Глава 9. Неметаллические материалы

Неметаллические материалы находят все возрастающее применение в различных отраслях техники. Достаточная прочность, жесткость, эластичность при низкой плотности, химическая стойкость во многих агрессивных средах, уровень диэлектрических свойств при их технологичности делают неметаллические материалы незаменимыми.

По происхождению неметаллические материалы различают природные, искусственные и синтетические. К природным, например, относятся такие органические материалы, как натуральный каучук, древесина, смолы (янтарь, канифоль), хлопок, шерсть, лен и др. Неорганические природные материалы включают графит, асбест, слюду и некоторые горные породы. Искусственные органические материалы получают из природных полимерных продуктов (вискозное волокно, целлофан, сложные и простые эфиры, целлюлозы). Синтетические материалы получают из простых низкомолекулярных соединений.

Именно в искусственных и синтетических материалах возможно проектировать и комбинировать свойства исходных веществ с целью получения заданных свойств конечного продукта и готовых изделий. В результате синтетические неметаллические материалы вытесняют природные и являются наиболее распространенными.

Основы структурной теории химического строения органических соединений заложил великий русский химик А. М. Бутлеров (1826—1886 гг.). На основании исследований Г. С. Петрова (1907—1914 гг.) стало возможным промышленное производство первых синтетических фенопластов. Цепная полимеризация стала возможна в результате разработки Н. Н. Семеновым (1930—1940 гг.) теории цепных реакций.

Большой вклад в развитие физики и химии полимеров внесли отечественные ученые П. П. Кобеко, В. А. Каргин, А. П. Александров, С. С. Медведев и др. Важны заслуги в развитии химии кремнийорганических полимеров К. А. Андрианова.

9.1. Полимеры

9.1.1. Молекулярная структура полимеров

Полимерами называют вещества, макромолекулы которых состоят из многочисленных повторяющихся элементарных звеньев, представляющих собой одинаковую группу атомов. Молекулярная масса таких молекул составляет от 500 до 1 000 000.

В молекулах полимеров различают главную цепь, построенную из большого числа атомов. Боковые цепи имеют значительно меньшую протяженность. Схема строения линейной макромолекулы приведена на рис. 9.1. В боковых цепях заместителями атома водорода могут быть химические радикалы $-CH_3$; $-C_3H$; $-C_6H_5$ или функциональные группы -COOH; -OH; $-NH_2$ и др.

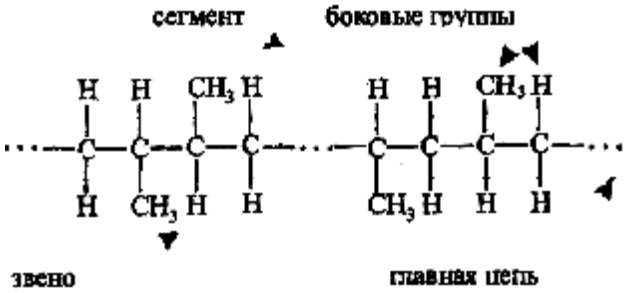
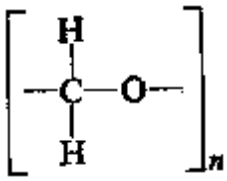
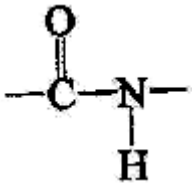


Рис. 9.1. Схема строения линейной макромолекулы

Полимеры, главная цепь которых содержит одинаковые атомы, называют *гомоцепными*, а если атомы углерода — *карбоцепными*. Полимеры, в главной цепи которых содержатся различные атомы, называют *ге-тероцепными*. Например, полиформальдегид, содержащий в главной цепи гетероатом кислорода,



а также полиамиды (капрон, найлон), имеющие в главной цепи амидную группу



содержащую в главной цепи гетероатом азота. Полимеры, содержащие в главной цепи помимо атомов углерода другие атомы, отличаются от карбо-цепных полимеров более широким диапазоном свойств.

Атомы главной цепи связаны прочной химической ковалентной связью, энергия которой составляет 330—360 кДж/моль.

По форме макромолекулы полимеров делят на линейные, разветвленные, плоские, ленточные, пространственные или сетчатые (рис. 9.2). Линейные макромолекулы полимера — длинные зигзагообразные и скрученные в спираль цепочки (рис. 9.2, *а).* Длина линейной макромолекулы в несколько тысяч раз больше ее поперечного сечения. Макромолекулам поэтому присуща гибкость, которая ограничивается жесткими участками — сегментами, состоящими из нескольких звеньев. Такие макромолекулы, обладая достаточно высокой прочностью вдоль равной цепи, слабо связаны между собой и обеспечивают высокую эластичность материала. Нагрев вызывает размягчение, а последующее охлаждение— затвердевание полимера (полиамид, полиэтилен).

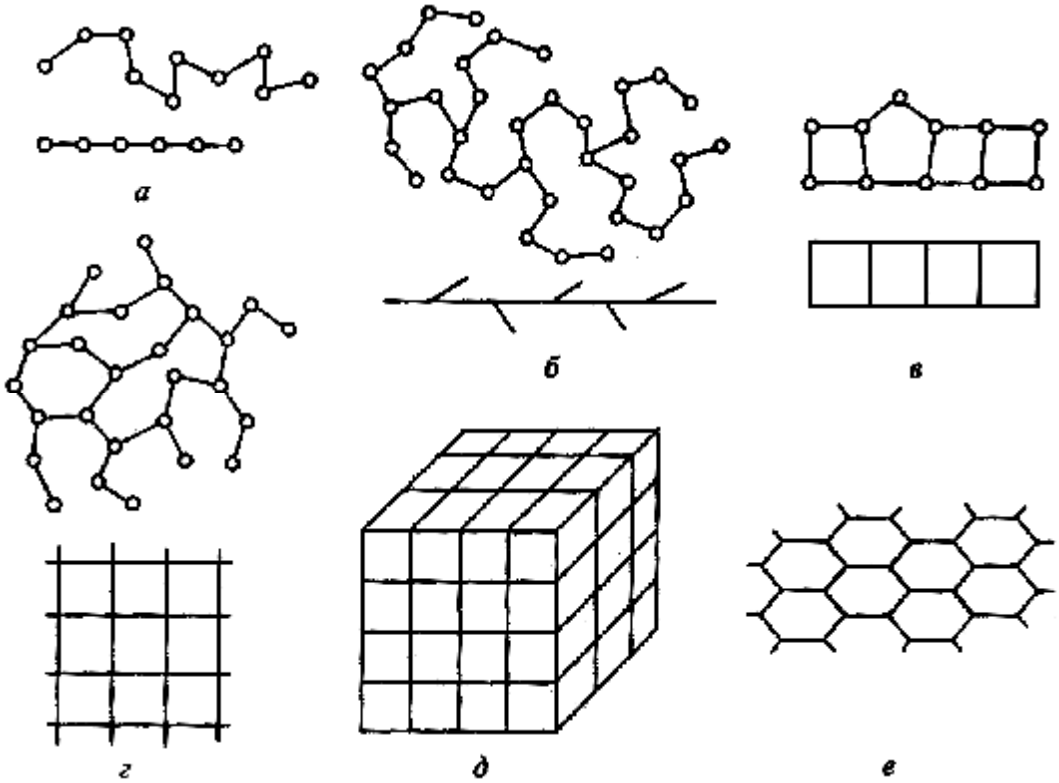


Рис. 9.2. Формы макромолекул полимеров:
а — линейная; *б*—разветвленная; в — лестничная; *г* — сетчатая; *д* — пространственная; *е* — паркетная

Разветвленная макромолекула содержит боковые ответвления (рис. 9.2, б), что затрудняет сближение макромолекул н понижает межмолекулярное взаимодействие. Полимеры с подобной формой макромолекул отличаются пониженной прочностью, повышенной

плавкостью и рыхлостью. Межмолекулярное взаимодействие имеет физическую природу. Энергия такой связи достигает 5—40 кДж/моль.

Сшитые формы макромолекул (лестничная, сетчатая, рис. 9.2, *в, г)* свойственны более прочным, нерастворимым и неплавким полимерам, которые склонны к набуханию в растворителях и размягчению при нагревании.

Полимеры со сшитой трехмерной формой макромолекулы (рис. 9.2, *д)* отличаются хрупкостью и высокой стойкостью к внешним воздействиям (неспособны размягчаться и набухать).

Макромолекулы полимеров обладают гибкостью, т. е. способностью перемещения их отдельных участков друг относительно друга.

Гибкость ограничивается жесткими участками-сегментами, состоящими из нескольких звеньев главной цепи. Сегменты гибких макромолекул содержат 10—20 звеньев. На гибкость макромолекул оказывает влияние, с одной стороны, тепловое движение атомов, а с другой — энергия связи межмоле-кулярного взаимодействия. Тепловое движение полимерной молекулы связано с изменением ее формы и состоит во вращении атомов друг относительно друга при сохраняющихся постоянных валентных углах (рис 9.3). В результате полимерная цепь редко бывает предельно вытянутой и чаще имеет зигзагообразную или глобулярную форму.

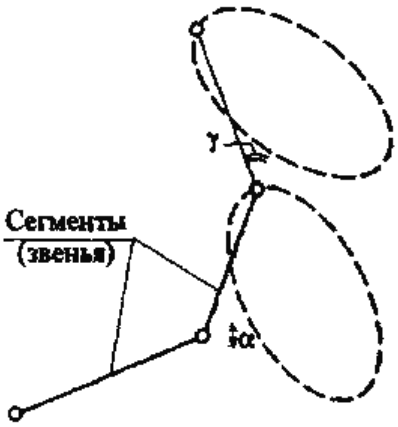
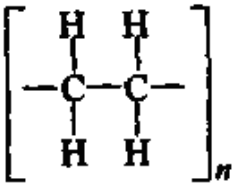


Рис. 9.3. Схема вращения звеньев цепи относительно химических связей в молекуле полиэтилена

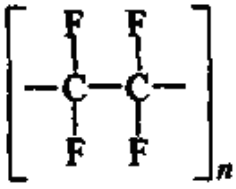
С гибкостью макромолекул полимеров связаны многие свойства полимеров: обратимая высокоэластическая деформация, достигающая десятков сотен процентов, ползучесть. Наиболее четко высокоэластичность проявляется в резинах и каучуках. Увеличение химической связи между макромолекулами очень сильно сказывается на их гибкости. Так, натуральный каучук, вулканизированный 3% серы, имеет относительное удлинение при разрыве 800—900%, прочность на разрыв 29—32 МПа. Эбонит, тот же каучук, но отвержденный до 30% серы, имеет относительное удлинение при разрыве менее 20% и прочность на разрыв 52—54 МПа. Увеличивая количество вулканизатора — серы, мы тем самым повышаем энергию межатомной связи. Повысить энергию межмолекулярной связи можно путем увеличения полярности полимерных звеньев.

По полярности полимеры подразделяют на полярные и неполярные. В макромолекулах неполярных полимеров центры тяжести разноименных зарядов совпадают. У полярной макромолекулы центр тяжести электронов сдвинут в сторону более электроотрицательного атома и центры тяжести разноименных зарядов не совпадают.

Неполярные полимеры имеют симметричное расположение функциональных групп и дипольные моменты связей атомов взаимно компенсируются:

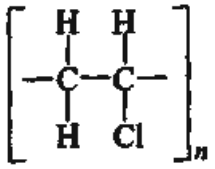


полиэтилен



фторопласт-4

В молекулах полярных полимеров присутствуют или полярные связи группировок (-С1, -F, -ОН), или несимметрия в их структуре:



поливинилхлорид

За счет полярности энергия межмолекулярных связей в поливинилхло-риде больше, чем в полиэтилене. Поливинилхлорид, имея прочность при растяжении 100—200 МПа, прочнее полиэтилена (20—45 МПа). Полярные полимеры жесткие, теплостойкие, но в отличие от неполярных их морозостойкость низкая.

Полярность полимера можно оценить по величине диэлектрической проницаемости (ε). Неполярные полимеры фторопласт и полиэтилен имеют ε = 2,1, а у полярных полимеров — органического стекла, капрона — диэлектрическая проницаемость ε > 3,5.

По фазовому состоянию полимеры подразделяют на аморфные и кристаллические. Аморфные полимеры представляют собой пачки цепных макромолекул. Пачка состоит го многочисленных рядов макромолекул, распо ложенных последовательно друг за другом. Пачки способны перемещаться относительно соседних элементов структуры.

Аморфные полимеры могут быть построены из молекул, свернутых в глобулы. Глобулярная структура аморфного полимера придает им невысокие механические характеристики в связи с хрупким разрушением по границам глобул. Под воздействием температуры глобулы способны распрямляться в линейные образования, что способствует повышению механических свойств полимеров.

Макромолекулы кристаллизующих ся полимеров имеют регулярную структуру и отличаются достаточной гибк стью. Формирование пространственных решеток кристаллов начинается с перестроения внутри пачек. Гибкие пачки (рис. 9.4, а) в результате многократного поворота на 180° складываются в ленты (рис. 9.4, *б)*. Ленты, в свою очередь присоединяясь друг к другу плоскими сторонами, образуют пластины (рис. 9.4, *а)*. Наложение нескольких таких пластин приводит к образованию кристалла.

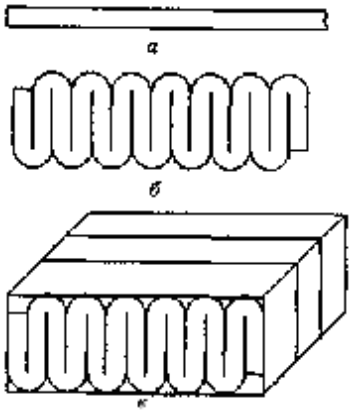


Рис. 9.4. Схема образования пластины (а) из лент (в), полученных из выпрямленной пачки(б)

Кристаллы полимеров могут формироваться непосредственно из их расплавов при охлаждении. Чаще расплав полимера с понижением температуры, переходя в твердое состояние, сохраняет аморфную структуру жидкости. Это стеклообразное состояние полимера устойчиво в связи с заторможенностью теплового движения, громоздкостью макромолекул и значительной вязкостью расплава.

9.1.2. Термомеханические свойства полимеров

Полимеры при нагревании ведут себя по-разному. Полимеры с линейными и разветвленными макромолекулами пластичны, способны размягчаться при повышении температуры и затвердевать при охлаждении, называются термопластами.

Свойства термопластов обратимы при повторном нагревании. Обратимость свойств термопластов, их достаточно низкая прочность 1—10 МПа обусловлены слабыми межмолекулярными силами связи. Структура таких полимеров может быть аморфной, частично кристаллической и кристаллической. Изделия из терм пластов способны перерабатываться.

Термореактивные полимеры на начальной стадии нагрева, имея линейную структуру размягчаются, а затем затвердевают, в результате протекания химиических реакций и образования пространственной структуры.

Изделия из термореактивных полимеров при повторном нагреве не размягчаются и не могут быть подвергнуты повторной переработке.

Различие в физическом или фазовом состоянии полимеров обнаруживается на термокинетических кривых, отображающих изменение деформации материала пластика в результате приложения постоянной нагрузки при нагревании с постоянной скоростью. На кривых можно выделить три участка, соответствующих трем физическим состояниям (рис. 9.5, а). В области А полимер находится в твердом аморфном стеклообразном состоянии. Атомы и молекулы полимера, имеющего темпера температуру, меньшую температуры стеклования tc совершают только тепловые колебательные движения около своих равновесных положений

Материалу при деформировании присущи упругие свойства. При температуре ниже температуры хрупкости (txp)полимер становится хрупким и его разрушение связано с разрывом химических связей в макромолекуле.

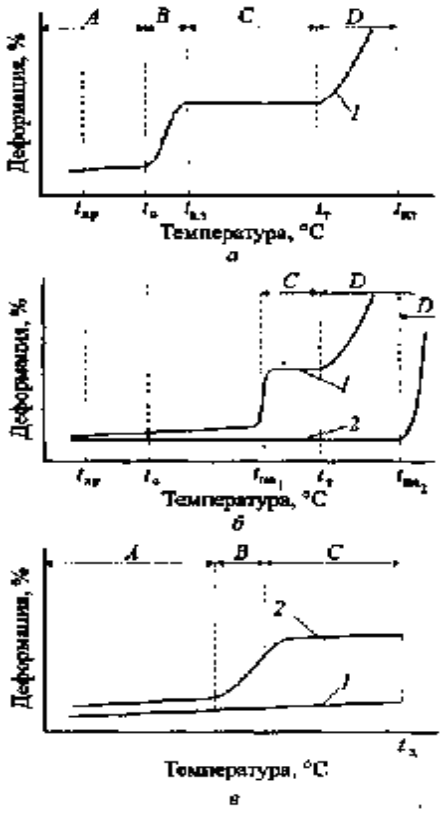


Рис.9.5. Термомеханические кривые: а - некристаллический линейный полимер, б - кристаллизующийся полимер с различными температурами плавления кристаллической составляющей (1 — $t_c < t_{пл} < t_т$; 2 — $t_{пл} > t_т$); в - сетчатый (1) и редкосетчатый (2) полимеры

Повышение температуры полимера выше tc увеличивает в нем частоту тепловых колебаний атомов, и отдельные сегменты макромолекул перемещаются, скрученные участки макромолекул выпрямляются. Макромолекулы ориентируются в направлении действия приложенного напряжения. Материал деформируется упруго. После снятия нагрузки макромолекулы под действием сил межмолекулярного взаимодействия принимают первоначальную форму. Материал находится в высокоэластическом состоянии. Для полимеров, например резины, находящихся в высокоэластическом состоянии, величина обратимой деформации может достигать 500-800%. Вблизи температуры текучести ($t_т$) возможна и пластическая деформация. При температуре выше $t_т$ материал переходит в вязкотекучее состояние. Отдельные звенья (сегменты) макромолекул постепенно поворачиваются, и целые макромолекулы получают подвижность. Полимер переходит в вязкотекучее состояние. В этом состоянии полимеры перерабатывают в изделия.

Вид термомеханических кривых полимеров зависит от степени их кристалличности, температуры кристаллизации и степени сшитости макромолекул.

Полимеры с кристаллической составляющей в структуре сохраняют твердость до температуры плавления ($t_{пл}$) кристаллической составляющей (рис. 9.5, б). В этом случае полимер имеет суженную область *C*, если $t_c <. t_{пл} < t_т$. В полимере же, у которого $t_{пл} > t_т$ (рис. 9.5, кривая 2), область С отсутствует и он из твердого состояния переходит в вязкотекучее.

Термомеханические кривые полимеров с сетчатой структурой (рис. 9.5, в) не имеют ни области С, ни области *D* и таким образом, не переходя в вязкотекучее состояние, подвергаются тепловому разложению — деструкции ($t_д$) . В редкосетчатых полимерах иногда наблюдают высокоэластическое состояние (кривая 2).

Детали из полимерных материалов со стеклообразной структурой надежно работают в силовых конструкциях в диапазоне температур от $t_{хр}$ до t_c. Важно, чтобы полимер имел температуру $t_{хр}$ — пониженную, а температуру t_c — повышенную. При действии больших напряжений в стеклообразных полимерах развиваются значительные деформации, получившие название вынужденно-эластические (рис.9.6, *а).*

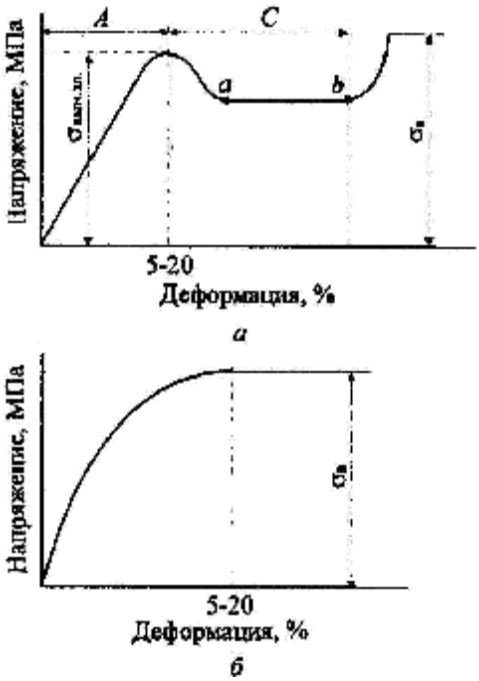


Рис. 9.6. Диаграмма растяжения стеклообразного (а) и сетчатого (б) полимеров: А — область упру-гих деформаций; С — область высокоэластической деформации; σвын.эл— предел вынужденной элас-тичности

Явление вынужденной эластичности отмечается в интервале температур $t_{хр}$—t_c. Максимум кривой соответствует пределу вынужденной эластичности. При нагреве полимера выше температуры t_c вынужденно-эластические деформации обратимы. Вынужденно-эластическая деформация возникает и развивается в результате распрямления и вытягивания скрученных макромолекул под действием нагрузки.

Материал течет, что приводит к возникновению местного утонения образца — шейки. На участке аЬ (см. рис. 9.6, *а)* шейка распространяется на всю длину образца.

Пластмассы с ориентированной молекулярной структурой под действием нагрузки, приложенной вдоль направления ориентации, разрушаются без пластической деформации — хрупко (см. рис. 9.6, б).

На кривой зависимости напряжения от деформации для кристаллических полимеров переходы выражены более резко (рис. 9.7). После возникновения шейки (конец участка А) удлинение образца происходит при постоянном напряжении (участокС). На участке С шейка распространяется на всю длину образца, и только после этого дальнейшая деформация образца происходит при возрастающем напряжении (участок D) и заканчивается его разрушением.

Рис. 9.7. Диаграмма растяжения кристаллического полимера: A, D — области упругих деформаций; С — область высокоэластической деформации

Деформация, полученная на участке С, не исчезает после снятия нагрузки и достигает нескольких сотен процентов. В процессе пластического деформи-рования кристаллического полимера исходная структура изменяется и превра-щается в новую, в которой кристаллы имеют другую форму и ориентированы в одном направлении.

Изменение кристаллической структуры полимера в процессе деформирования называется ***рекристаллизацией***.

Особенности строения макромолекул полимеров обусловливают зависимость их механических свойств от продолжительности действия и скорости приложения нагрузки. Действующая на полимер нагрузка вызывает в его структуре изменения, связанные с распрямлением, раскручиванием макромолекул, взаимным перемещением макромолекул. В результате полимер переводится в неравновесное, термодинамически неустойчивое состояние. На переход из неравновесного состояния к равновесному (т.е. релаксацию) требуется время от нескольких долей секунды (10^{-4} с) до нескольких суток, а в раде случаев и месяцев.

Практическое значение имеют случаи релаксации напряжений при неизмененном относительном удлинении и ползучесть при статическом нагру-жении. При мгновенном деформировании образца на определенную величи ну δ и поддержании ее постоянной в структуре полимера имеет место перестройка и в результате наблюдается постепенное падение напряжения. В полимере с линейной структурой макромолекулы перемещаются друг относительно друга и по истечении некоторого времени напряжение снижается до нуля (рис. 9.8).

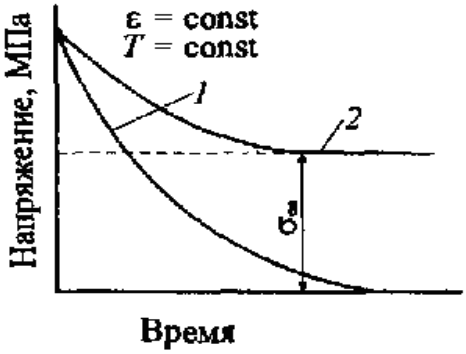


Рис. 9.8. Релаксация напряжений в линейном (1) и сетчатом полимерах (2)

В полимерах с сетчатой структурой наличие химических связей между макромолекулами не допускает их взаимного смещения. Процесс релаксации не нарушает межмолекулярные связи, и напряжение стремится к равновесному значению σ_∞, а не к нулю.

Изменение деформации во времени при постоянном напряжении (σ) представлено на рис. 9.9. В линейном и сетчатом полимерах под действием приложенного напряжения мгновенно развивается упругая деформация ($\varepsilon_{упр}$, участок ОА). Затем в результате разворачивания макромолекул и перехода их от свернутых к вытянутым конформациям начинает развиваться высокоэластическая деформация ($\varepsilon_{вэ}$).

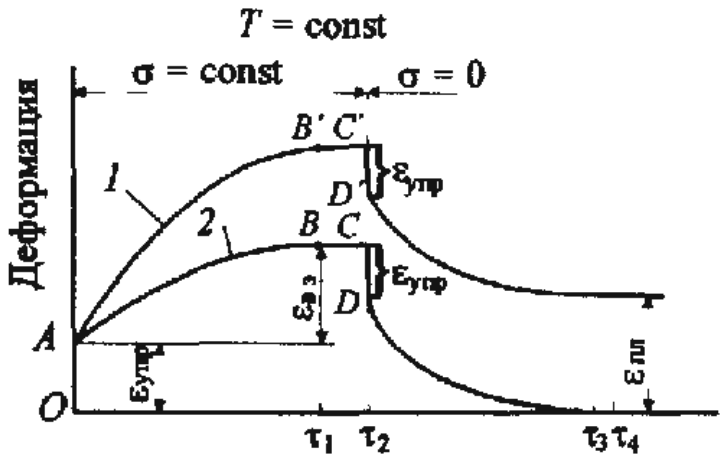


Рис. 9.9. Зависимость деформации от времени для растянутых линейного и сетчатого полимеров

В сетчатых полимерах через время τ_1 определяемое температурой, устанавливается предельная деформация, зависящая от степени сшивки макромолекул. Линейные полимеры по истечении времени τ_1 продолжают деформироваться. После снятия нагрузки (время τ_2) упругая деформация (ОА, CD и C'D снимается полностью, а высокоэластическая деформация релаксирует в сетчатых полимерах до нуля (время τ_3). В линейных полимерах пластическая деформация остается (время τ_4), поскольку в них имеет место процесс вязкого необратимого течения. Время релаксации (τ_3— τ_2) и (τ_4— τ_2) для разных полимеров зависит экспоненциально от температуры и может быть определено по уравнению

$$\tau = \tau_0 \exp(E_{акт} / KT),$$

где $E_{акт}$ — энергия активации процесса релаксации; К — постоянная Больцмана; Т— температура, К.

Релаксационные процессы в полимерах усложняются в реальных условиях их эксплуатации в результате сшивки, деструкции, старения и других процессов, изменяющих структуру полимера.

9.2. Пластмассы

Пластмассы (пластики) представляют собой органические материалы на основе полимеров, способные при нагреве размягчаться и под давлением принимать определенную устойчивую форму. Простые пластмассы состоят из одних химических полимеров. Сложные пластмассы помимо полимеров включают добавки: наполнители, пластификаторы, красители, отвердители, катализаторы и др.

Наполнители в пластмассы вводят в количестве 40—70% для повышения твердости, прочности, жесткости, а также придания особых специфических свойств, например фрикционных, антифрикционных и др. Наполнителями могут быть ткани, а также порошкообразные, волокнистые вещества.

Пластификаторы (стеарин, олеиновая кислота, дибутилфталат) повышают эластичность, пластичность и облегчают обработку пластмасс. Их содержание колеблется в пределах 10—20%.

Отвердители (амины) и катализаторы (перекисные соединения) в количестве нескольких процентов вводят в пластмассы для отверждения, т. е. создания межмолекулярных связей и встраивания молекул отвердителя в общую молекулярную сетку.

Красители (минеральные пигменты, спиртовые растворы органических красок) придают пластмассам определенную окраску и снижают их стоимость. Состав компонентов, их сочетание и количественное соотношение позволяют изменять свойства пластмасс в широких пределах.

Классификация пластмасс. Пластмассы классифицируют по следующим признакам:

1. По виду наполнителя: с твердым наполнителем; с газообразным наполнителем.

Твердые наполнители в виде порошков, например графит, древесная мука, кварц, гипс и др., волокон, например очесов хлопка и льна, волокон из стекла и асбеста, слоистые, например тканей хлопчатобумажной, стеклянной, асбестовой, бумаги.

2. По реакции связующего полимера к повторным нагревам. Термопластичные пластмассы на основе термопластичного полимера размягчаются при нагреве и затвердевают при последующем охлаждении. Чаще это чистые полимеры или композиции полимеров с пластификаторами, противостарителями. Термопласты отличаются низкой усадкой 1—3%. Для них характерны малая хрупкость, большая упругость и способность к ориентации.

Термореактивные пластмассы на основе термореактивных полимеров (смол) после тепловой обработки — отверждения — переходят в термостабильное состояние. Термореактивные пластмассы отличаются хрупкостью, имеют большую усадку 10—15% и содержат в своем составе наполнители.

3. По применению пластмассы можно подразделить на следующие группы: конструкционные — для силовых деталей и конструкций, для несиловых деталей; прокладочные, уплотнительные; фрикционные и антифрикционные; электроизоляционные, радиопрозрачные; теплоизоляционные; стойкие к воздействию огня, масел, кислот; облицовочно-декоративные.

Один и тот же пластик часто обладает свойствами, характерными для нескольких групп. Например, текстолит может быть одновременно конструкционным, электроизоляционным и прокладочным материалом.

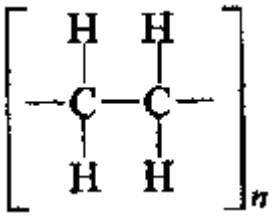
9.2.1. Термопластичные пластмассы

Основу термопластичных пластмасс составляют полимеры с линейной и разветвленной структурой. Помимо основы они иногда содержат пластификаторы. Термопласты способны работать при температурах не выше 60—70 °С, поскольку выше этих температур их физико-механические свойства резко снижаются. Некоторые теплостойкие пластмассы способны работать при 150—200 °С, а термостойкие полимеры с жесткими цепями и циклической структурой устойчивы до 400—600 °С.

Предел прочности термопластов изменяется в пределах 10—100 МПа, а модуль упругости — $(1{,}8—3{,}5)\cdot10^3$ МПа. Длительное статическое нагружение термопластов вызывает появление вынужденно-эластической деформации и снижает их прочность. С увеличением скорости деформирования вынужденно-эластическая деформация отсутствует и появляются жесткость и хрупкое разрушение.

Наличие в структуре полимеров кристаллической составляющей делает их более прочными и жесткими.

Полиэтилен имеет структурную формулу



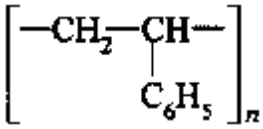
неполярен. Его получают полимеризацией бесцветного газа этилена при низком и высоком давлении. Полиэтилен низкого давления (ПЭНД) имеет высокую плотность и кристалличность до 74—95%. Макромолекулы полиэтилена высокого давления (ПЭВД) имеют более разветвленное строение. В результате ПЭВД отличается пониженной плотностью и содержит в структуре до 55—65% кристаллической составляющей. С увеличением плотности и кристалличности полиэтилена возрастают его прочность и теплостойкость.

Полиэтилен способен длительное время работать при 60—100° С. Морозостойкость достигает -70° С и ниже. Химически стоек и нерастворим в растворителях при 20° С.

Полиэтилен применяют для изоляции защитных оболочек кабелей проводов, деталей высокочастотных установок и для изготовления коррозион-ностойких деталей — труб, прокладок, шлангов. Его выпускают в виде пленки, листов, труб, блоков.

Полиэтилен подвержен старению. Для защиты от старения в полиэтилен вводят сажу 2—3%, замедляющую процесс старения в 30 раз.

Полистирол имеет структурную формулу



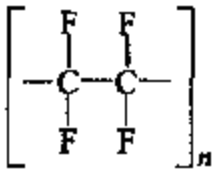
полярный. Это аморфный, твердый, жесткий, прозрачный полимер, имеющий преимущественно линейное строение. Молекулярная масса полистирола в зависимости от степени полимеризации может достигать 600 000. Наибольшее распространение имеют полистиролы с массой 200 000-300 000, применяемые для изготовления листов и деталей методом литья под давлением.

Полистиролу присущи высокие диэлектрические свойства, удовлетворительная механическая прочность, невысокая рабочая температура (до 100° С), химическая стойкость в щелочах, минеральных и органических кислотах, маслах. Он набухает в 65%-ной азотной, ледяной уксусной кислотах, бензине и керосине. При температуре выше 200° С разлагается, образуя стирол.

Полистирол применяют для производства слабонагруженных деталей и высокочастотных изоляторов.

Недостатками свойств полистирола являются его хрупкость при пониженных температурах, склонность к постепенному образованию поверхностных трещин.

Фторопласт-4 (политетрафторэтилен), структурная формула которого



неполярен, имеет аморфно-кристаллическую структуру. Скорость кристаллизации зависит от температуры в очень малой степени до 250° С и не влияет на его механические свойства. Температурный порог длительной эксплуатации фторопласта-4 ограничивается 250° С. Он относительно мягок, поскольку аморфная фаза находится в высокоэластическом состоянии.

Фторопласт-4 отличается чрезвычайно высокой стойкостью к действию агрессивных сред: соляной, серной, плавиковой, азотной кислот, царской водки, пероксида водорода, щелочей. Он разрушается под действием расплавов щелочных металлов, а также фтора и фтористого хлора при повышенных температурах. Фторопласт-4 не горит и не смачивается

водой и многими жидкостями.

Политетрафторэтилен не охрупчивается до -269° С. Он сохраняет гибкость при температуре ниже -80° С. Фторопласт-4 имеет низкий коэффициент трения (0,04), не зависящий от температуры плавления (327° С) кристаллической составляющей.

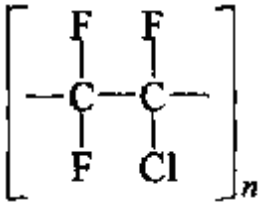
Недостатками фторопласта-4 следует считать его токсичность вследствие выделения фтора при высоких температурах, хладотекучесть и трудность переработки из-за отсутствия пластичности.

Фторопласт-4 применяют для изготовления мембран, труб, вентилей, насосов, уплотнительных прокладок, сильфонов, манжет, антифрикционных покрытий на металлах, а также электрорадиотехнических деталей.

Свойства неполярных термопластов приведены в табл. 9.1.

9.2.2. Полярные термопласты

Трифторхлорэтилен (фторопласт-3) имеет структурную формулу



и представляет собой линейный аморфно-кристаллический полимер белого цвета. Присутствие атома хлора нарушает симметрию звеньев макромолекулы, и в результате полимер становится полярным. Кристалличность полимера зависит от условий охлаждения. Максимальное количество кристаллической составляющей (до 80%) выделяется при медленном охлаждении из расплава до 150° С, а при быстром охлаждении степень кристалличности составляет 30—40%. Фторопласт-3 с высокой степенью кристалличности обнаруживает повышенную плотность, твердость и механические свойства. Полимер с низкой степенью кристалличности более пластичен. Фторопласт-3 имеет диапазон рабочих температур от -105 до 70° С. Нагрев выше 300° С вызывает его деструкцию с образованием токсичного газообразного фтора.

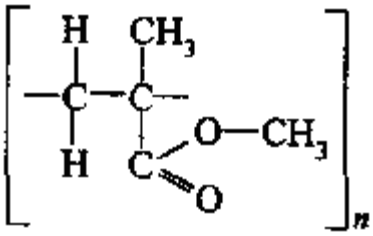
Фторопласт-3 по химической стойкости несколько уступает фторо-пласту-4, но все же его стойкость к действию органических растворителей, кислот, щелочей и других агрессивных сред высокая. Полимер легко перерабатывается в изделия методами прессования, литья под давлением и др.

Таблица 9.1. **Свойства неполярных термопластов**

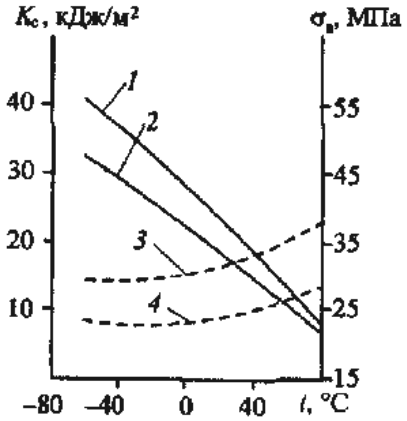
Материал	Плотность, кг/м^3	Рабочая температура, °С		Предел прочности, МПа, при		Модуль упру изгибе, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %	Ударная вязкость, кДж/м^2	Диэлектрическая проницаемость при частоте тока 10^6 Гц	Удельное объемное сопротивление, Ом/м	Тангенс угла диэлектричес-ких потерь х 10^{-4} при часто-те тока 10^6 ГЦ
		максимальная	минимальная	растяжении	изгибе						
Полиэтилен	913—929	105	-40,-70	10—17	12—17	120—260	15—20	Не лома-	2,2—2,3	10^{15}	2—3
ПЭВД			и ниже					ется			
ПЭНД	949—953	120—125	-70 и ниже	18—35	20—38	650—750	10—12	2—150	2,1—2,4	10^{15}	2—5
Полистирол	1050—1080	90	-20	35	65—105	2700	1.5	16—20	2,5—2,7	10^{15}	3—4
(блочный)											
Фторопласт-4	2150—2240	250	-269	14—35	11—14	470—850	250—500	10—100	1,9—2,2	10^{15}—10^{18}	2—2,5

Фторопласт-3 применяют для изготовления труб, клапанов, насосов, шлангов, а также используют в качестве низкочастотного диэлектрика.

Полиметилметакрилат (органическое стекло) имеет структурную формулу



Органическое стекло — аморфный, бесцветный, прозрачный термопласт. При нагреве до 80 °С начинает размягчаться, а при 105—150° С становится пластичным. Основным критерием, определяющим его пригодность, является прочность. Повышение механических свойств органических стекол осуществляют путем двухосного растяжения при нагреве до температуры, превышающей температуру размягчения. От степени ориентации звеньев макромолекул вдоль направления действия внешнего усилия зависит степень упрочнения материала. Механические свойства органических стекол зависят от температуры (рис. 9.10).



Стекла с ориентированными макромолекулами менее чувствительны к концентраторам напряжений, более стоики против «серебрения». «Серебро» органических стекол — результат появления на поверхности и внутри материала мелких трещин, образующих полости с полным внутренним отражением.

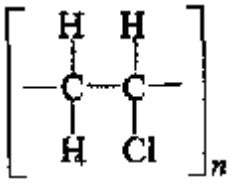
Дефект является результатом действия внутренних напряжений, возникающих в связи с низкой теплопроводностью и высоким температурным коэффициентом линейного расширения.

Проблема повышения ударной вязкости и термостойкости органических стекол помимо их вытяжки в пластическом состоянии (ориентированные стекла) решается сополимеризацией полиметилметакрилата с другими полимерами и применением многослойных стекол (триплексов), полученных склеиванием двух листов из органического стекла с помощью бутварной пленки.

Органические стекла не подвержены действию разбавленных кислот, щелочей, углеродных топлив и смазок, растворяются в органических кислотах (уксусной, муравьиной), хлорированных углеводородах.

Органическое стекло выпускается промышленностью в виде листов толщиной 0,8—24 мм. Его используют в автомобилестроении и других отраслях техники. Из оргстекла изготавливают оптические линзы, детали светотехнических устройств.

Поливинилхлорид (ПВХ) — линейный аморфный полимер, имеющий структурную формулу



ПВХ стоек во многих средах: воде, щелочах, разбавленных кислотах, маслах, бензине. Размягчается при температуре, близкой к 70 °С.

Поливинилхлорид используют в виде винипласта и пластиката. Винипласт содержит стабилизаторы (карбонаты металлов) и представляет собой непрозрачное твердое вещество.

Винипласт хорошо поддается механической обработке, легко сваривается, склеивается различными клеями. Материал применяют для облицовки гальванических ванн и в качестве защитного покрытия металлических емкостей.

Винипласт склонен к хладотекучести, чувствителен к надрезам, отличается хрупкостью при низких температурах и низкой теплостойкостью.

Пластикаты получают, вводя в ПВХ пластификаторы — труднорастворимые органические жидкости. Пластифицированный ПВХ отличается повышенной эластичностью и морозостойкостью и более низкими электроизоляционными свойствами. Пластикат выпускается промышленностью в виде листов, лент, трубок. Его часто используют в качестве уплотнителя воздушных и гидравлических систем, изолятора проводов и защитных оболочек кабелей аккумуляторных баков.

Свойства некоторых полярных термопластов приведены в табл. 9.2.

9.2.3. Термореактивные пластмассы

Термореактивные пластмассы производят на основе термореактивных смол: фенолформальдегидных, аминоальгидных, эпоксидных, полиимидных, кремний-органических, ненасыщенных полиэфиров. Пластмассы на основе этих смол отличаются повышенной прочностью, не склонны к ползучести и способны работать при повышенных температурах. Смолы в пластмассах являются связкой и должны обладать высокой клеящей способностью, теплостойкостью, химической стойкостью в агрессивных средах, электроизоляционными свойствами, доступной технологией переработки, малой усадкой при затвердевании.

Таблица 9.2. **Свойства полярных термопластов**

Материал	Плотность, кг/м^3	Рабочая температура, °С		Предел прочности, МПа, при		Модуль упругости при растяжении, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %	Ударная вязкость, кДж/м^2	Диэлектрическая проницаемость при частоте тока 10^6Гц	Удельное объемное сопротивление, Ом•м	Тангенс угла диэлектрических потерь х 10^{-4} при частоте тока 10^6 Гц
		максимальная	минимальная	растяжении	изгибе						
Фторопласт-3	2090—2160	150	-195	30 — 45	60—80	1160—1450	20—200	20—160	2,5-2,7	$1,2 \cdot 10^{16}$	О.01
Поливинил-хлорид	1350—1430	90	-10 — -40	40—120	80—120	2600-3000	5—100	80—125	3,1-3,4	10^{13}-10^{15}	0,015—0,018
Полиметил-метакрилат	1200	60	-60	63—100	90—120		2,5—20	8—18	3,5—4,5	10^{11}—10^{12}	0,02—0,08
Винипласт	2090—2160	65	-10	40—60	80—120		10—50	50—100		1,8-10^{15}	
Полиформ-альдегид	1470	130	-40 — -60	70	80—100	4200	15—30	90	3,7*	10^{12}	0,004

* При частоте тока 50 Гц.

Смолы — высокомолекулярные органические соединения, получаемые по реакциям полимеризации и поликонденсации.

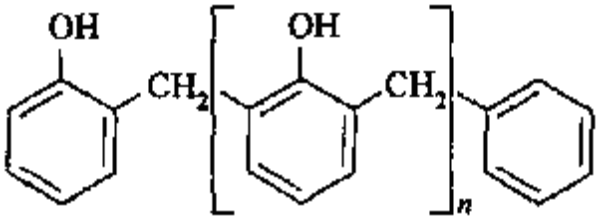
В реакции полимеризации могут участвовать два мономера и более, а получаемые вещества называют сополимерами. Введение в реакцию дополнительных веществ, помимо основного мономера, необходимо для изменения свойств полимеров в требуемом направлении. Таким образом, например, происходит образование сополимера из полистирола и каучука.

Процесс поликонденсации сопровождается отщеплением низкомолекулярных соединений (аммиак, вода, спирт и др.) в результате взаимодействия функциональных групп исходных мономеров. В результате имеет место несовпадение элементарного состава мономеров, получаемых на их основе полимеров. Поликонденсация протекает как в присутствии, так и отсутствии катализатора.

Фенолформальдегидная (бакелитовая) смола — продукт поликонденсации фенола H_5C_6—OH с формальдегидом H_2CO.

В зависимости от условий поликонденсации образуются резольные (термореактивные) или новолачные (термопластичные) смолы, способные отверждаться при последующей переработке.

Новолачные смолы получают при избытке фенола, в присутствии кислотного катализатора и последующем нагревании для удаления воды. Ново-лак имеет следующую структурную формулу:



Новолак — твердая, хрупкая, прозрачная смола — плавится при 100— 120° С, растворяется в этиловом спирте, ацетоне. Новолачные смолы отвер-ждают нагревом совместно с уротропином, и отверждаются они значительно быстрее резольных. Новолаки часто применяют для изготовления прессп0-рошков.

Резольные смолы получают поликонденсацией фенола с избытком формальдегида в щелочной среде. Различают три формы фенолформальдегид-ной смолы, способных при нагреве переходить из одной стадии в другую.

Смола на стадии А (резол) при нагревании плавится и находится в вяз-котекучем состоянии. Она хорошо растворяется в спиртах и органических растворителях.

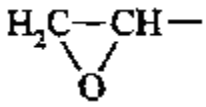
Смола на стадии В (резитол) образуется из резола при его нагреве до 90—100° С и находится в вязкоэластическом состоянии. Резитол сильно набухает в органических растворителях, но не растворяется.

Смола на стадии *С* (резит) образуется при 150—160 °С. Резит при нагревании не плавится, при температурах выше 300 °С обугливается с образованием механически прочного кокса. Резит стоек к бензинам, маслам, органическим растворителям.

Переход смолы из стадии в стадию сопровождается изменением молекулярного строения, от линейной структуры молекул резола до сетчатой структуры в плоскости резитола и сетчатой пространственной резита. Переход из стадии *А* в стадию С практически происходит при температуре не ниже 110—140 °С, и с повышением температуры он совершается быстрее. При 160° С переход происходит за 1—3 мин.

Резольные смолы длительное время при переработке сохраняют вязко-текучее состояние, что позволяет применять их в производстве толстостенных слоистых пластиков. Эти смолы способны отверждаться без подвода теплоты в присутствии кислот. Отверждение идет с большей скоростью, но эксплуатационные свойства полимера в этом случае невысоки. Отвержден-ная фенолформальдегндная смола с частой сетчато-пространственной структурой обладает повышенной хрупкостью. Смола обладает высокой адгезионной способностью ко многим наполнителям.

Эпоксидные смолы содержат в молекулах эпоксидную группу:



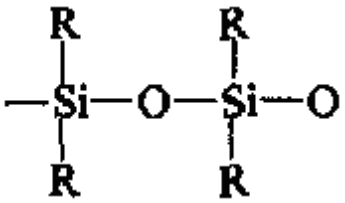
В чистом виде эпоксидные смолы — вязкие жидкости, способные длительное время сохранять свойства без изменений. Они растворяются во многих органических растворителях (ацетон, толуол и др.) и нерастворимы в воде, бензине. В присутствии отвердителей (амины, их производные, ангидриды карбоновых кислот и др.) эпоксидные смолы быстро затвердевают, приобретая сетчато-пространственное строение. Отверждение смолы — полимеризационный процесс, без выделения воды или низкомолекулярных веществ, и развивается равномерно в весьма толстом слое.

Тип отвердителя определяет условия процесса отверждения либо при комнатной температуре, либо при нагреве До 80—150 °С. Отверждение может происходить без внешнего давления, что выполнить технологически проще, а также при повышенном давлении. Свойства отвержденной эпоксидной смолы зависят от выбранного отвердителя.

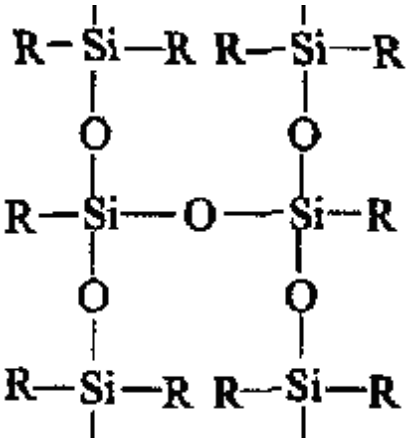
Получению монолитной массы затвердевшей эпоксидной смолы способствует сравнительно малая, всего 0,5—2%, усадка. Из-за наличия в затвердевшей смоле гидроксильной группы -ОН она обнаруживает высокую адгезию ко многим материалам: стеклу, металлам, некоторым пластмассам и др.

Кремнийорганические смолы (силиконы) содержат в составе элементарного звена макромолекулы атомов углерода и кремния. По строению макромолекулы могут быть линейными, разветвленными и пространственными.

Силиконовые смолы термопластичные имеют линейное строение макромолекул



а термореактивные — пространственную структуру



где R — метил - CH_3) этил - C_2H_5 , фенил - C_6H_5.

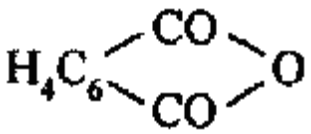
Силоксановая связь Si—O главной цепи более прочная, чем связь—C—C—, что придает более высокую нагревостойкость кремнийорганическим полимерам по сравнению с большинством органических полимеров. Без наполнителя смола способна работать при 250—300° С, а с наполнителями (слюда, асбест, стеклянное волокно и др.) до 400—450 °С.

Недостатками силоксановых полимеров следует считать невысокую механическую прочность и пластичность при температурах выше 150° С и низкую адгезионную способность к большинству других материалов.

Кремнийорганические полимеры широко используются в качестве связующих в производстве стеклотекстолитов, а также в производстве термостойких резин (каучук СКТ), лакокрасочных покрытий, клеев, герметиков.

Полиэфирные смолы получают поликондёнсацией различных спиртов и кислот (или их ангидридов). Полиэфирные смолы, полученные из двухатомных спиртов (гликолей), содержащих в молекуле две гидроксиль-ные группы -ОН, и из двухосновных органических кислот, имеющих две карбоксильные группы -СООН в молекуле, термопластичны. Термореактивные смолы получают из трехатомных спиртов и кислот.

Глифталевые смолы (алкидные) получают поликонденсацией трехатомного спирта — глицерина НО—СНz—СНОН—СН?—ОН и фталие-вого ангидрида



Отверждаются смолы в три стадии, как и фенолформальдегидные, с выделением воды. Для этого требуется более высокая температура и большее
время. Глифталевые смолы имеют повышенную теплостойкость до 150 °С. Они отличаются от бакелитовых смол повышенной эластичностью, стойкостью к старению при повышенных температурах и адгезией. Глифталевые смолы растворяются в ацетоне и спирте, стойки к действию воды и кислых сред и обнаруживают хорошие диэлектрические свойства. На основе глифта-левых смол получают клеи и лаки.

9.2.4. Пластмассы с порошковыми наполнителями

Пластмассы готовят на основе фенолформальдегидных (новолачных и резольных), кремнийорганических и других смол. Другими компонентами пластмасс являются пластификаторы, красители и наполнители — древесная мука, молотый кварц, асбест, слюда, графит. Готовые изделия из пластмасс получают методом прессования.

Пресс-порошки (композиции) характеризуются изотропностью, невысоким уровнем механических свойств, низкой ударной вязкостью и удовлетворительными электроизоляционными характеристиками. Марка пресс-порошка складывается из набора букв и набора цифр. Буква К обозначает слово «композиция». Следующее за ней число — номер (марка) связующей смолы, а цифра соответствует определенному наполнителю. Так цифра 1 обозначает, что наполнителем является целлюлоза, 2 — древесная мука, 3 — слюдяная мука, 4 — плавиковый шпат, 5 — молотый кварц, 6 — асбест.

Марка К-220-21 означает, что пресс-порошок изготовлен на основе ре-зольной смолы № 220 и наполнителей: древесной муки и целлюлозы. По назначению пресс-порошки делят на три группы:

- для изготовления слабонагруженных деталей общего назначения;
- для изготовления деталей электротехнического назначения;
- для изготовления деталей, обладающих повышенной водо- и теплостойкостью: К-18-53, К-18-42, К-214-42, повышенной ударной прочностью: ФКП-1, ФКПМ-10, повышенной химической стойкостью: К-17-36, К-18-81, К-17-81, грибостойкостью К-18-36.

Детали первой группы изготавливают на основе новолачных смол и работают в условиях небольших механических нагрузок, действия тока высокого напряжения не более 10 кВ и температуры не выше 60 °С.

Детали второй группы изготавливают на основе резольных смол, и они выдерживают действие тока напряжением не более 20 кВ при температуре не более 200 °С.

Жаростойкие, химически влагостойкие и ударопрочные пресс-порошки в качестве основы содержат новолачные смолы. У жаростойких пресс-порошков наполнителем является асбест или слюда. Химически и влагостой кие пресс-порошки, как правило, модифицированы поливинилхлоридом или фенолформальдегидной смолой, а в качестве наполнителя содержат древесную муку, измельченный кокс, рубленую стеклонить.

Пресс-порошки на основе кремнийорганических смол находят применение в высокочастотной и низкочастотной технике для изготовления дуго-стойких и электроизоляционных деталей (каркасы катушек, переключатели, штепсельные разъемы), деталей антенных устройств, работающих при 200— 250 °С и кратковременно при 350—400 °С. Наполнителями в них являются асбест и стекло.

Детали из пресс-порошков получают прямым или литьевым прессованием при 15—185 °С. Свойства пластмасс с порошковыми наполнителями приведены в табл. 9.3.

9.2.5. Газонаполненные пластмассы

Газонаполненные пластмассы представляют собой гетерогенные системы, состоящие из твердой или упругоэластической фазы — связующего, газообразной фазы — наполнителя.

В зависимости от макроструктуры газонаполненные пластмассы делятся на пенопласты и поропласты. В пенопластах полимерная основа образует систему замкнутых изолированных ячеек, заполненных газом. В поропластах полимерная основа образует систему ячеек с частично разрушенными перегородками, сообщающихся между собой. Газообразная фаза в такой системе может циркулировать. Поропласты (губчатые материалы) эластичны, их объемная масса составляет 25—45 кг/м^3. Получают поропласты, вводя в состав композиций вещества, способные выкипать при нагреве или вымываться водой, что и приводит к образованию пор. Поропласты выпускают в виде блоков с пленкой на поверхности. Они отличаются высокой способностью поглощать звуки (70—80%) на технических частотах.

Пенопласты — жесткие материалы, имеют малую объемную массу от 20 до 300 кг/м^3. Замкнутая ячеистая структура придает им хорошую плавучесть и высокие теплоизоляционные свойства. Коэффициент теплопроводности низкий — от 0,003 до 0,007 Вт/(м·К).

Термопластичные пенопласты на основе полистирола, поливинилхлори-да, полиэтилена и других получают их вспениванием в состоянии высокоэластической деформации, т. е. при температуре, превышающей температуру стеклования на 10—20 °С. При этом происходит некоторая ориентация макромолекул, что приводит к получению более прочных пенопластов. Их термостойкость не превышает 60 °С, так как при 70—80^0 С развиваются релаксационные процессы и связанная с ними усадка пенопласта.

Таблица 9.3. **Свойства пластмасс с порошковым наполнителем**

Состав порошкового пластика		Плотность, кг/м^3	Предел прочности, МПа, при		Относительное удлинение, %	Ударная вязкость, кДж/м^2	Твердость по Бринеллю НВ, МПа	Водопоглощение, %	Маслостойкость, %	Бензостойкость, %	Диэлектрическая проницаемость, Е	Тангенс угла диэлектрических потерь, tg δ	Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом·м
связующее	наполнитель		растяжении	изгибе									
Резольная смола	древесная мука	1400	30	60	0,3-0,7	5	300—400	0,2—0,6	0,03	0,05	6-9*	0,07—0,1*	10^{10}
	молотый кварц	1700—1850	28	45	0,6	3	300—500	0,07—0,3	0,03	0,05	7-10*	0,02—0,03	$9\text{-}10^{9}$
Кремнийорганическая	минеральный	1600—1800	25—30	_	_	6—12	300—500	0,08	0,02	_	4**	0,01**	

* При частоте тока 50 Гц

** При частоте тока 10^6 Гц.