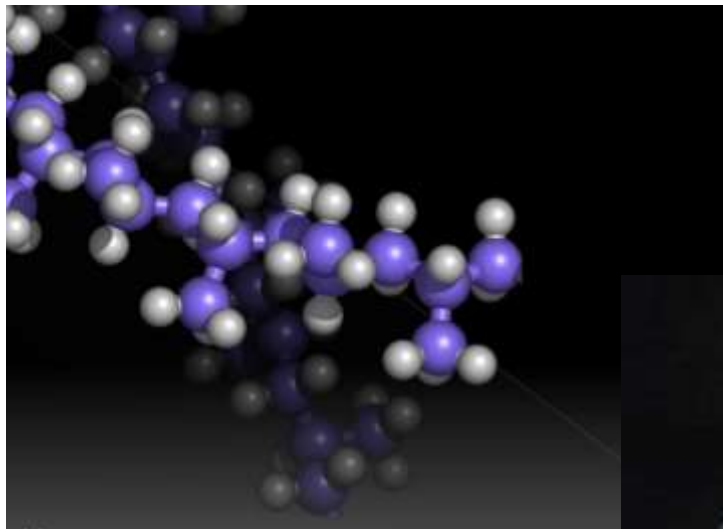


Пластмассы – конструкционные полимеры



Полимеры

Полимеры – это природные и синтетические высокомолекулярных соединения которые способны под воздействием теплоты и давления принимать и сохранять заданную форму.

Полимеры состоят из множества молекул большой молекулярной массы одинаковой химической природы. Каждая молекула полимера построена из многократно повторяющихся атомов или групп атомов (называемых **составными звеньями**), соединенных между собой химическими связями. Количество составных звеньев в молекулах полимеров настолько велико, что формируется в целом комплекс свойств, который практически не изменяется при добавлении или удалении одного или нескольких составных звеньев.



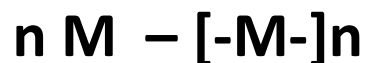
Полимеры применяемые в качестве конструкционных материалов называются **пластиками** или **пластмассами**.

Первая пластмасса была получена английским металлургом и изобретателем **Александром Парксом** в **1855 году**. Паркс назвал её паркезин (позже получило распространение другое название целлулоид).

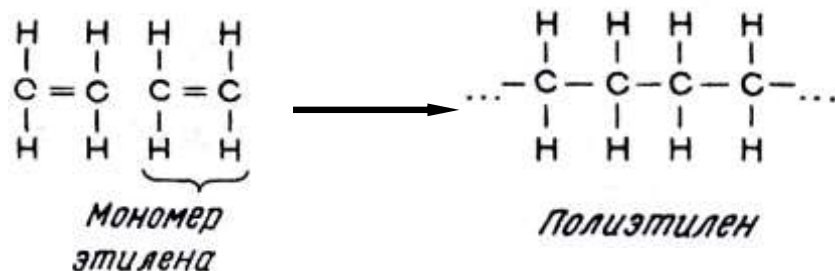


Развитие пластмасс началось с использования **природных** пластических материалов, затем продолжилось с использованием **химически модифицированных природных материалов** и, наконец, пришло к полностью **синтетическим молекулам**.

Синтетические полимеры получают различными методами синтеза из простейших низкомолекулярных соединений, которые называются **мономерами**. **Мономер** - это низкомолекулярное вещество, состоящее из таких молекул, каждая из которых способна многократно соединяться друг с другом в результате химических реакций синтеза и вследствие этого способна образовывать одно или несколько составных звеньев в молекулах образующегося полимера. Схематично процесс превращения большого количества молекул мономера в длинные молекулы полимера представляют следующим образом:



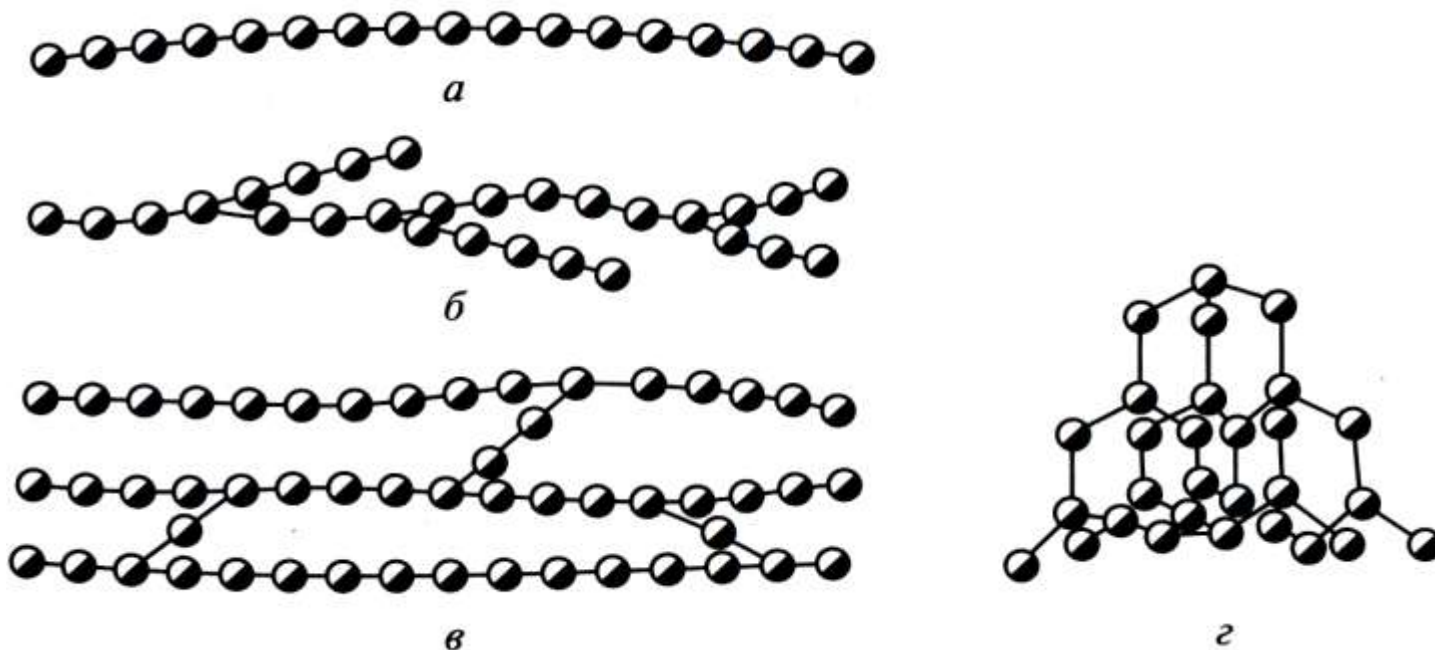
Например, молекула полиэтилена состоит из многократно повторяющегося звена C_2H_4 . В зависимости от числа звеньев в молекуле изменяются агрегатное состояние и свойства вещества. При $n = 5$ это жидкость, при $n = 50...70$ – вязкая жидкость (смазка), при $n = 100...120$ – твердое вещество (парафин), при $n = 1500...2000$ – высокомолекулярное соединение (полиэтилен).










Процесс превращения мономеров в полимер называется полимеризацией

Своеобразие свойств полимеров обусловлено структурой их макромолекул.

Полимерные **макромолекулы** представляют собой длинные цепочки, состоящие из большого количества отдельных звеньев. Поперечное сечение цепи составляет несколько нанометров, а длина – до нескольких тысяч нанометров. По форме макромолекул полимеры делятся на **линейные (а), разветвленные (б), лестничные или сетчатые (в) и пространственные (г).**



Макромолекулы полимеров характеризуются **прочными химическими связями** в самих макромолекулах и **относительно слабыми** (типа Ван-дер-Ваальса) между ними. Атомы входящие в макромолекулу, чаще всего связаны ковалентными связями.

Вид структуры макромолекул	Схематическое изображение структуры макромолекул	Полимер с данной структурой
Линейные	 Если $[-CH_2-CHR-]$, то $R \ll l$ макромолекулы	Полиэтилен высокой плотности, целлюлоза
Гребнеобразные	 $l_{бок} < l_{цпик}$	Линейный полиэтилен низкой плотности
Разветвленные	 $L_0 = L_{цпик}$	Полиэтилен низкой плотности, резольные фенолоформальдегидные смолы, Гемичеллюлозы, глифтали
Звездообразные	 	Пентафталы (алкидные смолы)
Многokrратно разветвленные (древовидные)		Многokrратно привитые сополимеры, крахмал, частично лигнин
Трехмерные сшитые (макромолекулы соединены поперечными связями) Иначе эти полимеры называют сетчатые, пространственно-сшитые.		Отвержденные карбамидоформальдегидные смолы (КФС), фенолоформальдегидные смолы (ФФС), эпоксидные смолы (ЭС), меламиноформальдегидные смолы

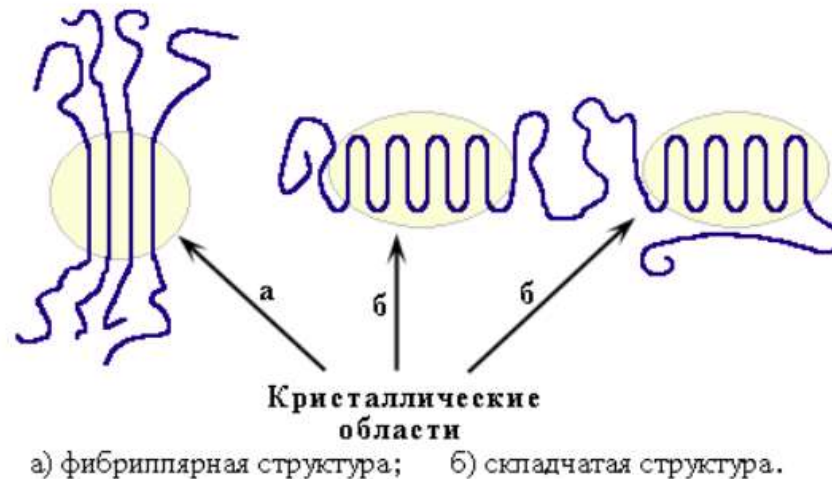


По фазовому состоянию полимеры подразделяют на **аморфные, кристаллические и аморфно-кристаллические.**

Структуры, возникающие в результате сборки молекул, называют **надмолекулярными.**

Упорядоченность при формировании структуры полимеров определяется:

- а. гибкостью звеньев макромолекул – способностью изменять свою форму путем изгибов или поворотов.
- б. наличием межзатомных химических связей в цепи и силами межмолекулярного взаимодействия.



Аморфные полимеры построены из цепных молекул, собранных разным образом в структурные элементы, называемые пачками, которые не образуя упорядоченной структуры, способны перемещаться относительно соседних пачек.

Кристаллические полимеры образуются в том случае, если составляющие макромолекулы пачки перестраиваясь образуют пространственный решетки то есть упорядочиваются.

В зависимости от температуры и строения полимеры могут находиться в трех физических состояниях

вязкотекучем, высокоэластичном и стеклообразном состоянии



В зависимости от природы полимера и характера его перехода из вязкотекучего в стеклообразное состояние при формовании изделий пластмассы делят на:

Термопласты - термопластичные пластмассы

- при нагреве размягчаются, а при охлаждении возвращаются в исходное состояние

Реактопласты - терморезистивные пластмассы

- после отверждения не могут переходить в вязкотекучее состояние

Газонаполненные пластмассы

- вспененные пластические пластмассы, обладающие малой плотностью

Термопластичные полимеры при нагреве размягчаются, а при охлаждении затвердевают многократно.

Имеют макромолекулы линейной или разветвленной структуры. Они удобны в переработке, обладают большой упругостью и малой хрупкостью.

Термопласты могут быть аморфными - **полистирол, полиметилметакрилат**, либо кристаллическими - **полиэтилен, полипропилен**.

Терморреактивные полимеры первоначально имеют линейную структуру и при нагревании размягчаются. При высокой температуре происходит соединение макромолекул со специальными отвердителями (сшивающими агентами) в сетчатую пространственную структуру.

Такие полимеры хрупки. Используются в качестве связующих в композиционных материалах.

Наиболее распространены **реактопласты** на основе **фенолформальдегидных (бакелит), полиэфирных, эпоксидных и карбамидных смол**.



По общему объему производства материалы на основе полимеров превосходят объем производства черных металлов.



Из общего объема производства полимерных материалов в развитых странах **70-85 %** приходится на **термопласты** и **15-30 %** - на **реактопласты**.

Объемы производства полимерных материалов убывают в следующем порядке:

- Полиолефины (полиэтилен ПЭ, полипропилен ПП, их сополимеры)
- Поливинилхлорид и его сополимеры
- Полистирол и его сополимеры
- Фенопласты (в том числе фенолоформальдегидные смолы)
- Аминопласты (в том числе карбаминоформальдегидные смолы)
- Полиуретаны, в т.ч. пенополиуретаны
- Алкидные смолы (глифтали и пентафтали)
- Полиэфирные сложные и ненасыщенные
- Полиметилметакрилат и СПЛ акриловых эфиров
- Пластмассы на основе эфиров целлюлозы
- Прочие полимеры

Поведение пластмасс под нагрузкой описывается теми же свойствами, что и у металлов.

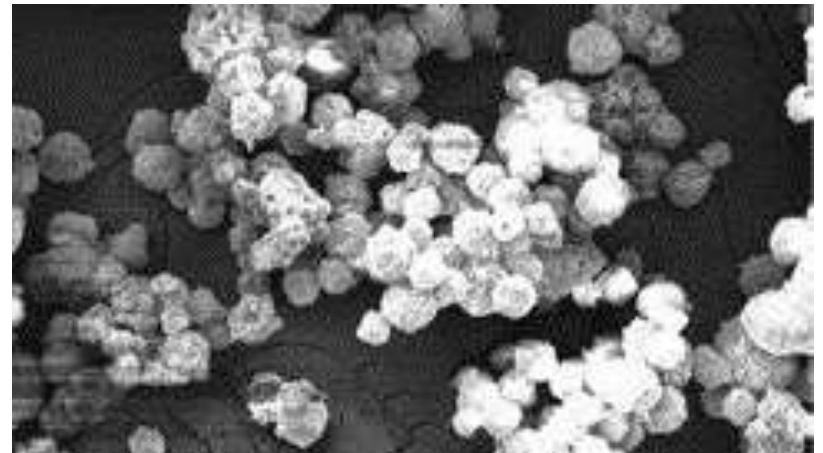
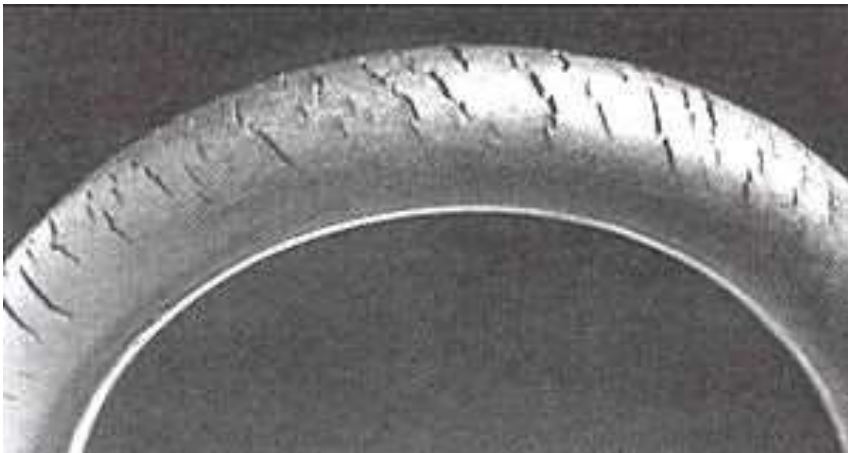
Особые механические свойства

эластичность — способность к высоким обратимым деформациям при относительно небольшой нагрузке (каучуки);

малая хрупкость стеклообразных и кристаллических полимеров
способность макромолекул к ориентации под действием направленного механического поля (используется при изготовлении волокон и плёнок).

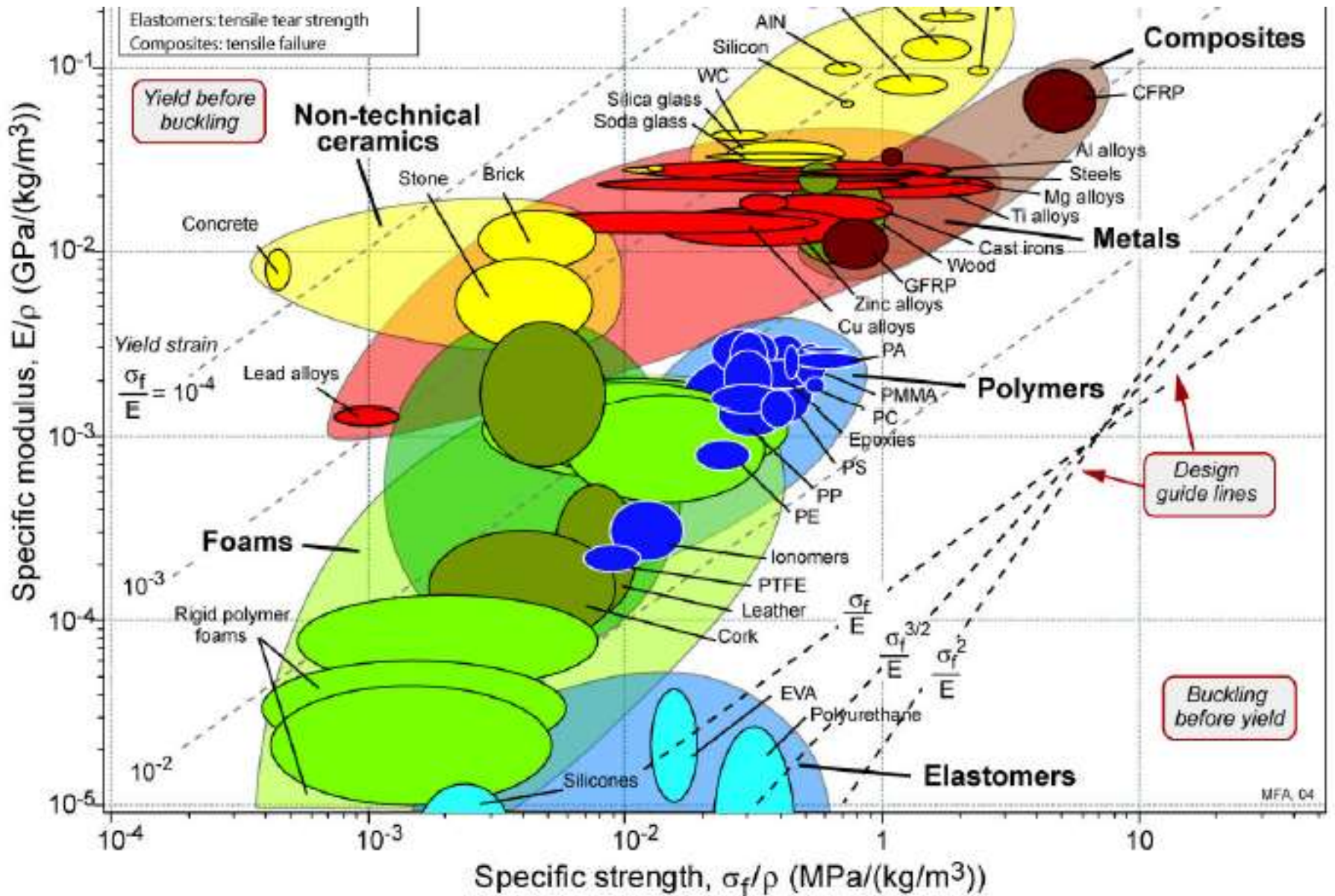
Старением полимеров - самопроизвольное необратимое изменение важнейших характеристик, происходящее в результате химических и физических процессов, развивающихся в полимере при эксплуатации и хранении.

Практически все полимеры склонны к старению. Для замедления процесса старения в полимеры добавляются **стабилизаторы** – различные органические вещества, ослабляющие действия факторов, способствующих старению.



Достоинства пластмасс

1. Малый удельный вес - $1,0-2,0 \text{ г/см}^3$. У пенопластов удельный вес достигает $0,01 \text{ г/см}^3$.
2. Высокая механическая прочность, которая может быть увеличена армированием (слоистые пластики). По удельной прочности пластмассы являются самыми прочными материалами из всех ныне известных.
3. Высокие электроизоляционные свойства.
4. Высокая химическая стойкость по отношению к агрессивным средам вплоть до щелочей и концентрированных кислот. Например, фторопласт выдерживает кипячение в царской водке.
5. Высокие термо- и звукоизоляционные свойства (у пенопластов).
6. Высокая пластичность. Это позволяет получать пластмассы в виде тончайших плёнок и нитей и при переработке их в изделия применять безотходные технологические процессы.
7. Высокие антифрикционные и самосмазывающие свойства (фторопласт, капрон).
8. Высокие фрикционные свойства (при использовании наполнителей из барита, асбеста).
9. Значительный температурный интервал (от температуры хрупкости до температуры размягчения или разложения) от -80 до $+300^\circ\text{C}$. У некоторых пластмасс сочетаются морозоустойчивость и теплостойкость.
10. Технологичность. Изготовление изделий из полимеров характеризуется малой трудоёмкостью. Литьём, прессованием и другими методами изделие может быть получено за один приём сразу «в размер».

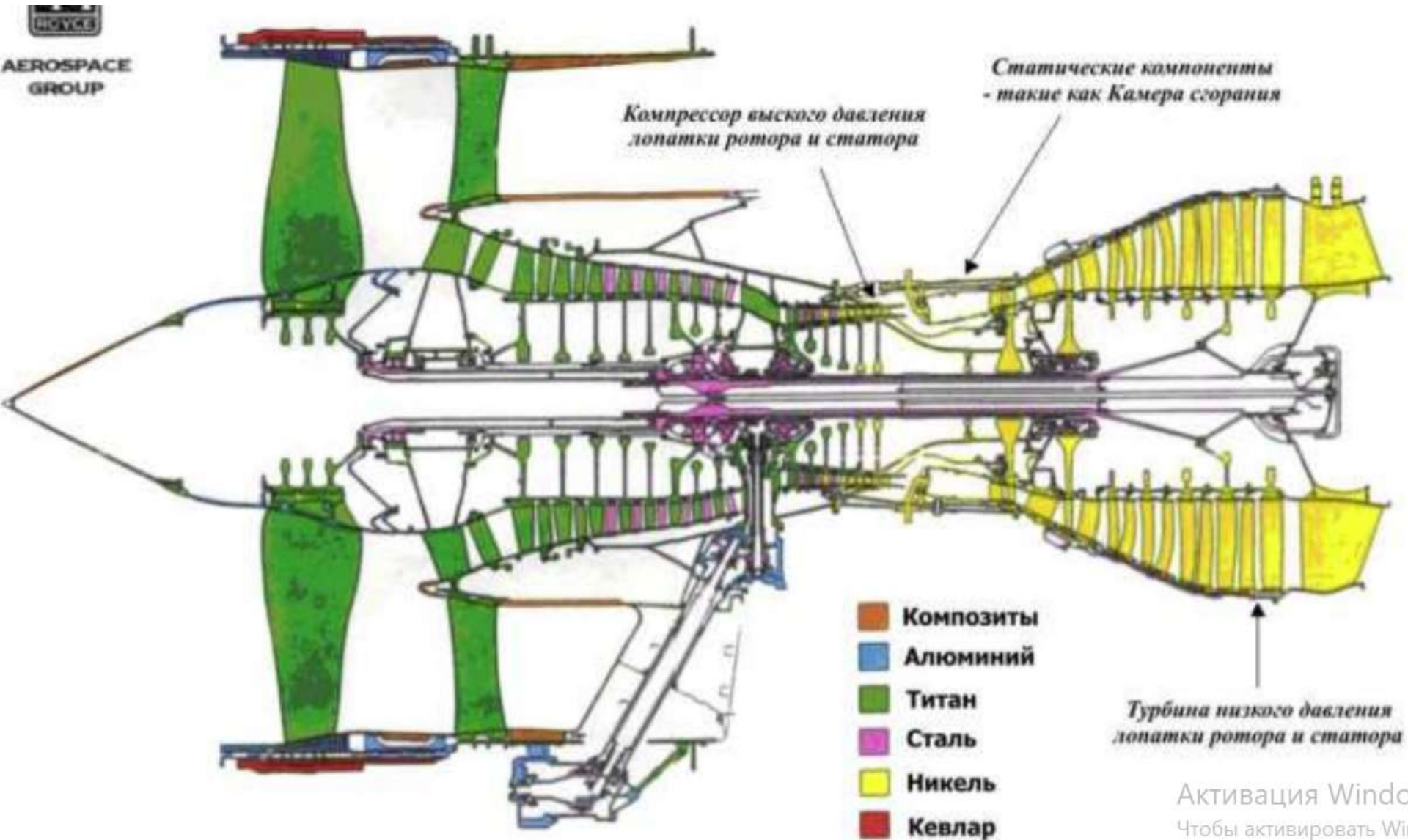


Недостатки пластмасс

1. Сравнительно низкий предел теплостойкости. Для большинства видов пластмасс 80-200°C и лишь у некоторых 300-350°C.
2. Плохая теплопроводность (0,2-0,6 ккал/м·ч°C против 330 ккал/м·ч°C у меди). Часто это положительное качество.
3. Малая поверхностная твёрдость, боязнь надрезов.
4. Большой коэффициент термического расширения (часто в 10 раз больше, чем у стали).
5. Ползучесть (текучесть), возрастающая с повышением температуры.
6. Старение. Это процессы постепенного разрушения (деструкции) или постепенной сшивки макромолекул (структурирования) и ухудшения качественных показателей.
7. Нерентабельность изготовления изделий в небольших количествах из-за больших затрат на оснастку.



Турбина низкого давления



Пластмассы. Получение деталей

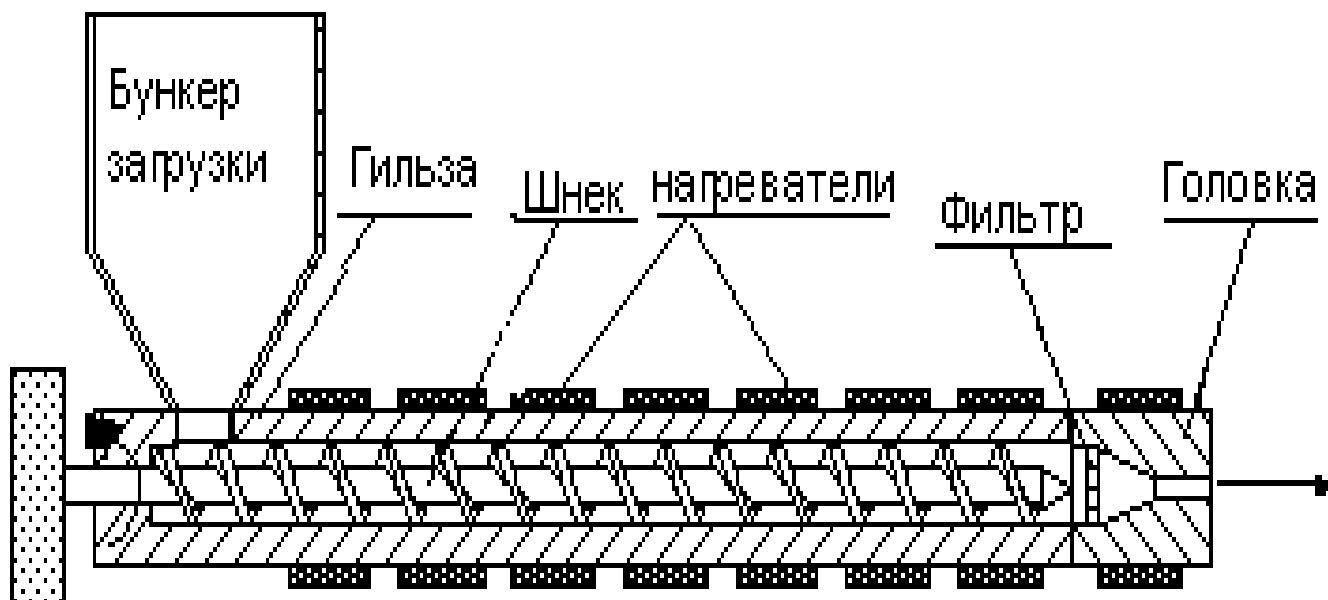
Переработка пластмасс в изделия осуществляется одним из следующих способов:

**экструзией, литьем под давлением,
формованием в прессформах, формованием в штампах,
вакуумным и пневматическим формованием, сваркой, склейкой,
механической обработкой.**



Экструзия - формование выдавливанием

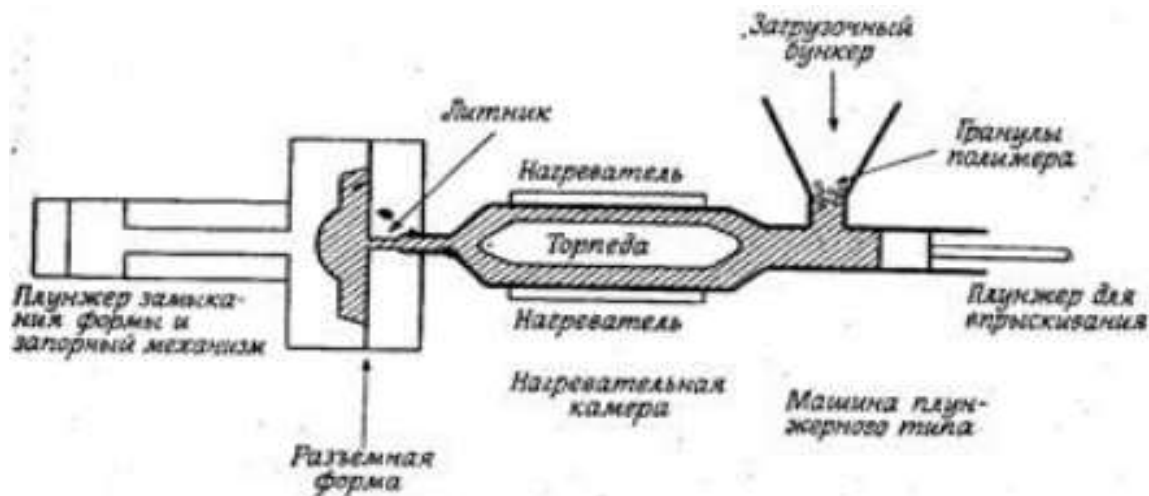
Получают изделия из термопластов в виде бесконечных труб, стержней, лент и т. п. на червячных прессах (экструдерах).



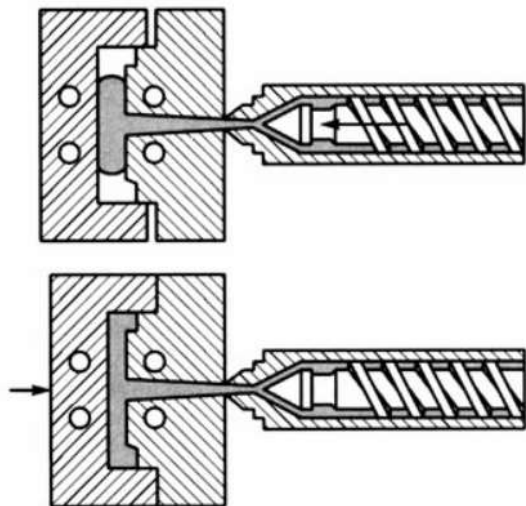
Материалы, загружаемые в пресс через бункер, нагреваются с помощью вмонтированных в пресс водяных, паровых или электрических нагревателей, перемешиваются и нагнетаются шнеком в формообразующий мундштук. Выходящее из пресса изделие охлаждается воздухом или водой и разрезается на части нужной длины.

Литье под давлением и жидкое прессование

Переработка термопластов литьем под давлением осуществляется на специальных литьевых машинах.

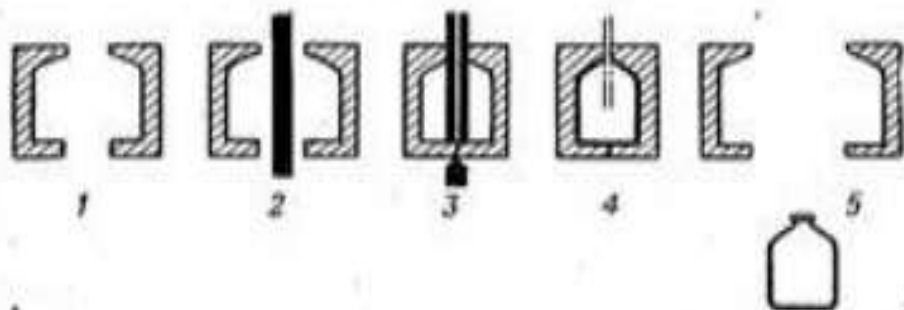
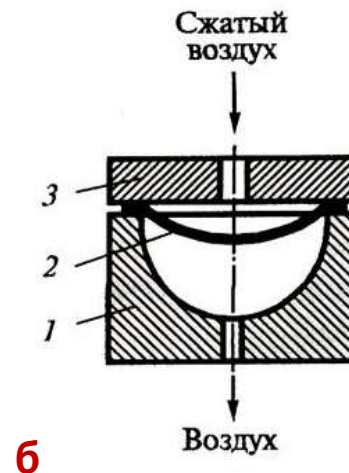
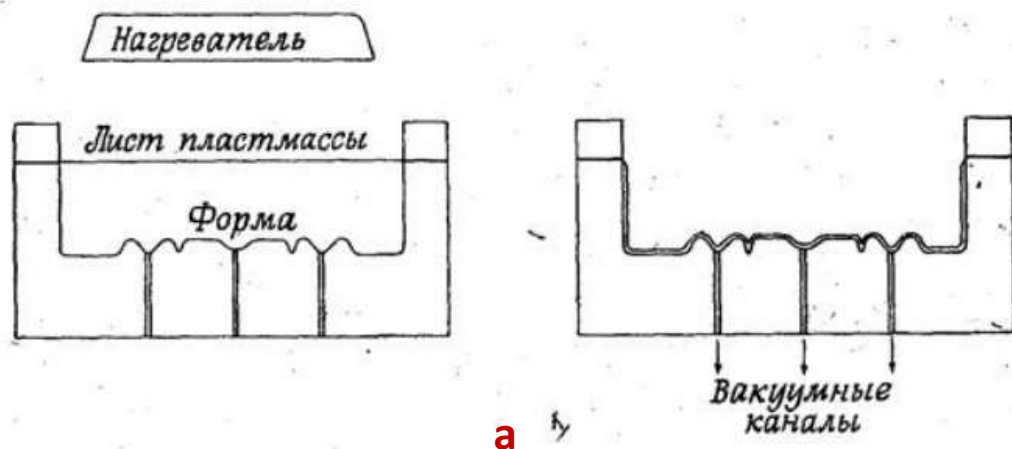


Пластмасса в виде порошка или гранул загружается через бункер в нагретый цилиндр литьевой машины и с помощью плунжера или червяка передавливается через сопло в холодную форму.



Вакуумное, пневматическое и выдувное формование

Вакуумное (а) и пневматическое (б) формование используется для изготовления деталей сложной пространственной формы из листового термопласта. Роль пуансона или матрицы выполняет упругая среда - атмосферное давление или сжатый воздух.



Выдувное формование: 1 – форма; 2 – нагретая пластмасса, экструдированная через форму; 3 – введение воздуха внутрь нагретой пластмассы; 4 – пластмасса, раздутая соответственно размерам формы; 5 – готовое изделие

В

Конструкционные пластмассы делятся на три подгруппы:

- а - пластмассы низкой прочности ($\sigma_{\text{в}} = 50$ МПа);
- б - пластмассы средней прочности ($\sigma_{\text{в}} = 50-100$ МПа);
- в - пластмассы высокопрочные ($\sigma_{\text{в}} = 100-400$ МПа).

В первую очередь прочность пластмассы зависит от **состава отдельных компонентов**, их **сочетания и количественного отношения**, что позволяет изменять характеристики пластиков в достаточно широких пределах.

Важнейшей в этом случае характеристикой является **полярность**.

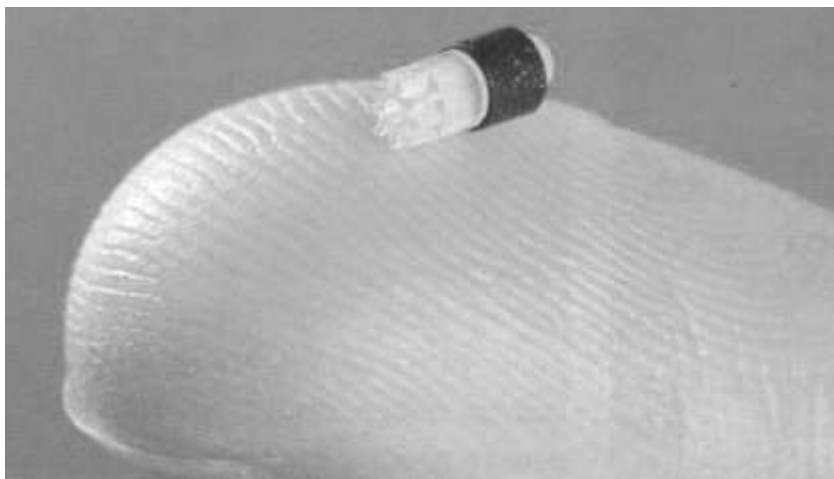
Полярный полимер имеет **молекулярную асимметричную структуру** с уникальным дипольным моментом. Для него характерны высокая диэлектрическая проницаемость, повышенная температура плавления.

К неполярным пластикам

относятся
полиэтилен,
полипропилен,
полистирол и
фторопласт-4.

К полярным пластикам

относятся
фторопласт-3, органическое стекло,
поливинилхлорид, полиамиды,
полиуретаны, полиэтилентерефталат,
поликарбонат, полиарилаты, пентапласт,
полиформальдегид.



Полиэтилен ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$)_n продукт полимеризации бесцветного газа – этилена. Один из самых легких материалов, имеет высокую эластичность, отличные электроизоляционные свойства, химически стоек, водонепроницаем, морозостоек до -70°C , пластичен, недорог, технологичен.

Недостатки – склонность к старению и невысокая теплостойкость (до $+70^\circ\text{C}$).

Используется для изготовления пленки, изоляции проводов, изготовления коррозионно-стойких труб. Применяется для покрытия металлов с целью защиты их от коррозии. Занимает первое место в общем объеме мирового производства пластмасс.



Полипропилен (-CH₂-CHCH₃-)_n, является производной этилена со значительным объемом стереорегулярной структуры. Он представляет собой нетоксичный материал с высокими физико-механическими свойствами. По сравнению с полиэтиленом этот пластик обладает большей, чем полиэтилен, жесткостью, термостостью, сохраняя форму до температур порядка 150 °С.

Недостатки – нельзя использовать при температурах ниже –20 °С, подвержен быстрому старению.

Полипропилен применяют для изготовления труб, конструкционных деталей автомобилей, мотоциклов, холодильников, корпусов насосов, различных емкостей и др.



Полистирол (-CH₂-CHC₆H₅-)_n, имеет аморфную структуру и обладает значительной прочностью. Вследствие высокой твердости полистирол хорошо механически обрабатывается, но склонен к образованию трещин. Полистирол химически стоек к кислотам и щелочам и нерастворим в спиртах, бензине, маслах, воде.

Недостатками полистирола являются его невысокая термостойкость и склонность к старению в нестабилизированном состоянии



Полиуретан (-NH-COO-). Кислород сообщает полимерам гибкость и эластичность.

Материалу присуща высокая стойкость к воздействию атмосферы. Морозостойкость полиуретанов достигает $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$. Верхний предел рабочих температур составляет $120\text{-}170\text{ }^{\circ}\text{C}$, хотя при высокой влажности он снижается до $100\text{-}110\text{ }^{\circ}\text{C}$. Свойства полиуретана достаточно близки к свойствам полиамидов. Из полиуретана вырабатывают пленочные материалы и волокна, которые малогигроскопичны, химически стойки и обладают низкой теплопроводностью. В зависимости от применяемых наполнителей полиуретаны могут обладать различными свойствами, быть твердыми, эластичными и даже термореактивными.



Поликарбонат относится к сложным полиэфирам угольной кислоты. Он относится к кристаллизующимся полимерам, которые при плавлении и последующем охлаждении могут переводиться в стеклообразное состояние, становясь прозрачным. Свойства поликарбонатов своеобразны - им присуща прочность, жесткость и гибкость одновременно. Отличается высокой ударной вязкостью. Поликарбонат химически стоек к растворам солей, разбавленным кислотам и щелочам, топливу, маслам, но разрушается в концентрированных щелочах. Он не стареет при длительном воздействии света, нагрева и вакуума, хорошо выдерживает термоудары.

Из поликарбоната изготавливают шестерни, подшипники, автодетали, радиодетали и т.д. Его можно использовать в криогенной технике, в том числе в контакте с жидкими газами. В современном автомобилестроении из поликарбоната изготавливают окна и крыши автомобилей.



Полиацеталь (полиформальдегид)
(-CH₂-O-)n линейный полимер
молекулы которого содержат
кислород. Он обладает повышенным
содержанием кристаллической фазы
(до 75 %) и, в силу этого, чрезвычайно
плотной упаковкой, что дает высокую
жесткость, твердость, ударопрочность
и упругость одновременно, а также
стойкость к влаге (воде),
минеральным маслам и бензину.
Данный пластик может
использоваться в температурном
интервале от -40 до +130 °С.

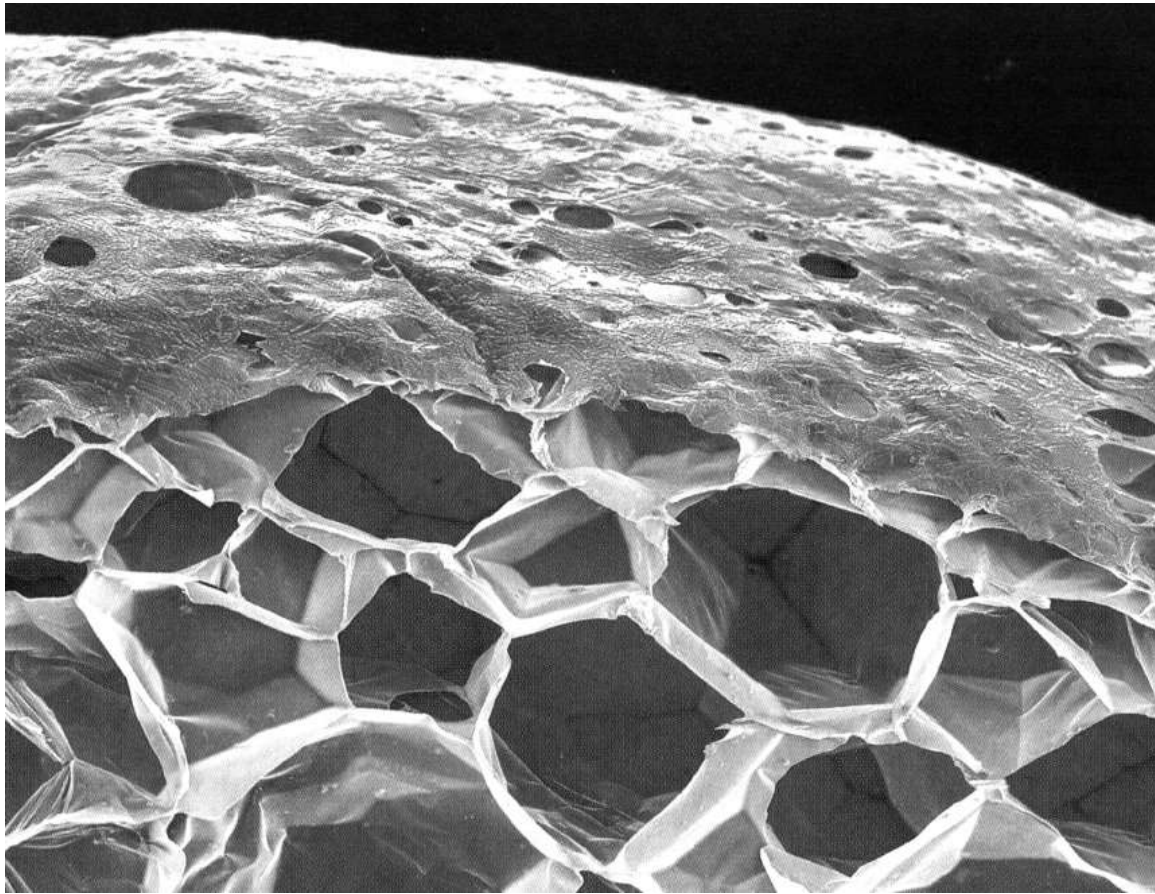
Отличное сочетание механических свойств позволяет использовать полиформальдегид для изготовления зубчатых передач, шестерен, подшипников, клапанов, деталей автомобилей и т.д.



Фторопласт-4 или тефлон (политетрафторэтилен) $(-CF_2-CF_2-)_n$, относятся к насыщенным полимерам с макромолекулами в виде зигзагообразных спиралей. Наличие аморфной фазы, находящейся в высокоэластическом состоянии, придает фторопласту относительную мягкость. Можно длительно эксплуатировать при температурах до 250 °С. Этот пластик не охрупчивается даже при температурах до -269 °С. Стоек к действию растворителей, кислот, щелочей, окислителей, не смачиваются водой. Обладает очень низким коэффициентом трения (порядка 0,04), который не зависит от температуры вплоть до 327 °С.

Недостатки – выделение токсичного фтора при высокой температуре и трудность переработки из-за низкой пластичности, но хорошо режется.

Фторопласт-4 применяют для изготовления труб и сосудов для химикатов, деталей вентиля, кранов и насосов, антифрикционных покрытий на металлических подшипниках и втулках и др.



Интегральные пенопласты состоят из легкой пористой микроячеистой (0,02-2 мм) сердцевины – пенопласта, постепенно переходящей в монолитную поверхностную корку.

Обладают высокими механическими свойствами, т.к. поверхностная корка придает изделиям стойкость к механическим нагрузкам, а пористая сердцевина – легкость. По удельной ударной механической прочности и удельной жесткости при изгибе могут превосходить монолитные аналоги, ряд металлов и древесину. Благодаря своим упругим свойствам эти материалы применяются для производства энергопоглощающих, амортизирующих и уплотнительных изделий

Уникальные полимеры

Уникальные полимеры были синтезированы в 60-70 годы XX века.

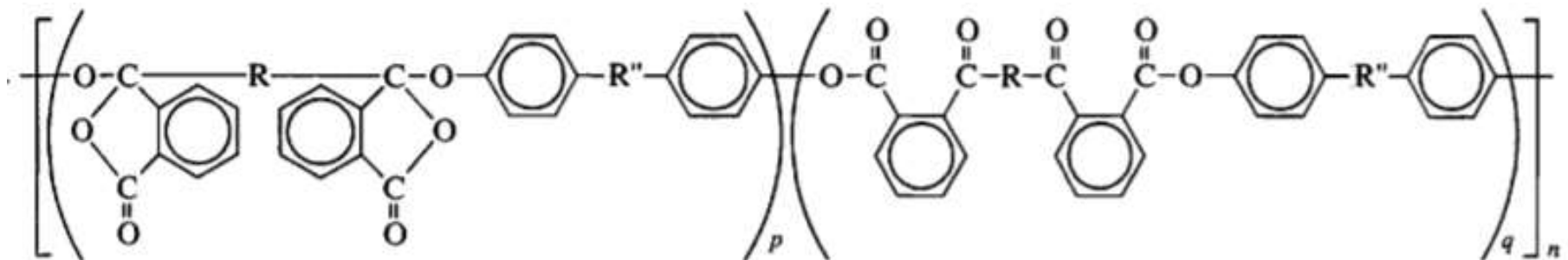
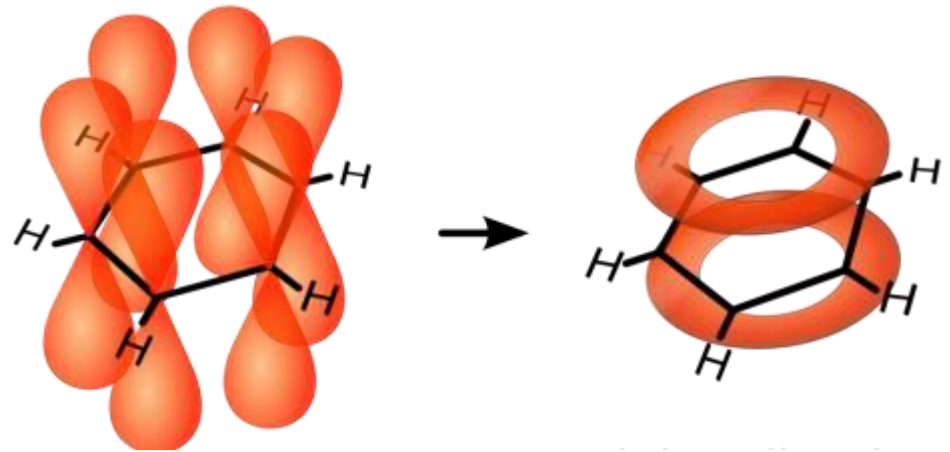
В своем молекулярном строении они имеют

ароматические циклы или ароматические конденсированные структуры.

К ним относятся ароматические **полиамиды, полиимиды, полиэфиры, полиэфир-кетоны.**

Для них характерно сочетание выдающихся значений прочности и термостойкости.

Ароматичность — особое свойство некоторых химических соединений, благодаря которому сопряжённое кольцо ненасыщенных связей проявляет аномально высокую стабильность.



Полиамиды

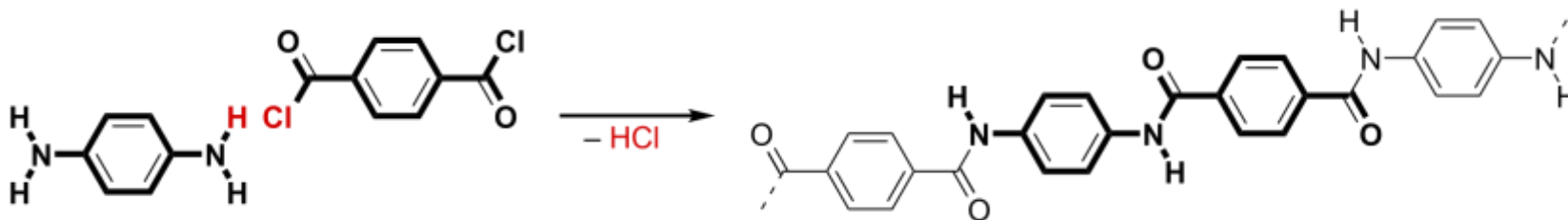


Полиамиды представляют собой длинноцепные полимеры, содержащие амидные группы (N-H-C=O). Эти полимеры получают в результате реакции полимеризации кислоты с амидом.

Полиамид 6 или нейлон 6 (ПА 6) был впервые получен в **1952 г.**

Полиамиды входят в число наиболее широко используемых семейств конструкционных полимеров благодаря своему превосходному соотношению технических характеристик и стоимости.

Основная часть **полиамидов** — частично кристаллические термопластические полимеры, которые отличаются высокой прочностью, жёсткостью и вязкостью, а также стойкостью к воздействию внешней среды. Большая часть свойств объясняется наличием амидных групп, которые связаны между собой с помощью водородных связей.



Полиамиды

Алифатические кристаллизующиеся

РА 6 - Полиамид 6, поликапроамид, капрон, капролон.

РА 66 - Полиамид 66, полигекса- метиленадипамид.

РА 610 - Полиамид 610, полигекса- метиленсебацинамид.

РА 612 - Полиамид 612.

РА 11 - Полиамид 11, полиундекан- амид.

РА 12 - Полиамид 12, полидодекан- амид.

РА 46 - Полиамид 46.

РА 69 - Полиамид 69.

РА 6/66 (РА 6.66) - Полиамид 6/66 (сополимер).

РА 6/66/610 - Полиамид 6/66/610 (сополимер)

РЕВА (ТРЕ-А, ТРА) – Термопластичный полиамидный эластомер, полиэфирблокамид.

Алифатические аморфные

РА МАСМ 12 - Полиамид МАСМ 12.

РА РАСМ 12 - Полиамид РАСМ 12.

Полуароматические и ароматические, кристаллизующиеся

РРА (РА 6Т, РА 6Т/6I, РА 6I/6Т, РА 6Т/66, РА 66/6Т, РА 9Т, НТН) -

Полифталамиды (полиамиды на основе терефталевой и изофталевой кислот)

РА МХД6 - Полиамид МХД6.

Полуароматические и ароматические, аморфные

РА 6-3-Т (РА 63Т, РА NDT/INDT) - Полиамид 6-3-Т.



Полиамиды. Свойства.

Основными характеристиками полиамидов являются:

- Сопrotивление старению при высоких температурах и в течение продолжительных периодов времени.
- Высокая прочность и высокая жесткость.
- Изломостойкость конструкций даже при низких температурах.
- Высокая текучесть, обеспечивающая легкое заполнение форм.
- Природная стойкость к воспламенению.
- Превосходные диэлектрические свойства.
- Хорошая устойчивость к абразивному износу.
- Исключительно высокая химическая стойкость.
- Высокий уровень защиты / устойчивость к воздействию химического топлива, жиров и ароматических материалов.
- Гигроскопичность.
- Превосходное соотношение технических характеристик и стоимости.



Полиамиды. Применение.

Автомобилестроение

Внутренние детали: передаточные механизмы, детали сцепления, натяжители цепей, крышки двигателей, воздухопроводы, топливные и гидравлические трубки, контейнеры подушек безопасности

Внешние детали: решетки, дверные ручки, колпаки колес, зеркала

Электротехническое и электронное оборудование

Низковольтные распределительные устройства, разъемы стандарта СЕЕ промышленного назначения, клеммные колодки, выключатели

Ж/д транспорт

Подрельсовые подкладки, поворотные колеса

Морские трубопроводы

Полиамид также может быть использован как **антикоррозийный материал** для защиты металлов и бетона.

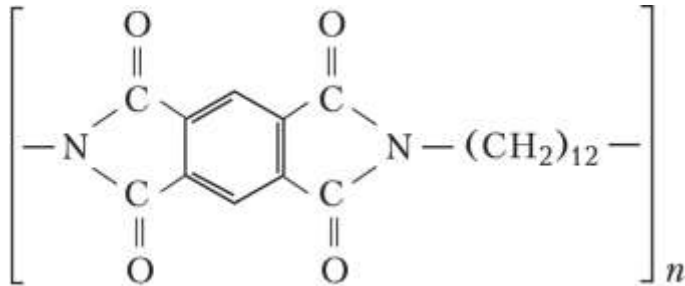
Также используется в производстве оружия. **Магазин, приклад, цевьё и накладка газовой трубки** современных **автоматов Калашникова** изготавливаются из полиамида.



Полиимиды

Полиимид - самый термостойкий из всех термопластов, известных на сегодня в мире.

Полиимиды представляют собой длинноцепные полимеры, содержащие имидные группы, как правило, конденсированные с ароматическими циклами.



По составу их основной цепи, **полиимиды** могут быть:

Алифатические (линейные полиимидов),

Semi-ароматические,

Ароматические. Это наиболее часто используемые полиимиды из-за их термостабильности.

В зависимости от типа взаимодействия между основными цепями:

Термопластичный

Термореактивный

Торговая марка	DIN обозначение	Диапазон температур эксплуатации, °C	Макс. рабочая температура °C	Температура стеклов. Tg, °C
TECASINT 2000	PI	-270+300	+350	+370
TECASINT 4000	PI	-270+300	+350	+260
TECASINT 4100	PI	-270+300	+350	н.о.

Полиимиды

Терморезистивные полиимиды известны термической стабильностью, хорошей химической стойкостью, отличными механическими свойствами.

Терморезистивные полиимиды демонстрируют высокую прочность на растяжение. Эти свойства сохраняются до температуры 232 °С. На большинство полиимидов не действуют часто используемые растворители и масла - в том числе углеводороды, сложные эфиры, эфиры, спирты и фреоны. Они также устойчивы к слабым кислотам, но не рекомендуется их использование в средах, содержащих щёлочи и неорганические кислоты, а также горячей воды и пара. коэффициент трения полиамида с ростом температуры не растёт (как у других материалов), а снижается, что делает его ещё более скользким даже при температурах выше +300°С.



Турбина 8 лопастей, TECASINT2011, детали произ

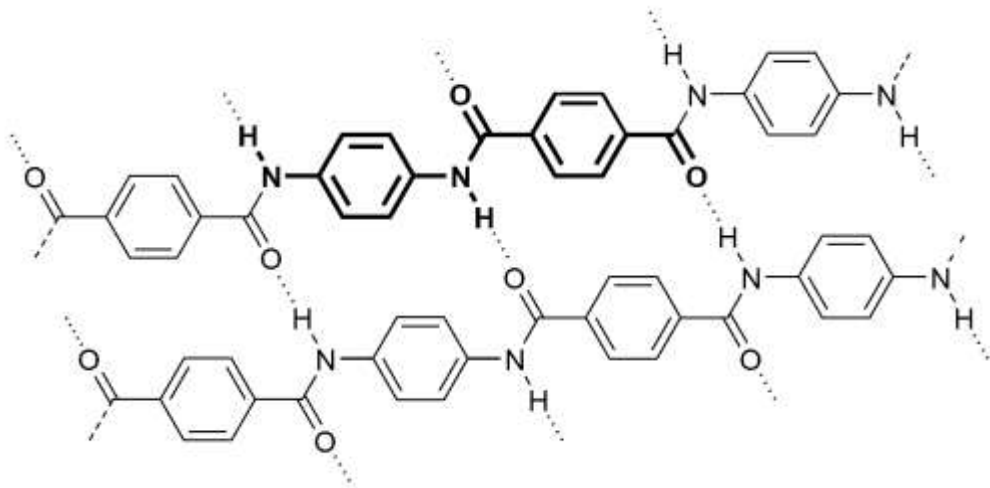


Высокоскоростные втулки скольжения, шарики подшипников, крепежные детали из TECASINT

Кевлар

Кевлар – название одного из типов коммерческих **арамидных волокон**.

А **арамид**, в свою очередь это **ароматический полиамид** у которого длинная цепочка полиамида имеет 85% амидных связей прикрепленных непосредственно к двум ароматическим кольцам. Амидные связи обеспечивают высокую энергию диссоциации на 20% выше чем у нейлона, а арамидные кольца дают высокую термостабильность.



Кевлар используют как армирующее волокно в композитных материалах.

Спасибо за внимание!