії (В) або стадії гелеутворення розгалужені

макромолекули, з'єднуючись між собою, утворюють безперервну полімерну сітку. При цьому полімер частково втрачає здатність до розчинення і спроможність переходити у в'язкотекучий стан. Реакція супроводжується, як правило, тепловим ефектом, величина якого визначається складом отверджуючої системи [1, 2].

При визначенні для кожної системи ступеня завершеності реакції настає точка гелеутворення (точка Г). Час гелеутворення зменшується із збільшенням числа функційних груп в олігомерах та їх реакційної спроможності. Великий вплив мають температура реакції і наявність каталізаторів. Тривалість реакції до точки гелеутворення визначає можливість переробки полімерного матеріалу, бо після точки гелеутворення система втрачає текучість, розчинність, отже здатність до формування [1, 2, 5].

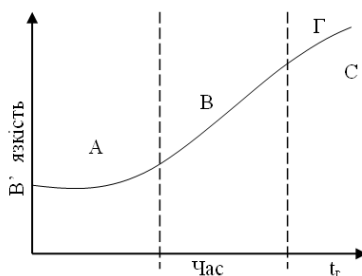


Рисунок 2.1 – Залежність зміни в'язкості потверджованої системи від часу отвердження

На стадії С, наступній за точкою гелеутворення, окремі розгалужені ланцюги молекул перетворюються на єдину полімерну сітку. Однак аж до визначених ступенів отвердження існують молекули, хімічно не зв'язані з сіткою (золь-фракція), котрі складаються головним чином з розгалужених полімерних ланцюгів, ступінчасто приєднуючихся до гелю. Крім того, і в елементах самої сітки зберігається деяке число функційних груп, що не вступили до реакції. Швидкість реакції поліконденсації на стадії С зменшується порівняно зі стадіями А і В внаслідок стеричних і дифузійних обмежень, що виникають у високов'язкій системі [1, 2].

**Отверджуючі системи.** Олігомери, що отверджуються, широко використовуються як зв'язуючі. До складу зв'язуючих, крім олігомерів,

входять стверджуючі системи, які вміщують отверджувачі, каталізатори отвердження, ініціатори отвердження, прискорювачі, інертні або активні розчинники.

Отверджувачі – це речовини, молекули яких реагують з функційними групами олігомера і входять до структури полімеру, що утворюється. Такі речовини застосовують при отвердженні олігомерів з невеликим числом функційних груп або з функційними групами, неспроможними реагувати між собою з утворенням тримірного полімеру.

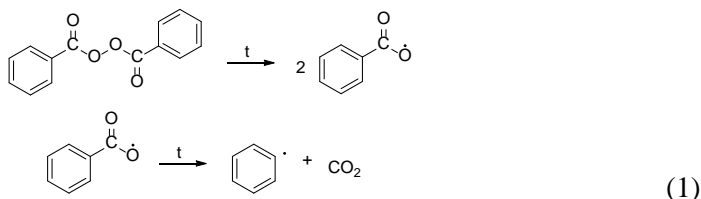
Як отверджувачі використовують поліфункціональні речовини, серед яких найбільше розповсюдження отримали ароматичні та аліфатичні первинні й вторинні аміни, низькомолекулярні аліфатичні поліаміди та ангідриди кислот, поліфункціональні епоксиди, низькомолекулярні ді- і полі-ізоціанати, низькомолекулярні поліфункціональні спирти або аміни [1, 2].

Вибір отверджувачів для конкретної системи визначається типом функціональної групи олігомера, який отверджують.

Каталізатори отвердження – це речовини, котрі прискорюють взаємодію олігомерів між собою або з отверджувачами, але на відміну від останніх, не входять до структури отвердженого полімеру. Вибір каталізаторів отвердження визначається характером реакцій функційних груп полімерів. Так, первинні аміни та кислоти Льюїса є ефективними каталізаторами при полімеризації олігомерів по епоксигрупам та при реакції епоксигруп з гідроксильними, карбоксильними та іншими. Каталізаторами отвердження ФФС є кислоти (сульфо кислоти, сірчана, шавлева, хлороводневі), рідше – основи. При отвердженні кремній органіки – органічні солі металів (Na, K, Fe, Co, Pb та інші), олово– та титан–органічні сполуки [1, 2].

Поряд з каталізаторами у потверджувану композицію можуть входити і ініціатори отвердження.

Ініціатори отвердження – це речовини, що викликають утворення зв'язків вперек між олігомерними молекулами за механізмом радикальної полімеризації. В умовах реакції ініціатори розпадаються на вільні радикали, що вступають у взаємодію з компонентами реакційної системи. головним чином такими сполуками є перекиси. При термічному розпаді перекису бензоїла утворюються радикали, котрі здатні розпадатися з утворенням фінальних радикалів:



Прискорювачі розкладання перекисів дозволяють знизити температуру отвердження ненасичених поліестерів з (80...160 °С) до 20 °С. Ефективні також азотвміщуючі прискорювачі, які застосовуються у поєднанні з перекисом бензоїла, наприклад третинні аміни [1, 2].

Отверджувачі, каталізатори та прискорювачі мусять розчинятися у вихідному олігомері, бути нетоксичними, забезпечувати під час формування життєздатність системи у поєднанні з високою швидкістю реакції та ступенем перетворення вихідних компонентів. На відміну від отверджувачів кількість ініціаторів та каталізаторів не пов'язана з функціональністю олігомера і становить 0,1...5,0 та 1,0...5,0 % відповідно на масу полімеру. В процесі виготовлення виробів контроль швидкості і глибини отвердження реактопластів дозволяє регулювати структуру і властивості, оптимізувати технологічні параметри.

Для контролю швидкості і глибини отвердження зв'язуючих використовують різні методи: оцінку зміни в'язкості реакційної системи, визначення ступеня конверсії функційних груп, визначення вмісту гель-фракції (або золь-фракції) екстракцією у розчинниках, визначення ступеня отвердження за щільністю полімерної сітки і т.д.

Однак реактопласти являють собою складні гетерогенні системи, в котрих поряд з процесами отвердження мають місце адсорбційні процеси на поверхні наповнювачів, дифузійні процеси та інші, що не дозволяють однозначно переносити інформацію по кінетиці отвердження чистого зв'язуючого на отвердження композиційного матеріалу. Тому найбільша зацікавленість для технологічного контролю отвердження реактопластів у тих методах, котрі дозволяють оцінювати кінетику процесу в присутності наповнювачів, модифікуючих добавок та моделюванні умов, що виникають при виготовленні виробів [1, 2]. Наприклад, метод динамічних втрат, метод ротаційної віскозиметрії, оцінка теплостійкості, визначення питомого об'єму композицій, диференційно-термічний аналіз.

### 3 ТЕРМОПЛАСТИЧНІ ПОЛІМЕРИ

**Термопластичні полімери (термопласти)** – це полімери, котрі розм'якшуються при нагріванні та стають твердими при охолодженні. За умов звичайної температури термопласти знаходяться в твердому (склоподібному або кристалічному) стані. При підвищенні температури вони переходять в високо еластичний, а далі – у в'язкотекучій стан, що забезпечує можливість формування їх різними методами. Ці переходи оборотні і можуть повторюватися багаторазово, що робить можливим переробку побутових та виробничих відходів у вироби [1, 2].

Термопласти, найчастіше використовувани для отримання ПКМ, поділяються:

- ненасичені аліфатичні вуглеводні: поліетилен, поліпропілен, поліізобутилен, їх сополімери та ін.;

- ненасичені ароматичні вуглеводні: полістирол та його сополімери;

- галоген похідні ненасичених вуглеводнів: полівінілхлорид, полівініліденхлорид, політетрафлуоретилен, полівінілфлуорид, полівініліденфлуорид та ін.;

- прості поліестери: полі формальдегід, полі ацетальдегіди, полівінілфлуорид, полівініліденфлуорид та ін.;

- поліаміди.

**Поліетилен має структуру:**



Залежно від умов полімеризації отримують марки поліетилена (ПЕ), що відрізняються за розгалуженістю і вмістом сополімеру, який вводять для регулювання ступеня кристалічності.

ПЕНП (поліетилен низької густини) – отримують радикальною полімеризацією у присутності кисню та ініціаторів (перекисні сполуки) при температурі 200...300 °С та тиску 100...350 МПа.

Комплекс властивостей ПЕНП визначається розгалуженою структурою його макромолекул (15...25 відгалужень на 1000 атомів карбону основного ланцюга). Молекулярна маса 30...500 тисяч, ПЕНП здатний кристалізуватися. Наявність розгалужень обмежує ступінь кристалічності (60%). Висока швидкість кристалізації робить величину ступеня кристалічності і властивості ПЕ мало залежними від режиму охолодження.  $T_{пл} = 108...110$  °С, густина 910...935 кг/м<sup>3</sup> [1, 2].

ПЕ – неполярний полімер. За нормальних умов він не розчиняється у відомих органічних розчинниках. При нагріванні понад 80 °С розчиняється у аліфатичних розчинниках та їх галагенопохідних. Сстійкий до кислот, лугів, нестійкий до сильних окисників.

ПЕНП відносно дешевий і технологічний, морозостійкий, зберігає еластичність до –70 °С, має високу хімічну стійкість, що дозволяє використовувати його для виготовлення тари для агресивних рідин, має мале водопоглинення, є чудовим електроізоляційним матеріалом (використовується для низько– та високочастотної ізоляції), має низьку газопроникність, радіаційно стійкий. ПЕ інертний до фізіологічних середовищ та харчових продуктів, окрім жирів. До недоліків цього полімеру слід віднести низькі температури експлуатації, низькі міцносні характеристики і твердість (готові вироби з ПЕНП, що знаходяться тривалий час у напруженому стані, можуть розтріскуватися). ПЕНП горючий і здатний акумулювати електростатичні заряди [1, 2].

ПЕНП переробляється всіма основними методами переробки термопластів, не склеюється без спеціальної обробки поверхні. Низька вартість дозволяє використовувати його для виготовлення тари та виробів культурно–побутового та медичного призначення. Більше половини ПЕНП переробляється у плівки для пакування та потреб сільського господарства.

ПЕВП (поліетилен високої щільності) отримують полімеризацією у розчині на каталізаторах Циглера–Натта, що відбувається за йонно–координаційним механізмом при температурі 80 °С і тиску 0,3...0,5 МПа. Спосіб полімеризації обумовлює малу розгалуженість (кількість розгалужень 3...6 на 1000 атомів карбону у основному ланцюгу). Молекулярна маса 50...3500 тис., однак звичайне значення молекулярної маси не перевищує 800 тис. при молекулярній масі вище 2 млн ПЕ хоч і має добрий комплекс властивостей, однак практично втрачає текучість [1, 2].

Низька розгалуженість призводить до високого ступеня кристалічності (70...80 %), відповідно температура плавлення 120...125 °С, а густина змінюється від 945...955 кг/м<sup>3</sup>.

ПЕВП має більшу стійкість до розчинників, ніж ПЕНП, розчиняється при підвищених температурах у аліфатичних та ароматичних розчинниках і їх галагенопохідних. Стійкий до кислот та лугів, нестійкий до сильних окисників. Внаслідок більш високого ступеню кристалічності ПЕВН має більш високі міцносні показники, теплостійкість, жорсткість і твердість. Він більш морозостійкий, у нього вище хімічна і радіаційна стійкість. Наявність залишків каталізаторів не дозволяє використовувати його в контакті з харчовими продуктами (потрібне відмивання від каталізаторів). Дещо гірше, ніж у ПЕНП (через залишки каталізаторів) високочастотні електричні характеристики, однак це не обмежує застосування ПЕВП як електроізоляційний матеріал.

ПЕВП переробляється у виробі всіма основними методами переробки термопластів, але найчастіше литвом під тиском. Добре зварюється, використовується для виготовлення тари, листів, труб, орієнтованих стрічок та різноманітних виробів технічного призначення.

ПЕСД середнього тиску (високої щільності) отримують полімеризацією у розчиннику в присутності оксидів кобальту, молібдену та ванадію при температурі 130...170 °С і тиску 3,5...4 МПа. Розгалужений менше 3 атомів на 1000 атомів карбону основного ланцюга. Молекулярна маса 70...400 тис. Лінійний ПЕСД має ще більшу густину (950...976 кг/м<sup>3</sup>) і температуру плавлення (128...132 °С).

За більшістю експлуатаційних і технологічних властивостей він наближається до ПЕВП, однак велика впорядкованість надмолекулярної структури робить його більш міцним, жорстким і теплостійким. Екструзійні плівки, отримані з ПЕСП, за зовнішнім виглядом схожі на папір (шорохуватність, мутність), але їх міцносні характеристики такі ж, як у плівок з ПЕВП, однак вони еластичніші.

**Поліпропілен.** Фрагмент структури ланцюга поліпропілену:



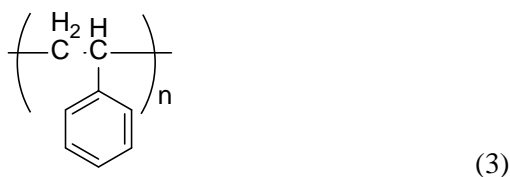
Ізотактичний поліпропілен (ПП) отримують полімеризацією у розчинниках в присутності каталізаторів типу Циглера–Натта [1, 2]. Промисловість випускає ПП, що має лінійну регулярну структуру. Молекулярна маса 60...200 тис. здатний кристалізуватися (ступінь кристалічності 73...75 %). ПП – неполярний полімер. Розчиняється при підвищених температурах у ароматичних і хлорованих вуглеводнях. Малостійкий, стійкий до кислот та лугів. Наявність третинного атому карбону у молекулярному ланцюгу робить його менш стійким до термоокислювальної деструкції ( $T \geq 300 \text{ }^\circ\text{C}$ ) та дії іонізуючих випромінювань.

ПП має високу хімічну та водостійкість, добрі електроізоляційні характеристики, є марки, допущені до контакту з харчовими продуктами.

ПП добре переробляється всіма основними методами переробки термопластів. Використовується в медицині, харчовій промисловості, електротехніці (в тому числі у вигляді орієнтованих конденсаторних плівок). Широко використовуються прозорі пакувальні плівки з ПП. При його переробці слід враховувати можливість погіршення механічних властивостей при неправильному виборі режиму охолодження виробів.

ПП має більш високу теплостійкість, ніж ПЕ. Він має добрі діелектричні показники, які зберігаються у широкому інтервалі температур. Завдяки надзвичайно малому водопоглиненню (за 24 години ~ 0,01...0,03 %) його діелектричні властивості не змінюють при витримці у вологому середовищі.

**Полістирол.** Фрагмент структури ланцюга полістирену:



Атактичний полістирол (ПС) отримують радикальною полімеризацією стирола в присутності пероксидних або азосполук як ініціаторів. В промисловості полімеризацію здійснюють в масі, емульсії (у водному середовищі), рідше в суспензії. Молекулярна маса 500...2000 тис. найбільшу молекулярну масу і кращий комплекс міцносних характеристик має емульсійний ПС [1, 2].

ПС характеризується високим ступенем розгалуженості. Внаслідок нерегулярності будови молекулярного ланцюга він типовий аморфний полімер.

За нормальних умов це жорсткий матеріал. Це пояснюється зниженням гнучкості молекулярного ланцюга і зростанням міжмолекулярної взаємодії внаслідок збільшення розміру заміщувача ( $-C_6H_5$ ). Відсутність кристалічної фази робить його прозорим з коефіцієнтом світло пропускання до 90 %

За нормальних умов ПС добре розчинний у ароматичних та хлорованих вуглеводнях, складних естерах, кетонах. Малостійкий, стійкий до лугів і мінеральних кислот. Відмінний діелектрик, має низьке водопоглинення (за 24 години 0...0,02 %).

До недоліків можна віднести крихкість, низьку ударну міцність – це значно обмежує його застосування. Теплостійкість, хімічна стійкість та стійкість до дії УФ–опромінення теж невеликі. Плівки з ПС сильно електризуються, він горючий (температура самозаймання  $444^{\circ}C$ ). найбільше розповсюдження отримали удароміцні сополімери стирола.

Удароміцний ПС (УПС) – продукт прищепленої сополімеризації стирола з бутадієновим або бутадієн–стирольним каучуком. Процес сополімеризації з каучуком проводять у розчині стиролу у присутності перекисних ініціаторів і регуляторів. Молекулярна маса 70...100 тис. При цьому одночасно відбувається гомополімеризація стирола і прищеплена сополімеризація стирола з каучуком. Доля сополімеру складає 15 %.

Цей матеріал можна вважати композиційним, що вміщує матрицю жорсткого ПС з частинками каучука розміром 1–5 мкм, оточеними тонким шаром прищепленого сополімеру. Наявність еластичних частинок, хімічно зв'язаних з жорсткою матрицею, підвищує ударну міцність і еластичність цього матеріалу у порівнянні зі звичайним ПС. За своїми хімічними властивостями він також близький до звичайного ПС.

Введення каучука призводить до зниження жорсткості, міцності і твердості УПС. Теплостійкість зменшується на 20...25 °С. погіршуються теплоізоляційні характеристики. Наявність частинок каучука знижує його прозорість. Знаходить застосування в радіо-, електро-, приладобудуванні в основному для виготовлення крупногабаритних корпусних деталей і технічних виробів та фурнітури, широко використовується для виготовлення тари одноразового використання і посуду [1, 2].

Основні методи переробки – литво під тиском, екструзія листа з наступним пневмо- або вакуум-формуванням.

АВС-пластики – продукт прищепленої сополімеризації стирола з акрило-нітрилом та бутадієновим або бутадієн стирольним каучуком.

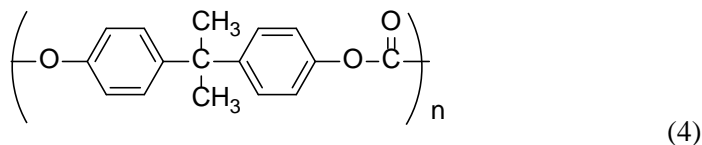
Процес сополімеризації мономерів з каучуком проводять в емульсії в присутності перекисних ініціаторів. Одночасно відбувається сополімеризація мономерів стирола з акрилонітрилом. У кінцевому продукті міститься 65 % стирола, 20 % акрилонітрила, 15 % каучука. Матеріал являє собою композицію з жорсткої матриці статистичного сополімеру стирола та акрилонітрила і еластичних часточок (1 мкм) каучука з тонким шаром прищепленого сополімеру. Підвищення ударної міцності відбувається при збереженні теплостійкості, жорсткості, міцності на рівні значень і характеристик звичайного ПС при більш високій масло- і бензостійкості. АВС непрозорий, має низькі електроізоляційні характеристики при високих частотах. АВС пластики перед переробкою пропонуються сушити. Основні методи переробки – литво під тиском та екструзія.

АВС пластики добре металізуються. Вони використовуються для виготовлення крупно габаритних корпусних деталей, листів, фурнітури у авто- і машинобудуванні.

**Полікарбонати.** Полікарбонати – група полімерів, що являють собою поліестери карбонатної кислоти [1, 2].

Найбільш відомими представником зазначеної групи полімерів є поліестер утворений карбонатною кислотою та 4,4'-(пропан-2,2-дііл)діфенолом (бісфенолом А).

ПК – слабо полярний полімер з високим рівнем міжмолекулярної взаємодії, що обумовлена полярністю карбоксильних груп.



Отримують між фазною поліконденсацією розчину фосгена в метиленхлориді з лужним розчином 2,2-біс[4-оксифенілпропана] в присутності каталізатора. Молекулярна маса 35...100 тис. ступінь кристалічності внаслідок регулярної будови полімеру становить 10...40 %.

$T_{\text{пл}} = 220...230 \text{ } ^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{дестр.}} = 380 \text{ } ^\circ\text{C}$ .

ПК розчиняється у хлорованих вуглеводнях, фенолах, кетонах, диметилформаміді, діоксани, тетрагідрофурані, частково розчиняється в ароматичних вуглеводнях, стійких до дії розчинів кислот та слабких лугів, але розкладається у сильних лугах, амінах та нижчих спиртах; водно-, масло-, бензостійкий. Це теплостійкий, жорсткий, міцний матеріал, відзначається високою стійкістю до удару, стабільністю властивостей і розмірів в широкому діапазоні температур (морозостійкість нижче  $-100 \text{ } ^\circ\text{C}$ ). Стійкий до ультрафіолету та іонізуючого випромінення, добрий діелектрик, само затухаючий матеріал [1, 2].

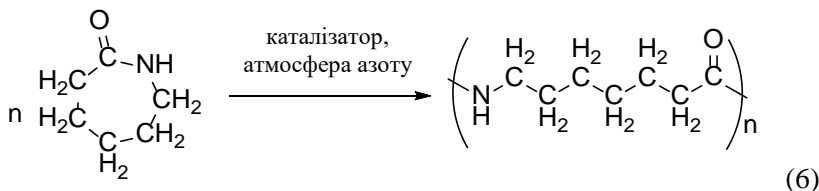
ПК переробляється литвом під тиском, екструзією, пневмоформуванням. Застосовується в електротехнічній промисловості, медицині, приладобудуванні для виготовлення оптично прозорих та ударостійких виробів.

**Поліаміди.** Поліаміди (ПА) – широка група полімерних речовин, що містять в головному ланцюзі амідну групу [1, 2].



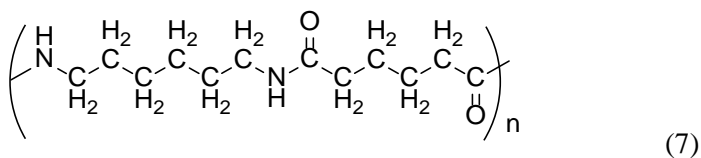
Найбільш поширеними методами одержання поліамідів є поліконденсація діамінів з дикарбоновими кислотами, або їх похідними (ацилгалідами, естерами тощо), поліконденсація амінокислот або полімерізація лактамів (циклічних амідів)

Полі-ε-капроамід (капрон, поліамід-6, перлон, дедерон) – продукт полімеризації ε-капролактама в розплаві в присутності води або металічного натрію в потоці азоту [1, 2].



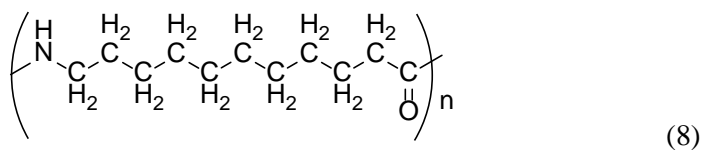
Молекулярна маса 10...40 тис.

Полігексаметиленадипамід (найлон-6,6, поліамід-6,6).



Отримують взаємодією адипінової кислоти або її похідних (частіше всього дихлорангідриду) з гексаметилендіаміном. Найбільш широко розповсюдженим є метод, що оснований на попередньому одержанні солі адипінової кислоти та гексаметилендіаміну (зазначена сполука має назву «сіль АГ») та подальшим її нагрівом [1, 2].

Полі-ω-ундеканамід (найлон-11, поліамід-11)



Отримують поліконденсацією 11-аміноундеканової кислоти, яка в свою чергу одержується багатостадійною хімічною модифікацією компонентів рицинової олії. Молекулярна маса 15...40 тис.

Це полімери з високим рівнем міжмолекулярної взаємодії, обумовленої наявністю великої кількості водневих зв'язків. Аліфатичні поліаміди – гнучко ланцюгові полімери, що кристалізуються з великою

швидкістю. Ступінь кристалічності 40...70 %. Густина змінюється від 1010 до 1120 кг/м<sup>3</sup>. Перехід полімеру у в'язкотекучій стан відбувається у вузькому інтервалі температур, в'язкість низька,  $T_{\text{дестр.}} = 350$  °С.

Поліаміди – полярні полімери. Водопоглинення їх досягає кількох відсотків. Вони розчиняються в сильних кислотах (в тому числі в оцтовій та мурашиній), фенолах, амідах, масло– та бензостійкі, біологічно інертні.

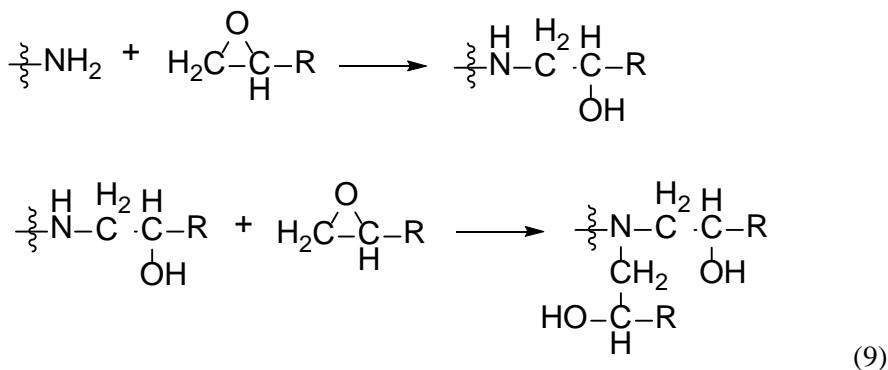
Комплекс властивостей аліфатичних поліамідів визначається співвідношенням кількості амідних та метиленових груп і відповідно числом водневих зв'язків на одиницю довжини макромолекули. В ряду ПА–11, ПА–6, ПА–66 концентрація водневих зв'язків зростає, число метиленових груп (довжина аліфатичної частини) зменшується. В цьому ряду температури плавлення підвищуються від 180 °С до 260 °С, температури. Фізико–механічні характеристики, теплостійкість, розчинність у полярних розчинниках, водопоглинення в цьому ряду також зростають. Діелектричні характеристики, стабільність властивостей і розмірів у цьому ряду теж зменшується.

Поліаміди мають високу міцність і ударну в'язкість у широкому діапазоні температур, їх морозостійкість – 60 °С. Це гарні антифракційні матеріали. За зносостійкістю вони перевищують політетрафторетилен. Плівки з ПА прозорі і не накопичують статичної електрики [1, 2].

Основним недоліком ПА як конструкційного матеріалу є велике водопоглинення, горючість і нестійкість у УФ випромінюванні. Вони не є добрими діелектриками. Властивості і розміри виготовлених з них виробів залежать від вологості оточуючого середовища, отже, нестабільні.

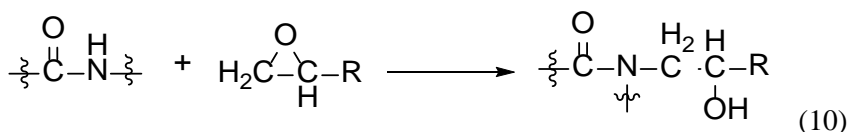
Основним методом переробки є литво під тиском. Методом екструзії отримують плівки та шланги. ПА також добре склеюються і зварюються, застосовуються для виготовлення корпусних деталей, а також деталей, що працюють у вузлах тертя, під навантаженням, рідше – для кабельної ізоляції.

При формуванні композиційних матеріалів можуть бути використані поліаміди найрізноманітнішої будови. Першими для цих цілей були запропоновані так звані версаміди – рідкі, розгалужені низькомолекулярні продукти, отримані на основі рослинних олій. Вони придатні, в основному, для здобування однофазних матеріалів. А взаємодія з епоксидною смолою здійснюється за схемою:



Версамідепоксидні смоли застосовується для покриття обладнання у молочному господарстві, нафтових резервуарів, внутрішніх поверхонь товарних вагонів, водоопріснювачів, обладнання хімічних лабораторій та різної арматури [1, 2].

Крім версамідів можливе використання гомополіаміду, наприклад полікапроаміду. Залежно від його виду (порошок, тканина) можуть бути отримані як однофазні, так і багатофазні матеріали, в тому числі й шаруваті пластики. В процесі формування просторової сітки доцільно доцільно «увімкнути» й амідні групи:



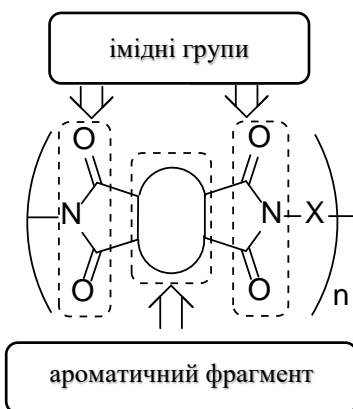
що можливо створенням певних температурних режимів [1, 2].

При створенні шаруватих пластиків є можливість використання поліаміду у складі зв'язуючого. З цією метою можна використати сополіаміди, які нпогано розчиняються у 80 %-ому танолі. В такому випадку, варіюючи температурними режимами створюється можливість участі у реакції з епоксидними групами або одного сополіаміду, або разом з капроамідним армуючим наповнювачем. Таким чином створюється можливість отримання матеріалів з широким діапазоном властивостей.

**Поліаміди.** Для здобування виробів, що експлуатуються в жорстких умовах при підвищених температурах, і зв'язуюче, і матриця мусять бути високо термостійкими [1, 2].

Такі властивості мають лінійні або зшиті гетеро ароматичні сполуки, саме вони здатні витримати на повітрі тривале нагрівання вище 300 °С без помітних змін структури. Не зважаючи на процес термоокиснювальної деструкції, який неминуче відбувається в цих умовах, розкладання таких полімерів відбувається відносно повільно. Крім того, уявляється, що фрагменти, на які розпадаються ці полімери, відносно стабільні, що збільшує «час життя» матеріалу при підвищених температурах.

За останні роки інтенсивно розвиваються дослідження, пов'язані з розробкою термостійких полімерів, переважна більшість котрих може бути віднесена до поліамідів, загальна формула яких:



Повністю ароматичні поліаміди використовують щоб отримати високоміцні вуглекомпози, які працюють при високій температурі (Т заскловання 270...280 °С). у отмердженому стані ці полімери мають фізико-механічні показники, що не поступаються епоксидним полімерум. Вони досить дорогі, але матеріали на їх основі широко використовуються в електронній, електротехнічній промисловості як кабельна ізоляція, основи гнучких плат і магнітних дисків.

## ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 1 ОДЕРЖАННЯ ТА ІДЕНТИФІКАЦІЯ ПОЛІМЕРНИХ СПОЛУК

**Мета роботи:** ознайомитись з властивостями високомолекулярних сполук, методами добування та дослідження деяких фізико-хімічних властивостей.

### Загальні відомості

Високомолекулярні органічні сполуки добувають шляхом полімеризації або поліконденсації.

Полімеризація – це процес утворення макромолекул сполучення великої кількості молекул мономера без виділення побічних продуктів.

Добутий полімер має той самий елементний склад, що й вихідний мономер. Процес необоротний і відбувається з виділенням теплоти. Полімеризація відбувається за рахунок розриву кратних зв'язків або розкриття циклу.

Поліконденсація – процес послідовного утворення полімеру, який супроводжується виділенням побічних низькомолекулярних продуктів, наприклад води, спирту, оксиду карбону (IV), аміаку.

Елементний склад добутого полімеру дещо відрізняється від складу вихідних мономерів. У реакціях поліконденсації беруть участь мономери, які мають не менше двох реакційно-здатних функцій них груп ( $-COOH$ ,  $-OH$ ,  $-NH_2$  та ін.) [1, 2].

Поліконденсацію здійснюють як у присутності каталізатора, так і без нього. Їх проводять в розплаві, розчині і на межі розподілу двох фаз. Поліконденсацією добувають феноло-формальдегідні, сечовинно-формальдегідні, поліефірні смоли.

Пластмаси – органічні матеріали, основою яких є синтетичні або природні полімери.

Залежно від природи полімеру і характеру його переходу з вязкотекучого у склоподібний стан при формуванні виробів, пластмаси поділяють на термо- й реактопласти.

До термопластів належать полімери, які при нагріванні розм'якшуються, переходять у пластичний стан, а при охолодженні знову тверднуть, зберігаючи свої властивості: розчинність: розчинність – здатність розм'якшувати та ін. (полівінілхлорид, полістирол).

До реактопластів належать полімери, які при нагріванні спочатку стають пластичними, здатними до формування, але потім під впливом температури набувають просторової тривимірної структури (внаслідок поєднання окремих макромолекул між собою) і тверднуть. Після затвердіння такі пластмаси стають неплавким й нерозчинними (феноло– формальдегідні й аміно–формальдегідні смоли) [1, 2].

Для пластмас характерна мала густина ( $0,84 \dots 0,8 \text{ г/см}^3$ ), надзвичайно низька електро– та теплопровідність, незначна механічна міцність. При нагріванні (часто спочатку розм'якшуючись) вони розкладаються. Нечутливі до вологи, стійкі до дії сильних кислот та основ. До органічних розчинників різна стійкість, залежно від хімічної природи полімерів. Фізіологічно майже нешкідливі [1, 2].

У машинобудуванні використовуються різні полімерні матеріали. З них виготовляють або окремі вироби, або деталі до цих виробів різними способами. Способи переробки пластмас ґрунтуються на властивостях полімерів набувати пластичності й текучості під впливом температури і тиску та зберігати надану їм форму у звичайних умовах.

Основними способами формування виробів з пластмас є пресування, лиття під тиском, екструзія (видавлювання) – обробка тиском, що полягає у продавлюванні полімеру через отвори наданого профілю, обробка різанням, штамповка та ін.

### Контрольні запитання

1. Що таке полімеризація? Складіть рівняння полімеризації стиролу.
2. Складіть схему реакції добування фенолоформальдегідної смоли (новолачної та резольної).
3. Чим відрізняються ці продукти?
4. Де використовуються фенолоформальдегідні смоли?
5. Як відрізнити метилметакрилат від полістиролу? Де вони застосовуються?
6. Які види вулканізації ви знаєте? Для чого вона використовується?
7. Що являє собою поліетилен? Які він має властивості і де застосовується?

## Завдання на підготовку до лабораторної роботи

Складіть схеми реакцій добування: полістеролу, поліхлорвінілу, поліпропілену, політетрафторетилену, поліметилметакрилату.

## Матеріали, інструменти, прилади, обладнання

Фенол кристалічний, 40%–овий розчин формаліну, концентрований розчин аміаку, розчин перманганату калію, нітрату свинцю, хлорної води, хлороводневої кислоти (1:1), бромної води, фільтрувальний папір, зразки полімерів, тигельні щипці, шматок картону, скляна поличка, мідна дротинка, трубка скляна газовідвідна, зразки гуми, аптечні терези, важки, індикаторний папір.

## Вказівки з техніки безпеки

Всі досліди добування та розпізнавання пластмас виконувати під тягою.

## Порядок проведення лабораторної роботи

**Дослід 1.** Добування метилметакрилату де полімеризацією поліметилметакрилату та визначення його не насиченості

Покладіть у пробірку декілька шматочків полі метилметакрилату (органічного скла), закрийте пробірку газовідвідною трубкою, зануреною у пробірку–приймач. Нагрівайте пробірку на полум'ї пальника обережно, щоб не спалахнули продукти розкладання і не відбувалося обвуглення полімеру. Рідину, що зібралася у приймачі, поділіть на дві частини і до однієї частини додайте 1...2 краплі перманганату калію, а до другої стільки ж крапель йодної води. Поясніть свої спостереження і напишіть рівняння реакції.

**Дослід 2.** Добування фенопластів

а) Добування новолачної смоли

Помістіть у пробірку 1,25г кристалічного фенолу, додайте туди 2,5мл 40%–ового розчину формаліну та 3...4 краплі HCl (1:1). Суміш нагрівайте, поки не почнеться бурхлива реакція і рідина стане каламутною. Коли пробірка охолоне, злийте верхній водний шар та вилийте смолу на лист картону. Складіть схему реакції.

### б) Добування ре зольної смоли (бакеліту)

Покладіть у пробірку 1г фенолу, 2,5мл 40-ового розчину формаліну та 5 крапель концентрованого розчину аміаку. Декілька хвилин обережно нагрівайте пробірку із сумішшю на полум'ї пальника до початку бурхливої реакції і появи каламуті у рідині. Після охолодження і розшарування рідини злийте верхній водний шар. На дні пробірки залишиться жовто-коричнева смола, яка при подальшому нагріванні полімеризується, перетворюючись на тверду масу. Чим пояснити тверднення смоли при нагріванні? Складіть схему реакції.

### Дослід 3. Розпізнавання пластмас

а) Розпізнавання поліхлорвінілу. Нагрійте у пробірці шматочок поліхлорвінілу та відзначте спочатку його пом'якшення, а потім розкладання з утворенням хлороводню. Доведіть це за допомогою скляної палички змоченою у концентрованому розчину аміаку. Перевірте кислотний характер летких продуктів розкладання індикаторним папірцем.

Сильно розжарте мідну дротинку, притисніть її до зразка полімеру і знов внесіть у полум'я паяльника. Спостерігайте зелене полум'я. Така реакція характерна і для інших пластмас, що містять хлор. Складіть рівняння реакцій, що відбуваються.

б) Розпізнавання полістиролу. Внесіть у полум'я пальника за допомогою тигельних щипців зразки полі метилметакрилату та полістеролу. Визначить реакцією горіння, який з виданих зразків полістирол. Зробіть висновок про особливості цих полімерів.

в) Розпізнавання фенольних та аміно альдегідних смол. Піддайте сухій перегонці 5г досліджуваного полімеру на голому вогні. Нагрівання проводьте майже до повного розкладання взятої речовини. Продукти перегонки за допомогою газовідвідної трубки зберіть у пробірку –приймач з невеликою кількістю води та випробуйте на фенол і на анілін. Фенол розпізнається за реакцією з  $\text{FeCl}_3$  (утворення фіолетового забарвлення). Аналан розпізнається по утворенню фіолетового забарвлення. Зробіть висновки.

### Дослід 4. Відкриття Сульфуру у вулканізованому каучуку

Помістіть у пробірку декілька шматочків гуми і нагрівайте пробірку на голому вогні. Коли стане помітним розкладання гуми, піднесіть до отвору пробірки фільтрувальний папір, змочений сіллю Плюмбама ( $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ). Складіть рівняння реакції утворення чорного сульфіді плюмбуму.

## ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №2 ОДЕРЖАННЯ НАПОВНЕНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ ФЕНОЛ–ФОРМАЛЬДЕГІДНИХ ПОЛІМЕРІВ

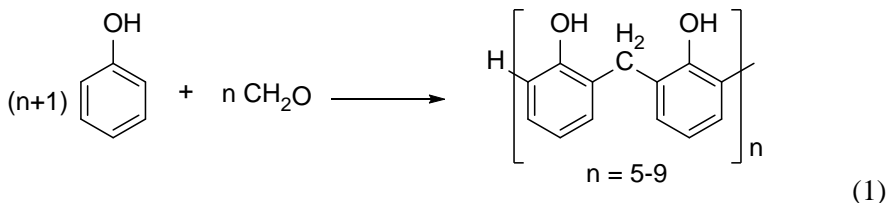
**Мета роботи:** ознайомитись з одним із методів здобування композиційних полімерних матеріалів у лабораторних умовах.

### Загальні відомості

На основі феноло–формальдегідних олігомерів та різних наповнювачів здобувають композиційні матеріали, які називають фенопластами.

В цих матеріалах фенолоальдегідні (новолачні або резольні) олігомери широко використовуються в якості матриць для композиційних матеріалів. Вони характеризуються задовільною міцністю, вищою, ніж у епоксидних смол, термостабільністю (тепло– і морозостійкістю), доброю атмосферостійкістю у будь–яких кліматичних умовах, високими діелектричними показниками, а також стійкістю до води, органічних розчинників та розчинів кислот і лугів.

В загальному вигляді процес здобування новолачних олігомерів показано схемою:



В молекулах новолаків присутні активні атоми водню в орто– та пара– положеннях відносно фенольних гідроксильних груп. Під час обробки новолаків формальдегідом в присутності основ можна отримати резольні олігомери або неплавкий і нерозчинний полімер просторово–сітчастої будови – резит [1, 2].

Новолачні олігомери являють собою тверді термопластичні продукти від світло–коричневого до темно–коричневого кольору, добре розчинні у спирті та ацетоні, але нерозчинні у ароматичних вуглеводнях [1, 2].

Серед наповнювачів композитів дуже поширене деревне борошно. Це – порошокоподібна деревина, яку отримують подрібненням у млинах відходів деревообробки (ошурки, стружка, тріски і т.ін.) як наповнювач використовується борошно, що має розмір часток від 40...50 до 300 мкм.

### **Контрольні запитання**

1. З яких стадій складається процес отвердження олігомерів феноло–формальдегідного походження?
2. Чи випускає промисловість ре зольні олігомери? Яке їх призначення?
3. Яку температуру витримують фенолоформальдегідні полімери просторово–сітчастої будови?

### **Матеріали, інструменти, прилади, обладнання**

Фенол кристалічний, 40%–овий розчин амоніаку, хлороводневої кислоти (1:1), прилади для нагрівання, водяна баня, мішалка механічна, скляна паличка, гліцерин (2,5% за фенолом), деревне борошно (у кількості 15...20% за фенолом), тефлонова підложка, розчинники (ацетон, бензол, етиловий спирт, дистильована вода), хімічний стакан на 150 мл.

### **Вказівки з техніки безпеки**

Дотримуватися правил роботи з хімічними речовинами, остерігатися опіків при роботі з фенолом. Всі роботи проводити під тягою.

### **Порядок проведення лабораторної роботи**

**Дослід 1.** Добування новолачної смоли і виготовлення ПКМ з деревним борошном

Помістити до хімічного стакану 2,5 г фенолу кристалічного, 5 мл 40%–ового розчину формаліну та перемішувати до розчинення фенолу. Після розчинення фенолу до суміші додати 10 краплин HCl (1:1), необхідну кількість деревного борошна і гліцерину, добре перемішати

суміш. Стакан з сумішшю встановити на водяну баню з температурою 90...95 °С. Суміш нагрівати, поки не почнеться бурхлива реакція і рідина стане каламутною і гомогенною. Здобуту гомогенну суміш вилити на тефлонову підложку і остудити. Висушити добутий композит у сушильній шафі з температурою 50...60 °С протягом 60 хвилин. Перевірити розчинність полімерного композита у різних розчинниках: ацетон, спиртово-бензольна суміш (1:1), бензол, гаряча вода.

Висушену суміш покласти до сушильної шафи і витримати при температурі 60...120 °С до повного отвердження.

### **Зміст звіту**

1. Навести рівняння поліконденсації фенолоформальдегідної смоли.
2. Пояснити зміну розчинності композиційних матеріалів після отвердження.
3. Зробити висновок про якість композиційного матеріалу, здобутого цим способом.

### ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 3 ВИГОТОВЛЕННЯ ТЕКСТОЛІТІВ НА ОСНОВІ ФЕНОЛ- ФОРМАЛЬДЕГІДНИХ ПОЛІМЕРІВ

**Мета роботи:** сформувати препрег на основі резольного лаку в лабораторних умовах.

#### Загальні відомості

Основні композиційні матеріали, отримані на основі ФФС є фенопластами. Вони поділяються на групи в залежності від виду використовуваного наповнювача: прес-порошки (містять волокнисті наповнювачі, прес матеріали), шаруваті пластики (містять наповнювачі – тканини, папір, шпон). До них належать гетинакс, текстоліт, склотекстоліт, асботекстоліт та газонаповнені фенопласти.

Вироби з фенопластів відрізняються високою стабільністю властивостей: вони добре протистоять дії підвищеної температури, води, органічних розчинників, слабких розчинів лугів та кислот, мають діелектричні властивості. Основні механічні властивості вказані в таблиці 3.1.

Таблиця 3.1 – Механічні властивості фенопластів

Механічні властивості фенопластів					
Руйнуюче напруження при розриві, МПа	Відносне подовження при розриві, %	Модуль Пружності, гПа		Ударна в'язкість, кДж/м <sup>2</sup>	
		при розтягненні	при вигинанні	з надрізом	без надріза
25...125	0,1...0,7	6...12	6...17	1,7...14	12...21

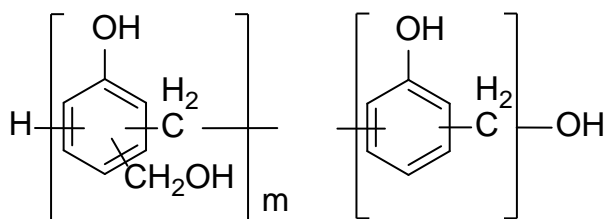
Резольні ФФС – різновид фенопластів. Їх отримують взаємодією надлишку формальдегіду (6:7) у лужному середовищі. Якщо передбачається використовувати здобуту смолу у виробництві зв'язуючих для фенопластів, реакцію поліконденсації зупиняють на стадії утворення відносно низькомолекулярного продукту (молярна маса 400...1000). На цій стадії утворюється резол – аморфна, тверда,

склоподібна маса бурштинового кольору [1, 2]. Під дією нагрівання до 60...90 °С продукт переходить у текучий стан, **легко розчиняється в спирті, ацетоні, бензолі.**

При подальшому нагріванні резолю відбувається зростання молекулярної маси, з'являються розгалужені структури і просторова сітка у об'ємі полімеру (резитол). Полімер зберігає здатність до переходу у в'язкотекучий стан і набряканню у розчинах. На цій стадії він ще здатний до отвердження під дією порівняно невисокого тиску. Ступінь отвердження на цій стадії складає 50%. В міру зростання отвердження продукт реакції (резит) повністю втрачає текучість і здатність до набрякання у розчинах [1, 2].

У лабораторних умовах використовують готовий спиртовий розчин феноло-формальдегідного резолю або отримують певну кількість цього зв'язуючого за реакцією:

Резольні олігомери являють собою суміш молекул загальної формули:



(1)

де  $n = 2 \dots 5$  $m + n = 4 \dots 10$ 

### Контрольні запитання

1. Які наповнювачі використовують для виготовлення текстолітів?
2. Охарактеризувати ткани волокнисті елементи.
3. Охарактеризувати сутність процесу просочування

## Матеріали, інструменти, прилади, обладнання

Резольний лак (на основі феноло–формальдегідного резолю) з 50%–вим вмістом зв'язуючого – 30 г, тканина бавовняна (х/б) – 30 г, скляна або емальована ванна (або кювета), скляні палички – 2 шт., сушильна шафа, терези, ексікатор, ножиці.

### Вказівки з техніки безпеки

Всі досліді проводити з ввімкненою витяжною шафою. Дотримуватися правил роботи з органічними розчинниками.

### Порядок проведення лабораторної роботи

**Дослід 1.** Просочування тканини резольним лаком. Нарізати зразок тканини на клаптики розміром 10x15 см і помістити їх до ванни з лаком, після чого двома скляними паличками обережно зняти з поверхні тканини надлишок лаку. Просочену лаком тканину підвісити на повітрі (за допомогою скріпок) при кімнатній температурі на 15...20 хвилин. Потім зразки перенести до сушильної шафи з температурою 50...60°C на 60...80 хвилин. Під час просочування необхідно слідкувати, щоб тканина рівномірно просочувалась по всій товщині.

Після сушіння співвідношення ваги смоли і тканини мусить бути 1:1. Для контролю необхідного співвідношення проводять випробування просоченого матеріалу.

**Дослід 2.** Визначення швидкості отвердження лаку, нанесеного на наповнювач, за розчинністю у ацетоні.

Для характеристики швидкості отвердження смолоподібного полімеру використовується метод визначення його розчинності в ацетоні, якщо проміжні продукти розчинення розчинні в ацетоні. Попередньо необхідно зробити наступні визначення:

- 1) зростання ваги зразка після просочування та визначення змін після просочування протягом 5 хвилин при температурі 100°C;
- 2) відзначити вміст полімеру у лаці;
- 3) визначити зменшення ваги проси чуваного матеріалу під час сушіння.

З паперу, х/б або скляної тканини вирізують шматок (зразок) розміром 10x15 см і просочують його рівномірно лаком до поглинання

50±5% лаку з ванни. Просочений зразок залишають на 15 хвилин на повітрі підсушити, а потім визначають точний вміст у ньому полімеру після сушки при 100°C протягом 5 хвилин. Зважування виконують після охолодження в ексікаторі, результати записують у наступному порядку:

$$K = \frac{a - b}{a} \cdot 100 \quad (2)$$

де  $a$  – вага просоченого матеріалу, г;

$b$  – вага сухого матеріалу, г;

$(a - b)$  – вага полімеру у просоченому матеріалі, г;

$K$  – вміст полімеру у просоченому матеріалі, у %.

З середини просоченого матеріалу вирізують прямокутник розміром 5x15 см, який, в свою чергу, розрізують на зразки – смуги завширшки по 20 мм. На кінці кожного зразка пробивають отвір і зразки нумерують в порядку 1, 2, 3, 4... та зважують кожен зразок (початкова вага  $d_H$ ).

Зразки висушують у сушильній шафі протягом 5, 15, 30 та 45 хвилин при 120°C, охолоджують у ексікаторі і зважують знову ( $d_T$ ).

Вміст полімеру у кожному зразку після отвердження розраховують за формулою:

$$C, \% = \frac{d_H - d_T}{d_H} \cdot 100 \quad (3)$$

Зразки після просушування витримують в ацетоні протягом 10 хвилин, знову висушують на повітрі і зважують. Отримані значення після зважування позначають відповідно  $d_1, d_2, d_3, d_4...$  Різниця у вазі  $d_T - d_1 = d_a$  складає вагу ацетонорозчинного полімеру.

Вміст ацетонорозчинного полімеру розраховується за формулою:

$$C_a, \% = \frac{d_a}{K} \cdot 100 \quad (4)$$

Результати заносимо до таблиці 3.2.

Таблиця 3.2 – Таблиця результатів дослідження

№ зразка	Час отвердження, хвилин	Дн	Дт	Да	С <sub>а</sub> , %

**Дослід 3.** Визначення вмісту полімеру у просоченому матеріалі та втрати у вазі при отвердженні

Вміст полімеру в текстолітах (а також склотекстолітах та гетинаксах) визначається наступним чином: з просоченої лаком тканини (або паперу) вирізують зразки розміром 5х5 см і визначають вагу кожного (а, г). Водночас визначають вагу такого ж за розміром, але не просоченого лаком зразка наповнювача (в). Різниця (а-б) дорівнює вазі поглинутого матеріалом полімеру.

Втрата у вазі під час отвердження визначається після висушування просоченого зразка при 150°C протягом 15 хвилин, або більше до постійної ваги (с). Для кожного визначення беруть по 3 зразка. Розрахунки роблять за наступними формулами:

$$K = \frac{a - b}{a} \cdot 100 \quad (5)$$

$$P = \frac{a - c}{a} \cdot 100 \quad (6)$$

де К – вміст полімеру у зразку, %

Р – втрати у вазі при отвердженні, %

### Рекомендації до звіту

Зробити висновки по результатам дослідження.

## ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 4

### ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ПАРАМЕТРІВ ПРОСОЧУВАННЯ ТА ОТВЕРДЖЕННЯ ЗВ'ЯЗУЮЧОГО НА МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ

**Мета роботи:** дослідити, як впливає час просочування та отвердження на міцність мікро пластика при розтягненні.

#### Загальні відомості

Серед важливих властивостей полімерних композиційних матеріалів, що необхідно обов'язково перевіряти при виготовленні композитів – міцність та подовження, які залежать від умов здобування та отвердження, вибору зв'язуючого. Вони визначаються експериментальним шляхом за допомогою спеціальної апаратури для механічних випробувань полімерів та композитів. Існують стандарти цих випробувань: ДСТУ EN ISO 527-1:2022; ДСТУ EN ISO 527-2:2018. Гарною матрицею для полімерних композитів є епоксидні полімери. Це мономірні, олігомірні або полімерні сполуки, до складу молекул котрих входить не менше двох епоксидних або гліцидилових груп. Вони мають лінійну структуру та невелику молекулярну вагу [4, 6].

Міцність полімеру – це властивість полімерного матеріалу опиратися руйнуванню під дією механічних навантажень (напружень). Руйнування – це порушення суцільності матеріалу, його розрив, який призводить до утворення нових поверхонь. Щоб зруйнувати полімерне тіло, треба зруйнувати зв'язки, що об'єднують елементи його структури.

Технічна міцність набагато нижча за теоретичну. Переважаючі причини зниження міцності є тепловий рух атомів і наявність слабких дефектних місць. При експлуатації полімерних матеріалів передчасно визначають короткочасну та тривалу міцність.

Короткочасна міцність визначається під навантаженнями, що наближаються до руйнівних, а тривалу – при навантаженнях, набагато менше руйнівних.

Час, через який відбудеться руйнування полімеру, фіксують, він називається довговічністю матеріалу при заданому рівні напруження.

Випробування полімерних матеріалів на розтягнення проводять за ДСТУ EN ISO 527-1:2022. Сутність методу полягає у випробуванні зразка пластмаси на розтягнення, під час якого визначають:

- напруження, що руйнує при розтягненні, Н/м<sup>2</sup>;
- межа текучості при розтягненні, Н/м<sup>2</sup>;
- умовна межа текучості, Н/м<sup>2</sup>;
- відносне подовження при розриві, %;
- відносне подовження при межі текучості, %.

Час від моменту накладання навантаження на зразок до моменту його руйнування, мусить бути не менше 1 хвилини для матеріалів, що мають межу текучості, і не менше 30 секунд для матеріалів, що не мають межі текучості. В процесі розтягнення навантаження та подовження міряють безперервно або в момент досягнення межі текучості та руйнування.

До розрахунку беруть лише ті зразки, що зруйнувалися в межах робочої частини.

Напруження, що руйнують при розтягненні  $G_p$  і межу текучості при розтягненні  $G_T$  у Н/м<sup>2</sup> обчислюють за наступними формулами:

$$G_p = P_p / bh \quad (1)$$

$$G_T = P_{TP} / bh \quad (2)$$

де  $P_p$  – навантаження, що зруйнувало зразок, Н;

$P_{TP}$  – навантаження на момент досягнення межі текучості, Н;

$b$  та  $h$  – ширина та товщина робочої частини зразка, м.

Відносне подовження при розриві  $E_p$  та відносне подовження, що відповідає межі текучості  $E_{TP}$  у % обчислюють за формулами:

$$E_p = \frac{\Delta l_p}{l_0} \cdot 100\% \quad (3)$$

$$E_{\text{тр}} = \frac{\Delta l_{\text{тр}}}{l_0} \cdot 100\% \quad (4)$$

де  $\Delta l_p$  та  $\Delta l_{\text{тр}}$  – прирощення довжини бази зразка при розриві та при межі текучості відповідно, м;

$l_0$  – початкова база зразка, м.

За результат дослідження приймають середнє арифметичне всіх паралельних визначень.

### **Контрольні запитання**

1. Яке значення для отримання композиту має час контакту рідкого зв'язуючого з волокном?
2. Чому механічні властивості полімерів вважаються основними у порівнянні з іншими?
3. Які чинники впливають на міцність полімеру?
4. Чому епоксидні смоли мають широке застосування?
5. Як визначають довговічність полімерів?

### **Матеріали, інструменти, прилади, обладнання**

Колба з притертою пробкою місткістю 100 мл, вимірювальний циліндр на 100 мл, склянка на 100 мл, секундомір, пінцет, аналітичні терези, зажими, моток ниток віскозних некручених, епоксидна смола марки ЕД–20 або ЕД–40, отверджувач поліетиленполіамін (ПЕПА), гексаметілен (ГМДА), ацетон, ваги аналітичні, скляна паличка.

### **Вказівки з техніки безпеки**

Дотримуватися правил роботи з розчинниками. Всі досліді виконувати під тягою. Ознайомитись з правилами роботи на розривній машині. Пройти інструктаж.

### **Порядок проведення лабораторної роботи**

**Дослід 1.** Приготування розчину зв'язуючого

Зважити на аналітичних терезах порожню суху колбу місткістю 100 мл. За допомогою скляної палички взяти наважку епоксидної смоли ~20...25 г, помістити її в суху колбу і знов зважити колбу зі смолою. За різницею мас після зважування розрахувати точну масу наважки за формулою:

$$m_H = m_1 - m_0, \quad (5)$$

де  $m_1$  – маса колби зі смолою, г;  
 $m_0$  – маса порожньої колби, г;  
 $m_H$  – маса наважки, г.

Вимірювальним циліндром відміряти 50 мл ацетону, вилити до колби з наважкою і, закривши колбу пробкою та легко струшуючи, розчинити наважки.

Знаючи масу смоли, розрахувати необхідну кількість отверджувача з розрахунку 10...15% від маси смоли. Покласти отверджувач у колбу з розчином смоли і, струшуючи злегка колбу, перемішувати до повного розчинення.

#### **Дослід 2.** Виготовлення мікропластика

Зразки віскозних некручених ниток довжиною 1 м згорнути кільцями, зважити на аналітичних терезах і укласти на дно скляного стакану на 100 мл. Залити зразки готовим розчином зв'язуючого та притопити скляною паличкою для повного занурення у розчин. Після витримки потрібного часу просочування кільця розмотують, закріплюють на дротяній рамочці або тримачі штативу, нумерують і залишають на повітрі для отвердження (час, температура отвердження, кількість зразків для кожної проби за завданням викладача).

**Дослід 3.** Дослідження отриманих зразків після отвердження на міцність та подовження під дією навантаження

Заполімеризовані та заскловані зразки мікропластика підготувати до випробувань. За допомогою відповідних інструментів виміряти робочі ділянки зразків. Виконати випробування матеріалів на розтягування. За результатами випробувань обчислити міцність полімерних матеріалів.

### Обробка результатів експерименту

Для обробки результатів навантаження та подовження скористуємось методикою, що наводиться у державному стандарті ДСТУ ГОСТ 26171:2003 «Волокна хімічні. Норми попередніх навантажень при випробуваннях». Дані занести до таблиці 4.1.

Відносне подовження при розриві визначити за формулою:

$$\varepsilon_r = \frac{l_r - l_0}{l_0} \cdot 100\% \quad (6)$$

де  $l_r$  – довжина робочої ділянки на момент розриву;

$l_0$  – початкова довжина робочої ділянки.

Таблиця 4.1 – Таблиця результатів дослідження

Досліджувані характеристики	Вихідні (непророчені) нитки	Нитки після просочування зв'язуючим				Параметри отвердження	
		Час просочування				Температура	Час
		20 хв.	30 хв.	40 хв.	50 хв.		
Розривне навантаження, сН/текс							
Відносне подовження, %							
Швидкість розриву, 100 мм/хвил.							

Побудувати графіки залежності міцності та подовження мікропластика від параметрів просочування і отвердження.

Зробити висновок про вплив зв'язуючого на фізико-механічні показники мікропластика, порівняти їх з такими ж показниками непророченої нитки.

Нотатки:

Текс – лінійна щільність прядива. Визначається  $T_{\phi}$  – фактична лінійна щільність, текс. визначається за формулою 7, результуюча фактична лінійна щільність, текс. – за формулою 8:

$$T_{\phi} = 1000 \frac{\sum m}{l \cdot n}, \quad (7)$$

де  $\sum m$  – загальна маса пасм або відрізків, г;

$l$  – довжина нитки у пасмі або довжина відрізка, м;

$n$  – число пасм або відрізків;

$$R_{\phi} = 1000 \frac{\sum m}{l \cdot n}, \quad (8)$$

де  $R_{\phi}$  – результуюча фактична лінійна щільність, текс.

Середнє розривне навантаження визначається як відношення середнього розривного навантаження (в сН) на 1 текс. за формулою 9:

$$C \text{ е р ф о в ф и в а н т я } \frac{c}{m} \frac{я}{i} \quad (9)$$

де сН – середнє розривне навантаження;

текс – середня лінійна щільність.

## **ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 5**

### **ЗДОБУВАННЯ ШАРУВАТИХ ПЛАСТИКІВ НА ОСНОВІ ПАПЕРУ У ЛАБОРАТОРНИХ УМОВАХ**

**Мета роботи:** отримати декоративний паперово-шаруватий пластик у лабораторних умовах.

#### **Загальні відомості**

Декоративний паперово-шаруватий пластик – це аркуш, що складається з шарів полотна на основі целюлозних волокон (найчастіше паперу), просочених термореактивними смолами, з'єднаних між собою за допомогою процесу пресування під високим тиском. Декоративний пластик – широко розповсюджуваний оздоблювальний матеріал, який застосовується як для внутрішнього, так і для зовнішнього оздоблення житлових, комерційних та громадських приміщень різного призначення [4].

#### **Контрольні запитання**

1. Які полімери належать до термореактивних?
2. Які країни ведуть перед у виробництві пластмас?
3. Які важливі властивості композиційних полімерних матеріалів залежать від умов здобування?
4. Яке значення для отриманого композитного матеріалу має температура прогрівання?
5. Що дозволяє використовувати епоксидні олігомери та полімери в різних областях техніки?

#### **Матеріали, інструменти, прилади, обладнання**

Епоксидна смола ЕД-20, розчин СПА у спирті (10%–вий), фільтрувальний папір, порцелянова чашка, бюкс, фольга, вимірювальний циліндр на 25 мл, затискачі (струбцини), скло або кристалізатор, скляні палички, ножиці.

### Вказівки з техніки безпеки

Дотримуватися правил роботи в хімічній лабораторії з хімічними речовинами та склом. Всю роботу проводити під тягою.

### Порядок проведення лабораторної роботи

**Дослід 1.** Приготування розчину зв'язуючого. На аналітичних терезах зважити наважку епоксидної смоли у порцеляновій чашці  $\approx 5$ г; зважити в бюксі на аналітичних терезах 10%-овий розчин СПА у етиловому спирті СПА в кількості 1г. Розчин СПА вилити у фарфорову чашку з епоксидною смолою. Співвідношення СПА:ЕД-20 = 1:3; 1:4; 1:5. Розчин СПА вилити у порцелянову чашку з епоксидною смолою і ретельно перемішати.

**Дослід 2.** Виготовлення шаруватого пластика. Папір нарізати прямокутниками або квадратами приблизно розміром  $6 \times 10$  або  $6 \times 6$  см в кількості 6...10 штук. Зразки паперу зважити на аналітичних терезах, а потім розкласти на склі або у кристалізаторі і просочувати приготуванним розчином. Пропоновані масові співвідношення папір : зв'язуюче 1:6 або 1:7. Зважити просочені аркуші. Просочений папір укласти на фольгу стосиком, зверху накрити другим шаром фольги, затиснути сформований препрег затискачами і помістити до нагрітої термошафи. Пропоновані умови отвердження:

- температура 80...100 °С;
- час витримки 30...60 хвилин.

Після отвердження шаруватий пластик звільнити від затискачів, охолодити на повітрі та зважити.

### Зміст звіту

1) Визначити вміст полімеру у просоченому матеріалі та втрати маси під час отвердження за формулами 1, 2, 3, 4:

$$m_{\text{зв'язуючого}} = \frac{m_1 - m_0}{m_1} \quad (1)$$

де  $m_1$  – маса паперу з нанесеним зв'язуючим;

$m_0$  – маса паперу без полімеру.

$$K = \frac{m_1 - m_0}{m} \cdot 100 \% \quad (2)$$

де К – вміст полімеру у зразку, %.

$$m_{\text{зв'язуючого}} = m_1 - m_2 \quad (3)$$

де  $m_1$  – маса паперу з нанесеним зв'язуючим;

$m_2$  – маса паперу з зв'язуючим після отвердження.

$$P = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \cdot 100 \% \quad (4)$$

де Р – втрати зв'язуючого після отвердження, %.

2) Зробити висновок про втрати полімеру під час отвердження. Визначити до якого типу пластмас належить здобутий композиційний матеріал.

## ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 6

### ВИГОТОВЛЕННЯ НАМОТАНИХ ПКМ У ЛАБОРАТОРНИХ УМОВАХ

**Мета роботи:** виготовити шаруватий ПКМ ручною укладкою та намотаний ПКМ ручною намоткою.

#### Загальні відомості

Звичайний спосіб виготовлення шаруватих і намотаних композитів з полімерною матрицею вмщує кілька процесів (див. рис. 6.1). Волокна змотують з бобін, піддають поверхневій обробці, щоб покращити адгезію, протягають через ванну з полімерною смолою. Смола скріплює волокна у плоский жгут – стрічку. Готові стрічки збирають у шаруватий листовий матеріал (аналог фанери) або намотують на форму. Зібраний у пласти матеріал отверджують термообробкою [4, 6].

Суміщення волокнистого наповнювача зі зв'язуючим здійснюється різними засобами: нанесенням розчину або розплавлю зв'язуючого на поверхню волокнистого наповнювача під час його проходження через рідке зв'язуюче і багатьма іншими методами. Після суміщення волокнистого наповнювача з полімерним зв'язуючим добутий матеріал (препрег) піддають тепловій обробці, щоб видалити розчинники, леткі продукти та надати препрегу липкості, необхідної для наступних технологічних операцій [4, 6].

Таким чином, технологія виробів з ПКМ обіймає комплекс операцій, що забезпечують отримання виробів з заданими властивостями. Щоб отримати потрібну орієнтацію волокнистого наповнювача в деталях, що мають форму тіл обертання, широко використовують метод намотки, що виконують з волокон з попереднім просоченням зв'язуючим (препреги) і непросочених. Це – метод мокрої намотки, просочування зв'язуючим відбувається в процесі намотки.

Багато виробів з волокнистих ПКМ можуть бути виготовлені кількома методами [4, 6].

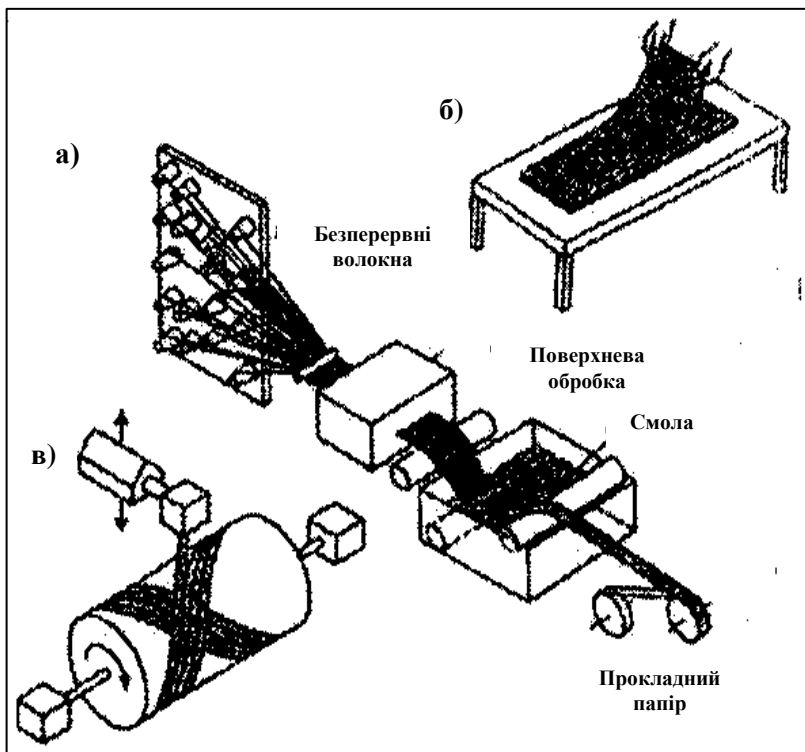


Рисунок 6.1 – Виготовлення шаруватих намотаних композитів з полімерною матрицею:  
 а – загальна схема виготовлення ПКМ; б – схема виготовлення багатошарового листового ПКМ; в – схема виготовлення багатошарового намотаного ПКМ

### Контрольні запитання

1. Назвіть комплекс операцій, що відносять до технології виготовлення виробів з ПКМ.
2. Які зв'язуючі використовуються у виробництві ПКМ?
3. Чим відрізняється виготовлення шаруватих і намотаних композитів?

## Матеріали, інструмент, прилади, обладнання

Смоли для виготовлення зв'язуючого, або готові рідини для просочування волокон (ПВА, вміст 90% полімеру, епоксидні олігомери, поліакриловий пластик, розчинники), волокна для виготовлення наповнювача або тканини, скляні пластини або фольга, сушильна шафа або термошафа, картонні трубки для намотування, скляні палички для рівномірного нанесення зв'язуючого на наповнювач, ваги, вимірювальний циліндр на 25 мл, хімічні стакани об'ємом 150 мл.

### Порядок проведення лабораторної роботи

**Дослід 1.** Виготовлення зв'язуючого з матеріалів, що надано для роботи: 1) епоксидне зв'язуюче; 2) полівінілацетат; 3) новолачна смола;

#### **Дослід 2** Приготування розчину зв'язуючого

На аналітичних терезах зважити наважку епоксидної смоли у порцеляновій чашці  $\approx 5$ г; зважити в бюксі на аналітичних терезах 10%-овий розчин СПА у етиловому спирті СПА в кількості 1г. Розчин СПА вилити у фарфорову чашку з епоксидною смолою. Співвідношення СПА:ЕД-20 = 1:3; 1:4; 1:5. Розчин СПА вилити у порцелянову чашку з епоксидною смолою і ретельно перемішати.

#### **Дослід 3.** Виготовлення шаруватого пластика

Папір нарізати прямокутниками або квадратами приблизно розміром  $6 \times 10$  або  $6 \times 6$  см в кількості 6...10 штук. Зразки паперу зважити на аналітичних терезах, а потім розкласти на склі або у кристалізаторі і просочувати приготуваним розчином. Пропоновані масові співвідношення папір : зв'язуюче 1:6 або 1:7. Зважити просочені аркуші. Просочений папір укласти на фольгу стосиком, зверху накрити другим шаром фольги, затиснути сформований препрег затискачами і помістити до нагрітої термошафи.

Пропоновані умови отвердження:

- температура 80...100 °С;
- час витримки 30...60 хвилин.

Після отвердження шаруватий пластик звільнити від затискачів, охолодити на повітрі та зважити.

### Зміст звіту

1) Визначити вміст полімеру у просоченому матеріалі та втрати маси під час отвердження за формулами 1, 2, 3, 4:

$$m_{\text{зв'язуючого}} = \frac{m_1 - m_0}{m_1} \quad (1)$$

де  $m_1$  – маса паперу з нанесеним зв'язуючим;  
 $m_0$  – маса паперу без полімеру.

$$K = \frac{m_1 - m_0}{m} \cdot 100 \% \quad (2)$$

де  $K$  – вміст полімеру у зразку, %.

Визначити втрати полімеру після отвердження за формулою 6.4:

$$m_{\text{зв'язуючого}} = m_1 - m_2 \quad (3)$$

де  $m_1$  – маса паперу з нанесеним зв'язуючим;  
 $m_2$  – маса паперу з зв'язуючим після отвердження.

$$P = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \cdot 100 \% \quad (4)$$

де  $P$  – втрати зв'язуючого після отвердження, %.

2) Зробити висновок про втрати полімеру під час отвердження. Визначити до якого типу пластмас належить здобутий композиційний матеріал.

## ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 7 ВИГОТОВЛЕННЯ СКЛОТЕКСТОЛІТУ НА ОСНОВІ ПОЛІЕСТЕРНОЇ СМОЛИ

**Мета роботи:** ознайомитись з лабораторним методом здобування полімерного композиційного матеріалу на основі поліестерної смоли.

### Загальні відомості

Склопласти – найбільш стародавні з сучасних волокнистих композитів, тому адгезійна міцність з'єднань полімерів зі скляними волокнами досліджена найбільш докладно. В якості матриць під час виробництва склопластиків використовують епоксидні, фенол-формальдегідні, кремнійорганічні, поліестерні та інші термореактивні зв'язуючі, а також термопластичні полімери і суміші реактопласт-термопласт [4, 6].

У промисловій практиці та в побуті широке розповсюдження отримали зв'язуючі на основі фенольних смол і полівінілбутираля, а саме – фенолоформальдегідні олігомери, модифіковані великою кількістю (до 50...85%) полівінілбутиралю. БФ-2 – 50% полівінілбутираля і 50% фенолоформальдегідної смоли; БФ-4 – 85% полівінілбутираля та 15 % фенолоформальдегідної смоли; БФ-6 – 51% полівінілбутираля, 9 % фенолоформальдегідної смоли та 40% бутилацетату, касторової олії та каніфолі. Режим отвердження: 70<sup>0</sup>С – 2 год.; 90<sup>0</sup>С – 2 год.; 110<sup>0</sup>С – 1,5 год.; 130<sup>0</sup>С – 1,5 год.; 160<sup>0</sup>С – 2 год [4, 6].

### Контрольні запитання

1. Яку роль у виробництві ПКМ відіграють поліестерні смоли? Які їх позитивні якості в порівнянні з іншими полімерами?
2. Які властивості характерні для композитів зі скловолокнистим наповнювачем?
3. Що визначає властивості скловолокнистих армуючих елементів?

## Матеріали, інструменти, прилади, обладнання

Склотканина або стрічка конструкційного призначення (ткана або неткана), зв'язуюче – розчини БФ–2 або БФ–4 чи БФ–6, ацетон, етиловий спирт, порцелянова склянка або чаша об'ємом 100 мл, термощкаф, дві скляні палички, ножиці, лінійка, фольга для запікання, електронні терези.

### Вказівки з техніки безпеки

Всі досліді насичування склотканини, приготування розчинів зв'язуючого виконувати під тягою.

### Порядок проведення лабораторної роботи

#### Дослід 1. Просочування скловолокна зв'язуючим

Зважити 20 г поліестерної смоли у скляному посуді, додати отверджувач (2% від маси смоли). Помістити розчин до порцелянового стакана, туди ж помістити для просочування відрізки скляної стрічки довжиною 15 см. Один відрізок залишити непросоченим. Надлишок лаку на зразках охайно знімати скляними паличками, слідкуючи за рівномірністю просочування. Просочену тканину сушити при кімнатній температурі 20...25 хвилин.

**Дослід 2.** Визначення вмісту полімеру у просоченому матеріалі та втрати маси під час отвердження. Вміст полімеру у текстолітах (а також склотекстолітах та гетинаксах) визначають таким чином: з просоченої лаком тканини вирізують зразки розміром 2x15 см і визначають масу кожного (а). Одночасно визначають масу такого ж за розміром зразка, тільки не просоченого лаком (в). Різниця мас буде відповідати масі поглинутого матеріалом полімеру.

Втрата в масі під час отвердження визначається після сушки зразка при 150<sup>0</sup>С протягом 15 хвилин або довше до сталої маси (С). Для кожного визначення беруть по 3 зразка.

Розрахунок проводять за формулами 1 та 2:

$$K = \frac{a - b}{a} \cdot 100 \quad (1)$$

$$P = \frac{a - c}{a} \cdot 100 \quad (2)$$

де К – вміст полімеру у зразку, %

Р – втрати у вазі при отвердженні, %

Залишковий вміст летючих до 3% дозволяється, це забезпечує матеріал необхідною пластичністю.

Смуги просоченої тканини укладають стосиком на фольгу для запікання, загортають з усіх боків фольгою і отримані пакети пресують між плитами преса. Витримка 10 хвилин на 1 мм товщини виробу. Тиск пресування 35...50 кг/см<sup>2</sup> збільшується поступово.

### **Зміст звіту**

Навести результати розрахунку вмісту зв'язуючого та втрати маси зразка при отвердженні. Порівняти з теоретичними даними, що вміст зв'язуючих мусить бути в межах 25–35%, летких – 1%. Зробити висновок за результатами вимірювання.

### Перелік джерел посилань

1. Хімія високомолекулярних сполук / Ю.П. Гетьманчук, М.М. Братичак – Львів: Львівська політехніка, 2008. – 460 с. – ISBN 978–966–553–807–3.
2. Хімічна технологія синтезу високомолекулярних сполук / М.М. Братичак, Ю.П. Гетьманчук – Львів: Львівська політехніка, 2009. – 416 с. – ISBN 978–966–553–752–6.
3. Суберляк О.В. Технологія переробки полімерних та композиційних матеріалів: Підручник. [для студ. вищ. навч. закл.] / О.В.Суберляк, П.І.Баштанник. – Львів: Растр–7, 2006. – 278 с.
4. Композитні та порошкові матеріали: навчальний посібник / П.П. Савчук, В.П. Кашицький, М.Д. Мельничук, О.Л. Садова; за аг. ред. П.П. Савчука. – Луцьк: Видавець: ФОП Теліцин О.В., 2017. – 368 с.
5. Мельник Л.І. Хімія і фізика полімерів: Навч. посібник – Київ: НТУУ «КПІ» 2016. – 161 с.
6. Копань В. С. Композиційні матеріали: навч. посіб. / Василь Копань. – К. : Пульсари, 2004. – 196 с. – ISBN 966–7671–81–X