

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное агентство по образованию
УФИМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НЕФТЯНОЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

Кафедра общей и аналитической химии

Доклад на тему:
« Теплостойкие полимеры »

Выполнили: магистранты гр.
МТС 11-12-01
Мустафина Э.А. и Валеев Р.Р.

Уфа 2013г.

Теплостойкость

Теплостойкость полимеров - это способность полимерных материалов не размягчаться (сохранять жесткость), сохранять эксплуатационные свойства при повышении температуры.

Теплостойкость характеризует верхнюю границу области температур, в которой полимерный материал может нести механические нагрузки без изменения формы. Теплостойкость зависит от химического строения полимера, содержания низкомолекулярных добавок (пластификаторов и наполнителей). При усилении межмолекулярных взаимодействий или увеличении жесткости цепи теплостойкость полимера повышается.

Теплостойкость

Потеря теплостойкости обусловлена физическими процессами (переход стеклообразных полимеров в высокоэластическое состояние или плавление кристаллических полимеров). Термостойкость характеризует верхний предел рабочих температур в тех случаях, когда работоспособность полимера определяется устойчивостью к химическим превращениям (обычно к деструкции полимеров в инертных или окислительных средах). Для каучуков и резин, а также для ряда твёрдых полимеров с высокими значениями температур стеклования и плавления эксплуатационные характеристики зависят от термостойкости; она особенно важна в процессах переработки при формовании изделий из

Промышленные теплостойкие полимеры

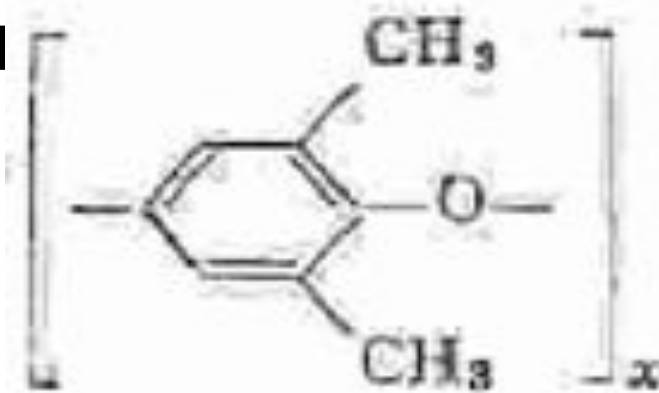
В связи с развитием аэрокосмической и электротехники особый интерес представляют полимеры с теплостойкостью выше 200 °С, изделия из которых могут длительное время эксплуатироваться при повышенных температурах.

К промышленным полимерам с повышенной теплостойкостью относятся прежде всего простые полиэферы

— *полифениленоксид* и *полисульфон*, ароматический полиамид — *фенилон*, а также *полиимиды*. Для этих конструкционных термопластов характерно существенно повышенное значение теплостойкости, которая составляет

Полифениленоксид

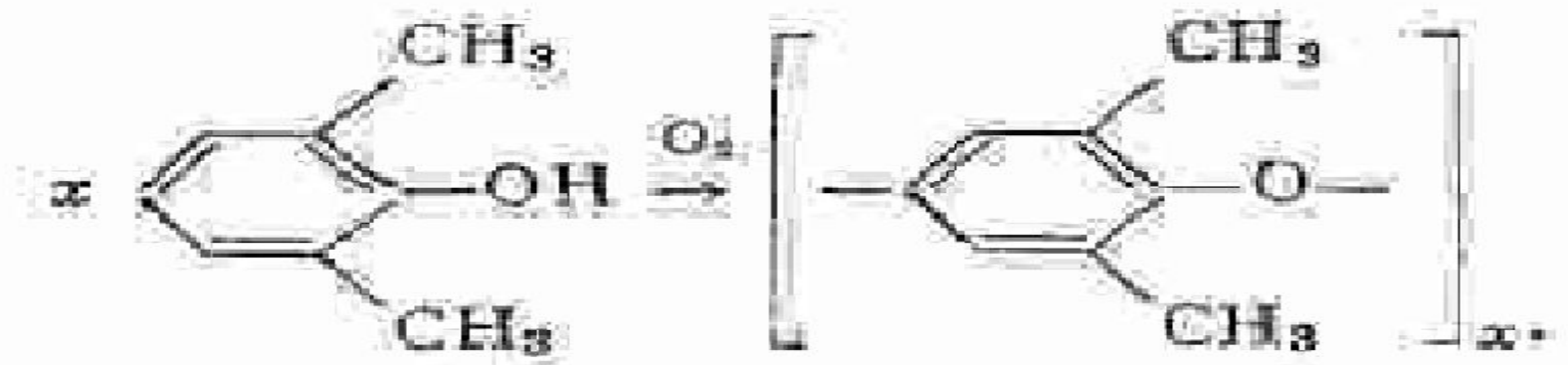
ПФО — простой полиэфир 2, 6-диметилфенола, выпускается в виде порошка или гранул. Это жесткоцепной термопласт, ММ = 25-700 тыс., температура плавления 267 °С, температура начала термодеструкции — 350 °С. ПФО обладает хорошими физико-механическими, электроизоляционными свойствами, масло-, бензостоек, самозатухает, морозостоек до -60 °С. Перерабатывается литьем под давлением.



Получение ПФО

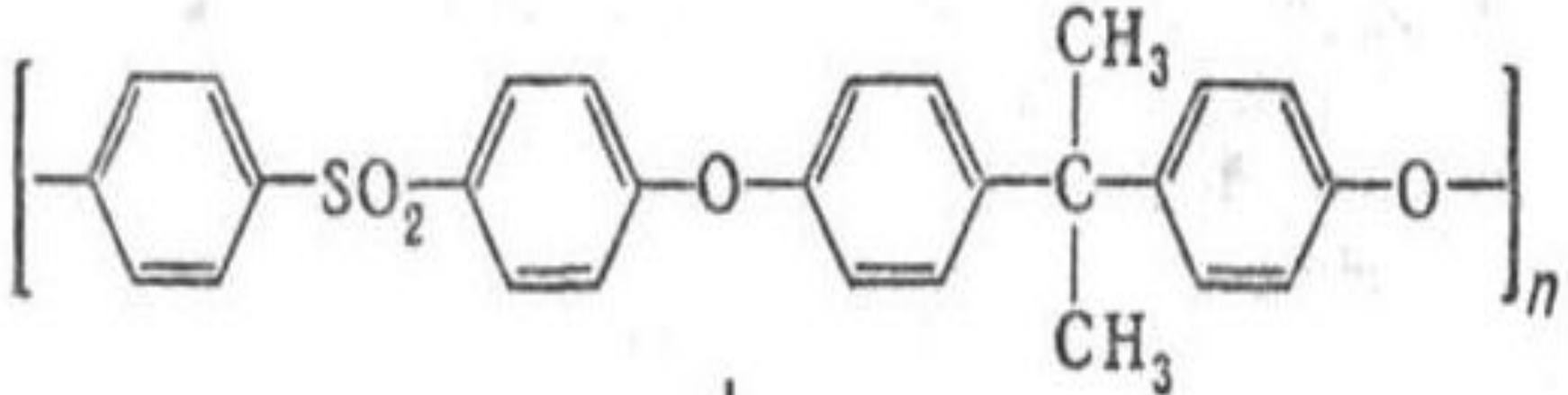
Поли-2,6-диметилфениленоксид был получен Стефаном и Прайсом из 4-бром-2,6-диметилфенола при действии щелочей, а также при окислении 2,6-диметилфенола и подобных ему соединений.

Окисление проводили воздухом в присутствии пиридинового комплекса меди:



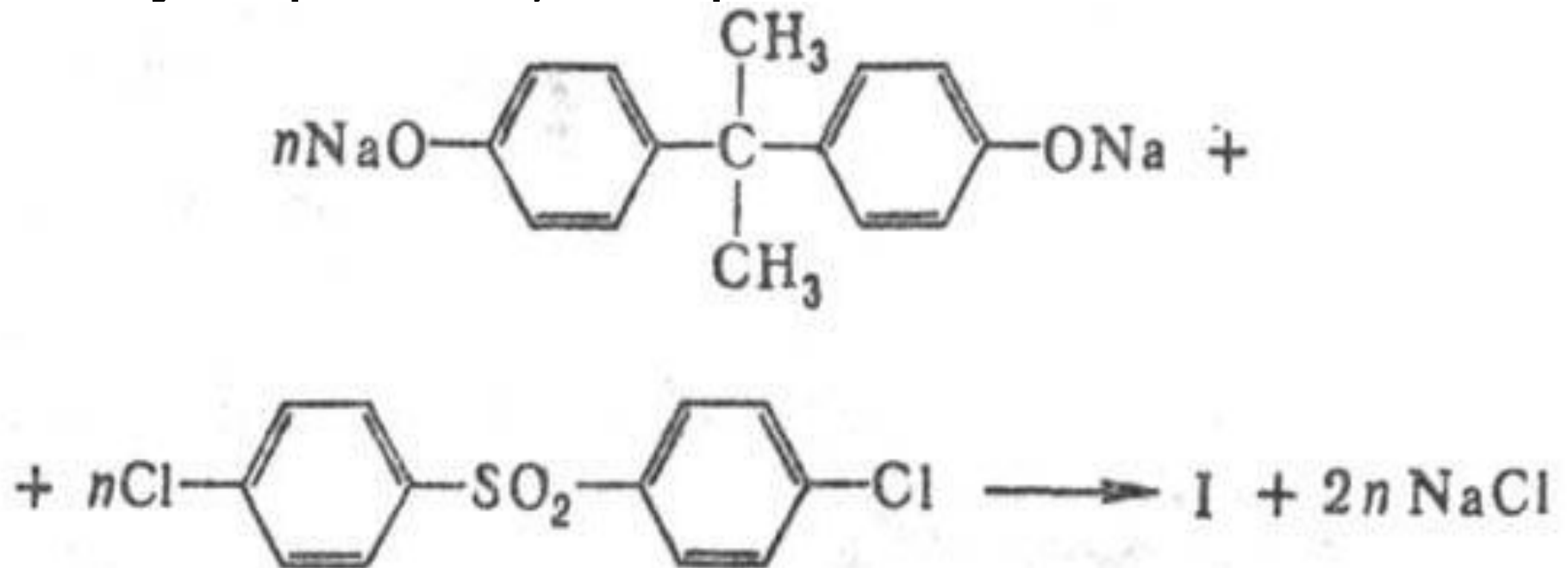
Полисульфон

ПСФ - простой эфир пропана и дифенилсульфона, выпускается в виде гранул. Представляет собой жесткий, аморфный, прозрачный термопласт, ММ = 30-60 тыс. ПСФ плавится при температуре около 300 °С, разлагается при 420 °С. Свойства изделий сохраняются в широком интервале температур. Полисульфон стоек к автоклавной стерилизации, нетоксичен, химически-, бензо-, масло- и



Получение полисульфона

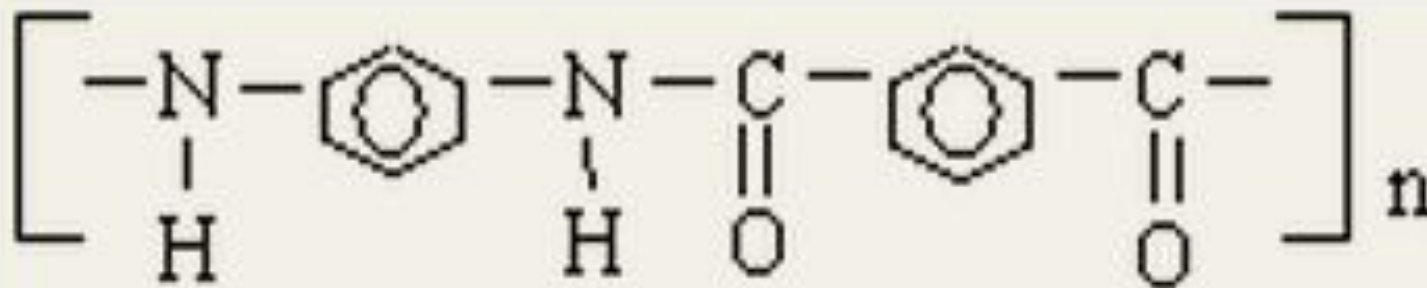
Полисульфон получают поликонденсацией щелочных солей бисфенола А с 4,4'-дигалогендифенилсульфоном в растворе (в ДМСО, N-метилпирролидоне или сульфолане), напр.:



Фенилон

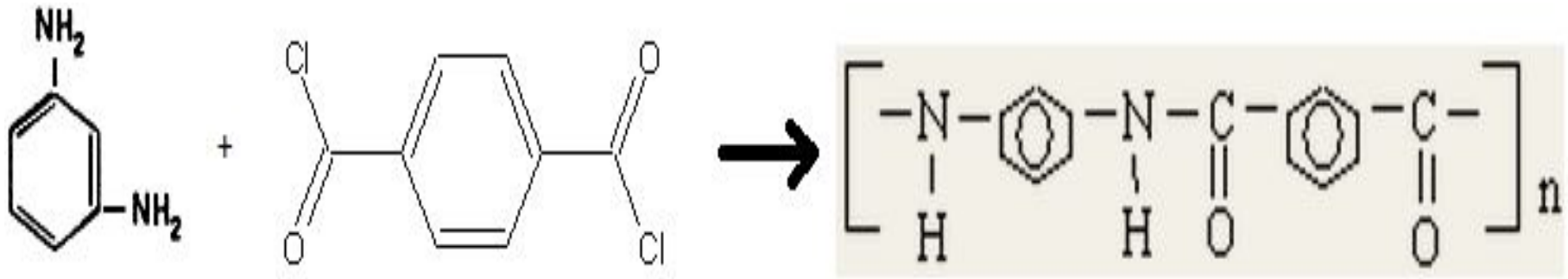
Фенилон – полимер белого цвета, $t_{\text{стеклов.}}$ 270 °С; при нагревании до 340–360 °С он кристаллизуется, $t_{\text{пл}}$ 430 °С; молярная масса 20 000–120 000. Не горит, химически устойчив в кипящей воде, к действию топлив, масел, некоторых минеральных и органических кислот, щелочей, стоек к действию радиации, поражению плесневыми грибами.

Выпускается в виде порошка с насыпной плотностью около 200 кг/м³, который таблетруется. Допускаемая температура эксплуатации - 200-220 °С. Является идеальным материалом триботехнического назначения. Перерабатывается прямым и трансферным прессованием при температуре 340-360 °С, влагонабухание 10-12%.



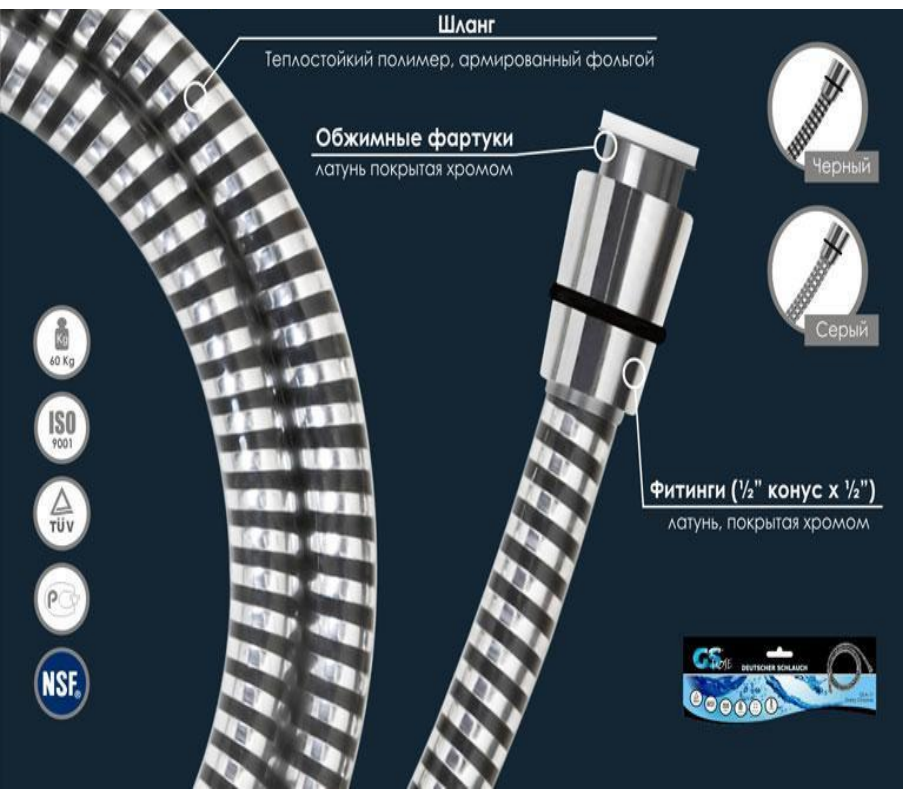
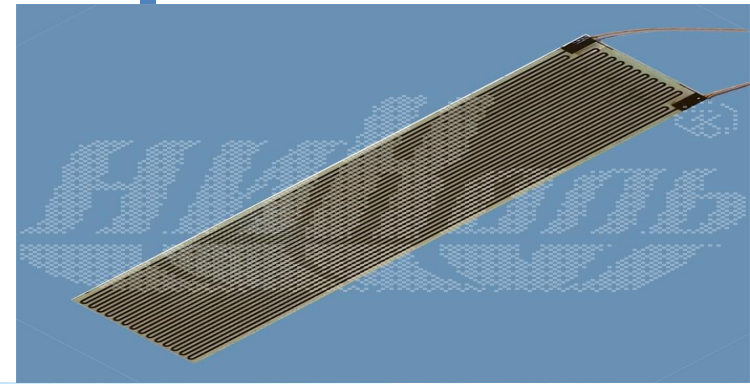
Получение фенилона

Фенилон получают поликонденсацией дихлорангидрида изофталевой кислоты и м-фенилендиамин в эмульсии или растворе.



Изделия из фенилона характеризуются высокими прочностью и диэлектрическими свойствами в интервале температур от -70 до 250 °C. Фенилон применяют для получения волокна, электроизоляционной бумаги, лака и плёнок, а также как конструкционный и антифрикционный материал в электротехнической, радиотехнической и машиностроительной промышленности.

Теплостойкие материалы



Методы определения теплостойкости

В зависимости от вида изделий (покрытия, волокна, конструкционные материалы) и их назначения используют различные методы определения теплостойкости. Для конструкционных твёрдых материалов теплостойкость оценивают по изменению жёсткости; показателем служит так называемая **деформационная теплостойкость** — температура, при которой начинает развиваться недопустимо большая деформация образца, находящегося под определённой нагрузкой и нагреваемого с определённой скоростью. Стандартизованные методы оценки деформационной теплостойкости различаются способом измерения деформации, допустимым уровнем её развития, величиной нагрузки, скоростью нагрева.

Методы определения теплостойкости

Существуют различные технические методы установления теплостойкости. Стандартные методы определения теплостойкости полимерных материалов заключаются в фиксации температуры, при которой деформация в заданных условиях превышает допустимый предел.

Наиболее распространены измерения теплостойкости по методу **Мартенса** и методу **Вика**.

Методика определения теплостойкости состоит в следующем. Образец, находящийся под деформирующей нагрузкой, непрерывно нагревают со скоростью около $1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$. Температура, при которой деформация достигает заданного значения, характеризует теплостойкость.

Метод Мартенса

По Мартенсу (ГОСТ 15089-69) — консольный изгиб при напряжении около 50 кгс/см^2 ;

Для этого закрепленный образец подвергают действию изгибающего момента и фиксируют температуру, при которой образец отклоняется от первоначального положения на заданное расстояние.

Метод Вика

В методе Вика груз вдавливают в торец цилиндрического образца сечением 1 мм^2 под действием нагрузки около 10 или около 50 *Н* (1 или 5 *кгс*), и измеряют температуру, при которой достигается определенная глубина вдавливания, как правило 1 мм.

В обоих случаях температура в ходе измерений повышается по линейному закону. Теплостойкость по методу Вика всегда выше, чем по Мартенсу, т. к. во втором случае выше приложенное напряжение.

Некоторые характеристики теплостойкости полимеров

Полимер	Теплостой- кость по Вика, °C	Теплостой- кость по Мартенсу, °C
Поливинилацетат	37	—
Винипласт	90—95	65—70
Политетрафторэтилен	100—110	—
Полиметилметакрилат	105—115	60—80
Поливиниловый спирт	120	—
Поли-2,5-диметилстирол	142—149	112—125
Полипропилен	149	—
Поликарбонат на основе дифе- нилолпропана	150—160	115—125
Поли-ε-капроамид	160—180	50—55
Поли-4-метилпентен-1	179	—
Полистирол	—	80

теплостойкость полимерного материала, установленная стандартными методами, является условным показателем, который зависит от условий нагружения, скорости нагревания, формы и

Таблица 32.1

Определение теплостойкости полимерных материалов

Метод испытания	Вид деформации	Напряжения МПа	Нагружение	Повышение температуры	Скорость повышения температуры, К/ч	Фиксируемая деформация, мм
По Мартенсу	Изгиб консоль- ный Изгиб двухопор- ной балки	5 0,45 или 1,81	Непре- рывное То же	Непре- рывное То же	50 120	8 0,25
По Вика	Вдавливание ци- линдра площадью 1 мм ²	50 или 10	*	*	50	1,0; 0,25
По Журкову	Вдавливание сфе- ры диаметром 5 мм	1000 *	*	*	35	0,5
По Каргану (ди- аметрические весы)	Сжатие	0,007 ... 0,16	Дискретное	Дискретное	Ступенча- тый нагрев	Не задается; теплостойкость определяется по кривой
По Лазуркину	Вдавливание ци- линдра площадью 1 мм ²	50	*	*	То же	То же
По Цетлику	Растяжение *	0,2 ... 20	Непре- рывное	Непре- рывное	Переменная	*
По Канавцу	Сдвиг	0,01 ... 0,03 * 1	Дискретное и непре- рывное		50	*

* Нагрузка в ньютонах.

Способы повышения теплостойкости

- 1) усиление меж- и внутримолекулярного взаимодействия за счет насыщения макромолекулы полярными группами, ароматическими ядрами, конденсированными циклами;
- 2) упорядочение надмолекулярной структуры, в частности повышением степени кристалличности;
- 3) использование исходных мономеров с симметричной структурой (напр., для ароматических полимеров — переходом от изофталевой к терефталевой кислоте);
- 4) образование поперечных химических, связей и увеличением степени сшивания; введением активных наполнителей и др.

Спасибо за внимание!