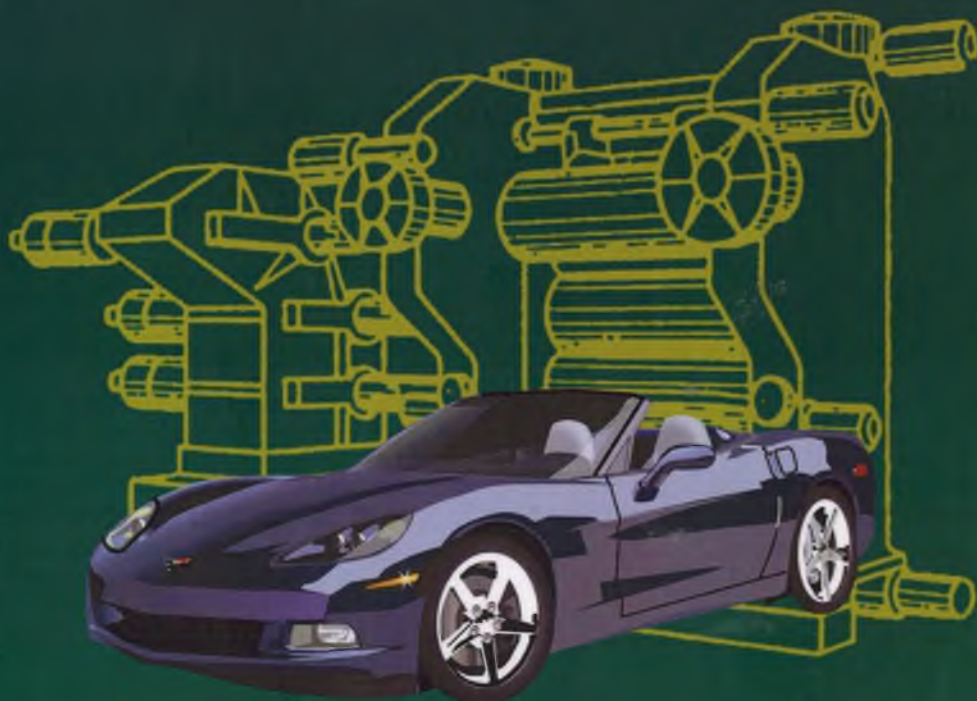


Б.Б. Бобович

Полимерные конструкционные материалы

(структура, свойства, применение)



Б.Б. Бобович

ПОЛИМЕРНЫЕ КОНСТРУКЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ (структура, свойства, применение)

*Допущено УМО вузов РФ
по образованию в области транспортных машин
и транспортно-технологических комплексов
в качестве учебного пособия для студентов
высших учебных заведений, обучающихся по специальности
«Наземные транспортно-технологические средства»*

ИЗДАТЕЛЬСТВО
«ФОРУМ»



МОСКВА

2014

УДК 620.2

ББК 30.37

Б72

Рецензенты:

В.А. Кузнецов — профессор, доктор технических наук, заведующий кафедрой «Технология конструкционных материалов» Московского государственного машиностроительного университета (МАМИ);
А.И. Крашенинников — профессор, доктор химических наук, профессор кафедры «Материаловедение и технологии материалов и покрытий» Московского государственного университета приборостроения и информатики

Бобович Б.Б.

Б72 Полимерные конструкционные материалы (структура, свойства, применение) : учебное пособие / Б.Б. Бобович. — М. : ФОРУМ : ИНФРА-М, 2014. — 400 с. — (Высшее образование. Бакалавриат).

ISBN 978-5-91134-911-0 (ФОРУМ)

ISBN 978-5-16-009959-0 (ИНФРА-М)

В учебном пособии рассмотрены структура и свойства органических и неорганических полимерных конструкционных материалов. Даны характеристики пластмасс, резин, армированных пластиков, клеев, герметиков, текстильных и лакокрасочных материалов, а также керамик, стекол, сигналов и др. Рассмотрены способы переработки и области применения полимерных конструкционных материалов, даны рекомендации по выбору материалов с учетом конструкции и условий эксплуатации изготавливаемых из них изделий.

Пособие предназначено для студентов высших учебных заведений, обучающихся по направлениям подготовки: 23.03.02 «Наземные транспортно-технологические комплексы» (бакалавриат); 23.03.03 «Эксплуатация транспортно-технологических машин и комплексов» (бакалавриат); 23.04.02 «Наземные транспортно-технологические комплексы» (магистратура), а также обучающихся по другим направлениям и изучающим дисциплины «Материаловедение» и «Технология конструкционных материалов». Может быть полезно аспирантам и специалистам, занимающимся разработкой и производством машиностроительной продукции.

УДК 620.2

ББК 30.37

ISBN 978-5-91134-911-0 (ФОРУМ)

ISBN 978-5-16-009959-0 (ИНФРА-М)

© Бобович Б.Б., 2014

© Издательство «ФОРУМ», 2014

Список принятых сокращений названий полимеров

АБС	— сополимер акрилонитрила, стирола с бутадиеновым или бутадиен-стирольным каучуком
ДСТ-30	— дивинилстирольный термоэластопласт с 30 % блоков стирола
КС	— кремнийорганические смолы
НПС	— ненасыщенные полиэфирные смолы
ПА	— полиамиды
ПАР	— полиарилаты
ПАц	— полиацетали
ПБТ	— полибутилентерефталат
ПВА	— поливинилацетат
ПВХ	— поливинилхлорид
ПИ	— полиимиды
ПК	— поликарбонаты
ПММА	— полиметилметакрилат
ПП	— полипропилен
ППС	— пенополистирол
ППУ	— пенополиуретан
ПС	— полистирол
ПСФ	— полисульфон
ПТФЭ	— политетрафторэтилен
ПУ	— полиуретаны
ПФ	— полиформальдегид
ПФО	— полифениленоксид
ПЭ	— полиэтилен
ПЭВП	— полиэтилен высокой плотности (низкого давления)
ПЭНП	— полиэтилен низкой плотности (высокого давления)
ПЭСД	— полиэтилен среднего давления

ПЭТФ	—	полиэтилентерефталат
СВМПЭ	—	сверхвысокомолекулярный полиэтилен
СКД	—	синтетический каучук полибутадиеновый
СКИ	—	синтетический каучук полиизопреновый
СКН-18, СКН-26 и т. д.	—	синтетический каучук бутадиен-нитрильный с указанным содержанием нитрила акриловой кислоты в макромолекуле (в %)
СКС-30, СКМС-30	—	синтетический каучук бутадиен-стирольный и бутадиен-метилстирольный с 30 % стирола в макромолекуле
СКТВ	—	синтетический каучук метилвинилсилоксановый
СКУ	—	синтетический каучук полиуретановый
СКЭП	—	синтетический каучук этиленпропиленовый
СКЭПТ	—	синтетический каучук этиленпропиленовый тройной
УПС	—	ударопрочный полистирол
ФН	—	фенилон
ФФС	—	фенолформальдегидные смолы
ХПЭ	—	хлорированный полиэтилен
ЭС	—	эпоксидные смолы

Предисловие

Конструкционные материалы являются вещественной основой всех машин и механизмов наземных транспортных машин, летательных аппаратов и судов, зданий и сооружений, средств связи, предметов домашнего обихода, одежды, обуви и т. д.

Создание современной техники возможно только при условии производства конструкционных материалов, обеспечивающих выполнение новых требований к их свойствам. К таким материалам относятся, прежде всего, полимерные материалы на основе органических и неорганических полимеров: пластмассы, резины, клеи, керамики, стекла и других.

Академик В.А. Легасов еще в 1987 г. писал, что наступает эра новых неметаллических материалов. Однако, несмотря на активное развитие производства полимерных материалов органической и неорганической природы, современные учебники по материаловедению посвящены, в основном, изучению структуры и свойств металлов и их сплавов. Неметаллические материалы рассматриваются в них вскользь и не всегда достоверно, подчас без учета современных достижений наук о полимерах.

Необходимы изменения содержания учебных курсов «Материаловедение», «Технология конструкционных материалов» и других дисциплин, преподаваемых в высшей школе. Новые знания о структуре, свойствах, технологиях переработки и применении полимерных конструкционных материалов (пластмасс, резин, клеев, керамик и др.) нужны будущим конструкторам, технологам, другим специалистам, деятельность которых будет связана с созданием и эксплуатацией новой техники.

Настоящее учебное пособие должно помочь студентам машиностроительных вузов получить современные знания о строении, свойствах и применении полимерных конструкционных материалов.

Введение

Материаловедение — наука о методах исследования и создания материалов с заданными свойствами, которые достигаются оптимизацией состава, структуры и способов их переработки.

История человечества есть и история материаловедения. В его развитии были каменный, бронзовый, железный века. XX век считают веком полимеров, а наступивший XXI век многие ученые считают веком керамик.

Первые орудия труда, одежду, жилище человек делал из природных материалов: камня, дерева, шкур животных.

Стремление человечества к удовлетворению растущих потребностей привело к созданию искусственных материалов: керамики, а затем и металлов. Создание новых материалов со свойствами, которых не было у природных, позволяло решать и новые технические и технологические задачи, конструировать изделия с принципиально новыми техническими и эстетическими свойствами. В свою очередь, развитие новой техники, строительства, транспорта выдвигало новые требования к материалам для решения возникавших технических задач.

Можно с уверенностью утверждать, что без постоянного развития материаловедения, без создания конструкционных материалов с новыми технологическими и эксплуатационными характеристиками технический прогресс невозможен.

Так, создание современных персональных компьютеров и мощных вычислительных машин, средств телекоммуникаций не было бы возможным без разработки полупроводниковых, жидкокристаллических и керамических материалов.

Атомная энергетика не могла бы появиться без разработки радиационно устойчивых материалов.

Без новых полимерных композиционных материалов (пластмасс, резин, клеев, термостойкой керамики) было бы невозможно создание современных автомобилей, летательных аппаратов, космической и военной техники.

Развитие строительства и транспорта также невозможно без новых полимерных материалов. Современные полимеры определяют новые возможности развития медицины и медицинской техники, в том числе ортопедии и стоматологии. Перечень отраслей народного хозяйства, нуждающихся в новых материалах, можно было бы продолжить. Очевидно, что развитие современной экономики находится в прямой зависимости от их создания и производства. Если раньше о пластмассах можно было говорить как о заменителях традиционных металлических материалов, то сегодня они сами стали незаменимыми.

Победить в конкурентной борьбе могут только те фирмы и те страны, которые активно используют принципиально новые материалы, обладающие уникальными свойствами и позволяющие создавать технику и товары массового потребления с новыми эксплуатационными характеристиками.

Современное материаловедение, решая задачи создания новых материалов, опирается на результаты фундаментальных исследований естественных наук: химии, физики, математики и других. Сегодня стало возможно конструировать с помощью нанотехнологий материалы с заданными свойствами путем регулирования их микроструктуры на молекулярном уровне.

Темпы роста объемов производства новых материалов с высокой долговечностью, функциональностью, специальными свойствами составляют около 5 % в год, а по отдельным новейшим материалам они существенно выше.

Подавляющее большинство новых конструкционных материалов имеет полимерную природу. Это легко проверить, если заглянуть в салоны автомобилей «Москвич-401» и «Мерседес 600» и сравнить их интерьер и оборудование. Общее количество различных химических соединений и веществ превышает 405 млн. Среди них низкомолекулярные соединения составляют менее 1,4 % (см. табл.).

Широкую номенклатуру высокомолекулярных соединений составляют полимеры органической природы, т. е. вещества на основе углерода. Сейчас в мире производится более 580 млн т. органических полимеров (пластиков, каучуков, резин, волокон, пленок, композиционных и наполненных полимеров). Если это количество пересчитать с массы на объем, то общий объем мирового производства полимеров составляет примерно 520—530 млн м³. Для сравнения можно сказать, что стали сейчас производится около 300—350 млн м³ в год, а цветных металлов — 30—35 млн м³ в год. Таким образом, сейчас по-

Таблица. Классы химических соединений

Классы соединений	Количество	
	единиц	%
Низкомолекулярные	5 475 000	1,35
В том числе		
неорганические	164 250	0,04
органические	5 310 750	1,31
Высокомолекулярные	400 000 000	98,65

лимеров и композиционных материалов производится столько же, сколько чугуна, проката, стали и цветных металлов вместе взятых. За период с 1990 по 2010 г. производство полимеров возросло в два раза, а производство металлов — только в полтора раза. Из полимеров изготавливают важнейшие конструкционные материалы: пластмассы, каучуки, смолы, волокна, текстильные материалы (ткани, ковры, трикотаж, нетканые полотна и т. п.), пленки, искусственные кожи, лакокрасочные материалы, клеи и герметики. Объем производства только пластмасс составляет более 120 млн т в год.

Но помимо углерода существуют другие химические элементы, способные образовывать высокомолекулярные соединения. Эти элементы являются основой неорганических полимерных материалов. К ним относятся такие конструкционные материалы, как цементы, стекла, многие виды керамик и др. Объем производства неорганических полимерных материалов в 100 раз выше объема производства материалов на основе органических полимеров.

Опережающее развитие синтеза и исследования свойств неорганических полимеров благодаря их уникальным свойствам и неисчерпаемости сырьевых источников позволяет считать, что мы стоим на пороге материаловедческой революции, заключающейся в бурном развитии технологии неорганических полимеров со свойствами, которые позволят создать совершенно новые транспорт, другие машины, приборы, электронную технику, средства связи и т. д.

Часть 1

ОРГАНИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Глава 1

ХАРАКТЕРИСТИКА И СТРОЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ

Вещества состоят из атомов. Строение атомов, образованных ими молекул, а также взаимодействие между ними определяют все свойства веществ. Углерод и азот, находящиеся в Периодической системе химических элементов Д.И. Менделеева рядом и имеющие атомные массы, различающиеся на две единицы, имеют разные свойства (табл. 1.1).

Более того, даже вещества, образованные одним и тем же химическим элементом, но имеющие разное физическое строение, также имеют различные свойства. Так, графит и алмаз, состоящие из углерода, абсолютно не похожи друг на друга благодаря различному строению кристаллов, образованных им. Неудивительно, что вещества, образованные разными химическими элементами и имеющие разное строение, обладают и разными свойствами.

Свойства полимеров, состоящих из длинных макромолекул с разветвленной структурой, определяются уже не только строением составляющих их атомов, но и строением звеньев и цепей, их размерами и конфигурацией, а также взаимодействием между ними.

Различие в свойствах предоставляет широкие возможности при выборе материала для изготовления изделия с учетом эксплуатационных нагрузок и возможных технологий его изготовления. Из рис. 1.1 видно, как по-разному ведут себя сталь и поливинилхлорид при растяжении.

Таблица 1.1. Влияние природы атомов на свойства веществ

Свойства вещества	Химический элемент		
	углерод (C)		азот (N)
Атомный номер	6	6	7
Атомная масса	12	12	14
Вещество	Графит	Алмаз	Газ
Физическое состояние при нормальных условиях	Твердое	Твердое	Газообразное
Плотность, г/см ³	2,23	3,20	$1,25 \cdot 10^{-3}$
Температура плавления, °C	—	—	—210
Температура кипения, °C	2000 (возгонка)	—	—195,8
Твердость по шкале Мооса	1—2	10	—
Электропроводность	Проводник	Диэлектрик	—

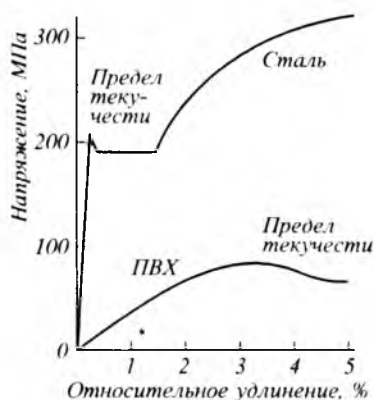


Рис. 1.1. Диаграммы растяжения стали и непластифицированного ПВХ

Сталь обладает линейной упругостью, а поливинилхлорид ведет себя как нелинейное вязкоупругое тело. У этих материалов не только разные значения предела прочности при разрыве, но и разные значения предела текучести, различные способности к деформированию и т. д.

Разница в свойствах различных материалов составляет несколько порядков. Так, прочность сортовой стали превосходит аналогичный показатель для пенополиуретана в десятки тысяч раз, модуль упругости при растяжении алмаза больше этого показателя для эластичной

резины в 100 000 раз, а температура плавления тугоплавкого сплава на основе вольфрама в 35 раз выше температуры текучести полистирольного пластика.

Как видим, если сравнивать отдельные показатели различных классов материалов, то такое сравнение может оказаться не в пользу полимеров. Однако комплексная сравнительная оценка свойств материалов позволяет найти для каждого из них свои области применения. В частности, есть многочисленные области применения, где требуется материал не с высоким, а с низким модулем упругости.

Во многих случаях низкая прочность материала не является помехой, а если учесть, что материал при этом имеет низкую плотность (плотность пенополиуретана примерно в 1000 раз меньше плотности стали), то альтернативы такому материалу нет. Именно поэтому пенополиуретаны и пористые резины очень широко применяются в различных областях техники.

Примеров, когда, несмотря на, казалось бы, низкое значение одного или нескольких показателей, неметаллические материалы благодаря уникальному сочетанию других свойств находят широкое применение, можно привести великое множество.

Задача конструктора машиностроительной техники как раз и состоит в том, чтобы, зная конструкцию и условия эксплуатации машин, с одной стороны, и свойства различных материалов — с другой, правильно выбрать материальную основу для изготовления новой техники.

1.1. Общая характеристика полимеров

Одним из важнейших классов неметаллических материалов и по объемам применения, и по количеству материалов, входящих в него, и по многочисленности технических задач, решаемых с их использованием, являются полимеры. Они обладают комплексом очень ценных и иногда противоположных свойств: высокой эластичностью в сочетании с прочностью, соизмеримой с прочностью металлов, высокой морозостойкостью и одновременно температуростойкостью, низкой плотностью и отличными диэлектрическими свойствами и другими.

Использование полимеров позволяет:

- снизить массу и материалоемкость изделия;
- сократить трудоемкость и энергетические затраты на изготовление продукции;

- повысить надежность и долговечность техники;
- улучшить эксплуатационные характеристики машин и механизмов;
- повысить эстетическую привлекательность и комфортабельность продукции.

Сравнительные прочностные свойства современных конструкционных пластмасс и традиционно используемых металлических материалов приведены в табл. 1.2.

Таблица 1.2. Сравнительные прочностные свойства конструкционных материалов

Материал	Свойства				
	прочность при разрыве, МПа	модуль эластичности, МПа	плотность, г/см ³	относительная прочность*	относительная жесткость*
Холоднокатанный стальной лист	280	196	7,86	1,0	1,0
Высоконапряженный алюминиевый лист	370	73	2,78	3,74	1,05
Стеклонаполненный полиамид (кевлар)	430	29	1,35	8,95	0,86

* По сравнению с холоднокатаным стальным листом.

Из табл. 1.2 видно, что относительная прочность стеклонаполненного полиамида почти в 9 раз выше прочности стали и более чем в два раза выше прочности высоконапряженного алюминиевого листа, что позволяет делать из этого пластика детали конструкционного назначения, в несколько раз более легкие, чем из стали и алюминиевого сплава.

Свойства полимерных материалов являются следствием полимерного состояния вещества и зависят от многих факторов: химического строения, молекулярной массы, типа межмолекулярных связей, наличия добавок, технологии производства.

1.2. Химическое строение полимеров

Полимерами называют химические вещества, состоящие из большого количества однородных макромолекул, связанных между собой физическими (ван-дер-ваальсовыми, или водородными) связями.

Макромолекула представляет собой индивидуальное химическое соединение большого количества одинаковых мономеров. Макромолекулы могут быть разветвленными, иметь различную длину и строение. *Мономеры* состоят из ядер атомов, связанных между собой преимущественно (>50 %) ковалентными связями.

Если принять, что масса молекулы мономера M_m , а количество соединенных химическими связями мономеров n , то молекулярная масса полимера $M_n = M_m \cdot n$.

Количество мономеров, соединенных в единой макромолекуле, называется *степенью полимеризации*, которая может составлять от нескольких сотен до многих тысяч.

Химическое строение полимерной макромолекулы играет важнейшую роль. Оно определяется природой мономера, степенью полимеризации, наличием и природой боковых заместителей и др. Но даже полимеры одинакового химического строения могут иметь различные свойства, если они имеют разную конфигурацию цепи, т. е. различное пространственное расположение атомов, которое определяется условиями синтеза полимера.

Соединение большого количества мономеров в единую макромолекулу приводит к тому, что образующиеся полимеры обладают исключительными, присущими только им свойствами. Макромолекулы обладают ярко выраженной асимметрией: их длина на несколько порядков больше поперечных размеров, а их молекулярная масса может быть от нескольких тысяч до нескольких миллионов. Диаметр линейных макромолекул составляет, как правило, 0,4—2,0 нм, в то время как их длина достигает 1000 нм, а иногда и выше. При таком соотношении длины и поперечного сечения макромолекулы проявляют *гибкость* и *сегментальную подвижность*. Для сравнения вспомним, что даже жесткий металлопрокат при таком соотношении размеров тоже способен к известной гибкости, не говоря уже о гибкости металлической проволоки.

Гибкость макромолекулы полимеров определяется внутренним вращением отдельных участков ее цепи вокруг химических связей. Она зависит от химического состава, строения макромолекулы и внешних факторов, воздействующих на полимер. Гибкость макромолекул несет ответственность за многие свойства полимеров, так как именно она определяет относительное расположение в пространстве их атомов и групп, т. е. определяет *конформацию* макромолекул. От нее зависят такие свойства полимеров, как эластичность и жесткость,

морозостойкость и теплостойкость, физическое состояние полимера при заданной температуре и др.

Степень полимеризации определяет среднестатистическую величину *молекулярной массы*. В реальных условиях синтеза полимеров образуются макромолекулы с различной степенью полимеризации и, следовательно, различной длины. Для свойств полимеров важна не только среднестатистическая молекулярная масса, но и *молекулярно-массовое распределение* (ММР), или соотношение количеств макромолекул с различной молекулярной массой. Поэтому для правильной оценки характеристик полимера важно знать содержание фракций макромолекул с различной молекулярной массой, т. е. молекулярно-массовое распределение.

На рис. 1.2 показаны характерные кривые молекулярно-массового распределения.

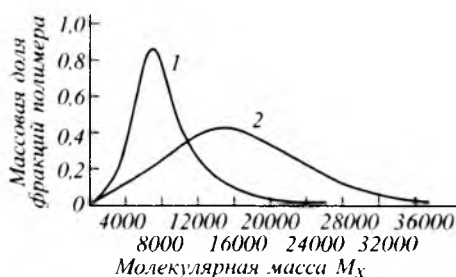


Рис. 1.2. Кривые молекулярно-массового распределения полимеров:
1 — узкое ММР; 2 — широкое ММР

При узком ММР полимер преимущественно состоит из макромолекул одной длины; при широком ММР в полимере имеются фракции макромолекул с различной молекулярной массой. Следует заметить, что для низкомолекулярных соединений понятия молекулярно-массового распределения не существует, поскольку молекулярная масса всех его молекул всегда одна и та же.

1.3. Структура полимеров

Наряду с химическим строением на свойства полимеров важное влияние оказывает их физическая *структура*, которая определяется *межмолекулярным взаимодействием*. Оно проявляется на разных уровнях: от элементарных звеньев до сегментов и целых макромолекул.

Межмолекулярное взаимодействие вызывается силами Ван-дер-Ваальса, энергия которых на порядок меньше энергии химических связей. Однако благодаря большой длине макромолекулы суммарная энергия этих сил достаточно велика, чтобы оказать заметное влияние на свойства полимера. При повышении температуры межмолекулярное взаимодействие уменьшается, так как с ее ростом ускоряется тепловое движение макромолекул. Но даже в расплавах и растворах полимеров взаимодействие между макромолекулами сохраняется.

В результате межмолекулярного взаимодействия образуются структуры, являющиеся различными формами упорядочения во взаимном расположении макромолекул. Такие структуры присутствуют в полимерах независимо от того, в каком фазовом состоянии он находится. Сложные агрегаты, образованные из большого числа макромолекул или их частей в результате действия межмолекулярных сил, являются элементами *надмолекулярной структуры* полимеров. На рис. 1.3 показаны некоторые виды надмолекулярных структур полимеров.

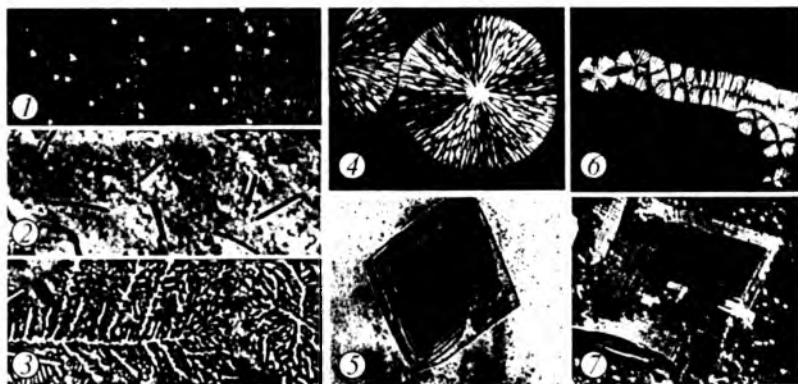


Рис. 1.3. Некоторые формы надмолекулярной структуры полимеров:

1 — глобулярная; 2 — фибриллярная; 3 — дендритная; 4 — отдельный сферолит; 5 — сферолитная лента; 6 — монокристалл; 7 — глобулярный монокристалл

Более простые структуры образуются в аморфных полимерах. Для них характерны глобулы и пачки, которые при дальнейшей агрегации могут образовывать фибриллы и дендриты.

Для кристаллических полимеров характерны более сложные и более разнообразные формы надмолекулярных структур: сферолиты, сферолитные ленты, монокристаллы и др.

В кристаллических полимерах, в которых присутствует аморфная фаза, могут существовать наряду с этими структурами формы, характерные для аморфных полимеров.

Формы надмолекулярных структур определяются химическим строением полимера, условиями его получения на стадии синтеза и параметрами техпроцесса изготовления изделия (напряжением и скоростью сдвига, температурами формования и охлаждения, типом используемого растворителя). Надмолекулярная структура оказывает заметное влияние на свойства полимера. Изделия, полученные из одного материала, но при разных технологических режимах переработки, будут обладать и разными свойствами, если при их изготовлении были сформированы различные типы надмолекулярных структур.

И все же изменение надмолекулярной структуры может лишь частично повлиять на свойства полимера. Основные свойства, индивидуальность того или иного полимера определяются его химическим строением.

Понимание особенностей структурообразования и умение управлять этим процессом имеют большое значение для получения материалов и изделий с заданными свойствами.

Уровень современного развития науки о полимерах и методах их исследования позволяет достаточно точно определять различные виды взаимодействия макромолекул и рассчитывать их величину.

Таблица 1.3. Методы исследования строения полимеров

Объект исследования	Размер структурной единицы, нм	Метод
Молекула	Менее 1	Дифракция рентгеновских лучей, дифракция электронов, инфракрасная спектроскопия ядерный магнитный резонанс, УФ-спектроскопия, рассеивание нейтронов, изменение дипольных моментов, оптическая вращательная дисперсия
Надмолекулярная структура	10 $10^3 - 10^5$	Малоугловое рассеивание рентгеновских лучей. Электронная микроскопия, оптическая микроскопия, двулучепреломление и др.
Конформация макромолекулы, молекулярная масса	100	Рассеивание света в растворах, изменение вязкости, центрифугирование, осмометрия, химический анализ, исследование свойств растворов и др.

Современные методы исследования позволяют наблюдать до четырех уровней структурных единиц в кристаллизующемся полимере, начиная с образований в несколько десятых долей нанометров и заканчивая сферолитами, размер которых соизмерим с длиной волны света — $(4\text{--}8) \cdot 10^2$ нм. Эти методы основаны на наблюдении за реакцией исследуемого полимера на подаваемый на него импульс. Для таких исследований используют сложные и дорогие в аппаратном оформлении технологии: электронную микроскопию, ядерный магнитный резонанс, инфракрасную и ультрафиолетовую спектроскопию и многие другие (табл. 1.3).

Таким образом, свойства изделий из полимерных материалов зависят от:

- химической природы полимера и строения его макромолекулы;
- молекулярной массы или степени полимеризации полимера;
- молекулярно-массового распределения;
- надмолекулярной структуры полимера.

Воздействуя на эти характеристики, можно изменять свойства полимеров и изделий из них в очень широких пределах.

Контрольные вопросы

1. Каковы преимущества применения полимерных конструкционных материалов?
2. Что такое полимеры? Каковы особенности их физического и химического строения?
3. Что такое степень полимеризации? Что такое молекулярная масса полимеров? Каковы размеры макромолекулы? Что такое молекулярно-массовое распределение?
4. Чем вызывается межмолекулярное взаимодействие в полимере? Какие известны виды надмолекулярных структур аморфных и кристаллических полимеров? Что влияет на характер надмолекулярных структур полимеров?
5. Как влияет надмолекулярная структура на свойства полимеров?

Глава 2

ФИЗИЧЕСКИЕ И ФАЗОВЫЕ СОСТОЯНИЯ ПОЛИМЕРОВ

Физическое и фазовое состояния, в которых находятся материалы при эксплуатации, имеют важнейшее значение для их характеристик.

2.1. Физические состояния полимеров

Физическое состояние вещества определяется плотностью упаковки атомов и молекул, от которой зависит характер их теплового движения.

Состояния вещества различаются его способностью иметь и сохранять при постоянной температуре заданные форму и объем. Известны твердое, жидкое и газообразное состояния низкомолекулярных веществ. Переходы веществ из одного состояния в другое сопровождаются изменением многих физических свойств, что объясняется изменением характера и уровня теплового движения и взаимодействия их молекул.

В *твердом* состоянии вещество способно иметь неизменный объем и сохранять приданную ему форму; в *жидком* состоянии вещество также имеет постоянный объем, а сохранить свою форму не в состоянии, так как теряет ее даже под воздействием силы земного притяжения. Наконец, в *газообразном* состоянии вещество не способно иметь ни постоянный объем, ни постоянную форму.

Полимеры могут находиться только в конденсированных состояниях: твердом и жидком.

Вид физического состояния полимера зависит от соотношения величин энергий межмолекулярного взаимодействия и теплового

движения. В тех случаях, когда энергия межмолекулярного взаимодействия много больше энергии теплового движения макромолекул, полимер находится в твердом состоянии. Жидкое состояние реализуется, когда обе энергии сравнимы по своей величине. В этом случае тепловое движение макромолекул способно преодолеть межмолекулярное взаимодействие, а полимер — проявить свойства жидкости.

Невозможность существования полимеров в газообразном состоянии объясняется тем, что суммарная энергия межмолекулярного взаимодействия из-за большой длины макромолекул всегда выше энергии самой прочной химической связи в них. Из этого следует, что прежде чем межмолекулярное взаимодействие ослабнет настолько, что полимер перейдет в газообразное состояние, произойдет разрыв химических связей внутри макромолекулы, и он разрушится.

Еще одним принципиальным отличием полимеров от других веществ является их возможность существовать в двух твердых состояниях: стеклообразном и высокоэластическом. Высокоэластическое состояние имеется только у полимеров, для других материалов оно неизвестно.

Таким образом, полимеры могут существовать в трех физических состояниях: *стеклообразном*, *высокоэластическом* и *вязкотекучем*. Переходы из одного состояния в другое происходят в некотором интервале температур (рис. 2.1). Для удобства пользуются фиксированной температурой, которую рассчитывают по экспериментальным данным.

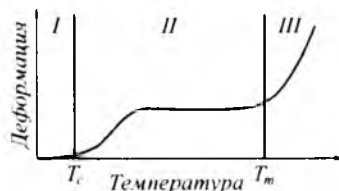


Рис. 2.1. Типичная термомеханическая кривая линейного аморфного полимера: T_g — температура стеклования; T_m — температура текучести; I, II и III — температурные области трех физических состояний (соответственно стеклообразного, высокоэластического и вязкотекучего)

Изображенная на рис. 2.1 кривая называется термомеханической. На ней имеются три области, в которых состояние и поведение полимера различны: область I соответствует стеклообразному состоянию, II — высокоэластическому и III — вязкотекучему состоянию полимера. В каждом из этих состояний полимер обладает характерными для

него свойствами. Переход из стеклообразного в высокоэластическое состояние происходит при температуре стеклования T_g , а переход из высокоэластического состояния в вязкотекучее — при температуре текучести T_f . Температуры стеклования и текучести являются важнейшими характеристиками полимеров, при этих температурах происходят кардинальные изменения большинства их физических свойств. Зная эти температуры, легко установить температурные режимы переработки и эксплуатации полимерных материалов. Направленно изменяя их, можно снизить температуру переработки или расширить температурный диапазон, в котором допускается эксплуатация изделий из данного полимера.

Изменение механических, электрических, теплофизических и других свойств полимеров при температурах перехода из одного состояния в другое происходят плавно, что объясняется постепенным изменением взаимодействия участков макромолекул: звеньев, сегментов, блоков.

Из рис. 2.1 видно, что выше температуры текучести деформация полимера очень велика, т. е. он течет, как жидкость. Как правило, полимеры перерабатываются именно в вязкотекучем состоянии или близком к нему.

Течение полимеров, так же как и другие процессы, имеет свои характерные признаки, отличающие эти материалы от других веществ. В отличие от низкомолекулярных высоковязких жидкостей, вязкость которых не изменяется при течении, вязкость полимеров в процессе течения повышается, что связано с происходящим при этом некоторым выпрямлением цепных макромолекул.

Это явление широко используется при переработке полимеров. Так, процессы волокнообразования и получения пленок из полимеров в изотермических условиях основаны на увеличении вязкости полимера в процессе истечения через фильеру.

Вязкотекучее состояние является следствием интенсификации теплового движения макромолекул при увеличении температуры. В результате этого при определенной температуре становится возможным их перемещение относительно друг друга.

При снижении температуры полимера ниже температуры текучести он переходит из вязкотекучего в высокоэластическое состояние. Процесс деформации полимеров в высокоэластическом состоянии носит обратимый характер, а величина деформации не зависит от температуры. Это свойство полимерных материалов широко исполь-

зуется. Наиболее характерный пример использования обратимости деформации полимеров и независимости ее величины от температуры — это широкое применение каучуков и резин. Их способность к большим обратимым деформациям хорошо известна.

Возможность нахождения полимеров в высокоэластическом состоянии отличает их от всех других материалов, которые в этом состоянии не могут находиться ни при каких условиях.

Не секрет, что к большим деформациям способны и другие материалы, например, пластилин. Однако все они деформируются необратимо. Можно вытянуть из куска пластилина стержень, и он сохранит приданную ему форму.

Полимерный материал в высокоэластическом состоянии тоже можно растянуть, но после снятия нагрузки он вернется в исходное состояние, т. е. полимер в высокоэластическом состоянии деформируется обратимо. При этом длинные цепные макромолекулы совершают переход из одного конформационного состояния в другое вследствие перемещения отдельных своих участков.

Высокоэластическая деформация является следствием гибкости макромолекул и подвижности отдельных их частей. Возвращение полимера в исходное состояние после снятия нагрузки происходит в заметном промежутке времени, т. е. его можно наблюдать и таким образом изучать *релаксационные характеристики* полимера.

В высокоэластическом состоянии у полимеров есть еще одна особенность, которая отличает их от всех других твердых материалов. В этом состоянии при повышении температуры модуль упругости полимеров увеличивается, тогда как у других материалов он уменьшается. Дело в том, что вследствие теплового движения макромолекул и их звеньев в высокоэластическом состоянии происходит их скручивание, которое препятствует деформации полимера. Такое сопротивление тем больше, чем выше температура, поскольку с ростом температуры тепловое движение макромолекул становится интенсивнее.

Характер деформации полимеров в высокоэластическом состоянии зависит от скорости деформирования, т. е. скорости приложения нагрузки. Поскольку для проявления высокоэластичности необходимо время, чтобы преодолеть силы межмолекулярного взаимодействия, то при большой скорости деформирования высокоэластичность не успевает проявиться, и материал ведет себя подобно стеклообразному телу. Это необходимо учитывать при использовании полимеров для изготовления изделий, которые должны сохранять эластичность в

условиях эксплуатации при динамических нагрузках и низких температурах.

При снижении температуры полимера ниже температуры стеклования механическое воздействие на него не вызывает, как это видно из рис. 2.1, изменения деформации. При такой температуре макромолекулы не способны к конформационным изменениям, и полимер теряет способность не только к вязкому течению, но и к высокоэластической деформации. Это означает, что полимер находится в стеклообразном состоянии.

Следует отметить разницу между процессами стеклования полимеров и низкомолекулярных веществ. Стеклование низкомолекулярной жидкости происходит, когда вся молекула теряет подвижность. Для перехода полимера в стеклообразное состояние достаточно потери подвижности даже сегментами макромолекулы. У низкомолекулярных жидкостей температуры стеклования и хрупкости практически совпадают, а у полимеров они различны, что объясняется сохранением частями макромолекул своей подвижности в стеклообразном состоянии.

Нередки случаи, когда полимер, находящийся в стеклообразном состоянии, способен к значительным деформациям (иногда до нескольких сотен процентов). Это так называемая вынужденная высокоэластическая деформация, она связана с изменением формы гибких макромолекул, а не с их перемещением относительно друг друга. Такая деформация, будучи вынужденной, исчезает при нагревании полимера, когда при температуре выше температуры стеклования возрастает подвижность макромолекул, и они возвращаются в исходное конформационное состояние.

Следует провести сравнение между вынужденной эластичностью полимерных материалов и хладотекучестью металлов. Оба процесса протекают, когда материалы находятся в твердом состоянии. Однако образец полимера, проявивший вынужденную высокоэластичность, при нагревании восстанавливает свою форму и размеры. На этом построены принципы создания «интеллектуальных» полимеров с памятью формы. В отличие от полимеров нагревание металлов, подвергнутых вытяжке в холодном состоянии, т. е. проявивших хладотекучесть, не позволяет восстановить их форму и размеры.

Следует отметить, что у некоторых полимеров нельзя обнаружить температуру текучести, а иногда и температуру стеклования, так как при нагревании термодеструкция таких полимеров наступает раньше.

чем они успевают перейти в вязкотекучее или высокоэластическое состояние. Такие полимеры могут существовать только в стеклообразном состоянии. Примером может служить природный полимер целлюлоза, а также ряд эфиров на ее основе (в частности, такой технически важный, как нитроцеллюлоза, являющаяся основой баллистических порохов).

Современная наука позволяет управлять температурами стеклования и текучести полимеров. Так, пластификация нитроцеллюлозы с помощью нитроглицерина снижает температуры стеклования и текучести и создает условия для переработки этого полимера в изделия заданной формы и размеров.

2.2. Фазовые состояния полимеров

Фазой считают часть системы, отделенную от другой части поверхностью раздела и отличающуюся от нее термодинамическими свойствами.

Фазы полимера отличаются порядком во взаимном расположении макромолекул. Полимеры могут находиться в двух фазовых состояниях: *аморфном* и *кристаллическом*. Многие полимеры могут одновременно находиться и в аморфном, и в кристаллическом состояниях, и их структура и свойства зависят от соотношения фаз, т. е. от степени кристалличности.

Большинство полимеров находится в аморфном состоянии, при котором отсутствует какой-либо дальний порядок в расположении макромолекул. В отличие от кристаллических материалов, у которых с повышением температуры изменение свойств происходит резко при достижении температуры плавления, у аморфных материалов свойства изменяются плавно.

При этом у аморфных полимеров характер изменения свойств различен в зависимости от того, в каком физическом состоянии они находятся.

При повышении температуры взаимодействие между молекулами аморфных материалов уменьшается. Однако если у низкомолекулярных веществ при этом увеличивается подвижность всей молекулы, то у полимеров сначала увеличивается подвижность ее сегментов, а затем и вся макромолекула, несмотря на свои большие размеры, приобретает подвижность.

Кристаллическое состояние низкомолекулярных веществ характеризуется дальним трехмерным порядком в расположении атомов и молекул, а в полимерах такой порядок существует в расположении частей макромолекул.

Все кристаллические вещества изменяют свои свойства при разрушении кристаллов, т. е. при плавлении. Не являются исключением

и кристаллические полимеры. Однако если у низкомолекулярных веществ изменение свойств происходит резко при температуре кристаллизации, то у полимеров свойства изменяются в некотором температурном диапазоне (рис. 2.2).

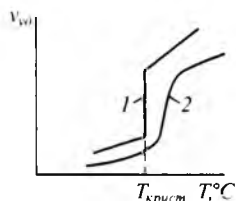


Рис. 2.2. Зависимость удельного объема ($V_{уд}$) от температуры (T) низкомолекулярных кристаллических веществ (1) и полимеров (2)

Изменение, например, удельного объема кристаллических полимеров при повышении температуры происходит незначительно до тех пор, пока она не достигнет температуры кристаллизации (плавления). При этой температуре удельный объем резко изменяется, поскольку

происходит разрушение кристаллической структуры. При плавлении скачкообразно изменяются и другие физические свойства полимеров: модуль упругости, теплоемкость, электропроводность, тангенс угла диэлектрических потерь и т. д. Плавление или кристаллизация полимеров происходят в узком диапазоне температур. В строении и поведении кристаллических полимеров и низкомолекулярных веществ есть и другие существенные различия.

Молекулы в кристаллах низкомолекулярных веществ обладают подвижностью, при этом кристаллическая решетка сохраняется. В полимерных кристаллах, образованных длинными цепными макромолекулами, такое движение невозможно, в них подвижны только сегменты макромолекул.

Закристаллизовавшийся полимер теряет способность к большим обратимым деформациям, поскольку вследствие образования кристаллов макромолекулы теряют свою гибкость и подвижность. Одновременно с этим растет прочность полимера.

Степень кристалличности и скорость кристаллизации зависят от технологии получения полимера и изделия из него, т. е. процессом кристаллизации можно управлять, добиваясь такого строения кристаллов, при котором достигаются необходимые свойства изделия.

В отличие от низкомолекулярных веществ, например, металлов, кристаллизация полимеров протекает не во всей массе, вследствие чего в нем присутствуют наряду с участками с упорядоченной структурой и области с аморфным строением. У такого материала может сохраняться способность к небольшой высокоэластической деформации.

Объем неупорядоченной аморфной фазы в полимерах, как правило, составляет от 20 до 80 % в зависимости от химического строения и технологии их производства.

Кристаллы могут быть различными: от наиболее простой формы в виде лент до более сложных форм в виде спиральных образований, дендритных участков, сферолитов и др. На кристаллизацию полимеров влияют:

- химическое строение макромолекул;
- молекулярная масса;
- молекулярно-массовое распределение;
- температура и давление, при которых протекает кристаллизация;
- природа растворителя, если кристаллизация производится из раствора;
- концентрация полимера в растворителе и др.

По сравнению с аморфными полимерами кристаллические имеют более высокие прочностные свойства, более устойчивы к ползучести, способны к образованию высокоориентированных структур. Этим широко пользуются при создании полимерных материалов и изделий из них, улучшая их технические характеристики путем изменения технологии производства и увеличения степени кристалличности.

Таким образом, в отличие от других веществ, которые могут находиться в твердом, жидком и газообразном состояниях, полимеры могут существовать только в конденсированных — твердом и жидком состояниях. Газообразное состояние для полимеров не известно. В то же время полимеры могут находиться в двух твердых состояниях: стеклообразном и высокоэластическом. Высокоэластическое состояние полимеров уникально, и другие вещества в нем находиться не могут.

При изменении температуры происходят переходы полимеров из одного состояния в другое, что является следствием ускорения теплового движения звеньев и цепей макромолекул. При повышении температуры свойства аморфных полимеров изменяются плавно, но постоянно, и при ее приближении к критическим значениям — темпе-

ратуре стеклования и температуре текучести — скорость изменения свойств резко увеличивается.

Полимеры могут находиться в двух фазовых состояниях: кристаллическом и аморфном. Кристаллическое состояние характеризуется дальним трехмерным порядком в расположении звеньев и цепей макромолекул.

Повышение температуры вплоть до температуры плавления мало изменяет свойства кристаллических полимеров, но при этой температуре они изменяются скачкообразно. Кристаллы полимеров отличаются от кристаллов низкомолекулярных веществ значительной сложностью и многообразием.

Кристаллизующиеся полимерные материалы наряду с кристаллической фазой всегда содержат и аморфную, в результате чего многие полимеры имеют двухфазное строение.

Эти особенности полимеров являются следствием их химического строения, которое отличается высокой молекулярной массой, молекулярно-массовым распределением и наличием надмолекулярных образований.

Управляя химическим и физическим строением полимеров, можно направленно изменять их свойства и создавать материалы с заданными характеристиками.

Контрольные вопросы

1. Какие известны физические состояния материалов и чем они характеризуются?
2. Какие известны физические состояния полимеров? Нарисуйте термомеханическую кривую аморфных полимеров и покажите на ней области различных физических состояний.
3. Почему невозможно существование полимеров в газообразном состоянии?
4. Чем характеризуются переходы аморфных полимеров из одного состояния в другое?
5. В каком физическом состоянии должен находиться жесткий полимер при эксплуатации?
6. В каком физическом состоянии находится резина при эксплуатации?
7. Чем различаются стеклообразные состояния низко- и высокомолекулярных веществ?

-
8. Что такое вынужденная высокоэластическая деформация? Что общего и каковы различия между вынужденной эластичностью полимеров и хладо-текучестью металлов?
 9. Какие известны фазовые состояния полимеров? Чем они отличаются друг от друга?
 10. Чем отличается кристаллическое состояние полимера от аналогичного состояния низкомолекулярного вещества?
 11. Как влияет кристаллизация на свойства полимеров?
 12. Что влияет на кристаллизацию полимеров?

Глава 3

КЛАССИФИКАЦИЯ ПОЛИМЕРОВ

Количество видов полимеров, широко используемых промышленностью, велико и продолжает расти. По различным оценкам, оно составляет от 4000 до 10 000. Большинство из них синтезировано человеком. Перечень полимеров природного происхождения невелик: это белки, смолы, натуральный каучук, целлюлоза и ряд других.

Для правильной ориентации среди многообразия полимерных материалов и выбора необходимого вида для решения конкретных технических задач используют классификацию полимеров.

Классификация полимеров проводится по следующим признакам:

- химическому строению;
- форме макромолекул;
- фазовому состоянию;
- поведению при нагревании;
- способам производства;
- технологическим свойствам;
- назначению;
- объемам производства.

Химическое строение макромолекул оказывает важнейшее влияние на свойства полимеров. Зная строение макромолекулы, можно с определенностью предсказать основные свойства полимера. По химическому строению полимеры делят на органические, элементоорганические и неорганические.

Если вся макромолекула полимера состоит из атомов только одного химического элемента, то он называется **гомоатомным**. Примерами органических гомоатомных полимеров углерода являются графит и алмаз, а неорганических гомоатомных полимеров — сера, селен и теллур.

Органические полимеры могут быть **карбоцепными** и **гетероцепными**. В первом случае основная цепь макромолекулы состоит из атомов углерода, а во втором — из атомов углерода и других элементов (кислорода, азота, серы, фосфора и хлора).

К карбоцепным полимерам относятся полиэтилен, полипропилен, полистирол, полиакрилаты, поливинилхлорид и др.

К гетероцепным полимерам относятся:

- полиэфиры, молекулы которых содержат в основной цепи атомы кислорода;
- полиамиды и полиуретаны, в цепи которых присутствует азот;
- полисульфон, в главной цепи которого есть сера, и др.

Если основная цепь полимера образована атомами фосфора или кремния, то их относят к *элементорганическим*, соответственно к фосфорорганическим и кремнийорганическим.

Если атомы углерода отсутствуют и в основной цепи, и в боковых группах, то такие полимеры называют *неорганическими*.

Полимеры, образованные одинаковыми мономерами, называются **гомополимерами**, а полимеры, состоящие из различных мономеров, — **сополимерами**. При этом если мономеры различного строения чередуются между собой беспорядочно, то полимер называется **статистическим сополимером** (рис. 3.1, *а*). При регулярном чередовании мономеров сополимер называется **регулярным** (рис. 3.1, *б*). Если же мономеры одинакового строения формируются в единые блоки, чередующиеся между собой, то такой полимер называется **блок-сополимером** (рис. 3.1, *в*). Существуют и другие виды сополимеров (рис. 3.1, *г*).

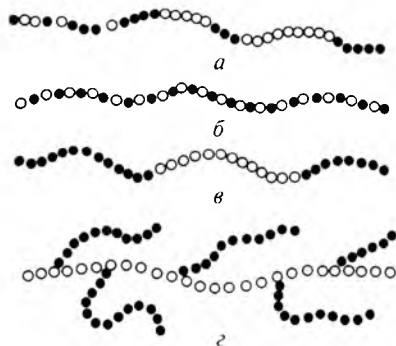


Рис. 3.1. Схематическое изображение строения макромолекул сополимеров: *а* — статистического; *б* — регулярного; *в* — блок-сополимера; *г* — привитого сополимера; • — звено одного мономера; ○ — звено другого мономера

Макромолекулы могут иметь различную форму и быть **линейными, разветвленными** или **сшитыми** (рис. 3.2). Сшитые макромолекулы соединены между собой поперечными химическими связями. В сшитых полимерах понятия молекулярной массы и молекулярно-массового распределения теряют смысл, поскольку весь полимер представляет собой единую макромолекулу.

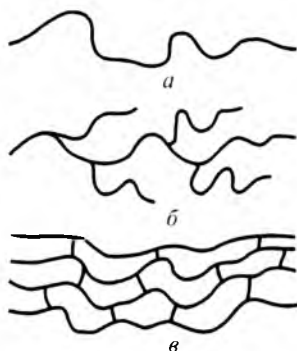


Рис. 3.2. Схематическое изображение различных видов макромолекул полимеров: линейных (а); разветвленных (б); сшитых (в)

По *фазовому* состоянию полимеры, как сказано выше, могут быть **аморфными** и **кристаллическими**. Главными отличительными свойствами аморфных полимеров являются изотропность свойств и отсутствие строго определенной температуры плавления.

Многие полимеры могут находиться и в аморфном, и в кристаллическом состоянии. При этом в аморфном полимере имеются участки с кристаллической структурой, а в кристаллическом всегда есть участки аморфного полимера. Поэтому следует говорить о степени кристалличности, которая зависит от химической природы полимера и технологии производства из него изделия. Степень кристалличности оказывает большое влияние на физико-механические свойства полимеров.

В зависимости от *поведения при нагревании* полимеры подразделяют на термопластичные и термореактивные. **Термопластичные** полимеры, или термопласты, при нагревании переходят в вязкотекучее состояние, поскольку состоят их макромолекул, не связанных химическими связями; при охлаждении термопласты отверждаются. Такие полимеры могут многократно перерабатываться, что позволяет легко утилизировать отходы их производства и потребления. Процессы

формования изделий из термопластов отличаются высокой производительностью и рентабельностью. Примерами термопластов являются полиэтилен, полипропилен, поливинилхлорид, полистирол, полиамид и многие другие полимеры, широко используемые для изготовления деталей автомобилей и других изделий производственного и бытового назначения.

Термореактивные пластмассы, или реактопласты, имеют трехмерную сетчатую структуру, т. е. их макромолекулы связаны между собой химическими связями. Поэтому при нагревании они не размягчаются и не переходят в вязкотекучее состояние, а в растворителях не растворяются. Нагревание до критических температур приводит эти полимеры к термодеструкции.

Сетчатая структура в реактопластах образуется, чаще всего, при участии сшивающих веществ — отвердителей либо вследствие воздействия на материал каких-либо внешних физических источников, например, ионизирующего излучения. Синтез реактопластов происходит одновременно с процессом формования изделий из них.

Реактопласты производят из *олигомеров* и *мономеров*, имеющих низкую молекулярную массу. В качестве олигомеров используют различные синтетические смолы, например, эпоксидные, кремнийорганические, фенолформальдегидные, полиэфирные и другие. В процессе отверждения происходит увеличение молекулярной массы исходных продуктов и образование трехмерной сетчатой структуры. Как правило, реактопласты содержат большое количество наполнителей, дисперсных или непрерывных.

Еще одним признаком классификации является *способ производства* полимеров. По этому признаку полимеры делятся на полимеризационные и поликонденсационные.

При **полимеризации** происходит образование макромолекул из мономеров без выделения побочных продуктов, вследствие чего полимер и мономер имеют одинаковый элементный состав. Наиболее часто используются ионная и радикальная полимеризация, протекающие по цепному механизму. Для начала реакций необходимы первичные воздействия, которые приводят к инициированию реакции, росту и обрыву молекулярной цепи. Инициирование реакции может быть термическим, световым, радиационным и химическим. Наиболее эффективно химическое инициирование.

В качестве инициирующих веществ используются катализаторы и инициаторы. **Катализаторы** — это химические вещества, диссоции-

рующие на ионы, под воздействием которых происходит ионная полимеризация. **Инициаторы** — химические вещества, распадающиеся на свободные радикалы; под их влиянием протекает цепная радикальная полимеризация.

При полимеризации образование макромолекул происходит очень быстро по цепному механизму. Увеличение продолжительности процесса не влияет на молекулярную массу полимера, но позволяет повысить лишь объем синтезируемого продукта.

При **поликонденсации** макромолекула полимера образуется в результате последовательных актов взаимодействия между собой мономеров, содержащих функциональные группы, способные к взаимодействию. В результате этого от мономеров отщепляются низкомолекулярные ионы и образуются побочные продукты — вода, аммиак, хлористый водород и др. Реакция идет ступенчато с постоянным увеличением молекулярной массы продукта. В этом случае молекулярная масса образующегося вещества зависит от продолжительности процесса. Для получения полимера с высокой молекулярной массой из двух разных мономеров их концентрация в реакционной смеси должна быть одинаковой.

И полимеризация, и поликонденсация широко используются при синтезе полимеров различной химической природы.

Классификация *по технологическим свойствам* позволяет правильно оценить пригодность полимера для изготовления из него изделий тем или иным способом. Она подразделяет полимеры на литьевые, экструзионные, заливочные, пресс-материалы и другие группы. Этот способ классификации носит достаточно условный характер.

Многие материалы могут перерабатываться различными способами, так как на базе одного полимера изготавливают несколько марок полимерных материалов, предназначенных для определенных методов переработки.

Классификация полимеров *по назначению*, или по областям применения, позволяет правильно выбрать материал для производства изделия с учетом условий его эксплуатации. В результате такой классификации полимерные материалы образуют потребительские группы, в которые включаются марки пластмасс, близкие по каким-то эксплуатационным характеристикам. Один и тот же полимер может быть отнесен ко многим потребительским группам. Различное использование полимеров предполагает существование нескольких марок материала на основе одного, базового полимера. Достигается это

Окончание табл. 3.1

Полимер	Потребительская группа*										
	К	У	Т	М	Э	А	С	П	Х	О	Р
Полибутилентерефталат (ПБТФ)	+	+	+	+	+	+	—	+	+	—	+
Поликарбонаты (ПК)	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Полиамиды (ПА)	+	+	+	+	+	+	+	+	—	—	+
Фенилон (ФН)	+	—	+	+	+	+	—	—	+	+	+
Полиимиды (ПИ)	+	+	+	+	+	+	—	—	+	+	+
Полиуретаны (ПУ)	—	+	—	+	—	—	—	+	—	—	+
Фенопласты (ФП)	+	+	+	+	+	+	—	—	+	+	+
Аминопласты (АП)	+	—	—	—	+	—	+	+	+	—	+
Полиэфирные пластмассы (ПЭП)	—	+	+	+	+	—	+	—	—	+	—
Эпоксидные пластмассы (ЭП)	+	+	—	+	+	—	+	+	+	—	+
Кремнийорганические пластмассы (КП)	+	—	+	+	+	—	—	—	+	+	+
Эластомеры***	+	+	+	+	+	+	—	+	+	+	+

* К — конструкционные; У — ударопрочные; Т — теплостойкие; М — морозостойкие; Э — электроизоляционные; А — антифрикционные; С — светопрозрачные; П — пищевые (пригодные для контакта с пищевыми продуктами); Х — химически стойкие; О — огнестойкие; Р — радиационно стойкие.

** В скобках приведены принятые сокращенные названия полимеров.

*** Принадлежность эластомеров к той или иной потребительской группе определяется их рецептурой и, прежде всего, типом каучуковой основы.

Для каждой потребительской группы важнейшим является какой-то один показатель. Так, для конструкционных пластмасс важнейшим показателем является конструкционная жесткость, величина которой должна быть не ниже 900 МПа. Для ударопрочных материалов показатель ударной прочности должен быть не ниже 20 кДж/м².

Теплостойкие материалы должны сохранять работоспособность при температурах 150 °С и выше, а морозостойкие — при температурах ниже –40 °С.

Электроизоляционные материалы должны обладать удельным электрическим сопротивлением не ниже 10¹⁰ Ом·м и низкими ди-

электрическими потерями (тангенс угла диэлектрических потерь менее 0,02). Светотехнические материалы должны иметь коэффициент светопропускания не ниже 80 %.

Огнестойкие материалы должны иметь кислородный индекс более 22, не поддерживать горения после удаления из пламени, у них должно быть низкое дымовыделение и ряд других специальных свойств, позволяющих использовать эти материалы в изделиях, эксплуатация которых может привести к их возгоранию.

Радиационно стойкие материалы должны сохранять работоспособность изготовленных из них изделий после длительного воздействия ионизирующего излучения, величина которого задается техническими требованиями к изделиям.

Химически стойкие полимеры должны быть устойчивыми к воздействию отдельных агрессивных сред (кислот, щелочей, растворителей, бензина, масла и др.) или универсально устойчивыми к любым (или многим) средам.

Пользуясь сведениями табл. 3.1, можно выбрать базовые полимеры, отвечающие требованию к главному свойству материала или одновременно к нескольким эксплуатационным характеристикам.

На практике бывает необходимо, чтобы полимер обладал определенным набором свойств с учетом реальных условий эксплуатации изделий из него. Поэтому широко используется *классификация конструкционных полимеров по совокупности эксплуатационных свойств*.

Важнейшими свойствами, по совокупности которых подразделяют конструкционные пластмассы, являются:

- теплостойкость по Вика, T_B (°C);
- предел текучести при растяжении, $\sigma_{тp}$ (МПа);
- жесткость E_p (МПа);
- твердость по Бринеллю H_B (МПа).

По совокупности этих характеристик пластмассы подразделяют на пластмассы общетехнического назначения, пластмассы инженерно-технического назначения и высокотеплостойкие инженерно-технические пластмассы. Предельные значения важнейших характеристик этих групп пластмасс приведены в табл. 3.2.

Материалы **общетехнического назначения** имеют сравнительно невысокие свойства и предназначены для изготовления изделий, работающих при температуре до 50 °C при незначительных статических нагрузках. К ним относятся полиэтилен высокого и низкого давления, полипропилен, сополимер этилена с винилацетатом, поливи-

Таблица 3.2. Допустимые значения важнейших характеристик конструкционных пластмасс

Характеристика	Единица измерения	Группа пластмасс		
		общетехнические	инженерно-технические	высокотеплостойкие инженерно-технические
Теплостойкость по Вика	°С	Не более 150	150...220	>220
Предел текучести при растяжении	МПа	Не более 35	>35	>35
Жесткость	МПа	Не более 900	>900	>900
Твердость по Бринеллю	МПа	Не более 60	>60	>60

нилхлорид, полиуретаны, фторопласт, полистирол, полиметилметакрилат и др.

Некоторые из этих материалов имеют отдельные характеристики, существенно более высокие, чем указано в табл. 3.2 для данной группы материалов. Это позволяет при тщательном анализе всех условий эксплуатации использовать их для изготовления изделий конструкционного назначения.

Ассортимент изделий, изготавливаемых из пластмасс общетехнического назначения, широк. Из них производят пленки, трубы, строительные профили, бамперы автомобилей, различные емкости, в том числе бензобаки и бачки для рабочих жидкостей автомобилей, корпуса аккумуляторных батарей, изделия санитарно-технического и медицинского назначения и многое другое.

Пластмассы **инженерно-технического назначения** обладают более высокой прочностью и термостойкостью. Изделия из них могут длительно работать под нагрузкой при температуре 120 °С, а некоторые пластмассы инженерно-технического назначения работоспособны и при температуре 160 °С.

Ухудшение физико-механических свойств этих материалов при нагревании происходит при значительно более высокой температуре, чем пластмасс общетехнического назначения. По сравнению с такими полимерами, как полипропилен, полиэтилен и другими, инженерно-технические пластмассы обладают более высоким модулем ползучести, который к тому же остается неизменным при более высоком напряжении (рис. 3.3).

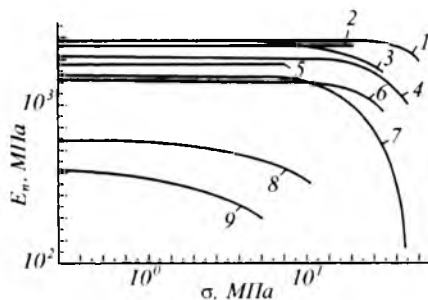


Рис. 3.3. Влияние напряжения (σ) на модуль ползучести (E_n) полимеров (температура 23 °С, продолжительность воздействия 1000 ч):

1 — полисульфона; 2 — полиэфирсульфона; 3 — полифениленоксида; 4 — поликарбоната; 5 — полиформальдегида; 6 — сополимеров формальдегида; 7 — полибутилентерефталата; 8 — полипропилена; 9 — полиэтилена низкого давления

К полимерам инженерно-технического назначения относятся терморезистивные пластмассы на основе фенолформальдегидных и эпоксидных смол, полиамиды, поликарбонат, сополимеры формальдегида, полибутилентерефталат, полифениленоксид и др.

Из инженерно-технических пластмасс изготавливают шестерни, вкладыши подшипников скольжения, всевозможные втулки, кулачки и другие нагружаемые при эксплуатации детали машин.

Высокотеплостойкие инженерно-технические пластмассы могут длительно работать под напряжением 40 МПа при температурах выше 160 °С, а некоторые из них сохраняют свою работоспособность и при температуре до 220—250 °С. Наиболее теплостойкие пластики — фенилон, полиимиды, полиоксидиазол и другие — могут эксплуатироваться и при температуре выше 250 °С. Эти материалы обладают не только более высокими, чем пластмассы первых двух групп, прочностью и теплостойкостью. У них повышенные модуль упругости, твердость, сопротивление износу, диэлектрические характеристики, устойчивость к агрессивным средам. Кроме того, они обладают низкой горючестью, малой усадкой и небольшим температурным коэффициентом линейного расширения.

К этой группе относятся полисульфон, фенилон, полиимид, полибензоксазол, полиарилаты, полиэфиркетоны, армированные композиционные материалы на основе кремнийорганических полимеров и др.

Из этих материалов изготавливают высоконагруженные детали, работающие при экстремальных температурах, прежде всего, в изде-

лиях авиационного и ракетно-космического назначения. Некоторые из них достаточно дешевы и давно используются промышленностью (армированные полимерные композиты). Другие пока используются и производятся ограниченно, а потому имеют высокую стоимость. Однако объемы их производства постоянно растут, так как альтернативы их применению в новейших областях техники не существует, а потому и стоимость этих материалов постепенно снижается.

Наконец, последний признак классификации полимеров — *объем их производства*. По этому признаку полимеры делятся на крупнотоннажные, среднетоннажные и малотоннажные. До 80 % от общего объема производимых полимеров составляют крупнотоннажные продукты, к которым относятся различные виды полиэтилена, полипропилен, поливинилхлорид, полистирол и его сополимеры, полиуретаны, фенолформальдегидные смолы и некоторые другие. К среднетоннажным относятся полиамиды, поликарбонат, эпоксидные смолы и др. Отнесение пластмасс к той или иной группе может изменяться со временем, так как объемы производства различных полимеров изменяются в соответствии с изменением потребности в них.

Таким образом, рассмотренные признаки классификации позволяют выбрать базовый вид полимера для решения поставленной задачи по производству изделий с известными условиями эксплуатации. Число базовых видов полимеров невелико — всего несколько десятков наименований. На их основе путем создания специальных композиций промышленность выпускает многочисленные марки полимерных материалов различного назначения со свойствами, существенно отличающимися от свойств базовых полимеров.

Выбор конкретной марки среди множества материалов, количество которых постоянно увеличивается, — дело довольно сложное, требующее большого опыта и специальных знаний. Некоторые рекомендации по выбору полимерных материалов для изготовления изделий с заданными свойствами даны в гл. 13.

Контрольные вопросы

1. Назовите признаки классификации полимеров и дайте их характеристики.
2. Что такое органические, элементоорганические, неорганические полимеры?

-
3. Что такое гомополимеры и сополимеры? Какие бывают сополимеры?
 4. Что такое линейная и сетчатая структура полимеров?
 5. Что такое термопластичные и термореактивные полимеры?
 6. Как получают полимеры? Чем отличаются методы синтеза полимеров?
 7. Назовите потребительские группы полимеров и расскажите об их отличительных особенностях.
 8. Как проводится классификация полимеров по совокупности эксплуатационных свойств? Назовите важнейшие свойства полимеров, которые учитывают при такой классификации.

Глава 4

ОРГАНИЧЕСКИЕ ГОМОАТОМНЫЕ ПОЛИМЕРЫ

К органическим гомоатомным полимерам относятся высокомолекулярные соединения, образованные только одним химическим элементом — углеродом, являющимся основой всех органических веществ.

Гомоатомными полимерами углерода являются *графит, алмаз, карбин, графен, фуллерены, углеродные нанотрубки, углеродная нанопена*. Все эти полимеры являются аллотропными модификациями углерода. Наиболее изученными и широко используемыми являются графит и алмаз. При нормальных условиях графит термодинамически устойчив, в то время как алмаз метастабилен. При определенных условиях они способны переходить из одной аллотропной формы в другую.

Температура тройной точки «алмаз—графит—жидкий углерод» на фазовой диаграмме составляет 3700 К, а давление — 11 ГПа. При атмосферном давлении при нагревании выше 1500 К алмаз переходит в графит, а графит при температуре выше 2300 К, минуя жидкую фазу, возгоняется. Тройная точка «графит—жидкость—пар»: температура 4130 К, давление 12 ГПа.

Все углеродные гомополимеры являются химически инертными материалами, не растворяются в органических растворителях, устойчивы к воздействию кислот и щелочей, а также к радиационному облучению.

Графит. У *графита* ярко выраженное пластинчатое строение. Атомы углерода в графите расположены в параллельных плоских слоях и образуют правильные шестиугольники. Расстояние между атомами в слое равно 0,142 нм, а между слоями — 0,3354 нм. Каждый атом углерода связан в слое с тремя другими атомами прочными ковалентными

связями. Плоскости располагаются послойно друг под другом и связаны между собой относительно слабыми ван-дер-ваальсовыми связями, благодаря чему графит является мягким веществом, у которого слои легко скользят и отделяются друг от друга.

Энергия углерод-углеродных связей в слое графита равна 418,7—460,6 кДж/моль, а энергия межслоевых связей оценивается в пределах всего лишь 4,2—18,2 кДж/моль. Обладая различной величиной энергии углерод-углеродных связей в параллельном и перпендикулярном направлениях по отношению к плоскости гексагональных слоев, графит отличается значительной анизотропией свойств: коэффициент теплопроводности графита различается в 100 раз в плоскости кристаллов и в перпендикулярном к ней направлении.

Между плоскостями свободно перемещаются электроны, благодаря чему графит обладает высокой тепло- и электропроводностью. Материал обладает низкой твердостью (по минералогической шкале твердость графита равна 1) и прекрасными антифрикционными свойствами (коэффициент трения графита по стали равен 0,28). Плотность графита 2230 кг/м³. Графит оптически непрозрачен, имеет цвет от серого до черного.

Графит встречается в природе, но может быть синтезирован и искусственным путем. Его производят из угля (антрацита), кокса и пека путем нагревания без доступа воздуха. В отличие от природного материала синтетический графит обладает совершенной кристаллической структурой, что делает его чрезвычайно термоустойчивым материалом. Свойства синтетического графита зависят от природы исходного сырья, технологии производства, плотности и других факторов.

Недостатком графита является высокая хрупкость.

Благодаря вышеперечисленным свойствам графит широко используется в различных областях промышленности. Он применяется как радиационно стойкий материал в ядерной энергетике. Благодаря высокой тепло- и электропроводности графит используется в качестве электродов, инфракрасных излучателей, токосъемных щеток электродвигателей. Из него делают тугоплавкие тигли для заливки жаропрочных металлических сплавов. Широко используют графит как антифрикционный материал: из него делают специальные электропроводные смазки, а также подшипники, не требующие смазки во время эксплуатации.

Из графита изготавливают термостойкие вставки для критических сечений сопел ракетных двигателей. Такие вставки обеспечива-

ют неизменность размеров критического сечения сопла благодаря химической стойкости и устойчивости к нагреву при высокой температуре в условиях эрозивного износа.

Еще одной важной областью применения графита является производство высокомодульных электропроводных волокон, которые широко используются в качестве армирующего наполнителя полимерных композиционных материалов. Применение таких материалов в качестве силовых оболочек летательных аппаратов обеспечивает их радиопрозрачность. Свойства и области применения композитов на основе углеродных волокон рассмотрены в гл. 9.

Алмаз отличается от графита как структурой, так и свойствами.

Алмаз обладает кубической гранецентрированной решеткой с расстоянием между атомами 0,154 нм. Постоянная решетки алмаза равна 0,356 нм.

Каждый атом углерода в алмазе связан с четырьмя соседними атомами, расположенными в вершинах правильного тетраэдра. Любой атом углерода в алмазе имеет четыре эквивалентных атома, с которыми он связан равноценными сильными ковалентными связями. Из этого следует, что четыре валентных электрона у атома углерода образуют электронную конфигурацию. Это позволяет рассматривать кристалл алмаза как одну гигантскую макромолекулу, в которой все атомы одного элемента — углерода — соединены между собой одинаковыми по длине и величине энергии (355,9 кДж/моль) связями. Плотность алмаза 3515 кг/м³.

Алмаз — самый твердый минерал, у которого высшее значение твердости по шкале Мооса — 10. Как уже отмечалось выше, он чрезвычайно инертен. Кристаллы, не содержащие примесей, оптически прозрачны.

Алмаз встречается в природе, является драгоценным камнем. Разработаны технологии синтеза искусственных алмазов.

Благодаря высокой твердости алмаз используется при изготовлении абразивного и обрабатывающего инструмента: буровых коронок, полировальных и шлифовочных паст и др.

Карбин представляет собой мелкокристаллический порошок черного цвета, обладает полупроводниковыми свойствами. Получен в искусственных условиях из длинных цепочек атомов углерода, уложенных параллельно друг другу. Карбин — линейный полимер углерода. В молекуле карбина атомы углерода соединены в цепочки поочередно либо тройными и одинарными связями (полиинное строение), либо

постоянно двойными связями (поликумуленовое строение). Карбин получается в виде волокон, порошка, пленок с разнообразной структурой: длинные неупорядоченные цепи, аморфный и квазиаморфный материал с микрокристаллическими включениями, послойно ориентированные цепочки. Частицы кристаллического карбина имеют совершенную огранку и пластинчатую форму кристаллов, бывают частицы в виде волокон длиной порядка 9,5 мм. При конденсации карбина на подложках получены слои, в которых линейные цепочки углерода ориентированы преимущественно нормально относительно подложки.

Физические свойства. Внешне он выглядит как черный мелкокристаллический порошок, плотность его, по данным разных авторов, изменяется от 1,9 до 3,3 г/см³. Карбин — полупроводник *n*-типа (с шириной запрещенной зоны 1—2 эВ). Он восполняет недостающее звено в спектре углеродных материалов: алмаз — диэлектрик, графит — проводник. У карбина обнаружены фотоэлектрические свойства: под действием света электропроводность карбина сильно увеличивается. Важно, что карбин не утрачивает фотопроводимости даже при температуре до 500 °С, которая намного больше, чем у других материалов того же назначения.

Кристалл линейно-цепочечного углерода должен обладать уникальными свойствами: большой твердостью, одномерной проводимостью (солитонного типа), возможностью легирования, ферромагнетизмом и, возможно, высокотемпературной сверхпроводимостью.

Химические свойства. Карбин обнаруживает поразительную инертность к различным окислителям. По отношению к кипячению в смеси концентрированных азотной и серной кислот он ведет себя подобно алмазу. Карбин инертен и к действию других химических реагентов. Так, взаимодействие его с хлором начинается лишь при температуре выше 800 °С и сопровождается деструкцией и образованием различных полихлоридов. Несмотря на наличие в структуре двойных и тройных связей, карбин не реагирует с водородом в присутствии гомогенных или гетерогенных катализаторов. Только взаимодействие карбина с озоном приводит к полной его деструкции.

Применение карбина. В лабораторных условиях достаточно длинные углеродные цепочки карбина (до 44 атомов) удалось синтезировать лишь несколько лет назад. Карбин представляет особый интерес для химиков и нанотехнологов, поскольку он наиболее прочный из всех известных материалов. Его удельная жесткость (около 10⁹ Н·м/кг)

вдвое превосходит удельную жесткость графена ($0,45 \cdot 10^9$ Н·м/кг), а удельная прочность ($6,0 \cdot 10^7$ — $7,5 \cdot 10^7$ Н·м/кг) также оставляет позади все известные материалы, включая графен ($4,7 \cdot 10^7$ — $5,5 \times 10^7$ Н·м/кг), углеродные нанотрубки ($4,3 \cdot 10^7$ — $5,0 \cdot 10^7$ Н·м/кг) и алмаз ($2,5 \cdot 10^7$ — $6,5 \cdot 10^7$ Н·м/кг). Благодаря комплексу уникальных физических и химических свойств, известных к настоящему времени и не проявляющихся у графита и алмаза, карбин может использоваться в различных областях, включая микроэлектронику на моноуглеродной основе, термоядерный синтез, технологии получения чистых алмазов без металлических примесей.

Карбин уже нашел применение в электронике, космонавтике, авиации и медицине. Перспективно его применение в оптике, микроволновой технике, в конструкциях источников тока и пр. Во всех этих областях ключевое значение имеет высокая стабильность материала. С учетом высокой биологической совместимости и нетоксичности карбина особенно большое значение приобретает его применение в медицинских технологиях.

Графен — двумерная аллотропная модификация углерода, образованная слоем атомов углерода толщиной в один атом, соединенных в гексагональную двумерную кристаллическую решетку. Его можно представить как одну плоскость графита, отделенную от объемного кристалла. По оценкам, графен обладает большой механической жесткостью и хорошей теплопроводностью (~ 1 ТПа и $\sim 5 \cdot 10^3$ Вт·м⁻¹·К⁻¹ соответственно). Высокая подвижность носителей заряда (максимальная подвижность электронов среди всех известных материалов) делает его перспективным материалом для использования в самых различных приложениях, в частности, как будущую основу наноэлектроники, возможную замену кремния в интегральных микросхемах.

В молекулах **фуллеренов** атомы углерода расположены в вершинах правильных шести- и пятиугольников, из которых составлена поверхность сферы или эллипсоида. Под действием видимого (>2 эВ), ультрафиолетового и более коротковолнового излучения фуллерены полимеризуются и в таком виде не растворяются в органических растворителях. Конденсированные системы, состоящие из молекул фуллеренов, называются фуллеритами. Наиболее изучены фуллериты из кристаллов C_{60} , менее — системы из кристаллов C_{70} . Исследования кристаллов высших фуллеренов затруднены сложностью их получения. Молекулярный кристалл фуллерена является полупроводником с присущими таким материалам свойствами, поэтому ряд исследова-

ний был связан с вопросами использования фуллеренов в качестве нового материала для диодов, транзисторов, фотоэлементов и т. п.

Другой интересной возможностью практического применения является использование фуллереновых добавок при росте алмазных пленок. Как сказано выше, молекулярные кристаллы фуллеренов — полупроводники, однако легирование фуллерита C_{60} небольшим количеством щелочного металла приводит к образованию материала с металлической проводимостью, который при низких температурах переходит в сверхпроводник.

Присутствие фуллерена C_{60} в минеральных смазках вызывает на поверхностях контртел образование защитной фуллерено-полимерной пленки толщиной 100 нм. Такая пленка защищает смазку от термической и окислительной деструкции, увеличивает время жизни узлов трения в аварийных ситуациях в 3—8 раз, повышает термостабильность смазок до 400—500 °С и несущую способность узлов трения в 2—3 раза, уменьшает время приработки контртел.

Углеродные нанотрубки — это протяженные цилиндрические структуры диаметром от одного до нескольких десятков нанометров и длиной до нескольких сантиметров (рис. 4.1). Трубки состоят из одной или нескольких свернутых гексагональных графитовых плоскостей, заканчивающиеся полусферической головкой, которая может рассматриваться как половина молекулы фуллерена. Возможные области применения нанотрубок вытекают из их уникальных свойств: высокой прочности, химической и термической стабильности, трубчатого строения и др.

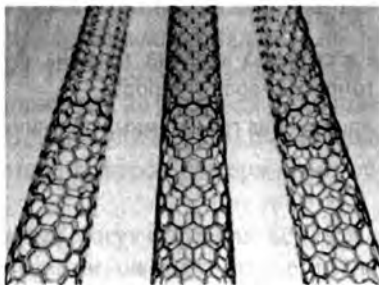


Рис. 4.1. Однослойные углеродные нанотрубки

Углеродная нанопена — аллотропная модификация углерода, представляющая собой мельчайшую сетку из углеродных нанотрубок и кластеров. Углеродная пена представляет собой очень легкий поро-

шок черного цвета. Плотность нанопены — порядка $2 \div 10 \text{ мг/см}^3$. Это одно из самых легких твердых веществ (для сравнения: плотность воздуха $1,2 \div 1,3 \text{ мг/см}^3$).

Углеродная нанопена имеет большое удельное электрическое сопротивление $10 \div 30 \text{ МОм м}$ (при комнатной температуре), которое убывает с нагреванием, т. е. она является полупроводником. Углеродная нанопена обладает сильными парамагнитными свойствами, а при температуре ниже $\sim 92 \text{ К}$ (точка Кюри) становится ферромагнетиком с узкой петлей гистерезиса. Сразу после изготовления она имеет «постоянный» магнитный момент, но это состояние сохраняется лишь в течение нескольких часов. Это единственная форма углерода, которая притягивается к магниту при комнатной температуре.

Благодаря очень низкой плотности ($2 \div 10 \text{ мг/см}^3$) и большой площади поверхности ($300 \div 400 \text{ м}^2/\text{г}$), углеродная нанопена может быть использована в качестве топливных ячеек для хранения водорода. Полупроводниковые свойства нанопены могут быть использованы в электронике. Химическая нейтральность и биостойкость нанопены открывают широкие возможности ее применения в медицине.

Контрольные вопросы

1. Что такое гомоатомные полимеры?
2. Какие гомоатомные органические полимеры вы знаете? Каковы их свойства?
3. Чем отличаются структуры гомоатомных органических полимеров графита и алмаза?
4. Каково строение и свойства карбина, графена, фуллерена и других недавно открытых гомополимеров углерода?
5. Каковы области применения гомоатомных органических полимеров?

Глава 5

ПОВЕДЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ ПРИ МЕХАНИЧЕСКИХ НАГРУЗКАХ

При механическом нагружении полимеры ведут себя иначе, чем низкомолекулярные твердые материалы. В связи с этим для полноценного описания их поведения при механических нагрузках недостаточно методик испытаний, используемых при испытании металлов и других низкомолекулярных материалов, и в дополнение к ним были разработаны специальные методы и введены новые характеристики.

5.1. Прочностные свойства полимеров

Одним из важнейших свойств любых материалов является прочность, т. е. способность сопротивляться разрушению под действием механических нагрузок.

Величину прочности оценивают следующими характеристиками:

- *пределом прочности*, или напряжением, при котором происходит разрушение образца материала;
- *долговечностью*, т. е. продолжительностью нагружения при постоянном напряжении до момента разрушения;
- *выносливостью*, или количеством циклов нагружения при заданном напряжении, которое выдерживает образец материала до разрушения.

Эти характеристики могут определяться при различных видах нагружения: при растяжении, сжатии, сдвиге, изгибе и др.

Различают длительную и кратковременную прочность. Длительная прочность определяется величиной напряжения, вызывающего разрушение образца после воздействия на него в течение заданной продолжительности. Кратковременная прочность определяется при заданной скорости деформирования величиной предельного напря-

жения. Значения длительной и кратковременной прочности важнейших классов полимеров приведены в табл. 5.1.

Разрушение полимеров нельзя считать критическим явлением, возникающим при достижении предела прочности, так как в результате длительного воздействия нагрузок происходит постепенное накопление нарушений в материале, которые на начальном этапе визуально не заметны.

Таблица 5.1. Прочность полимеров при растяжении в расчете на разрывное сечение образца

Материал	Прочность, МПа	
	кратковременная (продолжительность нагружения 1 мин)	длительная (продолжительность нагружения 12 мес.)
Резины	15—30	0,3—0,2
Пластмассы	100—200	20—40
Синтетические волокна	500—1000	100—300

Механическая нагрузка вызывает в полимерном материале деформацию, т. е. искажает его первоначальную геометрическую форму. При длительном воздействии нагрузки возможно разрушение изделия. Разрушение полимерного материала под действием нагрузки — это кинетический процесс, развивающийся с момента приложения нагрузки и возникновения в нем напряжения.

Оно может произойти достаточно быстро, если напряжение, возникающее в материале от действующей нагрузки, близко к пределу текучести материала.

Поведение полимеров при длительном воздействии постоянной нагрузки определяется *ползучестью*, которая характеризуется модулем ползучести E_n , зависящим от приложенного напряжения, продолжительности его воздействия, температуры и, конечно, природы материала.

Важной характеристикой полимеров является *теплостойкость* — деформационная устойчивость при нагреве. Теплостойкость связана с энергией движения макромолекул. Температура, от которой зависит интенсивность движения макромолекул, сильно влияет на эксплуатационные характеристики полимеров. Модуль ползучести полимеров E_n с повышением температуры уменьшается вначале незначительно и линейно, а после достижения какой-то определенной для данного полимера температуры — резко.

Эта температура является, по существу, верхней границей температурного диапазона, при которой еще возможна эксплуатация изделий из этого материала. Увеличение продолжительности воздействия нагрузки при одной и той же температуре приводит к большему снижению модуля ползучести.

На поведение полимеров при механическом нагружении важнейшее влияние оказывают их химическое строение и физическая структура.

Энергия химической связи внутри макромолекулы составляет 200—500 кДж/моль в зависимости от ее химического строения, а энергия межмолекулярного взаимодействия между сегментами различных макромолекул на 1—2 порядка ниже. Прочность полимеров определяется энергией двух видов связей: энергией химической связи внутри молекулы и энергией физико-химической связи между сегментами разных макромолекул.

Следовательно, любое воздействие на эти связи может привести к изменению прочности полимера. Разрыв первичных химических связей или ослабление межмолекулярного взаимодействия приводят к снижению прочности полимера. И наоборот, образование поперечных связей при структурировании или увеличении взаимодействия между сегментами макромолекул упрочняет полимерные материалы.

Такие возможности видоизменения полимеров путем регулирования их химической и физической структуры создают предпосылки для получения материалов с различными свойствами.

Большое влияние на прочность полимеров оказывают молекулярная масса, или степень полимеризации, полярность полимера, разветвленность макромолекул, наличие и густота поперечных связей между ними. На рис. 5.1 показана зависимость прочности полиэтилена от степени полимеризации.

Как видно из приведенных данных, сколько-нибудь ощутимой прочностью вещество начинает обладать лишь после достижения определенной молекулярной массы, или определенной степени полимеризации. До достижения такого значения материал не является полимером. Увеличение молекулярной массы (или степени полимеризации) приводит к росту прочности, но после определенного значения оно перестает влиять на прочностные свойства полимера. Для большинства полимеров степень полимеризации, с которой начинает возрастать их прочность, равна 40—80.

Прочность и характер разрушения полимеров в немалой степени зависят от их физического строения, т. е. от их надмолекулярной

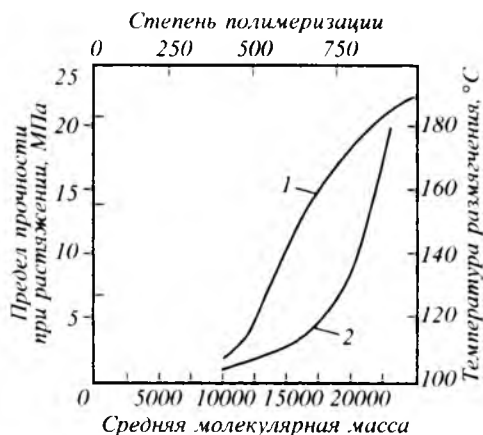


Рис. 5.1. Влияние длины макромолекулы на свойства полиэтилена: 1 — предел прочности при растяжении; 2 — температура размягчения

структуры. Поэтому для получения полимерных материалов и изделий из них с оптимальными прочностными свойствами необходимо организовать технологический процесс таким образом, чтобы создать в материале надмолекулярную структуру, обеспечивающую требуемые прочностные свойства.

Надмолекулярную структуру можно регулировать как на стадии синтеза полимера, так и на этапе составления полимерной композиции, а также в процессе производства из нее изделий. На рис. 5.2 показано, как влияют режимы термообработки образцов полипропилена на их надмолекулярную структуру, а на рис. 5.3 показано влияние образованных структур на прочностные свойства материала.

Одно из направлений практической реализации возможностей упрочнения полимеров путем создания необходимых надмолекулярных структур состоит в их ориентации, или вытяжке. Ориентация



Рис. 5.2. Структура образцов полипропилена (увеличение $\times 200$): а — закаленного; б — прессованного; в — отожженного

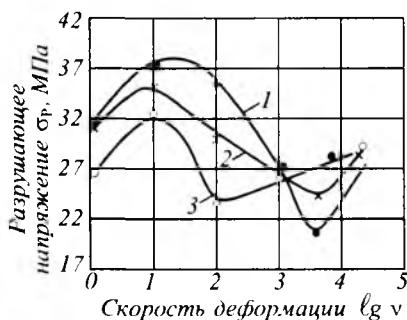


Рис. 5.3. Влияние структуры на прочностные свойства полипропилена:
1 — закаленного; 2 — прессованного; 3 — отожженного

макромолекул является следствием их высокой упорядоченности, в результате которой разрушению одновременно сопротивляется значительно большее количество макромолекул. В неориентированном полимере макромолекулы разрушаются не одновременно, а с некоторым незначительным запаздыванием по отношению друг к другу.

Как мы уже знаем, полимеры могут находиться в стеклообразном, высокоэластическом и вязкотекучем состояниях. От того, в каком физическом состоянии будет находиться полимер при температуре эксплуатации, зависит сама возможность его использования в этих условиях. В стеклообразном состоянии полимер ведет себя как упругое тело. В высокоэластическом состоянии он способен к значительным, в сотни процентов, обратимым деформациям. В вязкотекучем состоянии нагрузка приводит полимер к необратимому течению.

В зависимости от физического состояния деформация полимера является следствием различных механизмов.

Как видно из данных рис. 5.4, при определенных температурах модуль упругости аморфного полимера изменяется в значительных пределах, причем каждому участку кривой соответствует свой, характерный для данного интервала температур механизм деформации полимера. Эта деформация может быть следствием перемещения или изменения формы макромолекул, их сегментов, боковых цепей или изменения валентных углов и расстояний между атомами.

Большое влияние на прочность полимеров оказывает скорость деформации. Как видно из приведенных на рис. 5.5 данных, влияние скорости растяжения образца особенно велико при низких температурах, а при температурах выше 80°C разрушающее напряжение мало зависит от скорости деформации.

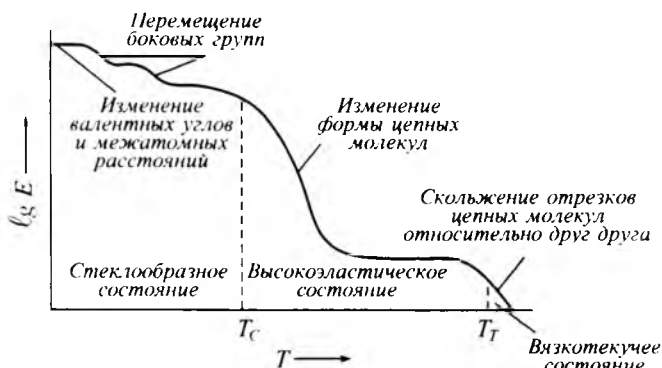


Рис. 5.4. Влияние температуры (T) на модуль упругости (E) линейного аморфного полимера

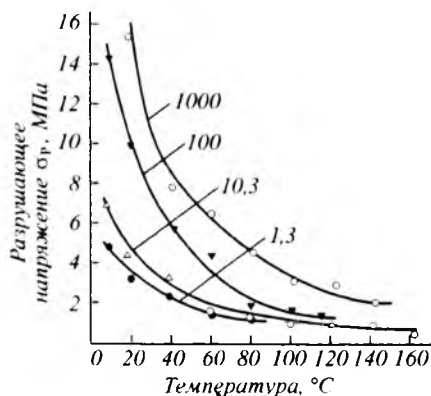


Рис. 5.5. Зависимость разрушающего напряжения, рассчитанного на действительное сечение образца, от температуры (числа у кривых означают скорость растяжения образца, мм/мин)

Характер и механизм разрушения полимеров зависят от их физического состояния во время деформирования.

Разрушение полимеров в стеклообразном состоянии начинается с образования микротрещин, являющихся концентраторами значительных напряжений. При дальнейшем повышении нагрузок микротрещины разрастаются, приводя к необратимым деформациям всего изделия. Увеличение их размеров происходит скачкообразно: после сравнительно медленного образования микротрещин и накопления внутренних напряжений происходит быстрое разрушение изделия с образованием поверхности раздела, изображенной на рис. 5.6.

Механическое разрушение полимеров в стеклообразном состоянии сопровождается разрывом образующих их макромолекул и образованием химически активных макрорадикалов. Особенно характерны такие явления при разрушении структурированных полимеров, в которых макромолекулы соединены между собой поперечными химическими связями. Образующиеся макрорадикалы обладают в отличие от исходных молекул высокой химической активностью.

Образование химически активных макрорадикалов при механическом разрушении полимеров используется в ряде технологических процессов производства материалов с заданными свойствами.

Поверхность разрушения хрупких полимеров имеет классическую, присущую и другим твердым материалам форму, что объясняется единым для всех материалов механизмом разрушения. Оно начинается в дефектных областях, протекает дискретно с возникновением вторичных центров разрушения в других дефектных зонах, причем все поверхности разрушения связаны с фронтом главной трещины. Изменяя условия, при которых происходит разрушение, можно получить схожие поверхности разрушения у материалов различной природы — металлов, пластмасс, керамик. С этой целью можно изменить скорость нагружения, температуру испытания или воздействовать на структуру материала. Свой вклад в картину разрушения вносят неоднородности и дефекты, всегда имеющиеся в реальном образце.

Иной является картина разрушения полимеров в высокоэластическом состоянии. Как уже говорилось выше, высокоэластическое состояние полимеров уникально и несвойственно никаким другим материалам. Полимеры в этом состоянии способны проявлять обратимые деформации, величина которых для некоторых из них достигает многих сотен процентов. Это является следствием способности макромолекул к конформационным превращениям.

На начальной стадии деформирования в полимерах, находящихся в высокоэластическом состоянии, происходит перераспределение на-



Рис. 5.6. Поверхность разрыва цилиндрического образца полиметилметакрилата (комнатная температура, скорость деформации 10 мм/мин)



Рис. 5.7. Образцы мягкой резины после разрыва

пряжений и образование тяжей. В результате уменьшения поперечного сечения образца происходит ориентация макромолекул, сопровождающаяся его упрочнением. В дальнейшем при повышении нагрузок и накоплении напряжений в образце появляются многочисленные трещины, одна из которых разрастается, приводя материал к разрушению.

Как видно из приведенной на рис. 5.7 фотографии, на образце имеются многочисленные мелкие трещины, по одной из которых произошло разделение образца.

При высокой скорости приложения нагрузки макромолекулы полимера не успевают изменить конформацию, и упрочнение полимера не происходит. Снижение температуры полимерного материала при испытании также приводит к тому, что медленная стадия разрушения не проявляется, и разрыв происходит по зеркальной поверхности раздела без образования многочисленных мелких трещин.

Картина разрушения полимеров была бы неполной, если бы мы не рассмотрели их поведение под нагрузкой при температуре вблизи температуры текучести. В этой области наблюдается так называемое пластическое разрушение, при котором материал необратимо деформируется под действием собственной массы.

При эксплуатации изделий из полимеров пластическое разрушение не имеет места, так как температура эксплуатации должна быть всегда много ниже температуры текучести. А при переработке полимеров в изделия их поведение вблизи температуры текучести имеет большое значение, так как материалы во многих технологических процессах для придания им требуемой формы нагреваются как раз до температур, близких к температуре текучести. Так происходит изготовление изделий сложной конфигурации из пленок и листов при термоформовании, а также при изготовлении полых изделий при экструзии с раздувом. Поэтому очень важно так выбрать температуру материала, чтобы он сохранял необходимую прочность и целостность при формовании. Но после формования в изделии не должны создаваться значительные остаточные напряжения, способные привести при его эксплуатации к необратимым деформациям вследствие раз-

вития релаксационных процессов. Именно для достижения этих противоположных целей такие процессы формования производят в очень узких интервалах температур вблизи температуры текучести.

5.2. Работоспособность полимеров при циклических нагрузках

Циклические нагрузки оказывают негативное влияние на работоспособность любых материалов. Известны случаи разрушения мостов при движении по ним солдат строевым шагом. Такие нагрузки возникают в деталях машин, совершающих вращательное и возвратно-поступательное движения, а также при вибрационных нагрузках в различных машинах, механизмах, строительных конструкциях. Многие ответственные узлы машин испытывают на воздействие циклических нагрузок. При испытаниях задаются частоты и амплитуды колебаний, характерные для условий эксплуатации этих изделий.

Работоспособность материалов при циклических нагрузках характеризуется усталостной прочностью σ_u и выносливостью N_b .

Усталостная прочность — это величина напряжения, при котором материал разрушается при заданном количестве циклов нагружения.

Выносливость определяется количеством циклов нагружения, которое выдерживает образец при заданном напряжении.

Выносливость полимерного материала зависит от его температуры, которая в процессе циклического нагружения возрастает, так как в образце происходит преобразование кинетической энергии в тепловую. В металлическом образце благодаря высокой теплопроводности образующаяся теплота рассеивается в окружающую среду, и повышение его температуры не происходит. Изделие из полимера, обладающего низкой теплопроводностью, в процессе циклического нагружения быстро разогревается, так как выделяющаяся теплота не рассеивается в окружающую среду, а накапливается в нем. При этом разогрев изделия тем интенсивнее, чем больше толщина его стенки. Повышение же температуры полимеров приводит к снижению их прочностных свойств.

Разрушение изделия из полимера при циклических нагрузках может происходить за счет постепенного повышения температуры и снижения жесткости вследствие того, что количество теплоты, генерируемой в материале, больше количества теплоты, рассеиваемой

в окружающую среду. Такой механизм разрушения характерен для полиамида, полипропилена, полиэтилена высокой плотности, фторопласта и др.

Ряд полимеров (полисульфон, непластифицированный поливинилхлорид и др.) при циклических нагрузках разрушаются, главным образом, за счет трещинообразования, так как количество генерируемой теплоты невелико, и она успевает рассеиваться в окружающую среду. Многие полимерные материалы занимают промежуточное положение. Их разрушение при циклических деформациях происходит благодаря протеканию обоих процессов, т. е. вследствие и трещинообразования и потери жесткости от повышения температуры.

Циклические нагрузки изменяют такие важные характеристики полимеров, как морозостойкость и теплостойкость. Морозостойкость полимеров при циклических нагрузках хуже, чем при статических испытаниях. Теплостойкость же полимерных материалов, наоборот, в динамических условиях выше, чем при статических испытаниях. Такое поведение полимеров, работающих при циклических нагрузках, необходимо учитывать при конструировании изделия и выборе материала для его изготовления, тщательно взвешивая условия эксплуатации. Так, например, эксплуатационные теплостойкость и морозостойкость уплотнительной прокладки из резины, находящейся под статической нагрузкой, и автопокрышки, работающей в динамических условиях, должны оцениваться различными методами.

На выносливость и усталостную прочность полимерных материалов сильно влияет надмолекулярная структура. В частности, наличие двухфазной структуры у смесей полимеров замедляет разрушение материалов.

Аналогичное влияние оказывают на полимеры упрочняющие наполнители. Из данных рис. 5.8 видно, что стеклонаполненный полиамид 66 обладает более высокой усталостной прочностью, чем исходный полимер.

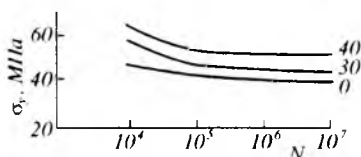


Рис. 5.8. Влияние динамической нагрузки (количества циклов N) на усталостную прочность (σ_u) полиамида 66: число у кривой означает содержание (%) стекловолокна в композиции

Учет этих явлений особенно важен при создании комплектующих изделий для машиностроения, в частности, для автомобилестроения, тракторостроения, других отраслей, выпускающих машины, в которых детали из полимеров работают в динамических условиях.

5.3. Релаксационные процессы в полимерах

Изменение состояния и свойств полимеров под воздействием внешних факторов протекает во времени, т. е. при любом внешнем воздействии в полимерах возникают релаксационные процессы.

Релаксацией называют процесс постепенного перехода термодинамической системы из неравновесного состояния, вызванного внешним воздействием, в равновесное.

Релаксационные процессы хорошо известны для металлов и сплавов и объясняются тем, что флуктуации энергии приводят к перемещению дислокаций, которые преодолевают соответствующие энергетические барьеры. Поэтому исходная дислокационная структура оказывает решающее влияние на процесс релаксации металлов.

В полимерах релаксационные процессы обусловлены тепловым движением макромолекул и их частей. Поэтому все внешние факторы, способные воздействовать на подвижность макромолекул и их сегментов, оказывают влияние на процессы релаксации полимеров. Повышение температуры, уменьшение энергии межмолекулярного взаимодействия, уменьшение размеров элементов надмолекулярной структуры приводят к ускорению достижения системой равновесного состояния, т. е. к ускорению релаксационных процессов.

Релаксационные процессы, протекающие в полимерах, характеризуются временем релаксации, которое зависит от структуры полимера, температуры и величины механического напряжения. Эта зависимость описывается уравнением

$$\tau = \tau_0 \cdot e^{(n_0 - \alpha \sigma) / RT},$$

где τ — время релаксации, с; σ — напряжение, МПа; R — газовая постоянная; T — температура, К; n_0 , α , τ_0 — константы, зависящие от структуры полимера.

За время релаксации принимают такой промежуток времени τ , в течение которого параметр, характеризующий отклонение системы от

статистически равновесного состояния, уменьшается при данных условиях в e раз, т. е. в 2,72 раза.

На рис. 5.9 показано, как влияет температура на время релаксации полимеров. С ее повышением скорость релаксации возрастает, так как увеличивается тепловое движение макромолекул и их частей, и полимер быстрее возвращается в равновесное состояние. Помимо температуры на процесс релаксации полимеров, так же как и металлов, влияют начальное напряжение и продолжительность действия нагрузки.

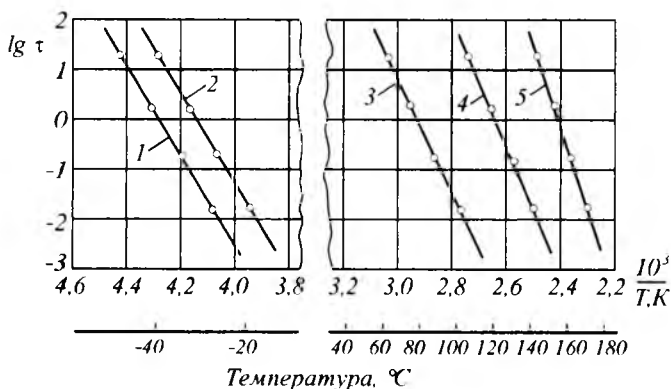


Рис. 5.9. Зависимость времени релаксации (τ) полимеров от температуры (T):

- 1, 2 — резины из натурального и хлоропренового каучуков соответственно;
3, 4, 5 — полиметилметакрилата с 30 и 10 % по массе пластификатора и без него соответственно

Для низкомолекулярных веществ характерно одно время релаксации. Продолжительность релаксационных процессов в низкомолекулярных жидкостях, например, составляет всего $10^{-18}—10^{-10}$ с.

Релаксацию полимеров можно описать только набором времен релаксации, что связано с наличием в нем макромолекул различной длины и самостоятельной подвижностью сегментов. Иначе говоря, спектр времен релаксации полимеров является следствием молекулярно-массового распределения и независимой подвижности частей макромолекул. Точно так же ведет себя металлическая струна: при воздействии на нее она колеблется как единое целое, и в то же время, но с другой частотой, колеблются и ее отдельные участки. Именно поэтому мы слышим и основной тон звучания струны, и его обертоны.

Каждое время релаксации полимера определяется скоростью конкретного релаксационного процесса, связанного с конформаци-

онными превращениями тех или иных фрагментов структуры полимера, стремящихся к статистическому равновесию. Поэтому время релаксации, определяемое экспериментально, является усредненным значением набора времен релаксации.

Полимерные вещества отчетливо проявляют две группы времен релаксации: короткие времена, связанные с колебаниями участков макромолекул, и длительные времена, являющиеся проявлением медленных процессов релаксации, за которые отвечают макромолекулы в целом.

Для полимеров времена релаксации измеряются минутами, месяцами и годами. Короткие времена мы можем наблюдать при исследовании полимерных материалов и при эксплуатации изделий из них. А вот длительно протекающие процессы с большим временем релаксации мы подчас заметить не в состоянии, поскольку внешне они могут не проявляться в течение всего времени эксплуатации изделия из полимера.

В этом случае релаксационные процессы описываются только коротким усредненным временем релаксации, и полимерная система считается условно равновесной. Этим часто пользуются в практических целях, например, при производстве ориентированных волокон и пленок, состояние которых после вытяжки является неравновесным, но процесс релаксации настолько медленный, что ориентация сохраняется сколь угодно долго при реальных температурах эксплуатации.

Однако с повышением температуры скорость релаксации растет. Если изделие, в котором полимер находится в неравновесном состоянии, попадает под воздействие высокой температуры, в нем могут появиться дефекты формы, которые прежде отсутствовали. Эти дефекты являются следствием ускорения релаксационных процессов.

Релаксационные процессы в полимерах необходимо учитывать не только при эксплуатации изделий, но и при их изготовлении, не допуская возникновения в них внутренних напряжений. Необходимо стремиться к тому, чтобы деформация полимера во время формования изделия была необратимой. В противном случае можно получить изделие с изменяющимися формой и размерами. Последнее явление часто встречается на практике, когда изготовленные изделия имеют утяжку и другие дефекты внешнего вида. В особо тяжелых случаях это приводит к образованию трещин во время изготовления и эксплуатации таких изделий.

Особо важно учитывать возможность ускорения медленно протекающих релаксационных процессов в тех случаях, когда изделие из

полимерного материала может эксплуатироваться в различных температурных условиях, например, в регионах с жарким климатом.

Таким образом, механические свойства полимеров определяются химическим строением макромолекул, молекулярной массой, молекулярно-массовым распределением, от которых в свою очередь зависят такие важнейшие характеристики полимеров, как термодинамическая гибкость макромолекул, величины температур стеклования, текучести и плавления.

Именно эти характеристики полимера, а также его надмолекулярная структура, зависящая не только от химического строения макромолекул, но и от технологии изготовления материала и изделий из него, определяют его поведение при механических нагрузках.

Знание этих характеристик материала, умение управлять ими позволяют обеспечить требуемое качество продукции, снизить ее себестоимость, определить допустимые нагрузки при эксплуатации, разработать оптимальную конструкцию изделия из полимерного материала.

Контрольные вопросы

1. Какими показателями оценивают прочностные свойства полимеров? Назовите факторы, влияющие на прочность полимеров.
2. Что такое модуль ползучести полимеров? Как он зависит от температуры?
3. Как зависит прочность полимеров от их молекулярной массы?
4. Что такое ориентационная вытяжка полимеров, как она влияет на их прочность? Приведите примеры использования ориентационной вытяжки при производстве полимерных материалов.
5. Каковы особенности поведения и разрушения полимеров в различных физических состояниях?
6. Что такое усталостная прочность и выносливость полимеров? Как они определяются? Как влияют циклические нагрузки на прочность, морозостойкость и теплостойкость полимеров?
7. Что такое релаксация напряжения? Каковы различия релаксационных процессов, протекающих в металлах и полимерах?
8. Что такое время релаксации? От чего зависит время релаксации полимеров? Почему полимеры характеризуются набором времен релаксации?
9. Почему и как следует учитывать релаксационные процессы?

Глава 6

СТАРЕНИЕ И СТАБИЛИЗАЦИЯ ПОЛИМЕРОВ

Со временем под воздействием факторов внешней среды изделия из полимерных материалов становятся более твердыми, теряют эластичность, растрескиваются, изменяют цвет и т. д. Необратимые изменения свойств полимеров при переработке, хранении и эксплуатации являются следствием процессов, происходящих в их химической и физической структуре под воздействием различных нагрузок, и называются *старением*.

Влияние внешних нагрузок, вызывающих старение композиционных материалов, различно как по механизму, так и по скорости и степени изменения их свойств.

Результатом воздействия внешних факторов на полимерные материалы являются разрывы основной цепи макромолекулы, разрывы поперечных связей между ними, образование двойных связей в основной цепи, отрыв радикалов и их присоединение к молекулярной цепи и другие изменения химического строения полимера. Скорость протекания этих процессов зависит от молекулярного строения, наличия в полимере примесей и добавок, его надмолекулярной структуры. Надмолекулярная структура влияет на транспортировку агрессивных компонентов внешней среды и активных радикалов, возникающих при старении, к реакционно-способным участкам макромолекул.

6.1. Виды воздействий, вызывающих старение полимеров

Важнейшими видами внешнего воздействия на полимерные материалы, приводящего к изменению их свойств, являются тепловое и световое воздействия, механические нагрузки, ионизирующее излучение, агрессивные среды и, в первую очередь, кислород, вода, другие жидкости и газы.

Особым видом воздействия является влияние микроорганизмов, приводящее к биологическому разрушению полимера.

Чаще всего на полимеры одновременно воздействуют несколько внешних факторов.

Значительные изменения происходят при *тепловом старении* полимеров (рис. 6.1). Химическая устойчивость полимеров при нагревании называется термостойкостью и определяется энергией разрыва химических связей. Роль температуры в процессе старения проявляется двояко.

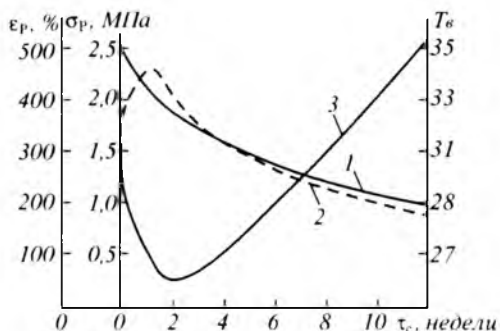


Рис. 6.1. Зависимость прочности при разрыве σ_p (1), относительного удлинения при разрыве ϵ_r (2) и твердости T_n (3) силиконового герметика от продолжительности старения τ_c при температуре 250 °C

С одной стороны, повышение температуры ускоряет релаксационные процессы, которые, в свою очередь, изменяют надмолекулярную структуру полимера, а следовательно, и физико-механические свойства. Хотя изменение надмолекулярной структуры и является обратимым процессом, однако практически воспользоваться этой обратимостью нельзя. Для этого необходимо разрушить форму изделия, перевести полимер в расплав или раствор, а затем заново отформовать и восстановить надмолекулярную структуру.

С другой стороны, повышение температуры способствует ускорению химических процессов разрушения макромолекул. Эти процессы необратимы, могут протекать с различной скоростью, причем скорость может изменяться в процессе старения.

Кислород, являющийся одной из наиболее *агрессивных сред*, значительно ускоряет процессы старения. Особенно негативно он влияет на тонкостенные полимерные изделия, в частности пленочные мате-

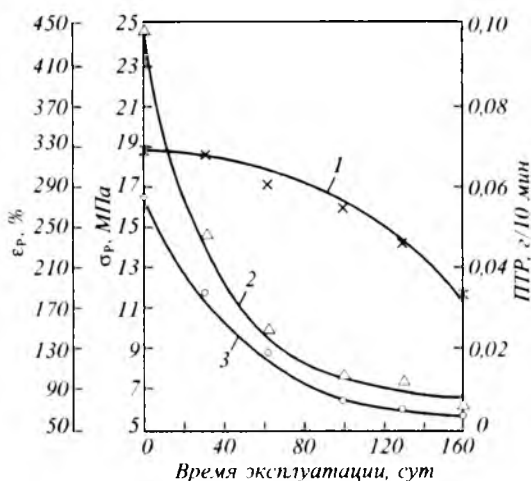


Рис. 6.2. Влияние продолжительности эксплуатации ПЭ пленки на разрушающее напряжение при растяжении σ_p (1), относительное удлинение при разрыве ϵ_p (2) и показатель текучести расплава ПТР (3)

риалы, искусственные кожи, тентовые материалы с полимерным покрытием и другие, поскольку кислород быстро диффундирует вглубь на всю толщину таких материалов (рис. 6.2).

Помимо кислорода агрессивными средами могут быть и другие вещества, вступающие во взаимодействие с полимером. Это могут быть жидкости и газы, которые действуют как растворители, разрушая надмолекулярную структуру, либо вступают в химические реакции с макромолекулами, разрушая химическое строение полимера.

Одним из наиболее часто встречающихся агрессивных веществ является *вода*, которая может воздействовать и физически (в этом случае полимер набухает), и химически (например, приводит к гидролизу полимера). Кроме того, вода может способствовать ускорению процессов старения под воздействием других агрессивных факторов. Склонность к гидролитической деструкции зависит от химического строения полимера и его надмолекулярной структуры.

Особенно интенсивно происходит деструкция полимеров при одновременном воздействии *тепла и кислорода*. Такое старение происходит не только при хранении и эксплуатации изделий из полимеров, но и в процессе их переработки, когда полимерные материалы подвергаются одновременно нагреванию и воздействию механических нагрузок, кислорода и нагреванию.

При *термоокислительной деструкции* происходит радикально-цепная реакция окисления полимеров, в результате которой происходит разрыв макромолекул с образованием макрорадикалов, воды, углекислого газа и других низкомолекулярных соединений. Конкретный механизм и состав продуктов реакции зависят от природы полимера. В результате термоокислительных процессов уменьшается молекулярная масса полимеров и ухудшаются все их свойства.

Термоокислительную деструкцию используют в технологических целях для модификации полимеров и получения продуктов с новыми свойствами, например, при пластикации каучуков.

Световое старение в полимерах происходит при воздействии *света*, особенно УФ-лучей и коротковолновой части видимого спектра. Поглощение полимером фотонов приводит к электронно-возбужденному состоянию части макромолекул, к разрыву химических связей между атомами и изменению химического строения полимера. Особенно интенсивно фотодеструкция протекает в присутствии кислорода. В результате светового старения ухудшаются механические, электрические, оптические свойства полимерного материала, исчезает блеск, на поверхности появляются трещины.

Интенсивность светового старения полимерного материала зависит от его способности поглощать УФ-лучи, от величины энергии химических связей в макромолекулах, от наличия примесей и добавок в материале.

Способность полимеров к фотоокислительной деструкции может быть использована при создании фоторазрушаемых полимеров, которые представляют интерес для производства одноразовой полимерной упаковки, что упрощает проблемы ее утилизации.

В результате воздействия интенсивных *звуковых колебаний* происходит *акустическое старение*, являющееся причиной усталостного разрушения полимерных материалов. В результате ухудшаются их физико-механические свойства, на поверхности изделий появляются трещины.

В то же время ультразвук используется для сварки полимерных материалов, ускорения релаксационных процессов в них.

Радиационное старение является следствием *ионизирующего излучения*, обладающего большой проникающей способностью. В результате радиационного старения свойства полимерного материала интенсивно изменяются во всем объеме независимо от толщины стенки изделия (рис. 6.3).

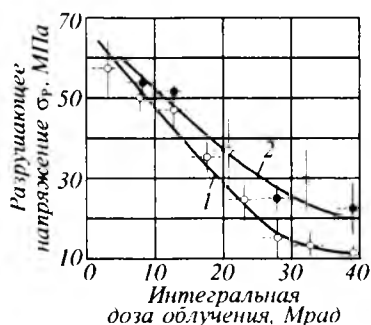


Рис. 6.3. Влияние интегральной дозы облучения на разрушающее напряжение полиметилметакрилата:

1 — в процессе облучения; 2 — после прекращения облучения

К ионизирующему излучению относятся рентгеновские и γ -лучи, потоки α и β частиц, ускоренных электронов и др. Под воздействием ионизирующего излучения одновременно протекают процессы деструкции и структурирования полимерных молекул, изменение надмолекулярной структуры полимера. В результате этого изменяется химический состав материала, образуются газообразные продукты деструкции, следствием чего является изменение физико-механических и других свойств материала.

Изменение свойств зависит от дозы облучения, причем с ее увеличением растет доля «обратимого» изменения прочности материала. Это связано с тем, что образующиеся в результате деструкции активные радикалы после прекращения облучения в течение какого-то времени образуют новые химические связи, которые повышают прочность материала.

Под действием радиации в результате образования свободных ионов и радикалов увеличиваются диэлектрические потери в полимерных материалах и растет электропроводимость, изменяются теплофизические и оптические свойства материалов.

Радиационная устойчивость зависит от химического строения полимера, технологии производства и переработки, а также от величины дозы облучения.

Влияние радиационного облучения на полимеры используется при твердофазной полимеризации с целью получения материалов с высокой чистотой и однородностью состава. Широко используется ионизирующее излучение для структурирования кремнийорганиче-

ских каучуков, полиэтилена, для химической модификации других полимеров.

Под воздействием *электрического поля* происходит увеличение диэлектрических потерь, полимер теряет диэлектрические свойства, что является следствием его деструкции. Наличие посторонних включений, воздействие высоких температур ускоряют процессы старения полимеров под влиянием электрического поля.

В результате *механического воздействия* происходит механохимическое старение полимеров, проявляющееся в уменьшении молекулярной массы за счет разрыва полимерных цепей. Главной причиной разрыва является неравномерность распределения нагрузки и возникновение участков с большой перенапряженностью. Для разрыва макромолекул достаточно незначительных, но длительно действующих нагрузок. При разрыве макромолекул возникают свободные радикалы, которые вступают в химические реакции и приводят к дальнейшему разрушению материала.

Механохимические процессы старения полимеров широко используются для получения материалов с заданными свойствами.

Несколько особняком стоит *биологическое старение* под воздействием *микроорганизмов*. Оно протекает с различной скоростью в зависимости от того, благоприятны ли условия внешней среды для развития микробиологического сообщества. Интенсивное развитие микроорганизмов, а следовательно, и биологическое старение полимеров происходит в отсутствие солнечного света при температуре 30—36 °С и относительной влажности 90—96 %. Особенно благоприятны для биологического старения естественные условия тропиков и субтропиков, где старение незащищенных полимеров протекает очень интенсивно.

Для большинства полимеров старение начинается не сразу, а по прошествии какого-то времени, различного для разных полимеров. Это время, предшествующее началу изменения свойств полимерного материала, называется индукционным периодом. Чем больше индукционный период, тем выше устойчивость материала к старению.

6.2. Стабилизация полимеров

Современная наука о полимерах научилась бороться с их старением. Разработаны многочисленные химические вещества, добавление которых в небольших количествах (0,5—3 %) в полимерную ком-

позицию позволяет подавить старение и повысить стабильность материалов. Такие вещества называются *стабилизаторами*.

Кроме того, существуют способы изменения химической структуры макромолекул путем включения в ее цепь стабильных сегментов. При этом, правда, наряду с повышением стабильности материала возможно изменение и других его свойств.

Еще один способ борьбы со старением полимеров заключается в направленном регулировании надмолекулярной структуры, что может быть достигнуто в процессе переработки материала без изменения химического строения макромолекул.

В технологической практике наиболее широко используется стабилизация полимерных материалов с помощью стабилизирующих добавок вследствие доступности стабилизаторов, простоты их использования и достижения необходимых результатов.

Механизм защиты полимеров от старения заключается в подавлении различных химических реакций, приводящих к изменению их молекулярного строения. Действие стабилизаторов заключается в акцептировании активных участников химических реакций, которыми являются кислород, другие агрессивные компоненты окружающей среды. Кроме того, и это самое главное, стабилизаторы связывают продукты деструкции полимерных молекул, которые являются активными центрами процесса старения.

В качестве стабилизаторов, препятствующих развитию таких реакций, используют некоторые низкомолекулярные вещества, которые прерывают химическую реакцию.

Стабилизаторы делятся на антиоксиданты, термостабилизаторы, светостабилизаторы, антиозонанты, антирады и др. *Антиоксиданты* защищают полимеры от окисления кислородом воздуха, *термостабилизаторы* — от термической деструкции, *светостабилизаторы* — от воздействия ультрафиолетовых лучей, *антиозонанты* — от воздействия озона и *антирады* защищают от радиационного старения.

Для создания полимерных материалов, устойчивых к различным факторам, влияющим на старение и при переработке, и при эксплуатации в различных условиях, в полимерную композицию вводят сразу несколько стабилизаторов с различными механизмами воздействия на процесс старения. При одновременном использовании нескольких стабилизаторов очень часто достигается синергический эффект, когда их воздействие выше суммарного эффекта от отдельного использования.

Как правило, стабилизирующим действием обладают соли органических кислот, оловоорганические соединения, азотсодержащие соединения, ароматические амины и другие низкомолекулярные вещества. Введение таких соединений в количестве 1—3 % позволяет исключить или существенно замедлить процессы старения в течение всего срока эксплуатации изделия из полимера.

Устойчивость полимерных материалов к биологическому старению повышают путем введения в полимерную композицию хлор- и сульфозамещенных фенолов, оксихинолина и его солей с медью, солей ртути и других веществ.

Стабилизация полимеров очень сложный процесс, изучению которого посвящено много работ. Большой вклад в исследование явлений старения и стабилизации полимеров внесли отечественные ученые и, в частности, научная школа лауреата Нобелевской премии, академика Н.Н. Семенова — автора учения о цепных реакциях.

Проблемы старения и стабилизации полимеров имеют большое значение для экономики. Если удастся продлить время жизни полимерных изделий за счет стабилизации в два раза, то это будет равносильно увеличению объемов их производства или сокращению потребности в них вдвое. Важно правильно прогнозировать время надежной эксплуатации («время жизни») полимерных изделий. При занижении этого показателя изделие снимается с эксплуатации до исчерпания ресурса, а при завышении может привести к аварии с катастрофическими последствиями.

Важная практическая задача → это использование процессов деструкции в качестве методов модификации полимерных изделий и получения материалов с новыми эксплуатационными свойствами.

Изучение процессов деструкции полимеров может быть весьма полезным для разработки технологий вторичного использования отработанных полимерных изделий. В настоящее время, когда количество отходов потребления полимеров постоянно растет, вопросы их переработки становятся крайне актуальными как для охраны окружающей среды, так и для экономики страны. Поэтому создание саморазлагающихся полимеров одноразового использования — важная проблема, в решении которой может помочь создание рациональных технологий организации деструкционных процессов.

Итак, свойства полимеров в процессе переработки, хранения и эксплуатации склонны изменяться под воздействием различных механических, химических, физических и биологических нагрузок. Сте-

пень изменения свойств под влиянием внешних факторов зависит от химического строения полимеров и их надмолекулярной структуры. Уменьшить или предотвратить изменение свойств полимеров под воздействием различных факторов можно путем их стабилизации с помощью специальных добавок.

При разработке изделий из полимерных материалов необходимо тщательно анализировать условия их эксплуатации, с учетом которых производить выбор материала и способы его защиты от старения.

Контрольные вопросы

1. Что называется старением полимеров?
2. Назовите виды старения полимеров и виды воздействий, вызывающих старение.
3. Какие изменения происходят в химической и физической структуре полимеров при старении?
4. Как влияет температура на старение полимеров?
5. Что такое термоокислительная деструкция полимеров?
6. Как называются вещества, подавляющие или приостанавливающие старение полимеров?
7. Какие виды веществ, замедляющих старение, вы знаете?

Глава 7

ВИДЫ И СВОЙСТВА ПЛАСТМАСС

7.1. Пластмассы общетехнического назначения

Основную массу производимых пластмасс составляют крупнотоннажные полимеры общего назначения. Суммарное производство полиэтилена, полипропилена, поливинилхлорида, полистирола и полиуретана составляет около 80 % от всего объема выпуска пластмасс. Основные физико-механические характеристики пластмасс общетехнического назначения приведены в табл. 7.1.

Полиэтилен — неполярный кристаллический линейный полимер, являющийся продуктом полимеризации этилена. Структура и свойства полиэтилена определяются способом его получения. Промышленность производит полиэтилен низкой плотности при высоком давлении (ПЭНП, или ПЭВД) и полиэтилен высокой плотности при низком и среднем давлении (ПЭВП, или, соответственно, ПЭНД и ПЭСД).

Степень кристалличности ПЭВД — 60 %, ПЭНД — 70—85 % и ПЭСД — 90 %. В надмолекулярных структурах полиэтилена присутствуют сферолиты размером от 1 до 20 мкм и фибриллы. Размеры и форма надмолекулярных образований зависят от технологии получения материала.

Молекулярная масса ПЭВД составляет 30—400 тыс., ПЭНД и ПЭСД — 50—800 тыс. От величины молекулярной массы в значительной мере зависят прочность при растяжении, относительное удлинение при разрыве, температура хрупкости, ударная вязкость и другие свойства.

Полиэтилен обладает достаточно высокими прочностными свойствами и в то же время эластичен и устойчив к ударным нагрузкам.

Таблица 7.1. Свойства пластмасс общетехнического назначения

Наименование показателя	Единица измерения	Вид полимера								
		Полиэтилен низкого давления	Полиэтилен высокого давления	СВМПЭ	Полипропилен	Поливинилхлорид	Полистирол	АБС	Полиметакрилат	Фторопласт-4
Плотность	г/см ³	0,95–0,96	0,92–0,93	0,93	0,92–0,93	1,35–1,43	1,05	1,04–1,05	1,19–1,20	2,15–2,44
Прочность при растяжении	МПа	18–45	10–17	45–50	30–35	40–60	35–50	40–55	70–100	14–35
		20–36	12	—	11	78–160	90–100	—	—	10–12
Изгиб		20–40	17–20	30–40	—	80–120	80–100	30–100	100–120	14–18
Ударная вязкость	кДж/м ²	2–150	Не ломается	Более 120	5–12	2–10	1,5–2,0	20–45	13–15	100
Относительное удлинение	%	50–1200	500–800	350–420	200–800	5–100	1,2–2,0	10–40	2,8–4,0	250–500
Теплостойкость по Вика	°C	120–125	80–90	—	95–110	70–85	85	104–115	105–144	110
Твердость по Бринеллю	МПа	49–60	17–25	40–50	60–65	130–160	140–200	10–200	215–300	30–40
Диэлектрическая проницаемость	—	2,2–2,4	2,2–2,3	—	2	3,24	2,49–2,60	2,9	2,5–3,4	1,9–2,2
Тангенс угла диэлектрических потерь	—	0,0002–0,0004	0,0002–0,0003	—	0,0003–0,0005	0,02	0,0003–0,0004	0,008	0,02–0,05	0,0002
Показатель преломления	—	—	—	—	—	1,544	1,59	—	1,49	1,375
Температура плавления	°C	124–132	103–110	200	172	—	—	—	160–200	327

Он сохраняет работоспособность в широком диапазоне температур от -120 до $100\text{ }^{\circ}\text{C}$.

У полиэтилена высокие диэлектрические свойства, сохраняющиеся при изменении температуры. В силу своей неполярности он обладает высокой химической стойкостью, которая возрастает с увеличением плотности. Полиэтилен не растворяется в органических растворителях и не склеивается по принятым для различных полярных полимеров технологиям.

При повышении температуры более $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ растворимость полиэтилена значительно увеличивается. Лучшей способностью к растворению обладает ПЭНП.

Полиэтилен обладает низкой газо- и паропроницаемостью, которые увеличиваются при снижении молекулярной массы.

Сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ). Среди полиолефинов выделяется сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ), обладающий ценными техническими свойствами, что позволяет использовать его в различных отраслях промышленности, в том числе для производства изделий специального назначения.

Макромолекулы СВМПЭ отличаются очень большой длиной и малой разветвленностью по сравнению с полиэтиленом низкого давления (ПЭНД). Молекулярная масса этого полимера — более 1,5 млн. СВМПЭ — полимер линейной структуры. Благодаря особенностям строения макромолекул и их большой длине кристаллизация СВМПЭ затруднена, и он имеет более низкую плотность и степень кристалличности по сравнению с ПЭНД. Надмолекулярная структура СВМПЭ состоит из сферолитов, составленных из ламелей. Изменение структуры полимера позволяет получить материал с принципиально новыми свойствами.

СВМПЭ по сравнению с ПЭНД обладает более высокими прочностью, износостойкостью, морозостойкостью, стойкостью к ударным нагрузкам, низким коэффициентом трения. В то же время плотность, твердость и модуль упругости СВМПЭ ниже, чем ПЭНД.

С увеличением молекулярной массы повышаются теплостойкость, прочность на разрыв, химическая стойкость, износостойкость и морозостойкость.

СВМПЭ инертен к большинству химических реагентов. Однако концентрированные серная и соляная кислоты, а также углеводороды — толуол, ксилол, трихлорэтилен взаимодействуют с СВМПЭ. Он также не стоек к действию окислителей, особенно при повышен-

ных температурах, что необходимо учитывать при переработке полимера.

При создании материалов для техники, эксплуатирующейся в условиях Крайнего Севера, решающее значение приобретает способность их сохранять свои эксплуатационные характеристики при низких температурах. СВМПЭ сохраняет высокие прочностные характеристики при низких температурах. Именно поэтому уплотнения из СВМПЭ применяются в условиях криогенных температур.

Характерной особенностью СВМПЭ является то, что при нагревании выше температуры плавления он не переходит в вязкотекучее состояние, а лишь в высокоэластическое, что вызывает трудности при его переработке. Температуры плавления для СВМПЭ, полученные разными исследователями, изменяются в довольно широком диапазоне температур (от 130 до 160 °С). Полное плавление кристаллической фазы происходит лишь при температурах свыше 200 °С. Перерабатывается СВМПЭ методами порошковой металлургии, горячим прессованием и экструзией. На свойства готовых изделий из СВМПЭ большое влияние оказывают методы получения и технологические параметры переработки. Температуры спекания СВМПЭ составляют 140—200 °С, причем спекание проводят в инертной среде, так как в присутствии кислорода воздуха при повышенных температурах СВМПЭ склонен к окислению.

СВМПЭ обладает хорошими триботехническими характеристиками, его отличают высокая износостойкость и низкий коэффициент трения. Стойкость к абразивному износу у СВМПЭ в 3—4 раза выше, чем у фторопласта, в пять раз выше, чем у полиамида. Поведение СВМПЭ с точки зрения трибологии незначительно отличается от поведения других кристаллических полимеров, в частности, ПТФЭ. Для него характерны аналогичные зависимости трибологических характеристик от нагрузки, скорости, пути скольжения и температуры.

Главными преимуществами этого материала являются:

- *хорошие антифрикционные свойства и высокая износостойкость* в сочетании с высокими физико-механическими свойствами и хорошей технологичностью позволяют применять СВМПЭ для изготовления деталей узлов трения машин;
- *низкий коэффициент трения скольжения* составляет в режиме сухого трения 0,07—0,20, а со смазкой — 0,05—0,1;
- *высокая химическая стойкость* к большинству химических реагентов, щелочам и их солям, неорганическим кислотам,

даже таким агрессивным, как уксусная, соляная и плавиковая;

- *высокая морозостойкость*. СВМПЭ сохраняет высокие прочностные характеристики в интервале температур эксплуатации от -200 до 85 °С;
- *физиологическая инертность*, стойкость к микроорганизмам и плесени позволяют использовать СВМПЭ в пищевой и медицинской промышленности (безопасные нетоксичные покрытия, конвейерные ленты, катетеры и трубки, имплантанты и даже хирургические нити);
- *высокие диэлектрические свойства* позволяют изготавливать из СВМПЭ электроизолирующие покрытия;
- *вибростойкость и хорошее поглощение шума*;
- *нулевое водопоглощение и несмачиваемость*;
- *хорошая обрабатываемость* механическими методами.

Специфические свойства СВМПЭ обуславливают и особые области применения. СВМПЭ используется там, где обычные марки ПЭНД и многих других полимеров не выдерживают жестких условий эксплуатации. СВМПЭ может выступать в качестве заменителя других, более дорогостоящих материалов (сталь, бронза, полиамид, фторопласт и др.), а может являться технически необходимым, т. е. единственно пригодным для данной цели материалом.

Наиболее эффективными областями применения СВМПЭ являются следующие.

Машиностроение

Детали бумагоделательных машин, гонки для ткацких станков, лента для металлорежущих станков, направляющие станков, оборудование для горнорудной промышленности, для керамических производств, для авиастроения, вагоностроения, сельскохозяйственного машиностроения (прокладки, уплотнители, ролики, валики, вкладыши, втулки, муфты, блоки, винты, подшипники, шестеренки, зубчатые колеса и т. п.).

Химическая промышленность

Облицовка и футеровка различных емкостей, машин и аппаратов; изготовление труб и фланцев, лопастей и валов мешалок, поплавков, прокладок и уплотнений, деталей клапанов, сальников и втулок для насосов; уплотнения между стеклянными и металличе-

скими трубопроводами, фильтры для очистки от агрессивных сред, сепарационные материалы, производство ионитных формованных катализаторов.

Подъемно-транспортное оборудование

Облицовка ковшов экскаваторов и щитов бульдозеров, направляющие устройства, ленты транспортеров, шнеки, цепные колеса, звездочки, ролики, диски, скребки и т. п.

Судостроение

Облицовка стен и ворот сухих доков, причальные отбойники. Такие покрытия (щиты-пластины) используются в виде полос и предназначены для облицовки больших поверхностей причальных стенок, пассажирских и грузовых причалов. Щиты-пластины из СВМПЭ отличаются очень низким коэффициентом трения, высокой устойчивостью к истиранию и работой в условиях низких температур (до -200°C). Облицовка разгрузочных бункеров плитами из СВМПЭ, буферных устройств на судах, систем водоснабжения и опреснения на морских судах.

Электротехника

Изоляторы, опоры, кабелепроводы, детали прерывателей тока, изолирующие детали в диапазоне высоких и сверхвысоких частот, зажимы и оболочки кабелей, контактные вкладыши штепселей, каркасы катодных ячеек, детали оборудования для электронной и часовой промышленности и т. п.

Криогенная техника

Манжеты, поршневые кольца, прокладки, уплотнения.

Медицина

Эндопротезы крупных суставов человека и животных и другие элементы внутреннего протезирования, ортопедические изделия.

Пищевая промышленность

Оборудование для кондитерской, хлебобулочной, мясной и молочной промышленности, транспортирующие шнеки для фруктовой пульпы, направляющие и отводные ролики в машинах для заполнения бутылок и наклейки этикеток, разделочные доски для приготовления пищи.

Спортивные товары

Ограждения хоккейных полей, синтетический каток — замена дорогостоящих холодильных установок для производства искусственного льда на быстромонтируемые скользящие поверхности из СВМПЭ, защитные шитки, полозья саней, покрытия кегельбанов, скользящая поверхность лыж, подкладки под лыжные ботинки, чехлы для коньков, клюшки, каски, лодки, волокна для теннисных ракеток, лески для рыбной ловли.

Текстильная промышленность

Сверхпрочные, высокомодульные волокна и нити, ремни, канаты, паруса и т. д.

Полипропилен — также карбоцепной линейный кристаллический неполярный полимер, который получают полимеризацией пропилена. В зависимости от условий синтеза полипропилен может иметь различную химическую структуру. Наиболее важными характеристиками обладает изотактический полипропилен. Молекулярная масса полипропилена составляет 300—700 тыс. Максимальная степень кристалличности изотактического полипропилена — 75 %.

ПП не растворяется в органических растворителях, устойчив к воздействию щелочей и воды, но недостаточно устойчив к воздействию сильных кислот (например, концентрированной азотной кислоты). ПП, так же как и ПЭ, обладает низкой газо-, паропроницаемостью.

ПП — хороший диэлектрик и теплоизолятор, причем его диэлектрические свойства сохраняются в широком диапазоне температур. ПП обладает высокой ударной прочностью, устойчивостью к многократным знакопеременным нагрузкам. Недостатком ПП является низкая морозостойкость, которая устраняется при создании смесей ПП с эластомерами, что позволяет повысить ударную прочность материала при низких температурах. На свойства ПП влияет степень ориентации полимера: ориентированные пленки и волокна из ПП сохраняют гибкость даже при температуре $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$, т. е. намного ниже температуры стеклования.

Износостойкость ПП достаточно высока и повышается с увеличением молекулярной массы. Полипропилен, так же как и ПЭ, практически не склеивается и не окрашивается. Производство цветных изделий из ПП возможно путем окраски полимера в массу при создании композиций.

Соединение изделий из полипропилена производится сваркой, однако для этого непригодна сварка в переменном электрическом поле высокой частоты, так как в силу своей неполярности этот полимер не нагревается от его воздействия.

Полипропилен нетоксичен и физиологически безвреден.

Поливинилхлорид — карбоцепной полярный полимер в основном линейного строения, получаемый полимеризацией винилхлорида. Молекулярная масса ПВХ — 30—150 тыс. Свойства материала сильно зависят от способа его получения.

Различают суспензионный и эмульсионный поливинилхлорид. Степень кристалличности ПВХ невелика и не превышает 10 %, основная масса материала имеет аморфную структуру. При обычных условиях ПВХ находится в стеклообразном состоянии и обладает низкой ударной прочностью и хрупкостью. Отличительной особенностью ПВХ является его хорошая способность к смешиванию с другими полимерами, низкомолекулярными пластификаторами и различными добавками, что позволяет изменять свойства исходного материала в заданных пределах.

Пластифицированный поливинилхлорид обладает высокой эластичностью, морозостойкостью, кожеподобностью, гибкостью даже при температурах до -60°C и другими важными характеристиками.

ПВХ практически не горит благодаря присутствию в макромолекулах атомов хлора. Полимер нетоксичен и физиологически безвреден.

Недостатком ПВХ является его высокая склонность к деструкции при термомеханическом воздействии, при которой вначале от макромолекулы отщепляется хлористый водород («дегидрохлорирование»), после чего происходят и другие процессы: окисление, разрыв макромолекул, структурирование и т. п. Продукты деструкции могут являться токсикантами. Поэтому для сохранения свойств ПВХ в процессе переработки и эксплуатации его стабилизируют с помощью различных стабилизаторов. В композицию вводят одновременно несколько низкомолекулярных веществ: термостабилизаторов, антиоксидантов, светостабилизаторов и др.

Полистирол — карбоцепной аморфный полимер линейного строения с молекулярной массой 60—250 тыс. Прочностные свойства полистирола возрастают с увеличением молекулярной массы до 250 000, а ударная вязкость повышается при увеличении молекулярной массы до 500 тыс. Увеличение молекулярной массы сопровожда-

ется снижением показателя текучести расплава, а твердость и модуль упругости при изгибе от нее мало зависят. Получают полистирол радикальной и суспензионной полимеризацией стирола.

Полистирол — отличный диэлектрик, он устойчив к радиационному облучению, к воздействию воды, щелочей и некоторых кислот (HCl, HBr и др.), хорошо растворяется во многих органических растворителях: ацетоне, сложных эфирах и др.

Полистирол легко разрушается при одновременном воздействии тепла, кислорода и механической нагрузки, а поэтому требует стабилизации сразу несколькими стабилизаторами.

Полистирол легко перерабатывается литьем под давлением и экструзией, его можно склеивать по обычной технологии, а также сваривать любыми известными способами. Изделия из полистирола легко окрашиваются как в массу, так и по поверхности.

Существенными недостатками полистирола являются низкие ударная вязкость и теплостойкость. Эти показатели существенно выше у сополимеров стирола. Сополимеры стирола обладают более высокой теплостойкостью, сопротивлением ударным нагрузкам, меньшей хрупкостью и большей устойчивостью к воздействию растворителей.

Среди сополимеров стирола большое значение имеют **ударопрочный полистирол, АБС-пластик** (акрилонитрилбутадиенстирол) и другие. Эти материалы имеют двухфазную структуру, состоящую из непрерывной полистирольной и дискретной каучуковой фаз. Содержание каучука в ударопрочном полистироле составляет 3—12 % по массе.

АБС-пластик содержит 5—25 % по массе бутадиенового или бутадиенстирольного каучука и 15—30 % по массе акрилонитрила и стирола. АБС-пластик обладает высокой прочностью, жесткостью, большой твердостью и изгибостойкостью, устойчив к воздействию динамических ударных нагрузок. Вода, масла, кислоты и щелочи, а также многие растворители не оказывают влияния на этот полимер. АБС-пластик хорошо перерабатывается термоформованием листа, а также литьем под давлением и экструзией.

Широко производится композиционный материал с более высокой ударной прочностью на основе смеси АБС и ПВХ.

Полиметилметакрилат — карбоцепной, полярный аморфный линейный полимер. Химическое строение полиметилметакрилата зависит от способа получения. Наибольшее значение имеет атактиче-

ский полимер, получаемый свободнорадикальной полимеризацией метилметакрилата. Молекулярная масса достигает нескольких миллионов.

Основным достоинством ПММА является высокая оптическая прозрачность, достигающая 92 %. Материал обладает высокими прочностными свойствами, устойчив к атмосферному старению, нетоксичен и физиологически безвреден, устойчив к воздействию разбавленных кислот и щелочей, растворяется во многих органических растворителях (дихлорэтане, ацетоне и др.), нерастворим в воде, спиртах, простых эфирах и др.

Полиметилметакрилат производится в виде листового материала и гранул и может перерабатываться термоформованием, литьем под давлением, экструзией и другими способами. ПММА широко применяется в качестве органического стекла, отличающегося высокой ударной вязкостью и низкой плотностью. Изделия из ПММА могут свариваться, склеиваться и при необходимости окрашиваться.

Полиуретаны — широкий класс пластмасс с очень различными свойствами: от эластичных до твердых, от пористых до монолитных, от аморфных до кристаллических. Отличительной особенностью всех полиуретанов является наличие в основной цепи макромолекулы уретановых групп (—NH—CO—O—), вследствие чего эти полимеры являются гетероцепными. Кроме уретановых, в макромолекулах полиуретанов могут присутствовать другие функциональные группы: амидные, мочевиновые, простые и сложные эфиры.

Полиуретаны получают поликонденсацией изоцианатов с соединениями, содержащими не менее двух гидроксильных групп в молекуле. Они могут иметь линейную и сетчатую структуру. И те, и другие могут быть аморфными и кристаллическими. Все зависит от природы исходных компонентов, использованных для их синтеза. Степень кристалличности может быть достаточно высокой: у линейных полиуретанов кристалличность достигает 70 %. Молекулярная масса линейных полимеров составляет 10—40 тыс. Они устойчивы к действию разбавленных минеральных и органических кислот, масел, некоторых органических растворителей.

Физико-механические свойства полиуретанов зависят от химической природы компонентов, использованных при синтезе, а также от условий его проведения. Свойства сетчатых полиуретанов зависят еще и от густоты поперечных связей. Из общего количества таких связей до 90 % приходится на физические связи между молекулами,

которые оказывают значительное влияние на свойства сетчатых полиуретанов.

Гибкость макромолекул, как известно, влияет на очень многие свойства полимеров. У полиуретанов гибкость макромолекул зависит от соотношения и природы их участков, образованных остатками молекул исходных диизоцианата и гидроксилсодержащего соединения. С увеличением гибкости макромолекул возрастает эластичность и снижаются температуры плавления и стеклования полиуретана.

Кристалличность полиуретанов зависит от природы гидроксилсодержащих компонентов. Увеличение степени кристалличности сопровождается снижением эластичности, относительного удлинения, а также ростом прочности, температуры плавления и твердости. О том, насколько сильно влияет природа исходного сырья на свойства полиуретанов, можно судить по данным табл. 7.2.

Таблица 7.2. Влияние химической природы диизоцианата на свойства полиуретанов*

Диизоцианат	Прочность при растяжении, МПа	Относительное удлинение, %	Остаточное удлинение, %	Модуль упругости при 300 % удлинении, МПа	Прочность при раздире, Н/мм
Нафтилendiизоцианат	30	500	85	21	35
4,4'-дифенил-метандиизоцианат	55	600	10	11	50

* Оба полимера получены на основе олигоэтиленадипината.

Полиуретан является одним из наиболее универсальных материалов, так как обладает следующими свойствами:

- *высокой прочностью* (превышает прочность резины в три раза);
- *низкой истираемостью* (износостойкость в три раза выше, чем у резины);
- *эластичностью* (относительное удлинение при разрыве в два раза больше, чем у резины);
- *высоким сопротивлением к многократным деформациям и раздиру*;
- *кислотостойкостью и стойкостью ко многим растворителям*;
- *стойкостью к высокому давлению* (до 100 МПа);
- *повышенной твердостью* (до 100 ед. по шкале Шора) с большим запасом прочности (качество, дающее возможность использования полиуретана взамен металлов). Полиуретановые ведущие

звездочки для машин на гусеничном ходу во многих случаях успешно заменяют металлические;

- *вибростойкостью и большой ударной вязкостью* (возможность изготовления полиуретановых приводных ремней, конвейерных лент, сит для грохотов в горнодобывающей промышленности, пружин, различных демпферов, элементов подвески транспортных средств и т. д.);
- *маслобензостойкостью* (увеличивается срок службы колес, покрытые полиуретаном, по сравнению с обрешиненными и каучуковыми, значительно дольше служат полиуретановые уплотнения в нефтепроводах);
- *низкой теплопроводностью* (сохранение упругости при низких температурах, рабочий температурный интервал от -50°C до 120°C позволяет использовать колеса с нанесенным полиуретаном и полиуретановые покрытия в складах-холодильниках, в горячих цехах (допустимо кратковременное повышение окружающей температуры до $120\text{—}140^{\circ}\text{C}$), а также для задач теплоизоляции);
- *высокими диэлектрическими свойствами* (позволяет изготавливать из полиуретана не только гидро-, термо-, но и токоизолирующие покрытия);
- *озоностойкостью*, полиуретан (в отличие от, например, резины) практически не разрушается при воздействии озона, что является одним из важных критериев выбора максимально долговечного материала для детали или защитного покрытия; водостойкость позволяет создавать гидроизолирующие покрытия на основе полиуретана;
- *стойкостью к микроорганизмам и плесени* и химической инертностью полиуретана (возможность использования его в пищевой и медицинской промышленности (безопасные нетоксичные покрытия, конвейерные ленты, катетеры и трубки, даже имплантаты)).

Особый интерес представляют литьевые полиуретановые композиции, позволяющие получать у потребителя детали оборудования с высокими техническими свойствами (табл. 7.3).

Возможность использования для синтеза полиуретанов широкого круга сырьевых материалов позволяет регулировать химическое строение макромолекул, надмолекулярную структуру полимеров и получать материалы с очень разными свойствами, необходимыми для

Таблица 7.3. Технические характеристики композиций из литьевого полиуретана

№ п/п	Наименование показателя	СКУ-7Л	СКУ-ПФЛ 100
1	Твердость по Шору А, усл. ед.	76—85	Не менее 86
2	Предел прочности при растяжении, МПа, не менее	30	30
3	Относительное удлинение при разрыве, %, не менее	370	300
4	Относительная остаточная деформация после разрыва, %, не более	4	10
5	Сопротивление раздиру, кН/м, не менее	30	54
6	Плотность, кг/м ³	1250	1200
7	Гидролитическая стойкость	Плохая	Высокая
8	Масло-, бензостойкость	Высокая	Плохая

решения материаловедческих задач. Это позволяет использовать полиуретаны для изготовления высокопрочных манжет, втулок, колец, сальников, эластичных вкладышей; полиуретановых приводных ремней, конвейерных лент, сит для грохотов в горнодобывающей промышленности, пружин, различных демпферов, элементов подвески транспортных средств и т. д.; изделий медицинского назначения (безопасных нетоксичных катетеров, трубок, имплантантов).

Политетрафторэтилен (фторопласт-4) — линейный кристаллический полимер со степенью кристалличности до 90 %. Молекулярная масса — от нескольких сотен тысяч до 10 млн. Политетрафторэтилен получают суспензионной и эмульсионной полимеризацией газообразного тетрафторэтилена.

Политетрафторэтилен обладает совершенно уникальной химической стойкостью: он не горит, не растворяется ни в каких растворителях, не вступает во взаимодействие с концентрированными кислотами и щелочами. Абсолютно нетоксичен и физиологически безвреден.

Фторопласт-4 — прекрасный диэлектрик, причем его высокие диэлектрические свойства не зависят ни от частоты электрического тока, ни от температуры эксплуатации. Фторопласт-4 является прекрасным антифрикционным материалом: его коэффициент трения

по стали менее 0,04. Еще одним достоинством этого материала является его высокая термостойкость: деструкция фторопласта-4 начинается после 415 °С.

Недостатком фторопласта-4 является его высокая ползучесть под действием даже незначительных механических нагрузок. Снижения ползучести можно достичь созданием композиционного материала на основе фторопласта-4 и наполнителей, таких как стекловолокно, углеродное волокно и др. Износостойкость таких материалов в сотни раз выше износостойкости исходного полимера.

Переработка фторопласта-4 представляет определенные трудности. Даже при температурах, близких к температуре деструкции, полимер обладает очень высокой вязкостью, не позволяющей изготавливать из него изделия известными для органических полимеров способами. Изделия из фторопласта-4 получают спеканием при 380 °С.

7.2. Пластмассы инженерно-технического назначения

Пластмассы инженерно-технического назначения по сравнению с пластмассами общетехнического назначения обладают более высокими прочностными свойствами, повышенной теплостойкостью, более высокой износостойкостью и другими важными техническими характеристиками (табл. 7.4).

Полиамиды — гетерогенные полимеры, содержащие в основной цепи макромолекулы амидные группы ($-\text{CO}-\text{NH}-$), могут быть алифатическими и ароматическими соединениями и в зависимости от химического состава иметь линейное, разветвленное или сетчатое строение. Получают полиамиды поликонденсацией и полимеризацией.

Молекулярная масса полиамидов зависит от соотношения исходных реагентов. У алифатических ПА она составляет 10—30 тыс. Химическое строение полимеров многообразно, так как для их синтеза может использоваться большое количество различных исходных соединений. Полиамиды могут быть аморфными и кристаллическими.

Макромолекулы полиамидов связаны между собой водородными связями, что обеспечивает полимерам высокую теплостойкость.

Физико-механические свойства полиамидов определяются высокой степенью кристалличности, которая достигает 60 %. Прочност-

Таблица 7.4. Свойства инженерно-технических пластмасс

Наименование показателя	Единица измерения	Вид полимера				
		полиамиды	поликарбонаты	полиэтилентерефталат	полифениленоксид	полиформальдегид
Плотность	г/см ³	1,10—1,36	1,2	1,33—1,46	1,06	1,43
Прочность при: растяжении сжатии изгибе	МПа	60—120 50—320 25—100	56—78 77—95 77—120	50—70 80—100 70—90	60—80 — 87—107	68—71 110—130 100—120
Ударная вязкость	кДж/м ²	120—170	250—500	15—30	40	90—120
Относительное удлинение	%	100—400	50—110	70	12—30	15—45
Теплостойкость по Вика	°С	160—230	150—165	—	—	167
Твердость по Бринеллю	МПа	46—340	150—160	95—110	90—120*	150—180
Диэлектрическая проницаемость	—	3,2—4,6	2,17—2,96	3,0—3,2	2,5—2,6	3,7—3,8
Тангенс угла диэлектрических потерь	—	0,02—0,04	0,007—0,0009 *	0,003	0,003—0,004	0,004
Показатель преломления	—	—	1,56—1,65	1,57	—	—
Температура плавления	°С	180—430	220—270	255—265	260	173—180

ные показатели, модуль упругости при растяжении, твердость полиамидов повышаются с увеличением степени кристалличности, а ударная вязкость и водопоглощение снижаются.

Полиамиды легко поддаются ориентации, что используется при производстве высокопрочных полиамидных волокон (капрона) и пленок. При ориентации прочность при растяжении пленок увеличивается более чем в 15 раз.

Полиамиды неустойчивы к воздействию кислот и щелочей, воздействию ультрафиолетового излучения; одновременное воздействие нагревания и кислорода приводит к деструкции полиамидов.

Ароматические полиамиды отличаются более высокими температурой плавления и термостойкостью, высокой твердостью, лучшими диэлектрическими свойствами и устойчивостью к ионизирующему излучению.

Введение различных добавок (наполнителей, пластификаторов, стабилизаторов, антипиренов) позволяет значительно улучшить свойства полиамидов.

Переработку полиамидов производят литьем под давлением, экструзией, в том числе экструзией с раздувом; возможна также и механическая обработка блочного полиамида с целью получения изделия заданной конфигурации.

Основные достоинства полиамидов:

- высокие прочность, модуль упругости и ударная вязкость;
- высокое сопротивление истиранию и абразивному износу;
- отличные электроизоляционные свойства;
- химическая стойкость к различным агрессивным средам, кроме кислот;
- отличная газопроницаемость;
- высокая теплостойкость.

Поликарбонаты — сложные полиэфиры угольной кислоты и диоксисоединений, получаемые поликонденсацией, являются гетероцепными соединениями, поскольку в главной цепи макромолекулы присутствует сложноэфирная группа ($-\text{O}-\text{CO}-$). Структура поликарбонатов может быть линейной, разветвленной и сетчатой. Наилучшими свойствами обладают поликарбонаты линейной структуры на основе ароматических соединений. Широкое применение находит поликарбонат на основе бисфенола А. Молекулярная масса поликарбонатов зависит от условий синтеза; оптимальными свойствами обладают полимеры с молекулярной массой 25—50 тыс.

Ароматический поликарбонат — аморфный полимер с низкой степенью кристалличности. Межмолекулярное взаимодействие в поликарбонате обязано высокой полярности карбонатных групп. Свойства поликарбонатов зависят от природы исходных продуктов, вступающих во взаимодействие при поликонденсации. Так, температура плавления различных ароматических поликарбонатов изменяется от 150 до 270 °С, а температура стеклования — от 95 до 180 °С в зависи-

мости от химического строения исходного ароматического дифенола.

Поликарбонаты обладают высокой тепло- и термостойкостью, некоторые из них длительно работоспособны при температуре 300 °С, а их деструкция начинается после 330 °С. У них высокие прочностные свойства, низкая ползучесть и усадка. Материал обладает высокими диэлектрическими и оптическими свойствами. Прозрачность поликарбонатного стекла достигает 90 %. Поликарбонаты устойчивы к ультрафиолету и атмосферным воздействиям (воде, кислороду) и не нуждаются в применении антиоксидантов и светостабилизаторов. Полимер нетоксичен и физиологически безвреден.

Переработку поликарбонатов можно производить любыми известными для термопластичных полимеров методами: литьем под давлением, экструзией, в том числе экструзией с раздувом, прессованием. Кроме того, изделия из поликарбоната можно получать с помощью механической обработки, их можно склеивать, сваривать и т. п.

Важнейшими преимуществами поликарбоната являются:

- высокие прочность и ударная вязкость;
- высокая оптическая прозрачность;
- чрезвычайно высокая огнестойкость;
- низкая усадка;
- отличные гигиенические свойства.

Полиэтилентерефталат — гетероцепной полимер, имеющий в составе макромолекулы сложноэфирную группу ($-\text{O}-\text{CO}-$), получается поликонденсацией терефталевой кислоты с этиленгликолем, при синтезе имеет аморфное строение, но при переработке кристаллизуется при 80 °С. Степень кристалличности неориентированного ПЭТФ — 40—45 %. Легко поддается ориентации. Степень кристалличности ориентированного полимера — 60—65 %. В результате ориентации прочность при растяжении пленки из ПЭТФ увеличивается в 5—6 раз, кроме того, повышаются термостойкость и диэлектрические свойства.

Полимер устойчив при комнатной температуре к воздействию разбавленных кислот, щелочей и других агрессивных жидкостей. Материал обладает низкой гигроскопичностью. Работоспособность изделий из ПЭТФ ограничивается интервалом температур от –60 до 170 °С. Высокая термостойкость полиэтилентерефталата позволяет перерабатывать его при температуре 180—200 °С. Для устранения

термодеструкционных процессов при более высокой температуре (280—300 °С) необходимо вводить в состав композиции стабилизаторы.

ПЭТФ устойчив к ультрафиолетовому, рентгеновскому и γ -облучению.

Основное назначение ПЭТФ — изготовление волокон, пленочных материалов и тары для упаковки пищевых продуктов. Переработку ПЭТФ можно производить литьем под давлением, экструзией, в том числе экструзией с раздувом, термоформованием и другими способами.

Отличительные особенности полиэтилентерефталата:

- высокие прочностные свойства;
- хорошие теплостойкость и морозостойкость;
- низкая гигроскопичность;
- оптическая прозрачность;
- высокая термостойкость;
- отличные диэлектрические свойства;
- низкая газопроницаемость.

Полифениленоксид — простой ароматический гетероцепной полиэфир, имеет линейное строение. ПФО получают поликонденсацией, промышленный полимер имеет молекулярную массу 25—30 тыс. Известен под торговыми названиями норил (США), арилокс (Россия). ПФО отличается высокой прочностью и теплостойкостью: при нагревании на воздухе деструкция начинается при 200 °С. Пластик устойчив к воздействию кипящей воды, кислот и щелочей, микроорганизмов, а также радиационного излучения, растворяется во многих известных растворителях.

Полимер выпускается в ненаполненном и наполненном стекловолокном виде. Наполнитель, содержание которого составляет 20 или 30 % по массе, повышает прочность при растяжении и изгибе, модуль упругости ПФО. Переработку ПФО производят литьем под давлением, экструзией, каландрованием и другими способами.

Помимо уже отмеченных высокой прочности, теплостойкости, радиационной стойкости, достоинствами ПФО являются:

- высокая огнестойкость;
- низкая усадка при формовании;
- низкое водопоглощение;
- низкая плотность;
- высокие электроизоляционные свойства.

Полиформальдегид и его сополимеры — гетероцепные линейные полимеры полиацетального строения, имеющие в составе макромолекул кислород, — получают путем полимеризации.

Молекулярная масса промышленных марок полиформальдегида 50—150 тыс.

Кристаллизующийся полимер со степенью кристалличности 70—100 % обладает удовлетворительной термостойкостью: в отсутствие кислорода устойчив до 250 °С.

Полиформальдегид и его сополимеры обладают хорошими прочностными свойствами, высокой ударной прочностью при знакопеременных нагрузках, низкой ползучестью при нагревании и отличной стабильностью размеров.

Полимер прекрасно перерабатывается литьем под давлением и экструзией, из него можно изготавливать изделия с очень тонкой стенкой.

Отличительные свойства полиформальдегида:

- высокая прочность;
- устойчивость к знакопеременным нагрузкам;
- высокое сопротивление истиранию и абразивному износу;
- высокие электроизоляционные свойства;
- удовлетворительная теплостойкость (~ 100 °С).

Недостатки полиформальдегида — горючесть и высокая усадка при формовании.

Полиформальдегид производится под торговым названием «дельрин».

Полибутилентерефталат — гетероцепной полимер, в составе макромолекулы имеет сложноэфирную группу ($-\text{O}-\text{CO}-$). Высокопрочный термостойкий полимер. Отличительные свойства ПБТФ:

- прекрасная формуемость литьем под давлением даже при изготовлении тонкостенных изделий;
- высокая усталостная прочность;
- высокое сопротивление истиранию и абразивному износу;
- атмосферостойкость;
- отличные диэлектрические свойства.

Как правило, используются стеклонаполненные композиции на основе ПБТФ, которые имеют прочность при разрыве до 135 МПа: введение стеклонаполнителя повышает прочность материала на 150 %. Полибутилентерефталат выпускается под торговым названием «целанекс».

7.3. Высокотеплостойкие инженерно-технические пластмассы

Эта группа пластмасс отличается сочетанием высоких прочностных свойств и теплостойкости. У них отличные диэлектрические свойства и высокая устойчивость к воздействию агрессивных сред. Объемы их производства и применения относительно невелики, но уникальность их характеристик делает их незаменимыми в ряде отраслей техники. Основные свойства высокотеплостойких инженерно-технических пластмасс приведены в табл. 7.5.

Таблица 7.5. Свойства высокотеплостойких инженерно-технических пластмасс

Наименование показателя	Единица измерения	Вид полимера				
		поли-сульфон	полиари-латы	фенилон	поли-имиды	полибен-зоксазолы
Плотность	г/см ³	1,14—1,24	1,17—1,27	1,33	1,35—1,38	1,35—1,40
Прочность при: растяжении сжатии изгибе	МПа	52—71	50	100—120	100—300	110—170
		—	150	210—230	—	—
		77—108	80	130—150	—	—
Ударная вязкость	кДж/м ²	4—24	30	20—30	60—120	—
Относительное удлинение	%	50—100	20—80	4	10—150	7—50
Теплостойкость по Вика	°C	180—200	210—280	270	265	—
Твердость по Бринеллю	МПа	—	90	300—330	—	—
Диэлектрическая проницаемость	—	3,14	3,0—3,7	5,5	3,0—3,5	3,5
Тангенс угла ди-электрических потерь	—	0,0003	0,005	0,015	0,001—0,0015	0,0025
Показатель пре-ломления	—	1,63	—	—	—	—
Температура плавления	°C	255—410	>500	430	>400	>400

Полиэфирсульфоны — полярные гетероцепные полимеры, в главной цепи макромолекул которых содержится группа ($-\text{SO}_2-$). Структура полиэфирсульфонов зависит от химической природы, большинство из них аморфны и имеют температуру стеклования $200-250\text{ }^{\circ}\text{C}$. Полиэфирсульфоны чрезвычайно прочные и термостойкие материалы. Кристаллизующиеся полиэфирсульфоны плавятся при температуре около $400\text{ }^{\circ}\text{C}$. Они сохраняют свойства при многократном нагревании и плавлении.

Молекулярная масса полиэфирсульфона, применяемого в промышленности, — $25-60$ тыс. Полимер получают поликонденсацией.

Физические и электрические свойства полиэфирсульфона не изменяются в интервале температур от -100 до $175\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Полиэфирсульфон относится к самозатухающим полимерам, является отличным диэлектриком. Допускает кратковременную эксплуатацию при $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ и длительную при $260\text{ }^{\circ}\text{C}$. При температуре $280\text{ }^{\circ}\text{C}$ модуль упругости при сжатии составляет 900 МПа , а модуль упругости при изгибе — 1700 МПа . Еще более высокими механическими свойствами и термостойкостью обладает полиэфирсульфон, наполненный 30% стекловолокна: его модуль упругости при растяжении равен 7600 МПа .

Полисульфон перерабатывают прессованием, экструзией и литьем под давлением при высоких температурах: температура расплава полисульфона должна быть $345-400\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Основные достоинства полисульфона:

- очень высокие прочностные свойства;
- высокая термостойкость и морозостойкость;
- высокая термостойкость;
- прекрасные диэлектрические свойства;
- стабильность свойств в широком интервале температур;
- устойчивость к воздействию растворителей и разбавленных кислот.

Полиарилаты — гетероцепные полимеры сложноэфирного строения, макромолекулы которых содержат в главной цепи кислород. Полиарилаты получают поликонденсацией. Наибольший практический интерес представляют ароматические полиарилаты с молекулярной массой 28 тыс.

Свойства полиарилатов зависят от химического строения и физической структуры. Они могут быть аморфными и кристаллическими. Степень кристалличности зависит от природы и способа получения

полиарилатов. И те, и другие обладают высокой тепло- и термостойкостью. Аморфные полиарилаты растворяются в органических растворителях и размягчаются при 300—360 °С. Температура плавления кристаллических полиарилатов более 400 °С, они практически не растворяются в обычных растворителях.

Полимеры обладают высокими диэлектрическими свойствами, устойчивы к воздействию разбавленных кислот и некоторых растворителей, но нестойки при воздействии щелочей. С увеличением степени кристалличности устойчивость полиарилатов к действию агрессивных сред увеличивается.

Формование изделий из полиарилатов осуществляют прессованием, литьем под давлением и спеканием порошкообразного полимера.

Отличительные особенности полиарилатов:

- высокие тепло- и термостойкость;
- хорошие механические свойства;
- высокие диэлектрические характеристики;
- устойчивость к воздействию агрессивных сред;
- способность к пленко- и волокнообразованию из растворов.

Фенилон — линейный гетероцепной полярный ароматический полиамид, в главной цепи макромолекул которого содержатся атомы азота и кислорода. Получают методом поликонденсации. Аморфный полимер имеет температуру стеклования 270 °С. При нагревании до 340—360 °С фенилон кристаллизуется. Температура плавления кристаллического фенилона составляет 430 °С.

Сополимеры фенилона также имеют аморфную структуру, но, в отличие от фенилона, при нагревании не кристаллизуются и имеют высокую температуру стеклования (310 °С), что облегчает их переработку в изделия.

Молекулярная масса фенилона и его сополимеров, пригодных для переработки прессованием и литьем под давлением, составляет 20—120 тыс. Переработка фенилона и его сополимеров проводится при высоких температурах: прессование фенилона — при 320—340 °С, литье под давлением сополимеров фенилона — при 360—390 °С. Отформованные изделия легко обрабатываются на токарных, фрезерных, сверлильных станках.

Пластик обладает высокими прочностными свойствами в широком интервале температур от –70 до 250 °С, не горит и устойчив к воздействию бензина, масла, горячей воды, кислот и щелочей, а также ионизирующего излучения.

Отличительные особенности фенилона и его сополимеров:

- высокая прочность;
- высокие тепло- и термостойкость;
- высокая морозостойкость;
- устойчивость к агрессивным средам;
- негорючесть;
- радиационная стойкость;
- удовлетворительная грибостойкость.

Полиимиды — большой класс гетероцепных полимеров, общей особенностью химического строения которых является наличие в макромолекуле имидной группы. Они могут быть линейными и трехмерными. Наиболее ценными свойствами обладают ароматические линейные полиимиды: они могут длительно эксплуатироваться без изменения свойств в интервале температур от -200 до 300 °С. Такие полимеры получают поликонденсацией; они имеют молекулярную массу 50 — 100 тыс.

Ароматические полиимиды — негорючие материалы преимущественно аморфной структуры со сравнительно высокой для полимеров плотностью.

Многие свойства полиимидов являются следствием сильного межмолекулярного взаимодействия; они не растворяются в органических растворителях, температура плавления полиимидов более 400 °С.

Полиимиды обладают высокой прочностью и модулем упругости. Ориентированные пленки из полиимидов имеют модуль упругости 3000 — $10\,000$ МПа. Прочность неориентированных пленок из полиимидов достигает 300 МПа.

Ароматические полиимиды — хорошие диэлектрики. Изделия из них имеют стабильные размеры в широком интервале температур. Некоторые ароматические полиимиды устойчивы при температуре 500 °С.

Эти полимеры устойчивы не только при высоких температурах, но и при облучении частицами с высокой энергией (радиационно устойчивы). Кроме того, они обладают антифрикционными свойствами.

Технология переработки полиимидов имеет свои особенности из-за очень высокой температуры размягчения. Формование из них изделий методом литья под давлением возможно при температуре 380 — 390 °С. Изделия из полиимидов можно прессовать и подвергать механической обработке. Некоторые виды полиимидов можно пере-

рабатывать прессованием со спеканием, аналогично технологии, принятой в порошковой металлургии.

Наиболее важные свойства полиимидов:

- высокая теплостойкость;
- высокая прочность;
- длительная термостойкость;
- радиационная стойкость;
- высокие антифрикционные свойства;
- хорошие диэлектрические свойства;
- высокая размерная стабильность в широком интервале температур.

Полибензоксазолы — гетероцепные полимеры, получаемые поликонденсацией, как правило, имеющие кристаллическое строение.

Полибензоксазолы обладают высокой прочностью и термостойкостью, их свойства не изменяются при длительном пребывании в вакууме при 400 °С, а на воздухе они сохраняют свои свойства при такой температуре в течение трех часов. Термодеструкция полибензоксазолов начинается после 450 °С. Отличительной особенностью этих полимеров является проявление ими люминесценции, растворы полибензоксазолов в концентрированных серной и фосфорной кислотах обладают флуоресценцией.

7.4. Термореактивные пластмассы

Термореактивными пластмассами, или реактопластами, называют полимерные материалы, между молекулами которых имеются химические поперечные связи. Такие пластмассы, обладающие трехмерной сетчатой структурой, не способны переходить в вязкотекучее состояние или плавиться. Получают реактопласты из олигомеров или даже из мономеров, при этом синтез реактопласта происходит одновременно с формованием изделия из него.

Как правило, мономеры и олигомеры, молекулярная масса которых не превышает 1000, являются жидкостями, что значительно облегчает многие технологические процессы производства изделий из реактопластов. Образование макромолекул и трехмерной структуры в реактопластах происходит с участием низкомолекулярного отвердителя либо под воздействием высокой температуры, радиационного излучения и других факторов.

По сравнению с термопластами общего назначения реактопласты имеют более высокие твердость, модуль упругости, теплостойкость, усталостную прочность и другие показатели. Всем этим они обязаны наличию трехмерной структуры. Однако созданные в последние годы конструкционные пластмассы, о которых шла речь выше, способны не только конкурировать с реактопластами, но и по многим показателям превосходят их. А если принять во внимание лучшую технологичность высокотеплостойких термопластов по сравнению с реактопластами, то понятно, что применение реактопластов постепенно сокращается. Однако есть области, где они успешно применяются. Это, например, очень важное применение термореактивных пластмасс для изготовления армированных композиционных материалов с полимерной матрицей.

Высокие прочностные свойства, теплостойкость, диэлектрические характеристики, устойчивость к растворителям и агрессивным средам, а также низкая стоимость делают реактопласты конкурентоспособными и более предпочтительными по сравнению с инженерными пластиками для изготовления изделий электротехнического назначения, высоконагруженных деталей машин и механизмов и для других целей.

Есть и другие области, в которых использование реактопластов продолжает оставаться актуальным, хотя ограничивается всевозрастающими требованиями к охране окружающей среды и, в частности, к возможности утилизировать отходы производства и применения этих материалов и изделий из них.

Изготовление изделий из реактопластов осуществляется прессованием, литьем под давлением, контактным формованием.

Важнейшими свойствами сырья для производства изделий из реактопластов являются текучесть, гранулометрический состав, скорость отверждения, жизнеспособность, содержание летучих.

К реактопластам относятся фенопласты, аминопласты, полиэфирные и кремнийорганические пластмассы, некоторые виды полиуретанов и другие полимерные материалы.

Синтез реактопластов происходит в несколько стадий, причем последняя стадия совмещается с процессом формования изделия. На первой стадии получают олигомер с молекулярной массой 500—1000. Это, как правило, вязкая жидкость.

Производство олигомеров осуществляется путем синтеза на химических предприятиях. Обладая низкой вязкостью, олигомеры лег-

ко смешиваются с твердыми наполнителями, в том числе непрерывными.

Формование изделий производится в специальных формах. Они могут быть очень простыми по конструкции в случае формования изделий из заливочных компаундов. Для прессования изделий из реактопластов при высоких давлениях и температурах используются формы сложной конструкции. Во всех случаях, проектируя такую форму, нужно учитывать, что при отверждении реактопласты дают большую усадку, т. е. размер отформованного изделия значительно отличается от размера формы.

Отверждение олигомеров сопровождается не только образованием трехмерной сетки, но и увеличением молекулярной массы, т. е. при этом происходит превращение олигомера в полимер. Это превращение может происходить по принципу поликонденсации или полимеризации.

Наибольшее распространение при производстве реактопластов получили следующие олигомеры:

- фенолоформальдегидные смолы;
- эпоксидные смолы;
- полиэфирные смолы;
- кремнийорганические смолы;
- олигоэфируретаны;
- олигоэфиракрилаты.

Как правило, реактопласты содержат значительное количество минеральных, полимерных, металлических и других наполнителей.

Наполнитель может быть в виде дисперсной и в виде непрерывной фазы. Дисперсные наполнители — это порошки или короткие волокна. Непрерывные наполнители — это листы, ленты, нити, жгуты, сетки и т. п.

Тип, вид и содержание наполнителя принципиально влияют на свойства реактопласта, изменяя их значения в десятки и сотни раз.

Таким образом, химическая промышленность выпускает в широком ассортименте полимерные материалы, способные удовлетворить разнообразные технические требования. Еще большие возможности получать материалы с высокими эксплуатационными свойствами дает проектирование композиционных материалов на их основе. Создавая смеси полимеров друг с другом, а также с различными добавками, можно направленно изменять свойства базовых полимеров в широких пределах.

Контрольные вопросы

1. Назовите пластмассы общетехнического назначения.
2. Каковы основные особенности полиэтилена, полипропилена, поливинилхлорида, полистирола, полиметилметакрилата, политетрафторэтилена?
3. Назовите пластмассы инженерно-технического назначения.
4. Каковы свойства полиамидов, поликарбонатов, полиэтилентерефталата, полибутилентерефталата, полифениленоксида, полиформальдегида?
5. Назовите высокотеплостойкие инженерно-технические пластики.
6. Каковы основные характеристики полиарилатов, фенилона, полиимидов, полибензоксазолов?
7. Что такое термореактивные пластмассы? Каковы их важнейшие особенности? Приведите примеры термореактивных пластмасс.

Глава 8

СОЗДАНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ С ЗАДАННЫМИ СВОЙСТВАМИ. ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ

С целью создания материалов с заданными свойствами базовые полимеры смешивают с другими веществами. Как правило, современные полимерные материалы являются многокомпонентными системами, в которых наряду с полимерной основой присутствуют различные добавки. Содержание добавок в полимерной композиции может изменяться в очень широких пределах. В зависимости от поставленной задачи, вида добавки и природы полимера оно может составлять от долей процента до 95 %.

Введением добавок можно изменять физико-механические, теплофизические, оптические, электрические, фрикционные и другие эксплуатационные характеристики исходного (базового) полимера.

Направленное изменение свойств базового полимера достигается путем введения:

- наполнителей для упрочнения и (или) удешевления материала;
- пластификаторов для улучшения технологических и эксплуатационных свойств;
- стабилизаторов для повышения технологической и эксплуатационной стабильности;
- фрикционных и антифрикционных добавок;
- добавок, регулирующих теплопроводность и электропроводность;
- антипиренов, снижающих горючесть;
- фунгицидов, повышающих устойчивость к воздействию микроорганизмов;

- добавок, регулирующих оптические свойства;
- антистатиков;
- добавок, создающих ячеистую структуру, и др.

Выбор тех или иных добавок для создания композиции, отвечающей требованиям, связан с их влиянием на ее свойства.

8.1. Понятие о композиционных материалах

Полимерные композиционные материалы создают путем смешения полимеров с твердыми, жидкими, газообразными или газообразующими ингредиентами.

Добавки могут присутствовать в полимерной композиции в виде новой фазы или термодинамически совмещаться с полимерной основой, не изменяя ее фазовую структуру.

Чаще всего добавки образуют свою собственную фазу, превращая полимерную композицию в гетерофазную систему. Материалы, состоящие из нескольких компонентов и имеющие гетерофазную структуру с поверхностью раздела фаз, называются *композитами*. Композиты, или композиционные материалы, могут создаваться на полимерной и металлической основах. Композиционные материалы, имеющие полимерную непрерывную фазу, являющуюся матрицей, и одну или несколько дисперсных фаз, называются *полимерными композитами*.

Можно смело утверждать, что современное машиностроение и другие отрасли промышленности немыслимы без композиционных материалов. Неудивительно, что в последние десятилетия интенсивно развивается и наука о композиционных материалах. Современное материаловедение в значительной мере посвящено изучению композиционных материалов.

Возможности создания композитов практически неисчерпаемы, поскольку велико число сочетаний, которое можно сделать из огромного количества компонентов, пригодных для их получения. Причем это количество сочетаний следует еще умножить на число различных структур компонентов, которые можно получить, управляя их формированием путем изменения технологии изготовления материалов.

Нетрудно представить, что и свойства различных композиционных материалов изменяются в зависимости от их состава и структуры

в широких пределах, позволяя материалововедам *конструировать* материалы с учетом решаемых задач.

В ряде композиционных материалов полимер может находиться в дисперсной фазе. Так, при пропитке пористого металлического литья анаэробными мономерными материалами или олигомерными смолами после их полимеризации получают металлополимерные композиционные материалы.

Широко известны композиты, у которых непрерывной фазой является керамика. Пористая керамика, пропитанная термостойкими полимерами, обладает прочностью, стойкостью к удару и термостойкостью. Известны пропитанные полимером бетоны.

Пропитанная мономером древесина после его полимеризации также становится композитом с высокими прочностными свойствами, в котором полимер находится в виде дискретной фазы, диспергированной в непрерывной полимерной фазе — целлюлозе, составляющей основу древесины.

Свойства полимерных композитов в значительной мере определяются свойствами полимерной матрицы. Вместе с тем и дисперсная фаза, которая может быть твердой, жидкой и газообразной, также оказывает очень большое влияние на свойства полимерных композиционных материалов. Созданием полимерных композитов можно повысить прочность, жесткость, теплостойкость, ударную вязкость, масло-, бензостойкость, улучшить технологичность, снизить плотность и стоимость, изменить другие свойства базового полимера. Это основной способ создания полимерных материалов с заданными свойствами.

На базе одного полимера можно создать большое количество различных композитов. Их разнообразие определяется химической природой, размерами, формой и количеством дисперсной фазы, а также характером взаимодействия фаз на границе раздела. Дисперсная фаза в полимерном композиционном материале может быть твердой (в виде порошка или волокон), жидкой или газообразной.

Кроме того, существуют полимерные композиты, представляющие собой смеси термодинамически несовместимых полимеров.

Наука о полимерных композитах основана на знаниях, полученных учеными в различных областях фундаментальных наук: химии, физики, механики полимеров, физики твердого тела, теоретической и прикладной механики и др. Сегодня возможно рассчитывать свойства полимерных композитов и изделий из них,

конструировать и проектировать материалы и изделия с заданными свойствами.

Полимерные композиционные материалы являются одним из наиболее важных и широко используемых классов конструкционных материалов. Их потребление постоянно растет.

8.2. Использование наполнителей для создания полимерных композитов

Твердые *наполнители* могут быть минеральными, органическими, керамическими и металлическими. По форме это могут быть мелкодисперсные порошки и волокнистые материалы. Полимерные композиты, наполненные длинными волокнами или волокнистыми текстильными материалами, называются армированными пластиками. Их структура, свойства, технология и области применения рассмотрены в гл. 9.

Наибольшее распространение получили мелкодисперсные наполнители минерального происхождения: тальк, мел, каолин, слюда, асбест, белая сажа, аэросил, оксиды металлов. Широко используется для создания композитов, особенно эластомерных, технический углерод (сажа).

В ряде случаев для наполнения полимеров применяют органические наполнители: лигнин, древесную муку и др. Для получения материалов со специальными свойствами, в частности, с повышенными тепло- и электропроводностью, полимеры наполняют металлическими порошками.

К наполнителям предъявляют ряд общих, а также специальных требований, соответствие которым позволяет придавать полимерным композитам необходимые свойства. К общим требованиям относятся высокая смачиваемость полимерным материалом, низкая стоимость, химическая и термическая стойкость, хорошая диспергируемость в полимере, нетоксичность.

Специальные требования определяются решаемыми с помощью наполнителя задачами: повышения теплостойкости, электропроводности, создания негорючих материалов, улучшения технологичности, снижения плотности материала и другими.

Свойства некоторых дисперсных наполнителей приведены в табл. 8.1.

Таблица 8.1. Свойства дисперсных наполнителей

Наименование	Плотность, г/см ³	Твердость по Моосу	Температура, °С	
			плавления	размягчения
Каолин	2,6	1	—	1000
Тальк	2,8	1	1500	—
Слюда	2,8	2,5—3,5	—	1290
Мел	2,6—2,9	3	—	920
Аэросил	2,4	4—6	1400	—
Белая сажа	2,2	—	1200	—
Асбест	2,7	—	1550	—
Гипс	2,3	2	—	550
Технический углерод (сажа)	1,8	3	—	—

Порошкообразные наполнители имеют размер частиц от нескольких нанометров до десятков и сотен микронов. Размер и форма частиц, их фракционный состав влияют на технологию производства и свойства композитов и изделий из них. На рис. 8.1 показано, как изменяется износостойкость полиэтилена при увеличении размеров частиц наполнителя.

Дисперсные наполнители повышают вязкость и температуру переработки полимеров, снижают технологическую усадку, повышают размерную стабильность готовых изделий, увеличивают модуль упругости материала. Введением в композиты наполнителей можно повысить теплостойкость, снизить горючесть, изменить твердость и прочность, повлиять на другие свойства материала.

На рис. 8.2 показано изменение модуля упругости при изгибе полипропилена от содержания в нем наполнителя.

Из приведенных данных следует, что различные наполнители по-разному влияют на жесткость исходного полимера. При увеличении их содержания модуль упругости возрастает, что является следствием уменьшения гибкости макромолекул из-за возникающих связей между частицами наполнителя и макромолекулами полимера.

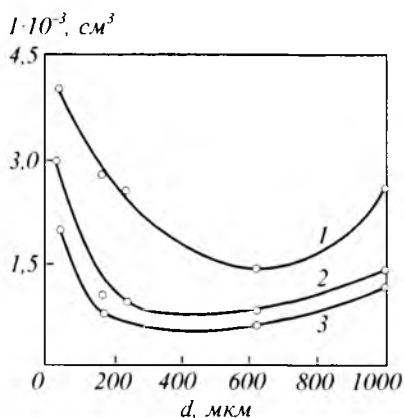


Рис. 8.1. Зависимость износа (I) композиций на основе полиэтилена от размера частиц (d) наполнителя (порошка железа) при его объемном содержании: 1 — 5 %; 2 — 10 %; 3 — 20 %

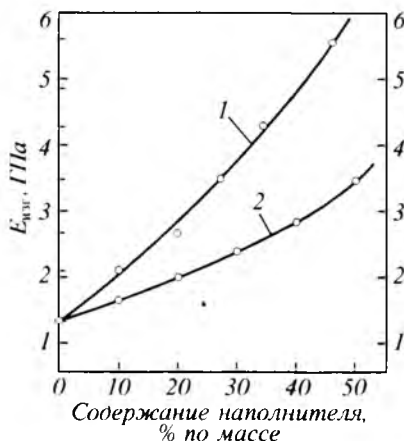


Рис. 8.2. Влияние содержания талька (1) и воска (2) на модуль упругости при изгибе ($E_{изг}$) полипропилена

Наполнители не только влияют на технологические, физико-механические, теплофизические и другие свойства материалов, но и, как правило, уменьшают их стоимость, поскольку они в большинстве случаев дешевле полимеров.

Свойства наполненных полимерных композитов определяются характеристиками полимерной матрицы, дисперсного наполнителя и их взаимодействием на границе раздела.

В результате этого взаимодействия уменьшается подвижность макромолекул и их сегментов в граничном слое, что приводит к повышению температур стеклования и текучести.

Содержание наполнителей в полимерном композите должно быть оптимальным как с точки зрения возможности его переработки, поскольку с его увеличением растет вязкость материала, так и с точки зрения его влияния на эксплуатационные характеристики. При содержании наполнителя выше оптимального многие свойства композита ухудшаются. На рис. 8.3 показано, как изменяется прочность различных термопластов при их наполнении дисперсным стеклянным волокном.

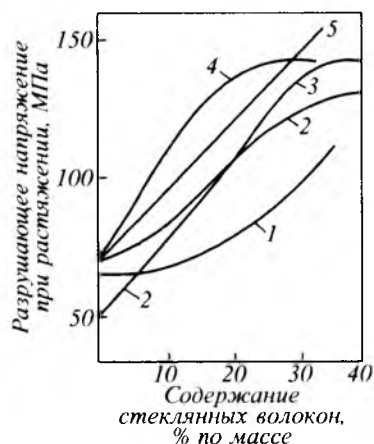


Рис. 8.3. Влияние содержания волокна на прочность при растяжении термопластов:

1 — полистирола; 2 — АБС-пластика; 3 — сополимера стирола и акрилонитрила; 4 — поликарбоната; 5 — полиамида 66

Из приведенных данных видно, что для полимеров существует предельное содержание наполнителя, превышение которого приводит к снижению прочностных свойств композита. Обычно оно не превышает 50 % по массе.

8.3. Влияние пластификаторов на свойства полимеров

Значительное влияние на структуру и свойства полимеров оказывают пластификаторы. Пластификаторами называются низкомолекулярные вещества, повышающие эластичность и пластичность поли-

меров. Пластификаторы оказывают значительное влияние на структуру и свойства полимеров. С их помощью можно направленно изменять морозостойкость и хрупкость, ударную вязкость и технологичность, тепло-, электрофизические и другие свойства полимеров.

В результате взаимодействия пластификатора с сегментами макромолекул увеличивается подвижность последних и изменяются температуры стеклования и текучести полимера. На рис. 8.4 приведены термомеханические кривые для непластифицированного и пластифицированного полимера.

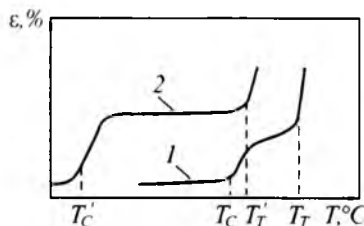


Рис. 8.4. Термомеханические кривые непластифицированного (1) и пластифицированного (2) полимера (ϵ — деформация при сжатии; T — температура)

Изменение температуры стеклования является мерой пластифицирующей способности пластификатора по отношению к данному полимеру. Уменьшение температуры стеклования позволяет расширить температурный диапазон высокоэластического состояния полимера, а снижение температуры текучести облегчает переработку композиции, улучшает диспергируемость наполнителя и других ингредиентов смеси.

На рис. 8.5 показано влияние пластификаторов на показатель текучести расплава поливинилхлорида.

Как правило, прочностные свойства полимеров с увеличением содержания пластификатора ухудшаются, что объясняется ослаблением взаимодействия между макромолекулами и увеличением их подвижности.

В качестве пластификаторов используют низкомолекулярные соединения с высокой температурой кипения. Наиболее часто применяют эфиры алифатических и ароматических карбоновых кислот, сложные полиэфиры, эфиры фосфорной кислоты, эпоксидированные соединения, синтетические и растительные масла и другие вещества.

Низкомолекулярные пластификаторы образуют с полимером в большинстве случаев термодинамически совместимые смеси. Во

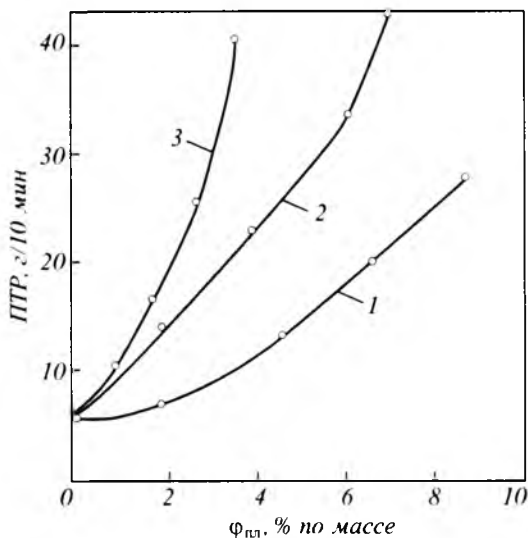


Рис. 8.5. Зависимость показателя текучести расплава (ПТР) при 200 °С поливинилхлорида от содержания пластификатора ($\Phi_{пл}$):
1 — диоктилфталата; 2 — диоктилсебацата; 3 — полиэтилсилоксановой жидкости ПЭС-5

многих случаях совместимость бывает ограниченной. При выборе пластификатора руководствуются не только его влиянием на свойства полимера, но и определяют пределы его совместимости с данным полимером при температурах возможной эксплуатации изделия.

О совместимости можно судить по скорости и величине набухания полимера в данном пластификаторе. Пределы совместимости для большинства пар «полимер — пластификатор» хорошо изучены и имеются в справочной литературе. На рис. 8.6 приведена диаграмма фазового состояния смесей полимера с пластификатором.

В заштрихованной области диаграммы полимер и пластификатор термодинамически несовместимы. С увеличением температуры совместимость полимера и пластификатора растет, и выше какой-то критической для данной пары температуры $T_{кр}$ эти вещества при любом соотношении образуют термодинамически совместимые смеси.

Поскольку температура, при которой происходит смешение, превышает температуру эксплуатации изделий, то существует опасность получить гомогенную композицию при содержании пластификатора выше предельно допустимого для получения термодинамически со-

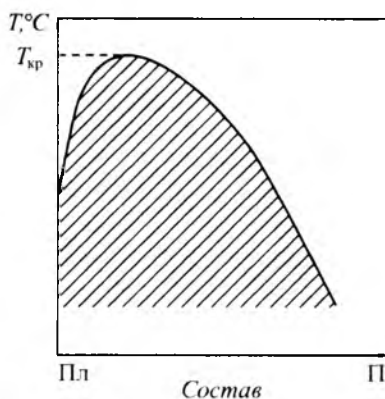


Рис. 8.6. Общий вид фазовой диаграммы «полимер (П) — пластификатор (Пл)»

вместимой смеси в условиях эксплуатации. Однако при эксплуатации излишки пластификатора будут выпотевать из изделия и ухудшать его физико-механические свойства вследствие потери им физической стабильности.

В тех случаях, когда $T_{кр}$ выше температуры эксплуатации, расслоения смеси и выпотевания пластификатора можно не опасаться, так как при этой температуре оба вещества неограниченно совместимы.

В табл. 8.2 приведены пределы совместимости некоторых полимеров и пластификаторов, определенные при 20 °С.

Таблица 8.2. Пределы совместимости пластификаторов с полимерами (масс. ч. на 100 масс. ч. полимера)

Пластификатор	Полимеры							
	ПВХ	ПВА	ПС	ПА	НПС	ЭС	ПУ	ФФС
Дибутилфталат	100	100	100	25	20	25	25	—
Бутилбензилфталат	100	100	100	25	20	25	25	—
Диизодecilадипинат	50	1	25	25	1	1	15	—
Трифенилфосфат	20	80	20	10	10	10	10	50
Трикрезилфосфат	100	40	15	25	20	25	25	—
Эпоксидированное соевое масло	100	1	—	—	—	—	—	—

Иногда в качестве пластификаторов используют высокомолекулярные соединения. Такие полимерные смеси хотя и имеют двухфазную структуру, но сохраняют гомогенность во всем интервале температур эксплуатации. Эффективность высокомолекулярных пластификаторов, как правило, ниже, чем низкомолекулярных соединений, однако в ряде случаев позволяет решить необходимые технические задачи (повысить морозостойкость, эластичность и т. п.).

8.4. Полимерные смеси

Одним из важнейших способов создания полимерных композитов является смешение полимеров, когда удастся получить композицию с необходимым сочетанием свойств, подобно тому, как создаются сплавы металлов.

При этом особенно важно, что правильный выбор полимеров для смешения позволяет получить материал со свойствами, которыми не обладает ни один из использованных компонентов. И совсем не обязательно, чтобы полимеры, входящие в композицию, образовывали однофазную структуру, т. е. были взаиморастворимы. При взаимном растворении веществ происходит значительное увеличение энтропии системы, как это имеет место при растворении низкомолекулярных веществ. При смешении полимеров, как правило, энтропия системы изменяется незначительно, причем иногда уменьшается. В то же время энтальпия системы возрастает, так как процесс смешения полимеров протекает с поглощением тепла.

Такое изменение важнейших термодинамических характеристик системы — энтальпии и энтропии — препятствует взаимному растворению полимеров, т. е. делает их несовместимыми. На практике очень часто смешивают полимеры, несовместимые с термодинамической точки зрения и, следовательно, образующие двухфазную или многофазную структуру. Создание такой многофазной структуры позволяет конструировать полимерные материалы с необходимыми свойствами.

Следует сказать, что термодинамически совместимых полимеров чрезвычайно мало. Одной из таких пар полимеров являются поливинилхлорид и нитрильный каучук марки СКН-40. Совместимы также поливинилхлорид и полиметилметакрилат, полибутадиеновый и бутадиен-стирольный каучуки.

Совместимость двух полимеров зависит от многих факторов: их молекулярной массы, условий смешения, присутствия третьего компонента и др. Снижение молекулярной массы полимеров, присутствие пластификатора, увеличение температуры способствуют улучшению их совместимости. Совместимые полимеры растворяются друг в друге, образуя композицию с одной температурой стеклования, промежуточной между температурами стеклования исходных полимеров. Степень взаиморастворимости полимеров и является характеристикой их совместимости.

Большинство полимеров, как сказано выше, термодинамически несовместимы, они образуют дисперсные смеси. Несмотря на это, их смешение позволяет получить макрооднородные композиции. Это происходит потому, что смешение полимеров проводится при температуре выше температуры текучести обоих компонентов. При этих условиях создаются гомогенные эмульсии. Их охлаждение ниже температур текучести компонентов, входящих в композицию, делает расслоение такой эмульсии невозможным.

Свойства полимерных композиций зависят от структуры дисперсии, свойств составляющих дисперсию фаз и взаимодействия между фазами на границе их раздела. Степень взаимодействия между фазами определяет величину промежуточного или переходного слоя на границе их раздела, в котором сегменты макромолекул несовместимых, но смешанных полимеров взаимно растворяются. Толщина промежуточного слоя составляет 2—20 нм и зависит от степени сродства полимеров. Она может быть рассчитана и измерена. Свойства материала в межфазном слое отличаются от свойств смешанных материалов.

Промежуточный слой имеет свою температуру стеклования, т. е. смесь двух несовместимых полимеров проявляет три температуры стеклования: одну — дисперсной фазы, вторую — дисперсионной среды, третью — промежуточного слоя.

Структурой композиционного материала на основе несовместимых полимеров можно управлять, вводя в композицию специальные добавки и изменяя технологию смешения. В направленном выборе полимеров и других компонентов, создании оптимальных технологических режимов кроются широкие возможности для получения материалов с заданными свойствами. Это одна из так называемых «нанотехнологий», позволяющих управлять техпроцессами на наноуровне, т. е. воздействуя на частицы размером 10^{-9} м.

Многочисленными работами показано, что смешение несовместимых полимеров практически всегда приводит к значительному увеличению характеристик нового материала по сравнению с исходными полимерами. Большие возможности для улучшения эксплуатационных свойств полимерных материалов дает комбинирование пластмасс и каучуков. Так, смешивая поликарбонат, полибутадиентерефталат и каучук, получают композицию с повышенной ударной прочностью, морозостойкостью, устойчивостью к агрессивным средам и другими свойствами. Такую композицию используют в автомобилестроении для производства бамперов и других деталей.

Другим примером является производство ударопрочного полистирола путем добавления к хрупкому полистиролу до 15 % каучука, который, не совмещаясь с ним, образует дисперсную фазу и тем самым придает композиционному материалу новые свойства. Как видно из табл. 8.3, композиция из полистирола и 15 % по массе каучука обладает несколько меньшей прочностью, чем исходный полимер. Но в отличие от него обладает существенно более высокой ударной вязкостью и более низкой твердостью, что позволяет использовать ее для изготовления многих изделий и деталей, к которым предъявляются требования по ударной прочности и хрупкости.

Таблица 8.3. Влияние каучука на свойства полистирола

Наименование показателя	Единица измерения	Значения показателей	
		полистирол	полистирол с 15 % каучука
Разрушающее напряжение при растяжении	МПа	41	32
Модуль упругости $\times 10^{-2}$	МПа	33	31
Ударная вязкость по Изоду (с надрезом)	Дж/м ²	210	680
Твердость по Роквеллу по шкале М	—	72	50

На рис. 8.7 показано влияние деформации растяжения на возникающие в материале напряжение и прочность при разрыве. Из приведенных данных видно, что ударопрочный полистирол обладает способностью к значительным удлинениям без разрушения, хотя предельная прочность у него и ниже, чем у исходного полистирола.

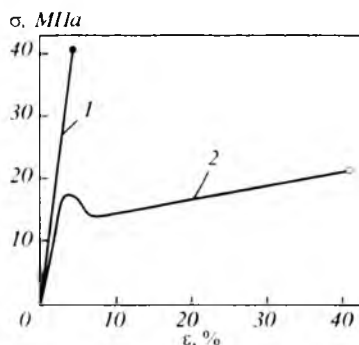


Рис. 8.7. Диаграммы одноосного растяжения полистирола: 1 — обычного; 2 — ударопрочного

В таком полимерном композите ударная нагрузка рассеивается благодаря диспергированным частицам каучука, предотвращая разрушение материала. Вследствие этого работа, необходимая для разрушения композита, существенно возрастает по сравнению с работой разрушения исходного полистирола. Такой эффект достигается благодаря тому, что частицы эластомера находятся в высокоэластическом состоянии и снижают концентрацию напряжения в композиционном материале. Ударопрочный полистирол широко используется в промышленности, в том числе для изготовления деталей внутренней облицовки бытовых холодильников.

Смешение несовместимых полимеров позволяет значительно увеличить динамическую выносливость материалов. Так, динамическая выносливость резин на основе смеси каучуков СКД и СКН-18 при соотношении 50:50 почти втрое выше, чем резин на основе индивидуальных каучуков. В отдельных случаях смешение позволяет увеличить динамическую выносливость материалов на несколько порядков по сравнению со значением этого показателя для использованных компонентов.

Образование двухфазной структуры в смесях полимеров серьезно изменяет и технологические свойства исходных полимеров. При этом важно, какой из полимеров образует непрерывную фазу, а какой — дискретную. Таким образом, создание смесей полимеров, позволяющее принципиально изменять эксплуатационные, технологические свойства материалов, их стоимость, является мощным инструментом технологов и материаловедов для создания материалов с заданными характеристиками.

8.5. Газонаполненные полимерные композиты

Уникальные композиционные материалы создают путем диспергирования в полимерной матрице газообразной фазы. К таким материалам относятся газонаполненные пластмассы и резины. Создание газообразной дисперсной фазы в полимерных композитах производится с помощью вспенивающих веществ, виды которых приведены в табл. 8.4.

Таблица 8.4. Способы получения газонаполненных полимеров

Технология вспенивания	Наименование вещества	Область применения
Механическое перемешивание газа с жидкой полимерной композицией с последующим ее отверждением при нагревании	Воздух	Производство вспененных латексов, реактопластов и термопластов из олигомеров
Растворение газа в жидкой полимерной композиции под давлением с последующим отверждением при одновременном снижении давления	Углекислый газ	Производство формованных изделий из пластифицированного поливинилхлорида
Диспергирование жидкости в полимерной композиции и испарение ее одновременно с отверждением полимера	Легкокипящие жидкости	Производство вспененных пластиков из ацетилендиолы
Перемешивание двух и более компонентов с последующим отверждением вспененной системы	Газы, образующиеся при химической реакции поликонденсации	Производство пенополиуретанов
Смешение порообразователя с полимерной композицией, нагревание с разложением порообразователя, при котором выделяются газы	Газы, выделяющиеся при разложении специальных веществ	Производство пенопластов и пористых резин
Смешение жидкой композиции с полыми микросферами с последующим ее отверждением	Полые микросферы	Производство синтактных пен

Газонаполненные полимеры подразделяются на пенопласты, поропласты, интегральные и синтактные пены. Их структура показана на рис. 8.8.

У *пенопластов* газовые ячейки не сообщаются между собой, т. е. материал имеет закрытопористую структуру (рис. 8.8, а). *Поропласты* имеют открытопористую структуру (рис. 8.8, б), их ячейки сообщаются между собой. Это деление достаточно условно, так как в реальных газонаполненных полимерах всегда присутствуют и сообщающиеся, и замкнутые ячейки.

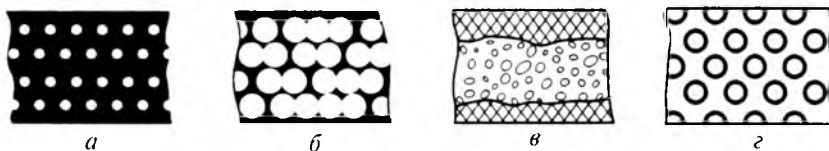


Рис. 8.8. Типы структур газонаполненных полимеров:

а — закрытопористая; б — открытопористая; в — интегральная; з — синтактная пена

У *интегральных пен* наружные слои материала являются монолитными, а внутренние имеют ячеистую структуру (рис. 8.8, в). Особое место занимают *синтактные пены* (рис. 8.8, з). Они имеют закрытопористую структуру, но ячейки созданы не путем вспенивания полимера выделяющимся в процессе формования изделия газом, а с помощью мелких полых шариков (стеклянных или полимерных), которые смешиваются с жидкой полимерной композицией, сохраняя свою форму и размеры. Полимерная основа в момент смешения должна быть низковязкой, а после смешения отверждаться, не давая дисперсной системе расслоиться. Формование изделия из синтактной пены осуществляется заливкой композиции в форму и отверждением в ней полимерного связующего. Таким образом, формование пористой структуры и формование изделия из синтактной пены производятся одновременно.

Структура газовых ячеек оказывает большое влияние на свойства газонаполненных полимеров. Она зависит от механизма и условий газообразования, типа газообразующего агента и свойств полимера. Технологии производства газонаполненных полимеров значительно отличаются друг от друга и позволяют получить материалы с заданной структурой и плотностью. Универсальной характеристикой для оценки вспенивания полимера является кратность вспенивания $K_v = V/V_0$, где V и V_0 — объемы газонаполненного композита и исходного полимера соответственно. Обычно кратность вспенивания находится в

пределах от 1,5 до 400; при этом кажущаяся плотность соответственно изменяется от 900 до 3 кг/м³ (0,9—0,003 г/см³).

Наряду с газонаполненными пластмассами изготавливаются и пористые резины, которые также могут иметь закрыто- и открытопористую структуру. Особенностью пористых резин является их способность к объемной деформации сжатия. Пористые резины благодаря эластичной матрице и газообразному наполнителю могут под воздействием сжимающей нагрузки уменьшаться в объеме, а после ее снятия — восстанавливать форму. Аналогичными свойствами обладают и некоторые вспененные пластмассы: пенополиэтилен, пенополиуретан, пенополивинилхлорид и др.

Наличие у вспененных полимерных композитов газообразной фазы придает им высокие тепло-, звукоизоляционные свойства, способность к демпфированию, низкую плотность и другие характеристики, делающие эти материалы уникальными.

Несмотря на то что с уменьшением плотности снижаются прочностные свойства газонаполненных полимерных композитов, они находят широкое применение как конструкционные материалы. Их применяют для теплоизоляции и звукоизоляции, повышения жесткости многослойных конструкций, для компенсации тепловых расширений различных материалов, демпфирования вибрационных нагрузок, создания непотопляемых судовых элементов, для обеспечения радиоэкранирования объектов и других целей.

Многие из газонаполненных полимерных композитов широко используются и в производстве товаров народного потребления: для изготовления обуви, одежды, обивки мебели и других изделий.

8.6. Создание полимерных материалов со специальными свойствами

Выше мы уже говорили о тех практически неисчерпаемых возможностях, которые предоставляет материаловедом и технологам смешение полимеров с различными добавками.

Знание закономерностей влияния добавок позволяет создавать композиции с заданными свойствами, которых не имеет исходный полимер.

В этом разделе будут рассмотрены способы придания полимерным материалам специальных свойств.

8.6.1. Снижение горючести полимерных материалов

Горючесть материалов оценивается рядом характеристик: способностью к воспламенению, скоростью горения, составом продуктов горения, интенсивностью выделения тепла и, наконец, составом атмосферы, при котором возможно горение. Принято подразделять полимерные материалы на *негорючие, трудногорючие, трудновоспламеняющиеся и легковоспламеняющиеся*.

Коэффициент горючести (К) у таких материалов соответственно составляет $<0,1$; $0,1-0,5$; $0,5-2,1$; $>2,1$. Чем выше коэффициент горючести, тем более горючим и опасным является полимерный материал. Коэффициент горючести определяется отношением количества тепла, выделившегося при сгорании образца заданной массы, к количеству тепла, подведенного к нему от источника зажигания.

Состав атмосферы, при котором происходит горение, оценивают, с одной стороны, минимальной мольной концентрацией кислорода, достаточной для поддержания горения подожженного образца материала. Этот показатель называется **кислородным индексом (КИ)** и имеет для различных полимеров значения от 15 до 95. С увеличением КИ горючесть материала уменьшается.

С другой стороны, состав атмосферы горения оценивается выделяющимися при горении продуктами: дымом и газами, так как продукты горения, как правило, токсичны, а дым, к тому же, изменяет прозрачность атмосферы, что затрудняет борьбу с пожаром и эвакуацию людей из зоны возгорания полимера. Оптическая плотность дыма изменяется от 0 до 535; с ростом интенсивности дымовыделения оптическая плотность дыма увеличивается.

Особо важна негорючесть для полимерных материалов, используемых в авиации, судостроении, автомобилестроении, на железнодорожном транспорте, в строительстве и других объектах, связанных с большими потоками людей или высокой скоростью перемещения объекта в пространстве, что способствует быстрому распространению возгорания и затрудняет ликвидацию пожара.

Снижения горючести полимерных материалов можно достичь двумя путями. Первый заключается в химической модификации полимерной молекулы путем введения в полимерную цепочку некоторых химических элементов, например, хлора, брома, фосфора, азота и др. Примером может служить поливинилхлорид, в макромолекулах

которого присутствует хлор. Кислородный индекс ПВХ равен 49. Другим примером может быть политетрафторэтилен (фторопласт-4), имеющий кислородный индекс 95. Для сравнения: кислородный индекс полиэтилена составляет всего 17,4.

Другим способом создания полимерных материалов с пониженной горючестью является создание полимерной композиции, имеющей в своем составе антипирены — различные добавки, понижающие горючесть. Механизм действия антипиренов заключается в выделении при термодеструкции продуктов, либо препятствующих горению, либо способствующих коксообразованию полимеров.

Широко распространено использование негорючих минеральных добавок, сохраняющих свою устойчивость при температурах вплоть до 1000 °С. К ним относятся оксиды, например, оксид сурьмы (Sb_2O_3), а также силикаты, графит и другие добавки. Кроме того, в качестве минеральных добавок, снижающих горючесть полимеров, используются вещества со сравнительно низкой температурой разложения. Так, карбонаты, гидрокарбонаты, гидроксиды металлов при нагревании до 400 °С выделяют большие количества негорючих газов и вследствие этого снижают горючесть полимерного композита.

В качестве антипиренов используют также хлор-, бром-, фосфор-содержащие вещества, например, хлорпарафин, гексабромбензол, трикрезилфосфат и др. Использование антипиренов — эффективный способ снижения горючести материалов и изделий на основе полимеров, позволяющий создавать самозатухающие материалы, применение которых возможно и в строительстве, и на транспортных средствах.

8.6.2. Регулирование фрикционных свойств полимерных материалов

Трение играет огромную роль как в обыденной жизни, так и в работе различных машин и механизмов. Качение автомобильного колеса или хождение человека по земле были бы невозможны, если бы не существовало трения. В то же время существует множество устройств, в которых необходимо уменьшить силу трения и тем самым повысить эксплуатационные характеристики машин. Поэтому перед создателями техники всегда стоят задачи регулирования силы трения, в том числе за счет использования специальных материалов с повышенными

ми фрикционными или антифрикционными свойствами. В процессе трения участвуют два материала: тело и контртело.

С молекулярной точки зрения при трении преодолеваются адгезионные связи, всегда имеющиеся между двумя контактирующими материалами. Сила внешнего трения определяется сопротивлением перемещению относительно друг друга двух тел. Вектор этой силы направлен в сторону, противоположную направлению движения.

Полимеры широко используются в качестве фрикционных и антифрикционных материалов, для чего их свойства регулируют путем введения в композицию специальных добавок.

Полимерные материалы отличаются от других материалов относительно быстрым разрушением поверхностного слоя при трении, причем разрушение протекает тем интенсивнее, чем выше температура материала.

Органические полимеры, обладающие высокими антифрикционными свойствами, такие, как политетрафторэтилен (ПТФЭ), полиамид (ПА), полиэтилен (ПЭ), полиформальдегид (ПФ) и другие, могут использоваться в узлах трения при низких механических нагрузках (табл. 8.5).

Таблица 8.5. Коэффициенты трения антифрикционных полимерных материалов

Полимер	Коэффициент трения	Полимер	Коэффициент трения
ПА	0,1—0,2	ПК	0,3
ПТФЭ	0,1—0,15	ПП	0,3—0,4
ПЭ	0,1—0,15	ЭС	0,15—0,25
ПФ	0,15—0,2	ФФС	0,15—0,25

Чаше для изготовления деталей, работающих в узлах трения, используют полимерные композиционные материалы, в состав которых введены специальные наполнители, обладающие способностью снижать коэффициент трения.

Как правило, эти наполнители имеют слоистую структуру. К ним относятся графит, дисульфид молибдена, дисульфид вольфрама и др.

Содержание антифрикционных наполнителей в полимерном композиционном материале составляет 2—10 % по массе и при таком количестве мало влияет на остальные свойства полимера. Иногда при создании полимерных композитов с антифрикционными свойствами

в них, наряду с вышеуказанными наполнителями, вводят металлические порошки для увеличения теплопроводности материала и улучшения отвода тепла из зоны трения.

В табл. 8.6 приведены значения коэффициента трения некоторых антифрикционных наполнителей.

Таблица 8.6. Коэффициенты трения по стали антифрикционных наполнителей

Наполнитель	Коэффициент трения	Наполнитель	Коэффициент трения
Графит	0,04—0,06	MoSe ₂	0,02
MoS ₂	0,02—0,03	WSe ₂	0,02
WS ₂	0,06	BN	0,07—0,4

Наряду с антифрикционными материалами в технике широко используются и материалы, обладающие высоким коэффициентом трения. Они имеют коэффициент трения в пределах 0,2—0,5 и используются во фрикционных устройствах различных машин и механизмов.

Фрикционные материалы используются в тормозной системе и трансмиссии транспортных средств: из них изготавливают накладки тормозных колодок и диска сцепления. Благодаря фрикционным материалам кинетическая энергия транспортного средства при торможении превращается в тепловую. Выделяющаяся тепловая энергия поглощается металлическими деталями и затем распыляется в атмосферу.

Необходимый коэффициент трения легко достижим для многих полимерных материалов. Наиболее часто для создания фрикционных материалов используются термореактивные полимеры — резины и фенолформальдегидные пластмассы. Эти полимеры обладают относительно высокой теплостойкостью, необходимой эластичностью (для увеличения площади фактического контакта и сцепления двух контактирующих тел), стабильностью коэффициента трения при различных температурах эксплуатации, высокой износостойкостью. Для получения материалов с высокими фрикционными свойствами в полимерную композицию добавляют оксиды металлов, металлические порошки и проволоку, углеродные и базальтовые волокна. Волокна предназначены для повышения теплостойкости и прочности композиции, металлические наполнители улучшают отвод тепла от полимерной композиции.

8.6.3. Регулирование электрических свойств полимерных материалов

Полимеры широко используются в электротехнике, электронных приборах, в различном оборудовании, где очень важно иметь материалы с определенными электрическими характеристиками.

К таким характеристикам, значение которых бывает необходимо регулировать, относятся электропроводность, электрическая прочность, диэлектрическая проницаемость и др.

Электропроводность является обратной величиной электрического сопротивления, которое зависит от объема ($\rho_{об}$) и от поверхности ($\rho_{пов}$) образца полимера. Значения величин удельного электрического сопротивления для некоторых полимеров приведены в табл. 8.7.

Таблица 8.7. Значения удельного электрического сопротивления некоторых полимеров

Полимер	Сопротивление	
	объемное $\rho_{об}$, Ом м	поверхностное $\rho_{пов}$, Ом
Полиамид	$10^{11}—10^{13}$	$10^{12}—10^{13}$
Поливинилхлорид	$10^{10}—10^{14}$	$10^{13}—10^{14}$
Полиэтилентерефталат	$10^{13}—10^{14}$	$10^{14}—10^{15}$
Поликарбонат	$10^{14}—10^{15}$	$10^{14}—10^{16}$
Полиэтилен, полипропилен	$10^{14}—10^{15}$	$10^{15}—10^{16}$
Полистирол	$10^{14}—10^{16}$	$10^{16}—10^{17}$
Политетрафторэтилен	$10^{15}—10^{17}$	$10^{16}—10^{17}$
Полифениленоксид	$10^{15}—10^{17}$	$10^{16}—10^{17}$
Фенопласты	$10^7—10^{11}$	$10^{10}—10^{14}$

Электропроводность полимеров тесно связана с их химической чистотой. Примеси значительно изменяют этот показатель. Например, содержание влаги в полиамиде в количестве 0,1—1,0 % по массе увеличивает электропроводность в 1000 раз. Аналогичным образом влияют пластификаторы, обладающие повышенной подвижностью ионов.

Наполнители могут влиять на электропроводность по-разному в зависимости от их природы. Высокое содержание электропроводных наполнителей (металлических порошков, графита) позволяет значительно увеличить электропроводность полимерного материала. На основе таких композитов получают, например, электронагреватели сложной геометрической формы.

Каких-либо ограничений для применения полимеров в качестве связующего при создании электропроводных полимерных материалов не существует. Это могут быть жесткие термо- и реактопласты с постоянной формой изделия или резиноподобные материалы с изменяющейся при нагружении формой, т. е. материалы, способные к большим обратимым деформациям.

В качестве электропроводных наполнителей используют порошки железа, меди, алюминия, никеля, олова, висмута, кадмия, палладия, а в некоторых случаях — серебра и золота. Размер частиц металла составляет $(1-3) \cdot 10^{-7}$ м. Механизм электропроводимости полимеров зависит от содержания металлических частиц, которое может достигать до 90 % по объему. Широко используют для получения электропроводных полимерных материалов технический углерод и графит, как в виде порошков, так и в виде волокон и тканей. В последнем случае получают электропроводные материалы с высокой прочностью, обладающие анизотропными свойствами.

Электропроводные полимерные материалы широко используются в производстве радиозащитных изделий и оболочек. Радиозащитные свойства таких изделий увеличиваются с ростом электропроводности полимерного материала. Углепластики, обладающие высокой электропроводностью, используются для создания антирадарной авиационной и ракетной техники.

Диэлектрические характеристики полимеров (диэлектрическая проницаемость ϵ , тангенс угла диэлектрических потерь $\tan \delta$) имеют большое значение. В частности, от них зависит способность материалов к быстрому нагреву в переменном электрическом поле высокой частоты. Эти характеристики определяются строением полимера и зависят от частоты и напряженности переменного электрического поля и температуры материала. Тангенс угла диэлектрических потерь различных полимеров изменяется от 10^{-1} (фенопласты) до 10^{-4} (фторопласт-4, полиэтилен). Диэлектрическая проницаемость зависит от полярности полимера. Этот показатель изменяется от 1,9 у неполярных полимеров (фторопласт-4) до 8,0 у полярных (полиуретан). Из-

меня состав полимерной композиции, удастся создавать материалы с заданными диэлектрическими свойствами.

Одной из областей применения полимерных материалов с высокими диэлектрическими характеристиками является производство радиопрозрачных материалов для механической защиты радиопередающих устройств. Для этих целей используются стеклопластики на основе различных смол (полиэфирных, эпоксидных, фенолформальдегидных), а также ячеистые полимерные материалы с низкой плотностью, поскольку воздух обладает прекрасными диэлектрическими характеристиками.

8.6.4. Регулирование теплофизических свойств полимерных материалов

К теплофизическим свойствам относят тепло- и температуропроводность, теплоемкость, температурные коэффициенты линейного и объемного расширения. Эти свойства базовых полимеров приведены в табл. 8.8.

Таблица 8.8. Теплофизические свойства некоторых полимеров

Полимеры	Теплопроводность, Вт/(м К)	Удельная теплоемкость, кДж/(кг·К)	Температуропроводность $\times 10^{-7}$, м ² /с	Температурный коэффициент линейного расширения $\times 10^{-5}$, К ⁻¹
Полистирол	0,09—0,14	1,3—1,5	0,8—0,9	6—8
Полиметилметакрилат	0,17—0,19	1,3—2,1	0,9—1,1	7
Полипропилен	0,19—0,21	1,93	1,3	9—11
Поликарбонат	0,19—0,21	1,17	0,8—1,9	2,6—5,0
Полиарилаты	0,2—0,3	1,1—1,2	—	—
Политетрафторэтилен	0,25	1,0	1,1	8—25
Полиэтилен низкой плотности	0,32—0,36	1,8—2,5	1,3—1,5	10—13
Полиэтилен высокой плотности	0,42—0,44	1,9—2,1	1,9	17—20
Полиамид	0,3	1,0—1,7	1,0—1,7	2—14

Теплофизические свойства полимеров имеют большое значение, так как от них зависят технологические и эксплуатационные свойства материалов.

При создании конструкционных полимерных материалов часто возникает задача регулирования теплофизических свойств. Несмотря на то что теплофизические свойства различных базовых полимеров достаточно близки и отличаются всего в несколько раз, применение добавок позволяет создавать композиционные полимерные материалы, у которых эти свойства отличаются в десятки и сотни раз.

Так, теплопроводность полимеров может быть резко уменьшена путем создания ячеистой структуры полимера, т. е. создания газонаполненных материалов. Широко известны и применяются при создании теплоизоляционных материалов в машиностроении и строительстве пенопласты на основе полистирола, поливинилхлорида, полиэтилена, полиуретана и других полимеров.

Увеличение теплопроводности полимеров достигается путем введения в композицию металлических наполнителей (порошкообразных или волокнистых), графита, углеродных тканей и других материалов с высокой тепло-, электропроводностью. Содержание наполнителя для этих целей составляет 40–60 % по объему.

Таким образом, современная наука о полимерах позволяет конструировать на их основе композиционные материалы с заданными свойствами, отличающимися на несколько порядков. Достигается это, прежде всего, правильным выбором базового полимера, а также путем использования различных ингредиентов.

Контрольные вопросы

1. Расскажите о направленном изменении свойств полимеров с помощью различных добавок.
2. Что такое полимерные композиционные материалы? Какова их роль в современной технике? В каком физическом состоянии могут находиться фазы в полимерных композитах?
3. Какие требования предъявляются к наполнителям, используемым для создания полимерных композитов? Какие вы знаете дисперсные наполнители полимерных материалов? Как они влияют на свойства композитов?
4. Что такое пластификаторы? Как они влияют на свойства полимеров? Каков механизм этого воздействия?

5. Какие вещества используют для пластификации полимеров? Какие требования предъявляют к пластификаторам?
6. Нарисуйте диаграмму фазового состояния смесей полимеров с пластификаторами. Покажите на ней область неограниченной совместимости полимера и пластификатора.
7. От чего зависит термодинамическая совместимость высокомолекулярных веществ? Что такое технологическая совместимость полимеров?
8. Что такое промежуточный слой в полимерных смесях, каковы его роль и свойства?
9. Приведите примеры конструкционных материалов с новыми свойствами, полученных путем создания полимерных смесей.
10. Расскажите о газонаполненных полимерных композиционных материалах. Как влияет структура ячеек на свойства вспененных материалов?
11. Какие вам известны способы создания газонаполненных полимерных композитов?
12. Расскажите об областях применения газонаполненных полимеров.
13. Как оценивается горючесть полимерных материалов? Какие существуют способы ее снижения? Какие добавки используют для повышения огнестойкости полимеров?
14. Что такое фрикционные свойства? Как можно изменять фрикционные свойства полимеров? Какие антифрикционные полимерные материалы вы знаете? Какие добавки используют для снижения коэффициента трения полимеров? Расскажите об областях применения фрикционных и антифрикционных материалов.
15. Расскажите о способах создания полимерных материалов с высокими диэлектрическими свойствами, с высокой электропроводностью.
16. Что такое теплофизические свойства? Как можно регулировать теплофизические свойства полимерных материалов?

Глава 9

АРМИРОВАННЫЕ ПЛАСТИКИ

Большую группу композиционных полимерных материалов составляют армированные пластики, в которых в качестве полимерной матрицы применяются различные термореактивные и термопластичные полимеры, а для арматуры используются волокнистые и листовые материалы из стекла, полимеров, базальта, углерода и других материалов.

9.1. Общая характеристика армированных пластиков

Армированные пластики широко применяются в авиационно-космической технике, различных отраслях машиностроения, строительстве, при изготовлении аттракционов, водных горок, бассейнов, спортивного инвентаря и других товаров народного потребления.

К достоинствам армированных пластиков относятся:

- высокая прочность при низкой плотности, что позволяет заменять сталь в конструкциях машин и механизмов;
- устойчивость к воздействию агрессивных сред, что обеспечивает изделиям из них длительные сроки эксплуатации без применения защитных покрытий;
- низкая материалоемкость изготовленных из них изделий, что позволяет снизить массу и расходы на эксплуатацию мобильной техники;
- высокая технологичность, заключающаяся в возможности изготовления крупногабаритных изделий сложной формы без дорогостоящей технологической оснастки и оборудования;
- возможность регулирования в широких пределах тепло- и электропроводности, радио- и светопрозрачности в зависимости от типа применяемых армирующих волокон;

- возможность ремонта изделий из армированных пластиков в «полевых» условиях без применения специального оборудования;
- низкие капитальные затраты на организацию производства изделий из армированных пластиков;
- работоспособность в широком диапазоне температур и напряжений.

Наибольшее распространение получили армированные полимерные композиты с использованием в качестве арматуры текстильных материалов на основе стекловолокна, что связано с его доступностью, низкой стоимостью и высокими прочностными свойствами.

Все необходимое сырье для производства стеклопластиков появилось еще в 30-х годах прошлого века. Массовое производство стеклянных нитей и пряжи стало возможным в 1932 г., когда была разработана технология производства стеклянных волокон из расплава. Подходящие для производства стеклопластиков связующие также появились в тридцатых годах XX столетия, когда в США была разработана технология изготовления полиэфирных смол. Чуть позже появились и пероксидные отверждающие системы для этих смол. Принципиально с тех пор сырьевая база не изменилась, хотя, конечно, до сих пор проводится ее совершенствование и создание и новых смол, и новых отвердителей, и новых стекломатериалов.

В 40-х годах прошлого века появилась и острая нужда в новых материалах, способных удовлетворить требования создателей морской и авиационной военной техники.

Первым массовым потребителем полиэфирных стеклопластиков в гражданских отраслях промышленности стало производство судов. В 60-х годах прошлого века этот сектор стал крупнейшим потребителем армированных композитов, а чуть позже в лидеры вышла автомобильная промышленность благодаря крупносерийности своего производства.

Повышение требований к армированным материалам привело к использованию в полимерных композитах сначала углеродных, а позднее органических высокомодульных волокон типа СВМ и кевлар. Этого требовало создание современной ракетно-космической и авиационной техники: необходимость снижения массы и одновременного повышения прочности и выносливости, а также обеспечения специальных технических свойств.

Наряду с разработкой новых материалов совершенствовались и технологии изготовления изделий из армированных композиционных материалов. Если первые изделия из стеклопластиков производились путем укладки на форму стеклоткани, пропитанной композицией, содержащей смолу и отвердитель, то позже появились оборудование и технологии, позволяющие непрерывно напылять на технологическую оснастку одновременно в заданном соотношении все компоненты композиции — и рубленое стекловолокно, и смолу, и отвердитель. Это, конечно, резко повысило производительность труда, улучшило санитарно-гигиенические условия, снизило себестоимость продукции из стеклопластика и позволило перейти к серийному производству крупногабаритных изделий из них.

Позднее были разработаны еще более совершенные, высокопроизводительные технологии, позволяющие получать изделия с высокими эстетическими свойствами и меньшими отходами производства способами намотки, пултрузии, впрыска в закрытую форму и др.

Таким образом, потребности рынка в более совершенных материалах и технологиях — с одной стороны, и возможности, появившиеся при создании новых сырьевых материалов и оборудования — с другой стороны, способствовали расширению применения армированных пластиков в различных отраслях экономики.

9.2. Структура и свойства армированных пластиков

К армированным композитам принято относить материалы искусственного происхождения сложного состава, имеющие не менее двух непрерывных фаз с общей границей раздела. Одна из фаз называется матрицей, она отвечает за форму изделия, устойчивость композита к воздействию различных агрессивных сред, тепло- и морозостойкость, ударную прочность и другие свойства.

Не следует путать связующее с матрицей. Связующее — это полимерная основа, из которой после соответствующей обработки и образзуется матрица. Важные характеристики связующего — технологические: вязкость, смачивающая способность, живучесть и др.

Второй обязательной фазой композиционного материала является армирующий наполнитель, частицы которого должны иметь длину не менее критической l_k , при которой может быть реализована прочность волокна. Критическая длина волокна зависит от его диаметра d ,

прочности при разрыве $\sigma_{\text{в}}$, прочности при сдвиге $\tau_{\text{сдв}}$ на границе раздела «волокно—матрица» и может быть рассчитана по уравнению

$$l_{\text{к}} = \frac{\sigma_{\text{в}} d}{2 \tau_{\text{сдв}}}$$

Большую роль в формировании свойств композиционного материала играет межфазный слой на границе раздела матрицы и армирующей фазы. Подсчитано, что площадь контакта между ними в 1 мм^3 композита с содержанием волокна 50 % по объему составляет 450—600 мм^2 .

Состав и строение межфазного слоя отличаются от состава и строения матрицы, поскольку помимо материала самой матрицы он включает в себя и элементы структуры армирующего наполнителя. Межфазный слой неоднороден по составу, а его толщину точно определить нельзя, поскольку состав и структура граничного слоя плавно изменяются по толщине. Тем не менее, толщину межфазного слоя определяют экспериментально и расчетным путем, условно принимая за нее такую его протяженность, на которой его состав и свойства изменяются по отношению к матрице и армирующему волокну в заданных пределах.

Толщина межфазного слоя у различных материалов колеблется в значительных пределах: от 0,01 до 5 мкм. Его роль в формировании свойств полимерного композита велика, а потому изучению и управлению процессами формирования межфазного слоя придается большое значение.

Широкому использованию армированных пластиков способствуют их высокие прочностные свойства.

Из табл. 9.1 видно, что по удельным прочностным свойствам армированные полимерные композиты намного превосходят металлические сплавы.

Свойства армированных пластиков зависят от многих факторов, в том числе:

- природы, структуры и предыстории армирующего наполнителя;
- химической природы полимерной матрицы;
- соотношения содержания полимера и армирующего наполнителя;
- природы и содержания других компонентов;
- технологии изготовления.

Современная наука позволяет конструировать армированные композиционные пластики, изменяя их состав и структуру, добиваясь

Таблица 9.1. Свойства конструкционных материалов

Материал	Плотность, ρ , г/см ³	Прочность при растяжении σ_p , ГПа	Модуль упругости при растяжении E_p , ГПа	Удельная прочность, $\sigma_{уд}$, ГПа/г·см ⁻³	$\sigma_{уд}/\sigma_{уд \text{ ЭП-679}}$	Удельный модуль упругости $E_{уд}$, ГПа/г·см ⁻³	$E_{уд}/E_{уд \text{ АМГ-6}}$
Полимерные армированные материалы							
Стеклопластики:							
однонаправленные (1:0)***	2,1	1,6–2,1	56–70	0,76–1,0	314–413	27–33	100–127
перекрестные (2:1)	2,0	1,0–1,2	36–42	0,5–0,6	206–250	18–20	67–74
Органоластики:							
однонаправленные (1:0)	1,35	1,9–2,5	80–95	1,40–1,85	578–764	59–70	218–260
перекрестные (2:1)	1,35	1,2–1,6	53–63	0,88–1,18	363–487	39–46	144–170
Углепластики:							
однонаправленные (1:0)	1,5	1,0–1,5	120–180	0,66–1,0	275–413	80–120	296–444
перекрестные (2:1)	1,5	0,6–1,0	80–120	0,40–0,67	165–275	53–80	200–300
Боропластики:							
однонаправленные (1:0)	2,0	1,5	240	0,75	300	120	444
перекрестные (2:1)	2,0	0,9	160	0,45	185	80	300
Металлические сплавы							
Алюминиевый АМГ-6	2,64	0,34	72	0,13	55	27	100
Магний МА-2-1	1,80	0,32	43	0,18	75	24	90
Титановый ВТ-3-1	4,50	1,25	110	0,28	115	22	80
Бериллиевый АБМ-1	2,35	0,42	140	0,18	75	60	220
Стальной ЭП-679	7,89	1,90	200	0,24	100	25	95

* $\sigma_{уд} = \sigma_p/\rho$.** $E_{уд} = E_p/\rho$.

*** (1:0) и (2:1) — соотношение содержания волокон вдоль и поперек материала.

максимально полного удовлетворения предъявляемых к ним требований.

Следует различать конструирование материалов и конструирование изделий, хотя применительно к армированным композитам, как правило, изготовление изделия и материала происходят одновременно. Но и в этом случае структура материала и структура изделия — различные понятия, хотя их формирование происходит одновременно.

9.3. Классификация армированных пластиков

К признакам классификации армированных пластиков относятся:

- *химическая природа связующего*; оно может быть термореактивным или термопластичным, от чего зависят многие эксплуатационные свойства армированных пластиков, например, отношение к растворителям, теплостойкость и другие, а также возможность рационального использования отходов их производства и потребления;
- *тип армирующего волокна*; широко используются стеклянные, углеродные, органические, базальтовые, борные и другие волокна;
- *форма армирующих элементов*; они могут быть в виде волокон, нитей, жгутов, матов, тканей, пленок, лент;
- *схема армирования*, которая бывает одно-, двух- и трехмерной; возможно также хаотичное армирование дискретными волокнами;
- *степень армирования*; в зависимости от типа армирующего материала она может быть низкой, высокой и предельной. При низкой степени армирования содержание волокон не превышает 40 % по массе; при высокой степени армирования содержание волокон может достигать 75—92 % по объему. Предельное армирование осуществляется вообще без связующего путем оплавления части полимерных волокон, содержание которых в исходной композиции составляет 100 % (так называемое «перепрофилирование волокон»);
- *назначение*; по этому признаку армированные полимерные композиты подразделяют на высокопрочные, морозостойкие, теп-

лостойкие, трудногорючие, электротехнические, износостойкие и др.;

- *технология производства*; армированные полимерные материалы получают литьем под давлением, экструзией, намоткой, напылением, пултрузией, выкладкой и другими способами.

9.4. Связующие для армированных полимерных материалов

Основные требования к связующим для производства армированных полимерных композитов состоят в следующем:

- хорошее смачивание армирующего наполнителя;
- высокая адгезия к армирующему наполнителю;
- низкая усадка при отверждении;
- высокая прочность в отвержденном состоянии;
- регулируемое во времени отверждение при комнатной температуре;
- отсутствие летучих компонентов;
- длительная стабильность при хранении;
- высокие эксплуатационные характеристики (теплостойкость, светостойкость, водостойкость, химическая стойкость и др.);
- низкая стоимость;
- возможность простой утилизации отходов.

В качестве связующих материалов полимерных армированных пластмасс используют термопласты и реактопласты.

Термопласты — полиамиды, полиимиды, полипропилен, полисульфон и другие — обладают высокой вязкостью (при комнатной температуре являются твердыми материалами). Пропитка армирующих волокнистых материалов термопластичными связующими возможна только после перевода их в вязкотекучее состояние, что связано с определенными технологическими трудностями.

Вместе с тем, использование термопластов в качестве связующих при производстве армированных пластиков имеет важные преимущества. Во-первых, при их использовании практически не выделяются в рабочую зону токсичные газообразные продукты, как это имеет место при использовании олигомерных связующих. А во-вторых, отходы производства армированных пластиков на основе термопластов легко

утилизируются, поскольку их макромолекулы не связаны между собой химическими связями.

Особый интерес представляет возможность получения на основе термопластов «предельно армированных» пластиков с содержанием армирующих волокон до 100 %. Такие армированные композиты получают путем оплавления при нагревании части полимерных волокон.

Армированные композиты на основе термопластичной матрицы отличаются низкими остаточными напряжениями, высокой ударной вязкостью (более 600 кДж/м²), морозо- и теплостойкостью (их эксплуатация возможна в интервале температур от -60 до +250 °С) и другими важными рабочими характеристиками.

Заготовки для изготовления изделий из армированных термопластов имеют практически неограниченный срок хранения, что упрощает организацию технологического процесса производства изделий из них.

Одной из перспективных технологий производства армированных пластиков на основе термопластов является производство текстильных полотен из смеси волокон, часть из которых при формировании изделия расплавляется и связывает остальные нерасплавленные волокна. Последние играют роль армирующего наполнителя. Полуфабрикаты из таких смесовых текстильных материалов обладают равномерностью структуры и постоянством сырьевого состава. Производство изделий из них легко механизуется и может быть осуществлено на обычных гидравлических прессах.

Серьезным препятствием для промышленного освоения технологии производства «предельно армированных» термопластов являются трудности серийного производства оплавляемых (матричных) волокон из высокопрочных теплостойких конструкционных пластиков, способных придать армированному композиционному материалу необходимые свойства.

Разрабатываемые в последнее время технологии производства армированных композиционных материалов на основе термопластичных связующих, а также технологии формирования изделий из смесовых текстильных полуфабрикатов создают предпосылки для более широкого их использования при производстве продукции массового спроса.

В настоящее время более широко в производстве армированных пластмасс используются олигомеры, которые после отверждения в

присутствии отвердителя превращаются в реактопласты. Это объясняется их лучшей технологичностью, так как во время пропитки они являются вязкими жидкостями. В качестве олигомеров для получения связующих применяют полиэфирные, эпоксидные, фенолформальдегидные, кремнийорганические и другие смолы.

В композицию, используемую для пропитки, входят олигомерная смола, отвердитель, ускоритель отверждения, пигменты и другие добавки, регулирующие свойства смолы и, в конечном счете, свойства будущего готового продукта — стеклопластика. Свойства отвержденных полимерных связующих приведены в табл. 9.2.

Таблица 9.2. Свойства отвержденных связующих для производства армированных пластиков

Свойства	Смолы				
	поли- эфирные	фенолфор- мальдегидные	эпоксид- ные	кремний- органиче- ские	поли- имидные
Плотность, г/см ³	1,1—1,46	1,2—1,36	1,1—1,4	1,15—1,36	1,2—1,45
Модуль упругости при растяжении, ГПа	1,5—4,5	1,4—6,8	1,9—5,0	1,5—3,7	3,2—5,5
Прочность при растя- жении, МПа	23,5—68,5	22,5—78,3	27,4—140	6,8—34,2	90—95
Относительное удлине- ние при разрыве, %	0,5—0,6	0,4—0,3	1,2—10,0	0,3—1,5	1,0—4,0
Удельная ударная вяз- кость, кДж/м ²	2,0—10,7	2,0—11,3	2,9—24,5	2,3—5,4	4,0—12,0
Температурный коэф- фициент линейного расширения $\times 10^6$, К ⁻¹	60—90	60—80	48—80	20—40	50—58
Усадка при отвержде- нии, %	4—15	0,5—7,0	0,5—3,6	2,1—4,3	0,5—2,0
Водопоглощение за 24 ч, %	0,15—0,6	0,15—0,6	0,03—0,3	0,05—0,2	0,01—0,6
Коэффициент тепло- проводности, Вт/(м·К)	0,12—0,23	0,23—0,27	0,17—0,21	0,4—0,6	0,35—0,37
Диэлектрическая про- ницаемость при 10 ⁶ Гц	4,1—4,5	3,0—5,0	3,2—4,5	2,6—4,2	3,4—3,8

Окончание табл. 9.2

Свойства	Смолы				
	поли-эфирные	фенолформальдегидные	эпоксидные	кремнийорганические	полиимидные
Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом·м	$10^{12}—6 \cdot 10^{13}$	$10^9—10^{10}$	$10^{13}—8 \cdot 10^{14}$	$10^{12}—10^{13}$	$10^{14}—10^{15}$
Тангенс угла диэлектрических потерь	0,022—0,024	0,015—0,035	0,01—0,03	0,001—0,025	0,001—0,005
Теплостойкость по Мартенсу, °С	60—80	140—180	140—150	250—280	250—370

Сравнительные свойства стеклопластиков, изготовленных с применением в качестве связующего некоторых олигомерных смол, приведены в табл. 9.3.

Таблица 9.3. Свойства стеклопластиков на основе некоторых связующих

Наименование показателя	Единица измерения	Значение показателя для стеклопластиков на основе различных смол		
		полиэфирная	эпоксидная	фенолформальдегидная
Плотность	г/см ³	1,4—1,75	1,6—1,9	1,5—1,8
Прочность при растяжении	МПа	140—450	400—600	300—500
Прочность при статическом изгибе	МПа	150—500	400—800	200—600
Прочность при сжатии	МПа	150—300	200—400	100—300
Модуль упругости при растяжении	ГПа	11—25	22—32	18—25

Как видно из приведенных в табл. 9.3 данных, стеклопластики на основе эпоксидных смол обладают более высокой прочностью при всех видах нагружения. Кроме того, они имеют более высокую выносливость при различных нагрузках. По теплостойкости их превосходят материалы на основе кремнийорганических и фенолформальдегидных смол.

Наибольшее применение в качестве связующего армированных пластиков находят ненасыщенные полиэфирные смолы благодаря низкой стоимости и высокой технологичности.

Роль матрицы, сформированной из связующего, чрезвычайно велика. Благодаря ее непрерывности и адгезионной связи с наполнителем прилагаемые к композиту напряжения распределяются по всему объему материала и воспринимаются высокопрочными волокнами. Матрица определяет такие важнейшие свойства композита, как тепло-, огне-, биостойкость, устойчивость к УФ, радиационному и химическому воздействию.

Требования к физико-механическим свойствам связующих определяются условиями эксплуатации изделий из композитов. Весьма важны и их технологические свойства, от которых зависит возможность производства композиционного материала. Так, например, вязкость олигомера оказывает непосредственное влияние на возможность пропитки им наполнителя, а адгезионные свойства влияют на прочность связи между наполнителем и матрицей. Температурный коэффициент линейного расширения, который у матрицы может быть в десятки раз больше, чем у волокна, влияет на возможность расслоения композита уже при изготовлении изделия, поскольку отверждение большинства используемых полимеров происходит с выделением тепла.

Анализируя условия эксплуатации изделий из композитов, а также технологии их формования, нетрудно представить, сколь многообразны, а порой и противоречивы требования к свойствам связующих, используемых для формования матриц. Скажем, требование к такому важному свойству матрицы, как пластичность, противоречиво. С одной стороны, повышение пластичности способствует снижению хрупкости материала. В то же время высокая пластичность матрицы не только отрицательно влияет на прочностные свойства композита, но и снижает теплостойкость и другие характеристики материала. Поэтому связующее должно после отверждения обладать не просто высокой или низкой пластичностью, а иметь значение этого показателя в узких, оптимальных для конкретного композиционного материала пределах. Таким образом, важна оптимизация свойств полимерного связующего.

Улучшение свойств матриц достигается путем создания новых полимеров, изменения структуры существующих, введением различных добавок. В частности, повышение теплостойкости композитов,

которая характеризуется способностью материала сохранять структуру при нагревании, достигается использованием полимеров с высокой жесткостью цепей и оптимальным с точки зрения переработки межмолекулярным взаимодействием.

Термостойкость, т. е. способность материала сохранять химическую структуру при нагревании, достигается при использовании полимеров с прочными химическими связями.

Примером того, как достигаются заданные свойства полимеров различными путями, является повышение их огнестойкости. С этой целью используют специальные полимеры, устойчивые к термоокислительной деструкции, совершенствуют структуру готового материала, исключая пористость и рыхлость, вводят в полимерную композицию различные антипирены, подавляющие горение.

Такой важный показатель для многих областей применения композиционных материалов, как водостойкость, также зависит от химической и физической структуры связующего, а также от физического строения матрицы.

Поэтому при создании композитов необходимо учитывать все физико-механические и технологические свойства связующего, а также все виды взаимодействия между различными составляющими композита, которые могут изменить характеристики материала в целом.

Принимая во внимание возрастающие требования к композиционным материалам, связанные с ужесточением условий их работы, в последние годы проводят исследования по созданию полимерных связующих для матриц, обеспечивающих высокие прочностные свойства (до 250 МПа), теплостойкость (до 300 °С), низкое водопоглощение (до 1 %). Использование таких связующих хотя и позволяет существенно улучшить эксплуатационные характеристики композиционных материалов, но создает значительные трудности для реализации технологий производства из них изделий, поскольку температура их переработки достигает 350 °С.

9.5. Виды армирующих наполнителей

Несмотря на то что теоретическая прочность полимеров составляет ~19 000 МПа, реальная их прочность не превышает 100—200 МПа, что связано с большим количеством дефектов в их структуре. В то же время прочность некоторых, в том числе высокомодуль-

ных полимерных, стеклянных, углеродных и других волокон равна 4000—5000 МПа, а некоторых еще выше. Поэтому для производства высокопрочных полимерных композитов широко используются армирующие органические и неорганические волокна, а также текстильные материалы на их основе.

Химическая природа волокон, используемых для производства армированных пластиков, многообразна. Это могут быть полимерные материалы, стекло различного состава, углерод, базальт и др. Прочностные свойства некоторых видов волокон приведены в табл. 9.4.

Таблица 9.4. Свойства армирующих волокон

Волокна	Прочность при растяжении, ГПа	Модуль упругости при растяжении, ГПа
Полиэтиленовые (ПЭНД)	0,45—0,80	3,0—8,5
Полипропиленовые	0,30—0,70	3,3—10,0
Полиамидные	0,50—0,95	2,0—4,5
СВМ, армос, терлон	3,50—4,50	125,0—175,0
Кевлар 149	3,80—4,20	150,0—180,0
Углеродные	2,00—4,50	200,0—500,0
Стеклянные	2,00—4,90	50,0—95,0
Базальтовые	1,80—2,80	95,0—100,0

Как видно из данных табл. 9.4, свойства волокнистых армирующих материалов различной химической природы принципиально отличаются друг от друга. Кроме того, свойства армирующего материала одной природы могут отличаться на десятки процентов только от того, какова его предыстория: температура и продолжительность сушки, длительность контакта с кислородом воздуха, условия обжига замасливателя и нанесения аппрета, его природа и др.

Наиболее широко для получения армированных полимерных материалов используются армирующие наполнители на основе **стеклянного** волокна. Химический состав стекла влияет на свойства волокна и в конечном итоге на свойства композиционных материалов. Основу стекол, используемых для производства волокон, составляют оксиды кремния, алюминия, магния, кальция. Кроме того, для достижения

специальных свойств в стеклянную массу добавляют в небольших количествах оксиды бора, натрия, циркония и др.

Выбор стекловолокна определяется назначением стеклопластика и технологией его переработки. При изготовлении стеклопластиков общего назначения на основе полиэфирных смол используются армирующие наполнители из стекловолокна типа Е, имеющего следующие характеристики: плотность — $2,58 \text{ г/см}^3$, температуру плавления — 846°C , прочность при разрыве — 3445 МПа , модуль упругости — 72 ГПа и удлинение при разрыве — $4,8 \%$.

Как отмечено выше, структура армирующих материалов многообразна. Для производства стеклопластиков применяются однонаправленные непрерывные наполнители в виде нитей и жгута (ровинга), ткани и сетки, нетканые материалы в виде матов, трикотажные полотна, рубленые волокна и др.



Рис. 9.1. Бобина ровинга

Широкое применение для производства стеклопластиков находит *ровинг*, представляющий собой непрерывную пряжу из многих волокон (рис. 9.1).

Ровинги используются при производстве тканей и холстов, при изготовлении стеклопластиков путем намотки и напыления (с предварительным измельчением) и для других целей. В зависимости от назначения используется ровинг с различным содержанием элементарных волокон в комплексной нити.

Свойства армирующих материалов зависят от вида стеклянного волокна, плотности нитей, поверхностной плотности и структуры ткани.

Структура ткани определяется видом переплетения нитей. При выборе ткани руководствуются назначением стеклопластика. Различают полотняное, сетчатое, саржевое, сатиновое и другие переплетения. Структура некоторых видов армирующих полотен показана на рис. 9.2.

Для производства конструкционных стеклопластиков используют стеклоткани сатинового или саржевого переплетения из крученых комплексных нитей или из ровинга. Стеклопластики электротехнического или теплоизоляционного назначения изготавливают, используя ткани полотняного переплетения.

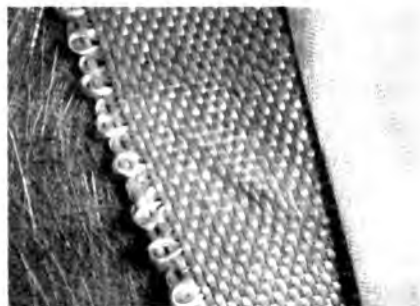


Рис. 9.2. Некоторые виды армирующих полотен.

Слева направо: стекломат; ткань из ровинга; ткань полотняного переплетения

Стекломаты из рубленых жгутов представляют собой наиболее распространенный тип волокнистого наполнителя, который особенно часто используется при контактном формовании. В стекломате хаотически распределены рубленые пряжи, состоящие из элементарных волокон и нитей длиной около 50 мм, соединенных друг с другом специальной связкой. В зависимости от назначения мата применяются связки, обладающие разной растворимостью в различных смолах. По мере того как стекломат смачивается смолой, связка растворяется в ней, обеспечивая свободное перемещение пучка волокон, что облегчает распределение материала по поверхности формы. Содержание армирующего наполнителя в стеклопластике при использовании стекломата ниже, чем при применении тканых материалов.

Содержание волокна оказывает решающее влияние на свойства стеклопластика. На рис. 9.3 показано изменение характеристик материала в зависимости от содержания в нем стекловолокна.

Стекловолокно при производстве покрывается замасливателем, который соединяет элементарные волокна в первичную нить, предотвращая их слипание между собой и облегчая размотку и кручение нитей при производстве из них жгутов. Важная роль замасливателя заключается и в том, что он защищает волокна от истирания и разрушения в процессе производства текстильных материалов из нитей, а также препятствует накоплению зарядов статического электричества.

После производства текстильного материала и выполнения своих функций замасливатель удаляют, так как он мешает пропитке стекловолокнистого наполнителя полимерным связующим. Удаление замасливателя производят путем выжигания при термической обработ-

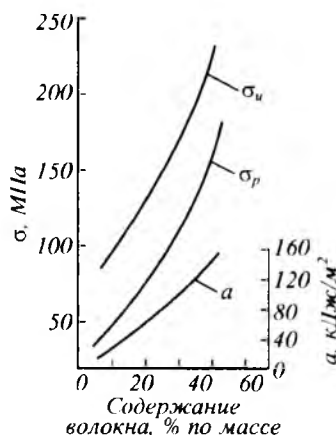


Рис. 9.3. Влияние содержания волокна на ударную вязкость (a), разрушающее напряжение при растяжении (σ_p) и изгибе ($\sigma_{и}$)

ке при температуре около 800 °С или путем растворения в соответствующем замасливателю растворителе.

Для улучшения взаимосвязи связующего со стеклонаполнителем на поверхность последнего наносят аппреты, которые имеют функциональные группы. Благодаря им аппреты способны взаимодействовать и со связующим, и со стекловолокном. Роль таких веществ выполняют кремний- и металлоорганические соединения с аминными, гидроксильными или эпоксидными группами.

Наиболее оптимально аппреты вводить в состав замасливателя, в этом случае исключается операция его удаления, что позволяет сократить время изготовления материала и исключить снижение прочностных свойств стеклонаполнителя при удалении замасливателя.

Прочность стеклянных волокон в большой степени зависит от влаги, адсорбированной на их поверхности. Адсорбированная влага снижает поверхностную энергию волокон, вызывает набухание поверхностных слоев, приводит к развитию микротрещин, в конечном счете снижая прочность волокон. Сушка и удаление влаги с поверхности волокон позволяет повысить их прочность, но полной десорбции поверхностной влаги не удастся добиться даже при длительном и глубоком вакууме.

Применение **углеродных** волокон для получения полимерных композиционных материалов позволило решить ряд новых технических задач, что связано с уникальностью свойств армирующих мате-

риалов на основе углерода. Так, углеродные волокна обладают высокими прочностными характеристиками, низкой плотностью, тепло- и электропроводностью, химической стойкостью, низким температурным коэффициентом линейного расширения, высокой устойчивостью к ионизирующему излучению, низким коэффициентом трения и др.

Благодаря этому армированные углеродными волокнами полимеры (углепластики) нашли применение в ракетостроении и химическом машиностроении, авиационной и космической технике, в производстве спортивного инвентаря и товаров ширпотреба. Лучшие марки отечественного углеродного волокна имеют прочность при растяжении свыше 4,0 ГПа и модуль упругости около 240 ГПа при плотности 1,75 г/см³, что выгодно отличает их от других армирующих наполнителей. Известны углеродные высокомодульные волокна с характеристиками 3,3 ГПа, 500 ГПа и 1,95 г/см³ соответственно.

Углеродное волокно состоит из тончайших фибрилл, диаметр которых составляет 1—2 нанометра. Волокно имеет полую замкнутую структуру, поры занимают до 30 % объема волокна.

Получают углеродные волокна из полимерных нитей и волокон. Технология производства сложна и многостадийна. Процесс проводится при высоких температурах. Основная цель при получении углеродных волокон заключается в карбонизации и графитизации используемых высокомолекулярных продуктов. Большое влияние на качество углеродного волокна оказывает подготовка исходных полимерных волокон.

При карбонизации из полимерных волокон удаляются все химические элементы, кроме углерода. Продуктом карбонизации является твердый углеродный материал с поликристаллической структурой. Процесс проводится в отсутствие кислорода, т. е. в инертной или даже восстановительной среде.

На стадии графитизации, которая проводится при 2000—2400 °С, структура волокон упорядочивается и приобретает многослойность, характерную для гексагональной структуры монокристалла графита.

Для производства углепластиков используют дискретные углеродные волокна, углеродные нити, ленты и тканые материалы.

В зависимости от вида армирующего углеродного материала углепластики подразделяются на углеволокниты, углетекстолиты и углепрессволокниты. *Углеволокниты* изготавливаются с применением непрерывных углеродных нитей и жгутов. *Углетекстолиты* изготов-

ливают с использованием тканей или тканых лент различного переплетения. *Углерессволокониты* производят на основе дискретных волокон.

Свойства углепластиков, так же как и стеклопластиков, зависят от характеристик армирующих материалов, вида и текстуры волокна, степени наполнения, свойств полимерной матрицы и т. д.

Оптимальное содержание углеродных армирующих материалов в углепластике составляет 52—60 % по массе в зависимости от его вида.

Отличительные особенности углепластиков, которыми они обладают благодаря углеродным волокнам, — высокая прочность при чрезвычайно высоком модуле упругости и низких плотности и ползучести. Кроме того, у них очень высокая теплостойкость и устойчивость к термическому старению. Они длительно (500—1000 ч) выдерживают механические напряжения при одновременном воздействии температур до 200 °С. Эти материалы обладают в 2—3 раза более высокой усталостной прочностью, чем стеклопластики.

Характерной особенностью углепластиков является высокая анизотропия всех механических и электрофизических свойств, которая в 2—3 раза выше анизотропии свойств стеклопластиков (табл. 9.5).

Таблица 9.5. Анизотропия свойств углепластиков

Наименование показателя	Единица измерения	Направление нагрузки	Значение показателя
Прочность при растяжении	МПа	Вдоль волокон	1500
		Поперек волокон	32
Прочность при сжатии	МПа	Вдоль волокон	1200
		Поперек волокон	140
Модуль упругости при растяжении	ГПа	Вдоль волокон	140
		Поперек волокон	9

Поэтому при проектировании структуры углепластиков и изделий из них необходимо учитывать направление (вектор) действия нагрузок при эксплуатации.

Среди недостатков углепластиков — меньшая, по сравнению с другими армированными пластиками, удельная ударная вязкость, недостаточная трещиностойкость и более высокая чувствительность к концентрации напряжения. Чередование в структуре материала армирующих наполнителей различной химической природы позволяет

устранить эти недостатки. С этой целью производят комбинированные ткани на основе смесей стеклянных и углеродных волокон.

Еще одним видом армирующих наполнителей для производства полимерных композитов являются **базальтовые** волокна.

Базальт — это аморфный материал вулканического происхождения, его месторождения имеются в разных странах. Базальтом является магматическая горная порода основного состава, застывшая в верхних слоях земной коры или на поверхности. Первые попытки получить волокно из расплава природного базальта были предприняты еще в 1923 г. в США.

Свойства базальтовых волокон не зависят от его месторождения, а технология их производства имеет большое значение.

По химическому составу базальт близок к алюмоборосиликатному стеклу, наиболее широко используемому в производстве стеклопластиков. Базальты содержат (по массе) 45—53 % SiO_2 , 10—20 % Al_2O_3 , и до 20 % оксидов железа и магния.

Влажность базальтовых волокон не более 2 %, температура эксплуатации от минус 260 до +700 °С. Теплопроводность 0,040...0,045 Вт/мК. Плотность 25...50 кг/м³. Массовая доля неволокнистых включений «корольков» размером свыше 0,25 мм не более 8 %. Средний диаметр волокна 3—10 мкм.

Помимо использования базальтовых волокон для получения полимерных композиционных материалов с заданными свойствами из них изготавливают теплозвукоизоляционные и звукопоглощающие материалы; фрикционные материалы, фильтры для очистки газообразных и жидких сред и другую продукцию.

Этот материал абсолютно безвреден и может широко использоваться, в том числе и для производства товаров широкого потребления.

Для производства базальтопластов используют волокна, нити, ленты, ткани и нетканые полотна различной структуры. Базальтопласты обладают высокой теплостойкостью, химической стойкостью, что позволяет в ряде случаев отказаться от использования асбобластиков. *Базальтопласты* сохраняют свои высокие диэлектрические, прочностные и фрикционные характеристики до температур 300—450 °С в зависимости от природы связующего полимера.

Интересными свойствами обладают *органопласты*, в которых армирующей фазой являются **полимерные** волокна. Свойства полимер-полимерных композитов определяются особенностями химиче-

ского и физического строения полимерных волокон. Для их изготовления могут применяться карбо- и гетероцепные полимеры (полиамид, полиакрилонитрил, поливинилхлорид, полипропилен, политетрафторэтилен и др.). Однако применение этих полимеров ограничено вследствие низких прочностных свойств получаемых на их основе композитов.

Более широко для получения армирующих волокон используются высокопрочные высокомодульные полимеры. Предельно ориентированные арамидные волокна на основе ароматических полиамидов выпускаются в разных странах под различными названиями. В России — это СВМ и армос, в США — кевлар. Из таких волокон изготавливают комплексные нити, жгуты, ленты, ткани, нетканые материалы и другие армирующие наполнители.

Высокомодульные органические волокна в силу своего химического строения и надмолекулярной организации обладают чрезвычайно высокими прочностью (до 5,0—5,5 ГПа) и модулем упругости (до 160—180 ГПа), они термо- и теплостойки, устойчивы к воздействию органических растворителей, нефтепродуктов и минеральных масел.

В последние годы появились волокна из сверхвысокомолекулярного полиэтилена, которые наряду с высокой прочностью обладают отличными сопротивлением истиранию, светостойкостью, химстойкостью и низкой плотностью. Однако они уступают арамидным волокнам по показателям ползучести, теплостойкости и горючести.

Полимерная природа волокнистого наполнителя придает органопластам способность к пластической деформации без хрупкого разрушения. В органопласте, армированном полимерными волокнами, происходит диффузия полимерного связующего в поверхностные слои волокон с образованием промежуточного межфазного слоя. Благодаря этому свойства наполнителя в композиционном материале отличаются от свойств исходного волокна. Степень отличия зависит от термодинамической совместимости двух полимеров, из которых изготовлены матрица и волокно.

Развитый межфазный слой в органопластах на границе раздела «волокно — матрица» принципиально отличает эти материалы от угле- и стеклопластиков. Такие материалы обладают более высокими ударной вязкостью, вибропрочностью, эрозионной стойкостью и усталостной прочностью. Благодаря наличию высокоразвитого и неоднородного по толщине межфазного слоя при разрыве органопластов

образуется кратероподобная поверхность разрушения (рис. 9.4, *а*). Иной характер носит картина разрушения стеклонаполненного композита: армирующее стеклянное волокно при его разрушении вырывается из полимерной матрицы (рис. 9.4, *б*).



Рис. 9.4. Морфология поверхностей разрушения пластиков, армированных полимерным волокном «фенилон» (*а*) и стекловолокном (*б*)

Исключительно ценными свойствами обладают **керамические** волокна, состоящие из оксидов металлов (металлооксидная керамика на основе оксидов Al, Zr, Be, Mg, Ti и др.) и имеющие поликристаллическое строение. Основные достоинства таких волокон — чрезвычайно высокая термостойкость, высокие прочностные свойства, износостойкость и др. Основные области применения армированных этими волокнами материалов — производство теплозащитных покрытий, материалов специального назначения для оборонной и космической техники.

Отличные результаты получены путем создания *гибридных* конструкционных материалов, в которых в качестве арматуры композита послойно используются полимерные и углеродные или стеклянные волокна. Использование стеклянных и углеродных волокон позволяет улучшить сопротивление материала сжатию. А наличие в таких композитах полимерных волокон делает материал устойчивым к растяжению и изгибу, к эрозии и удару.

Прекрасные результаты получены при создании *комбинированных* композитов, так называемых «алоров», в которых органопласты чередуются с листами алюминиевых сплавов. Такое сочетание позволяет получать материалы с чрезвычайно высокой усталостной прочностью, что проявляется в снижении скорости разрастания трещин и увеличении продолжительности их распространения в материале. По мере роста трещины в таком материале снижается скорость ее распространения вплоть до самопроизвольной остановки.

Таким образом, современная промышленность производит различные армирующие материалы для изготовления полимерных композитов. Они отличаются друг от друга не только структурой (волокна, нити, жгуты, ленты, текстильные полотна), но и химической природой (стеклянные, углеродные, базальтовые, полимерные, керамические и др.). Все это позволяет выбирать вид армирующих материалов и конструировать армированные полимерные композиционные материалы с учетом требований, предъявляемых к изделию его конструкцией, назначением и условиями эксплуатации.

9.6. Формирование межфазного слоя на границе раздела фаз

Как видно из данных, приведенных в табл. 9.2 и 9.4, прочность армирующих волокон в несколько раз больше прочности связующих. Однако для реализации этого преимущества армирующих наполнителей перед матрицей необходимо создать прочное взаимодействие матрицы и волокна по всей площади их контакта. Добиться этого достаточно сложно, поскольку такое взаимодействие зависит от многих факторов и, в частности, от состава связующего, строения волокна, технологии изготовления композиционного материала. Увеличению адгезионного взаимодействия между связующим и волокном на границе раздела фаз и, в конечном счете, повышению физико-механических свойств композиционного материала способствует создание межфазного слоя заданной структуры.

Регулирование структуры межфазного слоя достигается путем обработки волокна *аппретами* — веществами, влияющими на структуру, свойства и протяженность межфазного слоя. Роль аппретов в формировании межфазного слоя велика: они многократно увеличивают площадь контакта волокнистого наполнителя со связующим.

Формирование межфазного слоя происходит в течение определенного времени, причем длительность процесса зависит от вязкости связующего, его молекулярной массы, физико-химических свойств, скорости его отверждения, размеров и структуры пор в волокне и, наконец, от свойств аппрета. На рис. 9.5 показана модель межфазного слоя в армированном полимере, где δ_1 — толщина поверхностного слоя волокна с измененной структурой. Для производства армиро-

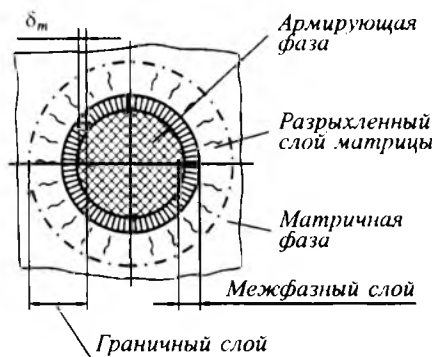


Рис. 9.5. Модельное представление о межфазном слое в системе «полимер—твердое тело»

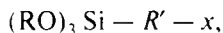
ванных пластиков с заданными свойствами необходимо целенаправленно регулировать структуру и объем граничного слоя путем правильного выбора аппрета для армирующего волокна с учетом свойств связующего.

Поскольку аппрет напрямую участвует в формировании межфазного слоя, считают, что в состав композита входят связующее, наполнитель и аппрет.

Аппреты должны обладать способностью:

- хорошо смачивать наполнитель;
- проникать в наполнитель и заполнять дефекты на его поверхности;
- создавать на поверхности армирующих волокон слой, совместимый с полимерным связующим;
- снижать величину остаточного напряжения в промежуточном слое, возникающего вследствие усадочных явлений в процессе отверждения связующего;
- перераспределять напряжения в матрице и переносить их на волокна при механическом воздействии на композиционный материал.

Широкое применение в качестве аппретов стеклонанополнителей нашли силаны, имеющие общую формулу



где x — функциональная группа для химического взаимодействия со смолой.

Совместимость силанового аппрета со смолой зависит от типа алкильного радикала — $R'-x$ в аппрете.

Силановые аппреты применяются в виде спиртовых, водных и спиртово-водных растворов.

Совершенно иные приемы используются для обработки угольных или органических волокон с целью получения композитов с заданными свойствами.

Аппретирование углеродных волокон в том смысле, как это делается со стеклянными наполнителями, неприемлемо, поскольку природа и структура угольных волокон совершенно иные.

Для повышения прочности связи между полимерной матрицей и угольными волокнами на них наносится протекторный слой. Этот слой:

- защищает волокна от истирания при изготовлении текстильного материала;
- повышает их прочность при разрыве;
- заполняет поры и трещины в волокнах;
- создает переходный слой между ними и связующим.

Выбор мономеров для протекторного слоя производится с учетом свойств связующего, которое будет использовано при получении углепластика.

Механизм взаимодействия полимерных волокон с полимерным связующим принципиально отличается от механизмов, протекающих при формировании структур стекло- и углепластиков. Полимерные волокна могут набухать в связующем, а иногда и взаимодействовать с ним. Поэтому и функции защитного слоя полимерных волокон иные. Он обязан:

- защищать полимерные волокна от диффузии в них компонентов связующего;
- защищать полимерные волокна от деструктирующего влияния компонентов связующего;
- создавать граничный слой, молекулярно или надмолекулярно связывающий полимерное волокно и связующее.

Граничные слои на поверхности органических волокон создают:

- путем прививки полимера, совместимого со связующим или химически связывающегося с ним;
- адсорбцией на поверхности волокон полимеров, совместимых с полимером матрицы;
- обработкой волокна клеями, способными адгезионно связать наполнитель со связующим.

Регулирование структуры межфазного слоя, в том числе с помощью аппрета, всегда направлено на увеличение адгезионного взаимодействия на границе раздела фаз и, в конечном счете, на повышение физико-механических свойств композиционного материала.

9.7. Технологии производства армированных пластиков

Как правило, процесс изготовления изделий из непрерывно армированных полимерных композиционных материалов совпадает с процессом получения самого композита.

Наибольшее практическое применение находят следующие способы производства изделий из армированных пластиков:

- контактное формование с укладкой пропитанного смолой волокнистого холста на форму;
- напыление волокнисто-полимерной композиции на поверхность формы;
- различные способы формования в закрытой форме;
- намотка пропитанного смолой волокна на форму;
- пултрузия, или формование профильных изделий путем протяжки волокна через ванну с полимером и калибрующую фильеру.

Значения свойств полимерных композитов могут отличаться в несколько раз в зависимости от технологии формования. Выбор технологии зависит от конструкции изделия, условий его эксплуатации, объема изготовления и имеющихся производственных ресурсов.

Неправильная организация техпроцесса, неудовлетворительная подготовка исходных компонентов, несоблюдение технологических режимов (давления прессования, продолжительности и температуры процесса, предписаний по подготовке сырья и материалов) и многие другие причины могут значительно изменять свойства готовых изделий. Поэтому очень важно не только грамотно, с учетом конструкции и условий эксплуатации изделий, построить технологический процесс, но и при его реализации четко соблюдать технологические режимы. С этой целью необходимо на всех стадиях процесса осуществлять текущий контроль технологических параметров и свойств изготавливаемого изделия.

Для изготовления небольших серий крупногабаритных изделий сложной геометрической формы применяют послойную укладку ла-

мината, используя в качестве связующего смолы холодного отверждения (эпоксидные, полиэфирные и др.). Эта технология называется *контактным формованием* (рис. 9.6).

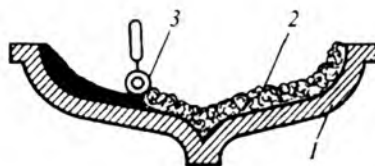


Рис. 9.6. Схема контактного формования:
1 — форма; 2 — ламинат; 3 — прикаточный ролик

При таком способе ламинат 2, представляющий собой армирующий материал, пропитанный полимерной композицией, укладывается на специальную негативную форму 1 (матрицу), затем тщательно прикатывается валиком 3 с целью уплотнения и удаления пузырьков воздуха, после чего полимерная композиция отверждается. Поверхность готового изделия является зеркальным отражением поверхности использованной формы и полностью воспроизводит ее фактуру.

При больших толщинах будущего изделия из стеклопластика нанесение ламината проводят в несколько стадий, давая возможность каждому слою отвердиться и охладиться. Это связано с тем, что отверждение смолы происходит с выделением значительного количества тепла (рис. 9.7). В результате происходит перегрев отверждающейся композиции, появляются значительные внутренние напряжения,

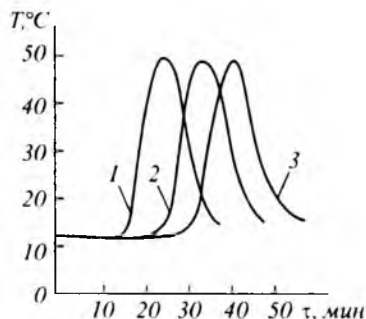


Рис. 9.7. Влияние продолжительности полимеризации (τ) смолы с коротким (1), средним (2) и большим (3) временем гелеобразования на температуру ламината

приводящие к деформациям, короблению и растрескиванию готовых изделий.

В последние годы получил развитие способ изготовления крупногабаритных изделий из стеклопластика путем *напыления* на формообразующую оснастку композиции, содержащей связующее (полиэфирную смолу и катализатор отверждения) и рубленое стекловолокно (рис. 9.8).

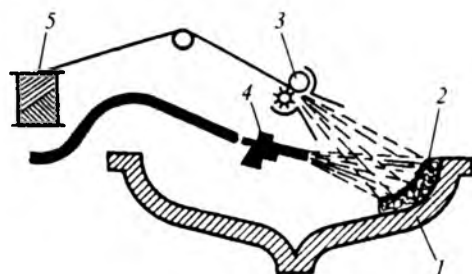


Рис. 9.8. Схема производства изделий из стеклопластика методом напыления:
1 — форма; 2 — ламинат; 3 — рубящее устройство; 4 — напылительный пистолет;
5 — бобина ровинга

Важной особенностью напылительного оборудования последнего поколения является то, что смешение смолы и катализатора отверждения происходит вне напыляющего пистолета, т. е. в потоке воздуха, транспортирующего и перемешивающего все три компонента (смолу, катализатор отверждения и рубленое стекловолокно). Такая конструкция напыляющего оборудования позволяет избежать отверждения полимерной композиции внутри смесительной камеры и в подающих шлангах при внутреннем смешении компонентов. Поток воздуха выполняет двойную функцию: перемешивает компоненты и транспортирует смесь к матрице.

Как и при послойной ручной укладке пропитанной смолой ткани, напыленный на матрицу слой композиции прикатывается валиком с целью уплотнения и удаления пузырьков воздуха. Как видно из рис. 9.3, увеличение содержания волокна в композиции приводит к росту прочностных свойств. Однако для хорошей пропитки волокна связующим его содержание при такой технологии не должно превышать 33—35 % по массе.

При использовании технологии напыления не требуются предварительный раскрой стекломатериалов, подготовка полимерной ком-

позиции и пропитка ею армирующего наполнителя. Это позволяет сократить производственные площади, повысить производительность труда и снизить себестоимость продукции.

Технология производства изделий путем напыления наиболее экономически целесообразна при изготовлении крупногабаритных изделий, так как количество образующихся отходов зависит от площади изделия и снижается с ее увеличением. Так, при площади изделия более 1 м^2 количество отходов не должно превышать 2 %.

Для многих областей применения стеклопластиков, особенно для изготовления архитектурно-строительных изделий, продукции культурно-бытового назначения, водных горок и аттракционов, большое значение имеет цветовое оформление изделий. Достижение требуемых цветов изделий с одновременным повышением их устойчивости к воздействию УФ-облучения, а также к различным агрессивным средам, истиранию и другим нагрузкам осуществляется путем использования в качестве лицевого слоя специальных полимерных композиций (гель-коутов), окрашенных в требуемый цвет. Для их изготовления используются полиэфирные смолы с более высокими физико-механическими и физико-химическими свойствами, чем смолы, применяемые для изготовления стеклопластика.

Для окрашивания гель-коутов в требуемые цвета используют органические и неорганические пигменты. Используя комбинации цветных паст, промышленность поставляет потребителям сотни гель-коутов различных цветовых оттенков.

Толщина покрытия составляет 0,4—0,6 мм. При недостаточной толщине через него проступает структура армирующего наполнителя и снижается его долговечность, а при завышенной толщине гель-коут склонен к растрескиванию и появлению других дефектов. Неравномерная толщина слоя гель-коута также приводит к снижению свойств лицевого слоя, поэтому ее необходимо тщательно контролировать в процессе нанесения на матрицу.

Прессование стеклопластиков в замкнутых объемах используется для производства формованных изделий с заданной поверхностью и точными размерами. Формование проводится под давлением при комнатной или повышенной температуре. Замкнутое пространство, соответствующее геометрии изделия, может создаваться разъемной формой (рис. 9.9) или с помощью эластичной диафрагмы (рис. 9.10). Роль эластичной диафрагмы часто выполняет резиновый мешок, который может обжимать заготовку за счет давления воздуха, подавае-

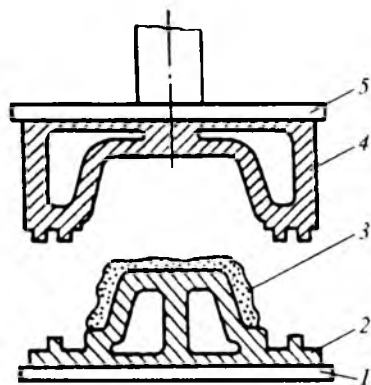


Рис. 9.9. Схема прессования изделия в замкнутой форме:

1 — неподвижная плита пресса; 2 — пуансон; 3 — заготовка; 4 — матрица; 5 — подвижная плита пресса

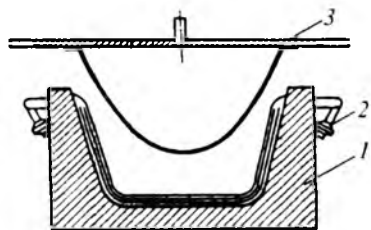


Рис. 9.10. Схема прессования изделия при помощи эластичной диафрагмы:

1 — форма; 2 — запорные болты; 3 — верхняя плита; 4 — эластичная диафрагма

мого в него, либо путем создания вакуума между мешком и заготовкой.

Необходимость нагрева формы с заготовкой определяется свойствами связующего. Так, использование в качестве связующего фенолформальдегидных смол требует нагрева материала в течение 15–20 мин при температуре 190–200 °С. Применение полиэфирных и эпоксидных смол позволяет проводить отверждение при комнатной температуре.

В последние годы широко используется формование армированных пластиков *по RTM-процессу* (resin transfer moulding). По этой технологии также используют закрытые формы, состоящие из двух частей (рис. 9.11).

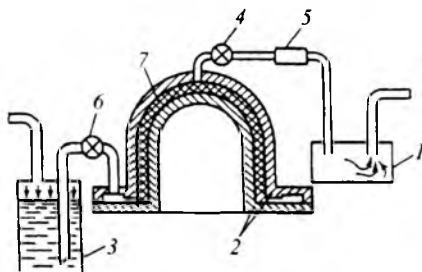


Рис. 9.11. Схема формования изделий по RTM-технологии:

1 — водный фильтр; 2 — форма; 3 — емкость со связующим; 4 — кран вакуумной линии; 5 — вакуум-насос; 6 — кран линии подачи связующего; 7 — армирующий наполнитель

Отверждение связующего производится при комнатной температуре. Процесс заключается в следующем. В форму 2 закладывается армирующий волокнистый наполнитель 7 в виде ткани, холста и других волокнистых материалов. Форма герметично запирается, и в ней с помощью вакуум-насоса 5 создается вакуум. После этого в форму из емкости 3 под небольшим давлением подается полимерная композиция (смола с катализатором отверждения). При этом связующее растекается по всему объему формы и пропитывает армирующий наполнитель.

Форма должна иметь достаточную жесткость, чтобы ее внутреннее пространство не изменялось ни под действием вакуума, ни при подаче смолы под давлением. Изменение геометрии формы приводит к появлению искажений в изделии. Стабильность внутреннего пространства формы при формовании изделия достигается созданием на ее наружной поверхности ребер жесткости. Поскольку формование производится при низком давлении, форма может быть сделана из стеклопластика, бетона и других недорогих материалов.

Горячее прессование и RTM-процесс позволяют получать изделия из армированных полимерных композитов с высоким качеством всей поверхности. Поскольку в обоих случаях формование проводится в закрытой форме под давлением, то получаемое изделие по всей площади контакта с формой воспроизводит ее поверхность и имеет заданную формой не только геометрию, но и фактуру поверхности.

Применение этих технологий имеет важные преимущества. Оно ускоряет процесс отверждения смолы, увеличивает производитель-

ность труда, сокращает производственные площади, снижает трудоемкость, повышает точность размеров изделий и их стабильность, сокращает объемы образования отходов, повышает механические свойства изделий и улучшает санитарно-гигиенические условия производства.

Следует, однако, заметить, что стоимость прессовой оснастки довольно высока, и поэтому все перечисленные преимущества прессования реализуются только при массовом производстве однотипной продукции.

Большое значение при прессовании изделий в закрытых формах имеет правильный выбор разделительных составов, которыми покрывают внутренние поверхности полуформ. Это облегчает раскрытие форм и удаление из них отформованных изделий, а также продлевает сроки эксплуатации технологической оснастки.

При изготовлении из армированных полимеров изделий, имеющих форму тела вращения, используют технологию *намотки*. По этой технологии на вращающуюся оправку наматывается волокно, пропитанное связующим. Пропитка осуществляется в ванне со связующим, через которую проходит непрерывное волокно или жгут.

Для повышения прочности готового изделия в осевом направлении намотку волокна производят под углом к продольной оси оправки. Укладка армирующего наполнителя осуществляется по различным схемам в зависимости от условий работы готового изделия. В промышленности применяют следующие схемы намотки: кольцевую, орбитальную, продольно-поперечную, спиральную.

Этим способом производят трубы большого диаметра (до 5 м), цистерны для перевозки химических продуктов, корпуса ракет и другие изделия. При изготовлении цистерны отдельно изготавливают трубу способом намотки и две обечайки методом напыления, которые затем склеивают. Формование замкнутых корпусов цилиндрической формы производят в виде коконов путем орбитальной намотки с усилением отдельных наиболее нагруженных участков корпуса.

Процесс намотки производится в автоматическом режиме с помощью программного управления.

Пустотелые изделия оболочковой формы изготавливаются путем намотки на оправку, которая может быть:

- неразборной;
- разборной;
- выплавляемой;

- разрушаемой;
- выжигаемой;
- надувной;
- комбинированной.

Неразборная оправка используется при изготовлении изделий открытых хотя бы с одного торца и позволяющих извлечение оправки. Такая оправка используется многократно. Использование оправки такого типа ограничено конструкцией изделия и во многих случаях невозможно. Формование крупногабаритных изделий с применением неразборной оправки затруднено также в связи с необходимостью приложения больших усилий для ее выемки из отформованного изделия.

При невозможности осевого извлечения оправки из готового изделия сложной формы ее делают разборной. Разборные оправки имеют высокое качество поверхности, легко извлекаются из готового изделия, используются многократно, но стоят довольно дорого.

Разрушаемые оправки имеют одноразовое применение, изготавливаются из относительно прочного, но в то же время легко разрушаемого материала, например, гипса. Стоимость их высока, а после разрушения оправки ее куски подлежат уничтожению.

Для изготовления одноразовых оправок возможно использование песчано-смоляных композиций и легкоплавких материалов. Такие оправки удобны в работе, так как их изготовление достаточно просто, а материалы для их производства могут быть использованы многократно.

В качестве легкоплавких материалов для изготовления оправок применяют парафино-восковые составы, некоторые термопласты, эвтектические сплавы. Выплавляемые оправки могут быть использованы только при производстве изделий из армированных композитов на основе связующего холодного отверждения. Особые преимущества оправки из выплавляемых материалов возникают при изготовлении изделий со сложной поверхностью, с полостями и каналами.

Выжигаемые оправки изготавливают из легкогорючих материалов низкой плотности, например, из пенополистирола. Они дешевы, так как расход материалов на их производство невелик, а технология изготовления проста. Такие оправки также удобно использовать для производства изделий сложной формы, имеющих полости.

И наконец, надувные оправки изготавливают из эластичных материалов, например, резины. Такие оправки надуваются воздухом и

могут служить в качестве оснастки для производства оболочковых конструкций из полимерных композитов. Однако применение надувных оправок ограничивается возможностями получения изделий с точными размерами и рядом других технологических причин.

Для изготовления длинномерных элементов с небольшим поперечным сечением, таких как стержни, трубки, уголки, швеллеры, используют непрерывное формование способом *пултрузии* (рис. 9.12).

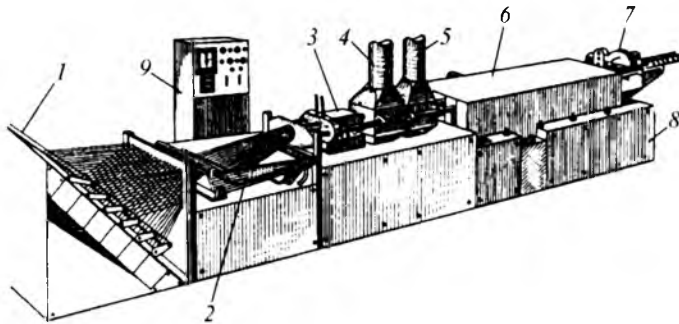


Рис. 9.12. Установка для формования профилей из стеклопластика способом пултрузии:

1 — шпулярник; 2 — пропиточная ванна; 3 — формующая матрица; 4 — камера термообработки; 5 — камера охлаждения; 6 — тянущее устройство; 7 — дисковая пила; 8 — станина; 9 — пульт управления

Производственный процесс заключается в том, что стекловолоконистый материал в виде жгутов, лент и т. п. из шпулярника 1 протягивают через ванну 2, наполненную полимерной композицией, а затем — через нагретую до 130—150 °С формующую матрицу 3 требуемой конфигурации. При этом методе отношение смолы к армирующему материалу равно 3:1. В результате на выходе получается армированный профиль, конфигурация которого повторяет форму фильеры. Этим методом можно получать изделия с любым профилем. Прочность при разрыве таких изделий в продольном направлении достигает 1100 МПа.

Основными узлами пултрузионной установки являются секция подачи стеклонаполнителя, пропиточная секция, фильера, тянущий узел, гидромаслостанция, пила и контрольный узел, который включает в себя блок питания, блок управления нагревательными элементами и блок управления тянущим узлом.

В современных пултрузионных установках нагревание осуществляется с помощью переменного электрического поля высокой частоты, что позволяет осуществлять практически мгновенный нагрев материала до заданной температуры в любом объеме. Использование высокочастотного нагрева позволяет изготавливать способом пултрузии толстостенные изделия с высокой производительностью, достигающей 6 м/мин.

Независимо от технологии производства изделий из армированных полимерных материалов на свойства готовой продукции большое влияние оказывает режим отверждения связующего, т. е. температура и продолжительность отверждения. Многие связующие (полиэфирные и эпоксидные смолы) отверждаются при комнатной температуре, однако для достижения изделием из этих полимеров максимальных прочностных свойств необходимо провести постотверждение, т. е. дополнительное отверждение при повышенной температуре (60—80 °С) в течение нескольких часов.

Вместе с тем, некоторые связующие (фенолформальдегидные смолы) не способны отверждаться при комнатной температуре, и изделия из них отверждают при повышенной температуре, которая зависит от природы связующего.

Важную роль в производстве формованных изделий из полимерных композитов играет конструкция технологической оснастки, от которой зависят не только качество изделия, его поверхность и форма, но и сама возможность получения изделия заданной формы, а также его стоимость. Конструкция и стоимость технологической оснастки для изготовления армированных пластиков зависят от принятой технологии производства и объема производства однотипных изделий.

Таким образом, технологические возможности производства изделий из армированных композиционных материалов разнообразны, выбор технологии производства — очень важная стадия при разработке и конструировании изделий, от которой зависят не только свойства готовой продукции, но и ее себестоимость.

При выборе способа производства необходимо учитывать: конструкцию изделия, условия его эксплуатации, свойства сырьевых материалов, режимы отверждения связующего, технологию подготовки армирующих материалов, стоимость технологической оснастки и объемы производства изделий из композиционных армированных пластиков.

9.8. Конструирование армированных полимерных материалов

Как уже отмечалось выше, особенности армированных композиционных материалов предполагают совмещение двух важнейших процессов: производства самого материала и производства изделия из него. На стадии выбора материала необходимо сконструировать его с учетом требований, предъявляемых к изделию условиями эксплуатации. Как отмечено выше, свойства армированных полимерных композитов очень сильно зависят от свойств связующего, типа армирующего материала, схемы армирования и взаимодействия между связующим и армирующим наполнителем. Благодаря этому у разработчиков имеется реальная возможность конструировать не только изделие, но и композиционный материал, из которого оно будет изготовлено.

При конструировании изделий из композиционных полимерных материалов следует сформулировать технические требования к ним, после чего сопоставить эти требования с реальными возможностями материала. При этом необходимо особое внимание обратить на те свойства композитов, которые отличаются от характеристик традиционно используемых для этих целей материалов. К таким свойствам относятся существенно более высокий температурный коэффициент линейного расширения по сравнению с металлом, низкая жесткость и недостаточная усталостная прочность при знакопеременных нагрузках.

Зная технические требования к материалу, необходимо спроектировать его состав и структуру. Под этим подразумевается, во-первых, выбор полимерной основы, отвердителя, катализатора отверждения и их соотношение в полимерной композиции, используемой в качестве связующего. Кроме того, состав материала определяется природой и структурой армирующего наполнителя, который должен быть выбран при проектировании.

Необходимо не только выбрать тип и природу армирующего материала, но и определить оптимальную схему армирования, поскольку для пластиков, имеющих в своем составе непрерывный наполнитель в виде волокна, нетканого полотна (мата) или ткани, характерна значительная анизотропия механических свойств. Наибольшее различие свойств проявляется в однонаправленных армированных материалах. Так, для стеклопластиков прочность вдоль волокон составля-

ет 2000 МПа, в то время как в перпендикулярном направлении всего 40 МПа, т. е. в 50 раз меньше.

Правильный выбор схемы армирования с учетом условий эксплуатации изделия и вектора прилагаемой нагрузки позволяет многократно увеличить его эксплуатационную долговечность.

Итак, регулируя состав связующего, тип наполнителя и схему армирования, возможно уже на стадии проектирования армированного композиционного материала создать предпосылки для получения изделия с необходимыми эксплуатационными характеристиками.

После этого следует спроектировать технологию производства изделия, поскольку на его свойства будут влиять:

- температура и влажность исходного сырья;
- температура отверждения связующего;
- давление формования;
- режим постотверждения отформованных изделий.

При расчете состава и структуры материала и изделия пользуются эмпирическими формулами и соответствующим программным обеспечением. Расчеты, выполненные при проектировании материала и изделия, базируются на известных для соответствующих материалов характеристиках и их зависимостях от тех или иных параметров состава и структуры армированного композиционного материала.

На следующем этапе конструирования проводится технологическая отработка изделия с выпуском экспериментальных образцов. На этом этапе проверяется соответствие свойств опытных образцов изделия из армированного композита результатам выполненных расчетов и заданным техническим требованиям. После этого при необходимости проводится корректировка конструкции материала и изделия.

При конструировании армированных полимерных композиционных материалов широко используется компьютерная обработка данных.

Большое число и разнообразие программных продуктов для технологического и конструкционного проектирования изделий из армированных композитов свидетельствует о том, что использование программного обеспечения стало необходимым элементом композитной индустрии.

Программы позволяют повышать качество продукции, сокращать длительность разработки и организации производства изделия, комплексно решать задачи его оптимизации. Использование программных продуктов, начинавшееся с проектирования армирован-

ных полимерных материалов и изделий из них в авиационной и ракетно-космической отраслях промышленности, сегодня позволяет решать аналогичные задачи в других областях так же качественно и быстро.

9.9. «Интеллектуальные» композиционные композиты

Как мы видели, свойства армированных полимерных материалов зависят от их состава, структуры и технологии. Знание этих зависимостей позволяет конструировать материалы и изделия с требуемым уровнем свойств. Возможность встраивания в структуру такого композита элементов, способных реагировать на изменение окружающей среды, позволяет пойти дальше и создать «интеллектуальные» материалы. Такие материалы способны адаптироваться к изменяющимся условиям с целью самосохранения, поддержания возможности исполнения своих функциональных свойства и обеспечения работоспособности всей конструкции в изменившихся условиях.

«Интеллектуальные» материалы способны адекватно новым нагрузкам изменять свои характеристики и форму и самостоятельно «регулировать» степень своей реакции на новые условия в соответствии с уровнем их изменения.

В результате создания «интеллектуальных» материалов в материаловедении появились понятия «обучаемости» материалов и «ощущения» ими предельных ситуаций.

Для «интеллектуального» поведения материал должен иметь нелинейно изменяющиеся свойства. «Интеллектуальность» материалов основывается на:

- контроле основных функций;
- оптимизации свойств путем обучения;
- наличии в них датчиков, контролирующих изменение факторов окружающей среды;
- способности материалов анализировать ситуацию, возникшую в результате изменения окружающей среды;
- способности реагировать на результаты собственного анализа окружающей среды.

«Интеллектуальные» способности композиционным материалам обеспечивают входящие в их состав компоненты с памятью формы, сплавы с магнитными свойствами, волоконно-оптические датчики,

пьезоэлектрические датчики, электрореологические жидкости и другие элементы, обладающие несколькими нелинейно изменяющимися характеристиками.

Технологии производства «интеллектуальных» материалов основаны на встраивании перечисленных выше компонентов в полимерную матрицу. Наиболее разработанной является технология создания «интеллектуальных» материалов путем встраивания в их структуру *волоконно-оптических датчиков*. Такие датчики позволяют контролировать процессы, протекающие во время формования изделий из «интеллектуальных» материалов, а также следить за их состоянием во время эксплуатации и адекватно реагировать на происходящие в них изменения вследствие воздействия окружающей среды.

Наличие волоконно-оптических датчиков позволяет в режиме реального времени получать информацию о поведении изделия из «интеллектуального» материала и уже на начальной стадии обнаружить изменения его структуры задолго до появления необратимых деформаций.

Однако встраивание таких датчиков не проходит бесследно для структуры и свойств композиционного материала, поскольку диаметр оптоволокон на порядок и более превышает диаметр основных армирующих волокон в материале, что приводит к возникновению в нем внутренних напряжений.

Полимерные материалы, армированные волоконно-оптическими датчиками, относятся к «интеллектуальным» материалам первого поколения. Они способны реагировать на воздействие внешней среды путем выработки сигнала. Решение же по результатам анализа этого сигнала принимает человек с помощью ЭВМ, т. е. собственного «интеллекта» материалам первого поколения еще недостаточно для того, чтобы адекватно отреагировать на вызовы окружающей среды.

Современные «интеллектуальные» материалы не только способны анализировать уровень воздействия окружающей среды, но и адаптироваться к ее изменению. При создании таких материалов в их структуру встраиваются не только датчики, но и *актюаторы*, которые вносят в структуру материала изменения на основе сигналов, полученных от датчиков. Такое поведение «интеллектуальных» материалов достигается, например, использованием в их составе металлических волокон или лент с памятью формы, способных к обратимому изменению первоначальной формы и размеров за счет термоупругого мартенситного превращения.

Реакцией таких сплавов на изменение температуры является изменение формы при нагревании: криволинейное волокно может выпрямляться, а при охлаждении вновь принимать первоначальную форму. Будучи встроенным в структуру полимерного композита, оно «заставляет» и его принимать соответствующую форму и размеры. Внутри металлов «с памятью» формы при ее изменении возникают огромные напряжения, достигающие более 100 МПа.

Кроме металлов «с памятью» формы применяются и полимеры, способные «запоминать» свою конфигурацию и изменять объем при изменении напряженного состояния.

Еще один способ создавать «интеллектуальные» материалы заключается в встраивании в их структуру капсул размером около 1 мкм с магнито- и электрореологической жидкостью, в которой содержатся сегнетоэлектрические и электретные частицы.

Использование в структуре «интеллектуального» материала керамических волокон с пьезоэлектрическими свойствами позволяет создавать материалы с виброгасящими свойствами.

В качестве актюаторов используют также полимеры, изменяющие свой объем под воздействием электрического напряжения, а также материалы, способные преобразовывать электрическую энергию в механическую и наоборот.

Создание «интеллектуальных материалов» на базе полимеров открывает принципиально новые возможности разработки современной техники. Их использование позволяет эксплуатировать эту технику при критических нагрузках в условиях, когда никакие другие способы контроля состояния материала и корректирующего воздействия на него не могут быть использованы по конструктивным или технологическим причинам.

В настоящее время «интеллектуальные» армированные полимерные композиты используются, главным образом, в конструкциях летательных аппаратов и другой техники, от жизнеспособности которой зависит возможности выполнения стратегических задач.

Так, использование обшивки боевых самолетов СУ-27М, СУ-47, СУ-35, выполненной из «интеллектуальных» полимерных композитов, делает их менее уязвимыми, так как снижает уровень радиолокационного обнаружения противником. Применение «интеллектуальных» материалов позволяет создать самолеты с аэроактивными крыльями, способными изменять свою форму согласно условиям полета. Первые образцы таких летательных аппаратов уже существуют.

При снижении стоимости этих материалов станет возможным их использование и для создания других конструкций. Это направление весьма перспективно, несмотря на высокую стоимость «интеллектуальных» полимерных композитов, так как пока не имеет достойной конкуренции при разработке принципиально новой техники.

9.10. Применение армированных пластиков

Благодаря уникальным технологическим и эксплуатационным свойствам армированные волокнистыми наполнителями пластики находят широкое применение в различных отраслях экономики: в авиа- и ракетостроении, автомобиле- и судостроении, строительстве и в энергомашиностроении, для производства спортивного инвентаря и продукции культурно-бытового назначения, медицине, искусстве и др.

Первыми армированными пластиками, нашедшими широкое промышленное применение, были стеклопластики. Объемы их использования и сегодня намного опережают применение других армированных пластмасс. Мировое потребление стеклопластиков достигло 9 млн т и продолжает расти в связи с развитием сырьевой базы и появлением новых областей применения.

Особенно интенсивно растет использование стеклопластиков на основе термопластичных полимеров, что связано с относительной простотой утилизации отходов и отработавших свой ресурс изделий из этих материалов. Такой опережающий рост потребления стеклопластиков на термопластичной матрице характерен, прежде всего, для стран Западной Европы, где вопросам защиты окружающей среды (в том числе и от отходов) уделяется большое внимание.

Основными потребителями стеклопластиков являются США (2200 тыс. т в год) и страны Западной Европы (также 2200 тыс. т в год).

Применение стеклопластиков началось в конце 40-х годов прошлого столетия в конструкции самолетов. Вскоре они нашли рациональное применение не только в авиации, но и в судостроении. В настоящее время корпуса практически всех маломерных судов длиной до 20 м (моторных и парусных лодок, яхт и др.) изготавливают из стеклопластиков. Такие корпуса помимо высоких эстетических свойств обладают при малой массе чрезвычайно высокими

прочностью, жесткостью, долговечностью и надежностью. Кроме этого, они обладают высокой герметичностью, водостойкостью, коррозионной стойкостью и другими преимуществами.

Применение армированных пластиков в автомобилестроении не ограничивается тюнингом и производством невидимых деталей, где эти материалы давно и успешно используются. В середине прошлого века в Германской Демократической Республике из стеклопластиков изготавливали серийно кузов автомобиля «Трабант». В настоящее время многие автомобильные фирмы изготавливают из стеклопластиков детали кузова. Например, кузов автомобиля Honda Ridgeline pickup 2005 г. изготавливается всего из семи стеклопластиковых деталей. Аналогичный стальной кузов сваривается из 100 элементов и весит на 30 % больше.

Широко используются стеклопластики для изготовления деталей внутренней облицовки автобусов, троллейбусов, вагонов метро и электропоездов благодаря своим антивандальным свойствам, устойчивости к воздействию УФ, воды и других сред, а также высокой огнестойкости.

Несколько позже, в начале 50-х годов, на стеклопластик обратили внимание архитекторы и строители, которых привлекли неограниченные возможности цветовых и геометрических решений, связанные с использованием этих материалов. Стеклопластики позволяют архитектору рационально и экономично создавать требуемые формы, цветовые решения и фактуру поверхности, дают возможность полнее реализовать творческие замыслы.

Из стеклопластиков изготавливают изделия санитарно-технического и спортивного назначения. Из них производят ванны, бассейны, корпуса фильтров для очистки воды бассейнов, водные горки, всевозможные аттракционы для аквапарков и другое оборудование (рис. 9.13).

Совсем недавно стеклопластики начали использовать для производства театральных декораций: в прославленной «Мариинке» в Санкт-Петербурге декорации к спектаклям вот уже несколько лет изготавливают именно из этих материалов, что позволяет их сделать долговечнее и красивее, чем из традиционных материалов.

Основные области применения углепластиков связаны с такими их свойствами, как высокие удельная прочность и жесткость, усталостная прочность, тепло- и электропроводность, низкий коэффициент трения, регулируемая анизотропия свойств, устойчивость к термиче-

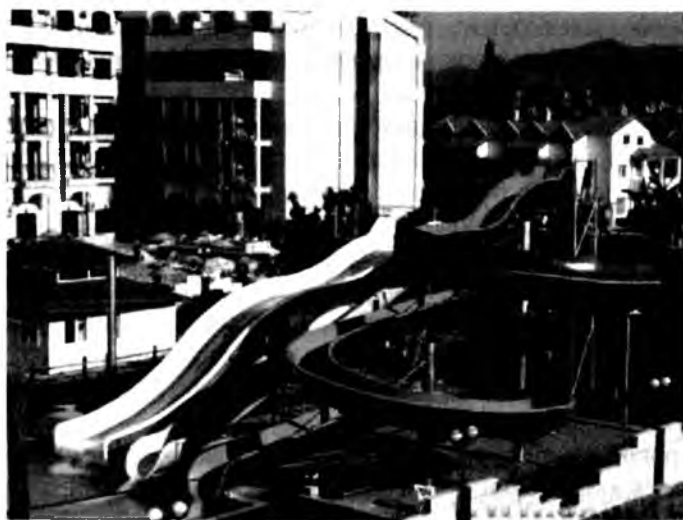


Рис. 9.13. Водные горки из стеклопластиковых модулей

скому и радиационному воздействию. Изделия из этих материалов изготавливаются в виде монолитных конструкций сложной формы.

Изготовление из углепластиков крупногабаритных панелей летательных аппаратов позволяет снизить их массу на 20—40 %, повысить жесткость на 50 %, в несколько раз увеличить выносливость и т. п. Это дает возможность повысить топливную экономичность и уменьшить загрязнение окружающей среды, так как более легкий самолет при полете сжигает меньше топлива.

Именно поэтому армированные полимеры и, прежде всего, углепластики заняли преобладающее место в конструкции самолета «Боинг 787» (табл. 9.6).

Таблица 9.6. Применение различных материалов в самолете «Боинг 787»

Материал	Доля материала, % по массе
Композиционные материалы	50
Алюминиевые сплавы	20
Титановые сплавы	15
Стали	10
Другие материалы	5

В самолете А350 применение композитов несколько меньше, однако и в нем оно составляет около 35 % по массе.

Такое высокое содержание армированных пластиков в новейших самолетах явилось следствием их использования для изготовления фюзеляжа, хвостового оперения, рулей управления, наконечников крыльев, горизонтального стабилизатора и других крупногабаритных и чрезвычайно ответственных узлов и деталей.

Использование армированных пластиков позволило разработчикам лайнеров при их проектировании одновременно конструировать и материал. Учитывая неравномерность нагрузок в различных узлах самолета, они спроектировали их с дифференцированной толщиной. Так, толщина стенок фюзеляжа из углепластика в разных его сечениях составляет от 25 мм в области дверных проемов до 12 мм в местах стыковки топливных отсеков и до 2,5 мм в верхней его части.

Использование армированных пластиков благодаря технологической простоте позволяет изготавливать летательные аппараты удивительной формы с поверхностью, поражающей своим эстетическим и техническим совершенством.

Важной областью применения армированных полимерных материалов в авиастроении явилось их использование для изготовления радиопрозрачных и радиопоглощающих оболочек военных машин.

Радиопрозрачные материалы должны обладать высокими диэлектрическими характеристиками. Диэлектрическая проницаемость ϵ должна приближаться к значению, характерному для воздуха, а тангенс угла потерь $\operatorname{tg} \delta$ должен быть максимально низким. Этим требованиям удовлетворяют стеклопластики, а также сотовые конструкции, изготовленные из стеклопластиков.

Радиоэкранирующие материалы, наоборот, должны поглощать радиочастотные излучения. Экранирование от радиочастотного излучения достигается применением высокоэлектропроводных материалов — полимерных композитов, армированных углеродными волокнами.

Не осталось в стороне от технологического прогресса и автомобилестроение. Сегодня многие ведущие фирмы стремятся использовать углепластики в конструкции выпускаемой ими техники. Так, фирма Mercedes-Benz изготавливает автомобиль McLaren SLR с углепластиковым кузовом, который весит на 50 % меньше стального и на 30 % меньше алюминиевого.



Рис. 9.14. Автомобиль Agera R BLT экстра-класса с полностью углепластиковым (карбоновым) кузовом

Шведская компания Koenigsegg Agera создала автомобиль экстра-класса с полностью углепластиковым (карбоновым) кузовом (рис. 9.14).

Использование углепластиковых крыши и бампера позволило повысить устойчивость автомобиля BMW M6 на дороге при больших скоростях движения, так как позволило опустить центр его тяжести. Фирма Honda изготавливает из углепластика воздухозаборники некоторых моделей. Масса таких воздухозаборников на 75 % меньше массы аналогичных деталей из алюминиевого сплава.

Предполагается использование углепластиков для изготовления следующих деталей автомобилей: листовых рессор, лонжеронов и поперечин рам, элементов крепления двигателя и коробки передач, рычагов подвески, карданного вала, шатунов, поддона картера двигателя и др.

Карданный вал автомобиля «Форд Кортина», выполненный в виде одной детали трубчатого сечения из полимерного композита на полиакрилонитрильном связующем и углеродном волокне, имеет массу 5,2 кг, в то время как масса стального вала равна 9 кг. Четырехлистовая стальная рессора автомобиля «Форд Гранада» имеет массу 12,7 кг, а заменяющая ее однолистовая рессора эллиптической формы из углепластика — 2,7 кг.

Для снижения стоимости деталей автомобилей из композитов применяют в качестве армирующих материалов комбинацию из углеродных и стеклянных волокон.

Широко используются углепластики для производства корпусов ракетных двигателей. Такие изделия производят намоткой в виде кононов, они имеют высокую прочность, термостойкость и устойчивость к агрессивным средам.

Лучший спортивный инвентарь с низкой массой и очень высокой прочностью также делают из углепластиков. Это спортивные ракетки, велосипеды, лыжи, хоккейные клюшки, лодки, «каное» и др.

Наконец, весьма перспективно использование углепластиков в производстве оборудования для ветряных электростанций, так как при замене ими стеклопластика появляется возможность увеличить их высоту с 39 до 44 м при той же общей массе, что имеет большое значение для повышения их эффективности. Поскольку установка ветряных электростанций растет примерно на 25 % в год, а производство ими энергии в 2005 г. достигло 60 ГВт, следует ожидать значительного роста применения углепластиков для этих целей.

В последнее время становится популярным изготовление из углепластика мебели, предметов интерьера — часов, ваз, посуды, ванн, раковин и т. д. Карбон может использоваться как конструкционный и как декоративный материал. Им отделывают технику — ноутбуки, планшеты, телефоны, канцелярские принадлежности и др. (рис. 9.15). Конечно, это не более чем дань моде.



Рис. 9.15. Авторучка из углепластика

В целом все же потребление углепластиков существенно ниже, чем стеклопластиков, и оценивается в 100 000 т, что связано с их более высокой стоимостью.

Создание углеродных волокон с диаметром несколько нанометров, использование углеродных нанотрубок для армирования даст возможность получить принципиально новые нанокompозиты с углеродным армирующим наполнителем, обладающие существенно более высокой прочностью, что позволит расширить области их рационального применения в аэрокосмической технике.

В последние годы интенсивно развивается использование базальтопластов с высокой теплостойкостью, отличными триботехническими и диэлектрическими свойствами, хорошей водостойкостью. Сочетание высоких эксплуатационных характеристик с хорошими гигиеническими свойствами позволяет изготавливать из базальтопластов тормозные колодки для автомобилей. Такие колодки не уступают по

износостойкости и теплостойкости материалам на основе асбеста, но выгодно отличаются от них безвредностью дисперсных продуктов абразивного износа. Материалы на основе армирующих базальтовых волокон и фенольной смолы сохраняют практически без изменения фрикционные свойства при увеличении температуры вплоть до 450 °С.

Материалы на основе базальта и термореактивного полиимидного связующего, предназначенные для изготовления конструкций с высокими диэлектрическими свойствами, могут длительно эксплуатироваться при 300—350 °С даже во влажной атмосфере.

Высокая химическая стойкость позволяет использовать базальтопласты для производства химического оборудования, устойчивого к воздействию агрессивных сред и горячей воды.

Большой класс армированных полимерных компаундов, в которых роль армирующего наполнителя выполняют волокнистые материалы из органических полимеров, составляют органопласты. Обе фазы в таких композитах являются полимерными, что и определяет их отличие от других армированных пластиков.

Композиты, армированные высокопрочными, предельно ориентированными волокнами, отличаются низкой плотностью и высокими прочностными свойствами, а также рядом специфических свойств и широко используются как чрезвычайно прочные материалы для изготовления крупногабаритных изделий с низкой массой.

В качестве высокопрочных наполнителей применяются арамидные волокна кевлар (США), СВМ и армос (Россия) и ряд других. Особенно эффективны волокна из сверхвысокомолекулярного полиэтилена Spectra 900 и Spectra 1000 (США).

Защитные экраны из органопластов на основе высокомодульных волокон устойчивы к механическим и баллистическим ударным нагрузкам, а также к эрозионному воздействию.

Использование органопластов для производства защитных экранов обязано способности полимерных волокон, входящих в их структуру, к значительным деформациям под воздействием пуль и осколков снарядов и поглощению их кинетической энергии.

Технология изготовления органопластов, как и других армированных полимерных композитов, позволяет формировать броню по форме защищаемого объекта. Поэтому из органопластов изготавливают бронеодежду и защитные экраны для транспортных средств и боевой техники. В отличие от металлической, броня из органопластов не образует осколков при поглощении энергии индентора.

Это позволяет использовать органопласты для защиты наиболее уязвимых элементов конструкции летательных аппаратов. Использование органопластов взамен стального бронелиста позволило снизить массу бронезащиты вертолета УН-60А фирмы Сикорского (США) на 953 кг без ухудшения его защищенности от пуль и осколков. Для защиты бронетанковой техники также применяется броня из органопластов, но большей толщины.

Использование волокнистых материалов на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена позволяет повысить трещиностойкость бронезащиты и снизить ее массу по сравнению с органопластами на основе волокна кевлар.

Благодаря высокой прочности при сдвиге и растяжении в направлении, параллельном плоскости листа, органопласты используются для изготовления тонких облицовочных панелей сотовых конструкций. Сотовые панели, изготовленные из органопласта на основе волокон кевлар, использующиеся в аэробусе А350 при производстве пола, стен кабины и других элементов, позволяют снизить их массу на 30—50 %.

Органопласты в сочетании с металлом, в частности с алюминиевыми сплавами, при послойном чередовании обладают исключительными прочностными свойствами. Ресурс обшивок, изготовленных из такого комбинированного материала алюмоорганопласта, более чем в пять раз превышает ресурс конструкций, изготовленных из традиционных алюминиевых сплавов, при этом масса конструкции снижается на 11—26 %.

Эти и другие области применения вывели органопласты по объемам использования на второе место среди всех армированных полимерных композиционных материалов. Их потребление в 2005 г., по экспертным оценкам, составило около 200 000 т.

Таким образом, армированные полимерные композиты благодаря своим уникальным свойствам широко используются в различных областях техники, строительстве, на транспорте и других отраслях экономики. Высокие прочностные свойства, долговечность, технологичность и широкий ассортимент позволяют выбрать материал практически для любых областей, удовлетворяющий современным техническим требованиям. Объемы потребления армированных пластиков постоянно растут в связи с расширением областей их применения и созданием новых сырьевых материалов — связующих и армирующих волокнистых наполнителей.

Итак, мы видели, что армированные полимерные композиты обладают уникальными техническими свойствами, именно поэтому создание таких материалов во всем мире является приоритетной задачей науки.

Одним из направлений развития композиционных материалов является создание гибридных многослойных армированных пластиков, когда можно сказать о направленном конструировании материала с заданными свойствами. При разработке гибридных материалов решается задача создания оптимальной анизотропной структуры, которая соответствует условиям эксплуатации изделия из него. Это достигается путем послойной укладки различных армирующих материалов. С помощью таких приемов регулируются упруго-прочностные свойства, тепло-, электротехнические и другие характеристики не только материала, но и готового изделия с учетом его конструкции и условий эксплуатации.

Современные достижения материаловедения, информационных технологий, наличие объемных баз данных позволяют автоматизировать проектирование армированных полимерных композитов и изделий из них.

Дальнейшим развитием композитов является создание «интеллектуальных» армированных пластиков, т. е. материалов, способных адекватно реагировать на внешние воздействия. Такие материалы способны не только противостоять им, но и исправлять возникшие повреждения.

Контрольные вопросы

1. Что такое армированные пластики? Расскажите об особенностях их строения, составе и свойствах.
2. Какие виды связующих используются для производства армированных пластиков? Чем отличается матрица от связующего? Перечислите требования, предъявляемые к связующим для производства армированных пластиков.
3. Расскажите о видах, свойствах и структуре армирующих наполнителей.
4. Что такое межфазный слой, каковы способы его формирования в армированных пластиках с различными волокнами?
5. Расскажите о технологиях производства изделий из армированных пластиков.

-
6. Расскажите о видах оснастки для производства изделий из армированных пластиков.
 7. Расскажите о возможностях конструирования армированных полимерных материалов.
 8. Что такое «интеллектуальные» полимерные композиты? Какие принципы используются при создании «интеллектуальных» материалов? Каковы возможные области использования «интеллектуальных» материалов?
 9. Расскажите о применении армированных пластиков.

Глава 10

ЭЛАСТОМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Большую группу полимерных материалов составляют эластомеры, т. е. материалы, обладающие высокой эластичностью при температурах эксплуатации. Относительное удлинение при разрыве таких материалов составляет сотни процентов, а иногда превышает 1000 %. Очень важно, что деформация эластомеров является обратимой, т. е. после снятия приложенной нагрузки они стремятся вернуться в исходное состояние. Основными представителями эластомеров являются резины и термоэластопласты. В резинах макромолекулы полимеров связаны между собой химическими связями, образовавшимися в результате вулканизации, а в термоэластопластах сегменты макромолекул связаны между собой физическими связями.

10.1. Ингредиенты резиновых смесей

Резины изготавливают из резиновых смесей на основе натурального и синтетических каучуков. Натуральный каучук получают из сока некоторых деревьев (гевеи, кок-сагыза). Синтетические каучуки производят из мономеров, получаемых из нефти путем нефтехимического синтеза. Каучуки, а также резины на их основе в зависимости от химического и физического строения обладают различными свойствами (табл. 10.1).

Качественно оценить пригодность различных резин для эксплуатации в тех или иных условиях можно, пользуясь данными табл. 10.2.

Смеси каучуков позволяют получать резины со свойствами, значительно превосходящими свойства резин на основе использованных индивидуальных каучуков. Из приведенных на рис. 10.1 данных видно, что динамическая выносливость резин из смесей каучуков СКД и

Таблица 10.1. Свойства основных видов каучуков и резин на их основе

Наименование показателей	Единица измерения	Виды каучуков										
		И юпре-новый СКИ	Бутади-новый СКД	Бутади-ен-сти-рольный СКС-30	Бутади-ен-нит-рильный СКН-18	Бутади-каучук БК	Этилен-пропи-леновый СКЭП	Крем-нийорг-аниче-ский СКТ	Урета-новый СКУ-8	Фтор-каучук СКФ-26	Хлоро-прено-вый найрит НП	Нату-ральный НК
А. Каучуки												
Молекулярная масса $\times 10^{-3}$	—	500—1000	200—300	150—400	200—300	300—700	80—250	300—800	30	100—250	100—500	1300
Плотность	г/см ³	0,91—0,92	0,90—0,92	0,93	0,94	0,91—0,92	0,85—0,87	0,96—0,97	1,1—1,26	1,8—1,86	1,23	0,91
Температура стеклования	°C	-70	-90÷-110	-52	-55	-69	-55÷-70	-130	—	-20	-40	-69÷-74
Б. Наполненные резины												
Прочность при растяжении	МПа	32—36	19—22	30	25—28	23	20—28	7—9	35	14—19	19—22	32—35
Относительное удлинение при разрыве	%	720—800	480—600	660—680	625—675	850	400—600	400—600	450	120—160	450—550	600—700
Сопротивле-ние раздиру	кН/м	100—115	30—55	45—54	46—65	85	45—55	18—20	86	25—30	55—65	130—140

Окончание табл. 10.1

Наименование показателей	Единица измерения	Виды каучуков										
		Изопре-новый СКИ	Бутади-новый СКД	Бутади-ен-сти-рольный СКС-30	Бутади-ен-нит-рильный СКН-18	Бутил-каучук БК	Этилен-пропи-леновый СКЭП	Крем-нийор-ганиче-ский СКТ	Уста-новкой СКУ-8	Фтор-каучук СКФ-26	Хлоро-прено-вый найрит НП	Нату-ральный НК
Эластичность по отскоку	%	45—60	50—60	30—38	40—45	10	2—52	35—40	24	5—8	38—40	50—53
Твердость по ТМ-2	—	56—60	60—68	60—65	22—74	65	60—70	35—40	90	75—80	65	55—57
Модуль при растяже-нии 300 %	МПа	3,2—4,0	7—11 *	6—7	12—14	6	9—15	5—6	17	—	17—18	6,5—7,0
Особые свой-ства	—	Замени-тель на-тураль-ного каучука	Высо-кая из-носо-стой-кость	—	Масло-, бензо-, стой-кость	Низкая газо-прони-цае-мость, атмо-сферо-стой-кость	Атмо-сферо-стой-кость, озono-стой-кость, тепло-, морозо-стой-кость	Термо-, хим-, моро-зo-стой-кость	Ино-сстой-кость, проч-ность, радиа-цион-ная стой-кость	Тепло-, хим-, огне-стой-кость	Кри-сталли-зус-мость, бензо-, масло-стой-кость, огне-, тепло-стой-кость	Кри-сталли-зус-мость, высокая проч-ность

Таблица 10.2. Качественные характеристики резин на основе различных каучуков

Показатели	Натуральный	Бутадиеновый	Изопреновый	Бутадиено-стерео-регулярный	Бутил-каучук	Этилен-пропиленовый	Хлоропреновый	Бутиленитрильный	Уретановый	Полисульфидный	Фторсодержащий	Кремниорганический
Прочность при растяжении:												
наполненные резины	Х	Х	Х	У	У	У	Х	У	О	П	У	П
ненаполненные резины	Х	П	Х	П	У	П	Х	П	О	П	У	П
Сопротивление раздиру	О	П	Х	У	Х	У	Х	П	О	П	У	П
Износостойкость	Х	Х	Х	О	У	Х	Х	Х	О	П	У	У
Эластичность	О	У	О	О	П	Х	У	У	У	П	П	П
Температурные пределы эксплуатации	-60+ 150	-40+ 150	-60+ 150	-80+ 150	-30+ 190	-35+ 200	-35+ 180	-40+ 170	-15+ 100	-45+ 180	-45 300	-150+ 250
Атмосферостойкость	У	У	У	У	О	О	О	У	Х	Х	Х	О
Стойкость к окислению	У	У	У	У	О	О	Х	У	Х	Х	О	Х
Маслостойкость	П	П	П	П	П	У	Х	О	О	О	Х	У
Стойкость к действию растворителей												
алифатических	П	П	П	П	П	П	Х	Х	Х	О	Х	Х
ароматических	П	П	П	П	П	П	У	У	П	О	Х	Х
хлорированных	П	П	П	П	П	П	П	П	П	О	Х	П

Примечание. О — отличное; Х — хорошие; У — удовлетворительные; П — плохие.

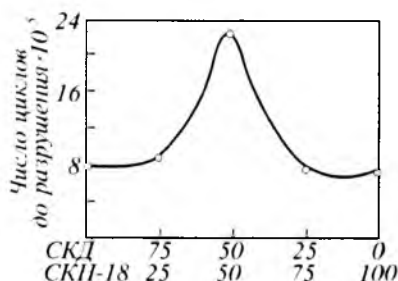


Рис. 10.1. Сопротивление утомлению вулканизатов смесей СКД и СКН-18

СКН-18 при соотношении 50:50 почти в три раза превосходит этот показатель для резин на основе только СКД или только СКН-18.

В зависимости от соотношения содержания каучуков в смеси динамическая выносливость резин изменяется по кривой с максимумом. Причиной такого изменения является термодинамическая несовместимость этих каучуков и, как следствие, образование каждым из них самостоятельной фазы. Такая резина имеет двухфазную структуру, свойства которой превосходят свойства резин с однофазным строением на основе исходных каучуков.

Помимо каучуков в резиновые смеси входят вулканизирующие агенты, ускорители вулканизации, наполнители, пластификаторы, стабилизаторы, пигменты и другие добавки. В сложных резиновых смесях количество ингредиентов достигает 20.

Вулканизирующие агенты — компоненты резиновых смесей, позволяющие произвести сшивание макромолекул каучука поперечными связями. В результате образования между макромолекулами поперечных связей резко изменяются все свойства каучука: увеличиваются прочность, эластичность, модуль при растяжении, твердость и другие механические характеристики. В отличие от каучука полученная при сшивании вулканизирующим агентом резина не обладает растворимостью.

В качестве вулканизирующих агентов используют серу, органические пероксиды, оксиды металлов, диамины, диизоцианаты и другие химические соединения. Выбор вулканизирующего агента зависит от типа каучука.

С целью сокращения продолжительности вулканизации в состав резиновых смесей вводят *ускорители вулканизации*, которые повышают химическую активность вулканизирующих агентов. В качестве ускорителей вулканизации применяют, как правило, различные органи-

ческие соединения. Ускорители вулканизации не только сокращают продолжительность вулканизации, но и улучшают физико-механические свойства резин.

Наряду с химической вулканизацией резиновых смесей используют радиационное сшивание, т. е. образование пространственной сетки в полимере под влиянием ионизирующего излучения. Для этого используют источники быстрых электронов, рентгеновское и γ -излучение. На рис. 10.2 показано изменение свойств резиновой смеси в процессе химической, радиационной и смешанной вулканизации.

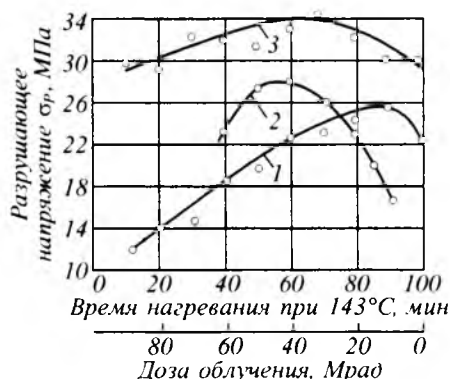


Рис. 10.2. Влияние вулканизации на разрушающее напряжение саженополненного натурального каучука:

1 — вулканизация серой; 2 — радиационная вулканизация; 3 — совместная вулканизация серой и радиационным облучением

Из приведенных данных видно, что радиационная вулканизация (кривая 2) при оптимальной дозе облучения позволяет получить резину с более высокими прочностными свойствами, чем у материала, получаемого при серной вулканизации (кривая 1). Еще более высокой прочностью обладают вулканизаты, полученные при радиационном структурировании смесей, содержащих серу (кривая 3). Это является следствием образования двойной сетки поперечных связей, образованных в результате серной вулканизации и радиационного структурирования. Наиболее часто радиационную вулканизацию используют для структурирования резин на основе кремнийорганических каучуков.

С целью подавления склонности резиновых смесей к преждевременной подвулканизации при хранении и в процессе технологиче-

ской переработки в них добавляют *замедлители подвулканизации*. В качестве замедлителей подвулканизации используют некоторые органические кислоты, их ангидриды, соли металлов и другие вещества. Выбор типа замедлителя подвулканизации определяется природой и свойствами используемого ускорителя вулканизации.

Большое влияние на свойства и стоимость резин оказывают *наполнители* — как правило, мелкодисперсные порошки различной природы: неорганические, органические и металлические. Наполнители бывают активные и инертные. Использование наполнителей позволяет изменить физико-механические характеристики резин, снизить их стоимость, улучшить технологические свойства резиновых смесей.

Активные наполнители (технический углерод, синтетический диоксид кремния, силикаты металлов и др.) изменяют структуру резин, увеличивают модуль упругости, твердость, предел прочности при растяжении, сопротивление раздиру и истиранию, термостойкость, снижают относительное удлинение и эластичность (рис. 10.3).

Изменение свойств резин под воздействием активных наполнителей является следствием уменьшения подвижности макромолекул и их сегментов в результате взаимодействия с частицами наполнителя.

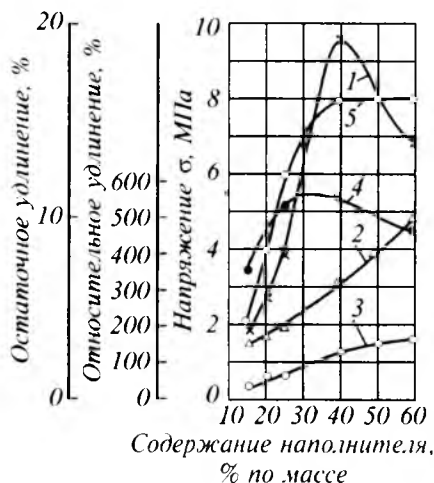


Рис. 10.3. Влияние содержания наполнителя (технического углерода) на физико-механические свойства резин:

1 — разрушающее напряжение; 2 — модуль при растяжении 300 %; 3 — модуль при растяжении 100 %; 4 — относительное удлинение при разрыве; 5 — остаточное удлинение

Эффект усиления зависит от степени взаимодействия макромолекул каучука с частицами дисперсного наполнителя на границе их раздела. Чем больше удельная поверхность наполнителя, тем больше поверхность контакта полимера и наполнителя и тем эффективнее усиление каучука. Поэтому активные наполнители должны обладать высоко-развитой поверхностью. Например, удельная поверхность аэросила А-380, являющегося высокодисперсным диоксидом кремния, составляет $380 \text{ м}^2/\text{г}$, а средний размер частиц — $3\text{—}15 \text{ нм}$. Такой наполнитель при введении в резиновую смесь на основе силоксанового каучука в количестве до 50 массовых частей на 100 частей каучука увеличивает прочность вулканизата в десятки раз: с $0,2\text{—}0,5$ до $8\text{—}12 \text{ МПа}$.

Износостойкость протекторных резин на основе бутадиен-стирольного каучука повышается в $15\text{—}20$ раз при введении активного наполнителя (технического углерода).

Инертные наполнители, в качестве которых используют дешевые минеральные и органические порошки (мел, каолин, глину, лигнин и др.), практически не влияют на свойства резин, но позволяют снизить их стоимость.

Пластификаторы улучшают технологические свойства резиновых смесей, снижают твердость резин, повышают их морозостойкость и эластичность, при этом снижаются температуры стеклования и текучести резиновых смесей. Степень их изменения зависит от природы пластификатора и его содержания в смеси. При увеличении содержания пластификатора разница между температурами стеклования и текучести резиновых смесей уменьшается и при определенном содержании становится равной нулю. Это означает, что полимер теряет свои эластические свойства, т. е. при большом содержании пластификатора снижение эксплуатационных характеристик резины становится критическим.

В качестве пластификаторов резин используют продукты нефтепереработки (нефтяные масла, парафины, смолы, битумы и др.), сложные эфиры (фталаты, себацинаты, адипинаты и др.), канифоль, сосновую смолу, растительные масла, жирные кислоты и другие вещества.

В отличие от пластификаторов, *мягчители* снижают только температуру текучести смесей, но не влияют на температуру стеклования и морозостойкость резин.

Некоторые пластификаторы (например, олигоэфиракрилаты) снижают вязкость резиновых смесей в процессе переработки, а затем

химически связываются с ними. При этом они не снижают прочностные свойства резин, а часто повышают их твердость, модуль упругости, сопротивление раздиру.

При выборе пластификатора руководствуются природой каучука, содержанием наполнителя в резиновой смеси, условиями эксплуатации резиновых изделий и, конечно, свойствами самого пластификатора.

Стабилизаторы в составе резиновых смесей используют для повышения устойчивости резин к действию различных факторов, влияющих на их старение. Это может быть воздействие кислорода и озона, содержащихся в атмосфере, тепла, света, радиации и других факторов. Как правило, в рецептуру резиновой смеси вводят несколько стабилизаторов, позволяющих защитить материал от различного воздействия. В соответствии с избирательностью влияния на процессы старения различают антиоксиданты, антиозонанты, противоутомители, термостабилизаторы, светостабилизаторы, антирады и др.

При изготовлении цветных резин используют органические и неорганические *пигменты*. Пигменты вводят в резиновую смесь в очень небольших количествах (0,01—1,0 %), что практически не влияет на механические свойства резин. Поскольку содержание пигментов в резиновой смеси небольшое, их вводят в виде маточной смеси для лучшего распределения в массе и получения однотонной окраски готового материала.

Построение рецептуры резиновой смеси для получения резины с необходимыми свойствами — сложный процесс, требующий специальных знаний и технологического опыта. В современных условиях он облегчается наличием объемных баз данных по влиянию различных компонентов на свойства резин, что позволяет проектировать композиции с помощью компьютера.

Резиновые смеси изготавливают в резиносмесителях или на вальцах. Для получения заготовок изделий резиновые смеси обрабатывают на вальцах и каландрах или профилируют с помощью экструдера. Вулканизация заготовок из резиновых смесей, во время которой образуются поперечные связи между макромолекулами каучука и осуществляется формование изделий, производится в формах под давлением при повышенной температуре. Продолжительность, температура и давление, при которых проводится вулканизация, зависят от типа каучука, вида и содержания вулканизирующего агента и других ингредиентов резиновой смеси.

Погонажные (профильные) изделия (шланги, ленты и др.) изготавливают методом экструзии сырой резиновой смеси с последующей вулканизацией в автоклаве или печи.

10.2. Классификация резин

Классификацию резин проводят, главным образом, по назначению. Существует также классификация резин по природе каучука. Ниже приводятся виды резин различного назначения.

1. **Резины общего назначения** работоспособны в интервале температур $-50 \div 150$ °С, изготавливаются на основе натурального и синтетических каучуков (изопренового, бутадиенового, бутадиен-стирольного, хлоропренового, бутилкаучука). Области применения резин общего назначения: производство шин, конвейерных лент, резиновой обуви, приводных ремней, бытовых изделий.

2. **Теплостойкие резины** длительно эксплуатируются при $150-200$ °С, кратковременно — при 500 °С. Их изготавливают на основе элементоорганических каучуков, в частности, кремнийорганического (силиконового). Хорошей теплостойкостью обладают резины на основе фторкаучуков.

3. **Морозостойкие резины** длительно эксплуатируются при температуре ниже -50 °С ($-60 \div -70$ °С). Их изготавливают на основе стереорегулярного бутадиенового каучука СКД, изопренового каучука СКИ-3, силиконовых и некоторых других каучуков.

4. **Масло-, бензостойкие резины** длительно работают без изменения свойств в среде нефтепродуктов. Их изготавливают из хлоропренового (найрита НП), бутадиен-нитрильных (СКН-18, СКН-26, СКН-32), уретановых (СКУ-7, СКУ-ПФЛ и др.), полисульфидного (тиокола) каучуков, фторкаучука.

5. **Химически стойкие резины** устойчивы к воздействию различных химических веществ, например, кислот, щелочей, пара, воды и др. Такие резины изготавливают из бутилкаучука, фторкаучука, хлоропренового и других каучуков.

6. **Электропроводящие резины** изготавливают на основе различных каучуков в зависимости от требований к другим характеристикам, обязательно лишь наличие в смеси большого количества электропроводящих дисперсных наполнителей (технического углерода, алюминия, графита).

7. **Диэлектрические резины** обладают малыми диэлектрическими потерями, низкой теплопроводностью, устойчивостью к высокому напряжению и другими свойствами. Их изготавливают на основе кремнийорганического, изопренового, этиленпропиленового каучуков.

8. **Радиационно стойкие резины** устойчивы к воздействию ионизирующего излучения. Из них изготавливают защитные экраны рентгеновского оборудования, спецодежду, перчатки, прокладки атомных реакторов и др. Такие резины изготавливают из фторкаучуков, бутадиен-нитрильных каучуков с обязательным включением в композицию оксидов свинца или бария.

Существует ряд резин специального назначения: огнестойкие, светостойкие, фрикционные, пищевые и другие. Разработка резин со специальными свойствами производится не только путем правильного выбора полимерной основы, но и грамотным построением всей рецептуры, т. е. введением нужных наполнителей, пластификаторов и специальных добавок.

10.3. Физико-механические свойства резин

Важнейшей особенностью резин является то, что они находятся в высокоэластическом состоянии в широком диапазоне температур, что позволяет выбирать материал, который будет сохранять эластические свойства при заданных условиях эксплуатации. Механические свойства резин являются следствием их высокоэластического состояния. Как видно из табл. 10.1, резины обладают высокой прочностью и чрезвычайно высоким, достигающим нескольких сотен процентов, удлинением при разрыве. При этом деформация резин носит обратимый характер.

У резин низкий модуль упругости. Так, модуль упругости при 300%-ном растяжении резин на основе различных каучуков составляет 2—18 МПа, в то время как модуль упругости чугуна равен $9 \cdot 10^4$ МПа (табл. 10.3).

Упругость резин принципиально отличается от упругости твердых низкомолекулярных тел, у которых она является следствием очень малых, обратимых межатомных смещений при воздействии нагрузки. Упругость же высокомолекулярных тел является следствием ограниченности возможных конформационных превращений макромолекул под действием нагрузки.

Таблица 10.3. Значение коэффициента Пуассона и модуля упругости различных материалов

Материал	Модуль упругости $\times 10^{-3}$, МПа	Коэффициент Пуассона
Силикатное стекло	70	0,14
Чугун	90	0,27
Гранит	30	0,30
Полистирол	3	0,33
Полиэтилен	0,2	0,38
Резина	0,002	0,49

При сжатии объем резины не изменяется: ее коэффициент Пуассона составляет 0,49, для сравнения: у чугуна — 0,27.

Большие деформации резин происходят только за счет изменения формы образца.

Резины обладают ярко выраженными релаксационными свойствами, т. е. реакция резины на механическое воздействие растянута во времени. При статической нагрузке переход из неравновесного состояния в равновесное может быть достаточно длительным и характеризуется временем релаксации, которое зависит от величины напряжения и температуры.

При механической нагрузке происходят не только обратимые перестройки структуры резины. Часть возникших изменений структуры носит необратимый характер, что приводит к размягчению резины и так называемым гистерезисным потерям. Именно благодаря гистерезисным потерям резины являются прекрасным вибропоглощающим материалом. Однако в массивных изделиях, таких, например, как автопокрышки, гистерезисные потери приводят к саморазогреву изделия за счет перехода механической энергии в теплоту, что отрицательно сказывается на его усталостной прочности. Это объясняется тем, что гистерезисные явления связаны с рассеянием энергии внешнего воздействия и являются мерой термодинамической необратимости релаксационных процессов.

Прочность резин зависит от скорости приложения нагрузки и от температуры испытания. В зависимости от температуры резина может находиться в высокоэластическом или в стеклообразном состоянии. Резины в стеклообразном состоянии обладают хрупкостью, чем

пользуются при утилизации изношенных автопокрышек, переводя их перед дроблением в хрупкое состояние путем охлаждения жидким азотом (криогенное измельчение). У различных резин температура стеклования находится в интервале от -30 до -110 °С.

Еще одним очень важным свойством резин является их высокая устойчивость к истиранию, определяемому усталостным разрушением поверхностного слоя материала при трении. Истирание — широко распространенный вид нагрузок изделий из резины. Такой нагрузке подвергаются автопокрышки, подошвы обуви, тормозные колодки, различные уплотнения, транспортные ленты, покрытия полов, рассеивающие поверхности грохотов и др.

Резины обладают высоким сопротивлением истиранию. Так, интенсивность износа ($\text{мм}^3/\text{с}$) мягких резин с низким модулем упругости намного ниже, чем пластмасс и металлов:

Резина	0,011
Сталь	0,019
Алюминий	0,082
Полиэтилен	0,189
Полистирол	0,416

Резины благодаря высокой износостойкости широко используются для изготовления изделий, работающих в условиях абразивного износа, — автопокрышек, подошв обуви и др.

10.4. Термоэластопласты

Термоэластопласты обладают почти всеми свойствами вулканизированных каучуков (высокими упругостью, прочностью на разрыв, относительным удлинением, сопротивлением истиранию, быстро восстанавливают размеры после растяжения), но не требуют вулканизации.

Из термопластичных эластомеров (термоэластопластов) можно изготавливать формованные изделия с помощью высокоскоростных методов производства, применяемых при переработке термопластов, например, литьем под давлением. Важная особенность таких полимеров заключается в возможности многократного использования отходов производства. Иначе говоря, производство формованных изделий из этих эластомеров является безотходным.

Макромолекулы термоэластопластов состоят из жесткого и эластичного блоков строго определенной длины и последовательности. При этом для того, чтобы блок-сополимер обладал свойствами термопластичных эластомеров, он должен иметь строение А—Б—А, где А — термопластичный блок, а Б — эластичный блок.

В качестве блока А могут быть полистирол, полипропилен, полиметилметакрилат и другие жесткие термопласты, а в качестве блока Б — полибутадиен, полиизопрен, полиизобутилен и другие эластомеры.

В дивинилстирольном блок-сополимере термопластичные блоки полистирола агрегируются в домены, в которых прочно закреплены эластичные цепи полибутадиена. Домены полистирола диспергированы в непрерывной фазе полибутадиена, как изображено на рис. 10.4. При этом они не только прочно удерживают концы эластомерных сегментов, но и играют роль наполнителей полибутадиена.

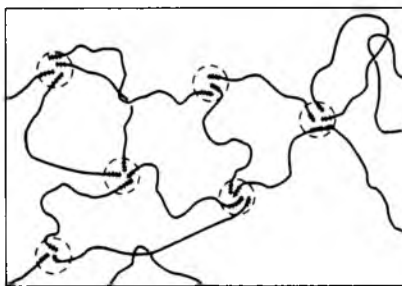


Рис. 10.4. Схема строения дивинилстирольного блок-сополимера:

■ — полистирол; — — полибутадиен

Физические связи между жесткими полистирольными блоками обеспечивают полимеру высокую прочность. При высоких температурах вследствие увеличения подвижности макромолекул эти связи разрушаются, позволяя полимеру необратимо деформироваться от приложенного напряжения.

Величина образованных жесткими блоками доменов ограничена и зависит от их молекулярной массы. Так, блоки полистирола, молекулярная масса которых 10 000, образуют домены с радиусом не более 20 нм. Эта величина намного меньше длины волны света, вследствие чего домены не вызывают светорассеяния, а дивинилстирольные блок-сополимеры прозрачны, несмотря на то что они имеют двухфазную структуру.

Большое влияние на физико-механические свойства блок-сополимеров оказывает содержание связанного стирола в блок-сополимере. Данные табл. 10.4 показывают, что с увеличением содержания стирола в блок-сополимере уменьшаются относительное удлинение и эластичность и повышается его твердость. Очень важно, что даже при значительном содержании стирола (до 74 %) блок-сополимер сохраняет эластические свойства.

Таблица 10.4. Свойства дивинилстирольных термоэластопластов (ДСТ) с различным содержанием полистирольных блоков

Наименование показателя	Единица измерения	Содержание стирола, % по массе		
		32	52	85
Предел прочности при разрыве	МПа	15,5	18,9	17,8
Относительное удлинение при разрыве	%	900	615	10
Напряжение при удлинении 300 %	МПа	3	9,9	—
Эластичность по отскоку	%	68	39	46
Твердость по ТМ-2	—	70	98	100
Показатель текучести расплава	г/10 мин	70	36	63

Приготовление смесей на основе термоэластопластов осуществляется при повышенной температуре в резиносмесителях закрытого типа и на вальцах. С увеличением температуры увеличивается пластичность полимера.

Преимущества блок-сополимеров проявляются в полной мере при формовании изделий из них высокоскоростными методами: литьем под давлением, экструзией и другими. Эти методы позволяют существенно повысить производительность труда, увеличить сьем готовой продукции с 1 м² производственной площади и сократить многие операции технологического процесса, присущие производству резиновых изделий. Традиционный процесс изготовления формовых изделий из многооперационного, трудоемкого и энергоемкого превращается в автоматизированный процесс литья под давлением, который можно осуществить на заводах-автоматах.

Для получения изделий с необходимыми физико-механическими свойствами, снижения их стоимости и улучшения технологических свойств целесообразно смешивать блок-сополимеры с другими пластиками, мягчителями, наполнителями, красителями.

Недостатком термоэластопластов является низкая теплостойкость, ограничивающая возможность их применения. Теплостойкость термоэластопластов определяется, прежде всего, прочностью физических связей между термопластичными блоками. Как это видно из рис. 10.5, с увеличением температуры выше 40°C деформация под нагрузкой дивинилстирольного термоэластопласта резко увеличивается.

Ионизирующее излучение позволяет создать существенно более прочные химические связи между эластомерными блоками дивинилстирольного термоэластопласта и тем самым повысить теплостойкость материала.

Как видно из рис. 10.6, при увеличении дозы облучения изменяются и другие свойства блок-сополимера.

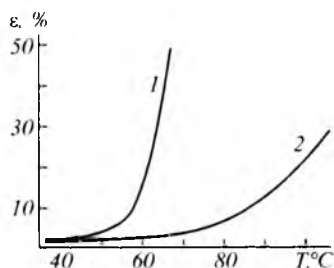


Рис. 10.5. Влияние температуры (T) на деформацию при сжатии ϵ дивинилстирольного блок-сополимера ДСТ-32:

1 — до облучения; 2 — после облучения дозой 100 Мрад

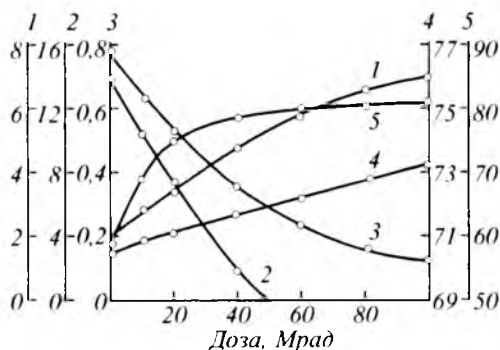


Рис. 10.6. Влияние дозы облучения на свойства ДСТ-32:

1 — коэффициент теплостойкости; 2 — показатель текучести расплава, г/10 мин;
3 — коэффициент динамического изнашивания, %; 4 — твердость по ТМ-2;
5 — температура стеклования, $^\circ\text{C}$

Радиационное структурирование позволяет увеличить теплостойкость, твердость, температуру стеклования дивинилстирольных термоэластопластов, но при этом снижается показатель текучести расплава, что затрудняет переработку облученного материала. Поэтому облучение термоэластопластов целесообразно проводить после формирования готовых изделий.

10.5. Применение эластомерных материалов

Совокупность уникальных свойств — способности к высокоэластической деформации в широком интервале температур, износостойкости, низкой газопроницаемости, морозо- и теплостойкости, химической стойкости и других делает эластомерные материалы незаменимыми в конструкции многих современных машин, механизмов, строительной и медицинской техники, при производстве товаров народного потребления.

Наиболее крупным потребителем эластомерных материалов является транспортное машиностроение, прежде всего, автомобильная промышленность.

Общая масса резиновых изделий, включая шины, составляет 8—9 % от общей массы автомобиля. Высокая эластичность резины обеспечивает:

- устранение вибрации работающих узлов;
- герметизацию полостей подвижных узлов и предотвращение вытекания смазок и других технических жидкостей из узлов трения;
- устойчивость соединительных рукавов и шлангов к многократному изгибу, сжатию и другим сложным многократным деформациям;
- устойчивость к многократным механическим ударам и поглощение энергии без ущерба для основных узлов автомобиля;
- плотность стыков металлических деталей, изоляцию внутреннего объема салона автомобиля от воздействия внешней среды;
- сочетание устойчивости к переменным динамическим нагрузкам и фрикционных свойств, необходимых при передаче движения от двигателя с помощью гибких ремней к системам охлаждения и отопления автомобиля, к генератору и т. д.

Такие свойства резины обуславливают разнообразное использование резинотехнических деталей в автомобиле. В конструкцию современного автомобиля входит до 300 наименований резинотехнических изделий общим числом 500—600 штук. Из резин изготавливают:

- пневматические шины и камеры;
- гибкие шланги, играющие исключительную роль в транспортировке жидких сред (масла, топлива, охлаждающей жидкости и др.);
- уплотнители для герметизации блоков и агрегатов (манжеты, заглушки, сальники и т. д.);
- электроизолирующие детали (защитные колпачки, чехлы штеперов, втулки для пучков проводов и др.);
- стойкие к маслам и смазкам детали для защиты подвижных узлов, шарнирных соединений;
- уплотнители кузовных проемов и стыков, стойкие к атмосферным воздействиям, к озонному растрескиванию;
- виброизолирующие детали (упругие элементы амортизаторов, опоры двигателя, кузова, эластичные элементы бамперов, упругие элементы подвесок);
- детали интерьера салона, кабины и многие другие.

Для производства шин и резинотехнических изделий (РТИ) используют резиновые смеси различного состава (в зависимости от функционального назначения изделия), металлическую арматуру, технические ткани, корд из полимерных волокон, металлокорд и др.

Шины представляют собой изделия из типичного полимерного композиционного материала — резины, армированной непрерывным волокнистым наполнителем (кордом).

Пневматические шины являются ответственными элементами ходовой части автомобиля, выполняющими большую и сложную работу. В процессе эксплуатации они обеспечивают смягчение возникающих при движении автомобиля толчков, ударов, вибрации, передачу тяговых и тормозных сил, сцепление колес автомобиля с дорогой, устойчивость, управляемость и безопасность движения, динамичность и плавность хода, проходимость в различных условиях дорог. Они влияют на расход топлива автомобилем и уровень шума.

В шине различают следующие основные части: каркас, брекер, протектор, боковину и борта. В зависимости от строения каркаса различают диагональные и радиальные шины.

В диагональных шинах нити корда в соседних слоях каркаса перекрещиваются, т. е. располагаются под некоторым углом.

Особенность конструкции радиальных шин типа R заключается в том, что нити корда в слоях каркаса расположены радиально по профилю шины в направлении от одного борта к другому, т. е. во всех слоях каркаса нити корда параллельны друг другу.

Резиновая смесь содержит более десятка различных компонентов, каждый из которых придает ей вполне конкретные технологические, а готовой покрышке — потребительские свойства.

Многообразие эксплуатационных требований, предъявляемых к изделиям из резины, обеспечивается, в основном, типом каучука. Для производства шин и РТИ применяются более 20 типов каучуков, важнейшими из которых являются натуральный (НК), изопреновый (СКИ), бутадиеновый (СКД), бутадиен-нитрильный (СН), хлоропреновый, фторкаучук (СКФ), акрилатный (АК), бутадиен-стирольный (СКС), бутадиен-метилстирольный (СКМС), бутилкаучук, этиленпропиленовый (СКЭП).

Резинотехнические изделия в соответствии с назначением можно разделить на следующие основные группы: виброизоляционные (амортизационные), уплотнительные, шланги, ремни.

Основное назначение **виброизоляционных РТИ** — обеспечение надежной виброизоляции и гашение колебаний в различных узлах машин. Многие виброизоляционные РТИ состоят из резины и металла, что связано с необходимостью их механического крепления. Виброизоляционные РТИ должны:

- обеспечивать длительную работоспособность при различных деформациях (растяжении, сжатии, сдвиге, кручении, а также одновременно при нескольких видах деформации — сжатии со сдвигом, сжатии с кручением и т. д.);
- иметь низкие остаточные деформации, не превышающие 10 %;
- обладать высокой прочностью связи резины с металлом (не менее 2,45 МПа).

Виброизоляционные детали в зависимости от марок применяемых резин работоспособны при температурах от -60 до 130 °С.

Уплотнительные детали составляют наиболее обширную группу изделий из эластомерных материалов для автомобилей. Они применяются для уплотнения:

- вращающихся валов (манжетные радиальные уплотнители);
- тормозных цилиндров (манжеты и кольца);
- проемов окон и дверей (моноконтные уплотнители ветрового, заднего и боковых окон, губчатые уплотнители дверей);

- неподвижных соединений;
- соединений с возвратно-поступательным перемещением (кольца различного сечения, манжеты).

Из резины изготавливают защитные детали для различных подвижных соединений, например, шарниров рулевой трапеции (защитные чехлы и колпаки).

В узлах автомобиля применяются гидротормозные манжеты, отвечающие за его безопасную эксплуатацию. Основным требованием, предъявляемым к ним, является обеспечение герметичности этих узлов.

Резиновые и резиноармированные монолитные и губчатые уплотнители применяются для изолирования внутреннего объема салона и кабины автомобиля от воздействия окружающей среды и сохранения в нем требуемого микроклимата.

Многие РТИ имеют сложное строение. Помимо резины в единую конструкцию входят металл, ткань, другие материалы. Так, все конвейерные ленты и клиновые ремни имеют многослойную конструкцию из резины и ткани. В конструкцию манжеты входит металлическая арматура. Соединение арматуры с резиной, как правило, происходит во время вулканизации резиновой смеси. Иногда составные части склеивают после вулканизации с помощью синтетических клеев.

Рукавные изделия и шланги из эластомерных материалов применяются в качестве гибких трубопроводов и обеспечивают транспортировку жидких сред (топлива, масла и др.) к узлам различных систем автомобиля.

К шлангам предъявляют высокие требования. При длительной эксплуатации они должны сохранять герметичность, прочность и гибкость, продолжительное время противостоять воздействиям окружающей среды, сопротивляться внешним механическим нагрузкам, сохранять постоянство геометрических размеров.

Рукавные изделия обычно имеют внутренний и наружный полимерные слои и (в зависимости от назначения рукава) один или несколько армирующих силовых каркасов из нитей.

Ремни предназначены для привода в движение узлов машин посредством передачи вращения от двигателя. Ремни плоские приводные резино-тканевые состоят из тканевого каркаса с резиновыми прослойками между прокладками и без них, с наружной резиновой обкладкой и без обкладки.

Таким образом, рассмотренные в настоящей главе эластомерные материалы — резины и термоэластопласты — обладают уникальными свойствами и, прежде всего, способностью к высокоэластической деформации в широком интервале температур.

Способность к большим обратимым деформациям, износостойкость, газонепроницаемость и другие свойства эластомеров позволили им занять очень важную нишу среди различных конструкционных материалов. Работоспособность многих машин и механизмов без эластомерных материалов была бы невозможной.

Контрольные вопросы

1. Каковы отличительные свойства эластомеров?
2. Какова структура эластомеров: резин и термоэластопластов?
3. Какие компоненты входят в состав резиновых смесей? Каково их назначение?
4. Какие известны способы вулканизации каучуков?
5. Расскажите о классификации резин.
6. Расскажите об особенностях механических свойств эластомеров.
7. Расскажите о химическом строении и надмолекулярной структуре термоэластопластов.
8. Каковы преимущества и недостатки термоэластопластов?
9. Расскажите о важнейших областях применения эластомерных материалов.

Глава 11

ПЕРЕРАБОТКА ПОЛИМЕРОВ

При переработке полимеров решаются технико-экономические задачи:

- производства изделий с заданными эксплуатационными свойствами;
- формования изделий с заданными геометрической формой, размерами и качеством поверхности;
- производства продукции с наименьшими затратами трудовых, материальных и энергетических ресурсов.

Эксплуатационные свойства изделий определяются, главным образом, характеристиками используемого полимера, хотя, как было показано выше, технология производства может серьезно влиять на них.

Выбор режимов переработки пластмасс определяется их технологическими свойствами и конструкцией получаемого изделия или полуфабриката.

Технологические свойства материалов определяют их способность к переработке в изделия теми или иными способами. К таким свойствам относятся теплофизические, реологические и объемные характеристики.

Теплофизические характеристики включают коэффициенты теплопроводности и температуропроводности, теплоемкость, коэффициент термического расширения, температуры стеклования, текучести, плавления, кристаллизации, зависимость удельного объема от температуры и давления.

Теплофизические характеристики влияют на условия и скорость перехода полимера из твердого в текучее состояние и обратно. Их знание позволяет регулировать процессы формообразования изделий из полимерных материалов.

К *реологическим* характеристикам относятся вязкость расплава полимера и ее зависимость от температуры, напряжения и скорости сдвига. От них зависит характер течения расплавленных полимеров в технологическом оборудовании и формообразующей оснастке.

Закономерности течения полимеров изучаются реологией (от греческого «рео», что означает «течь»). Реологическое поведение полимеров определяется их природой, молекулярной массой, молекулярно-массовым распределением, температурой, напряжением и скоростью сдвига, при которых происходит течение.

Наиболее полную картину течения полимера дают кривые течения, показывающие зависимость его вязкости от напряжения или скорости сдвига. Измерение этих характеристик и построение кривых течения — трудоемкий процесс. В производственной практике пользуются показателем текучести расплава (ПТР). Он определяется количеством граммов полимера, прошедшего при заданных температуре и нагрузке в течение заданного времени через капилляр определенной длины и диаметра. Обычно испытания проводят под нагрузкой 21,6 Н при температуре 180 или 210 °С через стандартный капилляр.

Условия испытания оговариваются технологическим регламентом производства и техническими условиями на материал.

Кроме того, в промышленности широко используют оценку формемости пластика по длине спирали, образованной расплавом в специальной форме. Эксперименты по измерению длины спирали позволяют определить оптимальную температуру расплава и формы, давление впрыска и при необходимости подкорректировать рецептуру композиции. В табл. 11.1 показаны технологические свойства некоторых термопластичных полимеров.

К *объемным* характеристикам пластмасс относят насыпную плотность гранул, гранулометрический состав, форму и размер гранул, их сыпучесть, коэффициент трения, слеживаемость, способность к поглощению влаги, усадку и др.

Как правило, изготовление изделий из пластмасс возможно осуществить несколькими различными способами. Поэтому задачей технолога является выбор наиболее оптимального решения, позволяющего получить изделие с заданными эксплуатационными свойствами с наименьшими затратами времени и материальных ресурсов.

Переработка полимеров — это комплекс процессов, обеспечивающих получение изделий или полуфабрикатов из пластмасс с заданными размерами и свойствами. Объем и последовательность про-

Таблица 11.1. Технологические свойства некоторых термопластов

Термопласты	Показатель текучести расплава, г/10 мин (при температуре/нагрузке)	Термостабильность, мин (при температуре расплава)	Длина течения по спирали, мм (диаметр канала 3 мм)
ПЭВП	5,0—10,0 (190 °C /21,6 Н)	60 (190 °C)	430—500
ПП	1,5—6,0 (230 °C/21,6 Н)	60 (230 °C)	360—450
ПС	2,0—8,0 (200 °C/4,9 Н)	60 (200 °C)	400—600
ПА6	20—25 (240 °C/21,6 Н)	10—15 (240 °C)	650—800
ПАц	7,5—16,0 (190 °C/21,6 Н)	40 (190 °C)	450—550
ПБТ	15—25 (250 °C/21,6 Н)	15—20 (250 °C)	400—600
ПК	7,0—12,0 (280 °C/21,6 Н)	25—35 (280 °C)	450—500
ПСФ	1,5—5,0 (300 °C/21,6 Н)	40 (300 °C)	350—450

цессов определяются технологическими и экономическими факторами: природой полимера, типом изделия, количеством изделий.

Переработке полимеров предшествуют:

- проектирование рациональной конструкции изделия;
- проектирование формующего инструмента;
- выбор оптимального способа переработки;
- разработка рецептуры материала, отвечающего требованиям эксплуатации и условиям его переработки в изделие.

Переработка пластмасс включает следующие этапы:

- приготовление композиции заданного состава, включая подготовку сырья, дозирование, смешение, гранулирование, вырубку заготовок и др.;
- формование изделия заданной формы или профиля заданного сечения;

- обработку отформованных изделий, в том числе удаление литников и облоя, механическую обработку, склейку, сварку, окраску, металлизацию и др.

11.1. Приготовление полимерных композиций

Приготовление полимерной композиции начинается с *подготовки сырья*, которая заключается в его сушке и подогреве с целью интенсификации формования. Наиболее равномерный и быстрый нагрев происходит в переменном электрическом поле высокой частоты за счет высокочастотного колебания полярных молекул и их участков и создания внутреннего молекулярного трения в массе вещества.

Диэлектрический, или высокочастотный, нагрев происходит одновременно во всей массе, поэтому длительность нагрева полимерного материала до заданной температуры не зависит от размеров заготовки. На эффективность нагрева влияют частота и напряженность переменного электрического поля, диэлектрическая проницаемость и тангенс угла диэлектрических потерь материала. Интенсифицировать нагрев полимеров в переменном электрическом поле высокой частоты можно путем увеличения частоты поля, которая, как правило, составляет 20—40 МГц.

Смешение полимерных композиций заданного состава производится с целью гомогенизации смеси. При этом одновременно протекают следующие процессы: измельчение смешиваемых ингредиентов, гомогенизация смеси, растворение и набухание ингредиентов друг в друге. Качество смешения оценивают гомогенностью полученной композиции.

Для смешения полимерных композиций используют смесители непрерывного и периодического действия различной конструкции. Выбор смесителя производят с учетом вязкости полимерной композиции, требуемой производительности и технологической схемы производства. Смесители имеют рубашку, в которую подается теплоноситель для создания оптимальных температурных условий смешения.

В зависимости от вязкости композиции используют смесители для сыпучих, жидких низковязких и высоковязких материалов.

Для перемешивания сыпучих материалов, а также для смешения их с низковязкими жидкостями применяют лопастные механические, пневматические, планетарно-шнековые смесители.

Центробежный лопастной смеситель представляет собой вертикальный цилиндрический корпус, в котором размещены рабочие органы — скребки и мешалки.

Смеситель пневматический сопловый предназначен для смешивания термочувствительных сыпучих материалов, не допускающих измельчения и загрязнения, в связи с чем перемешивание в нем осуществляется с помощью потока инертного газа азота.

Планетарно-шнековый смеситель представляет собой смесительную камеру конической формы, внутри которой находятся два шнека с индивидуальными приводами. Центральный, вертикально расположенный шнек вращается вокруг оси камеры, а наклонный шнек вращается вокруг собственной оси и одновременно перемещается вдоль образующей конической камеры смешения.

Для приготовления жидких смесей с низкой вязкостью (динамическая вязкость менее 10 Па·с) используют смесители с центральным ротором, на валу которого имеется пропеллерная, лопастная, якорная или другая мешалка. Некоторые виды таких смесителей показаны на рис. 11.1.

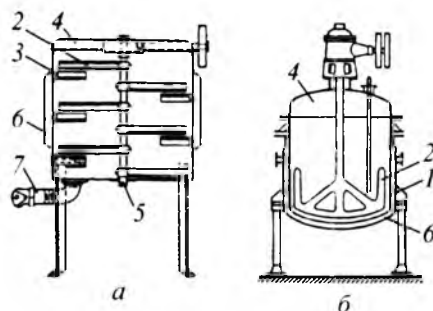


Рис. 11.1. Смесители для жидких маловязких систем с мешалками:

а — лопастной; *б* — якорной; 1 — резервуар; 2 — лопасти мешалки; 3 — перегородки; 4 — крышка; 5 — вал; 6 — обогреваемая рубашка; 7 — патрубок для слива готовой смеси

Для приготовления композиций с большим содержанием пластификатора в виде низковязких паст удобны комбинированные двухкамерные смесители, позволяющие проводить смешение в две стадии. На первой стадии в верхней камере перемешивание осуществляется при повышенной температуре, для чего у камеры имеется рубашка обогрева. Вторая стадия смешения производится в камере с охлажде-

нием. Каждая камера снабжена крыльчаткой для перемешивания, имеющей индивидуальный привод.

Планетарно-лопастные смесители можно использовать для приготовления композиций с динамической вязкостью до 200 Па·с. Они состоят из смесительной камеры и мешалки импеллерного типа, имеющей привод через планетарную передачу.

Высоковязкие полимерные композиции с динамической вязкостью до 100 МПа·с получают с помощью червячных и роторных смесителей закрытого типа. Роторные смесители (рис. 11.2) представляют собой откидную корытообразную камеру смешения, в которой расположены два ротора с Z-образными лопастями. Роторы имеют различные скорости и направления вращения. Существуют также роторные Z-образные смесители с разгрузочным шнеком, имеющим индивидуальный привод.

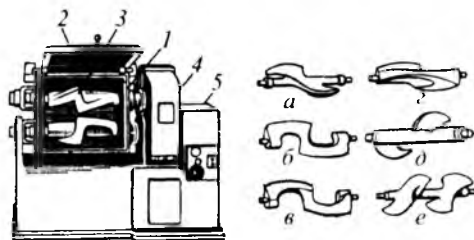


Рис. 11.2. Двухроторный смеситель закрытого типа и роторы для него:

1 — камера; 2 — откидная крышка; 3 — роторы; 4 — механизм опрокидывания; 5 — редуктор и двигатель привода; а и б — роторы для получения паст и резиновых клеев; в — ротор для смешения композиций с волокнистым наполнителем; г и д — роторы для перемешивания высоковязких масс; е — ротор для дегазации композиций

Наиболее вязкие резиновые смеси изготавливают в двухроторных закрытых резиносмесителях с верхним прижимным затвором поршневого типа (рис. 11.3). Роторы занимают до 60 % объема смесительной камеры. Аналогичные роторные смесители для изготовления смесей на основе пластмасс называются пластосмесителями.

Непрерывное смешение используют при производственном цикле с большим объемом производства. При непрерывном смешении одновременно с гомогенизацией смеси производится ее транспортирование. Для смешения сыпучих ингредиентов в непрерывном режиме используют ленточные смесители непрерывного действия произ-

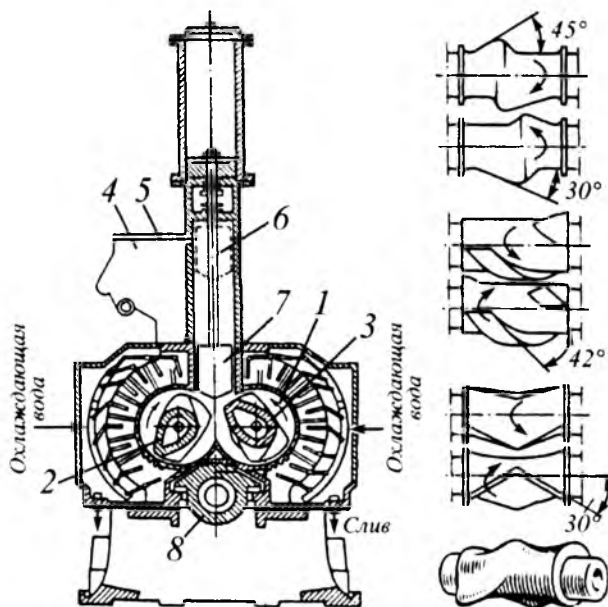


Рис. 11.3. Двухроторный резиносмеситель закрытого типа и конфигурация его роторов:

1 — смесительная камера; 2 — передний ротор; 3 — задний ротор; 4 — загрузочная воронка; 5 — заслонка; 6 — шток поршневого затвора; 7 — подвижный поршневой затвор загрузочного окна смесительной камеры; 8 — клиновидный затвор разгрузочного окна смесительной камеры

водительностью до 10 т/ч, представляющие собой горизонтальный цилиндрический корпус, в котором размешены два шнекообразных ротора.

Компоненты смеси загружают в смеситель в непрерывном режиме через верхний штуцер, расположенный ближе к двигателю, а готовую смесь выгружают внизу на другом конце корпуса. Для непрерывного приготовления высоковязких паст с динамической вязкостью до 100 МПа с используют смеситель СНД-1500 производительностью 1,5 т/ч, смесительная камера которого также снабжена двумя вращающимися шнеками.

Часто при непрерывном смешении полимерных композиций используют экструдеры-грануляторы, с помощью которых не только производят гомогенизацию смеси, но и изготавливают гранулы необходимых размеров и формы. При гранулировании расплавленной

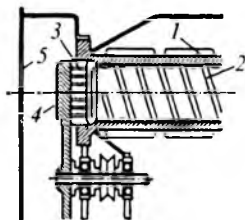


Рис. 11.4. Схема гранулирующей головки с воздушным охлаждением:
1 — корпус; 2 — шнек; 3 — решетка; 4 — нож; 5 — кожух

композиции вращающийся шнек продавливает ее через решетку гранулирующей головки (рис. 11.4).

Выходящие из головки жгуты (стренги) срезаются вращающимся ножом и сбрасываются в охлаждающую ванну с водой. Возможно также предварительное охлаждение выходящих из решетки жгутов в ванне с водой, после чего производится их резка на гранулы необходимой длины.

Гранулирование полимерных композиций производят с целью равномерного дозирования материала при последующем

формовании изделий. Гранулы могут иметь форму цилиндра, сферы, параллелепипеда и др. Важно, чтобы они во всей партии перерабатываемого материала имели одинаковые размеры и форму.

Оптимальный размер гранул зависит от свойств материала и различен для термопластов, реактопластов и резиновых смесей.

Одним из способов приготовления полимерных композиций является *вальцевание*.

Цель вальцевания заключается в смешении или дополнительной гомогенизации уже смешанной композиции, а также в переводе полученного гомогенного материала в выпускную форму, удобную для последующей переработки в изделие.

Вальцевание полимеров производится на вальцах, принципиальная схема которых показана на рис. 11.5.

Рабочим инструментом вальцов являются валки, вращающиеся навстречу друг другу. В зазор между валками загружаются все ингредиенты полимерной композиции. При вращении валков материалы затягиваются в зазор за счет трения, претерпевают значительные напряжения сдвига, разогреваются и перемешиваются.

Вальцевание сопровождается не только нагревом материала и его деформированием. Под действием механического напряжения и кислорода в полимере протекают механохимические процессы: деструкция, окисление, образование макрорадикалов, структурирование, а также ориентация макромолекул. Скорость и глубина этих процессов зависят от природы полимера, состава газовой среды и температуры полимерной массы. На рис. 11.6 показано влияние температуры и

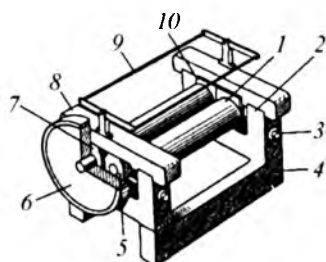


Рис. 11.5. Схема смесительно-листовальных вальцов:

1 — валок; 2 — станина; 3 — регулирующие винты; 4 — фундаментная плита; 5 — корпус переднего подшипника; 6 — шестерня привода валков; 7 — корпус заднего подшипника; 8 — поперечины; 9 — тяга механизма аварийного останова; 10 — ограничительные стрелки

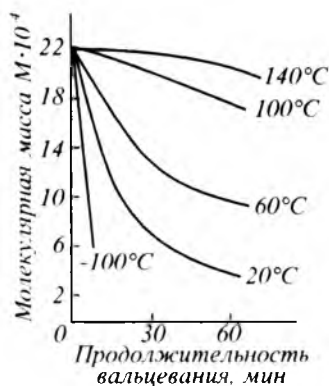


Рис. 11.6. Влияние продолжительности вальцевания на молекулярную массу полиизобутилена (числа у кривых — температура валков)

продолжительности вальцевания на молекулярную массу полиизобутилена.

Из приведенных данных видно, что с увеличением продолжительности процесса уменьшаются молекулярная масса полимера, т. е. происходит его деструкция. Причем чем ниже температура вальцевания, тем интенсивнее протекает процесс деструкции, что связано с большими механическими напряжениями в полимере при низких температурах, когда он находится в стеклообразном состоянии (температура стеклования полиизобутилена 65°C). Только после размягчения полимера, которое происходит при 100°C , деструктирующее влияние вальцевания становится менее значительным.

Продолжительность вальцевания устанавливается с учетом свойств, состава полимерной композиции и требований к качеству гомогенизации. Для лучшей гомогенизации композиции важно правильно установить последовательность введения различных ингредиентов в смесь. Очень часто процесс проводится последовательно на нескольких вальцах.

На вальцах могут перерабатываться термопластичные и терморезистивные пластмассы, каучуки и резиновые смеси. В зависимости от типа полимера устанавливается температура вальцевания, для чего валки могут обогреваться или охлаждаться. Вальцевание пластмасс производится на горячих валках, а при вальцевании резиновых смесей вначале валки разогревают до 60—80 °С, а в дальнейшем охлаждают водой, поддерживая установленную температуру. Для поддержания заданного температурного режима валки снабжены системой интенсивного теплообмена.

Свальцованная полимерная композиция снимается с переднего вальца, для чего его температура устанавливается на 5—10 °С выше, чем у заднего. Выпускной формой полимерной композиции, снимаемой с вальцов, может быть лист, рулон или лента, которой «питается» стоящее за вальцами оборудование (экструдер, гранулятор, каландр и др.).

11.2. Формование изделий из полимеров

В промышленности используют следующие основные способы формования изделий из полимеров:

- экструзию, в том числе экструзию с раздувом;
- литье под давлением;
- прессование;
- термоформование из листовых материалов;
- каландрование;
- свободное литье и др.

Характеристика некоторых способов формования изделий из полимеров приведена в табл. 11.2.

Способы переработки, используемые для производства изделий из основных полимеров, приведены в табл. 11.3.

В основе большинства способов формования изделий из полимерных материалов лежат процессы перевода их в вязкотекучее со-

Таблица 11.2. Характеристика некоторых способов формирования изделий из полимеров

Способ формирования	Стоимость оборудования	Стоимость инструмента	Производительность	Точность размеров	Дополнительная обработка	Разнотолщинность	Напряжения после формирования	Возможность формирования резбовых элементов	Возможность получения отверстий при формировании	Возможность формирования изделий с металлическими вставками («знаками»)	Наличие отходов материала
Литье под давлением	Высокая	Высокая	Высокая	Высокая	Не нужна	Отсутствует	Небольшие	Есть	Есть	Есть	Нет
Выдувное формирование	Низкая	Низкая	Высокая	Очень высокая	Небольшая	Низкая	Небольшие	Есть	Нет	Есть	Мало
Ротационное формирование	Низкая	Низкая	Низкая	Очень высокая	Небольшая	Низкая	Нет	Есть	Нет	Есть	Нет
Экструзия	Высокая	Низкая	Высокая	Высокая	Не нужна	Низкая	Нет	Нет	Нет	Нет	Нет
Термоформование	Низкая	Низкая	Высокая	Высокая	Нужна	Высокая	Есть	Нет	Нет	Нет	Много

Таблица 11.3. Способы переработки основных полимерных материалов

Полимерный материал	Способы переработки*										
	ЛД	ЭП	ЭТ	РФ	П	К	Т	СЛ	КФ	Св	Ск
Полиэтилен	+	+	+	+	+	+	+	—	—	+	—
Полипропилен	+	+	+	+	+	+	+	—	—	+	—
Сополимер этилена с пропиленом	+	+	+	—	+	—	+	—	—	+	—
Сополимер этилена с винилацетатом	+	+	—	—	—	—	—	—	—	+	+
Полистирол	+	+	+	+	+	—	+	—	—	+	+
Ударопрочный полистирол	+	+	+	+	—	—	+	—	—	+	+
АБС-пластик	+	+	+	+	+	+	+	—	—	+	+
Полиметилметакрилат	+	+	+	+	+	+	+	—	—	+	+
Политетрафтор-этилен	—	—	—	—	+	+	—	—	—	—	—
Поливинилхлорид (пластифицированный)	+	+	+	+	+	+	—	+	—	+	+
Поливинилхлорид (непластифицированный)	+	+	+	+	—	+	+	—	—	+	+
Поливинилацетат	—	+	—	—	—	—	—	—	—	+	+
Полиформальдегид	+	+	+	—	—	—	—	—	—	+	—
Пентапласт	+	+	+	—	—	—	—	—	—	+	—
Полифениленоксид	+	—	—	—	—	—	—	—	—	+	+
Полисульфон	+	+	+	—	—	—	—	—	—	—	+
Полиэтилентерефталат	+	+	—	+	—	—	+	—	—	+	+
Полибутилентерефталат	+	+	+	+	—	+	+	—	—	+	+
Поликарбонат	+	+	+	+	+	—	+	—	—	+	+
Полиамиды	+	+	+	+	+	+	—	—	—	+	+
Фенилон	—	+	—	—	+	—	—	—	—	+	+

Окончание табл. 11.3

Полимерный материал	Способы переработки*										
	ЛД	ЭП	ЭТ	РФ	П	К	Т	СЛ	КФ	Св	Ск
Полиимиды	—	—	—	—	+	—	—	—	—	—	—
Полиуретаны	+	—	—	—	+	+	—	+	—	—	+
Фенопласты	+	—	—	—	+	—	—	—	+	—	+
Аминопласты	+	—	—	—	+	—	—	—	—	—	+
Ненасыщенные полиэфирсы	+	—	—	—	—	—	—	+	+	—	+
Эпоксидные смолы	+	—	—	—	+	—	—	+	+	—	+
Фурановые смолы	—	—	—	—	+	—	—	—	—	—	+
Кремнийорганические смолы	—	—	—	—	+	—	—	+	+	—	+
Этролы	+	+	—	+	+	—	—	—	—	—	+
Резиновые смеси	+	+	—	—	+	+	—	—	—	—	+

* ЛД — литье под давлением; ЭП — экструзия пленок, листов; ЭТ — экструзия труб, профилей; РФ — раздувное формование; П — прессование; К — каландрование; Т — термоформование; СЛ — свободное литье; КФ — контактное формование; Св — сварка; Ск — склейка

стояние, при котором становится возможным придание полимерной массе заданной формы. Для повышения текучести полимеров используют различные приемы. В частности, снижения вязкости можно добиться, повышая температуру или предварительно уменьшая размер макромолекул, например, путем частичной деструкции при вальцевании (так осуществляется пластикация каучуков). Широко используется снижение вязкости полимеров путем введения в полимерную композицию пластификаторов — низко- и высокомолекулярных веществ, ослабляющих взаимодействие между макромолекулами.

Необходимо отметить, что формование изделий может быть осуществлено и при температуре, когда полимер находится в высокоэластическом состоянии вблизи температуры текучести. Так, например, проводится экструзия с раздувом и термовакуумное формование изделий из листовых и пленочных материалов.

Однако поскольку полимер в этом случае все же находится не в вязкотекучем состоянии, то часть деформации, получаемой им, носит обратимый характер. Вследствие этого отформованное изделие склонно к значительным усадочным явлениям.

Такие процессы, протекающие с очень малой скоростью при комнатной температуре, могут значительно ускоряться при повышенных температурах, что при эксплуатации может приводить к драматическим ситуациям.

В реальных технологических процессах течение полимера всегда сопровождается высокоэластической деформацией различной величины, поскольку это связано с выпрямлением гибких скрученных макромолекул. Поэтому при переработке полимеров принимают специальные способы, снижающие или устраняющие релаксационные процессы после формования изделий. Это достигается выбором оптимальных условий формования (температуры, давления, скорости формования), проведением кондиционирования отформованных изделий при заданной температуре для ускорения релаксационных процессов, а также конструированием формующей оснастки и самого изделия с учетом возможных усадочных процессов.

Фиксация формы отформованного изделия из термопластов производится путем его охлаждения до температуры ниже температуры стеклования или кристаллизации. Охлаждение изделий из реактопластов и резин не требуется, однако при формовании изделий из этих материалов необходима их выдержка под давлением в горячей форме при заданной температуре в течение времени, достаточного для образования сетчатой структуры в полимере.

11.2.1. Экструзия

До 40 % выпускаемых термопластов перерабатывают способом экструзии. Экструзия — это процесс формования изделий постоянного поперечного сечения путем выдавливания расплава полимера через формующую головку, имеющую соответствующий этому сечению канал. Экструзия выполняется с помощью экструдеров, имеющих формующий инструмент. В экструдере происходят пластикация и гомогенизация смеси, а также формование профиля. С помощью экструзии можно перерабатывать термопласты и резиновые смеси.

Экструзией производят листовые и пленочные материалы: линолеум, отдельные виды пенопласта, полиэтиленовую пленку, трубы,

шланги, декоративные профили различного сечения для изготовления пластиковых окон и других целей, полые изделия, кабельную продукцию с полимерной изоляцией, многослойные материалы.

Существует большое разнообразие экструдеров, различающихся видом рабочего органа (шнековые, дисковые, комбинированные), количеством червяков и рабочих цилиндров (одно-, двух- и многоснековые), расположением червяка (горизонтальные и вертикальные).

Наиболее распространены червячные экструдеры, различающиеся длиной L и диаметром D червяка, их отношением L/D и частотой вращения червяка. На рис. 11.7 показана схема одночервячного экструдера.

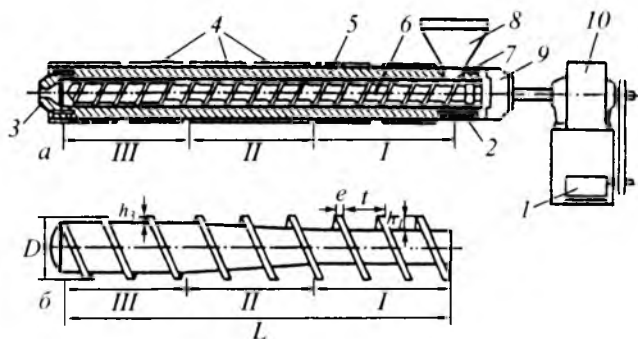


Рис. 11.7. Схема горизонтального экструдера (а) и червяка (б):

1 — двигатель; 2 — канал для охлаждения цилиндра в зоне загрузки; 3 — канал для выхода расплава в профилирующую головку; 4 — нагреватели цилиндра; 5 — цилиндр; 6 — червяк; 7 — загрузочная воронка; 8 — бункер; 9 — упорный подшипник; 10 — редуктор; I — зона питания; II — зона пластикации; III — зона выдавливания; D — диаметр червяка; L — длина червяка; h_1, h_3 — глубина винтового канала в зонах питания и выдавливания соответственно; e — ширина гребня червяка; t — шаг червяка

Процесс экструзии осуществляется следующим образом. Гранулированный или порошкообразный полимер загружается в бункер 8, проходит последовательно зоны питания (I), пластикации (II) и выдавливания (III). С каналом 3 цилиндра стыкуется формирующая головка. По мере продвижения по цилиндру 5 полимер нагревается за счет внутреннего трения и от нагревателей 4. Нагрев цилиндра осуществляется раздельно по зонам. При этом полимер постепенно переходит из стеклообразного (или кристаллического) состояния в высокоэластическое и затем — в вязкотекучее.

Конструкция профилирующей головки зависит от вида производимой продукции: пленочные и листовые материалы получают с помощью плоскошелевой головки, при изготовлении рукавной пленки используют угловую кольцевую головку, трубы получают с применением осевых кольцевых головок и т. д.

Выходящий из профилирующей головки материал охлаждается и нарезается дисковым ножом на заданную длину.

Наиболее часто способом экструзии перерабатывают полиэтилен, полипропилен, полистирол, поликарбонат, полиамид и поливинилхлорид. Для экструзионного формования выпускают специальные экструзионные марки полимеров, показатель текучести расплава которых при нагревании изменяется в сравнительно узких пределах, как правило, 0,3—12 г/10 мин.

Одной из разновидностей экструзии является *экструзионно-раздувное формование*, или *экструзия с раздувом*. Таким способом производят различные полые изделия сложной геометрической формы (рис. 11.8).

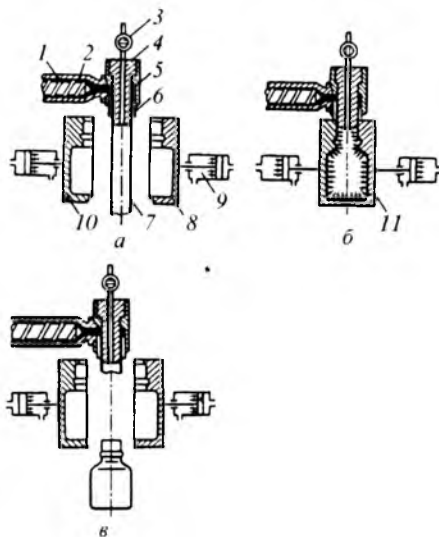


Рис. 11.8. Схема производства изделий экструзионно-раздувным формованием: *а* — получение заготовки; *б* — раздувание заготовки и получение изделия; *в* — съём изделия; 1 — червяк экструдера; 2 — материальный цилиндр экструдера; 3 — кран для подачи сжатого воздуха; 4 — дорн; 5 — угловая головка; 6 — мундштук; 7 — заготовка; 8 — полуформа; 9 — привод полуформы; 10 — пресс-кант полуформы; 11 — изделие

Расплавленная в экструдере полимерная композиция выдавливается через профилирующую головку 5, в результате чего образуется трубчатая заготовка 7. После этого смыкаются две полуформы 8, и один конец трубчатой заготовки сваривается с помощью пресс-кантов 10. Затем открывается кран 3, и в герметизированную после сварки заготовку подается сжатый воздух, который раздувает ее по конфигурации формы. Давление раздува 0,2—1,0 МПа. Отформованное изделие охлаждается и отверждается, после чего форма размыкается, и из нее извлекается готовое изделие. Весь процесс можно разбить на следующие стадии: нагрев и плавление полимерной композиции, экструзия трубчатой заготовки, раздув заготовки и формование полового изделия, охлаждение отформованного изделия, удаление готового изделия из формы.

Для получения качественных изделий с минимальной разнотолщиной стенок очень важно правильно подобрать параметры технологического процесса, чтобы раздув заготовки происходил при температуре, когда полимер находится в высокоэластическом состоянии, но по возможности ближе к своему переходу в вязкотекучее состояние, сохраняя при этом необходимую прочность, не позволяющую ему деформироваться под действием собственной массы. Для

Таблица 11.4. Технологические режимы экструзионно-раздувного формования

Полимеры	Температура, °С		Усадка, %	Примечание
	расплава	формы		
ПЭВД	125—160	15—30	1,2—2,0	Давление воздуха для раздува зависит от объема формы и составляет, МПа: 0,2 при объеме <0,1 л; 0,4 при объеме 0,1—1,0 л; 0,5 при объеме 1,0—5,0 л; 0,6 при объеме 5,0—100 л; 0,8 при объеме 100—250 л; 1,0 при объеме >250 л
ПЭНД	160—220	15—30	1,5—3,5	
Полипропилен	180—240	30—60	1,2—2,0	
Поливинилхлорид жесткий	175—190	15—30	0,6—0,8	
Полистирол	160—240	40—65	0,5—0,8	
Полиметилметакрилат	260—270	40—60	0,5—0,8	
Полиамиды	250—270	20—40	0,5—2,2	
Поликарбонат	240—280	50—70	0,5—0,8	

этого необходимо знать характеристики полимера и правильно определить температуры расплава и формы, скорости экструзии и раздува и другие технологические параметры. Технологические режимы экструзионно-раздувного формования некоторых термопластов приведены в табл. 11.4.

По технологии экструзии с раздувом изготавливают всевозможные полые изделия для упаковки и хранения жидкостей и порошков (канистры, бидоны, бутылки, трубы и др.), детские игрушки, сантехническую арматуру и др. Одним из сравнительно новых изделий, изготавливаемых экструзией с раздувом, является бензобак для автомобиля. Этим способом можно производить изделия с внутренним объемом от нескольких кубических сантиметров до нескольких кубических метров и с толщиной стенки от 10^{-1} до 30 мм.

Экструзионно-раздувным формованием перерабатывают около 10 % производимых термопластичных полимеров.

11.2.2. Литье под давлением

Одним из наиболее распространенных способов переработки полимеров является литье под давлением. Способ отличается высокой производительностью и универсальностью. По этой технологии можно перерабатывать и термопласты, и реактопласты, и резиновые смеси. Процесс осуществляется в литьевых машинах различной конструкции, основными узлами которых являются формующее устройство, пластикационный цилиндр, в котором происходит пластикация полимера, механизм замыкания формы, узел впрыска расплава полимера в форму, обогревающее устройство, привод, узел управления.

Большая номенклатура литьевых машин позволяет перерабатывать полимерные материалы с различными реологическими, теплофизическими и механическими свойствами, изготавливать одно- и многоцветные изделия монолитной и пористой структуры.

Промышленность выпускает литьевые машины для производства изделий с объемом отливки от 8 до 45 000 см³. Особой разновидностью литьевых машин являются многопозиционные роторные машины, у которых один узел впрыска поочередно обслуживает до 32 позиций с формами, расположенными на вращающемся столе.

В зависимости от устройства пластикационного цилиндра литьевые машины бывают червячными и поршневыми.

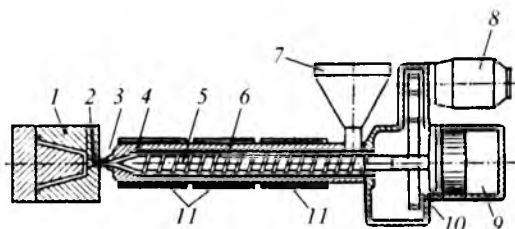


Рис. 11.9. Схема шнековой литьевой машины:

1 — литьевая форма; 2 — литниковая втулка; 3 — сопло; 4 — головка пластикационного цилиндра; 5 — шнек; 6 — пластикационный цилиндр; 7 — бункер; 8 — привод; 9 — гидравлический цилиндр; 10 — передаточный механизм; 11 — электрические нагреватели

Наиболее совершенна литьевая машина червячного типа, схема которой показана на рис. 11.9.

Основные стадии процесса литья под давлением следующие:

- загрузка сырья в бункер литьевой машины;
- пластикация полимера в пластикационном цилиндре;
- смыкание формы;
- впрыск расплава полимера в форму;
- выдержка в форме под давлением при заданной температуре;
- раскрытие формы;
- извлечение изделия из формы;
- удаление литников.

Пластикация полимера в материальном цилиндре червячной машины происходит за счет двух факторов: тепла, выделяющегося в полимере вследствие внутреннего трения, возникающего при вращении червяка, а также за счет нагрева цилиндра электрическими нагревателями. В поршневых литьевых машинах материал пластицируется только за счет нагрева материального цилиндра внешними нагревателями.

Температура нагрева цилиндра зависит от вида перерабатываемого полимера: для термопластов необходима температура 200—350 °С, для реактопластов и резиновых смесей — 80—120 °С. Из материального цилиндра расплавленный полимер с помощью червяка (в червячной машине) или поршня (в поршневой машине) впрыскивается в литьевую форму, где происходит формообразование изделия и его отверждение. Впрыск осуществляется по литниковым каналам, конструкция которых должна позволять расплавленному полимеру быстро достичь самых удаленных участков формы.

Литьевая форма должна иметь заданную температуру, особенно жестко должна контролироваться температура формы при литье реактопластов и резиновых смесей, поскольку от нее зависит процесс образования поперечных связей в этих полимерах.

Таблица 11.5. Температурные характеристики и ориентировочные технологические параметры литья под давлением термопластов*

Термопласт	Температурные характеристики полимера, °C				Технологические параметры литья			
	T_c	$T_{пл}$	$T_{кр. max}$	T_d	$T_p, °C$	$T_f, °C$	$P_v, \text{МПа}$	$У, \%$
ПС-блочный	100	—	—	290	190—260	15—50	40—60	0,2—0,5
УПС	90	—	—	280	180—260	15—30	60—100	0,2—0,5
АБС	120	—	—	260	220—250	40—80	90—120	0,3—0,5
ПММА	105	—	—	270	190—250	40—80	80—150	1,0—1,5
ПЭНП	–70	105	95	300	180—240	20—60	50—100	1,0—3,0
ПЭВП	–70	125	120	300	200—280	20—60	90—110	1,0—3,0
ПП	–15	160	140	280	200—300	20—70	80—140	1,0—2,5
ПА-6	45	220	165	300	230—290	60—100	80—100	1,8—2,0
ПА-6,6	50	255	180	315	265—285	60—100	80—100	1,8—2,0
ПЭТФ кристалл	70	255	205	320	270—280	120—140	80—100	0,5—0,8
ПФ	–60	170	150	230	185—215	40—120	80—120	1,5—3,5
ПК	150	—	—	350	280—320	80—110	80—120	0,5—0,8
ПВХ жесткий	87	—	—	180	200—205	30—60	80—150	0,4—0,7
ПВХ пластифицированный	–10+ –60	—	—	180	150—220	30—50	80—100	0,8—1,0

* T_c — температура стеклования; $T_{пл}$ — температура плавления; $T_{кр. max}$ — температура максимальной скорости кристаллизации; T_d — температура деструкции; T_p — температура расплава; T_f — температура формы; P_v — давление впрыска; $У$ — усадка.

При литье термопластов пресс-форма должна охлаждаться до температуры на 15—40 °С ниже температуры стеклования, а при литье реактопластов и резиновых смесей — нагреваться до 150—200 °С в зависимости от вида перерабатываемого материала. Продолжительность пребывания материала в форме зависит от температуры расплава, температуры формы, толщины изделия, теплофизических свойств полимера.

Пребывание расплава в пластикационном цилиндре литьевой машины должно быть как можно более кратковременным, так как при высокой температуре происходит деструкция полимеров. Основные регулируемые параметры процесса литья под давлением — температура расплава, температура формы, давление впрыска, давление в форме, продолжительность выдержки материала в форме под давлением, продолжительность охлаждения (для термопластов) или отверждения (для реактопластов и резиновых смесей).

В табл. 11.5 приведены значения некоторых характеристик ряда термопластов, в том числе их температура деструкции. Термостабильность с увеличением температуры снижается. Принято считать, что температура расплава должна быть на 30—40 °С меньше температуры деструкции.

Технологические процессы, конструкция формообразующей оснастки и конструкция литьевых машин имеют некоторые различия при переработке термопластов, реактопластов и резиновых смесей.

Термопласты для литья под давлением должны иметь форму гранул размером 2—5 мм, размер гранул реактопластов — 0,2—1,0 мм, а гранул резиновых смесей — 15—25 мм. Показатель текучести расплава термопластов должен быть 2—30 г/10 мин при выбранных температуре расплава и нагрузке. Для резиновых смесей реологические характеристики определяются вязкостью по Муни, которая при 100 °С должна быть в пределах 40—60.

11.2.3. Компрессионное прессование

Прессование — старейший способ формования изделий из полимерных материалов. При прессовании так же, как и при литье под давлением, формование производится при повышенной температуре в закрытой пресс-форме. При компрессионном прессовании заготовка помещается в открытую форму, а при литьевом прессовании расплав полимера впрыскивается в закрытую форму.

Компрессионным прессованием можно формировать изделия из термопластов, реактопластов и резиновых смесей. Однако наибольшее применение эта технология находит для изготовления изделий из полимеров, отверждающихся при повышенной температуре, т. е. из резиновых смесей и реактопластов. Компрессионное прессование термопластов производится редко, поскольку после формования требуется охлаждение изделия под давлением до температуры ниже температуры стеклования. Раскрытие формы возможно только после охлаждения изделия.

По этой технологии из термопластов производят толстостенные изделия сложной формы и переменного сечения, пенопласты, изделия с большим содержанием абразивных наполнителей. Основные стадии процесса прессования следующие: подготовка и дозирование сырья, предварительный подогрев сырья, заполнение формы сырьем, формование изделия при повышенной температуре под давлением, выемка изделия из формы, механическая обработка изделия.

Дозирование сырья может осуществляться по массе, объему иштучно. Предварительный подогрев сырья производится с целью повышения температуры прессования и сокращения его продолжительности. Подогрев сырья позволяет снизить давление прессования, увеличить срок службы пресс-форм, улучшить некоторые физико-механические свойства изделий. Подогрев сырья может производиться в термощкафах, но наиболее рационально использование для нагрева переменного электрического поля высокой частоты.

При формовании изделий из реактопластов и резиновых смесей полимерное сырье нагревается от стенок горячей пресс-формы, плавится, уплотняется и равномерно заполняет весь внутренний объем формы. Отверждение полимерного материала происходит при повышенной температуре за счет образования трехмерной сетчатой структуры. Охлаждение пресс-формы не требуется, и изделие извлекается из нее горячим.

Основные параметры компрессионного прессования, при изменении которых можно управлять качеством получаемой продукции, следующие:

- удельное давление прессования;
- температура предварительного подогрева сырья;
- температура и продолжительность прессования;
- количество и продолжительность подпрессовок.

Подпрессовкой называется кратковременное, на 2—3 с, раскрытие пресс-формы для удаления паров и газов, образующихся в материале при нагревании.

Предварительный подогрев сырья при изготовлении изделий из термореактивных пластмасс оказывает значительное влияние на общую продолжительность цикла (рис. 11.10).

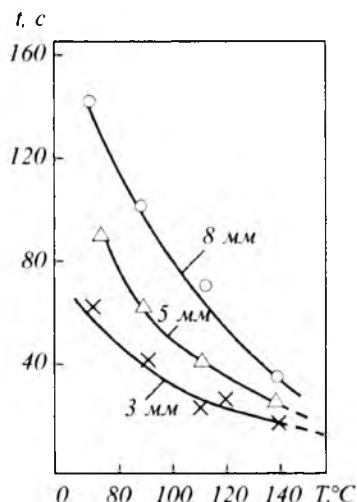


Рис. 11.10. Влияние температуры предварительного подогрева (T) на продолжительность отверждения (t) изделий из фенопластов (числа у кривых — толщина образца)

Влияние температуры предварительного подогрева тем больше, чем толще стенка формируемого изделия. Температура предварительного подогрева зависит от химической природы сырья. Для разных полимеров она может составлять от 80 до 170 °C. Удельное давление прессования при изготовлении изделий из реактопластов должно быть в пределах 25—50 МПа.

Параметры процесса прессования могут быть приближенно рассчитаны, но, как правило, подбираются эмпирическим путем на основе справочной информации.

При прессовании резиновых смесей форма заполняется строго дозированной заготовкой. После закрытия формы производится вулканизация смеси при температуре 170—190 °C в течение 1—5 мин или при температуре 140—150 °C в течение 20—40 мин в

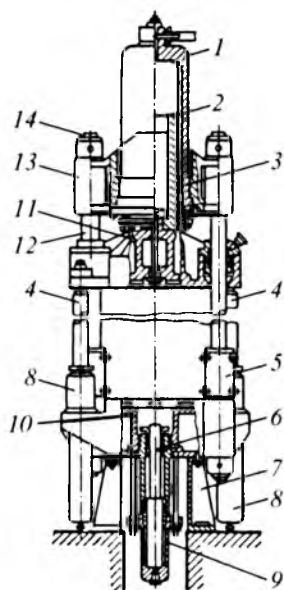


Рис. 11.11. Четырехколонный гидравлический пресс верхнего давления:

1 — главный гидравлический цилиндр; 2 — главный плунжер; 3 — уплотняющие манжеты; 4 — плунжер возвратного цилиндра; 5 — ограничитель хода подвижной плиты; 6 — плунжер выталкивающего цилиндра; 7 — башмак; 8 — возвратный цилиндр; 9 — выталкивающий цилиндр; 10 — неподвижная плита; 11 — подвижная плита; 12 — колонна; 13 — верхняя неподвижная колонна; 14 — гайка

зависимости от рецептуры композиции и, прежде всего, от состава вулканизирующей группы. Давление прессования резиновых смесей составляет 150—200 МПа.

Прессование изделий осуществляется в пресс-формах, помещаемых в пресс. Конструкция пресс-форм для компрессионного прессования намного проще конструкции форм для литья под давлением, а сами пресс-формы намного дешевле, что является одной из причин широкого распространения компрессионного прессования для производства изделий из реактопластов и резиновых смесей.

Прессование проводится в прессах различной конфигурации. Наиболее удобны прессы колонного и рамного типа верхнего давления. На рис. 11.11 показан колонный пресс, позволяющий извлекать из формы изделия сложной конфигурации с помощью толкателей, приводимых в действие плунжером 6 выталкивающего цилиндра, 9.

Для прессования листовых материалов, а также формованных плоских изделий из резины часто используют многостажные гидравлические прессы нижнего давления, позволяющие многократно повысить производительность труда.

При крупносерийном производстве однотипных изделий применяются роторные пресс-автоматы, работающие в автоматическом режиме.

Высокое качество формованных изделий и сравнительно низкая стоимость их производства делают компрессионное прессование экономически эффективным и конкурентоспособным по сравнению с другими, более прогрессивными технологиями.

11.2.4. Термоформование листовых полимерных материалов

Изготовление формованных изделий из листовых полимерных материалов производится способами термоформования, включающими вакуумное и пневмоформование. При термоформовании полимерный лист разогревается и с помощью вакуума или давления воздуха прижимается к формообразующей поверхности технологической оснастки. После охлаждения отформованное изделие может быть снято с оснастки.

Для переработки термоформованием пригодны многие термопластичные полимеры. Наиболее часто по этой технологии перерабатывают АБС, АБС-ПВХ, поливинилхлорид, сополимеры полистирола и полиметилметакрилат. При этом необходимо, чтобы температура стеклования полимера была выше максимально возможной температуры эксплуатации отформованного из него изделия.

Процесс формования производится при температуре полимерного листа немного ниже температуры текучести, т. е. когда полимер переходит из высокоэластического в вязкотекучее состояние. В связи с этим деформация полимера при формовании носит частично обратимый характер, вследствие чего при повышенной температуре эксплуатации возможно искажение формы и коробление изделия.

На рис. 11.12 показано влияние температуры формования на величину усадки различных материалов. Усадка определялась после выдержки отформованного изделия при температуре 74 °С в течение 100 ч.

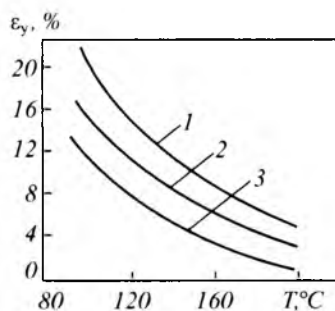


Рис. 11.12. Зависимость усадки изделий (ϵ_y) от температуры формования (T):
1 — сополимера винилхлорида с винилацетатом; 2 — пластифицированного ПВХ;
3 — непластифицированного ПВХ

Из рис. 11.12 следует, что увеличение температуры формования способствует снижению усадки изделий.

Наибольшее распространение имеет термовакуумное формование, стадии которого показаны на рис. 11.13.

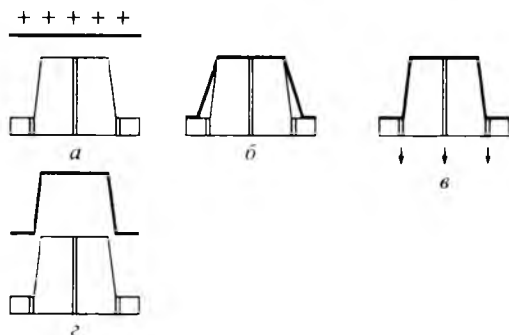


Рис. 11.13. Последовательность операций при термовакуумном формовании: *а* — нагрев заготовки; *б* — предварительная вытяжка заготовки; *в* — формование изделия вакуумом; *з* — снятие отформованного изделия

По этому способу полимерный лист нагревают до состояния, близкого к вязкотекучему, затем из полости, образованной между листом и формующей оснасткой, удаляют воздух до давления 0,06—0,085 МПа. При таком вакууме легко формируется лист толщиной до 5 мм. Атмосферное давление, имеющееся с другой стороны нагретого листа, прижимает его к формообразующей оснастке, на которой он охлаждается ниже температуры стеклования, после чего отформованное изделие снимается с формы.

Технологический процесс состоит из следующих стадий:

- закрепления листа в вакуум-формовочной машине;
- нагрева листа (рис. 11.13, *а*);
- предварительной вытяжки листа пуансоном (рис. 11.13, *б*);
- формования изделия вакуумом (рис. 11.13, *в*);
- охлаждения отформованного изделия на форме;
- снятия отформованного изделия с формы (рис. 11.13, *з*).

Глубина и степень вытяжки листа при вакуумном формовании определяются конструкцией формообразующей оснастки. При необходимости отформовать глубокое изделие сложной формы вместе с вакуумным формованием используется дополнительная механическая вытяжка нагретого листа. Для получения изделий с оптимальны-

ми свойствами степень вытяжки на различных участках листа не должна различаться более чем на 50—60 %.

Продолжительность цикла формования зависит от температуры, температуропроводности и толщины листа, а также от температуры формы.

Как правило, температуры формы и заготовки подбираются эмпирически с учетом справочных данных. В табл. 11.6 приведены рекомендуемые температуры для некоторых полимеров.

Таблица 11.6. Температуры заготовки и оформляющего инструмента при переработке различных термопластов способом термоформования

Полимер	Температура, °С	
	заготовки	оформляющего инструмента
Полиметилметакрилат	120—200	40—70
Полистирол ударпрочный	110—150	50—70
Поливинилхлорид	100—160	35—45
Полиэтилен высокой плотности	120—135	65—90
Полиэтилен низкой плотности	90—135	50—80
Полипропилен	150—200	50—90
Полиформальдегид	185—200	65—75
Полиэтилентерефталат	150—180	50—85
Поликапроамид	210—220	110—130
Поликарбонат (на основе бисфенола А)	225—245	75—95
АБС-пластик	140—160	40—50

Формообразующую оснастку в процессе формования охлаждают до температуры на 10—30 °С ниже температуры стеклования формуемого полимерного материала. Для массового изготовления изделий способом термоформования оснастку делают из алюминиевых сплавов. При мелкосерийном производстве возможно использование оснастки из дерева, гипса и других недорогих материалов.

Термоформование изделий из полимерных листов отличается низкой стоимостью оборудования и формообразующей оснастки, высокой производительностью. Вместе с тем следует отметить, что при

этом способе формования образуется большое количество отходов, которые, правда, не требуют специальной подготовки и могут быть повторно использованы при производстве полимерных материалов и изделий.

Термоформование широко используется для изготовления из АБС листа крупногабаритных деталей автомобилей, таких, как панель приборов, бампер, облицовка дверей, багажника и др., а также для производства из полистирольного листа внутренней облицовки холодильников и других деталей и изделий.

11.2.5. Каландрование

Каландрование — это способ переработки полимерных материалов, заключающийся в непрерывном формировании полимерного полотна заданной толщины и сечения и выполняемый с помощью каландра. Каландр представляет собой многовалковый аппарат (рис. 11.14), рабочей частью которого являются параллельно расположенные валки.

Число валков в каландре может достигать 22, при переработке полимеров используются каландры с числом валков не более пяти. Полимерный материал пропускается через зазор между двумя валками только один раз, при этом он может пройти на одном каландре через несколько зазоров.

Валки каландра — полые с целью создания на их поверхности необходимой температуры с помощью перегретого водяного пара или

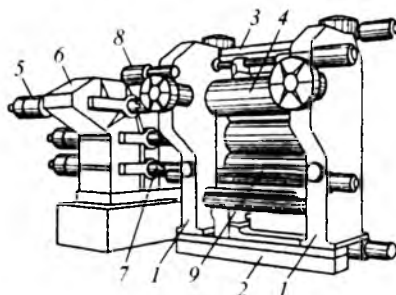


Рис. 11.14. Схема каландра:

1 – станина; 2 – фундаментная плита; 3 – траверса; 4 – ваток; 5 – электродвигатель; 6 – блок-редуктор; 7 – карданный вал; 8 – механизм для синхронного смещения подшипников ватка; 9 – «ширительный» валок

горячей воды. Температура валков каландра зависит от вида перерабатываемого полимера, рабочая скорость каландрования доходит до 100 м/мин.

Каландрование производится с целью:

- непрерывного формирования ленты полимерного материала строго калиброванной толщины;
- создания на непрерывном полотне заданного декоративного рисунка тиснения;
- производства непрерывного многослойного полотна, состоящего из нескольких материалов различного состава и структуры;
- производства непрерывного полимерного полотна заданного профиля.

Наиболее часто каландровым способом перерабатывают поливинилхлорид и резиновые смеси. Широко используется каландрование при изготовлении линолеума, в том числе многослойного на утепленной основе и с промежуточным слоем из регенерированных отходов полимеров. Каландровая технология является основной при изготовлении искусственных кож и пленочных материалов. Большинство галантерейных, обивочных и других искусственных кож изготавливается на основе ПВХ с использованием каландров.

Широко используется каландровая технология и при производстве резинотехнических изделий (прорезиненных тканей, дублированных материалов и др.).

11.2.6. Свободное литье

Свободное литье — это способ производства изделий из полимерных материалов, при котором жидкая композиция заливается самотеком или под очень небольшим давлением в форму и отверждается в ней без давления.

В качестве сырья при свободном литье могут использоваться пластизолы и олигомерные композиции. *Пластизолы* — это концентрированные дисперсии полимеров в органических жидкостях. Промышленное применение нашли пластизолы на основе поливинилхлорида и различных пластификаторов, содержание которых достигает 150 % от массы полимера. В состав пластизолов входят помимо полимера и пластификаторов другие ингредиенты: загустители, разбавители, стабилизаторы, адгезионные добавки и т. п.

Молекулярная масса *олигомеров* составляет, как правило, несколько тысяч. При такой длине молекул олигомеры обладают низкой вязкостью и текут под действием силы тяжести. Олигомеры имеют функциональные группы и способны в присутствии специальных добавок к увеличению молекулярной массы и отверждению. Образующиеся при этом макромолекулы соединяются между собой химическими связями, а полимерный материал приобретает трехмерную сетчатую структуру.

Широко применяются в промышленности такие олигомеры, как эпоксидные, полиэфирные, кремнийорганические, фенолформальдегидные смолы, олигоэфиракрилаты, олигоэфируретаны, жидкие каучуки и др. Композиции на основе олигомеров содержат различные добавки: отвердители, ускорители отверждения, наполнители, стабилизаторы и др.

Механизмы отверждения пластизоль и олигомеров различны.

Отверждение пластизоль происходит при повышенной до 80—100 °С температуре вследствие желатинизации (равномерного распределения пластификатора в полимере). При желатинизации материал благодаря сплавлению первичных структур полимера приобретает однородность и прочность.

Отверждение олигомеров происходит в присутствии отвердителей в результате химических реакций и может протекать как при комнатной, так и при повышенной температуре. При использовании олигомеров процессы синтеза полимеров и формования из них изделий протекают одновременно.

Процесс свободного литья состоит из следующих стадий:

- подготовки сырья;
- дозирования ингредиентов;
- их тщательного перемешивания;
- заливки композиции в форму;
- отверждения материала в форме;
- раскрытия формы и извлечения из нее готового изделия.

В зависимости от используемого оборудования некоторые стадии процесса могут совмещаться. Так, в современных заливочных машинах дозирование и перемешивание ингредиентов происходят одновременно в смесительной головке.

Заполнение формы заливочной композицией осуществляют на ленточном или карусельном конвейере. Поскольку композиция имеет низкую вязкость, заполнение формы не требует приложения нагру-

зок, и материал легко заливается и растекается в ней под действием силы тяжести.

Заполненные формы при необходимости нагреваются либо в тоннельной печи, либо с помощью встроенных в формы электронагревателей. Если отверждение материала проведено при повышенной температуре, то охлаждение отформованных изделий проводят по специальному режиму, позволяющему оптимизировать их свойства.

Разновидностью свободного литья является ротационное формование, при котором заливочная композиция загружается в необходимом количестве во вращающуюся форму и под действием центробежной силы тонким слоем распределяется по ее поверхности. В процессе отверждения на поверхности формы образуется прочное монолитное изделие необходимой толщины. После отверждения полимера форма с изделием охлаждается по заданному режиму.

По технологии свободного литья изготавливают различные крупногабаритные детали интерьера автомобиля из эластичного, полужесткого и интегрального пенополиуретана, формованные подошвы для обуви, детские игрушки и обувь из пластизолей и многие другие изделия.

Способ свободного литья отличается низкой стоимостью оборудования и технологической оснастки, высоким качеством получаемой продукции и почти полным отсутствием отходов производства.

11.3. Роль технологической оснастки и режимов переработки полимерных материалов

При производстве изделий из полимерных материалов важную роль выполняет формообразующая оснастка, которая может представлять собой замкнутую или открытую форму, полуформу, проходную форму и т. п. в зависимости от принятого способа переработки. Назначение оснастки состоит в придании изделию заданной формы и размеров с оптимальными техническими свойствами.

Формообразующая оснастка при всех рассмотренных выше способах формования изделий из полимеров (экструзии, экструзии с раздувом, литье под давлением, компрессионном прессовании, термоформовании и свободном литье) является сменной. Она проектируется и изготавливается в соответствии с чертежами будущего изделия.

Для установки на оборудование и сопряжения с ним оснастка должна иметь соответствующие данному оборудованию узлы, т. е. оснастка проектируется под конкретные изделия и оборудование.

Особенности конструирования технологической оснастки для формования изделий из полимеров определяются реологическими и теплофизическими свойствами перерабатываемого полимера: его вязкостью, теплопроводностью, усадкой и другими свойствами, а также принятой технологией формования.

Важнейшим элементом формообразующей оснастки является оформляющая поверхность, благодаря которой полимерная масса принимает заданную форму и внешний вид.

В литьевой форме большую роль играют *литниковые каналы*, обеспечивающие подвод и распределение расплава полимера в форме до того, как он начнет отверждаться. С целью предотвращения отверждения расплава сложные литниковые каналы делают обогреваемыми. Это позволяет равномерно и полно заполнить оформляющую полость расплавом полимера.

Отверждение полимера и принятие им заданной формы происходит при определенной температуре. Съем отформованных изделий с формообразующей оснастки происходит в холодном (термопласты) или горячем (реактопласты, резины) состоянии. С целью поддержания необходимого теплового режима формообразующая оснастка имеет полости и каналы для подачи теплоносителей или встраивания электронагревательных элементов.

Проектирование и изготовление формообразующей оснастки довольно сложное дело, требующее специальных знаний и опыта. Особенно сложны литьевые формы для производства крупногабаритных изделий, таких как, например, панель приборов или бамперы автомобиля. Современные технологии позволяют проектировать формы в автоматическом режиме с использованием соответствующего программного обеспечения.

При переработке полимеров происходит значительное изменение их структуры и свойств. От того, насколько верно установлены режимы формования, зависят свойства отформованных изделий. Например, мы уже говорили о том, что термоформование изделий из полимерного листа проводится, когда полимер находится в переходном состоянии от высокоэластического к вязкотекучему. Следовательно, чем больше его температура отличается от температуры текучести, тем больше будут внутренние напряжения в готовом изделии и выше

возможность проявления релаксационных процессов при эксплуатации. Следствием этих процессов могут стать искажение формы изделия и полный выход из строя всей конструкции.

Очень часто отклонение от принятых режимов формования приводит к значительным дефектам внешнего вида изделий: усадке, утяжке, трещинам и др.

Из этого следует, что режимы формования — механическое и тепловое воздействие на полимер — имеют очень большое значение для производства изделий с оптимальной структурой и свойствами.

Надмолекулярная структура полимера в значительной мере зависит от режима охлаждения изделия, поэтому детали, изготовленные из одной и той же полимерной композиции, но охлажденные по-разному, могут иметь и различные свойства.

То же самое можно сказать и о влиянии параметров литья под давлением и экструзии на свойства изделий из полимеров, поскольку степень ориентации полимера зависит от напряжения и скорости сдвига расплава.

Таким образом, важнейшими параметрами технологических процессов переработки полимерных материалов являются температура полимера, напряжение и скорость сдвига расплава при формовании, температура формообразующей оснастки, режим охлаждения готового изделия. Правильный выбор этих параметров позволяет получать изделия с заданной структурой, необходимой формой и размерами и с оптимальными эксплуатационными характеристиками.

11.4. Механическая обработка полимеров

Изготавливаемые из полимерных материалов изделия могут иметь сложную геометрическую форму, которая задается на стадии формования и, как правило, не требует механической доработки.

Механическая обработка пластмасс часто приводит к трещинообразованию в поверхностном слое материала и появлению в нем остаточных напряжений. Поэтому ее следует рассматривать как возможный, но нежелательный способ изготовления изделий из полимеров.

Тем не менее, можно не только обрабатывать детали из полимеров, но и изготавливать их из заготовок различной формы механическими способами, поскольку почти все полимерные материалы легко поддаются резанию на обычном металлорежущем оборудовании.

Особенно часто такие способы используют при обработке новой конструкции и при изготовлении опытной партии изделий. В этих случаях изготовление сложной и дорогой технологической оснастки для формования изделий из полимеров описанными выше способами нецелесообразно, так как она окупается только при производстве большой партии однотипных изделий (табл. 11.7).

Таблица 11.7. Зависимость экономически эффективного объема производства изделий из пластмасс от способа переработки

Способ переработки	Объем производства, шт.
Механическая обработка	1—100
Термоформование	100—1000
Свободное литье	500—1000
Ротационное формование	500—1000
Прессование	1000—2000
Экструзия	1000—3000
Экструзия с раздувом	3000—10 000
Литье под давлением	10 000—100 000

При изготовлении изделий из полимеров способом механической обработки используют заготовки в виде прутков, листов, труб и специальных профилей.

К основным операциям, используемым при механической обработке полимеров, относятся: снятие облоя, резка, точение, фрезерование, сверление, нарезание резьбы, шлифование и полирование.

Полимеры имеют ряд свойств, отличающих их от других материалов, которые необходимо учитывать при выборе режимов механической обработки. Они обладают пластичностью, способностью к упругому восстановлению формы; их механические свойства зависят от температуры и скорости приложения нагрузки. Кроме того, у них низкие удельная теплоемкость и теплопроводность и большой температурный коэффициент линейного расширения.

При изготовлении изделий из полимеров в разъемной форме способом прессования или литья под давлением на них образуется *облой* в месте стыка деталей формы. Удаление облоя на деталях из пластмасс производят остро заточенным режущим инструментом, а снятие

облоя с изделий из резины осуществляют с помощью высокоскоростного абразивного инструмента.

Резку полимерных материалов при раскраивании листа или при изготовлении заготовок необходимой длины из прутка, трубы, профиля можно производить любым доступным способом с использованием ленточных и дисковых пил, абразивных кругов, закрепленных в ручном инструменте, отрезных фрез, гильотинных ножниц и даже слесарной ножовки.

Пенопласты на основе полистирола можно разрезать раскаленной проволокой из нихрома, натянутой в специальных захватах.

Скорость резания листов термопластов большой толщины на станках с механической подачей составляет 600—750 м/мин. При использовании дисковых пил скорость резания термопластов достигает 2500 м/мин.

При использовании гильотинных ножниц зазор между лезвиями не должен превышать 0,1—0,2 мм, а заданный угол режущей кромки лезвия должен составлять 30°.

Точением на токарном станке из полимерных материалов изготавливают изделия высокой точности для ремонта оборудования и в других случаях, когда потребность в таких изделиях незначительна.

Для механической обработки полимеров используют стандартное оборудование и инструмент, которые применяют для обработки металлов. Режущий инструмент изготавливают из быстрорежущей стали, твердых сплавов, а в некоторых случаях (для обработки ненаполненных термопластов) — из углеродистой стали.

Механическую обработку изделий из полимеров необходимо проводить, учитывая специфические условия разрушения этих материалов и регулируя глубину и скорость резания, изменяя форму резца и скорость подачи инструмента.

Поскольку температурный коэффициент линейного расширения полимеров в несколько раз выше, чем металлов, то при изготовлении высокоточных деталей из пластмасс способом механообработки их измерение необходимо производить после полного охлаждения и стабилизации размеров и формы.

Очень важно при механообработке полимерных материалов не допускать их перегрева, так как в этом случае термопласты оплавляются, а реактопласты подвергаются деструкции. Кроме того, при температуре 60—80 °С стружка многих полимеров размягчается и прилипает к режущему инструменту. На рис. 11.15 показано изменение тем-

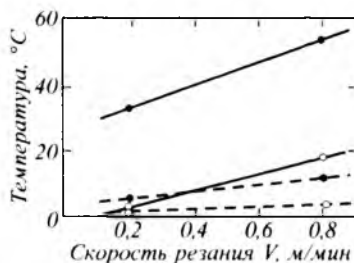


Рис. 11.15. Влияние скорости резания (V) на температуру заготовки в плоскости сдвига (сплошные линии) и на границе стружки и передней поверхности реза (пунктирные линии):
 • — ПММА; ○ — ПС

пературы обрабатываемого материала при увеличении скорости резания.

Изделия из полимеров при механообработке должны эффективно охлаждаться, а скорость резания должна быть ниже, чем при обработке металлов. Отличительной особенностью процесса является недопустимость использования для охлаждения маслосодержащих жидкостей, в том числе смазывающе-охлаждающих эмульсий, поскольку масла могут оказывать пластифицирующее действие на полимер, изменяя его структуру и свойства.

Как правило, для охлаждения используют воду, но в некоторых случаях ее применение также нежелательно, поскольку отдельные полимеры набухают в воде, изменяя свои механические, диэлектрические и оптические свойства. В этих случаях охлаждение заготовки производят интенсивным обдувом воздухом.

Режимы резания (скорость и глубина резания, подача режущего инструмента, толщина снимаемой стружки), а также конструкция инструмента зависят от типа полимера и вида механической обработки.

Обрабатываемость полимерного материала точением оценивают по глубине резания, при которой образуется непрерывная стружка. Отличной обрабатываемостью обладают полиэтилен, фторопласт-4, АБС-пластики, полиамид, поликарбонат, винипласт, полипропилен, полиметилметакрилат и др. Удовлетворительно обрабатываются гетинакс и текстолит, плохо обрабатываются реактопласты.

Качество поверхности при резании пластмасс зависит от вида образующейся стружки, виды которой показаны на рис. 11.16.

Высокого качества обработки удается достичь при получении «сливной» стружки и стружки скалывания. Удовлетворительное каче-

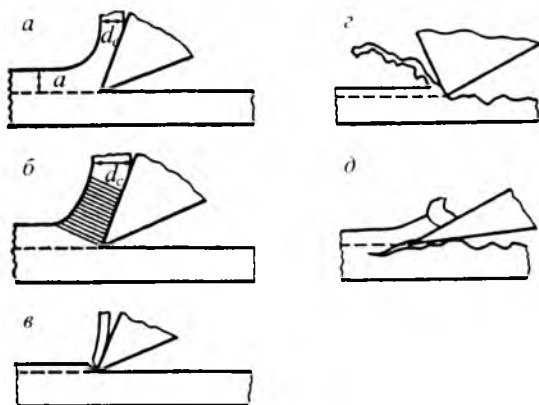


Рис. 11.16. Виды стружки, образующейся при резании пластмасс:

а — «сливная»; *б* — скалывания (штриховкой указаны плоскости скалывания); *в* — элементная; *г* — надлома; *д* — неоднородная элементная; *а* — толщина срезаемого слоя; *д* — толщина стружки

ство поверхности получается при образовании элементной стружки и совсем плохое — при образовании стружки надлома и неоднородной элементной стружки.

Характеристики стружки, образующейся при резании полимеров, зависят от вязкоупругих свойств материала и условий резания. Величина скорости резания, при которой образуется непрерывная стружка, для разных полимерных материалов различна.

При низкой скорости резания образуется непрерывная стружка, однако вследствие высокой эластичности материала четкая плоскость среза у стружки не образуется. С увеличением скорости резания стружка начинает прерываться, причем чем выше скорость резания, тем больше дискретность стружки. При очень высокой скорости резания полимерных материалов (более 200 м/мин) характер полимерной стружки не отличается от характера металлической стружки, так как высокоэластические свойства полимеров не успевают проявиться.

Поскольку в высокоэластическом состоянии полимер находится в определенном температурном диапазоне (между T_c и T_f), то механизм резания и характер образующейся стружки изменяются при изменении температуры для разных полимеров по-разному. При обработке одного и того же материала можно получить стружку любого типа, изменяя геометрию режущего инструмента и режимы резания.

В табл. 11.8 приведены данные о режимах резания некоторых пластмасс, которые показывают, что они зависят не только от свойств полимерного материала, но и от свойств режущего инструмента.

Таблица 11.8. Режимы резания при точении изделий из пластмасс

Обрабатываемый материал	Материал реза	Скорость резания, м/мин	Подача, мм/об	Глубина резания, мм
<i>Термопласты</i>				
Полиэтилен	Быстрорежущая сталь	90—135	0,04—0,1	—
Полипропилен	ВК8	100—400	0,05—0,4	0,5—1,0
Поливинилхлорид	Быстрорежущая сталь	300—1000	0,1—0,2	До 10
Полиамид	Быстрорежущая сталь	100—300	0,1—0,3	0,5—1,0
Полиметилметакрилат	Быстрорежущая сталь	300—1000	0,08—0,1 2	0,5—1,0
<i>Реактопласты</i>				
Фенопласт с порошковым наполнителем	P18	200—400	0,1—0,6	1,0—4,0
Волокнит	ВК6	400—800	0,05—0,2	0,5—1,0
	P18	50—300	0,1—0,4	0,5—2,0
Гетинакс	ВК8	150—300	0,1—0,5	0,5—3,0
	P18	100—200	0,05—0,2	0,5—4,0
Стекловолокнит АГ-4В	ВК6М	130—200	0,1—0,5	0,5—4,0
Стеклотекстолит	ВК2	200—250	0,1—0,5	0,5—3,0
	АСБ, АСПК	400—450	0,1—0,2	1,5
Текстолит	ВК6	200—400	0,1—0,5	1,0—3,0

Обработка пластмасс многолезвийными инструментами (*фрезерование, сверление*) сопровождается значительным разогревом инструмента и материала. Такую обработку целесообразно выполнять на быстроходных металлообрабатывающих станках и использовать мно-

голезвийные фрезы и сверла из углеродистой инструментальной стали для обработки термопластов и из быстрорежущей стали для обработки реактопластов. Для получения отверстий с высоким качеством поверхности необходимо удалять из них образующуюся при сверлении стружку, а обработку отверстия выполнять за несколько проходов. Использование фрез со спиральными зубьями позволяет исключить ударные нагрузки при резании материала. В табл. 11.9 и 11.10 приведены рекомендуемые режимы фрезерования и сверления изделий из пластмасс.

Таблица 11.9. Геометрические параметры цилиндрических фрез и режимы резания при фрезеровании изделий из пластмасс

Обрабатываемый материал	Материал зубьев фрезы	Геометрические параметры, град.		Режимы резания	
		передний угол γ	задний угол α	скорость v , м/мин	подача s , мм/зуб
Термопласты					
Полиамиды	ВК8	25	25—30	До 1000	0,3
Поливинилхлорид	P18	25	20—25	200—1000	0,1—0,2
Поликарбонаты	Быстрорежущая сталь, твердый сплав	0—5	5—15	300—900	0,1—0,4
Полиметил-метакрилат	P9, P18	10	20	180—1000	0,1—0,25
Полиолефины	Быстрорежущая сталь, твердый сплав	0—10	10—20	300—900	0,15—0,5
Фторопласт	То же	0—10	10—15	200—250	0,2—0,5
Реактопласты					
Волокнит	P18	10	20	80—100	0,01—0,02
Гетинакс	P9, P18	10		190—375	0,1—0,5
Стеклотекстолит	P9, P18	10	20	40—180	0,1—1,0
	ВК6	5	20	150—800	0,04—0,15
Текстолит	P9, P18	10	20	180—360	0,05—0,4

Таблица 11.10. Геометрические параметры сверл и режимы сверления отверстий в изделиях из пластмасс

Обрабатываемый материал	Материал режущей части сверла	Геометрические параметры — углы, град.			Режимы резания	
		при вершине 2φ	задний α	наклона φ	подача s, мм/об	скорость v, м/мин
Термопласты						
Полиамид	P18, P9	70—90	9—15	17	0,1—0,15	15—45
Поливинилхлорид	P18, P9	90—100	8	—	0,4	12—50
Полиметилметакрилат	P18	110	12—20	13	0,05—0,2	40—60
Полипропилен	P18	70—90	—	—	0,2—0,4	12—50
Полистирол	P18	60—90	12—15	—	0,4	15—50
Полиэтилен	P18	70—90	9—15	10—20	0,2—0,3	50—100
Реактопласты						
Аминопласты	BK8, P18	70	15—20	10—20	0,05—0,10	10—50
Волокнит	P18	70	16—20	—	0,1—0,6	35—70
Стекловолокнит АГ-4В	P18	70	22	10—20	0,08—0,25	15—30
	BK6M	70	20	10—20	0,06—0,20	30—80
Стеклотекстолит	BK6M	70—80	25	10—20	0,08—0,25	30—80
Текстолит	P18	80	18	12	0,2—0,4	30—60
Фенопласт	BK8	80	18	10—20	0,05—0,25	20—60

При изготовлении пластмассовых деталей может производиться *нарезание резьбы*. Для этого при нарезании наружной резьбы используют плашки, фрезы, резцы, а при нарезании внутренней резьбы — азотированные или хромированные метчики. Геометрия резьбонарезного инструмента для полимеров отличается от геометрии инструмента, используемого для нарезания резьбы на металлических изделиях. У резца должен быть большой задний и отрицательный ($-5...-10^\circ$) пе-

редний углы. Скорость резания при нарезании резьбы может составлять 12—20 м/мин. Диаметр метчиков должен быть больше диаметра требуемой резьбы, поскольку при ее нарезании происходит усадка отверстий.

При нарезании резьбы большого диаметра целесообразно использовать синтетические масла, например, кремнийорганические жидкости, в которых обрабатываемый полимер не набухает.

Шлифование поверхности изделий из пластмасс производится с помощью абразивных материалов с использованием ленточных и дисковых инструментов. Наиболее удобны высокопористые карборундовые круги средней твердости с различным размером зерен в зависимости от требуемого качества поверхности. Как и при других видах механической обработки, детали из пластмасс при шлифовании следует оберегать от перегрева.

Для получения поверхностей особо высокого качества используют *полирование* мягкими кругами из фетра или хлопчатобумажных тканей. Очень удобны меховые полировальные чехлы, надеваемые на вращающиеся круги ручных полировальных машин. При полировании используют специальные полировальные пасты.

11.5. Соединение изделий из полимеров

Одно из важнейших преимуществ полимерных материалов состоит в том, что отформованные из них изделия имеют законченные вид и конструктивное оформление и не требуют значительной доработки. Но в отдельных случаях все же может производиться соединение различных деталей и их отделка.

Соединение деталей из пластмасс в единую конструкцию может быть разъемным и неразъемным. Выбор способа соединения зависит от:

- свойств полимеров;
- конструкции деталей и изделия;
- условий эксплуатации изделия;
- стоимости расходных материалов, трудозатрат, оборудования, инструмента и оснастки.

К *разъемным* относятся резьбовые, болтовые соединения, механические соединения типа «зашелка» и др. В силу особенностей свойств полимерных материалов такие соединения имеют некоторые отличия

от соединений металлических деталей. Это связано с повышенным температурным коэффициентом линейного расширения пластмасс по сравнению с металлами, хрупкостью одних полимеров и с хладотекучестью других. При соединении деталей из пластмасс необходимо максимально снижать внутренние напряжения в них. С этой целью следует применять под головкой болта и гайкой увеличенные шайбы и эластичные прокладки, а отверстия под болты делать с небольшим зазором.

Для крепления деталей из пластмасс целесообразно использовать саморезы с удлиненной резьбовой частью. В целом же исполнение разъемных механических соединений из пластмасс мало отличается от известных нормализованных соединений деталей из металлических материалов.

К *неразъемным* соединениям деталей из пластмасс относятся сварка и склеивание. При сваривании происходит образование межатомных или межмолекулярных связей между соединяемыми деталями. При образовании межатомных связей происходят химические процессы, а при образовании межмолекулярных связей — диффузионные.

При *сварке* термопластичных полимерных материалов граница их раздела исчезает и превращается в переходный слой в результате диффузии макромолекул, возможность которой появляется благодаря нагреву термопластичного материала выше температуры текучести. Такой процесс называется **диффузионной сваркой**. Термореактивные пластмассы при нагревании не способны переходить в вязкотекучее состояние, поэтому одного нагревания для их сварки недостаточно.

В зону сварки термореактивных пластмасс вводится промежуточный материал, способный при нагревании к химическому соединению с обеими свариваемыми поверхностями. Такой процесс называется **химической сваркой**.

Теплота к свариваемым деталям может подводиться извне либо генерироваться в самом полимере за счет воздействия различных полей. Нагрев свариваемых деталей осуществляют нагретым газом или инструментом, воздействием переменного электрического поля высокой частоты, ультразвука, лазерного излучения и другими способами.

Технологический процесс сварки включает следующие стадии: подготовку свариваемых поверхностей, приведение поверхностей в контакт, сваривание, охлаждение, механическую обработку. Важнейшими параметрами диффузионной сварки полимерных материалов являются температура и длительность нагрева, величина и продолжи-

гельность воздействия давления на соединяемые поверхности, режим охлаждения сварного шва под давлением.

Для сваривания материалов с высокой вязкостью расплава используют присадочный материал с меньшей вязкостью, а для соединения разнородных материалов — присадочный материал, имеющий сродство к обоим свариваемым материалам. Присадочный материал используют при сваривании деталей из ПВХ, ПЭ, ПП, ПС, ПММА, ПА, ПФ и других термопластов. Присадочный материал изготавливают в виде прутков различного сечения и лент разной толщины. Такая технология широко используется при сварке линолеума (рис. 11.17).

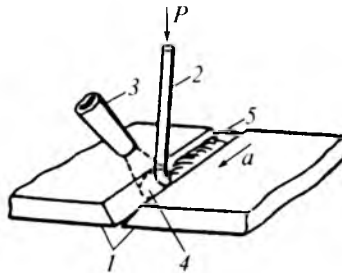


Рис. 11.17. Схема сварки нагретым газом с применением присадочного материала: 1 — свариваемые детали; 2 — пруток присадочного материала; 3 — наконечник нагревателя; 4 — зона нагрева; 5 — сварной шов; p — давление на пруток; a — направление сварки

Диффузионная сварка с использованием высокочастотного нагрева производится с помощью металлических электродов, подводящих энергию переменного электрического поля высокой частоты, передающих давление на материал, а после сварки охлаждающих сварной шов. По такой технологии сваривают искусственные кожи и синтетические тентовые материалы с поливинилхлоридным покрытием, а также полиамид, термопластичный полиуретан и другие полимерные материалы, коэффициент диэлектрических потерь которых $\epsilon'' \geq 0,01$. Процесс отличается высокой производительностью, так как сварка происходит за несколько секунд.

Диффузионная сварка пластмасс с использованием ультразвукового нагрева осуществляется с помощью генератора механических ультразвуковых колебаний с частотой 15—50 кГц, которые генерируют в полимере теплоту.

Диффузионная сварка с помощью трения основана на превращении механической энергии в тепловую при трении. Наконец, техно-

логические процессы диффузионной сварки с помощью инфракрасного и лазерного излучений основаны на нагреве пластмасс за счет энергии соответствующих излучений.

Химическая сварка термореактивных пластмасс также производится с помощью нагревания, для чего используют высокочастотный и ультразвуковой нагрев. В отличие от сварки термопластичных материалов соединение материалов с сетчатой структурой производят, используя присадочный материал той же химической природы, но с меньшей глубиной отверждения и имеющий свободные функциональные группы. Химическая сварка с использованием присадочного материала продолжается не более нескольких минут, в течение которых происходят химическое соединение молекул свариваемых деталей и промежуточного слоя и его полное отверждение. Температура нагрева сварного шва должна быть выше температуры отверждения реактопластов, из которых изготовлены соединяемые детали.

Склеивание пластмасс — еще один способ получения неразъемных соединений. Важное влияние на качество клеевых соединений деталей из пластмасс оказывают:

- выбор клея с учетом химической природы склеиваемых материалов, условий работы клеевого соединения, возможной технологии склеивания;
- конструкция клеевого соединения и технологической оснастки для склеивания;
- технология склеивания, включая подготовку поверхностей к склеиванию, нанесение клея, соединение склеиваемых деталей, отверждение клея.

Синтетические полимерные клеи позволяют создавать почти для всех пластмасс клеевые соединения, обеспечивающие равнопрочность конструкции. Более подробно вопросы склеивания рассмотрены в гл. 14.

11.6. Отделка изделий из пластмасс

Для нанесения декоративно-защитных покрытий на изделия из пластмасс используют окраску и металлизацию. Лакокрасочные покрытия защищают изделия из пластмасс от воздействия разрушающих факторов окружающей среды (влаги, кислорода, солнечной радиации и др.) и в то же время придают им необходимый цвет и качество поверхности.

При окраске изделий из пластмасс их поверхность очищается от разделительных смазок, которые наносились на формообразующую оснастку. При этом нельзя использовать растворители, в которых полимер может набухать и тем более растворяться.

Для некоторых полимеров необходима более сложная обработка поверхности. Так, поверхность изделия из неполярных полимеров (полиэтилена, полипропилена) подвергают химической модификации с помощью сильных окислителей, электрического разряда и других приемов.

В ряде случаев при окраске изделий с пористой или неровной поверхностью (из армированных пластиков) их шпатлюют и грунтуют.

При выборе лакокрасочных материалов необходимо учитывать природу и свойства полимерного материала, из которого изготовлено изделие, а также свойства и технологию нанесения покрытия.

Отверждение (сушка) лакокрасочного материала должно проводиться при температуре намного ниже температуры стеклования пластмассы, чтобы изделие из него не потеряло своей формы. Более подробно свойства и технологии нанесения лакокрасочных покрытий изложены в гл. 15.

Другим способом нанесения защитно-декоративных покрытий является *металлизация* изделий из пластмасс. Вместе с декоративно-защитной функцией металлическое покрытие придает изделию тепло- и электропроводящие свойства, увеличивает износостойкость и др.

Металлическое покрытие можно наносить на изделия из полиамида, АБС-пластика, полипропилена, полисульфона, полиэтилентерефталата и других полимеров. Для создания металлических покрытий используют алюминий, серебро, золото, хром, цинк и другие металлы. Толщина слоя металла может составлять от 0,01 до 50 мкм. Металл может наноситься физическим, химическим и механическим способами.

Нанесение металлического покрытия производится путем вакуумной металлизации (физический способ), электролитического осаждения металла с предварительным химическим осаждением на изделие электропроводящего подслоя (химический способ), а также способом горячего тиснения полимерной металлизированной пленки (механический способ). Кроме того, возможна окраска изделия лаком, содержащим дисперсные порошки металла.

Металлизация и окраска пластмасс широко используются в машиностроении, в частности в автомобилестроении, в радиотехниче-

ской и радиоэлектронной промышленности, в производстве товаров народного потребления. При выборе технологии отделки изделий из пластмасс учитывают свойства материала, конструкцию изделия, требования к защитному покрытию, его назначение и условия эксплуатации, а также стоимость отделки.

Таким образом, существуют различные способы переработки полимерных материалов, зачастую позволяющие получать из одного и того же полимера изделия одинакового качества, но с разными затратами материальных, энергетических и других ресурсов. Перечень технологий, используемых для переработки полимеров, продолжает расширяться, так как появляются новые продукты, переработка которых традиционными для полимеров способами невозможна.

Так, создание высокотеплостойких инженерно-технических пластмасс, сохраняющих свое кристаллическое состояние вплоть до температуры, когда начинается их деструкция, привело к разработке и применению для производства из них изделий технологииковки, которая используется для переработки металлов. Изделия из других материалов можно получать только спеканием порошкообразного полимерного сырья под давлением аналогично тому, как получают изделия в порошковой металлургии или изделия из керамики.

При выборе способа переработки полимеров следует принимать во внимание химическую природу и свойства материала, конструкцию изделия, условия его эксплуатации и, наконец, объемы производства.

Экономические факторы оказывают важное влияние на выбор технологии переработки материалов, поскольку на себестоимость продукции влияют стоимость сырья, затраты на амортизацию и обслуживание оборудования, проектирование, изготовление и амортизацию технологической оснастки, энергетическое обеспечение и другие факторы, связанные с объемом производства.

Только зная все эти характеристики, можно правильно выбрать способы производства, оборудование для его реализации и спроектировать технологическую оснастку, добившись при этом экономии средств и времени и получив изделия нужного качества по минимально возможной себестоимости.

Современные тенденции в развитии технологий переработки полимерных материалов заключаются в создании комплексных автоматизированных линий для крупносерийного производства с использованием программного обеспечения и управления процессами практически без участия человека.

Контрольные вопросы

1. Какие свойства пластмасс относятся к технологическим и как они влияют на условия их переработки?
2. Из каких стадий состоит переработка полимеров?
3. Как и на каком оборудовании изготавливают полимерные композиции?
4. Какие вы знаете способы формования изделий из полимеров?
5. Расскажите об экструзии полимеров.
6. Расскажите об изготовлении изделий из пластмасс литьем под давлением.
7. Расскажите об изготовлении изделий из пластмасс компрессионным прессованием.
8. Опишите технологию термоформования изделий из листовых полимерных материалов.
9. Как производится и используется каландрование полимерных материалов?
10. Что такое свободное литье и для переработки каких полимеров оно используется?
11. Расскажите об использовании механической обработки полимерных материалов.
12. Какими способами производится соединение деталей из полимерных материалов?
13. Как производится отделка изделий из пластмасс?

Глава 12

ПРИМЕНЕНИЕ ПЛАСТМАСС

Пластмассы широко используются в различных отраслях экономики: в промышленности, строительстве, сельском хозяйстве, медицине и т. д. Из них делают детали машин, спортивный инвентарь, посуду, бытовые приборы, тару и упаковку, детские игрушки, медицинскую технику, театральные декорации, теплицы для выращивания овощей и многое другое. Области применения некоторых видов пластмасс приведены в табл. 12.1.

Объемы применения и ассортимент используемых пластмасс в разных отраслях экономики различны и зависят от условий эксплуатации конструкций из них.

Таблица 12.1. Области применения основных видов термопластов

Материал	Марочный ассортимент	Области применения
Полиэтилен низкой плотности	Базовый литьевой и экструзионный	Детали технического и бытового назначения, пробки, стаканы, заглушки, канистры, трубы, листы, шланги, щетки и др.
	Пленочный	Изоляция кабелей, покрытия, упаковки для продуктов и обоев, пакеты, пленки и др.
	Наполненный	Крышки, вентиляционные короба, погодонажные изделия, футеровка химического оборудования, бочки, корпуса и листы
Полиэтилен высокой плотности	Базовый литьевой и экструзионный	Детали технического и бытового назначения, крыльчатки вентиляторов, топливные баки, ручки, каркасы, трубы, изоляция кабелей, покрытия и ламинаты
	Наполненный	Детали технического назначения, корпуса, сердечники, ящики, кожухи, ролики, мебельная фурнитура и др.

Продолжение табл. 12.1

Материал	Марочный ассортимент	Области применения
Полипропилен	Базовый литьевой и экструзионный	Детали технического и бытового назначения, трубы, фланцы, листы, детали дождевальных установок, ручки, гайки, корпуса радиоаппаратуры, панели, тара, фильтровальные ткани, тросы и канаты, корпуса аккумуляторов, бамперы и панели приборов автомобилей, ящики и др.
	Наполненный	Профильно-погонажные изделия, ручки, заглушки, решетки, корпуса фар, воздуховоды, технологическая оснастка, корпуса машин и др.
Поливинилхлорид	Экструзионный пластифицированный и наполненный	Пленка, кабельный пластикат, искусственная кожа, линолеум, отделочные материалы, тара, листы, футеровка, вибропоглощающие прокладки, шланги, медицинская техника, пластизоли, игрушки, обувь, клеи и др.
	Литьевой	Корпуса, трубы, кожухи, фитинги, арматура
Полистирол	Базовый литьевой и экструзионный	Электротехнические изделия, корпуса, нити, осветительная арматура, световоды, высокочастотные диэлектрики, подносы, пуговицы, шкатулки, корпуса кассет, игрушки, втулки, кожухи, посуда и др.
Ударопрочный полистирол	Базовый литьевой и экструзионный	Мебельная фурнитура, облицовка холодильников, корпуса радиоаппаратуры, канцелярские товары и др.
АБС-пластики	Базовый литьевой и экструзионный	Корпусные облицовочные детали стиральных машин, пылесосов, салона автомобиля, ручки, корпуса радиоприемников, пленочные и листовые материалы и др.
Полиметилметакрилат	Базовый литьевой и экструзионный	Стекла, фонари, светотехническая арматура, светофильтры, линзы, экраны, остекление транспортных средств
Полиамиды 6, 610, 66 и 12	Базовый литьевой и экструзионный	Конструкционные, антифрикционные и электроизоляционные изделия, втулки, муфты, подшипники, корпуса, кожухи, электроустановочная арматура, трубки, шестеренки, детали транспортных средств, клеи, волокно, пленки

Окончание табл. 12.1

Материал	Марочный ассортимент	Области применения
Поликарбонат	Базовый литьевой и экструзионный	Детали остекления, светотехника, электротехнические детали, соединители, корпуса бытовой техники, медицинская аппаратура, компакт-диски, листы, конденсаторная пленка
	Стеклонаполненный	Электроаппаратура, панели, сердечники, корпуса, платы
Полиацеталь	Базовый литьевой и экструзионный	Конструкционные и антифрикционные детали, подшипники, шестеренки, корпуса, детали приборов, арматура водоснабжения, мебельная фурнитура, детали транспортных средств
	Стеклонаполненный	Корпуса, каркасы, сердечники, клавиши, направляющие элементы
Полиалкилентерифталаты, полибутилентерифталат и полиэтилентерифталат	Базовые литьевые и экструзионные	Корпусные электротехнические детали, катушки, сердечники, корпуса приборов и инструмента, шетина, конденсаторные пленки, бутылки, упаковка, разъемы, электробытовые приборы
	Стекло- и минеральнонаполненные	Детали электротехнического назначения, установочная арматура, разъемы
Полисульфон	Базовый литьевой и экструзионный	Детали медицинской техники, электроники, корпуса и кожухи электронных устройств, покрытия проводов, пленки и др.
Полиарилаты	Базовые литьевые и экструзионные	Установочная арматура электроизоляционного назначения, платы
Фторопласт-4	Для прессования	Химстойкая аппаратура, трубы, уплотнения, сальники, подшипники, трубки, изоляция проводов, покрытия посуды и нагревательных приборов
Фторопласт-3	Литьевой, экструзионный, для прессования	Втулки, седла клапанов, конденсаторная пленка, антифрикционные покрытия

В *авиастроении* наиболее широко используются армированные термореактивные пластмассы благодаря их высокой прочности, термостойкости и другим свойствам, позволяющим существенно снизить массу летательных аппаратов по сравнению с металлическими, увеличить дальность полета, повысить надежность и т. д. Из термопластов в авиастроении применяются органические стекла из полиметилметакрилата и поликарбоната. В отделке самолетов и вертолетов используются искусственные кожи и пленочные материалы на основе ПВХ, а также ковры и ткани из синтетических (полиамидных и полиэтиленовых) волокон. Теплошумоизоляция кабин и салонов изготавливается из вспененных пластиков — пенополиуретана, вспененного поливинилхлорида и др. Пенополиуретан используется также для изготовления формованных изделий различной плотности (подушек и спинок сидений, подлокотников, подголовников и др.).

В *станкостроении* пластики используются для изготовления подшипников скольжения, шестерен, шкивов, передаточных ремней и других изделий. Широко применяются в этой отрасли полимерные шланги и трубы из ПЭ и ПВХ.

В *радиоэлектронной и электротехнической* отраслях промышленности применяют армированные пластики, пенопласты для изготовления обтекателей антенн, пленочные материалы, трубки из термоусаживающихся полимеров. Из пластмасс изготавливают монтажные платы, изоляторы, установочные детали, корпуса радиоаппаратуры, щиты и шкафы управления. Изоляцию проводов делают из полиэтилена, поливинилхлорида и других полимеров.

Изоляцию обмоток электродвигателей делают из стеклопластиков. В различных электрических машинах в качестве изоляционных материалов применяют пленки из полиимида, полипропилена, полистирола, полиэтилентерефталата. При изготовлении силовых кабелей используют полиэтилен высокого давления и поливинилхлоридный пластикат. Высоковольтные изоляторы изготавливают с применением кремнийорганических полимеров.

В *сельском хозяйстве* для создания теплиц широко используются пленки из ПЭВД и ПВХ. Водонапорные и дренажные трубы изготавливают их ПВХ, ПЭНД и ПП. Для мульчирования почвы применяют нетканые текстильные материалы из синтетических волокон.

Строительство и производство строительных материалов являются крупными потребителями пластмасс. В строительстве использование полимеров позволило освоить новые технологии возведения зда-

ний и индивидуализировало архитектурные решения при их проектировании. В строительстве широко используют облицовочные материалы из полистирола, поливинилхлорида, АБС-пластика. Из непластифицированного ПВХ производят пластиковые окна.

Широко используют пластмассы в производстве санитарно-технического оборудования: акриловых ванн, раковин, фитингов и многого другого.

Для покрытия полов жилых и офисных помещений широко применяются ПВХ линолеум и ковры из полимерных волокон. Полы производственных помещений часто изготавливают наливными из полиуретановых и эпоксидных композиций.

Для теплоизоляции зданий используют вспененные материалы: пенополистирол, пенополиуретан и др.

Защитные и декоративные плафоны светильников изготавливают из полиметилметакрилата и поликарбоната, а фонари крыш промышленных зданий — из прозрачных стеклопластиков.

Широкое распространение получили в строительстве водонапорные и канализационные трубы из полипропилена, полиэтилена низкого давления и поливинилхлорида.

Пленочные материалы используются в качестве гидроизоляционных материалов. некоторые виды обоев изготавливают из полимеров. Для изготовления надувных и временных строительных сооружений применяют тентовые материалы из синтетических тканей с поливинилхлоридным покрытием.

При строительстве дорог для укрепления грунта используют геотекстильные нетканые полотна из полимерных волокон, а для дренирования применяют пластиковые трубы и стеклопластиковые траншеи.

Судостроение является традиционным потребителем полимерных материалов, которые используются для облегчения конструкции и улучшения эстетических и технических характеристик судов. Маломерные суда, яхты, спортивные суда изготавливаются из стеклопластиков на основе полиэфирных смол. Используются пластики и в интерьере судов, где они заменили ценные породы дерева. Теплозвукоизоляция судовых помещений изготавливается из пенопластов. Для покрытия полов и палуб применяются линолеум и наливные полимерные композиции.

В *пищевой промышленности* широко используются пленки, бутылки, банки и другая тара из полимеров для упаковки и транспортировки продуктов питания.

Многочисленны области применения полимеров в *медицине и медицинской промышленности*. Предметы ухода за больными, медицинская посуда, одноразовые шприцы, всевозможные трубки, катетеры, упаковка для лекарств делаются из полимеров. Широко используются полимеры для изготовления деталей медицинских приборов и инструмента. В офтальмологии из полимеров изготавливают оправы очков и линзы к ним, контактные линзы и искусственные хрусталики. Многие ортопедические изделия изготавливаются из полимеров. Для этих целей применяют ПЭВД и ПЭНД, ПА, ПК, фторопласт-4, ПВХ-пластикат, ПС, ПП и другие пластики. Из полимеров изготавливают сердечные клапаны, стимуляторы сердечной мышцы, искусственные сосуды, связки и сухожилия, детали аппаратов «искусственная почка», «сердце—легкое». Акриловые полимеры используются в стоматологии. Синтетические нити и цианакрилатный клей применяют для выполнения послеоперационных швов.

Силоксановые каучуки используют для заполнения послеоперационных полостей и протезирования органов. Из пластмасс изготавливают протезы тазобедренных и коленных суставов. Водорастворимые полимеры применяются в качестве заменителей плазмы крови. При изготовлении лекарств пролонгированного действия применяют поливиниловый спирт и другие высокомолекулярные соединения, а некоторые полимеры сами используются в качестве лекарственных средств.

Одним из наиболее крупных потребителей пластмасс является *транспортное машиностроение*. Пластмассы используются для изготовления несущих конструкций, функциональных изделий, работающих в условиях сложных механических нагрузок, абразивного износа, экстремальных температур.

Традиционно использование полимеров для отделки салонов транспортных средств: троллейбусов, трамваев, железнодорожных и метровагонов. Для этого применяют поливинилхлоридные искусственные кожи, пленочные материалы, линолеум, ткани, ковры из полимерных волокон. Теплошумоизоляционные материалы изготавливают из вспененных полимеров и нетканых материалов из синтетических волокон. При изготовлении подушек и спинок сидений применяют пенополиуретан и латексные резиновые пены. Широко используют стеклопластик для производства наружных и внутренних панелей вагонов, а также обтекаемой каплевидной кабины машиниста.

Пожалуй, самым крупным потребителем пластмасс является *автомобильная промышленность* благодаря многочисленным областям

их применения и крупным объемам производства автомобильной техники. Поэтому рассмотрим более подробно использование пластмасс в этой отрасли.

За последние 30 лет потребление пластмасс на автомобиль выросло с 4 до 20 % от массы автомобиля, т. е. в пять раз, и происходит это за счет сокращения использования черных металлов.

При замене металла на пластмассу в ряде случаев благодаря различиям в свойствах этих материалов изменяются условия работы детали. Так, зубья пластмассовой шестерни в отличие от металлической имеют большее по размеру пятно контакта вследствие меньшей жесткости и большей податливости полимера. А это, в свою очередь, приводит к повышению ее износостойкости. Если учесть, что пластмассовая шестерня не требует смазки и работает бесшумно, то станут очевидными преимущества изготовления шестерен из пластмасс, например, из текстолита или стеклонаполненного полиамида вместо применявшихся прежде металлических.

Хотя применение полимеров в автомобилестроении началось с изготовления из них деталей интерьера, создание новых конструкционных пластиков позволило в 80-х годах прошлого столетия начать их использование для изготовления деталей двигателя, коробки передач, подвески, электрооборудования и, наконец, деталей кузова. Сегодня уже стало нормой производство из пластмасс крупногабаритных деталей кузова: панели приборов, бамперов, решетки радиатора и др.

Ряд фирм изготавливает из пластмасс кузова автомобилей. Для этого различные фирмы используют полиуретан, полиамид, поликарбонат, полифениленоксид, полибутилентерефталат, стеклопластики и углепластики на основе полиэфирных смол. Применение интегрированных деталей кузова, ставшее возможным благодаря использованию пластмасс, позволяет:

- сократить число деталей кузова с нескольких десятков до нескольких штук;
- сократить численность работающих в десятки раз;
- снизить число обслуживающих роботов в несколько раз.

Наиболее широко в автомобилестроении используются полиуретан, полипропилен, поливинилхлорид, АБС-пластики, полиэтилен и другие полимеры.

Возможность использования для синтеза полиуретанов широкого ряда веществ позволяет получать эти материалы с различными, часто противоречивыми по значению свойствами, что определяет большие

возможности их применения. Различные виды пенополиуретана имеют плотность от 0,01 до 0,9 г/см³.

Подушки и спинки из эластичного пенополиуретана придают сиденьям боковую устойчивость и уменьшают утомляемость водителя и пассажиров при езде. Полужесткий пенополиуретан используется в качестве заполнителя панели приборов, деталей внутренней облицовки, изготовленных из АБС пленки, что придает им приятную органолептику и увеличивает пассивную безопасность автомобиля. Интегральный пенополиуретан, имеющий наружный монолитный слой и внутреннюю пористую структуру, используется для производства подголовников, подлокотников, рулевого колеса. Жесткий пенополиуретан применяется для изготовления формованных деталей внутренней облицовки крыши и дверей автомобилей. Такие детали облицовывают текстильными материалами или полимерной пленкой.

Мелкоячеистый пенополиуретан с закрытыми порами используется для изготовления дополнительных амортизаторов, поскольку имеет прекрасные гистерезисные характеристики. Из монолитного (непористого) полиуретана изготавливают детали кузова: бампер, решетку радиатора, крылья и др. Используется монолитный полиуретан и для изготовления подшипников скольжения, приводных зубчатых ремней и других деталей с высокой износостойкостью.

Еще одной областью использования полиуретанов является производство лакокрасочных материалов, обладающих отличными эстетическими и прочностными свойствами, вследствие чего их широко применяют в автомобилестроении. Высокими эксплуатационными и технологическими свойствами обладают полиуретановые клеи-герметики, используемые для приклеивания к кузову автомобиля неподвижных стекол.

Наконец, из полиуретана изготавливают высокоэластичные волокна «спандекс», применяемые в составе обивочных тканей и трикотажа для обивки сидений автомобиля.

Другим пластиком, нашедшим широкое применение в автомобилестроении, является полипропилен, из различных марок которого изготавливают панель приборов, бамперы, облицовку дверей и крыши, кожухи рулевой колонки, рулевое колесо, различные ручки и другие формованные изделия. Из полипропиленовых волокон изготавливают ковровые покрытия. Свойства полипропилена легко изменяются путем создания композиций на его основе. Так, смеси-

вая его с каучуком, получают ударопрочный и морозостойкий материал, пригодный для изготовления таких ответственных деталей, как бамперы.

Низкая стоимость, хорошие технологические свойства, возможность создания композиционных материалов с новыми свойствами позволяют считать, что области использования полипропилена в автомобилестроении будут расширяться.

Поливинилхлорид и композиции на его основе находят широкое применение для изготовления облицовочных материалов с высокими эстетическими и эксплуатационными свойствами. Используя пластификаторы, наполнители, стабилизаторы, из него изготавливают искусственные кожи для обивки сидений, пленки для облицовки крыши, линолеум для покрытия пола автомобилей, автобусов и других транспортных средств. На основе ПВХ делают пластизоли, используемые для антикоррозионной защиты днища. Клеи на основе ПВХ применяют для производства фильтр-элементов очистки масла, воздуха и бензина. Синтетические тентовые материалы для грузовых автомобилей и прицепов также изготавливают из пластифицированного ПВХ. Сегодня разработаны поливинилхлоридные композиции, позволяющие получать тентовые материалы с морозостойкостью $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$, работоспособные в условиях Крайнего Севера.

Несмотря на то что АБС-пластик применяется в автомобилестроении достаточно давно, он и сегодня не потерял своего значения благодаря отличной технологичности и высоким эстетическим свойствам. Детали из него могут изготавливаться различными способами: литьем под давлением, экструзией, вакуумным формованием листа или пленки. Они могут быть блестящими или матовыми, иметь рисунок тиснения и печать. Все это делает АБС-пластик привлекательным для изготовления деталей интерьера, а также некоторых деталей экстерьера. Из различных марок АБС делают панели приборов, облицовку стоек и подлокотников, кожухи радиоприемника и рулевого колеса, а также колпаки колес, решетку радиатора, ручки дверей и другие детали автомобилей.

Полиэтилен используется для изготовления различных емкостей: бачков для масла, тормозной жидкости, воды. Из него делают воздуховоды, прокладки, облицовку багажника. Новой областью применения полиэтилена в автомобилестроении сравнительно недавно стало изготовление бензобаков, что стало возможным после снижения его газопроницаемости.

Полиэтиленовые бензобаки имеют следующие важные преимущества по сравнению с металлическими:

- отличные свойства материала в течение длительного времени, т. е. стабильность при эксплуатации;
- хорошую устойчивость к удару, что важно в аварийных ситуациях;
- свободу для дизайна, позволяющую использовать для бензобака все свободное пространство под днищем автомобиля;
- значительное снижение массы;
- коррозионную стойкость;
- технологичность (бензобаки изготавливают экструзией с раздувом и соединительные детали могут быть сделаны как одно целое с баком).

Далеко не исчерпаны возможности модификации полиэтилена химическими и физическими методами, что позволяет придать ему такие, казалось бы, несвойственные этому полимеру характеристики, как теплостойкость, атмосферостойкость, сопротивление абразивному износу, ударопрочность (на уровне полиамида и АБС), в том числе при низких температурах. Чрезвычайно важно также, что вторичное использование полиэтилена позволяет получать изделия, сохраняющие на 70 % свои качественные характеристики. Совершенно новые области применения открываются у недавно разработанного сверхвысокомолекулярного полиэтилена. Поэтому можно рассчитывать, что применение полиэтилена в автомобилестроении может расшириться за счет создания на его основе материалов с новыми свойствами.

Различные сорта полиамида находят применение для изготовления бамперов, деталей стеклоочистителя, корпусов фар, крыльчатки вентилятора охлаждения радиатора, корпусов фильтров, различных шестерен, бачков для охлаждающей жидкости. На основе сплава полиамида с АБС изготавливают навесные панели кузова.

Поликарбонат также используется для изготовления навесных панелей кузова, бамперов, стекол автомобиля, из него изготавливают детали электрооборудования, рассеиватели фар и др.

Полиметилметакрилат используется в автомобилестроении для изготовления стекол различных фонарей автомобиля, а в последнее время из него изготавливают светопрозрачную крышу люка автомобиля. Иногда из этого пластика делают задние стекла, что позволяет несколько снизить массу транспортного средства.

Новые области применения пластмасс в автомобилестроении появились после создания конструкционных теплостойких полиме-

ров: полиимида, полисульфона, полиарилатов, полифениленсульфида и др. Их использование пока по сравнению с крупнотоннажными полимерами невелико из-за относительно высокой стоимости, но постоянно растет по мере ее снижения. Уровень свойств этих пластмасс приближается к свойствам металлов, а в ряде случаев и превосходит их. Они обладают высокой прочностью и теплостойкостью, низкой плотностью, прекрасными диэлектрическими свойствами, что делает их привлекательными для производства деталей двигателя и коробки передач, электрооборудования и, наконец, навесных деталей кузова.

Таким образом, применение пластмасс в современной экономике является крайне важным фактором, позволяющим решать принципиально новые технические задачи и снизить стоимость выпускаемой продукции. Если еще некоторое время назад полимеры считались только заменителями других конструкционных материалов, то сегодня они стали незаменимыми для создания новой техники и технологий.

Контрольные вопросы

1. Назовите важнейшие области применения пластмасс.
2. Как применяют пластмассы в автостроении?
3. Каково использование пластмасс в авиостроении?
4. Какие полимеры используют для производства тепло- и шумоизоляционных материалов?
5. Какие полимеры используют для изготовления изоляции кабелей и электропроводов?
6. Какие пластики используют в строительстве?
7. Из каких полимеров изготавливают напорные водопроводные и канализационные трубы?
8. Какие полимеры нашли применение в медицинской промышленности?
9. Из каких пластмасс изготавливают стекла самолетов и автомобилей?
10. Какие пластмассы используют для изготовления крупногабаритных деталей автомобилей (деталей кузова, панели приборов, бамперов и др.)?
11. Каковы причины широкого применения пластмасс в автомобилестроении?
12. Из какого полимера изготавливают обивочные материалы для средств транспорта?

Глава 13

ВЫБОР ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Каждый вид материала обладает совокупностью свойств, которые и определяют целесообразность его применения для изготовления того или иного изделия, предназначенного для определенных условий эксплуатации. Уровень этих свойств должен быть не только достаточным, но и необходимым для обеспечения заданных технико-экономических показателей производства и эксплуатации изделий, так как его превышение достигается дополнительными затратами и приводит к неэффективному использованию ресурсов.

Применение любого материала, в том числе полимерного, следует считать обоснованным, если его использование обеспечивает максимальный по сравнению с другими уровень технической и экономической эффективности или решает важные социальные задачи улучшения условий труда, автоматизации производства и т. д.

Освоение производства изделий из полимеров связано с различными техническими, экономическими, организационными и социальными задачами, решение которых возможно при совместном участии специалистов разного профиля: конструктора, материаловеда, технолога, экономиста, эколога и др.

Основные этапы работы при выборе полимера и обработке технологии производства из него изделий следующие:

- анализ конструкции и условий эксплуатации изделий из полимера;
- разработка технических требований к полимеру;
- выбор и разработка методов оценки свойств полимеров;
- разработка методик стендовых испытаний для оценки работоспособности изделий из полимеров;
- выбор вида полимера на основе разработанных технических требований к нему;
- выбор способа формования изделий из полимера;

- выбор оборудования для формования изделий;
- выбор марки полимера для производства изделий по выбранной технологии;
- разработка технико-экономического обоснования организации производства изделий из полимера;
- разработка технологии производства изделий;
- разработка технологической оснастки для производства изделий из полимера на выбранном оборудовании;
- изготовление технологической оснастки;
- изготовление опытной партии изделий, уточнение технологии производства;
- стендовые испытания опытной партии изделий, оценка их работоспособности и соответствия техническим требованиям.

От правильности выбора марки полимера зависят не только работоспособность и эксплуатационная долговечность изделия, но и расход материала, продолжительность цикла производства, стабильность технологического процесса и, в конечном счете, его конкурентоспособность.

Задача, как правило, осложняется многочисленностью возможных решений и недостатком информации об условиях эксплуатации будущего изделия. Поэтому при выборе материала приходится оптимизировать количество необходимых требований, чтобы ограничить область поиска.

При анализе условий эксплуатации изделий следует не только правильно оценить возникающие нагрузки (механические, физические, химические, биологические и др.), но и учесть изменение свойств полимерного материала при их длительном воздействии, поскольку в процессе эксплуатации полимерные материалы склонны к старению и изменению своих характеристик.

Рассматривая условия эксплуатации изделий, необходимо оценить уровень требований к механическим, фрикционным, электрическим, оптическим, тепло- и звукоизоляционным свойствам, учесть требования по огнестойкости, устойчивости к биологическому разрушению, возможность обеспечения заданных размеров и массы изделия и др.

В общем виде разработка технических требований к полимерному материалу может включать следующие этапы:

- составление полного перечня требований к материалу;
- определение желаемого уровня требований;
- определение удельного веса каждого из этих требований;

- установление необходимого порога совпадения уровня требований со свойствами реальных марок материала.

Выбор вида полимера производят на основании сопоставления разработанных технических требований к эксплуатационным характеристикам будущего изделия со справочными данными о свойствах различных материалов и рекомендациями по их применению. При этом необходимо проанализировать имеющийся опыт использования выбранного материала для производства близких по условиям эксплуатации изделий.

Анализ соответствия характеристик полимера техническим требованиям к нему следует начинать с наиболее важного показателя. По мере рассмотрения всего перечня требований к материалу область поиска будет сужаться.

Наряду с функциональными показателями полимеров, обеспечивающими работоспособность изделий из них, необходимо оценить технологические и экономические характеристики выбираемого материала.

Выбор технологии для формования изделия связан с планируемым объемом производства, так как стоимость технологической оснастки, оборудования и производительность при различных технологических процессах значительно отличаются друг от друга. Поэтому при выборе способа производства изделия необходимо определить его экономическую целесообразность в сравнении с другими способами, позволяющими получать изделия с заданными эксплуатационными характеристиками.

После выбора вида полимера и технологии его переработки в изделия подбирают конкретную марку материала, модель оборудования, наиболее соответствующего плану производства, и конструируют технологическую оснастку.

Переработка полимеров в изделия связана с физическими, химическими, термодинамическими, гидродинамическими процессами. Поэтому при разработке технологической оснастки необходимо знать и учитывать соответствующие характеристики выбранного полимера. К ним относятся реологические характеристики, теплопроводность, усадка, теплоемкость, кристаллизруемость, температурный коэффициент линейного расширения, увлажняемость, гранулометрический состав, сыпучесть гранул и другие.

Методы определения этих характеристик стандартизованы, а их значения для разных полимеров имеются в справочниках.

Оценивая технико-экономическую целесообразность производства изделий из полимеров по выбранной технологии, необходимо учитывать стоимость сырья, оборудования и оснастки, продолжительность производственного цикла, трудоемкость финишных операций (механической обработки, окраски и т. п.), эксплуатационные затраты при производстве изделий, наличие и количество образующихся отходов производства и возможность их утилизации, вопросы охраны окружающей среды и др.

В последние годы благодаря созданию баз данных, разработке автоматизированных систем проектирования, созданию широкого программного обеспечения стало возможным при организации производств изделий с заданными эксплуатационными характеристиками производить выбор марки полимера и проектировать технологическую оснастку с помощью информационных технологий.

Контрольные вопросы

1. Назовите факторы, влияющие на принятие решения об организации производства изделий из полимеров.
2. Назовите этапы работ по организации производства изделий из полимеров.
3. Какие свойства полимеров необходимо учитывать при выборе материала для изготовления деталей из пластмасс?
4. Почему объем производства изделий влияет на выбор технологии их изготовления?

Глава 14

ПОЛИМЕРНЫЕ КЛЕИ И ГЕРМЕТИКИ

Одним из важных направлений использования полимеров является создание синтетических клеевых и герметизирующих материалов, применяемых для склеивания деталей и герметизации конструкций.

В основе склеивания лежит явление *адгезии*, т. е. возникновения связи между поверхностями двух твердых тел, приведенных в контакт. Эти тела называют *субстратами*, а склеивающие вещества — *адгезивами*. Адгезия возникает вследствие действия сил межмолекулярного притяжения или в результате химического взаимодействия между субстратом и адгезивом.

Механизм адгезии зависит от природы субстрата и адгезива и от условий образования адгезионной связи между ними.

Величина адгезии зависит от свойств субстрата и адгезива, характеристики поверхностей, площади контакта, условий контактирования.

Адгезия может проявляться при контакте двух твердых тел, приведенных в очень близкое соприкосновение, а также при контакте твердого тела с жидкостью. Адгезия двух материалов, один из которых является жидкостью, зависит от смачивания, т. е. способности жидкости растекаться по поверхности твердого тела.

Адгезия имеет важнейшее значение для процессов склеивания, нанесения лакокрасочных материалов, создания антикоррозионных покрытий, смешения полимерных композиций и для других технологических процессов.

В качестве основы для получения клеев и герметиков используются мономеры, олигомеры и полимеры, поэтому клеящие материалы могут быть низко- и высоковязкими жидкостями или твердыми веществами. После склеивания и отверждения клеи и герметики становятся твердыми и прочными и соединяют материалы различной

природы и детали из них. Важно отметить, что в качестве клеев используются как органические, так и неорганические полимеры.

Современные высокопрочные теплостойкие конструкционные клеи и герметики позволяют создавать сложные машиностроительные конструкции, работающие в экстремальных условиях при высоких механических и тепловых нагрузках, что позволяет применять их в авиакосмической технике, автомобилестроении и других отраслях экономики.

14.1. Преимущества клеевых соединений

Широкое применение клеев и герметиков обязано преимуществам этих материалов и технологий получения клеевых соединений перед традиционными механическими способами сборки.

Клеи обеспечивают равномерное распределение напряжений по всей площади соединения и исключают их местные концентрации, что позволяет изготавливать соединяемые детали из материалов меньшей толщины.

При склеивании не нарушается сплошность и не искажается поверхность внешней, видимой стороны изделия. Склеивание позволяет соединять как однородные, так и разнородные материалы и детали из них. Например, путем склеивания можно получать высокопрочные соединения стекла с металлом, резины с пластмассой, ткани с металлом и т. п.

Полимерные клеи являются надежной антикоррозионной защитой склеиваемых поверхностей, поскольку клеевые соединения являются герметичными.

При склеивании не требуется нагревание деталей до таких высоких температур, которые создаются в зоне соединения металлических соединений при сварке и пайке, что позволяет избежать возникновения в них деформации и коробления.

Процесс склеивания при массовом производстве, например в автомобилестроении, может быть автоматизирован.

Для реализации отмеченных преимуществ к полимерным клеям предъявляют ряд требований. Клей должен обеспечивать высокую прочность соединения деталей и материалов по возможности без специальной их подготовки.

Отверждение клея должно происходить в течение короткого времени, позволяя обеспечить условия конвейерной сборки.

Клей должен быть теплостойким, морозостойким, устойчивым к воздействию агрессивных сред, ударных и других нагрузок, при которых предусмотрена эксплуатация склеенных деталей и конструкций.

В различных областях применения к клеям могут предъявляться и другие требования, учитывающие технологические возможности сборки, конструкцию изделия и условия его эксплуатации. В частности, при нанесении клея на наклонные и вертикальные поверхности необходимо исключить его стекание под действием собственной тяжести. С этой целью клей должен обладать тиксотропией¹.

Тиксотропные клеи при воздействии напряжения сдвига легко текут и наносятся на склеиваемые поверхности, после чего их структура восстанавливается и клеи приобретают способность удерживаться на наклонных и вертикальных поверхностях.

Классификацию клеев и герметиков проводят по следующим признакам:

- области применения;
- температурным условиям эксплуатации;
- прочностным свойствам;
- устойчивости к различным агрессивным средам;
- технологии склеивания;
- химической природе полимерной основы;
- по количеству компонентов, которые надо смешать перед использованием, и др.

Прочность клеевого соединения определяется адгезией клея к склеиваемым материалам, прочностью отвержденного клея и прочностью склеиваемых материалов. При использовании клеевых соединений необходимо стремиться к созданию равнопрочной конструкции путем использования соответствующих клеев, разработки оптимальной конструкции клеевого шва и обеспечения необходимых технологических параметров процесса склеивания.

При выборе клея необходимо определить условия работы изделия и в соответствии с ними конструировать клеевое соединение.

¹ *Тиксотропия* — обратимое изменение структуры и вязкости жидкости при механическом воздействии. При течении таких жидкостей с постоянной скоростью под воздействием напряжения сдвига их вязкость уменьшается за счет разрушения структуры, а в состоянии покоя после прекращения действия напряжения сдвига структура жидкости восстанавливается и вязкость возрастает.

14.2. Компоненты полимерных клеев

Все важнейшие свойства клеев и герметиков, как технологические, так и эксплуатационные, зависят, прежде всего, от химической природы полимерной основы, которая может быть органической и неорганической. Наибольшее распространение получили клеи на основе органических полимеров благодаря широкому спектру обеспечиваемых ими характеристик, позволяющих эксплуатировать склеенные конструкции в различных условиях.

В качестве полимерной основы используются органические полимеры: акрилаты, различные виды каучуков, поливинилацетат, поливинилхлорид, поливиниловый спирт, фенолформальдегидные, карбамидальдегидные, эпоксидные, кремнийорганические и полиэфирные смолы, полиуретаны, полиамиды, полиимиды и др.

Неорганическую природу имеют клеи на основе фосфатов и силикатов. Клеи на основе неорганических полимеров, хотя и обладают уникальной термостойкостью, применяются ограниченно.

Основными достоинствами неорганических полимерных клеев помимо высокой термостойкости (до 3000 °С) являются способность сохранять диэлектрические характеристики в широком интервале температур и отсутствие летучих компонентов. Однако такие недостатки, как сравнительно низкая прочность клеевого соединения (3—5 МПа), высокая хрупкость, необходимость отверждения при температурах 200—300 °С, ограничивают применение неорганических клеев только теми областями, где замены им нет. Это, как правило, сборка ракетно-космической техники, а также соединение деталей из конструкционной керамики, предназначенных для эксплуатации при сверхвысоких температурах и в вакууме.

В подавляющем большинстве конструкций и условий эксплуатации применение клеев на основе органических полимеров обеспечивает необходимые требования как по технологии склеивания, так и по свойствам клеевых соединений. Это достигается не только широким выбором полимерной основы клеев, но и возможностью изменять их свойства путем смешивания различных компонентов.

Основой многих органических клеев являются мономеры и олигомеры, которые становятся полимерами в процессе отверждения клея. Часто используют смешивание нескольких олигомеров или мономеров с целью получения композиций с заданными свойствами.

Помимо полимерной основы, в клеевую композицию могут входить отвердители, наполнители, пластификаторы, стабилизаторы, загустители и другие компоненты.

Отвердители — важнейшие компоненты большинства полимерных клеев, с их участием происходит превращение реакционноспособных жидких олигомеров и мономеров в твердый полимер. Выбор отвердителя зависит от химической структуры полимеробразующей основы клея и возможной технологии склеивания. В качестве отвердителей используют различные амины, пероксиды, изоцианаты, низкомолекулярные полиамиды и другие химически активные соединения.

Наполнители играют важную роль в составе клея: они снижают его текучесть, повышают прочность, теплостойкость, уменьшают усадку и внутренние напряжения в клеевом слое. Немаловажным является и экономический фактор, так как использование в составе клеев дешевых наполнителей, таких как мел, каолин, оксиды металлов и другие, снижает стоимость клеев. Кроме того, с помощью наполнителей можно повысить тепло- и электропроводность клеев, для чего используют мелкодисперсные порошки металлов, технический углерод и тому подобные материалы.

В состав многих клеев входят *растворители*. Их назначение — снижение вязкости и улучшение технологических свойств клея. Растворители являются неотъемлемыми компонентами всех каучуковых клеев: они переводят твердые каучуки в раствор, пригодный для нанесения на склеиваемые поверхности деталей и материалов. Хорошими растворителями большинства каучуков являются хлорсодержащие и ароматические соединения. Однако их применение не всегда возможно из-за высокой токсичности. Широко используются в качестве растворителей каучуков этилацетат и нефрас. Многие каучуковые клеи изготавливают из *латексов* — водных дисперсий каучуков.

Пластификаторы улучшают технологические свойства клеев, повышают эластичность, снижают хрупкость отвержденного клея. В качестве пластификаторов клеев применяют фталаты, себацинаты, фосфаты, минеральные и натуральные масла и т. п.

Для улучшения технологических свойств клеев используют также *загустители* и *разбавители*, которые не оказывают заметного влияния на эксплуатационные характеристики отвержденного клея.

Клеи, так же как и другие полимерные материалы, склонны к изменению своих свойств под воздействием факторов внешней среды:

тепла, света, радиации и др. С целью предупреждения старения полимерных клеев в их состав добавляют *антиоксиданты, светостабилизаторы, антирады* в количестве 2—3 % по массе. Виды противостарителей подбираются с учетом природы полимерной основы и условий отверждения и эксплуатации клея.

14.3. Технология склеивания

Технология склеивания может включать следующие операции:

- подготовку поверхности склеиваемых деталей;
- подготовку клея;
- нанесение клея на поверхность склеиваемых деталей;
- соединение склеиваемых деталей с помощью технологической оснастки;
- отверждение клея;
- удаление технологической оснастки;
- зачистку клеевого шва.

В ряде случаев выполнение некоторых операций может и не производиться. Так, например, при использовании одноупаковочных клеев не требуется их подготовка. При применении некоторых других клеев исключается операция подготовки склеиваемых деталей или зачистка клеевого шва.

Подготовка поверхности склеиваемых деталей оказывает большое влияние на качество склеивания. Плохая подготовка поверхности не позволяет получить надежные соединения с высокой эксплуатационной долговечностью. Подготовка поверхности к склеиванию заключается в очистке ее от загрязнений, обезжиривании и придании ей специальных свойств.

Для *очистки* склеиваемых поверхностей используют органические растворители, водные моющие составы и другие жидкости. В качестве растворителей используют нефрас, ацетон, тетрахлорэтилен и другие легкокипящие жидкости. При подготовке поверхности изделий из полимеров можно использовать только жидкости, не являющиеся их растворителями. Для обезжиривания поверхностей металлических изделий помимо растворителей используются горячие щелочные растворы, состоящие из соли щелочного металла, моющего и поверхностно-активного вещества. Эффективно удаление загрязнений со склеиваемых деталей с помощью ультразвуковой обработки.

Некоторые материалы требуют специальной подготовки поверхности, которая производится физическими, химическими и физико-химическими методами.

Физическая подготовка заключается в создании необходимой шероховатости поверхности металлов, стеклопластиков, резин и других материалов с помощью струйной обработки или абразивно-шлифовальным инструментом. На рис. 14.1 показано влияние шероховатости поверхности склеиваемых деталей из алюминиевого сплава на прочность соединения, выполненного с помощью эпоксидного клея.

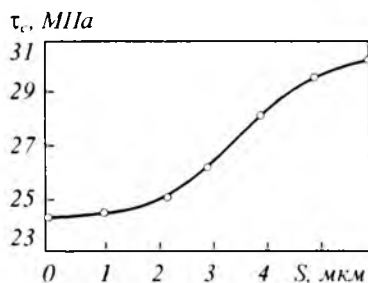


Рис. 14.1. Зависимость прочности при сдвиге (τ_c) от шероховатости (S) поверхности склеиваемых деталей

Химическая подготовка заключается в травлении и анодном оксидировании поверхности, которые изменяют физико-химические свойства поверхностного слоя материала.

Физико-химическую подготовку поверхности с помощью электрического разряда в вакууме используют при склеивании таких непolarных материалов, как полиэтилен и фторопласт. К физико-химической подготовке относится также плазменная обработка поверхности трудно склеиваемых материалов.

Подготовка клея заключается в точном дозировании и тщательном перемешивании компонентов в соответствии с его рецептурой. Для приготовления клеевых композиций при большом расходе клея используют закрытые смесители.

Нанесение клея производится кистью, шпателем, напылением, в том числе с использованием трафаретов.

В ряде случаев используют автоматическое дозирующее и перемешивающее оборудование, являющееся одновременно и инструментом для нанесения клеевого материала на склеиваемые поверхности.

После нанесения клея производится **соединение склеиваемых деталей** и помещение склеиваемой конструкции в технологическую оснастку, поскольку для получения прочного клеевого соединения отверждение большинства клеев должно происходить под давлением.

Отверждение клея является важнейшей операцией технологии склеивания и происходит вследствие химических и физико-химических процессов.

При *химическом отверждении* происходит превращение мономеров и олигомеров в полимер либо образуется трехмерная пространственная сетка. И в том, и в другом случаях происходит изменение химической формулы полимеробразующей основы клея. Химическое отверждение клеев может осуществляться следующими способами:

- с помощью латентных отвердителей, не взаимодействующих с полимерной основой в условиях хранения и нанесения клея. Для отверждения клея с латентным отвердителем требуется, как правило, нагревание;
- с использованием веществ, содержащихся в окружающей среде, например, влаги воздуха. Так отверждаются некоторые силиконовые и полиуретановые клеи и герметики;
- изоляцией клеевого материала от окружающей среды, содержащей кислород. Так отверждаются анаэробные клеи: попав в очень узкий зазор клеевого шва, они быстро отверждаются, будучи изолированы от кислорода, препятствующего протеканию реакции полимеризации мономера.

Выбор способа отверждения определяется природой клея и его рецептурой. От способа отверждения зависят технология склеивания, жизнеспособность клея, прочностные свойства клеевого соединения и его конструкция.

Механизм отверждения определяется химической природой клея и может осуществляться полимеризацией или поликонденсацией аналогично тому, как происходит синтез полимеров.

При отверждении по механизму полимеризации имеется достаточно длительный индукционный период, когда клей сохраняет свою вязкость и жизнеспособность. Это позволяет длительное время использовать подготовленную композицию, содержащую все компоненты, включая отвердители и др. Длительность индукционного периода у таких клеев можно регулировать с помощью веществ, ускоряющих отверждение (инициаторов полимеризации) или замедляющих его (ингибиторов отверждения).

У клеев, отверждающихся по механизму поликонденсации, вязкость нарастает постепенно до тех пор, пока не прекратится взаимодействие между их компонентами.

Отверждение клея в зависимости от его природы и условий склеивания может происходить в течение секунд, часов и даже суток. При этом различают отверждение до технологической прочности и полное отверждение клея.

Отверждение до технологической прочности производится в технологической оснастке под давлением до появления прочности, позволяющей производить с изделием дальнейшие технологические операции. Полное отверждение клея до достижения соединением максимальной прочности позволяет подвергать изделие любым нагрузкам, предусмотренным условиями его эксплуатации.

Большое влияние на скорость и полноту отверждения оказывает температура. На рис. 14.2 показана зависимость прочности клеевого соединения алюминиевого сплава, выполненного эпоксидным клеем, от условий отверждения.

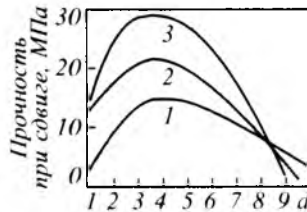


Рис. 14.2. Влияние условий отверждения эпоксидного клея на прочность при сдвиге клеевого соединения алюминия (d — содержание отвердителя, масс. ч. на 100 масс. ч. смолы):

1 — 24 ч при 20 °С; 2 — 30 мин при 100 °С; 3 — 10 мин при 180 °С

Из приведенных данных видно, что повышение температуры отверждения не только позволяет резко сократить продолжительность процесса, но и значительно увеличивает прочность клеевого соединения при оптимальном для данной клеевой композиции содержании отвердителя.

Как правило, все терmostойкие клеи отверждаются при повышенной температуре. Например, клеи на основе фенолформальдегидных смол отверждают при 180—200 °С, кремнийорганические клеи с высокой терmostойкостью отверждают при 250—270 °С, некоторые клеи отверждают при 300 °С и выше. Нагрев клеевого шва должен быть

равномерным по всей склеиваемой поверхности во избежание возникновения в нем местных напряжений.

Физико-химическое отверждение является следствием либо испарения содержащегося в клее растворителя, либо уменьшения подвижности макромолекул клея за счет снижения его температуры.

Контроль качества склеивания осуществляется путем определения прочности клеевого соединения образцов-спутников, выполненных из тех же материалов и по той же технологии. Определение прочности клеевого соединения проводится при схемах нагружения, имеющих место при эксплуатации склеенных изделий. Для этого определяют прочность при отрыве, при сдвиге, при изгибе, при отслаивании и другие характеристики. Наряду с определением прочностных свойств склеенные изделия подвергают неразрушающему контролю с помощью ультразвуковой, инфракрасной, рентгеновской дефектоскопии и других методов.

14.4. Виды полимерных клеев

Марочный ассортимент полимерных клеящих материалов очень широк: отечественная промышленность производит более 500 марок клеев разной химической природы, предназначенных для эксплуатации при воздействии механических и тепловых нагрузок, различных агрессивных сред и т. п.

Наибольшей прочностью и теплостойкостью обладают полимерные клеи на основе термореактивных полимеров, в процессе отверждения которых макромолекулы связываются химическими связями, образуя трехмерную сетчатую структуру.

Широко используются в конструкциях различного назначения *конструкционные клеи* на основе фенолформальдегидных, эпоксидных и кремнийорганических смол, анаэробные акриловые, цианакрилатные, полиуретановые и каучуковые клеи. Для создания особо термостойких соединений, работающих в условиях экстремальных температур, применяются неорганические клеи на основе алюмохромфосфатного связующего.

В табл. 14.1 приведены свойства некоторых конструкционных клеев, имеющих большое значение для создания современной техники и новейших технологий в машиностроении, авиации, космонавтике, радиотехнике, оптике, медицине и других отраслях экономики.

Таблица 14.1. Свойства и назначение некоторых конструкционных клеев

Марка	Интервал температур эксплуатации, °С	Прочность при			Назначение
		равномерном отрыве, МПа	сдвиге, МПа	отслаивании, кН/м	
Кремнийорганические клеи					
ВК-2	-60 — +400	—	8	—	Склеивание металлов и полимеров
ВК-15	-60 — +1200	—	9	—	Склеивание металлов и неметаллов
ВК-38	-60 — +600	—	10	—	Склеивание металлов и неметаллов
ВК-54М	-60 — +1250	—	2	—	Приклеивание теплоизоляции
КТ-2	-60 — +500	—	6	—	Склеивание металлов
Фенолформальдегидные клеи					
ВК-18	-60 — +1000	—	13,5	—	Склеивание металлов и неметаллов
ВК-78	-60 — +1600	4,5	—	—	Склеивание конструкционной керамики
ВС-10Т	-60 — +300	—	19,5	—	Склеивание металлов, пластмасс, сотовых конструкций
ВТК-1Х	До 2000	3,3	—	—	Склеивание графита, конструкционной керамики, углепластиков
БФТ-52	-60 — +200	—	12	—	Приклеивание тормозных накладок, склеивание металлов и неметаллов
Эпоксидные клеи					
ВТ-10	-269 — +200	—	15	—	Склеивание металлов, керамики, стекла
Инструментол	-60 — +200	—	20	—	Склеивание металлообрабатывающего инструмента

Продолжение табл. 14.1

Марка	Интервал температур эксплуатации, °С	Прочность при			Назначение
		равномерном отрыве, МПа	сдвиге, МПа	отслаивании, кН/м	
К-400	-196 — +400	—	10	—	Склеивание металлов, конструкционной керамики, спаллов, графита и других материалов
Этал-370Т	-60 — +200	170	—	—	Склеивание, заливка и капсулирование радиотехнических материалов
<i>Анаэробные клеи</i>					
Анатерм-117	-196 — +300	—	17—21 Н·м (момент отвинчивания)	—	Контровка, герметизация резьбовых и гладких цилиндрических соединений
ПК-80	-60 — +150	—	—	—	Устранение микропор и микротрещин в металле, герметизация и стопорение резьбовых соединений
Унигерм-100	-60 — +250	—	—	—	Устранение негерметичности на действующих трубопроводах
Унигерм-3	-200 — +300	—	12 (прочность при аксиальном сдвиге)	—	Для фиксации и герметизации соединений пневмо- и гидромагистралей, работающих при давлении жидкости до 600 атм или газа до 300 атм
<i>Цианакрилатные клеи</i>					
БК-300	-60 — +250	20	10	—	Быстрое склеивание разнородных материалов

Продолжение табл. 14.1

Марка	Интервал температур эксплуатации, °С	Прочность при			Назначение
		равномерном отрыве, МПа	сдвиге, МПа	отслаивании, кН/м	
КМ-200	-196 — +250	25	12	—	Склеивание элементов электро- и радиоаппаратуры
МИК	Температура тела человека	—	—	—	Медицинский клей для устранения желудочных кровотечений
МК-9М	То же	—	—	—	Медицинский клей для заполнения костных полостей и фиксации трансплантатов
МК-12-0	— » —	—	—	—	Медицинский клей для склеивания мягких тканей при удалении злокачественных опухолей
СК-1	— » —	—	—	—	Медицинский стоматологический клей
Циакрин С Т-2	-196 — +150	—	15	—	Склеивание металлов, пластмасс, резин, стекла, керамики
<i>Полиуретановые клеи</i>					
ВК-20	-196 — +700	—	16	—	Склеивание металлов и неметаллов, контроль резьбовых соединений
ВКР-24	-70 — +100	—	—	3,9	Склеивание резин с металлом
<i>Каучуковые клеи</i>					
ВКР-16-1М	-60 — +200	3,92	—	—	Крепление фторкаучуковых резин к металлу в процессе вулканизации
78-БЦС-П	-40 — +90	1,28	—	—	Склеивание резин с металлом и между собой

Окончание табл. 14.1

Марка	Интервал температур эксплуатации, °С	Прочность при			Назначение
		равномерном отрыве, МПа	сдвиге, МПа	отслаивании, кН/м	
Момент-1	-40 — +40	—	4,5	—	Склеивание резин, кожи, пластмасс друг с другом и с металлом
<i>Неорганические клеи</i>					
АФК-11	-60 — +1200	9,0	—	—	Склеивание графита, керамики, стеклопластиков с металлом
ВК-21	-60 — +1600	—	2	—	Приклеивание датчиков, контровка резьбы

Кремнийорганические клеи обладают высокой термической и радиационной устойчивостью, водостойкостью, атмосферостойкостью, хорошими диэлектрическими характеристиками. Эти клеи отверждаются в течение нескольких часов при высокой температуре (270—300 °С) и повышенном давлении (до 1 МПа). Повышение адгезионных свойств кремнийорганических клеев достигается химической модификацией полимерной основы или добавлением в клеевую композицию адгезионно активных олигомеров, например, эпоксидных смол.

Большое значение для обеспечения высоких эксплуатационных свойств кремнийорганических клеев имеют дисперсные наполнители неорганической природы. Они повышают прочностные свойства клеевого соединения и термостойкость отвержденного клея. В качестве активных наполнителей кремнийорганических клеев используют хризотилловый асбест, слюду, тальк и другие материалы.

Разновидностью кремнийорганических клеев являются *органоциликатные* клеящие материалы, в состав которых наряду с кремнийорганическими полимерами входят силикаты, повышающие теплостойкость клеев на несколько сотен градусов и обеспечивающие их длительную работоспособность при температуре до 1000 °С.

Фенолформальдегидные клеи изготавливают на основе фенолформальдегидных жидких олигомеров, которые в процессе отверждения превращаются в твердый полимер посредством поликонденсации. Важными преимуществами этих клеев являются высокие масло-, бензостойкость, атмосферостойкость, хорошие прочностные свойства и

теплостойкость. Для достижения этих качеств в композиции на основе фенолформальдегидных смол вводят каучуки, эпоксидные и кремнийорганические смолы. Использование последних позволяет повысить теплостойкость фенолформальдегидных клеев до 1200 °С. Отверждение фенолформальдегидных клеев производится в течение нескольких часов при температуре 150—200 °С под давлением.

Эпоксидные клеи — самые распространенные материалы для клеевых соединений благодаря их высокой технологичности и хорошим прочностным свойствам. Они обладают отличной адгезией практически к любым материалам (за исключением неполярных полимеров), низкой усадкой клеевого шва, отличными диэлектрическими характеристиками, высокой химической стойкостью и др.

Эпоксидные смолы легко модифицируются введением в состав макромолекул атомов азота, хлора и др. При этом повышается теплостойкость, снижается горючесть, улучшаются другие свойства.

Отверждение эпоксидных клеев может производиться при комнатной, повышенной и пониженной температуре, при этом не требуется высокого давления. Химическая природа клея и механизм отверждения оказывают большое влияние на его свойства.

Эпоксидные клеи обладают сравнительно невысокой теплостойкостью, но позволяют получать прочные соединения. Более высокой теплостойкостью обладают клеи на основе эпоксикремнийорганических смол.

Анаэробные клеи изготавливают на основе олигоэфиракрилатов. При хранении и применении они являются, как правило, одноупаковочными многокомпонентными составами, в которые входят мономеры, олигомеры, инициаторы и катализаторы полимеризации и др. Отверждение анаэробных клеев происходит в отсутствие кислорода воздуха, который является ингибитором, т. е. подавляет полимеризацию продуктов. Попадая в очень узкий зазор клеевого соединения, анаэробные клеи полимеризуются с образованием трехмерной сетчатой структуры, превращаясь в прочный и твердый материал.

Анаэробные клеи широко используются для фиксации, стопорения и герметизации резьбовых, цилиндрических и фланцевых соединений.

Процесс полимеризации не сопровождается выделением побочных продуктов, вследствие чего усадка у анаэробных клеев при отверждении практически отсутствует. Полное отверждение происходит при комнатной температуре в течение нескольких часов, а при повышенной — в течение нескольких минут.

Клеевые соединения, выполненные с помощью анаэробного клея, отличаются высокой прочностью, удовлетворительной теплоустойчивостью, высокой морозостойкостью, отличной герметичностью по отношению к жидкостям и газам.

Способность анаэробных клеев к отверждению зависит от вязкости: с ее увеличением возрастает зазор, в котором клей может быть изолирован от кислорода и, следовательно, сможет заподимеризоваться и отвердиться (рис. 14.3).

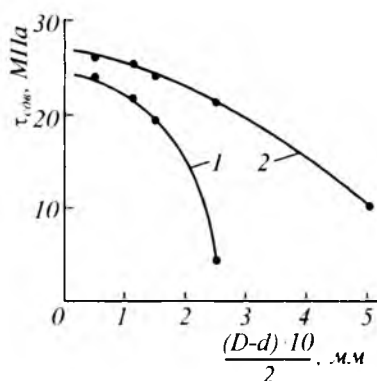


Рис. 14.3. Зависимость прочности при сдвиге ($\tau_{сдв}$) от величины зазора клеевых соединений «вал—втулка», выполненных анаэробными герметиками с вязкостью: 1 — 150 МПа·с; 2 — 25 000 МПа·с (D — внутренний диаметр втулки, d — диаметр вала)

Из рисунка видно, что герметик с вязкостью 150 МПа·с при увеличении зазора выше 0,15 мм теряет способность к отверждению и фиксации соединения типа «вал—втулка». Герметик с вязкостью 25 000 МПа·с может быть применен для фиксации цилиндрических соединений со значительно более высокой величиной зазора. Даже при зазоре 0,5 мм он обеспечивает после 6 ч отверждения вполне достаточную для многих конструкций прочность аксиального сдвига.

Помимо фиксации и герметизации резьбовых, цилиндрических и фланцевых соединений, анаэробные клеи применяются для устранения пористости литых изделий из металлов путем пропитки.

Цианакрилатные клеи изготавливают на основе эфиров α -цианакриловой кислоты, они являются многокомпонентными системами, включающими стабилизаторы, пластификаторы, загустители и другие компоненты. Эти клеи обладают уникальной способностью

практически мгновенно отверждаться при комнатной температуре в присутствии влаги. Клеевые соединения самых разных материалов, выполненные этими клеями, обладают высокой прочностью и удовлетворительной теплостойкостью.

Технологические свойства цианакрилатных клеев, так же как и анаэробных, зависят от вязкости: низковязкие продукты можно использовать только для соединения деталей и материалов, приводимых в очень близкий контакт. Для склеивания деталей с относительно большим зазором (до 0,3 мм) применяют высоковязкие, загущенные клеи.

Отвержденные цианакрилатные клеи устойчивы к воздействию минеральных масел и многих органических растворителей. Их широко используют в радиоэлектронике, оптической промышленности для быстрого соединения небольших деталей.

Важной областью применения цианакрилатных клеев является медицина, где в хирургических и лечебных целях используется ряд таких материалов различного назначения.

Полиуретановые клеи бывают трех видов. Наиболее распространены двухупаковочные клеи на основе полиэфиров и изоцианатов, при взаимодействии которых в процессе поликонденсации образуются полимеры. При отверждении такого клея выделяются побочные продукты — вода и углекислый газ.

Другой тип полиуретановых клеев представляет собой растворы предварительно синтезированных полиуретановых эластомеров. Отверждение таких клеев происходит за счет удаления растворителя при повышенной температуре.

Третий тип полиуретановых клеев также производится в виде одноупаковочных составов, их отверждение происходит при взаимодействии клея с влагой, содержащейся в воздухе.

Особенностью полиуретановых клеев является высокая прочность склеивания большинства конструкционных материалов. Отвержденные клеи сохраняют свою эластичность в широком диапазоне температур, что позволяет использовать их для соединения материалов и деталей, работающих в динамических условиях при ударных нагрузках.

Каучуковые клеи изготавливают на основе различных каучуков. Чаше других для этих целей применяют натуральный, хлоропреновый, изопреновый, акрилатный, кремнийорганический, нитрильный каучуки. Как правило, эти клеи выпускают в виде растворов.

Каучуковые клеи подразделяют на вулканизирующиеся и невулканизирующиеся. Первые отверждаются за счет сшивания макромолекул и образования трехмерной сетки, а вторые — за счет испарения растворителей. Помимо каучуков клеевые растворы содержат вулканизирующие агенты, пластификаторы, наполнители, смолы и другие добавки, улучшающие технологические и эксплуатационные свойства клеев.

Теплостойкость большинства каучуковых клеев невысока (100—200 °С), лишь клеи на основе кремнийорганических каучуков сохраняют работоспособность при 300 °С. Отверждение таких клеев происходит при повышенной температуре (160 °С). Прочностные свойства каучуковых клеев также невелики (не более 4 МПа при отрыве и 5 МПа при сдвиге). Отвержденные клеи обладают большой эластичностью и широко используются для соединения резин, тканей, искусственных кож, пластмасс и других материалов друг с другом, а также с металлами и другими конструкционными материалами, обеспечивая прочность клеевого соединения, как правило, выше прочности хотя бы одного из склеиваемых материалов.

Неорганические клеи используются ограниченно, поскольку прочность клеевого соединения, получаемого с их помощью, невелика. Однако только они позволяют получить соединения материалов, работоспособные в условиях экстремальных температур (до 3000 °С). Как правило, такие клеи используют для склеивания деталей из керамики, ситаллов, жаропрочных сплавов. Наибольшее применение среди неорганических клеев находят алюмохромфосфатные соединения, обладающие высокой теплостойкостью и удовлетворительной прочностью. Отверждение таких клеев производится при высокой температуре (300 °С).

Особые группы клеевых материалов составляют клеи-расплавы и липкие клеи.

Клеи-расплавы представляют собой твердые полимерные композиции на основе термопластичных полимеров. При нагревании такие клеи плавятся, а при охлаждении вновь возвращаются в твердое состояние. Во время хранения и эксплуатации они являются твердыми материалами, а для нанесения их нагревают и переводят в жидкое состояние.

У клеев-расплавов есть ряд достоинств: они не содержат летучих компонентов, нетоксичны, быстро отверждаются, технология их нанесения проста. Недостатками клеев-расплавов являются их высокая

ползучесть, низкая теплостойкость и необходимость применения хотя и простого, но специального оборудования для нанесения клея на склеиваемые материалы.

В качестве полимерной основы клеев-расплавов чаще применяют сополимер этилена с винилацетатом, полиэтилен, полиамид, полиизобутилен. В составе полимерной композиции присутствуют также пластификаторы, наполнители, адгезионные добавки и другие компоненты.

Клеи-расплавы выпускаются в виде порошков, лент, гранул, прутков и других форм. Природа основного термопластичного полимера определяет их технологические и эксплуатационные свойства. При нанесении в зависимости от типа полимера и состава клея их нагревают до 65—200 °С, при этом температура эксплуатации может составлять –100 — +100 °С и также зависит от типа использованного полимера.

Области применения клеев-расплавов определяются их невысокой теплостойкостью. Их используют в производстве пиломатериалов, бумаги, картона, швейных изделий и т. п.

Липкие клеи используют в виде липких лент; их несущей основой являются пленки из полиэтилена, полиэтилентерефталата, АБС, а также бумага, стеклоткань и другие материалы.

При хранении липкий клей защищен полимерной пленкой или силиконизированной бумагой, которые снимаются перед нанесением липкого материала.

Полимерной основой липкого клея являются каучуки, содержащие различные добавки, снижающие вязкость и повышающие липкость клея. Температура эксплуатации липких клеев ограничивается температурой размягчения полимерной композиции, из которой они изготовлены, и, как правило, не превышает 60—80 °С. Широко известно использование липких клеев для изготовления всевозможных скотчей, медицинских пластырей, «самоклеющихся» материалов и т. д.

14.5. Герметики

Большую группу адгезионных полимерных материалов составляют герметики, используемые для герметизации узлов различных машин и строительных конструкций, других изделий.

Герметики — это материалы на основе полимеров, мономеров и олигомеров, предназначенные для обеспечения непроницаемости плоских, цилиндрических и других соединений для жидкостей и газов. От их свойств зависят безопасность, работоспособность и экономичность работы конструкций.

Так же как и клеи, герметики обладают адгезией к соединяемым материалам. Однако в отличие от клеев прочность соединения для них не всегда важна. Основным назначением герметиков является создание сплошного адгезионного соединения, способного обеспечить герметичность конструкции.

В зависимости от назначения герметики имеют различную вязкость. При нанесении на герметизируемые поверхности они могут быть низковязкими жидкостями, вязкими пастами или замазками. Благодаря способности в жидком состоянии принимать форму зазора герметик заполняет все неровности поверхностей уплотняемых соединений, в результате чего величина фактической поверхности герметизации оказывается больше, чем при использовании твердых формованных прокладок.

К герметикам предъявляют разнообразные технические требования. Они должны обладать водостойкостью, тепло- и морозостойкостью, быть устойчивыми к воздействию агрессивных сред, не вызывать коррозию материалов уплотняемых деталей, обладать высокой адгезией к этим материалам, быть прочными и способными к деформации без разрушения в процессе эксплуатации уплотняемой конструкции. Объем технических требований и значения соответствующих показателей определяются условиями работы герметизируемой конструкции.

Помимо технических к герметикам предъявляют и технологические требования. Так, для использования в крупносерийном производстве желательно, чтобы герметик был одноупаковочным, т. е. не требующим дозирования и смешения компонентов, а также чтобы он отверждался при температуре рабочего помещения без специального подогрева.

По технологическим свойствам герметики можно разделить на три группы: высыхающие, невысыхающие и отверждающиеся.

Высыхающие герметики представляют собой пастообразную массу с вязкостью 300—500 Па·с и являются растворами полимерных композиций определенного состава в органических растворителях. Такие герметики получают на основе бутадиен-стирольных, бутадиен-нит-

рильных, хлоропеновых каучуков. В зависимости от концентрации и вязкости их можно наносить шпателем или кистью. После нанесения на поверхность и улетучивания растворителя они становятся эластичными, резиноподобными.

Высыхающие герметики не могут эксплуатироваться сразу после нанесения на поверхность, так как требуется определенное время для улетучивания растворителя и образования эластичной пленки. Для получения пленки большой толщины требуется многократное нанесение тонкого слоя высыхающего герметика и обеспечение полного удаления летучих веществ. При нанесении толстого слоя герметика выделение летучих компонентов задерживается, в нем появляются поры, что может привести к нарушению герметичности конструкции.

Недостатком высыхающих герметиков является их значительная усадка, происходящая в результате улетучивания растворителя, и невысокая механическая прочность. Именно это сдерживает их широкое применение.

Невысыхающие герметики как в момент нанесения, так и при эксплуатации находятся в одном и том же пастообразном (пластичном) состоянии.

Невысыхающие герметики представляют собой многокомпонентные композиции, состоящие из каучука, пластификатора и других добавок. Это одноупаковочные материалы, удобные и экономичные в эксплуатации. Верхний температурный предел их эксплуатации не выше 70 °С. Их недостатками являются ползучесть при комнатной температуре, появление необратимых деформаций под действием небольших нагрузок, недостаточная стойкость к топливу и растворителям.

С помощью невысыхающих герметиков осуществляют уплотнение соединений, не работающих под давлением, например, защищают металлоконструкции, полученные точечной сваркой, от проникновения влаги.

Отверждающиеся герметики представляют собой материалы, которые под воздействием тепла, влаги и специальных химических веществ (вулканизирующих или отверждающих агентов) подвергаются необратимым химическим изменениям с образованием трехмерной сетчатой структуры полимера.

Из рассматриваемых групп герметиков наибольший интерес представляют отверждающиеся материалы. Это связано с тем, что герметик должен обладать при нанесении подвижностью, свойственной

высоковязкой жидкости. В этом случае он обеспечит заполнение зазоров и микронеровностей поверхности. Но жидкий герметик не может обеспечить герметичность изделия при воздействии давления. Чтобы противостоять давлению, герметизирующий материал при эксплуатации должен обладать свойствами твердого тела, т. е. иметь достаточную жесткость, сохраняя неизменность формы. Только в этом случае уплотняющий материал позволит решить главную задачу — обеспечить герметичность конструкции, работающей под давлением.

Основой отверждающихся герметиков являются низкомолекулярные жидкие каучуки, мономеры и олигомеры с концевыми реакционноспособными группами. Такие соединения отверждаются, как правило, при комнатной температуре. На их основе можно получать композиции с различной вязкостью без применения растворителей.

Большую группу отверждающихся герметиков составляют анаэробные материалы. Соединения, выполненные с их помощью, обладают не только отличной герметичностью, но и высокой прочностью, в связи с чем их чаще относят к клеевым материалам.

Одним из видов отверждающихся герметиков являются **заливочные компаунды** на основе эпоксидных, полиэфирных, кремнийорганических смол. Как и другие полимерные материалы, компаунды содержат пластификаторы, наполнители, отвердители и другие компоненты.

К компаундам предъявляют специфические требования, вытекающие из их назначения и технологии применения. Компаунды не должны при отверждении выделять летучие вещества и иметь усадку, у них должны быть низкая вязкость и удовлетворительная жизнеспособность, позволяющие использовать их в конвейерном производстве.

В отвержденном состоянии компаунды обладают высокими электроизоляционными и прочностными свойствами, тепло- и влагостойкостью, устойчивостью к вибрации, ударным нагрузкам и др.

Большую группу отверждающихся материалов составляют герметики, основой которых являются низкомолекулярные каучуки, имеющие функциональные группы. Отверждение этих герметиков происходит за счет вулканизации каучуков. Свойства некоторых вулканизирующихся герметиков приведены в табл. 14.2.

Силиконовые герметики выпускаются, как правило, в одно- и двухупаковочном виде. С технологической точки зрения наиболее привлекательны одноупаковочные материалы, не требующие ка-

Таблица 14.2. Свойства некоторых эластомерных вулканизирующихся герметиков

Наименование показателя	Единица измерения	Марка герметика					
		КЛТ-75Т	Эласто-сил 137—83	ВИТО-1	51-Г-34	У30 МЭС-10	У30М
Полимерная основа	—	Силиконовая	Силиконовая	Полиуретановая	Полиуретановая	Полисульфидная	Полисульфидная
Плотность	г/см ³	1,35	1,40	1,2	1,1	1,4	1,4
Твердость по Шору	усл. ед.	45—50	45—50	40—55	50—60	30—45	50—65
Прочность при растяжении	МПа	1,5	2,0	3,5	3,6	1,8	3,5
Относительное удлинение при разрыве	%	120	200	240	540	300	300
Сопротивление раздиру	кН/м	1,5—2,3	1,5—2,3	—	—	0,78—0,98	1,17—1,47
Сопротивление отслаиванию от сплава Д-16А	кН/м	1,8	1,6	3,9	2,4	2,3	2,3
Количество компонентов (упаковок)	шт.	1	1	1	2	3	3

кой-либо подготовки перед использованием и вулканизирующиеся за счет взаимодействия с влагой воздуха.

Без доступа влаги вулканизация одноупаковочных герметиков невозможна. Скорость их отверждения зависит от относительной влажности воздуха (рис. 14.4).

При увеличении влажности воздуха растет толщина слоя герметика, отверждающегося за одинаковое время, что является следствием диффузии паров воды, содержащейся в воздухе, на большую глубину материала.

Двухупаковочные силиконовые герметики состоят из герметизирующей пасты на основе каучуков линейного строения с молекулярной массой $(20—100) \cdot 10^3$ и вулканизирующих агентов — полифункциональных кремнийорганических соединений в одной упаковке, а так-

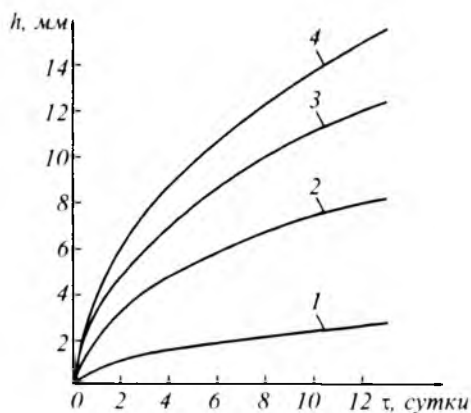


Рис. 14.4. Влияние продолжительности отверждения (τ) на толщину отвержденного слоя (h) силиконового герметика при относительной влажности воздуха: 1 — 5 %; 2 — 45 %; 3 — 75 %; 4 — 85 %

же катализатора отверждения — оловоорганических и других соединений, которые поставляются отдельно и смешиваются с основной пастой перед использованием.

Двухупаковочные герметики на основе силиконовых каучуков после смешения сохраняют свою жизнеспособность в течение 1—6 ч и вулканизируются при комнатной температуре в течение 12—48 ч.

Силиконовые герметики состоят из жидкого каучука, наполнителей, пигментов, стабилизаторов, адгезионных добавок, катализаторов, ускоряющих вулканизацию, и др. В качестве усиливающих наполнителей вводят мелкодисперсные минеральные вещества — диоксид титана, диоксид кремния, оксид цинка и другие, которые существенно улучшают физико-механические свойства отвержденного герметика.

Для окрашивания герметиков используют минеральные пигменты (технический углерод, соединения кадмия и др.) и некоторые органические красители.

В зависимости от типа каучука, наполнителя, вулканизирующего агента и других добавок силиконовые герметики различаются по вязкости, цвету, жизнеспособности (от нескольких минут до нескольких десятков часов) и другим свойствам.

Отличительными свойствами силиконовых герметиков являются: высокая эластичность в широком диапазоне температур (от -70 до 300 °С), хорошие диэлектрические показатели, стабильность свойств при длительной эксплуатации в условиях резкого перепада темпера-

тур, повышенных вибрационных нагрузок, тропического климата, устойчивости ко многим агрессивным средам.

Недостатками силиконовых герметиков являются ограниченная устойчивость при воздействии минеральных масел и углеводородных топлив, а также недостаточная механическая прочность. Ее зависимость от температуры показана на рис. 14.5.

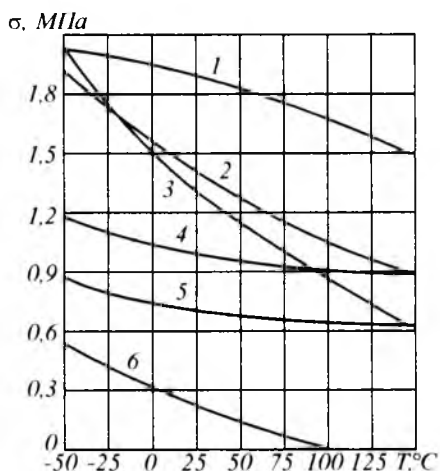


Рис. 14.5. Влияние температуры (T) на разрушающее напряжение при отрыве (σ) герметиков:

1 — ВГО-1; 2 — ГИПК 24-16; 3 — ХЗ-7097; 4 — Эластосил 137-83; 5 — КЛТ-75Т; 6 — Rhodorseal-5661

Полиуретановые герметики могут быть одно- и двухупаковочными.

Одноупаковочные материалы в герметичной упаковке длительно сохраняют свои технологические свойства и только после нанесения на герметизируемую поверхность начинают отверждаться в результате взаимодействия с влагой, содержащейся в воздухе.

Двухупаковочные герметики состоят из гидроксилсодержащих полиэфиров и полиизоцианатов. При смешении компонентов происходит синтез полиуретана и его отверждение. В отличие от одноупаковочных материалов, скорость отверждения которых зависит от влажности воздуха, синтез полиуретанового герметика из двухкомпонентной композиции происходит независимо от содержания влаги в атмосфере производственного помещения.

В состав полиуретановых герметиков входят катализаторы отверждения, наполнители, пигменты и другие добавки. Для увеличения прочности связи полиуретановых герметиков с другими материалами применяют специальные подслои (грунты), в качестве которых используют эпоксидные, силановые и другие композиции.

Полиуретановые герметики отличаются высокой водо- и бензостойкостью, прочностью и сопротивлением абразивному износу.

Полисульфидные (тиоколовые) герметики, как правило, выпускаются в двух- и трехупаковочном виде и нуждаются в тщательной подготовке композиции перед применением. Вулканизация жидкого полисульфидного каучука производится неорганическими пероксидами — диоксидом марганца и диоксидом свинца. В качестве ускорителей вулканизации используют дифенилгуанидин, серу и др.

Для улучшения прочностных и адгезионных свойств тиоколовых герметиков в композицию вводят эпоксидные, полиэфирные и другие смолы. В состав композиций также входят наполнители (технический углерод, диоксиды кремния и титана, силикат алюминия), пластификаторы (дибутилфталат) и другие компоненты.

После смешения двух- и трехупаковочных герметиков их жизнеспособность достаточно велика (до 4 ч), а полная вулканизация с достижением оптимальных эксплуатационных свойств заканчивается через 7—10 суток.

Полисульфидные герметики обладают высокими специальными свойствами: они устойчивы к воздействию практически любых агрессивных сред, не вызывают коррозию металлов, атмосферостойки, имеют хорошие диэлектрические характеристики. Работоспособность полисульфидных герметиков ограничивается температурным диапазоном от -60 до 130 °С.

Недостатки тиоколовых герметиков — высокая остаточная деформация при сжатии и низкое сопротивление абразивному износу.

Анаэробные клеи-герметики являются, как правило, одноупаковочными составами на основе олигоэфиракрилатов. Их отверждение происходит при изоляции от кислорода воздуха, который препятствует полимеризации олигомера. Поэтому используются такие герметики для уплотнения узких зазоров с хорошо подогнанными поверхностями. При большом зазоре их отверждение происходит медленно и прочность получаемых соединений не достигает своих максимальных значений. На рис. 14.6 показана зависимость прочности при сдвиге соединения «вал—втулка», выполненного с помощью анаэробного

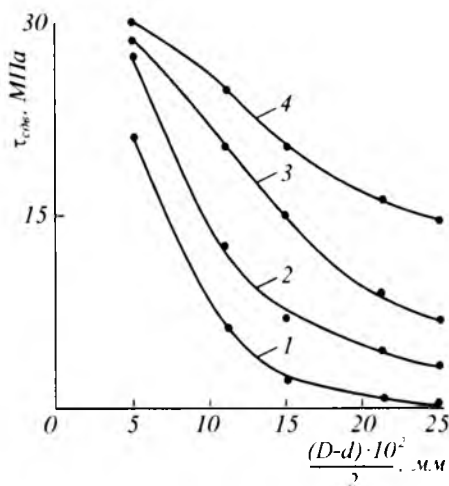


Рис. 14.6. Влияние величины зазора на прочность при сдвиге ($\tau_{\text{сдв}}$) соединения «вал—втулка», выполненного с помощью герметика УГ-7, при продолжительности отверждения:

1 — 1 ч; 2 — 3 ч; 3 — 6 ч; 4 — 24 ч (D — внутренний диаметр втулки, d — диаметр вала)

герметика марки УГ-7, от величины зазора и продолжительности отверждения.

При большой величине зазора отверждение герметика может вообще не произойти. Для герметизации соединений с большим зазором применяют материалы с высокой вязкостью, так как при меньшей подвижности исходного жидкого материала легче получить полное заполнение зазора и тем самым изолировать герметик от воздуха.

Благодаря наличию герметиков с широким спектром значений вязкости их можно использовать для герметизации и фиксации соединений с зазором от 0,05 до 0,5—0,6 мм.

14.6. Применение клеев и герметиков

В автомобилестроении накоплен большой опыт применения клеев и герметиков в крупносерийном производстве, что связано с очень многими преимуществами клеевых соединений перед механическими. В ряде случаев склеивание является единственно возможным способом соединения (например, разнородных материалов). При из-

готовлении автомобиля на различных стадиях его производства используется более 5 кг клеев и герметиков. Для различных целей в автомобилестроении используются эпоксидные, фенольные, полиуретановые, поливинилхлоридные, акрилатные, каучуковые и другие клеи, а также силиконовые и полиуретановые вулканизирующиеся герметики, полиизобутиленовые замазки и другие герметизирующие материалы.

Так, для приклеивания накладок к тормозным колодкам используют фенолформальдегидные клеи, при производстве фильтроэлементов очистки топлива, масла и воздуха применяют поливинилхлоридные пластизольные и полиуретановые клеи, приклеивание обивочных, облицовочных тепло-, шумоизоляционных материалов осуществляют с помощью каучуковых клеев.

Для герметизации двигателей и уплотнения неподвижных фланцевых соединений взамен твердых резиновых и паронитовых прокладок используют силиконовые герметики, или так называемые «жидкие» прокладки. Особенно удобно использование одноупаковочных вулканизирующихся герметиков при ремонте двигателей, поскольку они позволяют даже в полевых условиях обеспечить герметичность двигателя и других агрегатов автомобиля и сельхозмашин в отсутствие твердых прокладок соответствующих типоразмеров.

Силиконовые герметики используются при сборке блокфар автомобиля, изготовлении электрооборудования.

Анаэробные клеи на акрилатной основе, отверждающиеся в узком зазоре без доступа воздуха, широко применяются для герметизации и фиксации резьбовых, цилиндрических и плоских соединений в двигателе, коробке передач, других агрегатах и системах автомобиля. Поскольку эти материалы выпускаются с разной вязкостью и прочностью, то с их помощью можно создавать разъемные и неразъемные соединения с различной величиной зазора, работающие в контакте с агрессивными жидкостями, в том числе с топливом, антифризом, тормозной жидкостью и др.

Одноупаковочные клеи горячего отверждения на основе эпоксидной смолы используются при зафланцовке дверей, капота и крышки багажника. Интересные результаты дает использование клеев при точечной сварке кузова. Сварка с помощью роботов осуществляется после нанесения одноупаковочного клея. Отверждение клея происходит во время сушки лакокрасочного покрытия кузова, когда он проходит через термокамеру с температурой 160 °С. Прочность получаемого

клеесварного соединения в два раза выше прочности сварного, что позволяет убрать до 50 % сварных точек.

Клей в клеесварной конструкции воспринимает значительную часть напряжений комбинированного соединения, разгружая сварную точку и повышая ее работоспособность. Перераспределение напряжений в клеесварном соединении снижает их концентрацию в зоне сварной точки и повышает долговременную прочность соединения. Помимо более высокой выносливости, клеесварной кузов автомобиля имеет и более высокую жесткость при кручении, герметичность и коррозионную стойкость в зоне сварных швов.

Как видно из данных, приведенных на рис. 14.7, выносливость клеесварных соединений выше, чем сварных. С увеличением нагрузки разница между значениями этого показателя у клеесварных и сварных соединений растет.

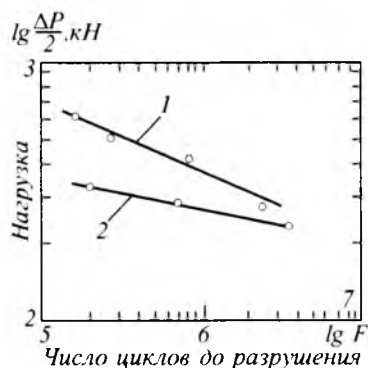


Рис. 14.7. Выносливость клеесварных (1) и сварных (2) соединений металлов

Большие преимущества по сравнению с традиционной технологией установки неподвижных стекол кузова автомобиля имеет технология их приклеивания к окрашенному металлу. На рис. 14.8 показана схема установки ветрового стекла автомобиля с помощью клея.

Приклеивание осуществляется с помощью полиуретановых одно- или двухупаковочных клеев-герметиков. Для повышения прочности клеевого соединения на стекло наносят промежуточный слой (праймер). Такая конструкция и технология установки стекол позволяют:

- придать дополнительную жесткость кузову за счет его силового соединения со стеклом, что дает возможность отказаться от дополнительных усиливающих элементов кузова;

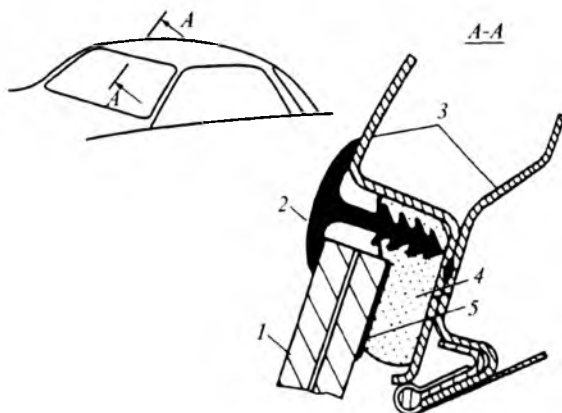


Рис. 14.8. Схема крепления стекла к кузову автомобиля с помощью клея:
1 — стекло (триплекс); 2 — защитная декоративная накладка; 3 — элементы кузова;
4 — клей; 5 — праймер для стекла

- повысить безопасность пассажиров;
- улучшить аэродинамические показатели автомобиля;
- снизить уровень шума и вибрации;
- повысить герметичность соединения;
- исключить необходимость тщательной подгонки стекла к фланцу оконного проема кузова, так как пастообразный клей заполняет возможные неровности его поверхности.

Клеевая технология установки неподвижных стекол успешно применяется и при изготовлении автобусов, троллейбусов, трамваев, вагонов метро и других средств транспорта.

В *авиационной промышленности* клеи широко используются для сборки летательных аппаратов, их узлов и агрегатов. Для этого применяют термореактивные клеи на основе эпоксидных, кремнийорганических, полиэфирных, фенольных смол, а также каучуковые, полиуретановые и другие клеи. Широко используются и герметики — силиконовые, тиоколовые и полиуретановые.

Клеевые соединения обеспечивают необходимую прочность и герметичность конструкций, снижают уровень напряжений в соединяемых деталях, упрощают технологию сборки летательных аппаратов. Изготовление вертолетных лопастей трехслойной сотовой конструкции с помощью клеев увеличивает их прочность и ресурс работы. Для этого применяют термореактивные пленочные клеи, позволяющие повысить производительность труда при изготовлении лопастей.

Для изготовления двухслойных металлических панелей в авиационной промышленности используют клеи-расплавы.

Для крепления обивочных и облицовочных материалов в салоне и кабине самолетов применяются каучуковые клеи.

Полисульфидные и силиконовые вулканизирующиеся композиции используются для герметизации кабины и салона самолетов, а полисульфидные герметики применяются еще и для герметизации топливных отсеков.

Многообразно использование клеев и герметиков в *ракетно-космической технике*. С помощью силиконовых герметиков приклеивают керамическую теплозащиту космических кораблей. Для установки жертвенной теплозащиты ракетных двигателей на твердом топливе, где температура в камере сгорания достигает 3000 °С, применяют эпоксидно-кремнийорганические клеи; для установки всевозможных датчиков — цианакрилатные клеи, герметизацию топливных баков осуществляют с помощью полисульфидных герметиков.

В *строительстве* и при *производстве строительных материалов* применяют липкие клеи для изготовления «самоклеющихся» пленок, обоев, декоративных отделочных элементов. Для приклеивания линолеума используют латексный поливинилацетатный клей и мастики. Герметизацию панельных стыков осуществляют полисульфидными и силиконовыми герметиками. Для этих же целей применяют вспенивающийся полиуретановый герметик и неотверждающиеся замазки на основе полиизобутилена.

В *строительстве* используют термореактивные эпоксидные, фенольные, кремнийорганические клеи. Интересен опыт создания «клееного» моста с использованием эпоксидного клея, а также склеивание под водой. Такие технологии ускоряют процесс строительства и позволяют создавать конструкции, не уступающие по прочностным свойствам сооружениям из монолитного железобетона.

В *мебельной промышленности* используют поливинилхлоридные, поливинилацетатные, фенолформальдегидные и другие клеи для соединения деревянных элементов между собой и с облицовочными материалами — пластиком, древесным шпоном, пленкой.

В *радиоэлектронике* и *электротехнике* применяют, главным образом, заливочные эпоксидные, кремнийорганические и полиуретановые компаунды, а также цианакрилатные клеи-герметики. Их использование позволяет упростить конструкцию и технологию изготовления радиоаппаратуры, повысить ее надежность, снизить массу и

себестоимость. Силиконовые герметики обеспечивают надежную и длительную изоляцию электрических машин, работающих в широком диапазоне температур.

Использование эпоксидных компаундов для изоляции обмоток возбуждения электрических машин придает им высокую прочность, влаго- и теплостойкость.

В *судостроении* к клеевым и герметизирующим материалам предъявляют жесткие требования по пожарной безопасности, токсичности, влаго- и грибостойкости. Этим требованиям отвечают полисульфидные герметики, используемые для герметизации разъемов и стыков узлов и отсеков судна. Для стопорения и герметизации резьбовых соединений используются анаэробные клеи-герметики.

Традиционно использование клеев в *легкой* промышленности: для производства обуви применяют полиуретановые, каучуковые клеи, клеи-расплавы. Последние используются и при пошиве одежды. Не обходится без клеев и производство некоторых текстильных материалов: флокированных тканей, некоторых ковровых покрытий и др.

В *станкостроении* применяют эпоксидно-кремнийорганический клей, позволяющий упростить технологию изготовления режущего инструмента и обеспечить ему необходимые эксплуатационные свойства. Эпоксидные компаунды применяют для ремонта и восстановления изношенных поверхностей скольжения станин металлообрабатывающих станков.

В *медицине* нашли применение цианакрилатные клеи различного назначения: при проведении полостных операций, в травматологии и ортопедии, стоматологии и других областях они позволяют сократить сроки послеоперационного лечения, упрощают изготовление и установку протезов, обеспечивают пролонгированное действие лекарств. Цианакрилатные клеи используются для соединения мягких и костных тканей, при лечении стоматологических заболеваний. После выполнения своей соединительной функции они постепенно рассасываются в организме человека, уступая место вновь образующимся живым тканям.

Таким образом, важнейший класс неметаллических материалов на полимерной основе составляют конструкционные клеи и герметики, использование которых позволяет создавать надежные соединения практически любых материалов, обеспечивая равномерную прочность и герметичность конструкции, а также ее работоспособность в

условиях воздействия агрессивных сред, высоких и низких температур, знакопеременных механических нагрузок и др.

Разработанные технологии соединения позволяют использовать клеи и герметики в ответственных узлах наиболее сложной современной техники в авиа- и ракетостроении, автомобилестроении, судостроении, строительстве и других областях народного хозяйства.

Контрольные вопросы

1. Что такое адгезия и от чего она зависит?
2. Каковы преимущества клеевых соединений перед механическими?
3. По каким свойствам проводится классификация клеев?
4. Какие вещества используются для создания синтетических клеев?
5. Расскажите о технологии склеивания.
6. Каковы способы отверждения клеевых материалов?
7. Назовите основные виды полимерных клеев. Расскажите об их свойствах.
8. Что такое анаэробные клеи? Каковы области их применения?
9. Каковы особенности клеев-расплавов и липких клеев?
10. Что такое герметики? Каковы их особенности и назначение?
11. Расскажите о видах герметиков.
12. Расскажите о свойствах силиконовых, полиуретановых и полисульфидных герметиков.
13. Что такое заливочные компаунды, каковы области их применения?
14. Расскажите об областях применения клеев и герметиков в машиностроении, авиастроении, строительстве, производстве строительных материалов, судостроении и других отраслях экономики.

Глава 15

ЛАКОКРАСОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Лакокрасочные полимерные материалы широко используются во всех отраслях экономики: в промышленности, строительстве, быту, в производстве изделий культурного назначения и т. д. Основное назначение лакокрасочных материалов — создание защитных и декоративных покрытий изделий из металла, дерева, пластмасс и других материалов.

Защитно-декоративные свойства лакокрасочных покрытий определяются как свойствами лакокрасочных материалов, так и, в равной степени, технологией их нанесения и способом подготовки поверхности перед окраской. При изготовлении покрытий используют лакокрасочные и вспомогательные материалы.

К лакокрасочным материалам относятся лаки, эмали, грунтовки, шпатлевки. К вспомогательным материалам, используемым для подготовки изделий к окраске, а также для улучшения технологических свойств основных материалов, относятся растворители, разбавители, обезжиривающие и фосфатирующие материалы и др.

Лакокрасочные материалы представляют собой жидкие, пастообразные и твердые составы, которые наносят тем или иным способом на защищаемую поверхность изделия или сооружения в виде тонкой пленки. Основой лакокрасочных материалов являются пленкообразующие полимеры либо олигомеры и другие химические соединения, превращающиеся в полимеры при отверждении лакокрасочного материала. *Лаки* являются растворами пленкообразующих веществ в растворителях, чаще всего органических.

После высыхания и отверждения лаки превращаются в прозрачное твердое полимерное покрытие. При добавлении в лаки пигментов, наполнителей и других компонентов получают *эмали*, или *краски*.

Грунтовки также изготавливают из пленкообразующих лаков, их основное назначение — обеспечить надежное соединение наносимых поверх них *шпатлевок* и эмалей с окрашиваемым материалом.

В зависимости от назначения и условий эксплуатации окрашенные изделия подвергаются воздействию различных агрессивных сред. Вследствие этого лакокрасочные покрытия должны быть устойчивыми к воздействию солнечного света, воды, соли, различных химических соединений, масла, бензина, антифризов, керосина, грибка и т. д. В зависимости от выполняемой защитной функции лакокрасочные покрытия подразделяют на атмосферостойкие, водостойкие, масло-, бензостойкие, термостойкие, кислотостойкие, грибостойкие и др.

Помимо лакокрасочных материалов общего назначения существуют специальные составы, предназначенные для приготовления покрытий, обладающих защитными функциями в экстремальных условиях эксплуатации. К ним относятся, например, необрастающие лакокрасочные покрытия для морских судов, в состав которых добавляют ядовитые вещества, препятствующие развитию на их поверхности морских организмов. К специальным относятся также материалы для создания терморегулирующих, светящихся и других лакокрасочных покрытий.

15.1. Состав лакокрасочных материалов

В состав лакокрасочных материалов в зависимости от их назначения могут входить помимо пленкообразующих веществ растворители, разбавители, пигменты, наполнители, стабилизаторы, пластификаторы и другие компоненты, обычно вводимые и в другие полимерные композиции.

Образование полимерной лаковой пленки при нанесении лака может происходить за счет испарения растворителя и отверждения его полимерной основы или за счет образования полимера из олигомера в результате химической реакции полимеризации или поликонденсации. В первом случае основой лакокрасочного материала являются термопластичные полимеры, а во втором — термореактивные. Примером термопластичных лаков и красок являются материалы на основе нитроцеллюлозы, а термореактивных лаков и эмалей — многие алкидные эмали, а также полиэфирные, полиуретановые, эпоксидные и другие материалы.

Для ускорения высыхания лакокрасочных материалов в них вводят *сиккативы*, которые являются катализаторами окисления ненасыщенных растительных масел, содержащихся в лаках и эмалях. В качестве сиккативов используют соли некоторых тяжелых металлов, образованных с одноосновными жирными кислотами. Чаще других применяют нафтенаты, октоаты, линолеаты кобальта, марганца и свинца. Сиккативы выпускают в жидком и твердом виде, а также в виде паст. При применении их разбавляют органическими растворителями до получения низковязких жидкостей.

Сиккативы не только ускоряют отверждение лакокрасочных материалов, но и влияют на некоторые свойства отвержденных покрытий: они могут изменять цвет, ускорять старение и ухудшать другие их свойства. Поэтому содержание сиккатива в лакокрасочном материале не должно превышать 1,0 %, но, как правило, оно составляет 0,025—0,05 %. Более высокое содержание сиккатива не только ухудшает свойства покрытия, но и практически не влияет на скорость отверждения материала. Как видно из приведенных на рис. 15.1 данных, содержание кобальтового сиккатива в алкидном лаке более 0,2 % почти не изменяет продолжительности его отверждения.

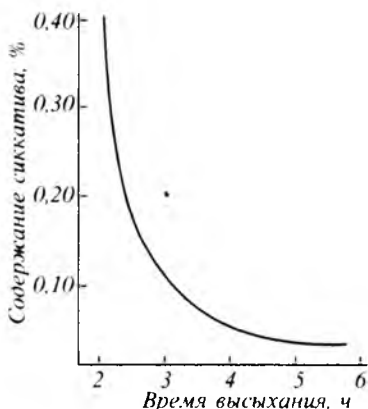


Рис. 15.1. Зависимость продолжительности высыхания пленки алкидного лака от содержания кобальтового сиккатива

Растворители и разбавители вводят в состав лакокрасочных материалов для улучшения их технологических свойств: снижения вязкости, уменьшения продолжительности сушки, обеспечения способности к нанесению тем или иным способом и др. В качестве растворите-

лей используют органические жидкости, выбор которых определяется химической природой полимерной основы лакокрасочного материала.

В табл. 15.1 приведены некоторые свойства растворителей, используемых при изготовлении и применении лакокрасочных материалов. Почти все растворители являются легковоспламеняющимися жидкостями, образующими с воздухом взрывоопасные смеси.

Таблица 15.1. Свойства и назначение растворителей

Растворитель	Разбавляемые лакокрасочные материалы. Применение для других целей	Основные характеристики			
		температура кипения, °C	ПДК ₃ , мг/м ³	смешиваемость с водой	температура вспышки, °C
Ацетон	Нитроцеллюлозные, на основе эпоксидных смол и виниловых полимеров. Очистка и обезжиривание поверхности	55—57	200	Полная	—18
Уайт-спирит	Масляные, битумные, этинолевые, на основе природных смол. Обезжиривание поверхности	165—200	300	Не смешивается	33
Нефрас	Масляные, битумные, на основе природных смол. Обезжиривание поверхности	140—215	300	Не смешивается	31
Изопропиловый спирт	Очистка и обезжиривание поверхности	82	200	Полная	14
Ксилол	Глифталевые, пентафталевые, фенольные, эпоксидные, фенольно-алкидные, битумные, кремний-органические	136—143	50	Не смешивается	29

Окончание табл. 15.1

Растворитель	Разбавляемые лакокрасочные материалы. Применение для других целей	Основные характеристики			
		температура кипения, °С	ПДК, мг/м ³	смешиваемость с водой	температура вспышки, °С
Скипидар	Масляные, битумные, битумно-масляные, глифталевые, пентафталевые, фенольные, этинолевые	150—225	300	Не смешивается	34
Сольвент	Мочевино-формальдегидные, меламино-аткидные, перхлорвиниловые, битумные, глифталевые, пентафталевые	120—200	100	Не смешивается	34
Толуол	Кремнийорганические, перхлорвиниловые, глифталевые	110—111	50	Не смешивается	6
Трихлорэтилен	Очистка и обезжиривание деталей в закрытых моечных машинах	85—88	50	Не смешивается	Не горюч
Этилцеллозольв	Эпоксидные	128—138	200	Плохая	52

Для производства эмалей из лаков в последние добавляют *пигменты* неорганической природы, которые позволяют не только окрасить лак в желаемый цвет, но и придать ему светонепроницаемость, т. е. способность перекрывать цвет окрашиваемого изделия.

Наполнители позволяют улучшить технологические и эксплуатационные характеристики эмалей, а также снижают их стоимость. В качестве наполнителей используют мелкодисперсные минеральные продукты — мел, тальк, каолин, оксид алюминия и др. С помощью наполнителей регулируют вязкость и электропроводность эмалей, придают им тиксотропные свойства, снижают горючесть и усадку в процессе отверждения.

Пластификаторы повышают эластичность, снижают хрупкость лакокрасочного покрытия, улучшают технологичность материала. Некоторые пластификаторы повышают устойчивость эмали к возгоранию и воздействию агрессивных сред. В качестве пластификаторов используют низкомолекулярные органические вещества — сложные эфиры, масла, а также некоторые олигомерные продукты, не участвующие в химической реакции образования пленкообразующего полимера.

Стабилизаторы лакокрасочных материалов (так же, как и других полимерных материалов) выполняют функции защиты их от старения. В композицию вводят продукты, препятствующие старению отвержденного покрытия в процессе эксплуатации под воздействием факторов внешней среды, и вещества, поддерживающие стабильность свойств лакокрасочного материала в процессе хранения. Выбор стабилизаторов определяется химической природой лакокрасочного материала и условиями эксплуатации окрашенных изделий.

Кроме перечисленных основных компонентов, в лакокрасочные материалы вводят дополнительно специальные добавки для улучшения их технологических свойств. Это могут быть поверхностно-активные вещества, тиксотропные добавки и другие.

15.2. Технология нанесения лакокрасочного покрытия

Лакокрасочные материалы применяются, как правило, комплексно. При создании лакокрасочных покрытий на изделие последовательно наносят грунт, шпатлевку, эмаль и лак. Общая толщина покрытия составляет 60—100 мкм, а иногда и больше. Все слои наносятся тонким слоем для создания оптимальных условий для испарения растворителей и отверждения материалов. Поэтому лакокрасочные покрытия формируют в несколько слоев, каждый последующий слой наносят после высыхания предыдущего. Технологические операции процесса окраски называют в соответствии с названием наносимого материала: грунтованием, шпатлеванием, окраской, лакированием.

При нанесении лакокрасочных материалов большое влияние на качество покрытия оказывает **подготовка окрашиваемой поверхности.**

Для увеличения адгезионной связи покрытия с поверхностью окрашиваемого изделия ее тщательно очищают от загрязнений и придают ей необходимую шероховатость.

Очистку поверхности производят механическими и химическими способами. При механических способах используют механизированный абразивный инструмент, пескоструйную и гидроабразивную обработку, а также галтовку, применяемую для очистки поверхности мелких металлических деталей. Галтовка осуществляется во вращающемся барабане, в который загружают очищаемые детали и очищающие чугунные мелкие изделия с острыми гранями.

Химическая очистка предназначена для удаления грязи и масла с поверхности окрашиваемых изделий. Для этого используют щелочные растворы, в которые добавляют эмульгаторы и поверхностно-активные вещества, легкокипящие жидкости (растворители) или эмульсию растворителя в воде. У каждого из этих способов есть свои преимущества и недостатки, поэтому при выборе материала для обезжиривания поверхности руководствуются технологической целесообразностью и возможностями производства.

Иногда для очистки металлических изделий используют травление поверхности с помощью кислот и щелочей.

Для улучшения адгезии лакокрасочных покрытий к металлу производят его *фосфатирование* и *оксидирование*. Фосфатирование заключается в образовании на металлической поверхности пористой пленки солей ортофосфорной кислоты — $Zn_3(PO_4)_2$, $Fe_3(PO_4)_2$. Фосфатная пленка имеет мелкокристаллическую структуру и обладает высокой прочностью при ударе и изгибе.

Для подготовки к окраске алюминиевых изделий их поверхность оксидируют, т. е. на ней создают тончайшую (5—25 мкм) прочную оксидную пленку. Чаще всего применяют анодное оксидирование, при котором оксидная пленка создается с использованием в качестве электролита 20%-ного раствора серной кислоты. При химическом оксидировании используют сложные растворы окислителей.

При окрашивании металлов на подготовленную поверхность сначала наносят грунтовку, которая служит подслоем для нанесения лакокрасочного покрытия. Иногда грунтовка применяется в качестве самостоятельного защитного покрытия. Грунтовка должна обеспечивать высокую адгезию покрытия к металлу и обладать защитными свойствами. Это достигается сочетанием соответствующих пленкообразующих полимеров со специальными пигментами — ингибиторами

коррозии металла, введением в композицию различных поверхностно-активных веществ и других добавок.

Грунтовки для металлов подразделяют на несколько типов.

Пассивирующие грунтовки содержат в своем составе наряду с пигментами хроматы и фосфаты.

Фосфатирующие грунтовки помимо пассивирующего действия, обеспечиваемого хроматными пигментами, фосфатируют металл вследствие присутствия в них фосфорной кислоты.

Протекторные грунтовки содержат большое количество цинковой пыли, что обеспечивает катодную защиту металлов, особенно эффективную в морской воде.

Изолирующие грунтовки содержат в качестве пигментов железный сурик и цинковые белила и защищают металл от проникновения влаги.

Преобразователи ржавчины содержат фосфорную кислоту, вступающую в химическое взаимодействие с продуктами коррозии на поверхности металла и преобразующую их в подслои под лакокрасочные покрытия.

Для выравнивания и исправления микро- и макродефектов поверхности применяют полимерные *шпатлевки*, которые производят на лаковой, масляной или клеевой основе. Шпатлевки содержат большое количество пигментов и наполнителей. Сухой остаток в шпатлевках достигает 80 %. Толщина слоя шпатлевки в отдельных случаях может достигать до 1 мм, а иногда и больше. Во избежание растрескивания на таких участках шпатлевка наносится в несколько слоев. Каждый последующий слой наносится после отверждения предыдущего.

Шпатлевки представляют собой пастообразную массу, которую наносят на поверхность шпателем. Некоторые жидкие шпатлевки наносят пневмораспылителем или кистью. После сушки зашпатлеванные участки подвергаются шлифованию ручным или механизированным способом.

Нанесение лакокрасочных материалов производится следующими способами:

- пневматическим распылением с помощью сжатого воздуха;
- безвоздушным распылением под высоким давлением;
- распылением в электрическом поле высокого напряжения;
- аэрозольным распылением с использованием в составе лакокрасочного материала сжиженных газов;

- окунанием;
- обливанием;
- электроосаждением в ванне с водоразбавляемым лакокрасочным материалом;
- валиками и кистями с использованием трафарета и без него.

Электроосаждение на катоде или аноде из водоразбавляемых лакокрасочных материалов, называемое электрофорезом, является наиболее экономичным способом нанесения лакокрасочных покрытий, особенно на изделия со сложной геометрией, например, кузов автомобиля.

Благодаря высокой проникающей способности водоразбавляемых лакокрасочных материалов метод электрофореза позволяет наносить их тонким равномерным слоем и на наружные, и на скрытые внутренние поверхности окрашиваемого изделия.

Порошковые краски, не содержащие растворители, наносят пылением в электрическом поле. При этом окрашиваемому изделию и порошкообразной полимерной краске сообщают заряды противоположного знака, в результате чего частицы дисперсной краски осаждаются на поверхности противоположно заряженного изделия, а затем сплавляются в печи.

Отверждение лакокрасочных материалов производится следующими способами:

- сушкой при температуре окружающего воздуха. Ее применение ограничено, так как многие лакокрасочные материалы, пленкообразование которых осуществляется в результате химического взаимодействия компонентов, не позволяют получать покрытия с высоким качеством без нагрева;
- конвективным нагревом горячим воздухом в специальных камерах;
- радиационным нагревом под действием инфракрасного излучения;
- индукционным нагревом в переменном электромагнитном поле;
- под воздействием ультрафиолетовых лучей. Этот способ применяется для сушки лакокрасочных материалов на основе растворов олигомеров в мономерях, способных к совместной полимеризации, например, для полиакрилатных эмалей.

Выбор технологии отверждения определяется химической природой лакокрасочного материала, необходимой для его отверждения температурой и возможностями нагрева окрашиваемого изделия. В тех случаях, когда производят окраску изделий из полимеров или

других материалов с низкой теплостойкостью, температура отверждения лакокрасочного материала должна быть существенно ниже допустимой температуры их нагрева. Например, для изделий из аморфных полимеров температура отверждения должна быть на 30—40 °С ниже их температуры стеклования.

15.3. Ассортимент лакокрасочных материалов

Ассортимент лакокрасочных материалов достаточно велик. Они производятся для различных отраслей промышленности, строительства, транспорта и других областей применения в соответствии с техническими требованиями, вытекающими из условий эксплуатации окрашенных изделий и принятых технологий нанесения покрытия.

Лакокрасочные материалы оценивают по следующим показателям: вязкости, продолжительности высыхания, укрывистости, степени дисперсности пигмента. Эти показатели имеют большое значение для оценки технологичности материала, определения возможности и условий его нанесения на окрашиваемое изделие.

Вязкость определяют с помощью различных вискозиметров: капиллярных, шариковых, ротационных. На практике, как правило, вязкость оценивают по времени истечения определенного объема материала через калиброванное отверстие вискозиметра.

Продолжительность высыхания оценивают двумя параметрами: временем высыхания «от пыли», т. е. временем образования тончайшей поверхностной пленки покрытия, и временем полного высыхания.

Укрывистость, т. е. способность эмали делать цвет окрашиваемой детали невидимым, оценивают визуально и фотометрическим методом. Повышение укрывистости позволяет снизить расход эмали и сократить количество слоев лакокрасочного покрытия. Этот показатель тесно связан со степенью дисперсности пигмента, с увеличением которой не только растет укрывистость, но и повышается водонепроницаемость, улучшаются механические свойства и внешний вид покрытия. Степень дисперсности пигмента оценивают минимальной толщиной слоя покрытия, в котором не видны отдельные конгломераты пигмента.

При оценке качества лакокрасочных материалов очень важны свойства отвержденных лакокрасочных покрытий. При этом определяют: твердость, ударную прочность, наличие и величину внутренних

напряжений, величину адгезии к окрашиваемому материалу, эластичность, износ- и атмосферостойкость, прочность при растяжении, относительное удлинение, модуль упругости, противокоррозионные свойства. Все эти показатели имеют большое значение для оценки защитных свойств лакокрасочного покрытия при эксплуатации окрашенных изделий.

Наибольшее значение имеют следующие виды лаков и эмалей: алкидные, полиакриловые, водоразбавляемые, дивинилацетиленовые, кремнийорганические, меламино-формальдегидные, нитроцеллюлозные, перхлорвиниловые, поливинилацетальные, полиуретановые, эпоксидные, масляные, полиэфирные, силикатные, а также порошковые полимерные краски. Ниже дана краткая характеристика основных видов лаков и эмалей.

Алкидные лаки и эмали представляют собой растворы алкидных смол в легколетучих растворителях. Примерами алкидных материалов являются лаки и эмали на основе глифталевых и пентафталевых смол. Алкидные лакокрасочные материалы бывают высыхающими и невысыхающими. Первые отверждаются за счет испарения растворителей, а отверждение невысыхающих материалов происходит в результате поликонденсации входящих в их состав смол, содержащих реакционноспособные группы.

Наиболее широко используются лаки и эмали на основе смесей алкидных смол с модифицированными мочевиноформальдегидной или меламиноформальдегидной смолами. Такие лаки после отверждения обладают высокой твердостью, водо- и атмосферостойкостью.

Меламиноформальдегидные лаки и эмали отверждаются вследствие взаимодействия меламино-формальдегидной смолы с алкидной при температуре 100—140 °С в течение 20—60 мин. Для снижения температуры отверждения до 85 °С в меламино-формальдегидные лакокрасочные материалы добавляют катализатор отверждения.

Мочевино-формальдегидные лаки и эмали в зависимости от рецептуры могут отверждаться при 100—140 °С или при комнатной температуре. Материалы «холодного» отверждения могут быть одно- и двухкомпонентными. Первые содержат сиккативы, ускоряющие их высыхание, вторые перед использованием смешиваются с отвердителем — ортофосфорной кислотой. Отверждение мочевино-формальдегидных лаков и эмалей холодного отверждения происходит в течение 1,0—1,5 ч, а при 40—60 °С — за 20—30 мин.

Существуют также алкидные лаки на основе смесей алкидных смол с фенолформальдегидной и аминокформальдегидной смолами.

Кроме упомянутых материалов, выпускают также алкидно-стирольные, алкидно-кремнийорганические лаки и эмали.

Среди лаков и эмалей на основе алкидных смол есть продукты с высокой атмосферостойкостью, водостойкостью, морозо- и огнестойкостью, устойчивые к воздействию факторов тропического климата и т. д. Образующие ими покрытия могут иметь высокую гляцевитость или матовость.

Алкидные лаки и эмали являются самыми крупнотоннажными лакокрасочными материалами, имеющими перспективы дальнейшего расширения объемов производства. Благодаря высоким качествам создаваемых ими защитно-декоративных покрытий, разнообразию сырьевых материалов, низкой стоимости, возможности получения водоразбавляемых материалов, наносимых по технологии электрофореза, алкидные лаки и эмали широко используются в различных отраслях промышленности.

Их применяют для окраски автомобилей, автобусов и других транспортных средств, сельхозтехники, мотоциклов и велосипедов, вагонов метро и трамваев, стиральных машин и пылесосов, другой бытовой техники, строительных сооружений, деревянных конструкций, мебели, надводных частей речных и морских судов.

Полиакриловые лаки и эмали могут быть на основе термопластичных и термореактивных полимеров. Первые представляют собой растворы высокомолекулярных акрилатов в смеси органических растворителей и образуют покрытия в результате испарения растворителя при комнатной температуре. Вторые являются композицией полиакрилатов с акриловым и другими мономерами. В результате их взаимодействия при повышенной температуре происходит полимеризация и образование сетчатой структуры полимера лакокрасочного покрытия.

Полиакриловые лакокрасочные материалы отличаются стабильностью свойств при хранении; их используют, прежде всего, для окрашивания и защиты металлических изделий. Для повышения адгезии покрытия к металлу используют полиакриловые, алкидные, эпоксидные грунтовки.

Лакокрасочные материалы на основе термопластичных полимеров имеют ограниченную теплостойкость, так как склонны к размягчению при повышенных температурах. Диапазон рабочих температур этих материалов от -50 до $150-170$ °C, что позволяет широко исполь-

зовать их для окраски самолетов. Кроме того, пигментированные светотражающими наполнителями полиакриловые эмали применяют для окраски резервуаров для хранения топлива и газа, куполов обсерваторий с целью уменьшения их нагрева от солнечного излучения, для создания флуоресцирующих красок.

Термореактивные полиакриловые лакокрасочные материалы отверждаются при 125—150 °С и обладают более высокой теплостойкостью, они сохраняют неизменную твердость во всем диапазоне температур эксплуатации. Их используют для окраски автомобилей, сельскохозяйственной, строительных конструкций из алюминиевых сплавов, рулонного металла и других изделий и материалов.

Водоразбавляемые грунтовки и эмали выпускают на основе синтетических низкомолекулярных полимеров и олигомеров, способных образовывать при смешении с водой коллоидные системы. Водоразбавляемые эмали не следует путать с водоразбавляемыми красками, которые являются дисперсиями полимеров в воде.

Используемые для создания водоразбавляемых лакокрасочных эмалей смолы содержат карбоксильные и гидроксильные группы, что позволяет при температуре сушки покрытия (170—180 °С) осуществлять их поликонденсацию с образованием прочной полимерной пленки.

Помимо использования обычных технологий нанесения лакокрасочных материалов, водоразбавляемые эмали наносят способом электрофореза. Такие эмали изготавливают только на основе индивидуальных смол, поскольку скорости осаждения разных смол при электрофорезе различны, что не позволяет получать однородные лакокрасочные покрытия на основе смесей полимеров.

Разбавленные водой растворы эмалей являются негорючими материалами, при использовании которых исключается возникновение пожара.

Отверждение водоразбавляемых эмалей осуществляется при повышенной температуре в два этапа. На первом этапе температура не должна превышать 100 °С, так как в это время испаряется содержащаяся в эмали вода. На втором этапе осуществляется поликонденсация входящих в эмаль олигомеров. Этот этап образования пленочного покрытия проводится при 170—180 °С. В результате поликонденсации полимерный материал приобретает сетчатую трехмерную структуру и теряет способность к растворению и плавлению.

Водоразбавляемые грунтовки и эмали нашли применение в автомобильной промышленности для окраски автомобилей методом

электрофореза благодаря экономичности и экологичности этой технологии.

Дивинилацетиленовые лаки и эмали изготавливают на основе линейных полимеров дивинилацетилена. Лак представляет собой раствор смолы в ксилоле, а для получения эмали в него добавляют технический углерод, алюминиевую пудру, железный сурик. Отверждение дивинилацетиленовых лакокрасочных материалов происходит в два этапа: на первом этапе происходит испарение растворителя и отверждение пленочного покрытия, а на втором образовавшаяся пленка окисляется кислородом воздуха в течение 7—10 суток, в результате чего переходит в неплавкое и нерастворимое состояние и приобретает ценные свойства. Вторая стадия отверждения дивинилацетиленового покрытия может производиться и под водой. Возможно и горячее отверждение материала, что позволяет ускорить процесс получения покрытия с требуемыми свойствами и повысить его химическую устойчивость.

Основные достоинства дивинилацетиленовых лакокрасочных покрытий — высокая водо-, бензо-, маслостойкость, а также устойчивость к воздействию разбавленных кислот и щелочей.

Важнейшая область применения этих лакокрасочных материалов — защита подводной части судов, а также других изделий из металла, работающих в коррозионно-активных средах.

Кремнийорганические лаки и эмали изготавливают на основе растворов полиорганосилоксанов в органических растворителях. Наибольшее распространение получили лаки и эмали на основе полиметилфенилсилоксанов, полиметиленилсилоксанов, полифенилсилоксанов. Для улучшения технологических и эксплуатационных свойств кремнийорганических лаков в композиции добавляют органические полимеры (алкидные и эпоксидные смолы, полиэфир, полиакрилаты и др.).

Остальные компоненты кремнийорганических эмалей принципиально не отличаются от использующихся при создании других лакокрасочных материалов.

При создании теплостойких кремнийорганических покрытий перед окраской используют кремнийорганические грунтовки. Тип грунтовки зависит от вида окрашиваемого металла. Суммарная толщина всех видов кремнийорганических лакокрасочных покрытий (грунтовки, шпатлевки, эмали) не должна превышать 55 мкм. Сушку и отверждение кремнийорганического покрытия производят при

200—250 °С. Образование пленки кремнийорганического покрытия происходит, как правило, вследствие поликонденсации.

Такие покрытия могут эксплуатироваться при 180—200 °С, сохраняя в течение длительного времени эластичность. Эмали, содержащие мелкодисперсный алюминиевый порошок (пудру), длительно работоспособны при 400—500 °С.

Отличительные свойства кремнийорганических покрытий, помимо высокой теплостойкости, — устойчивость к воздействию воды и ультрафиолетовых лучей, грибостойкость, морозостойкость (до –60 °С), высокие диэлектрические свойства. Среди недостатков этих материалов — низкая масло- и бензостойкость, невысокая адгезия к металлам, которую можно повысить с помощью грунтовок.

Кремнийорганические лаки и эмали используют в производстве электрических машин, для окраски двигателей внутреннего сгорания, горячих трубопроводов, бойлеров, дымовых труб, для окраски зданий и сооружений из бетона и других целей.

Нитроцеллюлозные лаки и эмали изготавливают на основе растворов нитроцеллюлозы в сложных эфирах и кетонах. Широко используются для получения нитроцеллюлозных лакокрасочных материалов растворители — этил- и бутилацетат в сочетании с ацетоном или метилэтилкетон. Для разбавления нитроцеллюлозных лаков и эмалей применяют ароматические углеводороды (ксилол, толуол). Содержание пленкообразующего вещества в таких продуктах не превышает 10 %, поэтому для получения покрытия наносят несколько слоев материала.

С целью улучшения технологических и эксплуатационных свойств нитроцеллюлозных лаков и эмалей в их состав вводят другие пленкообразующие олигомеры и полимеры: высыхающие алкидные смолы, фенолоальдегидные и мочевино-формальдегидные смолы, акриловые полимеры, эпоксидные смолы в сочетании с отвердителями.

Механизм отверждения нитроцеллюлозных лакокрасочных материалов зависит от их состава. Продукты, содержащие только нитроцеллюлозу в качестве пленкообразующего составляющего, отверждаются за счет испарения растворителей. Процесс протекает очень быстро уже при комнатной температуре, что является важным преимуществом нитроцеллюлозных лаков и эмалей перед другими лакокрасочными материалами. Полное высыхание нитроцеллюлозных эмалей происходит в течение одного часа. Нагревание до 40—80 °С ускоряет процесс отверждения.

Нитроцеллюлозные лаки и эмали, содержащие термореактивные смолы, отверждаются не только вследствие улетучивания растворителя, но и за счет образования трехмерной сетчатой структуры второго полимера. Отверждение таких материалов происходит, как правило, при более высокой температуре, которая зависит от природы добавок.

Помимо пленкообразующих веществ нитроцеллюлозные лаки и эмали содержат пластификаторы, стабилизаторы, пигменты, наполнители и другие компоненты. В качестве пластификаторов используют фталаты, адипинаты, себацинаты в сочетании с касторовым маслом, хлорпарафином, невысыхающими алкидными смолами и др.

Благодаря низкой вязкости наиболее распространенным способом нанесения нитроцеллюлозных лаков и эмалей является распыление. Иногда при изготовлении мебели лак наносят с помощью лаконоливого оборудования.

Преимущества нитроцеллюлозных лакокрасочных материалов заключается в высокой технологичности и в возможности создания на их основе декоративных покрытий с высокими эстетическими свойствами. Однако такие покрытия обладают и существенными недостатками: низкой устойчивостью к органическим растворителям, недостаточными водо- и атмосферостойкостью, горючестью и др.

Объемы применения нитроцеллюлозных лаков и эмалей постоянно сокращаются благодаря использованию новых материалов с более высокими эксплуатационными свойствами, хотя они все еще применяются при отделке натуральной и искусственной кожи, ремонте оборудования и автомобилей и в других производствах.

Перхлорвиниловые лаки и эмали изготавливают на основе растворов перхлорвиниловых смол с молекулярной массой 30 000—60 000 в органических растворителях — кетонах, сложных эфирах, ароматических углеводородах. Для пластификации лаков в их состав вводят фталаты и фосфаты спиртов, хлорпарафин и другие продукты, кроме того, используют термостабилизаторы и сиккативы. Для получения перхлорвиниловых эмалей в лаки добавляют минеральные или органические пигменты и наполнители.

Для повышения адгезии перхлорвиниловых эмалей к металлам используют грунтовки или фосфатирование.

Пленкообразование перхлорвиниловых лаков и эмалей происходит вследствие испарения растворителей, которое при комнатной температуре происходит в течение одного часа. Полное высыхание

покрытия и приобретение им своих максимальных показателей происходит в течение пяти суток. Горячая сушка при 60 °С сокращает продолжительность полного высыхания до двух часов, а при 120 °С — до 20 мин.

Перхлорвиниловые лакокрасочные покрытия обладают высокими защитными свойствами при эксплуатации окрашенных изделий на открытом воздухе, большой стойкостью к минеральным маслам, многим органическим растворителям, высокими прочностью, эластичностью и огнестойкостью.

Однако, как и другие термопластичные лакокрасочные материалы, не образующие при отверждении трехмерную сетчатую структуру, перхлорвиниловые покрытия обладают низкой теплостойкостью и при температуре выше 60 °С начинают размягчаться.

Эти материалы используют для окраски сельхозмашин, станков, оборудования, железнодорожных вагонов, дорожных и строительных машин, металлических и бетонных строительных конструкций, работающих в условиях агрессивных сред в различных климатических зонах, в том числе в странах с тропическим климатом.

Поливинилацетальные лаки и эмали изготавливают на основе растворов ацеталей поливинилового спирта: поливинилформаль или поливинилбутираль.

Поливинилформалевый лак используют в кабельной промышленности для электроизоляции проводов. Он имеет высокую вязкость и наносится путем протягивания проволоки через ванну с лаком и калибровочную фильеру. Лак отверждается при 300—350 °С вследствие улетучивания растворителя и протекания химической реакции между компонентами: поливинилацеталем и фенолформальдегидной смолой.

Изоляция, полученная на основе поливинилформалевого лака, обладает высокими диэлектрическими свойствами, прочностью и эластичностью.

Модифицированные изоцианатами, эпоксидными смолами полиформалевые лаки помимо отмеченных свойств обладают устойчивостью к воздействию фреонов, что дает возможность использовать их для изоляции проводов, работающих в условиях воздействия этих веществ, например, в холодильных установках.

Поливинилбутиральевые лаки и эмали являются растворами пленкообразующих веществ в комплексных растворителях, содержащих спирты, альдегиды, кетоны и сложные эфиры. Их используют для получения масло-, бензостойких антикоррозионных покрытий металла.

Они устойчивы при воздействии воды, нагретой до 95 °С. На их основе изготавливают двухупаковочные фосфатирующие грунтовки, в состав которых входит ортофосфорная кислота, добавляемая к поливинилбутиралевому лаку перед применением. Такие грунтовки используют в автомобильной промышленности и других отраслях для повышения коррозионной стойкости металла и увеличения адгезии к нему лакокрасочного покрытия.

Полиуретановые лаки и эмали изготавливают на основе полиуретановых пленкообразующих продуктов, образующихся в результате химического взаимодействия содержащихся в них полиизоцианатов и гидроксилсодержащих соединений.

Полиуретановые лакокрасочные материалы могут быть одно- и двухупаковочными. Первые изготавливают из сложных олигоэфиров и блокированных изоцианатов. Блокирование изоцианатов при комнатной температуре может продолжаться сколь угодно долго. При высоких температурах изоцианатная группа освобождается от блокировки и вступает во взаимодействие с гидроксильными группами полиэфира. Как правило, отверждение одноупаковочных полиуретановых лакокрасочных материалов проводится в течение 0,1—1,0 ч при 180 °С. Нагревание до 350 °С позволяет завершить процесс отверждения за 3—5 мин.

Двухупаковочные материалы состоят из раствора гидроксилсодержащих простых и сложных полиэфиров, эпоксидной и алкидной смолы, а также раствора полиизоцианата.

Образование полимерной пленки при использовании двухупаковочных полиуретановых материалов происходит вследствие двух процессов — испарения растворителей и химического взаимодействия полиизоцианатов и гидроксилсодержащих веществ. Отверждение лакокрасочного покрытия может осуществляться при комнатной температуре либо при температуре 80—120 °С. Полное отверждение покрытия происходит в течение 5—7 сут.

Выбор сырьевых материалов для получения полиуретанов чрезвычайно широк, что позволяет делать лакокрасочные материалы с очень разными свойствами. Эти лаки и эмали могут обладать высокой твердостью, сопротивлением абразивному износу, эластичностью, высокими диэлектрическими свойствами, масло-, бензо-, морозо- и теплостойкостью, они устойчивы к воздействию кислот и щелочей и т. д. Выбор материалов и сырьевых компонентов для получения полиуретановых лаков и эмалей производится с учетом технических

требований к покрытию и условий эксплуатации окрашенных ими изделий.

Эпоксидные лакокрасочные материалы изготавливают на основе растворов эпоксидных смол в этилцеллозольве, кетонах, ароматических углеводородах и других растворителях. Кроме эпоксидной смолы, в состав лаков входят отвердители и ускорители отверждения, а в эмали добавляют пигменты и наполнители, пластификаторы и тиксогруппные добавки.

Для отверждения эпоксидных лакокрасочных материалов применяют полиамины, низкомолекулярные полиамиды, изоцианаты, модифицированные фенолформальдегидные смолы.

Эпоксидные эмали могут в зависимости от рецептуры отверждаться при комнатной температуре или при нагревании. Полное отверждение лаков и эмалей на холоду завершается через 5—10 сут. Горячеотверждаемые лаки и эмали нагревают до 180—235 °С в зависимости от вида отвердителя.

Эпоксидные лакокрасочные материалы имеют хорошие физико-механические и диэлектрические характеристики, высокую теплоустойчивость, устойчивость к кипящей воде, щелочам, органическим растворителям и другим агрессивным веществам.

Для улучшения свойств эпоксидных лакокрасочных материалов в композиции добавляют другие пленкообразующие полимеры и олигомеры: нитроцеллюлозу, алкидные смолы и другие продукты.

Эпоксидные лакокрасочные материалы используют для окраски металлических изделий: холодильников, трубопроводов, стиральных машин, оборудования, эксплуатирующихся в различных климатических условиях, в том числе в регионах с тропическим климатом.

В автомобилестроении применяют эпоксидные грунтовки. Широко используются порошкообразные краски на основе эпоксидных смол.

Масляные лаки и эмали производят на основе растворов натуральных растительных масел и природных смол. Для их изготовления применяют высыхающие масла: льняное, конопляное, тунговое и другие, а в качестве смол используют канифоль и продукты на ее основе, янтарь, копал и другие природные смолы. В качестве растворителей применяют уайт-спирит, нефрас, скипидар, ксилол и др. В состав масляных лаков и эмалей обязательно вводят сиккативы, ускоряющие процесс сушки покрытия. Образование пленки лакокрасочного покрытия на основе масляных лаков и эмалей происходит в результате

испарения растворителей и полимеризации жирных кислот растительных масел.

Свойства масляных лаков и эмалей зависят от состава и содержания масел, условий сушки лакокрасочного покрытия и других факторов.

Масляные лаки и эмали ограниченно используют для защиты металлических и деревянных изделий, эксплуатирующихся в помещении, их применение постоянно сокращается в связи с разработкой новых лакокрасочных материалов с улучшенными свойствами, в составе которых не используются пищевые продукты.

Полиэфирные лакокрасочные материалы изготавливают на основе растворов олигомерных полиэфиров в мономерах. При определенных условиях олигомеры и мономеры сополимеризуются, превращаясь в твердый полимерный материал. Полимеризация смолы и мономеров протекает под воздействием низкомолекулярных инициаторов, в качестве которых используют органические пероксиды, например, пероксиды бензоила или метилэтилкетона. Ускоряют процесс сополимеризации органические соли металлов переменной валентности, например, нафтенат кобальта.

В состав полиэфирных лакокрасочных материалов входят другие олигомеры, а также наполнители, пигменты, тиксотропные добавки, пластификаторы.

Поскольку кислород воздуха препятствует сополимеризации полиэфирных смол с мономерами, в состав лаков и эмалей на их основе вводят вещества, способные мигрировать на поверхность покрытия и создавать изолирующую от воздуха тончайшую пленку. Такими веществами являются парафин, воски, жирные кислоты, растворимые в полиэфирах.

Многие полиэфирные лакокрасочные материалы отверждаются при комнатной температуре. Такие материалы состоят из двух частей: полиэфирной смолы, содержащей ускоритель полимеризации, и инициатора полимеризации. Обе части смешиваются перед нанесением покрытия в определенной пропорции. Повышение температуры до 80 °С позволяет ускорить процесс отверждения лакокрасочного материала и улучшить свойства покрытия.

Под действием облучения ультрафиолетом или быстрыми электронами отверждение полиэфирных лаков и эмалей, содержащих сенсibilизаторы, резко ускоряется. Такие полиэфирные лаки под воздействием УФ-облучения отверждаются в течение двух минут, а при воздействии быстрых электронов — за 0,1—3 с. Эти технологии

используются при массовом производстве плоских деревянных и металлических материалов с защитными декоративными покрытиями.

Полиэфирные покрытия обладают хорошими эстетическими свойствами, стойкостью к кислотам, высокими диэлектрическими характеристиками.

В автомобилестроении широко используются пастообразные двухупаковочные полиэфирные шпатлевки для выравнивания неровностей кузова. Полимеризация этих материалов, протекающая без выделения побочных продуктов или испарения растворителей, позволяет избежать усадки шпатлевки даже при отверждении в толстом слое.

Порошкообразные краски отличаются от всех других, рассмотренных выше, своим исходным физическим состоянием: в момент нанесения на окрашиваемую поверхность они представляют собой твердые порошкообразные композиции. Порошковые краски наносят в псевдооживленном слое, в электрическом поле высокого напряжения, струйным, плазменным и другими способами. Защитные покрытия, образуемые этими красками, получают путем оплавления напыленных порошков.

Порошковые краски могут изготавливаться на основе термопластичных и термореактивных полимеров. Компоненты, входящие в состав термореактивных красок, не вступают в химическое взаимодействие в условиях хранения, но при повышении температуры при оплавлении нанесенного на окрашиваемое изделие порошка в результате протекающей реакции полимеризации или поликонденсации образуют прочное защитное покрытие.

Химическая природа порошковых красок может быть различной: наиболее широко используются эпоксидные, полиамидные, поливинилбутиральные, поливинилхлоридные и другие материалы. В состав порошковых красок, помимо полимерной основы, входят пигменты, наполнители, пластификаторы, тиксотропные добавки и др. Выбор компонентов порошковых красок определяется химической природой полимерной основы и решаемыми задачами по обеспечению необходимых технологических и эксплуатационных свойств. При изготовлении порошковых красок оборудование, режимы смешения и диспергирования входящих в их состав компонентов выбирают с учетом их физического состояния и химических свойств.

Преимущества порошковых красок заключаются в их высоких экономических и экологических характеристиках. Поскольку они не содержат легковоспламеняющихся и токсичных растворителей, то

для их применения не требуется дорогостоящих защитных мер по обеспечению безопасности производства.

Порошковые краски применяют для окраски изделий, изготовленных из материалов, допускающих нагревание до температур, при которых происходит оплавление порошка. Наиболее целесообразно использовать порошковые краски для защиты и декоративной отделки изделий из металлов, керамики, фарфора, стекла и других термостойких материалов.

Области применения порошковых красок определяются химической природой их полимерной основы. Их используют для электроизоляции деталей электрических машин и оборудования, антикоррозионной защиты металла, создания масло-, бензо-, кислото- и щелочестойких покрытий.

Широко используются, например, эпоксидные порошкообразные краски. Они представляют собой смеси твердых эпоксидных смол, чаще диановых, с отвердителями, пигментами, тиксотропными добавками, пластификаторами и другими компонентами. Получают их путем сплавления в смесителях или экструдерах и измельчения в дезинтеграторах или струйных мельницах. Измельченные смеси фракционируют по крупности, отбирая узкую фракцию порошковой краски, а остальной порошок доизмельчают до кондиционной дисперсности.

Эпоксидные порошковые краски оплавляют при 150—200 °С в течение 15—20 мин, в результате чего на окрашиваемом изделии образуется прочное монолитное покрытие с высокими декоративными и техническими свойствами. Такие покрытия применяют для окраски металлических изделий (деталей автомобилей, холодильников, мебели, медицинского оборудования и другой техники).

Силикатные краски в отличие от других рассматриваемых лакокрасочных материалов изготавливают из продуктов, образующих пленочное покрытие на основе неорганических полимеров. Они представляют собой суспензии наполнителей и пигментов в жидком стекле. На воздухе в присутствии углекислого газа происходит поликонденсация жидкого стекла с образованием трехмерной сетчатой структуры. Образующийся неорганический полимер не растворяется в воде и органических жидкостях, обладает высокой прочностью, атмосферостойкостью, теплостойкостью и огнезащитными свойствами.

Поликонденсация протекает очень длительно, если в композицию не добавить силикатизаторы, катализирующие процесс. Долго-

вечность силикатных красок зависит от вводимых в их состав пигментов и наполнителей, активность которых различна.

Помимо минеральных наполнителей в состав силикатных красок часто вводят алюминиевую пудру в количестве до 15 %. При выборе наполнителей необходимо учитывать обязательное к ним требование — они должны быть устойчивы к воздействию слабых щелочных растворов.

Силикатные краски смешивают перед применением, вводя в жидкое стекло все остальные компоненты. Основное назначение силикатных красок — защита и окраска строительных сооружений из бетона, кирпича и камня. Такие краски обеспечивают необходимые декоративные свойства в течение нескольких десятилетий.

Таким образом, полимерные лакокрасочные материалы имеют очень большое значение для современной промышленности, строительства, транспорта и других отраслей экономики. Ассортимент лакокрасочных материалов очень велик, что представляет определенные трудности при их выборе для решения конкретных технических задач. Выбирая лаки и эмали для создания защитных и декоративных покрытий, необходимо исходить из их назначения.

Условия эксплуатации различных изделий сильно отличаются, а потому и материалы, используемые для их защиты, должны быть разными. Наиболее важные условия эксплуатации, которые следует учитывать при выборе лакокрасочных материалов, следующие:

- воздействие агрессивных сред (воды, кислорода, кислот, щелочей, топлива, масел и др.);
- температура эксплуатации;
- воздействие ультрафиолетового облучения;
- абразивный износ;
- вид механических нагрузок;
- необходимый срок эксплуатации;
- технологические возможности нанесения и сушки лакокрасочных материалов.

Кроме того, следует учитывать свойства материала, из которого изготовлено изделие, возможности его нагревания и модификации поверхности с целью повышения к ней адгезии покрытия.

Широкий ассортимент лакокрасочных материалов, разработанность существующих технологий их нанесения и отверждения предоставляет большие возможности выбора материалов, удовлетворяющих различным требованиям, предъявляемым к лакокрасочным покрытиям изделий.

Контрольные вопросы

1. Какие материалы называют лакокрасочными? Расскажите об их назначении.
2. Какие полимеры используются для производства лакокрасочных материалов?
3. Какие виды сырья используются в составе лакокрасочных материалов? Расскажите об их назначении.
4. В чем заключается подготовка поверхности изделия перед нанесением лакокрасочного покрытия?
5. Какие способы нанесения лакокрасочных материалов вам известны?
6. Что такое грунтовки? Какие виды грунтовок вам известны?
7. Каковы назначение, свойства и области применения шпатлевок?
8. Какие способы отверждения лакокрасочных материалов вам известны?
9. Расскажите об ассортименте лакокрасочных материалов.
10. Как производится оценка качества лакокрасочных материалов и покрытий?
11. Назовите теплостойкие лакокрасочные покрытия.
12. Что такое порошкообразные краски, каковы их технология нанесения, свойства и области применения?

Глава 16

ТЕКСТИЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Текстильные материалы используются не только для изготовления товаров широкого потребления — одежды, постельного и нательного белья, ковров и т. п., но и для производства товаров и изделий промышленного назначения.

В экономически развитых странах текстильная промышленность является одной из наиболее важных отраслей экономики и по стоимости выпускаемой продукции, и по ее значению для удовлетворения потребностей населения и промышленности в товарах необходимого качества.

16.1. Виды и структура текстильных материалов

К текстильным материалам относятся: ткани, трикотаж, нетканые полотна, ковры, войлок, сетки, канаты, веревки и другие материалы и изделия. Все они производятся из волокон и нитей, которые могут быть органического и неорганического происхождения.

Подавляющее большинство текстильных материалов изготавливается из полимерных волокон органической природы. Наряду с ними производятся текстильные материалы из углеродных, стеклянных, базальтовых и других минеральных волокон. Различные виды текстильных материалов отличаются способами укладки и скрепления между собой волокон и нитей.

Ткани изготавливаются по технологии ткачества, при которой материал образуется в результате переплетения основных и уточных нитей.

Трикотаж получается путем вязания нитей с образованием петель, придающих материалу объемность, определяющую его драпируемость и хорошие органолептические свойства.

Нетканые текстильные материалы производят путем укладки и скрепления волокон, минуя стадию прядения нитей.

Ковровые материалы изготавливают по технологии ткачества, вязания и путем формирования нетканого холста с последующим его закреплением.

Все виды текстильных материалов проходят стадию отделки с целью придания им необходимых эстетических и физико-механических свойств.

Важнейшими характеристиками текстильных материалов являются прочность при разрыве, относительное удлинение, устойчивость к истиранию, свето- и теплостойкость, грибо- и водостойкость, водо- и паропроницаемость, загрязняемость и возможность химической чистки, устойчивость окраски, а также ряд органолептических показателей — комфортность, сминаемость, качество окраски и др. Объем требований к текстильным материалам определяется областью их применения и назначением.

Свойства текстильных материалов зависят от их строения, а также от химической природы и структуры нитей.

Строение тканей определяется видом **переплетения нитей** основы и утка, т. е. порядком их взаимного расположения. При различных переплетениях нити основы и утка могут огибать друг друга или перекрывать сразу несколько нитей. Переплетения подразделяют на простые, мелкоузорчатые, сложные и крупноузорчатые.

Простым (или **главным**) переплетением получают полотняные, саржевые, атласные ткани, в том числе бязь, парусину, сатин, атлас, ситец и др. Ткани, получаемые простым переплетением основных и уточных нитей, отличаются однородностью поверхности. Некоторые виды простых переплетений показаны на рис. 16.1 и 16.2.

Мелкоузорчатым переплетением (рис. 16.3) получают **репсовые ткани, усиленную саржу, рогожу, креповые ткани** (вафельные, в «рубчик») и др.

Сложным переплетением получают **двухслойные, ворсовые, ажурные** ткани. Двухслойные ткани отличаются большой толщиной, высокой плотностью и хорошими теплозащитными свойствами. Ворсовые ткани имеют разрезной ворс, получаемый при резании нитей основы или утка. К таким тканям относятся **махровые, бархатные, плюшевые** ткани, **искусственный мех**.

Крупноузорчатые переплетения, выполняемые на специальных жаккардовых ткацких станках, позволяют получать ажурные ткани с

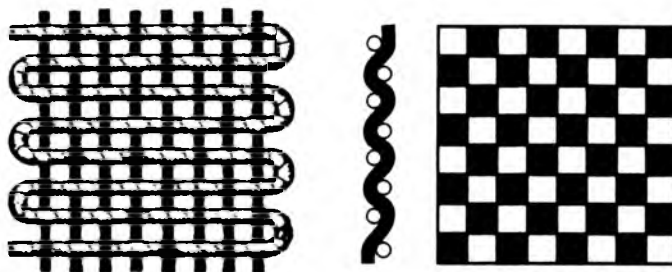


Рис. 16.1. Полотняное переплетение

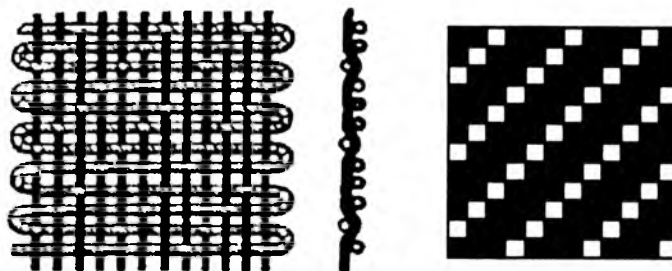


Рис. 16.2. Простое саржевое переплетение 3/1

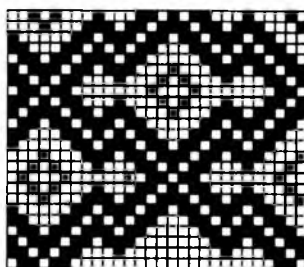


Рис. 16.3. Мелкоузорчатое переплетение

крупными узорами. Эти ткани тоже могут быть двухслойными и ворсовыми. Их используют для пошива одежды и обивки мебели.

Помимо переплетения нитей строение тканей характеризуется числом нитей основы или утка, расположенных на длине 100 мм, которое называется **плотностью по основе** и **плотностью по утку**. Плотности по основе и утку у ткани могут быть различными. Кроме того, для свойств ткани важно ее **линейное заполнение**, т. е. отношение фактического числа нитей основы или утка к максимально возможному

числу нитей того же диаметра на том же участке ткани, выраженное в процентах.

В **трикотаже** переплетение нитей имеет сложное пространственное расположение. Элементарным звеном трикотажного полотна является **петля**. Эстетические и физико-механические свойства трикотажа определяются строением и взаимным расположением петель.

В зависимости от числа нитей, участвующих в образовании петельного ряда, трикотажные полотна делятся на **поперечновязанные (кулирные)** и **основовязанные**.

Виды переплетения нитей трикотажного полотна многочисленны, но наиболее часто встречаются *главные, производные, комбинированные и сложные (рисунчатые)* переплетения. Некоторые виды главных переплетений показаны на рис. 16.4.

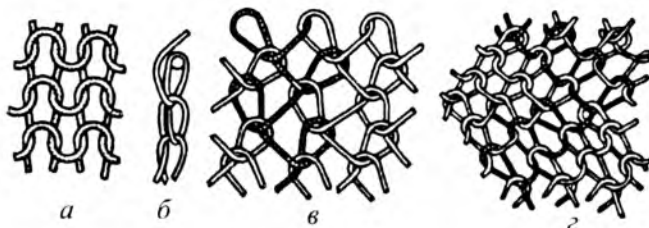


Рис. 16.4. Главные виды трикотажных переплетений:
a — гладь; *b* — цепочка; *v* — трико; *z* — атлас

Производные переплетения получают сочетанием разных видов простейших переплетений. Комбинированные переплетения получают не только сочетанием, но и заданным чередованием рядов различных простейших переплетений. К ним относятся, например, жаккардовые переплетения. Сложные, или рисунчатые, переплетения, к которым относятся ажурные, зигзагообразные и другие, получают специальными технологическими приемами вязания петель, при которых осуществляется их перенос, фиксация нескольких нитей в одной петле и др.

Помимо переплетения нитей структура трикотажа характеризуется высотой петельного ряда, петельным шагом, количеством петель на условной длине и другими параметрами.

Одним из видов текстильных материалов являются **вязано-тканые полотна**, при изготовлении которых сочетаются ткачество и вязание. Такие материалы состоят на 85 % из тканых полотен, соединенных

между собой вязаными петлями. Основные свойства вязано-тканых материалов определяются структурой ткани, а трикотажные вставки придают им приятные органолептические свойства, гигиеничность, драпируемость и др. Как правило, эти материалы изготавливают из натуральных волокон.

Нетканые текстильные материалы производят из волокон, минуя стадию выработки пряжи. Производство нетканых материалов имеет следующие достоинства: сокращение производственного цикла, интенсификация производства, возможность быстрой смены ассортимента выпускаемой продукции, сокращение энергозатрат и материальных ресурсов.

Нетканые текстильные материалы получают различными способами, которые включают следующие операции: смешивание волокон, формирование холста, закрепление холста. Понятие «*холст*» относится к однослойной или многослойной волокнистой массе с одинаковой толщиной и плотностью, с заданным расположением волокон, обладающих определенной длиной.

Свойства нетканых материалов зависят от их структуры, на которую влияют характеристики волокон, технология формирования и закрепления холста, расположение волокон в холсте. Нетканый холст формируется механическим, аэро- и гидродинамическим способами.

Механическое холстообразование осуществляется с помощью чесальных машин, позволяющих получать холст заданной ширины и развеса. *Аэродинамическое формирование* холста осуществляется с помощью воздушного потока, который транспортирует волокно в зону образования холста. При этом способе холст формируется на поверхности сетчатого барабана или стальной перфорированной конвейерной ленты. Одним из главных технологических параметров процесса является скорость воздушного потока, которая, как правило, составляет 10—15 м/с и позволяет формировать нетканый холст со скоростью до 80 м/мин.

Гидродинамический способ холстообразования, называемый иногда бумагоделательным, реализуется с помощью водной среды, которая одновременно является дисперсионной средой для волокна и транспортирующим агентом для его перемещения в зону образования холста. Концентрация волокна в воде составляет 0,01—0,1 % по массе.

Производство нетканых текстильных материалов из сформированных волокнистых холстов осуществляется иглопробивным, вязально-прошивным и клеевым способами.

Самым распространенным является *иглопробивной*, при котором можно использовать холсты, сформированные механическим и аэродинамическим способами. Иглопробивная технология состоит из следующих операций: подготовки и смешивания волокон, формирования холста, иглопрокалывания и финишной отделки. Для увеличения прочностных свойств иглопробивных нетканых материалов иногда используют армирующие текстильные полотна различных способов производства (ткани, трикотаж).

Иглопробивная технология позволяет использовать для получения нетканых материалов почти все виды волокон, свойства которых оказывают решающее влияние на их характеристики.

При *вязально-прошивном* способе закрепление холста производится с помощью тех же волокон или с использованием нитей.

При *клеевом* способе холст закрепляется путем пропитки дисперсией связующего полимерного вещества или оплавлением части термопластичных волокон, входящих в его состав. В качестве связующего применяются полиакрилатные дисперсии, бутадиен-стирольный и бутадиен-акрилонитрильный латексы, поливинилацетат, полиуретан и др. По другой технологии закрепление холста при клеевом способе достигается тепловой обработкой, в результате которой часть волокон с более низкой температурой плавления оплавляется и скрепляет весь холст.

16.2. Волокна для производства текстильных материалов

Как сказано выше, все текстильные материалы изготавливаются из полимерного волокнистого сырья: волокон, нитей, пряжи и др. Волокна могут быть натуральными, искусственными и синтетическими.

Натуральные волокна образуются в природе и могут быть растительного, животного и минерального происхождения. К натуральным волокнам растительного происхождения относятся хлопок, лен, пенька, джут, кенаф, сизаль и ряд других. Натуральные волокна животного происхождения — это шерсть различных животных и шелк, который выделяется гусеницами шелкопрядов. Натуральные волокна минерального происхождения — это волокна из асбеста, который состоит из силикатов магния.

Все натуральные волокна имеют высокомолекулярное, т. е. полимерное строение. Свойства натуральных волокон определяются их

химической природой, условиями произрастания и образования, а также технологией сбора и переработки.

Натуральные волокна являются ценным сырьем, так как обладают высокими механическими и гигиеническими свойствами (растительные и животные волокна), очень высокой термостойкостью (минеральные волокна) и др.

Искусственные волокна производятся из природных полимеров и другого природного сырья. К искусственным волокнам относят материалы, получаемые, главным образом, на основе целлюлозы: вискозные, медноаммиачные и ацетатные. Технология производства искусственных волокон включает следующие стадии: подготовку сырья (древесной целлюлозы), изготовление прядильного раствора, формирование волокон и их отделку.

Сюда же, достаточно условно, можно отнести ряд искусственных волокон специального назначения: стеклянные, углеродные, базальтовые и др. Эти волокна обладают чрезвычайно высокими механическими свойствами, теплостойкостью и другими важными характеристиками. Основное назначение этих волокон — повышение эксплуатационных характеристик армированных пластмасс (см. гл. 9).

Синтетические волокна изготавливаются из синтетических полимеров органической природы, причем очень часто изготовление волокон является частью процесса получения полимера и проводится одновременно с синтезом высокомолекулярного соединения.

Для производства синтетических волокон используют волокнообразующие полимеры, которые характеризуются большой гибкостью макромолекул, как правило, имеют линейную, реже слаборазветвленную (но не сетчатую) структуру, узкое молекулярно-массовое распределение. Такие полимеры должны либо плавиться, либо образовывать вязкие растворы в каких-либо растворителях. Температура плавления волокнообразующих полимеров ограничивает температуру эксплуатации волокон и изделий из них и определяет условия переработки полимера в волокно.

Молекулярная масса большинства волокнообразующих полимеров находится в пределах 15 000—80 000. С повышением молекулярной массы полимера растет прочность волокна. Однако получение волокон из полимеров с большой молекулярной массой представляет определенные трудности. Правда, современные технологии производства синтетических волокон позволяют перерабатывать полимеры с молекулярной массой 150 000 и более.

Для создания волокон со специальными характеристиками (например, высокой теплостойкостью или антифрикционными свойствами) используют полимеры с сильными полярными и реакционно-способными группами в макромолекуле. Наиболее термостойкие волокна изготавливают из полимеров с большим количеством ароматических циклов в макромолекуле.

Искусственные и синтетические волокна объединяются общим термином «*химические волокна*». Химические волокна характеризуются высоким отношением длины к толщине, которое, как правило, превышает 10 000; они имеют высокую прочность, большое относительное удлинение, эластичность, устойчивы к многократным знакопеременным нагрузкам и т. д.

Формирование волокон производится путем продавливания расплава или вязкого раствора полимера через отверстия фильеры. Выдавленные волокна отверждаются либо за счет снижения температуры (например, при производстве полиамидных волокон), либо за счет испарения растворителя (при получении ацетатных волокон), либо за счет осаждения полимера в осадительном растворе, в котором полимер не растворяется (вискозные волокна).

Количество отверстий в фильере зависит от назначения и толщины производимого волокна и может колебаться от нескольких отверстий до десятков тысяч в одной фильере.

В процессе формирования или после него волокна вытягиваются с целью **ориентации**, в результате чего их прочностные свойства увеличиваются. Ориентированные волокна подвергают обработке, сушке, кручению и намотке на бобины.

Из волокон получают пряжу и нити различной структуры: комплексные, текстурированные, объемные и т. д., или используют в исходном состоянии для производства нетканых материалов. Толщина нитей, их структура и состав определяют свойства и внешний вид получаемых из них текстильных материалов.

Оценку качества химических волокон проводят по следующим показателям: влажности, длине, линейной плотности, прочности и растяжимости, жесткости, выносливости, фрикционным свойствам, устойчивости к внешним воздействиям. Кроме того, нити, полученные из волокон, характеризуют текстильной структурой.

Линейная плотность является косвенной характеристикой толщины волокна и определяется в тексах. Один *текс* равен массе в граммах волокна длиной 1000 м.

Прочность и растяжимость волокна определяют при растяжении образца. Прочность оценивается разрывной нагрузкой, а растяжимость — относительным удлинением при разрыве. *Жесткость* волокна характеризует его способность противостоять изменению размеров или формы и определяется при растяжении или кручении образца.

Выносливость характеризует способность волокна противостоять длительному воздействию знакопеременных нагрузок, определяется количеством циклов растяжения и изгиба до разрушения.

Важными свойствами текстильных материалов и волокон являются *фрикционные характеристики*. Их оценивают коэффициентом трения волокон и их устойчивостью к истиранию.

Устойчивость волокон к различным внешним воздействиям оценивают изменением свойств, произошедшим в результате этого воздействия.

Структуру нитей характеризуют круткой нитей и волокон: числом кручений, направлением и углом крутки и т. п.

Синтетические волокна изготавливают из полиамидов, полиэфиров, полиакрилонитрила, полипропилена, поливинилхлорида, полиуретана и др. Термостойкие волокна изготавливают из ароматических полиамидов, полиимидов, полиоксадиазолов и других полимеров. На рис. 16.5 показано изменение прочности различных волокон при нагревании.

Свойства основных видов текстильных волокон приведены в табл. 16.1.

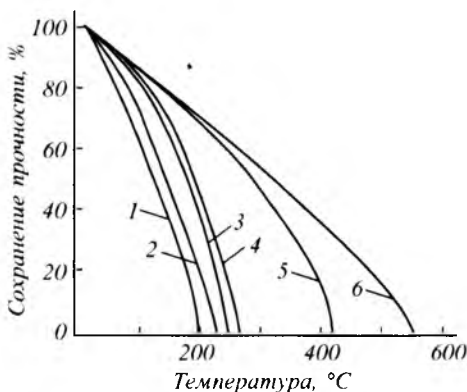


Рис. 16.5. Влияние температуры на прочность волокон:

- 1 — полиакрилонитрильное (нитрон); 2 — поливинилспиртовое (винилон);
3 — полиамидное (найлон-6,6); 4 — полиэфирное (лавсан); 5 — полиамидное (фенилон); 6 — полиимидное (аримид)

Таблица 16.1. Свойства текстильных волокон

Волокно	Линейная плотность, текс	Плотность, г/см ³	Прочность волокна		Относительное удлинение волокна, %		Набухание в воде, %	Водопоглощение при 20 °С и 65%-ной относительной влажности, %
			сухого, МПа	мокрого	в песте	сухого		
Искусственные волокна								
Ацетатное (нить)	6,7—17	1,32	160—180	65	85	25—35	35—45	20—25
Триацетатное штапельное	0,33—0,67	1,30	140—160	70	85	22—28	30—40	12—18
Вискозное штапельное обычное	0,17—0,67	1,52	320—370	55	35	15—23	19—28	95—120
штапельное высокопрочное	0,17—0,33	1,52	500—620	75	40	19—28	25—29	62—65
штапельное высокопрочное модульное	0,11—0,25	1,52	500—820	65	25	5—15	7—20	55—90
нить обычная	6,7—27,7	1,52	320—370	55	45	15—23	19—28	95—120
нить высокопрочная	180; 250	1,52	450—820	80	35	12—16	20—27	62—70
Мелноаммиачное штапельное	0,17—0,67	1,52	210—260	65	70	30—40	35—50	100
нить	5—13	1,52	230—320	65	75	10—17	15—30	100
Синтетические волокна								
Полиамидное (капрон)	1,7; 5; 16	1,14	460—640	85—90	85	30—45	30—45	10—12
нить обычная	93	1,14	740—860	85—90	80	15—20	15—20	9—10
нить высокопрочная	0,18—0,48	1,14	410—620	80—90	75	40—70	40—70	10—12
штапельное								4,5

Окончание табл. 16.1

Волокно	Линейная плотность, текс	Плотность, г/см ³	Прочность волокна			Относительное удлинение волокна, %		Набухание в воде, %	Водопоглощение при 20 °С и 65%-ной относительной влажности, %
			сухого, МПа	мокрого	в петле	сухого	мокрого		
Полиэфирное (лавсан)	11	1,38	520–620	100	90	18–30	18–30	3–5	0,35
	29	1,38	800–1000	100	80	8–15	8–15	3–5	0,35
	0,17–0,83	1,38	400–580	100	40–80	20–30	20–30	3–5	0,35
Полиакрилонитрильное (нитрон)	29	1,17	460–560	95	72	16–17	16–17	2	0,9
	0,17–0,83	1,17	210–320	90	70	20–60	20–60	5–6	1,0
	0,17–0,33	1,30	470–700	80	35	20–25	20–25	25	3,4
Поливинилспиртовое (штапельное)	0,17–0,33	1,38	110–160	100	60–90	23–180	23–180	0	0
Полипропиленовое	6,7–17	0,90	300–650	100	80	15–30	15–30	0	0
	0,4–1,0	0,90	300–490	100	90	20–40	20–40	0	0
Полуретановое (нить, спандекс)	—	1,0	50–100	100	100	500–1000	500–1000	—	1,0
Натуральные волокна									
Хлопковое	0,11–0,2	1,52	330–400	110	—	10	11	22–34	7,5
Шерстяное	0,21–5	1,32	330–400	85	100	22–25	25–30	20	14,0

Полиэфирные волокна получают из сложных гетероцепных полиэфиров, в частности из полиэтилентерефталата. Для получения штапельных, т. е. коротко нарезанных волокон длиной 35—120 мм, используют полимер с молекулярной массой 20 000—25 000, а для формирования высокопрочных нитей для технических тканей используют полиэтилентерефталат с молекулярной массой 30 000—50 000.

Полиэтилентерефталатное волокно под торговым названием «лавсан» является трудногорючим и устойчивым к электрической искре, обладает высокой термостойкостью и морозостойкостью.

Лавсан широко используется как для создания бытовых текстильных материалов, так и для производства технических тканей. Бытовые ткани, как правило, изготавливают из смеси лавсановых, хлопковых, шерстяных и льняных волокон. Из таких смесей волокон, обладающих и высокой прочностью, и хорошими гигиеническими свойствами, производят ткани типа тафты, жоржета, атласа, трико и др. Из полиэтилентерефталатного волокна изготавливают ковры и искусственный мех. Широко применяют ткани из полиэтилентерефталата в качестве высокопрочной основы в производстве искусственных кож и тентовых материалов с поливинилхлоридным пленочным покрытием.

Лавсан используют для производства армирующих полотен транспортерных лент с полимерным покрытием, тканей для производства парусов яхт, из него делают рыболовные сети, рукава высокого давления, материалы для фильтрации технических жидкостей и очистки аспирационных газов.

Полиамидные волокна — капрон, нейлон и другие изготавливают из различных полиамидов алифатического и ароматического строения. От химического строения этих полимеров зависят свойства волокон.

Наиболее широко используются линейные полиамиды с молекулярной массой 15 000—30 000. Увеличение молекулярной массы способствует повышению прочности, модуля упругости и других механических свойств волокна.

Полиамидные волокна обладают высокими прочностными свойствами, отличным сопротивлением истиранию и ударным нагрузкам.

Среди недостатков полиамидных волокон — низкая гигроскопичность, что ограничивает их использование для производства бельевых и одежных текстильных материалов. Кроме того, эти волокна не обладают достаточной устойчивостью к УФ-облучению, действию раз-

личных окислителей и других химических веществ, прежде всего, кислот.

Температура эксплуатации полиамидных волокон на основе алифатических полимеров составляет 80—150 °С, значительно более теплостойки арамидные волокна на основе ароматических полимеров. Их можно эксплуатировать при 350—600 °С. Однако производство таких волокон связано со значительными технологическими трудностями.

Полиамидные волокна применяются для изготовления бытовых и технических тканей. Из них изготавливают бельевой трикотаж, подкладочные ткани, ковровые изделия, тюль, чулочно-носочные изделия и многие другие товары народного потребления. Широко используют полиамидные волокна в производстве технических высокопрочных тканей и материалов на их основе: фильтровальных тканей, ремней и мешков безопасности для автомобилей, транспортных лент, приводных ремней, искусственной кожи, синтетических тентовых материалов, линолеума и многого другого.

Полиакрилонитрильные волокна, известные под торговой маркой «нитрон», изготавливают из полиакрилонитрила по «растворной» технологии. Эти волокна обладают высокой теплостойкостью (они размягчаются при 180—200 °С), устойчивостью к световому старению, сравнительно высокими гигиеническими свойствами.

По механическим свойствам они схожи с шерстяными волокнами, обладают устойчивостью к воздействию кислот и щелочей. Благодаря близости свойств полиакрилонитрильных волокон к свойствам шерсти они широко используются для производства костюмных и пальтовых тканей, верхнего трикотажа, белья, а в смеси с хлопчатобумажными и вискозными волокнами — для изготовления фильтровальных и других технических тканей.

Полипропиленовые волокна, как правило, изготавливают из расплава полимера с помощью шнекового экструдера. Продавленное через фильеру и охлажденное волокно подвергается ориентационной вытяжке при температуре на несколько десятков градусов ниже температуры плавления, во время которой оно вытягивается в 3—8 раз.

Полипропиленовое волокно обладает хорошей эластичностью, тепло- и электроизоляционными свойствами, устойчивостью к воздействию кислот, щелочей, органических растворителей. Для повышения тепло- и светостойкости в полипропилен добавляют стабили-

заторы. Окрашивание полипропиленовых волокон производится только в массе полимера до производства из него волокна.

Полипропиленовое волокно используется для производства ковров, одеял, одежды, трикотажных изделий. Широко применяется такое волокно для изготовления технических тканей, мешков, канатов и других изделий.

Поливинилхлоридные волокна изготавливают из различных видов поливинилхлорида и его сополимеров. В зависимости от использованного сырья эти волокна различаются свойствами и имеют разные торговые названия. В России ПВХ-волокна выпускаются под названиями «хлорин», «ацетохлорин», «совиден», «ПВХ-волокно» и др.

Отличительные особенности поливинилхлоридных волокон — высокая химическая стойкость, негорючесть, грибостойкость и др. Эти волокна используют в производстве негорючих фильтровальных материалов для фильтрации агрессивных жидкостей и газов, негорючей спецодежды, теплоизоляционных материалов. Кроме того, в смеси с другими волокнами их применяют для производства ворсовых ковров, трикотажа, искусственной кожи типа «замша» и других текстильных материалов.

Полиуретановые волокна типа «спандекс» изготавливают на основе полиэфируретанмочевины. Такие волокна обладают высокой эластичностью. При производстве спандекса используют простые и сложные полиэфиры. Получаемый эластомер имеет молекулярную массу от 20 000 до 50 000.

В зависимости от свойств используемого полимера формование волокон производят из раствора или расплава, а также способом «химического формования», при котором полиуретановый полимер образуется одновременно с формированием волокна.

Отличительной особенностью полиуретановых волокон «спандекс» является способность к очень большому удлинению и быстрому восстановлению, что сближает их с резиновыми нитями.

Полиуретановое волокно используется как в смеси с другими волокнами, так и без них. Пряжа из смешанных волокон содержит не более 20 % полиуретановых волокон. Ткани и трикотаж, изготовленные с использованием волокна спандекс, применяют для изготовления белья, рубашек, спортивной одежды, плащей и др.

Поливинилспиртовые волокна изготавливают из поливинилового спирта. Эти волокна обладают рядом ценных свойств, которые позволяют использовать их в производстве бытовых и технических тканей.

У них высокая прочность и сравнительно неплохие для синтетических волокон гигроскопические свойства, они отлично противостоят воздействию УФ-излучения, микроорганизмов, многих агрессивных сред, а также полярных растворителей, масел, бензина и др.

Поливинилспиртовые волокна используют в производстве текстильной обуви, спортивной и производственной одежды, спортивного снаряжения и инвентаря.

Благодаря высоким механическим свойствам поливинилспиртовые нити используют для армирования резинотехнических изделий: конвейерных лент, приводных ремней и др.

Одно из направлений применения поливинилспиртовых волокон — создание водорастворимых текстильных материалов одноразового использования, легко поддающихся утилизации.

16.3. Применение текстильных материалов

Текстильные материалы издавна используются при производстве одежды, белья и других изделий широкого потребления, о чем каждый из нас хорошо знает из собственного опыта. Менее известно применение текстильных материалов в производственных целях, несмотря на то, что оно велико и многообразно. Производство технических текстильных материалов увеличивается каждые 10 лет на 50 %, поэтому в этом разделе остановимся на текстильных материалах, предназначенных для удовлетворения нужд промышленности.

Текстиль широко используется для обивки средств транспорта и мебели, при изготовлении тентовых материалов для автомобилей и строительства легковозводимых надувных конструкций, производства подушек безопасности автомобилей, спортивного инвентаря, изготовления шинного корда, армирования транспортерных лент, искусственных кож.

В последние годы большое развитие приобрело использование геотекстильных нетканых материалов для укрепления грунта при строительстве дорог, в сельском хозяйстве и садоводстве, при возведении гидротехнических сооружений, строительстве подземных коммуникаций и для других целей.

Значительное количество текстильных материалов из полимерных и минеральных волокон используется в производстве армированных пластиков.

Текстильные материалы используются для фильтрации технических жидкостей и очистки аспирационного воздуха в вакуумных, ленточных, рукавных и других фильтрах.

Используются текстильные материалы и для упаковки технической продукции, протирки и полировки различных изделий.

Одним из крупных потребителей текстильных материалов является автомобильная промышленность. На ее примере удобно рассмотреть основные области применения этих материалов и предъявляемые к ним технические требования.

Масса текстильных материалов в составе одного автомобиля среднего класса составляет 60 кг, или 5 % от массы автомобиля. Сюда входят ткани, трикотаж и ковры, используемые для обивки сидений и облицовки салона автомобиля, подушки и ремни безопасности, шумопоглощающие и прокладочные материалы, шинный корд, фильтры и др.

Технические требования к текстильным материалам определяются их назначением, технологией изготовления из них изделий и условиями эксплуатации.

Так, например, ткань для изготовления надувных подушек безопасности должна быть легкой, газонепроницаемой, термостойкой, прочной, устойчивой к ударным нагрузкам быстро расширяющегося газа при срабатывании системы обеспечения безопасности водителя и пассажиров в результате аварийной ситуации.

Иные требования предъявляются к тентовому материалу. Он должен быть прочным при воздействии растягивающих нагрузок, устойчивым к воздействию ультрафиолетового облучения и кислорода, водостойким, тепло- и морозостойким, легко очищаться от грязи и пыли. Этот материал должен поддаваться сварке в переменном электрическом поле высокой частоты (или другим высокопроизводительным способом) с образованием прочных и герметичных сварных швов. И, наконец, тентовый материал должен быть негорючим.

В наибольшей степени этим требованиям отвечают синтетические тентовые материалы многослойной структуры. Внутренний слой изготавливается, как правило, из ткани или нетканого полотна из полиэфирных или полиамидных волокон. Снаружи на текстильную основу наносят полимерное покрытие на основе поливинилхлорида. Синтетические тентовые материалы обладают высокими прочностными свойствами при разрыве и раздире, огнеупорны, масло- и бен-

зостойки, работоспособны в широком диапазоне температур (некоторые виды материалов имеют морозостойкость до -60°C). Такие материалы легко свариваются в высокочастотном электрическом поле, горячим воздухом и другими способами. Они могут иметь любое цветовое решение, а также быть светопрозрачными. Благодаря специально подобранной стабилизирующей группе поливинилхлоридное покрытие синтетических тентовых материалов устойчиво в течение длительного времени к светотепловому воздействию.

Наряду с синтетическими тентовыми материалами выпускаются льняные и полульняные парусины из льняной, хлопчатобумажной и полиэфирной пряжи. Такие материалы имеют водоупорную пропитку, однако их водоупорность по сравнению с синтетическими тентовыми материалами, имеющими пленочное покрытие, невелика. Тенты из парусины не могут свариваться, а изготавливаются путем пошива. Их долговечность ограничивается 1–2 годами. Преимущества парусины — низкая поверхностная плотность и высокие гигиенические свойства: она воздухопроницаема.

К текстильным обивочным материалам предъявляется ряд общих требований: высокие декоративно-художественные свойства, неогнеопасность, устойчивость к истиранию, драпируемость. Наряду с необходимостью удовлетворять этим требованиям текстильные материалы должны легко очищаться от загрязнений путем влажной чистки, не должны иметь высокую усадку, электризоваться и пиллинговаться¹.

Важным свойством обивочных материалов является устойчивость к световому старению, поскольку основное разрушение как самих материалов, так и красителей происходит именно под воздействием солнечного света. Степень разрушения, заключающаяся в изменении цвета материала и его прочностных свойств, зависит от типа применяемых красителей, наличия стабилизаторов и природы волокнообразующего полимера.

Наиболее светостойки ткани из натуральной шерсти. Синтетические ткани по-разному реагируют на воздействие ультрафиолетовых лучей: плохо противостоят их воздействию материалы на основе по-

¹ *Пиллингуемость* — это склонность текстильного материала к образованию на своей поверхности шариков различной формы и величины. Такие шарики, или пилли, образуются в результате истирания волокон. Пиллингуемость зависит от типа волокна, крутки пряжи, вида переплетения и других факторов.

лиамида, лучше — полиэфирные ткани и трикотаж. Высокой светостойкостью обладают текстильные материалы на основе полиакрилонитрила.

Одним из важных требований к текстильным материалам является устойчивость к воздействию микроорганизмов — биостойкость.

Защита текстильных материалов от биологического старения достигается:

- введением антисептических препаратов в прядильные растворы или расплавы при формировании волокон;
- прививкой к волокнам мономеров или полимеров, обладающих антисептическими свойствами;
- пропиткой текстильных материалов фунгицидами.

Как правило, грибостойкость текстильным материалам придает пропитка их растворами, эмульсиями и суспензиями фунгицидов. Для этих целей используют раствор салициланилида концентрацией 2,5 г/л, раствор 8-оксихинолята меди концентрацией 20 г/л и другие антисептики.

Обивочные текстильные материалы — ткани и трикотаж — изготавливаются из пряжи на основе смесей натуральных и синтетических волокон. Это обеспечивает им достаточно высокие гигиенические (гигроскопичность и воздухопроницаемость) и физико-механические свойства. Такие ткани устойчивы к истиранию, имеют высокую прочность, легко очищаются от загрязнений и т. д.

В наиболее дорогих автомобилях используют обивочные шерстяные и полушерстяные ткани с высоким ворсом (плюш, бархат).

Одним из обивочных материалов не только в автомобилестроении, но и при изготовлении других транспортных средств (вагонов, троллейбусов, трамваев, самолетов), а также мебели являются искусственные кожи. Такие материалы представляют собой текстильную основу с полимерным (полиуретановым или поливинилхлоридным) покрытием.

Текстильная основа — ткань, трикотаж или нетканое полотно — изготавливается из полиэфирных, полиамидных, хлопковых и вискозных волокон. Полимерное покрытие может иметь монолитную или пористую структуру.

Обивочные искусственные кожи обладают высокими прочностными свойствами, драпируемостью, сопротивлением истиранию, устойчивы к воздействию мыльных растворов, бензина и масла, неогнеопасны. Эти свойства достигаются созданием специальных полимер-

ных композиций для пленочного покрытия и пропиткой текстильной основы.

Прекрасные эстетические свойства, несмотря на низкие гигиенические показатели, позволяют использовать искусственные кожи для обивки даже дорогих автомобилей и мебели.

Широко используются для изготовления напольных покрытий в транспортных средствах, офисных помещениях и в быту ковровые текстильные материалы. Они снижают уровень шума в транспортном средстве и помещении, обладают хорошими теплоизоляционными свойствами, удовлетворяют современным эстетическим требованиям.

Напольное покрытие в транспортном средстве работает в жестких условиях. Оно подвержено значительному абразивному износу, воздействию света, агрессивных сред, воды, плесени. Покрытие должно сохранять свои свойства в широком диапазоне температур, иметь хорошие теплозащитные свойства и низкую массу, быть неогнеопасным. С точки зрения технологичности материал должен легко формоваться, иметь адгезию к обмазочным и пропиточным полимерным составам. Для обеспечения этих свойств при производстве ковров учитывают характеристики полимерного сырья, особенности способа изготовления, влияние структуры материала, высоту ворса и другие факторы.

Основным видом сырья для производства текстильных ковров, используемых в качестве напольного покрытия в автомобиле, являются синтетические волокна. Наиболее широко применяются текстурированные крученые непрерывные нити из полиамидных, полиэфирных и полипропиленовых волокон. Они пригодны для любого способа производства ковров. Ковровые материалы из них имеют небольшую массу, хорошие теплозащитные и звукоизоляционные свойства, высокую износостойкость.

Вместе с тем, для каждого типа волокна характерны и свои особенности: полиамидные волокна отличаются повышенной износостойкостью и хорошо поддаются окраске, полиэфирные волокна обладают высокой светостойкостью, полипропиленовые — низкой плотностью.

Лишь тканые прутковые ковры с высоким ворсом изготавливают с применением натуральных шерстяных волокон. Эти покрытия применяются только в автомобилях высшего класса.

По способу производства ковры делятся на прошивные (тафтинговые), тканые, иглопробивные, вязально-прошивные (малимо), трикотажные, клееные.

Высота ворса имеет первостепенное значение для акустических, теплозащитных и других эксплуатационных свойств коврового материала. Наиболее широко применяются в автомобилестроении материалы с высотой ворса (5 ± 1) мм. При большей высоте ворс деформируется, а при меньшей ковер не обладает необходимыми защитными свойствами. От устойчивости ворсового покрытия к истиранию зависит эксплуатационная долговечность ковра.

С целью предотвращения образования статического электричества, гниения материала и образования плесени ковровые покрытия обрабатывают антистатическими и антисептическими препаратами.

Для исключения проникновения через ковер воды на его изнаночную сторону наносят латексное или другое полимерное покрытие. Такое покрытие укрепляет ворс и способствует сохранению физической структуры материала в процессе эксплуатации.

С целью придания коврам формоустойчивости на их изнаночную сторону наносят полиэтилен, способный при нагревании к формованию. Применение объемно отформованных ковровых покрытий пола автомобиля повышает его эстетические свойства, улучшает акустику в салоне.

Итак, текстильные материалы, изготавливаемые из натуральных, искусственных и синтетических полимерных волокон органической природы, являются важными конструкционными материалами, без которых сегодня не обходится производство различных изделий бытового и технического назначения.

Большое развитие в последние десятилетия получили текстильные материалы из минеральных (стеклянных, базальтовых, асбестовых и других) волокон. Эти материалы используются в производстве армированных пластиков с очень высокими физико-механическими характеристиками.

Текстильные материалы благодаря своей структуре и свойствам используемых для их создания волокон отличаются чрезвычайным разнообразием и высокими техническими и эстетическими свойствами, следствием чего является постоянное расширение их ассортимента, областей и объемов применения в самых различных отраслях экономики.

Контрольные вопросы

1. Перечислите виды текстильных материалов. Расскажите об их структуре и способах получения.
2. Каковы важнейшие свойства текстильных материалов?
3. Расскажите о видах волокон, используемых при получении текстильных материалов.
4. Какие полимеры используются для производства искусственных и синтетических волокон?
5. Дайте характеристику основным волокнообразующим полимерам.
6. Что такое линейная плотность волокна, в чем она измеряется?
7. Расскажите об основных областях применения текстильных материалов.
8. Расскажите о свойствах и областях применения текстильных материалов с полимерным покрытием.

Часть 2

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Значительную часть конструкционных неметаллических материалов составляют неорганические полимеры, которые приобретают все большую значимость благодаря их уникальным свойствам, доступности сырьевых ресурсов и широкому разнообразию химических элементов, которые могут быть их основой.

Сегодня установлено, что 75 элементов Периодической системы Д.И. Менделеева могут образовывать неорганические высокомолекулярные соединения. Практический интерес представляют линейные неорганические полимеры, в наибольшей степени подобные органическим. Они могут существовать в тех же фазовых и агрегатных состояниях, образовывать аналогичные надмолекулярные структуры и т. п. Линейные неорганические полимеры могут быть термостойкими каучуками, стеклообразными материалами; из них можно изготавливать волокна и т. п. В то же время они могут проявлять новые свойства, которых нет у органических полимеров. К таким полимерам относятся полифосфазены, полимерные оксиды серы с разными боковыми группами, фосфаты, силикаты. Существуют высокотемпературные сверхпроводящие неорганические полимеры, содержащие металлы и кислород в боковых группах макромолекул и обладающие структурой керамик.

Переработка неорганических полимеров в волокна, ситаллы, изделия из керамик и т. п. производится при высоких температурах.

Глава 17

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

Теоретически возможно существование неорганических полимеров, образованных химическими элементами III—VI групп системы элементов.

Наиболее важным химическим элементом для создания неорганических полимеров является кислород — самый распространенный на земле элемент. Он легко создает гетероцепные элементооксанные высокомолекулярные соединения, поэтому полиэлементооксаны являются основным классом гетероцепных безуглеродных, или неорганических, полимеров.

К неорганическим полимерам относят все безуглеродные полиэлементооксаны со связями типа $P-O$, $B-O$, $S-O$, $Si-O$, $Al-O$ и др., а также многие безуглеродные гетероядерные соединения типа боридов, сульфидов, силицидов, карбидов и др.

Общепринято, что к высокомолекулярным соединениям относятся вещества, состоящие из атомов, связанных в макромолекулярную структуру ковалентными связями. Установлено, что содержание ковалентных связей в неорганических полимерах составляет от 50 до 80 %.

Макромолекулы неорганических полимеров могут быть не только гетероцепными, но и гомоатомными. Хорошо известны органические гомоатомные полимеры углерода — алмаз и графит, о которых говорилось выше (гл. 4).

Менее известны гомоатомные неорганические полимеры серы, селена, теллура. Гомоатомные полимеры серы имеют молекулярную массу от 5000 до 300 000, температуру стеклования 248—250 К и проявляют высокоэластические свойства при температуре 273—353 К. Но большинство химических элементов не способно к образованию устойчивых гомоатомных высокомолекулярных соединений.

Гетероцепные неорганические полимеры известны значительно шире. Благодаря своему строению они более стабильны и устойчивы к различным воздействиям.

Гетероцепные неорганические полимеры, так же как и органические, могут иметь линейное и сетчатое строение. К линейным относятся силикатные стекла на основе оксида кремния, полифосфаты и полибораты (соединения на основе солей полифосфорной и полиборной кислот соответственно). Высокомолекулярную природу силикатов наш великий соотечественник Д. И. Менделеев предсказал еще в XIX в. и писал о кремнеземе как о полимере.

Другой неорганический гетероцепной полимер на основе диоксида кремния — кварц — имеет трехмерное сетчатое строение.

Хорошо известны другие природные неорганические полимерные материалы на основе силикатов — асбест, слюда, тальк. Разработаны технологии синтеза этих полимеров, причем технические характеристики искусственных материалов выше, чем природных.

Важнейшую группу неорганических гетероцепных полимерных материалов составляют керамики различного состава.

Что же позволяет считать эти материалы полимерными? Прежде всего, наличие высокой анизотропии макромолекулы и соединение атомов между собой прочными ковалентными связями. Наряду с этим для безуглеродных полимеров так же, как и для органических полимеров, неизвестно газообразное состояние. Так же как и органические высокомолекулярные соединения, безуглеродные полимеры делятся на термопласты (например, силикатные стекла) и реактопласты (например, оксидная керамика).

Растворы и расплавы неорганических полимеров по сравнению с растворами низкомолекулярных веществ имеют повышенную вязкость, которая возрастает с увеличением молекулярной массы. Сетчатые неорганические полимеры так же, как и сетчатые органические полимеры, не способны к растворению.

Неорганические полимерные материалы линейного строения способны находиться в трех физических состояниях: стеклообразном, высокоэластическом и вязкотекучем. На рис. 17.1 показаны термомеханические кривые органических и неорганических полимеров. Кривые построены путем измерения при различных температурах угла кручения ϕ круглого стержня из исследуемого материала.

Из приведенных данных видно, что неорганические стекла, так же как и органические полимеры, имеют два температурных перехо-

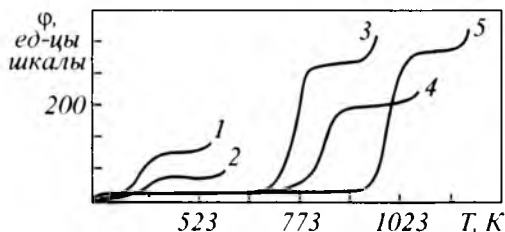


Рис. 17.1. Термомеханические кривые органических и неорганических полимеров: 1 — оргстекла; 2 — эбонита; 3, 4, 5 — силикатных стекол (свинцового, щелочного и малощелочного соответственно)

да, при которых их свойства (в данном случае угол закручивания стержня) резко изменяются, что связано с их переходами из стеклообразного в высокоэластическое и из высокоэластического в вязкотекучее состояние.

Многие неорганические полимеры имеют сетчатое строение и, как органические реактопласты, не могут проявить высокоэластичность. Для сетчатых неорганических полимеров, как и для органических, имеющих трехмерную сетку, понятие «макромолекула» теряет смысл, поскольку все их атомы соединены в единую сетчатую структуру, образующую гигантскую сверхмакромолекулу.

Технология получения неорганических высокомолекулярных соединений, так же как и органических, основана на полимеризации и поликонденсации. Синтез неорганических полимеров сетчатого строения и формование из них изделий происходят одновременно, так же как и при изготовлении изделий из реактопластов.

Пластификация неорганических полимеров производится низкомолекулярными веществами и позволяет снизить температуру стеклования, аналогично тому, как это происходит при пластификации органических полимеров органическими пластификаторами. В качестве пластификаторов неорганических полимеров используют воду, спирты, аммиак, газы — азот и кислород, позволяющие снизить уровень межмолекулярного взаимодействия и увеличить интервал между температурами стеклования и текучести.

Неорганические полимеры склонны к образованию надмолекулярных структур. Различными методами установлено, что в структуре стекол имеются микронеоднородности, обладающие строгой упорядоченностью. Один структурно-упорядоченный элемент в стекле приходится на объем 10^{-28} см³. Размеры таких элементов, как прави-

ло, чрезвычайно малы (от 1 до 300 нм), поэтому существенного влияния на свойства стекол они не оказывают. В некоторых материалах с помощью зародышей кристаллизации специально создается двухфазная аморфно-кристаллическая структура, которая позволяет получать материалы с заданными свойствами.

На рис. 17.2 приведены фотографии микроструктуры неорганических полимеров на основе оксидов металлов, на которых отчетливо видны надмолекулярные образования, свидетельствующие о структурной упорядоченности этих материалов.

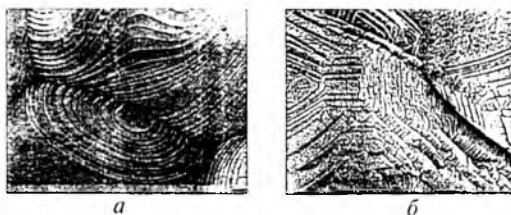


Рис. 17.2. Надмолекулярные структуры неорганических полимеров ($\times 10\,000$):
a — топливной таблетки UO_2 ; *б* — шпинели MgAl_2O_4

Макромолекулы безуглеродных линейных полиэлементооксидов, так же как и органических полимеров, обладают гибкостью. Распространенное мнение об отсутствии гибкости у макромолекул неорганических полимеров основано на том, что большинство безуглеродных природных полимеров (силикатов) имеют трехмерную структуру, жестко ограничивающую сегментальную подвижность макромолекул.

Физические и химические свойства неорганических полимеров принципиально отличаются от свойств органических и элементоорганических полимеров, что является следствием различий в структуре главной цепи. Они обладают высокой прочностью и твердостью, тугоплавкостью и жаростойкостью, износостойкостью и отличными диэлектрическими свойствами, химически и биологически инертны.

Благодаря этим свойствам неорганические полимеры находят широкое применение в качестве огнеупорных, жаропрочных и сверхпрочных конструкционных материалов. Из них делают катализаторы и адсорбенты, клеи и герметики с высокой теплостойкостью, эти материалы применяются при изготовлении лазерного и электронного оборудования. Широко используются неорганические полимеры в качестве строительных материалов, а также в ортопедии и стоматологии. И это только начало.

Таблица 17.1. Прогноз развития исследований и разработок в области керамических материалов и стекла

Новые технологии и открытия	Области промышленности	Социальный или технический эффект
Научные принципы конвергенции неорганических, органических и биологических материалов	Производство энергетических установок; утилизация отходов; производство сельскохозяйственной продукции; создание биофункциональных и «интеллектуальных» материалов	Повышение безопасности энергетических установок (в том числе атомных); увеличение продолжительности здоровой жизни; создание новых технологий сельскохозяйственного производства, экологически здоровой среды обитания человека
Научные принципы стандарта рО для расплавов оксидных систем (по аналогии с рН для водных растворов); мониторинг оксидных расплавов	Принципиально новые технологии производства цемента, стекла, металлов	Сокращение энергозатрат на единицу продукции, снижение стоимости строительных материалов; разработка новых типов стекол и ситаллов; изменение условий жизни человека
Физико-химические процессы в системах с наноразмерами; теоретические представления, учитывающие размер как физико-химический фактор, и представления о «пятом» состоянии вещества	Новые технологии производства материалов; новые машины и оборудование; многофункциональные микропроцессоры	Промышленное производство дешевых и долговечных бытовых предметов; развитие городской инфраструктуры
Принципы структурно-энергетического моделирования строения и свойств материалов; программы компьютерного моделирования большинства конструкционных материалов, изделий и конструкций	Дизайн и конструирование новых машин и механизмов	Резкое изменение условий и содержания труда материаловедов и конструкторов, сокращение числа работающих в неблагоприятных условиях; автоматизированное производство материалов и механизмов

В табл. 17.1 приведены прогнозы развития исследований в области неорганических полимерных материалов, которые показывают, что это направление материаловедческой науки должно привести к революционным изменениям в области создания новой техники.

Дальнейшее развитие использования этих материалов связано с необходимостью снижения их стоимости и расширения объемов производства.

Контрольные вопросы

1. Какие химические элементы могут образовывать неорганические полимерные материалы?
2. Какими связями соединены атомы в неорганических полимерных материалах?
3. Приведите примеры неорганических конструкционных материалов.
4. Какими важнейшими свойствами, присущими высокомолекулярным соединениям, обладают неорганические полимеры?
5. Какие физические состояния известны для неорганических полимеров?
6. Как можно классифицировать неорганические полимеры по отношению к нагреванию?
7. Можно ли пластифицировать неорганические полимеры?
8. Применимо ли понятие о надмолекулярной структуре к неорганическим полимерам?
9. Каковы отличительные свойства неорганических конструкционных материалов?

Глава 18

КОНСТРУКЦИОННЫЕ КЕРАМИКИ

Слово «керамика» происходит от греческого «керамос», что означает «глина». Считается, что первые керамические изделия появились 24 000 лет тому назад.

Керамика — самый старый искусственный материал, известный человеку с древних времен, а именно с середины каменного века, когда человек научился гончарному делу и начал изготавливать бытовые изделия из обожженной глины. В Древней Греции и Древнем Риме люди обжигали кирпичи из глины для строительства зданий, водопровода и других сооружений.

18.1. Развитие производства конструкционных керамик

Сегодня объемы производства различных материалов и изделий из керамик, включая кирпич и цемент, многократно превышают объемы производства всех металлов и органических полимеров, составляя около 10^{10} т.

Привычные для нас фаянс, фарфор, кирпич, черепица — это керамики, изготавливаемые из различных сортов глины, от состава которой зависят свойства получаемых изделий. Такие керамики имеют трехфазное строение и состоят из кристаллической и аморфной фаз и газовых включений. Основным недостатком керамик из обожженной глины являются низкая прочность и высокая хрупкость.

В отличие от этих керамических материалов современные конструкционные керамики имеют кристаллическое строение без примесей аморфной стекловидной фазы, а их плотность приближается к теоретическому значению. Пористость конструкционных керамик не превышает 0,5 %.

Конструкционные керамики впервые появились в 60-х годах прошлого века как результат получения и переработки синтетического мелкодисперсного порошка — оксида алюминия высокой чистоты.

Серьезные успехи в создании новых керамических материалов с уникальными свойствами появились только в начале восьмидесятых годов прошлого века. В это время только в США созданием конструкционных керамик занимались более 1000 фирм, а инвестиции в эту область науки и техники ежегодно составляли сотни миллионов долларов.

Таблица 18.1. Направления научных исследований в области создания керамик и стекла

Принципиальные технологии	Новые материалы
Развитие теоретических представлений и методов исследования строения стекла; технология оптического и технического стекла	Материалы для лазерной техники, волоконно-оптической связи, нелинейной оптики
Развитие диссоциативной теории разрушения хрупких тел; технология специальных бронеконструкций	Материалы для обеспечения безопасности военной техники, помещений, зданий и персонала
Технология биосовместимых материалов; технология особо чистых материалов заданного состава	Биосовместимые остео- и дентопротезы для восстановительной хирургии
Кинетическая теория стеклования и фазообразования; технология ситаллов и неорганических волокон	Высокопрочные кварцевое, базальтовое стекловолокно и ткани; ситаллы, сигран, пирокерам
Развитие химии и физической химии коллоидных оксидных систем; золь-гель-технология стеклообразных и керамических материалов	Нанодисперсные материалы: современные технические и бытовые изделия из стекла и керамики
Развитие теории поверхностных явлений в стеклообразных и керамических материалах. Технология многофункциональных покрытий	Абляционные и теплозащитные покрытия; облегченная стеклотара; антикоррозионные и химически стойкие покрытия и эмали
Открытие явления трансформационного упрочнения в оксиде циркония; развитие физико-химических представлений о взаимосвязи состава, структуры, дисперсности, свойств керамик; технология специальных керамик	Машиностроительная керамика, детали адиабатического керамического двигателя; носители катализаторов, фильтры, мембраны и др.

Объемы производства современных конструкционных керамик сравнительно невелики, но быстро растут благодаря интенсивным исследованиям и развитию новых технологий, разработанных в последней четверти двадцатого столетия (табл. 18.1).

Керамики играют важную роль в развитии атомной энергетики, космической техники, авиации, машиностроения, медицины и других отраслей экономики. По оценкам специалистов, они способны произвести революционные изменения во многих областях техники.

В ближайшие 10 лет ожидается десятикратное увеличение объемов производства изделий из конструкционных керамик, которые будут работать при критических тепловых и механических нагрузках. Это станет возможным благодаря разработке технологий производства сырьевых материалов с новыми свойствами и способов переработки их в изделия, отвечающие требованиям машиностроения, электротехники и электротехники, оптики и ядерной энергетики, медицины и биологии, других отраслей экономики.

Для этого требуется развитие не только и не столько технологических наук, но, прежде всего, выполнение фундаментальных исследований в области физики твердого тела, физико-химического материаловедения и других естественных наук.

18.2. Структура и свойства конструкционных керамик

Конструкционные керамики — это поликристаллические материалы на основе соединений неметаллов III—VI групп Периодической системы элементов Д.И. Менделеева друг с другом или с металлами, полученные с помощью технологических процессов, обеспечивающих их связывание и консолидацию. Под технологическими процессами консолидации имеются в виду все виды спекания, а также детонационные и газотермические процессы формирования необходимой структуры керамик.

Конструкционные керамики весьма разнообразны, поскольку их можно изготавливать из различного сырья. Наибольший интерес для производства конструкционных керамик представляют следующие соединения: оксид алюминия (Al_2O_3), диоксид циркония (ZrO_2), карбид кремния (SiC), карбид и силицид бора (B_4C и B_4Si), нитриды бора и алюминия (BN и AlN), нитрид кремния (Si_3N_4), бориды, нит-

риды и карбиды переходных металлов IV—V групп Периодической системы элементов и некоторые другие.

Кристаллические структуры керамик, получаемых из такого многообразия сырьевых материалов, различны. Но при этом важно, что кристаллы керамик всегда образованы двумя видами атомов, имеющих существенно различающиеся размеры.

Вышеперечисленные соединения состоят из анионов и катионов. Анионы (неметаллов O, C, N, B и др.) существенно больше катионов (металлов Al, Zr, Hf, Ta, Nb, Ti, W, В и др.). Каждый катион окружает себя несколькими анионами, образуя кристалл. В зависимости от соотношения их размеров количество анионов, окружающих катион металла, различно. С увеличением этого соотношения растет и количество анионов, входящих в кристалл.

Керамики, образованные различными атомами, могут иметь формы взаимного расположения катионов и анионов, показанные на рис. 18.1.

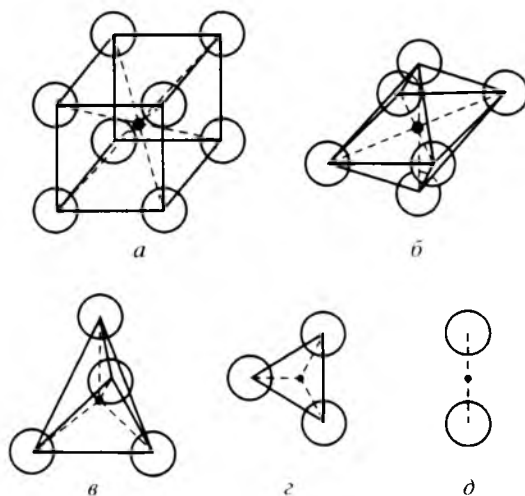


Рис. 18.1. Формы взаимного расположения атомов в кристаллах керамик: *a* — кубическая ($1,0 > r > 0,7$); *b* — октаэдрическая ($0,7 > r > 0,4$); *v* — тетраэдрическая ($0,4 > r > 0,2$); *z* — тригональная; *d* — линейная координация; *r* — отношение диаметров катиона и аниона

Физические и механические свойства керамик определяются характером химических связей и кристаллической структурой. Основные типы химических связей в керамиках — ионные и ковалентные

с преобладанием последних, что определяет высокую химическую стойкость, прочность и термостойкость этих материалов. Для сравнения: прочность связи $C-C$ в органических полимерах — 83 ккал, а энергия связи $Si-O$ составляет 106 ккал. В результате неорганические полимеры на основе кремния более термостойки и прочны по сравнению с органическими.

Широкий интерес к конструкционным керамикам объясняется их уникальными свойствами. К ним следует отнести:

- высокие прочностные свойства;
- высокую твердость и жесткость;
- чрезвычайно высокую износостойкость;
- исключительную химическую стойкость;
- низкую плотность;
- высокую термостойкость;
- радиационную стойкость;
- высокие диэлектрические свойства.

Некоторые свойства ряда керамик приведены в табл. 18.2.

Таблица 18.2. Свойства конструкционных керамик

Свойства	Единица измерения	Основа			
		нитрид кремния	карбид кремния	диоксид циркония	оксид алюминия
Плотность	г/см ³	3,26	3,12	6,0	3,4
Прочность при изгибе: при 293 К при 1473 К	МПа	750 400	450 450	1000 —	600 200
Модуль упругости	ГПа	290	420	320	350
Температурный коэффициент линейного расширения $\times 10^6$ при 1473 К	К ⁻¹	3,2	4,6	11,4	8,4
Теплопроводность	Вт/(м·К)	9,3	46,4	1,55	10,85
Сопротивление тепловому удару	К	770	500	570	500
Увеличение массы при окислении (100 ч, 1537 К)	мг/см ³	1,2	0,02	0	0

В табл. 18.3 приводятся температуры плавления различных керамик и тугоплавких металлов.

Таблица 18.3. Температуры плавления керамик и тугоплавких металлов

Материал	Температура плавления $t_{пл}, ^\circ\text{C}$	Материал	Температура плавления $t_{пл}, ^\circ\text{C}$
Карбид гафния HfC	~4150	Оксид бериллия BeO	2570
Карбид тантала TaC	3850	Карбид кремния SiC	2500
Карбид циркония ZrC	3520	Циркон $\text{ZrO} \cdot \text{SiO}_2$	2495
Карбид ниобия NbC	3500	Ниобий Nb	2468
Вольфрам W	3370	Карбид бора B_4C	2450
Нитрид тантала TaN	3350*	Оксид алюминия Al_2O_3	2050
Борид гафния HfB_2	3250	Оксид хрома Cr_2O_3	1990
Карбид титана TiC	3120	Хром Cr	1830
Оксид тория ThO_2	3110	Торстерит $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$	1830
Борид циркония ZrB_2	3060	Муллит $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	1810
Борид тантала TaB_2	3000	Титан Ti	1800
Тантал Ta	2996	Платина Pt	1772
Борид титана TiB_2	2980	Оксид кремния (кristобалит)	1715
Карбид вольфрама WC	~2850	Оксид титана TiO_2	1605
Оксид магния MgO	2798	Палладий Pd	1554
Оксид циркония ZrO_2	2770	Железо Fe	1527
Нитрид бора BN	2730*	Кобальт Co	1490
Молибден Mo	2622	Никель Ni	1455

* Вещество сублимирует.

Из приведенных данных видно, что наиболее тугоплавкие виды керамик существенно превосходят по температуре плавления все жаростойкие металлы.

Благодаря тому, что керамики не окисляются, они чрезвычайно химически устойчивы, не подвержены коррозии и радиационному воздействию. Керамики обладают высокой биологической совместимостью с биологическими тканями.

Изделия из конструкционных керамик обладают чрезвычайной прочностью и сопротивлением эрозионному износу, высокой твердостью и рядом других специальных свойств.

Широкая номенклатура сырьевых материалов, пригодных для синтеза конструкционных керамик, позволяет получать материалы с заданными свойствами, т. е. конструировать не только изделие, но и материал.

Технические свойства керамик в сильной степени зависят от их структуры. Наличие в них дефектов не позволяет получать материал со стабильными характеристиками. Для керамик характерны дефекты, присущие и другим кристаллическим материалам: включение атомов примесей, вакансии, дислокации, дефектные границы зерен, дефекты внешней поверхности, поры, трещины и др. Эти дефекты могут оказывать на изделия из керамик совместное влияние.

При серийном изготовлении изделий из керамик необходимо оценивать их надежность, которая зависит от наличия перечисленных выше дефектов структуры, образующихся на различных стадиях технологического процесса.

Важнейшим способом борьбы с образованием дефектов структуры является строгий входной контроль качества поступающего сырья и материалов, а также тщательное соблюдение технологических режимов производства изделий из керамик.

18.3. Классификация конструкционных керамик

Если учитывать возможность производства керамик из очень широкого набора сырьевых материалов, большое значение для их рационального использования имеет классификация, которая проводится по химическому составу, структуре и функциональному назначению.

По химическому составу керамики подразделяются на оксидные и бескислородные (карбидную, нитридную, сульфидную, фторидную). *По структуре* керамики делятся на тонкозернистую и грубозернистую. Наиболее подробна классификация керамик *по функциональному назначению* (табл. 18.4).

Таблица 18.4. Классификация керамик по функциональному назначению

Вид керамики	Основные свойства	Области применения
Термостойкая	Жаропрочность, огнестойкость	Огнеупоры для футеровки печей, электроды для металлургии, теплозащитные материалы, тигли
Оптическая	Прозрачность, люминесцентность, светочувствительность	Устройства записи информации, фотопреобразователи, дисплеи, оптические квантовые генераторы, волноводы, фотобатарей, фототиристоры
Химическая	Способность к адсорбции, каталитическая активность, коррозионная стойкость	Сорбенты, катализаторы, электроды магнетогидродинамических генераторов, элементы химических реакторов
Биологическая	Биологическая совместимость, устойчивость к физиологической среде	Стоматология, ортопедия, кардиохирургия (клапаны сердца)
Машиностроительная	Твердость, прочность, модуль упругости, термостойкость, триботехнические свойства	Ракетная техника, двигатели внутреннего сгорания, турбиностроение, режущий, шлифовальный, штамповочный и пресс-инструмент, подшипники
Ядерная	Радиационная стойкость, огнеупорность, жаростойкость	Ядерная энергетика (футеровка реакторов, поглотители излучения, поглотители нейтронов, экраны)
Сверхпроводящая	Сверхпроводимость	Электронная техника (квантовые интерферометры, элементы памяти, усилители, сепараторы, томографы)
Электрическая	Электропроводность, электроизоляционные, сегнетоэлектрические, пьезоэлектрические свойства	Нагревательные элементы, терморезисторы, изоляторы, конденсаторы, солнечные батареи, электрофильтры
Магнитная	Магнитные	Лента для аудио-, видеозаписи, элементы памяти компьютеров, магнитопроводы, СВЧ-антенны, постоянные магниты

18.4. Технология производства изделий из конструкционных керамик

Технология изготовления изделий из технических керамик многообразна и зависит от их назначения и конструкции.

Однако, независимо от этого, она обязательно включает следующие стадии процесса:

- изготовление дисперсных порошков требуемого качества;
- приготовление шихты необходимого состава;
- формование заготовки получаемого изделия;
- сушку заготовки;
- предварительное спекание порошков;
- механическую обработку спеченной заготовки до заданных чертежом размеров и качества поверхности;
- окончательное спекание;
- сертификационные испытания на соответствие стандарту.

Микроструктура и технические свойства изделий из керамик формируются на всех стадиях технологического процесса: от производства дисперсных порошков до окончательной термообработки.

Изготовление дисперсных порошков требуемого качества. Прочностные свойства керамик весьма чувствительны к *дисперсности порошков* (рис. 18.2).

Как видно из приведенных на рис. 18.2 данных, уменьшение размеров зерен способствует увеличению прочности керамики. Это объясняется тем, что при измельчении происходит уменьшение количе-

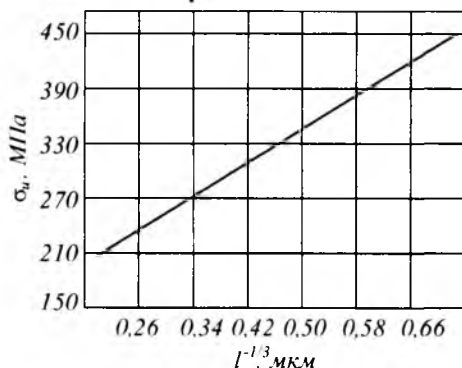


Рис. 18.2. Влияние размера частиц (l) на прочность при изгибе (σ_n) керамики из $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, дисперсионно упрочненной MgO

ства дефектов в частицах порошков. Поэтому для производства высококачественных конструкционных керамик используются порошки высокой чистоты с размером частиц не более 1 мкм. Их изготовление дорого и требует специальных технологий, поскольку работа, которую необходимо произвести для диспергирования материалов, возрастает с уменьшением размеров частиц.

В зависимости от размеров частиц $l_{\max}$ порошки подразделяют на ультрадисперсные (размер частиц до 0,5 мкм), ультратонкие (0,5—10 мкм), тонкие (10—40 мкм), средней крупности (40—250 мкм) и крупные (250—1000 мкм).

Дисперсность порошков определяет величину их удельной поверхности $S_{уд}$, которая составляет, как правило, $10^{-2}—2 \cdot 10^2$ м²/г. Это важнейшая характеристика порошков, поскольку взаимодействие между частицами порошка начинается на их поверхности, и чем она выше, тем интенсивнее взаимодействие.

Кроме удельной поверхности, важнейшими технологическими характеристиками порошков являются насыпная плотность ρ_n , угол естественного откоса, текучесть, уплотняемость, прессуемость и формуемость. В табл. 18.5 приведены некоторые характеристики исходных порошков для производства керамики.

Таблица 18.5. Характеристики некоторых ультрадисперсных порошков

Страна-изготовитель	Марка	Состав	Свойства		
			$S_{уд}$, м ² /г	$l_{\max}$, мкм	ρ_n , кг/м ³
Великобритания	SC110Y	Диоксид циркония ZrO_2	20	0,5	1550
Россия, США	H-5000	Оксид алюминия Al_2O_3	30	0,04—0,10	3810

Изготовление порошков необходимой дисперсности производится путем *механического измельчения* в вибрационных и шаровых мельницах. Для тонкого и сверхтонкого измельчения наиболее рационально использовать вибрационные измельчители. В качестве дисперсионной среды при измельчении используют безводные спирты, циклогексанон и другие легкокипящие жидкости.

Для облегчения измельчения используют поверхностно-активные вещества (ПАВы), которые способствуют разрушению исходных ма-

териалов и препятствуют агрегированию вновь образующихся частиц. Они уменьшают удельную поверхностную энергию твердого тела и тем самым уменьшают его прочность и облегчают образование новой поверхности.

В качестве ПАВов используют олеиновую кислоту, соли органических жирных кислот и другие вещества, содержание которых не должно превышать 0,1—0,5 % от массы измельчаемых порошков.

Механические методы измельчения не позволяют получать порошки с удельной поверхностью более $6 \text{ м}^2/\text{г}$. Альтернативой механическому диспергированию является конденсационный метод получения высокодисперсных порошков. Образование конденсированных частиц происходит из метастабильных (пересыщенных) паров, растворов или расплавов веществ. Такой метод реализуется при плазмохимическом синтезе, синтезе в струе нагретого водорода, газофазном реакционном осаждении, в золь-гель и криохимическом процессах. Все эти технологии сложны, дорогостоящи и требуют специального оборудования, вследствие чего широкого применения пока не находят.

При механическом диспергировании получают полидисперсные порошки. На рис. 18.3 показана кривая распределения частиц порошка карбида кремния марки В10, показывающая, что в порошке присутствуют частицы размером от 0,2 до 5,0 мкм.

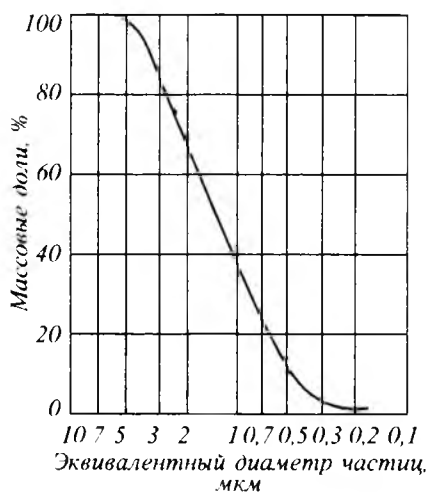


Рис. 18.3. Кривая распределения частиц порошка карбида кремния

Поэтому с целью обеспечения керамике высоких прочностных свойств порошки фракционируют по крупности, отбирая фракции узкого размерного состава.

Приготовление шихты необходимого состава. Для составления шихты используют высокоточную дозировку и смешение.

Формовочные массы содержат временные связующие, которые удаляются после формования заготовки. В качестве временных связующих применяются растворы и эмульсии органических соединений, таких как поливиниловый спирт, крахмал, парафины, соли жирных кислот, а также латексы, полимерные смолы и другие вещества.

Помимо связывания порошков на стадии формования заготовки эти добавки выполняют и другие функции: пластифицирующие, пеногасящие, эмульгирующие и др. Поэтому в состав связующих могут входить несколько веществ.

К связующим предъявляют ряд специальных требований, вытекающих из их функций и технологии формования заготовки. После формования большая часть связующего отделяется от отформованной заготовки. Оставшаяся часть разрушается на первой стадии спекания при температуре 200—500 °С. Выбор связующих производится с учетом свойств порошков и особенностей технологии формования.

Формование заготовки получаемого изделия. В производстве керамик используют следующие технологии формования заготовок: полусухое прессование, пластическое формование и шликерное литье. Технология формования определяет содержание связующего в формовочной смеси. При полусухом прессовании смесь содержит до 10 % по массе связующего, при пластическом формовании — 7—15 % по массе и при шликерном литье содержание связующего достигает 35 %.

С уменьшением количества связующего требуется более высокое давление формования. Так, если при шликерном литье возможно отформовать заготовку при давлении 0,98 МПа, то при пластическом формовании необходимо создавать давление от 0,98 до 200 МПа, а при полусухом прессовании удельное давление достигает 1000 МПа.

Процесс *полусухого прессования* осуществляется на гидравлических и механических прессах в разъемных пресс-формах из инструментальной стали. Очень крупные изделия диаметром до трех метров можно прессовать с помощью эластичной резиновой диафрагмы в среде жидкости, которая равномерно передает давление по всей по-

верхности изделия. Такая технология называется изостатическим, или гидростатическим, прессованием.

Проводятся работы по использованию для прессования ударной взрывной волны, которая позволяет создать сверхвысокое давление 40—70 ГПа. Распространение взрывной волны со скоростью 6,2 км/с позволяет получать практически монолитную заготовку: содержание пор в заготовках, отформованных таким способом, составляет 2—5 %, в то время как заготовки, полученные гидростатическим прессованием под давлением 470 МПа, имеют до 20 % пор.

Пластическое формование заготовок производится способом экструзии через фильеру заданной геометрии. По этой технологии получают длинномерные заготовки с постоянным поперечным сечением. Процесс пластического формования состоит из трех стадий: подготовки формовочной массы, экструзии и сушки, во время которой удаляется связующее.

Шликерное литье осуществляется при низком давлении в форму из пористого материала. Через поры отводится большая часть связующего, содержание которого в шихте достигает 80 % от объема формовочной массы. Для изготовления пористых форм используют гипс, после отверждения которого в стенках формы образуются капилляры. После выхода основной массы связующего через капилляры формы в заготовке остается незначительное количество жидкости — не более 5—10 % по объему.

Стоимость таких форм низкая, но они недолговечны и для серийного производства заготовок не применяются. Поэтому чаще шликерное литье осуществляется в стальные формы. Жидкое связующее при такой технологии формования отделяется из отформованной заготовки путем его поглощения гидрофильным материалом, в который помещается отформованная заготовка.

Существуют и другие способы шликерного литья: пленочное литье, горячее шликерное литье под давлением. Отличительной особенностью всех способов шликерного литья является большое содержание связующего в шликерной массе и необходимость его отвода из отформованной заготовки.

Наиболее ответственной стадией процесса производства изделий из конструкционных керамик является обжиг, при котором происходит *спекание порошков* и превращение их в монолитную структуру. При спекании происходят различные процессы, в том числе уплотнение, усадка, рост зерен и, самое важное, синтез неорганического по-

лимерного материала с принципиально новой по сравнению с исходными порошками, структурой.

Современная наука разработала различные модели этого процесса, позволяющие управлять им с целью получения изделий с требуемыми техническими характеристиками.

Разработаны способы активирования спекания путем повышения температуры процесса, увеличения дисперсности исходных порошков, проведения спекания в вакууме, введения специальных добавок, создания дефектности кристаллической структуры исходных порошков. Применение многих из этих способов связано со значительным увеличением материальных и энергетических затрат, вследствие чего не всегда экономически целесообразно.

Спекание порошков. Наиболее распространено спекание под давлением, называемое *горячим прессованием*. Такое прессование может быть одно-, двухсторонним и изостатическим. Из-за высокой температуры спекания пресс-формы для горячего прессования изготавливают из графита. Долговечность графитовых форм невелика: они не выдерживают более 10 циклов формования.

Горячее прессование используется для производства изделий из керамик на основе тугоплавких порошков, из которых другими способами получить изделия без пор не удастся. Оно проводится при температуре 1500—2500 °С. На рис. 18.4 показан режим изостатического прессования карбидвольфрамовой керамики:

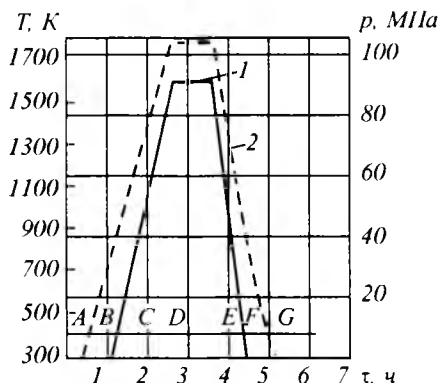


Рис. 18.4. Режим изостатического прессования карбидвольфрамовой керамики: 1 — температура; 2 — давление; A — приложение нагрузки; B — герметизация и вакуумирование; C — подпрессовка, нагревание, прессование; D — выдержка под давлением при заданной температуре; E — охлаждение; F — снятие давления; G — выгрузка изделия из пресс-формы

ского горячего прессования изделий из карбидвольфрамовой керамики.

Из приведенных данных видно, что прессование состоит из нескольких стадий, характеризующихся своими температурой, давлением и продолжительностью.

Режимы прессования для каждого вида керамики подбираются индивидуально. Давление в форме, в которой производится спекание, создается с помощью расплавленного металла. Как видно из приведенных данных, процесс спекания длителен и многостадийен. Большое значение для получения изделий с высокими свойствами имеет оптимальный температурно-временной режим. Спекание проводят в микроволновых печах с очень низкой тепловой инерционностью и большой удельной мощностью.

Параметры процесса спекания и, в частности, скорость изменения температуры при нагревании и охлаждении, изменение давления прессования контролируются и регулируются в автоматическом режиме по разработанным математическим моделям. Это позволяет управлять процессами уплотнения и роста зерен, формирования структуры керамики.

Механическая обработка спеченной заготовки до заданных чертежом размеров и качества поверхности. Не менее важной стадией процесса производства изделий из керамик является финишная механическая обработка, при которой их форма, размеры и качество поверхности доводятся до заданных требований.

Обработка керамических изделий производится резанием, шлифованием и полированием. Применяемые для этого оборудование, инструмент и технологии отличаются от используемых при обработке металлов, так как из-за чрезвычайно высокой твердости обработка керамик очень затруднена.

Механическая обработка высокопрочной конструкционной керамики производится с помощью алмазного инструмента. Резание керамики целесообразно осуществлять при скорости 20—100 м/мин (0,3—1,5 м/с). Применение смазывающе-охлаждающих жидкостей облегчает резание и увеличивает долговечность режущего инструмента.

Механическую обработку изделий проводят в два этапа. Первичная обработка выполняется после предварительного спекания, когда твердость и прочность материала еще не достигли своих максимальных значений. Чистовая обработка проводится после принятия изделием окончательной формы и полного спекания материала.

Увеличение чистоты поверхности керамических деталей существенно повышает их прочность и долговечность, поэтому для шлифовки и полировки изделий разработаны специальные технологии. Изделия из электропроводящей керамики обрабатывают электроэрозионным и электрохимическим способами. Разработаны технологии ультразвуковой и гидродинамической обработки высокопрочных керамик, в которых используются абразивные суспензии для резки и шлифовки изделий.

Лазерная¹ обработка изделий из керамик позволяет доводить их до заданного качества без использования абразивного инструмента или абразивных суспензий. С ее помощью можно обрабатывать материалы с высокой твердостью, хрупкостью и прочностью.

Лазерная обработка состоит в том, что луч лазера фокусируется с помощью оптической системы на обрабатываемое изделие, и часть его энергии идет на плавление и удаление материала. При обработке пазов и отверстий лазер работает в импульсном режиме, а при резке — в непрерывном.

Для изготовления отверстий и пазов в изделиях из керамик механические способы мало пригодны, вместо них используются электрическая и оптическая обработка.

Для этих целей используют также *импульсное воздействие*, заключающееся в том, что инструмент возбуждается в ультразвуковом диапазоне частот (~16—30 кГц) с амплитудой 15—50 мкм при постоянном контакте с заготовкой. При этом абразивные зерна струей подаются на режущую кромку инструмента и ударным воздействием удаляют микрочастицы керамики в зоне, где нужно сделать отверстие.

Финишная обработка изделий из керамики. Основными видами финишной обработки изделий из керамики являются шлифование и полирование. Наряду с их использованием начинают применяться новые, более производительные методы, позволяющие получить и более высокое качество поверхности изделий. Обработка с помощью *упругого излучения*, основанная на упругом разрушении, позволяет получить точность, близкую к размерам атомов. Такую же точность можно получить и методом *гидрофлотационного полирования*, при котором не происходит непосредственного контакта инструмента (струи жидко-

¹ *Лазер* — это аббревиатура из первых букв английских слов «light amplification by stimulated emission of radiation», что переводится как «усиление света при помощи индуцированного излучения».

сти) с заготовкой. Эти технологии позволяют управлять качеством изделий на наноуровне.

Стоимость обработки и доводки изделий из керамики высока, она на несколько порядков выше стоимости обработки конструкционных сталей. Вместе со стоимостью контроля качества изделий из керамик она составляет большую часть их себестоимости.

Контроль качества изделий из керамик. Для получения деталей из керамик гарантированного качества необходим контроль соблюдения технологических параметров на всех стадиях производства. Но даже при жестком контроле качества сырья и технологии производства имеются статистические отклонения свойств изделия от среднего значения. Кроме того, в процессе эксплуатации под действием нагрузок появляются новые дефекты. Учитывая это, необходимо знать гарантированные сроки эксплуатации конкретных изделий в заданных условиях. Существующие способы оценки долговечности керамических изделий основаны на закономерностях линейной механики разрушения.

Оценка свойств конструкционной керамики производится комплексно с определением прочностных, термических, теплофизических свойств, твердости, ударной вязкости и других характеристик. Испытания проводятся в статических и динамических условиях. Количество определяемых характеристик должно быть необходимым и достаточным для того, чтобы не завышать себестоимость изделий и в то же время получить полное представление о его качестве.

Учитывая, что изделия из керамик используются в наиболее ответственных конструкциях машин, а также то, что они пока еще не отличаются стабильностью свойств, производят 100%-ный неразрушающий контроль качества, стоимость которого составляет более 50 % стоимости готовой продукции (табл. 18.6). Поскольку размеры критических дефектов конструкционной керамики чрезвычайно малы, то разрешающая способность используемых методов контроля должна быть высокой: не более 20—50 мкм.

Таблица 18.6. Состав затрат в себестоимости изделий из конструкционной керамики

Статья затрат	Доля затрат, %
Стоимость спеченной заготовки	11
Стоимость финишной обработки	38
Стоимость контроля качества	51

В настоящее время для контроля качества изделий из керамики используются рентгеновская и ультразвуковая дефектоскопия. *Рентгеновская дефектоскопия* основана на использовании острофокусных трубок с мягкими рентгеновскими лучами.

Ультразвуковая диагностика заключается в сканировании сфокусированного датчика по поверхности детали для обнаружения рассеяния энергии дефектным участком. Оба метода позволяют выявлять дефекты размером от 50 мкм.

Существуют и другие, более точные методы неразрушающего контроля качества керамических изделий (табл. 18.7).

Таблица 18.7. Методы неразрушающего контроля качества керамики

Метод	Физическое содержание метода
Вакуумный	Регистрация падения вакуума в замкнутом объеме контролируемого объекта из-за наличия сквозных дефектов
Индуктированного излучения	Регистрация излучения, генерируемого контролируемым объектом при постороннем воздействии
Компрессионный	Регистрация индикаторной жидкости и газов, проникающих под давлением в сквозные дефекты
Отраженного излучения (эхо-метод)	Регистрация волн, отраженных от дефекта или поверхности раздела двух сред
Прошедшего излучения (теневого метод)	Регистрация волн, прошедших сквозь контролируемый объект
Рассеянного излучения	Регистрация волн, рассеянных дефектом или поверхностью раздела двух сред
Резонансный	Регистрация параметров резонансных колебаний, возбужденных на участке контролируемого объекта
Реверберационный	Регистрация времени реверберации акустических волн, возбужденных в контролируемом объекте
Свободных колебаний	Регистрация свободных колебаний, возбужденных в контролируемом объекте
Собственного излучения	Регистрация собственного излучения контролируемого объекта

Окончание табл. 18.7

Метод	Физическое содержание метода
Тепловой контактный	Контактная регистрация температуры контролируемого объекта
Термоэлектрический	Регистрация термо-ЭДС непосредственно от контролируемого объекта
Трибоэлектрический	Регистрация величины электрических зарядов, возникающих в контролируемом объекте при трении разнородных материалов
Эмиссионный	Регистрация акустических волн, возникающих при пластической деформации участка контролируемого объекта

Эти методы пока дороги и не могут использоваться при массовом производстве. Поэтому актуальной задачей развития использования керамик в конструкциях машин является разработка достоверных, доступных и недорогих способов неразрушающего контроля.

18.5. Особенности конструирования изделий из керамик

Наряду с уникальными техническими свойствами, присущими конструкционным керамкам, у них имеются и некоторые недостатки, которые необходимо учитывать при конструировании изделий.

Керамики обладают высокой хрупкостью, низкой способностью к упругой и пластической деформациям, недостаточной работоспособностью при растягивающих и изгибающих нагрузках.

Поэтому при проектировании изделий из керамик следует:

- минимизировать растягивающие и изгибающие напряжения;
- исключать острые углы, создавать плавные переходы поверхностей, в зоне концентрации напряжений предусматривать кольцевые канавки;
- снижать термические напряжения, создавать стабильные тепловые режимы эксплуатации;
- исключать точечные нагрузки, стремиться рассредоточить механические нагрузки;

- предусматривать возможность компенсации разницы температурных коэффициентов линейного расширения разнородных материалов, работающих в контакте с керамической деталью;
- стремиться заменять детали сложной геометрической формы на несколько деталей простой формы.

Некоторые примеры конструирования деталей из керамик приведены на рис. 18.5.

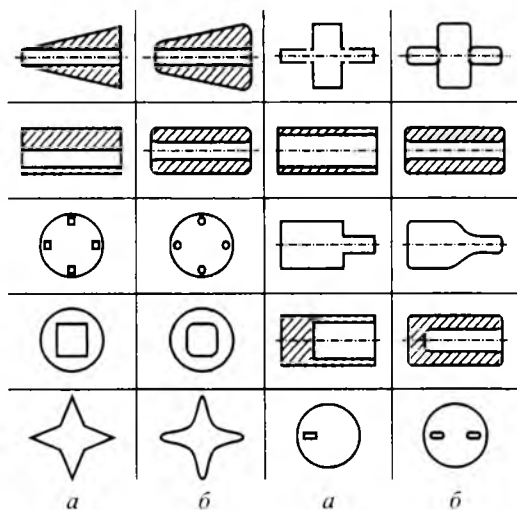


Рис. 18.5. Примеры конструирования деталей из керамик:
а — плохо; б — хорошо

Реальные конструкции машин являются комбинированными, т. е. их детали изготавливают из различных материалов. Так, детали, работающие в напряженных температурных, абразивных условиях, изготавливают из керамик, а для работы в более мягких условиях применяют детали из сталей и других материалов. Поэтому при создании конкретных изделий очень часто требуется соединение двух разнородных материалов в единое целое. Кроме того, часто по технологическим соображениям бывает целесообразно изготовить изделие из нескольких частей из одного материала.

Для соединения деталей из керамик между собой или с деталями из других материалов используют склеивание специальными клеями, а также пайку и сварку с использованием промежуточных прослоек, вакуума и других приемов.

18.6. Применение конструкционных керамик

Применение конструкционных керамик, несмотря на высокую стоимость и некоторые отмеченные выше недостатки, постоянно расширяется, что связано с их многочисленными уникальными достоинствами. Керамики широко используются в различных отраслях экономики, наибольшее применение уже сейчас они находят в станкостроении, для производства режущего инструмента, в ракетно-космической, оборонной, авиационной промышленности, в теплоэнергетике, в медицине и трансплантологии.

В *станкостроении* из керамик изготавливают мерительный инструмент, узлы прецизионных станков, работающие без смазки, базовые опоры скольжения станков, подшипники, работающие без смазки, с ресурсом работы в 100 раз больше, чем у стальных.

Широко используют керамики для производства *режущего инструмента*, который может длительно работать при высокой температуре в зоне резания без изменения режущих свойств.

В табл. 18.8 приведены сравнительные свойства материалов, используемых для изготовления режущего инструмента, из которых видно, что по всем важнейшим показателям керамика на основе оксида алюминия превосходит другие материалы.

Таблица 18.8. Сравнительные свойства керамик, используемых для изготовления режущего инструмента

Наименование показателя	Единица измерения	Материал		
		быстрорежущая сталь	твердый сплав P10	керамика на основе Al_2O_3
Твердость по Виккерсу HV10	—	850	1700	2100
Температура размягчения	°C	550	1100	1500
Температура начала образования окалины	°C	800	800	—

Режущий инструмент изготавливается из керамик на основе нитридов бора и кремния, оксидов кремния, алюминия, циркония.

Применение керамик для производства режущего инструмента связано с их высокой твердостью и износостойкостью. Использование керамик позволяет в несколько раз повысить долговечность инструмента и скорость обработки материалов, а также точность обработки, уменьшить шероховатость поверхности.

Все это удешевляет и упрощает обработку, сокращает расход энергии, улучшает условия труда.

В *сельскохозяйственном* машиностроении из керамик изготавливают высокоточные форсунки для распыления химикатов, отличающиеся чрезвычайно высокой долговечностью при работе с агрессивными и абразивными средами. Применение керамик для изготовления рабочих поверхностей плугов и культиваторов почвы многократно повышает их работоспособность по сравнению со стальными.

В *текстильном* машиностроении из технических керамик изготавливают нитепроводники различной конструкции, позволяющие повысить производительность прядильных станков и качество пряжи.

Применение технических керамик в *химическом и нефтяном* машиностроении обязано их высокой химической стойкости и сопротивлению эрозионному износу. В частности, из керамик изготавливают насадки буровых долот и сопел пескоструйных аппаратов, что повышает долговечность их работы в несколько раз.

Из керамик изготавливают шаровые краны, поворотные заслонки, игольчатые клапаны, вентили и другую запорную арматуру, устойчивую к износу абразивными суспензиями. Такую арматуру используют в химической, целлюлозно-бумажной промышленности, где она обеспечивает высокую работоспособность и низкий коэффициент трения при температуре до 300—350 °С. В бумагоделательных машинах применяют гидроклапаны и покрытия рабочих поверхностей, работающих в условиях абразивного износа, что повышает их работоспособность и снижает энергопотребление.

Керамики применяют для изготовления *бронезащиты* как людей, так и военной техники. В *ракетно-космическом* машиностроении альтернативы использованию керамик нет, так как поверхность летательных аппаратов при прохождении плотных слоев атмосферы с высокой скоростью разогревается почти до 2000 °С. Для этих целей изготавливают многослойную керамическую теплозащиту, слои которой имеют различную структуру (волоконистую, пористую и монолитную).

Помимо высокой термостойкости и сопротивления эрозионному износу обтекатели головных частей ракет из этих материалов сохраняют радиопрозрачность даже при высоких температурах: диэлектрические характеристики некоторых видов керамики практически не изменяются при повышении температуры до 1200—1400 °С.

Применение керамики в *атомно-энергетическом* машиностроении обязано ее высокой теплостойкости и устойчивости к интенсив-

ному радиационному облучению. Из керамики изготавливают тепло-выделяющие элементы (ТВЭЛы), несущие конструкции, отражатели, защитные экраны, системы контроля и управления и другие узлы атомных реакторов.

Керамики успешно применяются в *металлургии* благодаря высокой огнестойкости и устойчивости к расплавленному металлу. Для этих целей используются керамики на основе Si_3N_4 и SiC . Из них изготавливают устройства для плавки и транспортировки расплавов металлов, различные тигли, пресс-формы для непрерывного литья, штампы.

Благодаря сочетанию низкой плотности, высокой прочности, износостойкости и низкого коэффициента трения керамики широко применяются в *триботехнике*. Для изготовления триботехнических керамик, помимо уже упоминавшихся нитрида и карбида кремния, используют оксиды циркония (ZrO_2) и алюминия (Al_2O_3). Из нитрида кремния делают подшипники скольжения и качения. Такие подшипники не требуют смазки, они долговечнее стальных в десятки раз и применяются в наиболее ответственных узлах машин. Например, подшипник вала ротора вертолета, изготовленный из керамики, работоспособен без смазки до 820°C . Подшипники из других материалов нуждаются в смазке, а потому при этой температуре работать не могут, так как ни одна смазка не выдерживает такого нагрева. Другие области применения керамических подшипников — самолетостроение, ракетно-космическая техника, приборостроение.

Успешно применяются керамики в *медицине*. Широко известно их использование в стоматологии для изготовления искусственных зубов. Имплантаты из Al_2O_3 имеют структуру, аналогичную структуре сапфира, их прочность превышает прочность металлов. Важным технологическим преимуществом керамик для изготовления имплантатов является чрезвычайно низкая усадка этих материалов. Кроме искусственных зубов, из керамик изготавливают протезы, в том числе суставы. Керамические мембраны представляют интерес для производства диализных аппаратов.

Широко используются керамики в современных *компьютерах и лазерах* благодаря высоким диэлектрическим свойствам, а также тому, что некоторые виды керамик, например, на основе титаната бария (BaTiO_3), являются сегнетоэлектриками и обладают ферромагнетизмом.

Перспективно использование керамик для изготовления *мембран для опреснения морской воды*. По сравнению с мембранами на основе

органических полимеров керамические мембраны имеют более высокую прочность, препятствующую деформации и смыканию пор, через которые диффундирует опресненная вода. Они обладают химической и термической стойкостью, легко поддаются очистке с помощью пара, невосприимчивы к воздействию микроорганизмов. Керамические мембраны представляют интерес и для разделения газов.

Ожидается, что основной объем применения конструкционных керамик в будущем придется на *двигателестроение*. Для изготовления лопаток и других деталей газотурбинного двигателя наибольший интерес представляет керамика на основе нитрида кремния благодаря высокой теплостойкости, низкой плотности и низкому коэффициенту термического расширения. Применение керамик в газотурбинном двигателестроении позволяет отказаться от использования дефицитных металлов — хрома, вольфрама, кобальта, входящих в состав жаропрочных сплавов. Кроме того, использование керамик для изготовления газотурбинных двигателей позволяет повысить их топливную экономичность на 35—40 %. Ожидается, что в ближайшие годы потребление керамик в этой области техники ежегодно будет увеличиваться на 40 %.

Крупным потребителем керамик должно стать производство автомобильных двигателей, не нуждающихся в системах смазки и охлаждения. Это связано с тем, что высокая теплостойкость и низкая теплопроводность керамик делают возможной работу керамического двигателя без охлаждения при температуре 1200—1500 °С.

Благодаря отсутствию системы охлаждения и меньшей плотности керамик масса керамического двигателя по сравнению с металлическим уменьшается. Керамический двигатель должен обладать высокой экономичностью за счет уменьшения расхода топлива на 30—34 %.

Наибольший интерес для изготовления керамического адиабатного двигателя представляет керамика на основе диоксида циркония. Уже сейчас ряд фирм в Японии и США изготавливают из такой керамики отдельные детали двигателей внутреннего сгорания. Однако прогнозы специалистов о быстром и широком внедрении керамик в двигателестроение, сделанные в начале 80-х годов XX в., пока не оправдались, что связано со сложностями обеспечения надежности, стойкости к термическим ударам деталей и трудностями решения конструкторских и технологических проблем. Сегодня предполагается, что адиабатный керамический двигатель может быть создан к 2020 г.

Серийное производство керамических двигателей станет возможным после решения следующих задач:

- улучшения технических характеристик деталей, в частности снижения хрупкости и повышения обрабатываемости;
- повышения стабильности качества деталей;
- упрощения технологии изготовления деталей и особенно их финишной обработки и соединения;
- создания неразрушающих методов контроля;
- разработки методов прогнозирования долговечности;
- разработки специальных конструкций двигателей из керамик;
- снижения стоимости материалов.

Хотя проблемы, перечисленные выше, сложны и многочисленны, прогресс в области создания керамического двигателя очевиден. Сегодня очень многие детали, которые еще несколько лет назад не могли быть сделаны из керамик, могут производиться из этих материалов. Например, разработка методов соединения алюминия с керамикой позволила изготавливать распределительный вал, у которого из керамики выполнены только кулачки, подвергающиеся высокому абразивному воздействию.

Таким образом, конструкционные керамики являются перспективными материалами XXI в. благодаря уникальным свойствам, доступности сырьевых ресурсов и открываемым ими новым возможностям создания сложной техники, средств связи, предметов досуга, медицинских трансплантатов и др.

Уже сегодня многие виды керамик широко используются в авиации, космонавтике, приборостроении, металлургии, медицине и других отраслях экономики. Дальнейшее расширение использования керамик в наиболее материалоемких областях техники (двигателестроении, теплоэнергетике) зависит от создания доступных средств неразрушающего контроля, повышения стабильности свойств и надежности керамических изделий, снижения их себестоимости и решения других возникших задач.

Контрольные вопросы

1. Какие виды материалов относятся к строительной керамике?
2. Каковы перспективные направления использования конструкционных керамик?

3. Дайте определение керамик.
4. Каковы основные виды сырья, используемого для получения керамик?
5. Какова структура керамик?
6. Каковы основные свойства керамик?
7. Расскажите о классификации керамик по функциональному назначению.
8. Назовите стадии процессов изготовления изделий из конструкционных керамик.
9. Какую роль играют дисперсность и удельная поверхность сырьевых порошков при производстве керамик?
10. Расскажите о способах получения мелкодисперсных порошков для производства керамик.
11. Какие вещества используют при изготовлении шихты для производства керамик?
12. Охарактеризуйте технологии, используемые при формовании заготовок для производства изделий из керамик.
13. Какие процессы протекают при спекании порошков? Какие технологии применяют для спекания?
14. Как производится финишная обработка керамических изделий?
15. Как проводят контроль качества изделий из конструкционных керамик?
16. Расскажите об особенностях конструирования изделий из керамик.
17. Расскажите об областях применения конструкционных керамик.

Глава 19

КЕРМЕТЫ

Керметы — это композиционные металлочермические материалы, представляющие собой гетерогенную композицию одной или нескольких чермических фаз с металлами или сплавами с малой взаимной растворимостью, получаемые спеканием металлических и чермических порошков. Они имеют кристаллическую структуру, в которой дисперсные кристаллы чермики, составляющей до 90 % общего объема, заключены в металлическую матрицу. Керметы сочетают свойства чермик (высокие твердость и сопротивление износу, тугоплавкость, жаропрочность и др.) и металлов (теплопроводность, пластичность.)

На свойства керметов влияют свойства дисперсной фазы и матрицы, а также их объемное соотношение и адгезия между ними. Прочность связи на межфазной границе можно регулировать в широких пределах при получении керметов за счет введения в расплавленный металл адгезионно-активных добавок.

В качестве чермической составляющей используются оксиды Al, Be, Mg, Zr, Th, U, карбиды W, Ti, Ta, Nb, Cr, бориды Zr, Ti; в качестве металлической составляющей — металлы Cr, Ni, Al, Fe, Co, Ti, Zr и сплавы на их основе. Металлическая матрица в керметах объединяет твердые чермические частицы в единый композиционный материал, обеспечивая изделиям необходимую прочность.

Керметы изготавливают методами порошковой металлургии — прессованием, твердофазным и жидкофазным спеканием, пропиткой, экструзией, горячим прессованием, прокаткой и др.

По природе чермической фазы керметы делят на:

- оксидные (Al_2O_3 , Cr_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2);
- карбидные (SiC , Cr_3C_2 , TiC);
- нитридные (TiN);
- боридные (Cr_2B_2 , TiB_2 , ZrB_2);
- керметы на основе силицидов (MoSi) и других тугоплавких соединений и др.

По назначению различают следующие виды керметов:

- высокотемпературные керметы, используемые для изготовления деталей газовых турбин, арматуры электропечей, в ракетной технике ($\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Cr}$; $\text{Al}_2\text{O}_3, \text{ThO}_2 - \text{Cr}, \text{Mo}$; $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{W}, \text{Cr}$);
- твердые, износостойкие керметы, используемые для изготовления деталей, работающих на износ или в качестве режущих инструментов (материалы на основе карбидов и нитридов W, Ti, Te, Hf в сочетании с Co и другими металлами);
- керметы, используемые в специальных областях техники — в атомных реакторах (тепловыделяющие элементы и другие детали из композиций $\text{UO}_2 - \text{Al}$, $\text{MgO} - \text{Ni}$, $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Cr}$), в электротехнике ($\text{ThO}_2 - \text{Mo}$, $\text{ThO}_2 - \text{W}$ — для усиления эмиссионной способности катодов и др.), в тормозных устройствах (фрикционные материалы, содержащие металлические и керамические компоненты).

Наиболее широко используются керметы второй группы — твердые, износостойкие материалы на основе карбида вольфрама WC и кобальта Co.

Карбид вольфрама — твердая хрупкая керамика, а кобальт — ковкий пластичный металл, между ними существуют прочные адгезионные связи. Такая структура повышает на порядок величину энергии разрушения композита по сравнению с карбидом вольфрама и обеспечивает материалу необходимую пластичность.

Керметы обладают исключительной твердостью при достаточно высокой ударной вязкости, делающей их нехрупкими. У них высокое сопротивление термическому удару, и что особенно важно, эти материалы сохраняют неизменными свои свойства в широком интервале температур.

Получают керметы путем спекания при высоком давлении мелкодисперсных порошков WC и Co с размером частиц около 1 мкм. Температура спекания 1400 °C, что намного меньше температуры плавления WC, которая составляет 2600 °C, и даже ниже, чем температура плавления Co, равная 1492 °C.

При нагревании композиции карбид вольфрама диффундирует в кобальт, который при этом переходит в жидкое состояние и растворяет его. При спекании объем материала уменьшается на 50 %. Образование кристаллов карбида вольфрама происходит в результате расслоения системы при медленном охлаждении и отверждении, поскольку в твердом состоянии карбид вольфрама нерастворим в кобальте.

Керметы широко используются для изготовления режущего инструмента. При обработке чугуна и сплавов цветных металлов используют керметы на основе WC и Co, для высокоскоростного резания сталей (со скоростью резания до 300 м/мин) применяют керметы на основе кобальта и карбидов титана, тантала и молибдена.

Керметы типа металл—тугоплавкое соединение используют также в качестве фрикционных, антифрикционных, конструкционных, огнеупорных, износостойких, эрозионностойких и абразивных материалов.

В электро- и радиотехнике для изготовления тонкопленочных резисторов используются керметные пленки на основе композиции Cr-SiO₂, изготавливаемые методом термического испарения и конденсации в вакууме с последующей термообработкой для стабилизации свойств.

Удельное сопротивление керметных пленок зависит от процентного содержания проводящих компонентов и режима спекания. Существенным преимуществом таких пленок является возможность варьирования их свойств удельным сопротивлением в широких пределах.

Керметы применяют для изготовления деталей турбин, авиационных двигателей, фрикционных элементов, инструментов и других деталей, испытывающих повышенные нагрузки при работе в агрессивных средах и при высоких температурах. В частности, важной областью применения керметов является производство из них лопаток газовых турбин. Для этих целей разработан кермет на основе никеля (40 %), карбида титана (54 %) и некоторых добавок. Такой материал чрезвычайно устойчив к окислению при высоких температурах, обладает прекрасной выносливостью и ударной вязкостью. Увеличение массы кермета на основе TiC и Ni после нагревания в течение 100 ч при 1000 °C составляет всего 1,43 мг/см² поверхности изделия.

Таким образом, керметы, являющиеся одним из композиционных материалов сложного состава на основе керамик и металлов и обладающие ценными эксплуатационными свойствами, широко используются в различных областях промышленности.

Контрольные вопросы

1. Каковы структура и состав керметов?
2. Каковы важнейшие свойства и области применения керметов?

Глава 20

СТЕКЛО И СИТАЛЛЫ

Стекло — твердый, прозрачный, аморфный неорганический полимер, получаемый при остывании расплава, состоящего из оксидов кремния, оксидов некоторых металлов и других химических элементов.

В состав современных стекол входят 3—10 и более оксидов, так как к стеклам предъявляются самые разнообразные требования. Например, художественное стекло для декоративной обработки должно быть чистым, прозрачным, отлично преломляющим световые лучи, окрашивающимся в разные цвета. Стекланные материалы имеют целый ряд отличительных признаков.

Например, они размягчаются в широком диапазоне температур, в то время как кристаллические материалы имеют постоянную для каждого вещества температуру плавления. Следовательно, в отличие от кристаллических переход стеклообразных веществ из твердого состояния в жидкое происходит постепенно, сопровождаясь снижением вязкости.

Увеличение вязкости с уменьшением температуры позволяет изготавливать изделия из стекла самыми различными способами и разных конфигураций. Если в начале обработки стекло пластично и может принять при определенном усилии любую форму, то в конце его вязкость увеличивается, и изделие затвердевает настолько, что способно сохранить свою форму. Именно способность стекла постепенно изменять свою вязкость в зависимости от температуры позволяет придавать стеклу различную форму при его обработке. Вязкость стекла зависит от химического состава стекла, хотя и в меньшей степени, чем от температуры.

Вязкость играет большую роль на всех стадиях производства стеклоизделий.

Наиболее распространено силикатное стекло, основой которого является оксид кремния.

Как правило, макромолекула стекла имеет линейное или микросетчатое нерегулярное строение, которое является одной из причин его трудной кристаллизуемости. Кристаллической структуры стекол удастся добиться благодаря введению в расплав зародышей кристаллизации. По такой технологии получают ситаллы.

Промышленная технология стекла известна более 2500 лет. Сегодня стекла широко применяются практически во всех отраслях экономики: в промышленности и на транспорте, в сельском хозяйстве и строительстве, в конструкциях летательных аппаратов, в электронной и радиопромышленности, в производстве товаров народного потребления, при создании произведений искусства. Невозможно назвать какую-либо область человеческой деятельности, в которой не использовали бы стекло и изделия из него. Высокие технические свойства, низкая стоимость и хорошая технологичность способствовали его повсеместному распространению.

Одним из важнейших свойств стекла является его оптическая прозрачность в диапазоне волн видимой части электромагнитных колебаний. Прозрачность оптических стекол достигает 99,95 %.

Стекло не содержит включений, пузырей, трещин с размером, близким к длине волны света. Оно является прекрасным диэлектриком, но с увеличением температуры электропроводность стекла возрастает.

Стекло благодаря аморфной структуре — отличный теплоизолятор, кроме того, у него низкий температурный коэффициент линейного расширения (в 15—20 раз ниже, чем у металлов).

При большой скорости деформации при комнатной температуре стекло ведет себя как упругое тело, при малой скорости деформации и высокой температуре (400—600 °С) — подобно ньютоновской жидкости.

Плотность стекол зависит от химического состава. В состав самых тяжелых стекол (так называемых флинтгов) входит много оксида свинца, в состав легких стекол входят оксиды элементов с малой атомной массой — лития, бериллия, бора.

Плотность технических стекол в зависимости от их химического состава колеблется в пределах от 2200 до 6300 кг/м³. Плотность стекол, применяемых для производства сортовой посуды и декоративных изделий, — цветных и бесцветных натрий-кальций-силикатных

стекол — 2490—2520 кг/м³, свинцового хрусталя — 2400—3200 кг/м³, бариевого хрусталя — 2700—2900 кг/м³

Плотность стекол зависит от температуры: с ее повышением плотность стекол уменьшается и соответственно увеличивается удельный объем. Плотность отоженных стекол больше, чем закаленных, так как закаленное стекло имеет более рыхлую структуру из-за того, что при закалке в стекле замораживается структура, образованная при высокой температуре. При отжиге структура стекла уплотняется. Плотности хорошо и плохо отоженных стекол различаются на 20—30 кг/м³.

20.1. Классификация стекол

Ассортимент выпускаемых промышленностью стекол велик, стекла различного назначения обладают и разными свойствами. Классификация стекол осуществляется по следующим признакам: по стеклообразующему веществу, по типу модификаторов и по назначению.

По стеклообразующему веществу стекла бывают силикатные, алюмосиликатные, боросиликатные и др. Свойства некоторых стекол приведены в табл. 20.1.

По типу модификаторов стекла делят на щелочные (содержащие оксиды натрия и калия), бесщелочные и кварцевые.

По назначению стекла подразделяют на технические (оптическое, светотехническое, автомобильное, приборное, лабораторное и др.), строительное (оконное, армированное, стеклоблоки) и бытовое (зеркальное, посудное, тарное). Существует также большая группа стекловолоконистых материалов различной структуры (ткани, нетканые маты, ровинги, ленты, волокна и др.).

20.2. Технология производства стеклянных изделий

Производство изделий из стекол состоит из следующих стадий: подготовки сырья, варки стекла и формования изделий.

Подготовка сырья для варки стекла заключается в измельчении, классификации по крупности и сушке компонентов. Шихта готовится путем тщательного перемешивания подготовленных и дозированных компонентов.

Таблица 20.1. Свойства некоторых стекол

Показатели	Единица измерения	Вид стекла						
		Алюмо-оксидное E	Известково-натриевое A	Магнезиальное, алюмосиликатное, высокопрочное S-994	Щелочное, кислотостойкое C	С низкой диэлектрической проницаемостью D	Свинцовое для радиационной защиты L	Кварцевое прозрачное
Плотность	кг/м ³	2580	2490	2520	—	—	—	2210
Скорость звука в стекле, м/с	5340	—	5850	—	4880	—	—	—
Коэффициент преломления	—	1,547	1,518	1,523	—	1,470	—	1,458
Разрушающее напряжение при растяжении	МПа	3000—3500	2400	4650—4900	2800	2450	1680	6000
Модуль упругости при растяжении	ГПа	86	—	95	—	—	—	73,8
Показатель поглощения в видимой части спектра	мм ⁻¹	0,012	0,02	—	—	—	—	—
Удельная теплоемкость	Дж/кг·К	720	—	670	715	670	—	870
Коэффициент теплопроводности	Вт/м·К	0,9	—	—	1,05	—	—	—
Температурный коэффициент линейного расширения × 10 ⁻⁶	°C ⁻¹	6,0	—	2,9	—	3,1	—	0,58

Окончание табл. 20.1

Показатели	Единица измерения	Вид стекла						
		Алюмо- росикат- ное Е	Известко- натриевое А	Магнели- альное алюмоси- ликатное высоко- прочное S-994	Щелочное кислото- стойкое С	С низкой диэлектри- ческой проницае- мостью D	Свинцовое для радиа- ционной защиты L	Кварцевое прозрачное
Диэлектрическая проницае- мость ϵ при: 10^2 Гц 10^6 Гц 10^{10} Гц	—	8,43	—	4,57	6,70	3,61	—	3,78
		6,32	—	4,53	6,24	3,56	9,49	3,78
		6,12	—	6,21	6,60	4,00	—	3,78
Тангенс угла диэлектрических потерь $\tan \delta \times 10^3$ при: 10^2 Гц 10^6 Гц 10^{10} Гц	—	4,2	—	3,3	1,5	3,0	—	—
		1,0—1,5	—	2,0	5,2	0,5	0,7	0,15
		3,9—5,0	—	6,8	13,0	2,6	—	0,15
Удельное объемное электриче- ское сопротивление при час- тоте: 10^2 Гц 10^6 Гц 10^{10} Гц	Ом·м	$6,7 \cdot 10^{11}$	—	$1,2 \cdot 10^{12}$	$1,2 \cdot 10^{12}$	$1,7 \cdot 10^{12}$	—	$1 \cdot 10^{18}$
		$1,9 \cdot 10^8$	—	$2,0 \cdot 10^8$	$5,8 \cdot 10^7$	$1,0 \cdot 10^9$	—	$1 \cdot 10^{17}$
		$4,9 \cdot 10^3$	—	$5,1 \cdot 10^3$	$2,1 \cdot 10^3$	$0,9 \cdot 10^4$	—	—
Температура размягчения	$^{\circ}\text{C}$	845	—	970	750	770	580	1670

При *варке* стекла происходят термическое разложение части компонентов шихты, взаимодействие продуктов разложения с образованием силикатов, взаиморастворение образовавшихся продуктов. Процесс варки производится при температуре 1100—1200 °С. Гомогенизированная и осветленная при 1500—1600 °С стекломасса медленно охлаждается до 700—1000 °С и формуется.

Формование изделий из стекломассы производится прокаткой, прессованием, выдуванием и другими способами. Отформованные изделия отжигают при температуре, близкой к температуре размягчения стекла, и медленно охлаждают до комнатной температуры.

20.3. Способы упрочнения и создания стекол с новыми свойствами

Вместе с отмеченными выше высокими характеристиками стекла обладают и рядом серьезных недостатков. Они плохо противостоят изгибающим нагрузкам, хрупки. Хотя теоретическая прочность стекол составляет около 7000 МПа, реально их прочность при растяжении не превышает 100 МПа, что объясняется, прежде всего, наличием на их поверхности микродефектов, которые являются концентраторами напряжений, приводящих к разрушению этих материалов при сравнительно невысоких нагрузках.

С целью ликвидации этих недостатков разработаны технологии, позволяющие повысить прочность стекол в десятки раз. Все способы упрочнения стекол можно разделить на две группы: упрочнение поверхностного слоя стекла и упрочнение стекла в массе.

Упрочнение поверхностного слоя повышает прочность стекла, но не влияет на его ударную вязкость.

Упрочнение поверхностного слоя стекла заключается в устранении дефектов на поверхности или создании в поверхностном слое напряжений сжатия.

Устранение дефектов поверхностного слоя достигается обработкой стекла плавиковой кислотой, которая растворяет дефектные участки поверхности стекла.

Создание напряженного поверхностного слоя на стекле осуществляется закалкой, ионным обменом и поверхностной кристаллизацией.

Закалка, заключающаяся в нагреве и быстром охлаждении стекла, позволяет создать в материале остаточные напряжения, обеспечивающие ему повышенную прочность, термостойкость и исключающие образование при разрушении крупных осколков с травмоопасными кромками. При этом прочность на удар возрастает в 8 раз, предел прочности при изгибе — в 5 раз, и термостойкость — в 3 раза. Закаленные стекла давно применяются для остекления транспортных средств.

Закалка осуществляется путем быстрого теплоотвода струями воздуха, содержащего твердые микрочастицы различного химического состава, или погружением в термостойкие кремнийорганические жидкости, а также путем прямого отвода тепла при контакте с холодными твердыми телами.

Широко используется для упрочнения поверхностного слоя стекла *ионообменная обработка*, при которой ионы Li^+ и Na^+ на поверхности стекла заменяются ионами K^+ . Такая технология применяется при производстве рассеивателей для автомобильных фар, стекол для приборов, часов, светофильтров и других изделий, в которых недопустимо ухудшение оптических свойств стекла.

Существующие технологии ионообменного упрочнения проводятся при высокой температуре в расплавах солей и позволяют повысить механическую прочность стекла в 5—7 раз.

Еще одним способом упрочнения поверхности слоя стекла является *поверхностная кристаллизация*, заключающаяся в создании на поверхности кристаллического слоя с уменьшенным температурным коэффициентом линейного расширения. Это позволяет создать в поверхностном слое напряжения сжатия, которые приводят к увеличению прочности всего стекла. Такая технология позволяет увеличить прочность стекол различного состава от трех до 11 раз, в частности, прочность на изгиб цинк-алюмосиликатных стекол повышается с 70 до 300—830 МПа.

Если закалка и ионообменное упрочнение известны и широко используются достаточно давно, то поверхностная кристаллизация находится в стадии освоения.

Упрочнение стекла в массе позволяет не только повысить его прочность, но и повлиять на ударную вязкость и увеличить тем самым его трещиностойкость.

Важнейшее направление производства стекол с высокими прочностными и специальными свойствами — это разработка новых со-

ставов. Высокими прочностными свойствами обладают новые *оксинитридные* и *оксикарбидные* стекла.

В табл. 20.2 представлены механические свойства стекол, полученных с помощью различных упрочняющих технологий.

Таблица 20.2. Средние значения механических свойств стекол

Материал	Максимальная прочность при изгибе, МПа	Модуль упругости, ГПа
Плавленный кварц	50	75
Оксидное стекло	100	140
Термически упрочненное стекло	500	140
Химически упрочненное стекло	900	140
Стекло, упрочненное травлением	1000	—
Стекло, упрочненное поверхностной кристаллизацией	300—830	—

Значительные успехи достигнуты в производстве высокопрочных **безосколочных многослойных стекол**. Так, в автомобилестроении широко используется *триплекс* — трехслойное стекло со средним слоем из эластичного полимерного материала — полиуретана, поливинилбутирала или кремнийорганического каучука. В авиастроении используется *полиплекс*, состоящий из 3—6 слоев силикатного стекла и 2—5 слоев полимера. Такое стекло выдерживает столкновение летательного аппарата с птицей. Еще более высокую прочность имеют многослойные стекла полиплекс с числом слоев стекла 5—10 и общей толщиной материала 40—100 мм. Эти стекла пуленепробиваемы и устанавливаются на военных, инкассаторских и представительских машинах, на бронетехнике, а также при строительстве специальных помещений и т. п.

Многослойные силикатные стекла сохраняют работоспособность в интервале температур от -60 до $250\text{ }^{\circ}\text{C}$, их светопрозрачность достигает 80—90 % в зависимости от количества слоев.

Производятся *обогреваемые* и *незамерзающие многослойные стекла*. Обогрев стекла осуществляется встроенными в него электрообогревателями проволочного или пленочного типа с высоким удельным электрическим сопротивлением. Удельная мощность встроенных электрообогревателей составляет $(3-7) \cdot 10^{-5}$ Вт/м².

Разработаны *незамерзающие стекла*, имеющие в своей структуре тончайший слой (0,1 мкм) оксидов цинка или серебра, к которому подводится электропитание через электропроводную кромку шириной 2,5 мм, установленную по периметру стекла.

Большие возможности повышения прочности стекол заключаются в *армировании* дисперсными частицами и волокнами. В частности, добавление в расплав стекла микрочастиц оксидов или фторидов металлов придает ему не только способность не обмерзать, но и повышает прочность, не уменьшая его прозрачность.

Разработка новых составов не только позволяет создать стекла с высокой прочностью, но и открывает новые возможности создания техники.

Обычное стекло не пропускает ультрафиолет, но сегодня выпускается и стекло, не пропускающее инфракрасные лучи, что позволяет исключить нагрев закрытых объемов (автомобиля, помещений и др.) солнечными лучами.

Интересными свойствами обладают специальные стекла и материалы на их основе, разработанные для нетрадиционных областей применения стекла.

Высококремнеземные стеклянные волокна используются для производства фильтровального материала для очистки расплавов металлов и изготовления носителей катализаторов с температурой эксплуатации свыше 1000 °С. Такие стекловолокна широко используются для производства стеклопластиков.

Разработано высокопрочное пеностекло с плотностью 0,2 г/см³ и прочностью на сжатие до 100 МПа. Пеностекло, имеющее теплопроводность не более 0,12 Вт/(м·К), применяется как высокопрочный строительный материал с хорошими тепло-, звукоизоляционными свойствами.

Создан ряд оптических стекол для лазерной техники, для волоконной оптики, сверхтонкое облегченное стекло для теплиц.

Разработано специальное стекло для захоронения радиоактивных отходов. Такое стекло получают из шихты, содержащей соединения бора, которые хорошо связываются с радиоактивными отходами, образуя материалы, устойчивые в течение 100—1000 лет, не выделяющие при хранении радиоактивных компонентов.

Все современные области применения стекол, появившиеся в результате разработки новых технологий и создания материалов с новыми, ранее неизвестными свойствами, описать сложно. Важно отме-

тить, что появились принципиально новые стеклянные материалы, способные оказать серьезное влияние на развитие высокотехнологичных отраслей науки и промышленности.

20.4. Ситаллы

Интересными материалами, близкими по составу к стеклу, но отличающимися от него структурой, являются ситаллы, представляющие собой неорганические полимеры, получаемые кристаллизацией стекол различного состава, протекающей во всем объеме отформованного изделия.

Ситаллы получают из стеклообразной массы с добавлением зародышей образования кристаллов — центров кристаллизации. Сырьем для производства ситаллов являются дешевые материалы — различные оксиды, используемые при производстве стекла, а также базальт (горная порода, природный минерал) и отходы металлургического производства — доменные шлаки. Соответственно различают *технические ситаллы* на основе искусственно созданных композиций, *петроситаллы* на основе горных пород и *шлакоситаллы* на основе шлаков.

В отличие от стекол ситаллы имеют многофазную структуру, включающую поликристаллическую и аморфную фазы. Содержание поликристаллической фазы (60—95 %) регулируется составом шихты, типом катализатора кристаллизации и технологией производства. Размер кристаллов равен 1—2 мкм.

В качестве зародышей кристаллизации применяют металлы, оксиды, фториды, сульфиды металлов и ряд других веществ.

Процесс производства ситаллов состоит из следующих стадий:

- подготовки шихты;
- плавления шихты;
- формования изделий из расплава;
- охлаждения изделий в форме до температуры кристаллизации катализаторов (процесс образования центров кристаллизации начинается при температуре 800 °С);
- кристаллизации катализаторов, которая проводится в течение одного часа;
- медленного нагревания массы до 1200 °С, при котором происходит ее кристаллизация в течение 4 ч;
- охлаждения полученного изделия до комнатной температуры.

Физический процесс образования кристаллического материала происходит по схеме: плавление — расслоение — кристаллизация. Необходимым условием образования ситаллов является наличие следующих факторов: способности расплава к расслоению, высокой склонности к кристаллизации у одной из фаз, образующихся в процессе расслоения, и склонности к стеклованию у другой фазы. Присутствие катализаторов кристаллизации ускоряет расслоение фаз и образование кристаллов.

Механические свойства ситаллов определяются их структурой: соотношением объемов кристаллической и аморфной фаз, размерами кристаллов, взаимным распределением фаз. Структура ситаллов всегда однородна, а пористость отсутствует.

Ситаллы обладают чрезвычайно высокими прочностными свойствами при сжатии и изгибе (табл. 20.3), низкой плотностью, высокой теплостойкостью и морозостойкостью, устойчивостью к воздействию кислот и щелочей, низким температурным коэффициентом линейного расширения.

Таблица 20.3. Механические свойства ситалла СТЛ-10

Вид нагружения	Модуль упругости, ГПа	Коэффициент Пуассона	Предел прочности, МПа
Растяжение	88,5	0,21	56,9
Изгиб	88,7	0,25	157,0
Сжатие	104,0	0,25	1500

Прочность ситаллов на изгиб приближается к прочности чугуна, но они легче чугуна в 3 раза; сопротивление истиранию ситаллов в 4—8 раз выше, чем у каменного литья, в 20—30 раз выше, чем у гранита, и в 35 раз выше, чем у фарфора.

Удельная работа разрушения ситаллов при сжатии, как видно из данных рис. 20.1, в несколько раз выше, чем у стали.

Ситаллы сохраняют свои прочностные свойства вплоть до температуры 600—800 °С (рис. 20.2).

Эти свойства определяют области применения ситаллов. Их используют в качестве облицовочных панелей и труб для химического оборудования, из них делают электроизоляторы, мелющие тела для шаровых мельниц, подшипники, лопасти компрессоров газовых турбин, детали электронного и оптического оборудования, фильеры для экструзии полимеров и другие изделия.

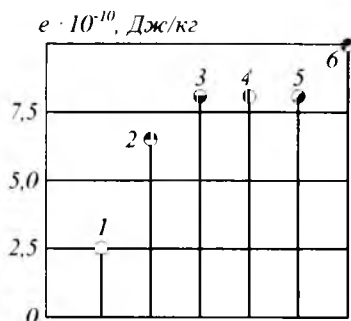


Рис. 20.1. Диаграмма удельной работы разрушения при сжатии (e) различных материалов:

1 — стали; 2 — стекла; 3—6 — ситаллов разных марок

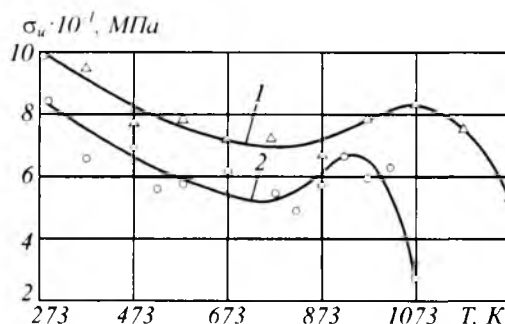


Рис. 20.2. Влияние температуры (T) на прочность при изгибе (σ_i):

1 — шлакоситалла 495; 2 — шлакоситалла 2

Сравнительно недавно разработаны технологии производства прозрачных ситаллов на основе оксидов бора, фосфата и кремния. Эти материалы обладают исключительной химической стойкостью и высокими диэлектрическими свойствами. Прозрачные ситаллы используются для изготовления элементов астрономических зеркал, лазерных гироскопов систем ориентации летательных аппаратов, при изготовлении СВЧ-печей и для других целей.

Аморфно-кристаллические и кристаллические ситаллы с плотностью $1,0\text{--}1,2 \text{ г/см}^3$ и с температурным коэффициентом линейного расширения около $1 \cdot 10^{-5} \text{ К}^{-1}$ используются при изготовлении биоимплантов. Кристаллические ситаллы применяются в производстве светофильтров с интегральным светопропусканием до 90 % и термостойкостью до 700°C .

Таким образом, современная наука и промышленность силикатных материалов серьезно расширили традиционные области применения стекла — одного из самых древних и дешевых конструктивных материалов. Без современных стекол было бы невозможно развитие новых высокотехнологичных отраслей экономики, таких как лазерная техника, волоконно-оптическая связь, производство военной техники, восстановительная хирургия, машиностроение и многие другие.

Контрольные вопросы

1. Расскажите о структуре, свойствах и классификации стекол.
2. Какова технология производства стекол?
3. Расскажите о способах упрочнения стекол.
4. Какова структура ситаллов?
5. Как производят ситаллы?
6. Расскажите о свойствах и областях применения ситаллов.

Заключение

Материаловедение является основой развития важнейших отраслей экономики: машиностроения, авиастроения, судостроения, электроники, легкой промышленности и др. Дальнейшее развитие техники, создание новых товаров народного потребления возможно только при использовании новых материалов. Это в полной мере относится к неметаллическим конструкционным материалам на основе органических и неорганических полимеров.

Современные пластмассы и керамики уже не являются заменителями традиционно используемых конструкционных материалов — металлических сплавов, древесины, камня и др. Сегодня созданы такие полимерные материалы как органической, так и неорганической природы, аналогов которым в природе не существует. Они обладают комплексом уникальных, неизвестных ранее характеристик, и только их использование позволяет создавать новую технику — летательные аппараты, автомобили, суда, средства телекоммуникаций и др.

Новые конструкционные материалы, как правило, являются композиционными. Широкие возможности, которыми обладает современная наука о композитах, знание зависимостей их характеристик от состава и структуры позволяют конструировать материалы с заданными эксплуатационными и технологическими свойствами.

Композиционные материалы существовали и прежде, они известны с древнейших времен. Бумага и порох, многие строительные и другие материалы — все это композиты.

Однако если прежде композиционные материалы создавались без теоретического обоснования, лишь на основе накопленного эмпирического опыта, помогавшего решать те или иные практические задачи, то теперь разработаны научные основы проектирования материалов с заданными свойствами путем регулирования их структуры и состава.

Объемы производства полимерных композитов уже сегодня сопоставимы с суммарными объемами изготовления всех металличе-

ских сплавов, а их номенклатура намного превышает количество марок производимых металлических сплавов.

Следует особо отметить совершенно новые возможности для разработки материалов с необходимыми свойствами, появившиеся в результате создания научных основ производства полимеров неорганической природы: керамик, стекол и композитов на их основе. При этом необходимо иметь в виду не только уникальные свойства этих материалов, но и неограниченные сырьевые ресурсы для их производства, содержание которых в земной коре достигает 75 %.

Все это позволяет считать, что увеличение объемов производства и расширение ассортимента неметаллических полимерных материалов будут продолжаться, ибо альтернативы им не существует.

Следствием новых знаний о структуре и свойствах неметаллических конструкционных материалов, изменения их номенклатуры и объемов применения стало появление новых разделов в материаловедении. Отмеченные изменения нашли свое отражение и в программах подготовки студентов, что потребовало создания настоящего учебного пособия, призванного помочь им освоить новые знания и технологии.

Литература

1. Андрианова Г.П., Полякова К.А., Фильчиков А.С. Технология переработки пластических масс и эластомеров в производстве полимерных пленочных материалов и искусственной кожи Ч. 2: Технологические процессы производства полимерных пленочных материалов и искусственной кожи: учеб. пособие для вузов / под ред. Г.П. Андриановой. 3-е изд. М.: КолосС, 2008.
2. Артамонова М.В. Химическая технология стекла и ситаллов: учеб. пособие / М.В. Артамонова, М.С. Асланова, И.М. Бужинский и др.; под ред. Н.М. Павлушкина. М.: Стройиздат, 1983.
3. Баженов С.Л., Берлин А.А., Кульков А.А., Ошмян В.Г. Полимерные композиционные материалы. Прочность и технология. М.: Интеллект, 2010.
4. Баринов С.М., Шевченко С.М. Прочность технической керамики. М.: Наука, 1996.
5. Бартенев Г.М., Френкель С.Я. Физика полимеров / под ред. А.М. Ельяшевича Л.: Химия, Ленинградское отделение, 1990.
6. Блиничева И.Б. Физика и химия волокнообразующих полимеров: учеб. пособие / И.Б. Блиничева, Л.Н. Мизеровский, Л.В. Шарнина; под ред. Б.Н. Мельникова. Иваново: Иван. гос. хим.-технол. ун-т, 2005.
7. Бобович Б.Б. Химики — автолюбителям: справочное издание / Б.Б. Бобович, Г.В. Бровак, Б.М. Бунаков и др. 3-е изд. СПб.: Химия, 1992.
8. Болтон У. Конструкционные материалы: металлы, сплавы, полимеры, керамика, композиты: карманный справочник / пер. с англ. М.: Дозка-XXI, 2004.
9. Бунаков В.А. Армированные пластики / В.А. Бунаков, Г.С. Головкин, Г.П. Машинская и др.; под ред. Г.С. Головкина, В.С. Семенова. М.: Изд-во МАИ, 1997.
10. Власов С.В. Основы технологии переработки пластмасс: учебник для вузов / С.В. Власов, Л.Б. Кандырин, В.Н. Кулезнев и др. Чебоксары: ГУП ИПК Чувашия, 2004.

11. *Гаршин А.П.* Керамика для машиностроения / А.П. Гаршин, В.М. Гропянов, Г.П. Зайцев, С.С. Семенов. М.: Научтехлитиздат, 2003.
12. Герметики на основе полисульфидных олигомеров: синтез, свойства, применение: монография / Ю.Н. Хакимуллин и др. Казань: Казан. гос. технологич. ун-т; ОАО «Казан. з-д синтетич. каучука». М.: Наука, 2007.
13. *Дьячков П.Н.* Углеродные нанотрубки: строение, свойства, применения. М.: Бином, 2006.
14. *Заиков Г.Е.* Горение, деструкция и стабилизация полимеров. СПб.: Научные основы и технологии, 2008.
15. *Калинчев Э.Л., Саковцева М.Б.* Выбор пластмасс для изготовления и эксплуатации изделий: справочное издание. Л.: Химия, 1987.
16. *Каллистер У.Д., мл.* Материаловедение: от технологии к применению (металлы, керамика, полимеры) / пер. с англ. под ред. А.Я. Малкина. СПб.: Научные основы и технологии, 2011.
17. *Кербер М.Л.* Физические и химические процессы при переработке пластмасс / М.Л. Кербер, А.М. Буканов, С.И. Вольфсон и др. СПб.: Научные основы и технологии, 2013.
18. *Кербер М.Л.* Полимерные композиционные материалы. Структура. Свойства. Технологии / М.Л. Кербер, Ю.А. Горбаткина, А.М. Куперман и др. 2-е изд. СПб.: Профессия, 2011.
19. *Кирюхин С.М., Шустов Ю.С.* Текстильное материаловедение. М.: КолосС, 2011.
20. *Кислый П.С.* Керметы / П.С. Кислый, Н.И. Бондарук, М.С. Боровакова и др.; под ред. П.С. Кислого. Киев: Наук. думка, 1985.
21. *Корнев А.Е.* Технология эластомерных материалов: учебник для вузов / А.Е. Корнев, А.М. Буканов, О.Н. Шевердяев. М.: Истек, 2005.
22. *Комаров Г.В.* Соединение деталей из полимерных материалов: учеб. пособие. СПб.: Профессия, 2006.
23. *Крыжановский В.К.* Инженерный выбор и идентификация пластмасс. СПб.: НОТ, 2009.
24. *Крыжановский В.К.* Технические свойства полимерных материалов: учебно-справ. пособие / В.К. Крыжановский и др.; под общ. ред. В.К. Крыжановского. 2-е изд. СПб.: Профессия, 2005.
25. *Кулезнев В.Н., Шершнев В.А.* Химия и физика полимеров. 2-е изд. М.: КолосС, 2007.
26. *Мелешко А.И., Половников С.П.* Углерод. Углеродные волокна. Углеродные композиты. Science Press, 2007.

27. Микитаев А.К., Козлов Г.В., Заиков Г.Е. Полимерные нанокомпозиты. М.: Наука, 2009.
28. Михайлин Ю.А. Конструкционные полимерные композиционные материалы. 2-е изд., СПб.: Научные основы и технологии, 2013.
29. Михайлин Ю.А. Специальные полимерные композиционные материалы. СПб.: Научные основы и технологии, 2009.
30. Молодцов Г.А., Биткин В.Е., Симонов В.Ф., Урмансов Ф.Ф. Формостабильные и интеллектуальные конструкции из композиционных материалов. М.: Машиностроение, 2000.
31. Мюллер Б., Пот У. Лакокрасочные материалы и покрытия. Принцип составления рецептур / пер. с нем. С.А. Яковлева. М.: Пэйнт-Медиа, 2007.
32. Перепелкин К.Е. Армирующие волокна и волокнистые полимерные композиты. М.: Научные основы и технологии, 2009.
33. Петрова А.П., Донской А.А. Клеящие материалы. Герметики: Справочник. СПб.: Профessional, 2008.
34. Пинчук Л.С. Материаловедение и конструкционные материалы: учеб. пособие для машиностроит. спец. вузов / Л.С. Пинчук, В.А. Струк, Н.К. Мышкин, А.И. Свириденко; под ред. В.А. Белого. Минск: Вышэйш. шк., 1989.
35. Саркисов П.Д. Направленная кристаллизация стекла — основа получения многофункциональных стеклокристаллических материалов. М.: Рос. хим.-технол. ун-т им. Д.И. Менделеева, 1997.
36. Сироткин О.С. Введение в материаловедение (Начала общего материаловедения): учеб. пособие. Казань: Казан. гос. энерг. ун-т, 2002.
37. Сироткин О.С. Неорганические полимерные вещества и материалы (безуглеродные макромолекулы и полимеры). Казань: Казан. гос. энерг. ун-т, 2002.
38. Сироткин О.С. Основы инновационного материаловедения. М.: ИНФРА-М; Научная мысль, 2011.
39. Стекло и керамика XXI = Glass & Ceramics XXI: перспективы развития / Рос. акад. наук, ин-т химии силикатов им. И.В. Гребенщикова; ред. В.А. Жабров и др. СПб.: Янус, 2001.
40. Тонкая техническая керамика / под ред. Х. Янагида; пер. с япон. под ред. А.К. Карклита. М.: Металлургия, 1986.
41. Углеродные волокна / под ред. С. Симамуры; пер. с япон. Ю.М. Товмасына; под ред. Э.С. Зеленского. М.: Мир, 1987.
42. Фрейтаг В., Стойе Д. Краски, покрытия, растворители: состав, производство, свойства и анализ / пер. с англ.; под ред. Э.Ф. Ицко. СПб.: Профессия, 2007.

43. Функциональные наполнители для пластмасс / под ред. Марино Ксантос, пер. с англ. под ред. В.Н. Кулезнева. М.: Научные основы и технологии, 2010.

44. Шелби Дж. Структура, свойства и технология стекла / пер. с англ. Е.Ф. Медведева. М.: Мир, 2006.

45. Шерышев М.А. Производство изделий из полимерных листов и пленок. СПб.: Научные основы и технологии, 2011.

46. Энциклопедия полимеров: в 3 т. М.: Советская энциклопедия. Т. 1, 1972; Т. 2, 1974; Т. 3, 1977.

47. Яковлев А.Д. Химия и технология лакокрасочных покрытий: учебник для вузов. 3-е изд. СПб.: Химиздат, 2008.

Предметный указатель

- АБС 78, 71, 204, 212, 217
Агрессивные среды 61
Адгезия 255
Актюатор 162
Алкидные лаки 298
Алмаз 42
Аморфное состояние 23
Анаэробные клеи 266, 269
Антиозонанты 67
Антиоксиданты 67
Антипирены 115
Антирады 67
Аппреты 138, 145
Арамидные волокна 142, 324
Армирующие материалы 134
Асбест 101, 325
Базальтопласт 141
Блок-сополимер 29
Вальцевание 200
Варка стекла 374
Водоразбавляемые эмали 300
Волокна
 базальтовые 141
 искусственные 318, 321
 керамические 143
 натуральные 317, 322
 полимерные 323, 141
 синтетические 318, 321
 стеклянные 135
 углеродные 138
Волоконно-оптические датчики 159
Время релаксации 57
Вулканизация 180, 277
Вулканизирующие агенты 176
Выбор полимеров 249
Выносливость 55, 110, 164, 172, 283, 320
Высокоэластическое состояние 19, 52
Высыхающие герметики 274
Вязкотекучее состояние 20, 30, 129, 234
Газонаполненные полимерные композиты 111
Гель-коут 150
Герметики 273
Гетероцепные полимеры 29, 90, 93, 142
Гибкость макромолекулы 13
Гибридные конструкционные материалы 143, 170
Глубина вытяжки 218
Гомоатомные полимеры 40, 334
Гомополимеры 40
Горючесть 114
Горячее прессование 152, 353
Гранулирование 195, 200
Графен 44
Графит 40, 114, 117
Грунтовка 294
Диаграмма фазового состояния 105

- Дивинилацетиленовые лаки 301
Диффузионная сварка 235
Диэлектрические характеристики 119, 259, 280, 306
Диэлектрический нагрев 196
Долговечность 47, 150, 158, 163, 252, 353
Заливочные компаунды 276
Замасливатель 137
Замедлители подвулканизации 178
Инициаторы полимеризации 32
«Интеллектуальные» полимерные композиты 159
Ионизирующее излучение 65, 187
Каландрование 220, 87, 202
Карбин 42
Карбоцепные полимеры 29
Катализаторы 31, 269, 280, 337
Каучук 173, 181, 190, 205, 222, 265
Каучуковые клеи 267
Кварц 335, 372
Кевлар 168, 12, 135, 142
Керамики 340, 6, 258, 265, 309, 335
Керметы 19
Кислородный индекс 114, 35
Классификация
 армированных пластиков 128
 керамик 347
 полимеров 28
 резин 181
 стекол 371
Ковровые материалы 331
Композиты 98, 38, 111, 130, 159, 167
Компрессионное прессование 213
Конструирование
 изделий из керамик 358
 полимерных композитов 157
Контактное формование 147
Конформация макромолекулы 16, 22
Коэффициент горючести 114
Кратность вспенивания 112
Кремнийорганические
 клеи 265, 285
 пластмассы 34, 94
 смолы 95, 131, 205
 эмали 301
Кристаллическое состояние 23
Лакокрасочные материалы 288
Ламинат 148, 241
Линейная плотность 319, 322
Линейное строение 30, 88, 277, 335, 370
Литье под давлением 210, 91, 202, 213, 223, 352
Макромолекула 13, 28, 101, 176, 205, 336, 370
Масляные лаки 306
Матрица
 полимерная 125, 132, 142, 366
 формообразующая 151
Межмолекулярное взаимодействие 15, 19
Межфазный слой 144
Металлизация пластмасс 237
Механическая обработка
 керамик 354
 полимеров 225
Механические свойства 47, 106, 182, 186, 214, 226, 278, 297, 314, 328, 376, 379, 343
Молекулярная масса 13, 93, 173, 201, 222, 318
Молекулярно-массовое распределение 14
Мономеры 12, 29, 93, 255, 276, 307
Мягчители 179
Намотка 147

- Нанотехнологии 7
- Наполнители 100, 119, 134, 176, 259, 292
- Напыление 147, 261
- Натуральный каучук 28, 173
- Невысыхающие герметики 275
- Неорганические клеи 264, 272
- Неорганические полимеры 256, 333, 378
- Неразрушающий контроль 264, 357
- Нетканые текстильные материалы 243, 313, 316
- Нитроцеллюлозные лаки 302
- Обивочные материалы 326
- Облой 226
- Объемные характеристики пластмасс 194
- Окраска изделий из пластмасс 237
- Олигомеры 31, 93, 129, 222, 255, 288
- Олигоэфиракрилаты 95, 179, 222
- Олигоэфируретаны 95, 222
- Органические полимеры 29, 116, 256, 301
- Органопласты 140, 168
- Ориентация 50, 200
- Отверждающиеся герметики 275
- Пенополиуретан 10, 223, 243, 247
- Переработка полимеров 193
- Перхлорвиниловые лаки 303
- Пигменты 289
- Пиллингуемость 328
- Пластизоли 221
- Пластикация 205
- Пластификаторы 103, 179, 205, 259, 293, 336
- Пластмассы инженерно-технические высокотеплостойкие 89
- Пластмассы инженерно-технического назначения 83
- Пластмассы общетехнического назначения 71
- Подготовка сырья 371
- Подпрессовка 353
- Ползучесть 48, 83, 88, 275
- Полиакрилаты 29, 301
- Полиакриловые лаки 299
- Полиамиды 83
- Полиарилаты 90
- Полибензоксазолы 93
- Полибутилентерефталат 88
- Поливинилацетальные лаки 304
- Поливинилхлорид 77
- Полиимиды 92
- Поликарбонаты 85
- Поликонденсация 33, 310
- Полимеризация 31
- Полимерные клеи 255
- Полимерные композиты 38, 98, 111, 126, 169
- Полимерные смеси 107
- Полимеры
- термопластичные 30
 - термореактивные 31
- Полиметилметакрилат 78
- Полипропилен 76
- Полирование 226, 233
- Полирование изделий из керамики 354
- Полистирол 77
- Политетрафторэтилен (фторопласт-4) 82
- Полиуретановые герметики 279
- Полиуретановые клеи 266, 271
- Полиуретановые лаки 305
- Полиуретаны 79
- Полифениленоксид 87
- Полиформальдегид 88

- Полиэтилен 70
Полиэтилентерефталат 86
Полиэфирные лаки 307
Полиэфирные смолы 95, 133, 150
Полиэфирсульфон 90
Полусухое прессование 351
Получение порошков 348
Пористая структура 111
Порошкообразные краски 308
Пределы совместимости 106
Предельноармированные пластики 130
Применение армированных пластиков 162
Применение керамик 360
Применение клеев и герметиков 256, 281
Применение пластмасс 240
Применение текстильных материалов 126
Применение эластомерных материалов 188
Программное обеспечение 158
Производство изделий из армированных пластиков 147, 158, 162, 167
Производство изделий из керамик 340, 348, 360
Производство изделий из полимеров 111, 120, 202, 223, 226
Производство изделий из ситаллов 378
Промежуточный слой 108, 145, 221, 236, 283
Прочностные свойства 47, 55, 126, 169, 177, 257, 276, 319, 379
Пултрузия 155
Радиационное структурирование 93, 177
Разбавители 221, 259, 290
Разветвленный полимер 30
Растворители 259, 291
Реактопласты — см. Полимеры терморезистивные
Резиновая смесь 172, 190
Резинотехнические изделия 190
Резины 181
Релаксация 21, 57, 183, 206, 225
Реологические свойства 194, 210, 213
Ровинг 136
Рукавные изделия 191
Сварка пластмасс 234
Светостабилизаторы 67, 180
Свободное литье 202, 221
Свойства
 герметиков 276
 керамик 333, 342
 клеев 265
 керметов 366
 пластмасс 70, 240
 полимеров 11
 ситаллов 379
 стекол 372
 текстильных материалов 313, 328
Связующее 112, 125, 129, 144, 317, 351
Сегментальная подвижность 13
Сиккативы 290
Силиконовые герметики 276
Синтактные пены 112
Синтетические каучуки 172, 202, 271
Ситаллы 378
Склеивание пластмасс 234
Скорость резания 227
Слюда 100, 335
Смешение 105, 113, 149, 196, 351

- Сополимеры 29, 35, 78, 88, 91, 185, 217
- Спекание порошков 73, 83, 91, 238, 348, 352, 366
- Способы производства полимеров 31
- Стабилизация полимеров 61
- Старение полимеров
- акустическое 64
 - биологическое 66
 - механохимическое 66
 - под воздействием агрессивных сред 62
 - радиационное 64
 - световое 64
 - тепловое 63
- Стекло 183, 368
- Стекломат 137
- Стеклообразное состояние 19, 51, 183
- Стеклопластик 120, 124, 132, 148, 162, 244, 377
- Стеклоткань 125, 136, 273
- Степень
- армирования 128
 - вытяжки 218
 - кристалличности 25
 - ориентации 225
 - полимеризации 13
- Структура
- армирующих материалов 136
 - надмолекулярная 49, 61, 225
 - керамик 56, 342
 - керметов 367
 - нитей 320
 - полимеров 14, 31, 70
 - ситаллов 379
 - стекол 371
 - текстильных материалов 312
- Субстрат 255
- Сшитый полимер 30
- Температура
- стеклования 20
 - текучести 20
- Теплостойкость 48, 89, 101, 117, 129, 167, 181, 268, 264, 313, 337, 363, 379
- Термодинамическая совместимость 98, 104, 108, 142, 176
- Термомеханическая кривая 19, 106, 336
- Термостойкость 36, 62, 82, 134, 143, 167, 178, 258, 318, 344, 375
- Термоформование 217
- Термоэластопласты 184
- Технологические свойства 134, 179, 192, 258, 270, 279
- Технология склеивания 260
- Тиксотропия 257
- Ткани 313
- Трехмерная сетчатая структура 31, 93, 206, 214, 236, 264, 300, 302, 318, 335
- Трикотаж 315
- Углепластик 138
- Углеродная нанопена 45
- Углеродные нанотрубки 45
- Ударопрочный полистирол 78
- Уплотнительные детали 190
- Упрочнение стекла 374
- Ускорители вулканизации 176
- Усталостная прочность 55, 88, 157
- Фаза 23, 78, 98, 108, 125, 176, 184, 337, 367, 378
- Фенилон 91
- Фенолформальдегидные
- клеи 265
 - смолы 31, 37, 117, 156, 258, 306

- Физические состояния 18
- Формирование волокон 319
- Формование изделий из
неорганических полимерных ма-
териалов 336, 348, 374
пластмасс 147, 202
- Формообразующая оснастка 223
- Фрикционные свойства 115, 140,
168, 188, 252, 319
- Химическая сварка 234
- Холст 136, 146, 152, 316
- Цианакрилатные клеи 266, 270, 285
- Шины 189
- Шликерное литье 352
- Шлифование изделий из кера-
мик 355
- Шпатлевка 289, 295
- Экструзионно-раздувное формова-
ние 208
- Экструзия 207, 226
- Эластомеры 34, 110, 172, 271, 277,
325
- Электрические свойства полимеров
118
- Элементоорганические полимеры 29
- Эмали 288, 297, 341
- Энтальпия 107
- Энтропия 107
- Эпоксидные
клеи 265, 285
лаки 306
смолы 31, 95, 131, 156, 205, 301
- RTM-процесс 151

Оглавление

Список принятых сокращений названий полимеров	3
Предисловие	5
Введение	6

Часть 1 ОРГАНИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Глава 1. ХАРАКТЕРИСТИКА И СТРОЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ	9
1.1. Общая характеристика полимеров	11
1.2. Химическое строение полимеров	12
1.3. Структура полимеров	14
Глава 2. ФИЗИЧЕСКИЕ И ФАЗОВЫЕ СОСТОЯНИЯ ПОЛИМЕРОВ	18
2.1. Физические состояния полимеров	18
2.2. Фазовые состояния полимеров	23
Глава 3. КЛАССИФИКАЦИЯ ПОЛИМЕРОВ	28
Глава 4. ОРГАНИЧЕСКИЕ ГОМОАТОМНЫЕ ПОЛИМЕРЫ	40
Глава 5. ПОВЕДЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ ПРИ МЕХАНИЧЕСКИХ НАГРУЗКАХ	47
5.1. Прочностные свойства полимеров	47
5.2. Работоспособность полимеров при циклических нагрузках	55
5.3. Релаксационные процессы в полимерах	57

Глава 6. СТАРЕНИЕ И СТАБИЛИЗАЦИЯ ПОЛИМЕРОВ	61
6.1. Виды воздействий, вызывающих старение полимеров	61
6.2. Стабилизация полимеров	66
Глава 7. ВИДЫ И СВОЙСТВА ПЛАСТМАСС	70
7.1. Пластмассы общетехнического назначения	70
7.2. Пластмассы инженерно-технического назначения	83
7.3. Высокотеплостойкие инженерно-технические пластмассы	89
7.4. Термореактивные пластмассы	93
Глава 8. СОЗДАНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ С ЗАДАНЫМИ СВОЙСТВАМИ. ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ	97
8.1. Понятие о композиционных материалах	98
8.2. Использование наполнителей для создания полимерных композитов	100
8.3. Влияние пластификаторов на свойства полимеров	103
8.4. Полимерные смеси	107
8.5. Газонаполненные полимерные композиты	111
8.6. Создание полимерных материалов со специальными свойствами	113
8.6.1. Снижение горючести полимерных материалов	114
8.6.2. Регулирование фрикционных свойств полимерных материалов	115
8.6.3. Регулирование электрических свойств полимерных материалов	118
8.6.4. Регулирование теплофизических свойств полимерных материалов	120
Глава 9. АРМИРОВАННЫЕ ПЛАСТИКИ	123
9.1. Общая характеристика армированных пластиков	123
9.2. Структура и свойства армированных пластиков	125
9.3. Классификация армированных пластиков	128

9.4. Связующие для армированных полимерных материалов	129
9.5. Виды армирующих наполнителей	134
9.6. Формирование межфазного слоя на границе раздела фаз	144
9.7. Технологии производства армированных пластиков	147
9.8. Конструирование армированных полимерных материалов	157
9.9. «Интеллектуальные» композиционные композиты	159
9.10. Применение армированных пластиков	162
Глава 10. ЭЛАСТОМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ	172
10.1. Ингредиенты резиновых смесей	172
10.2. Классификация резин	181
10.3. Физико-механические свойства резин	182
10.4. Термозластопласты	184
10.5. Применение эластомерных материалов	188
Глава 11. ПЕРЕРАБОТКА ПОЛИМЕРОВ	193
11.1. Приготовление полимерных композиций	196
11.2. Формование изделий из полимеров	202
11.2.1. Экструзия	206
11.2.2. Литье под давлением	210
11.2.3. Компрессионное прессование	213
11.2.4. Термоформование листовых полимерных материалов	217
11.2.5. Каландрование	220
11.2.6. Свободное литье	221
11.3. Роль технологической оснастки и режимов переработки полимерных материалов	223
11.4. Механическая обработка полимеров	225
11.5. Соединение изделий из полимеров	233
11.6. Отделка изделий из пластмасс	236
Глава 12. ПРИМЕНЕНИЕ ПЛАСТМАСС	240
Глава 13. ВЫБОР ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ	251

Глава 14. ПОЛИМЕРНЫЕ КЛЕИ И ГЕРМЕТИКИ	255
14.1. Преимущества клеевых соединений	256
14.2. Компоненты полимерных клеев	258
14.3. Технология склеивания	260
14.4. Виды полимерных клеев	264
14.5. Герметики	273
14.6. Применение клеев и герметиков	281
Глава 15. ЛАКОКРАСОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ	288
15.1. Состав лакокрасочных материалов	289
15.2. Технология нанесения лакокрасочного покрытия	293
15.3. Ассортимент лакокрасочных материалов	297
Глава 16. ТЕКСТИЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ	312
16.1. Виды и структура текстильных материалов	312
16.2. Волокна для производства текстильных материалов	317
16.3. Применение текстильных материалов	326

Часть 2

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Глава 17. СТРУКТУРА И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ	334
Глава 18. КОНСТРУКЦИОННЫЕ КЕРАМИКИ	340
18.1. Развитие производства конструкционных керамик	340
18.2. Структура и свойства конструкционных керамик	342
18.3. Классификация конструкционных керамик	346
18.4. Технология производства изделий из конструкционных керамик	348
18.5. Особенности конструирования изделий из керамик	358
18.6. Применение конструкционных керамик	360
Глава 19. КЕРМЕТЫ	366

Глава 20. СТЕКЛО И СИТАЛЛЫ	369
20.1. Классификация стекол	371
20.2. Технология производства стеклянных изделий	371
20.3. Способы упрочнения и создания стекол с новыми свойствами	374
20.4. Ситаллы	378
Заключение	382
Литература	384
Предметный указатель	388

Бобович Борис Борисович

Полимерные конструкционные материалы (структура, свойства, применение)

Учебное издание

*Издание не подлежит маркировке
в соответствии с п. 1 ч. 1 ст. 11 ФЗ № 436-ФЗ*

Выпускающий редактор *Г.Г. Семенова*
Корректор *Н.Б. Вторушина*
Компьютерная верстка *И.В. Кондратьевой*
Оформление серии *А. Сильванович*

Подписано в печать 01.04.2014. Формат 60×90/16.
Гарнитура «Таймс». Усл. печ. л. 25,0. Уч.-изд. л. 25,7.
Бумага офсетная. Тираж 300 экз.
Заказ № 2067

Издательство «ФОРУМ»
101990, Москва — Центр, Колпачный пер., д. 9а
Тел./факс: (495) 625-32-07, 625-52-43
E-mail: forum-knigi@mail.ru

Отдел продаж издательства «ФОРУМ»:

101990, Москва — Центр, Колпачный пер., д. 9а
Тел./факс: (495) 625-52-43
E-mail: forum-ir@mail.ru
www.forum-books.ru

*Книги издательства «ФОРУМ»
вы также можете приобрести:*

Отдел продаж «ИНФРА-М»
127282, Москва, ул. Полярная, д. 31в
Тел.: (495) 380-05-40 (доб. 252)
Факс: (495) 363-92-12

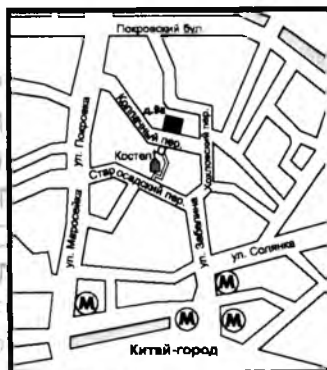
Отдел «Книга-почтой»
E-mail: podpiska@infra-m.ru;
books@infra-m.ru

Отпечатано способом ролевой струйной печати
в ОАО «Первая Образцовая типография»
Филиал «Чеховский Печатный Двор»
142300, Московская область, г. Чехов, ул. Полиграфистов, д. 1
Сайт: www.chpd.ru, E-mail: sales@chpd.ru, т/ф. 8(496)726-54-10



ИЗДАТЕЛЬСТВО «ФОРУМ»

- КУЛЬТУРОЛОГИЯ
- ФИЛОЛОГИЯ
- ПСИХОЛОГИЯ
- ПЕДАГОГИКА
- ЭКОНОМИКА
- ПРАВО
- СЕРВИС И ТУРИЗМ
- ИНФОРМАЦИОННЫЕ
И КОМПЬЮТЕРНЫЕ
ТЕХНОЛОГИИ
- ТЕХНИЧЕСКАЯ ЛИТЕРАТУРА



www.forum-books.ru

Адрес: 101990, Москва
Колпачный пер., д. 9а
тел./факс: (495) 625-32-07
625-52-43
e-mail: forum-knigi@mail.ru

Отдел продаж
Издательства «ФОРУМ»
тел./факс (495) 625-52-43
e-mail: forum-ir@mail.ru