

Лекция № 13

Пластические массы и резины

Пластмассы – искусственные материалы, получаемые на основе органических полимерных связующих веществ.

Достоинства пластмасс:

- низкая плотность ($\rho = 0.9...3 \text{ т/ м}^3$),
- прочность конструкционных пластиков сопоставима с прочностью стали,
- пластмассы имеют хорошие технологические свойства,
- хорошие электроизоляционные свойства,
- высокая химическая стойкость,
- фрикционные и антифрикционные свойства.

Недостатки пластмасс:

- невысокая теплостойкость,
- низкий модуль упругости,
- склонность к старению.

По происхождению полимеры разделяют на природные и синтетические.

Типичными представителями природных полимеров являются целлюлоза, крахмал, натуральный каучук, слюда, асбест. Природные полимеры образуются в процессе биосинтеза в клетках живых организмов. Их выделяют с помощью экстракции (вытяжки, перевода в другое вещество), фракционного осаждения из растительного и животного сырья. Однако в промышленности природные полимеры используют мало.

Синтетические полимеры представляют собой продукт синтеза (целенаправленного получения сложных веществ из более простых), основанного на знании молекулярного строения и реактивной способности. Номенклатура синтетических полимеров постоянно расширяется.

Классификация полимеров

Все полимеры можно разделить по составу на две основные группы: органические, элементоорганические и неорганические.

Органические полимеры – наиболее обширная группа соединений. Смолы и каучуки являются органическими полимерами. К органическим полимерам относят соединения, молекулы которых содержат атомы углерода, водорода, азота, кислорода, серы, галогенов, входящие в состав главной цепи и боковых групп.

Элементоорганические соединения содержат в составе основной цепи неорганические атомы (Si, Ti, Al), сочетающиеся с органическими радикалами (CH_3 , C_6H_5 , CH_2). Эти радикалы придают материалу прочность и

эластичность, а неорганические атомы сообщают повышенную теплостойкость. В природе таких соединений не встречается. Представителями их являются кремнийорганические соединения.

Неорганические полимеры – это соединения, которые не содержат в составе макромолекул атомов углерода (силикатные стекла, керамика, слюда, асбест).

В процессе получения полимерного соединения мономерные звенья выстраиваются в определенную цепь. По характеру строения полимерных цепей различают полимеры линейного, разветвленного и сетчатого строения (Рис. 1).

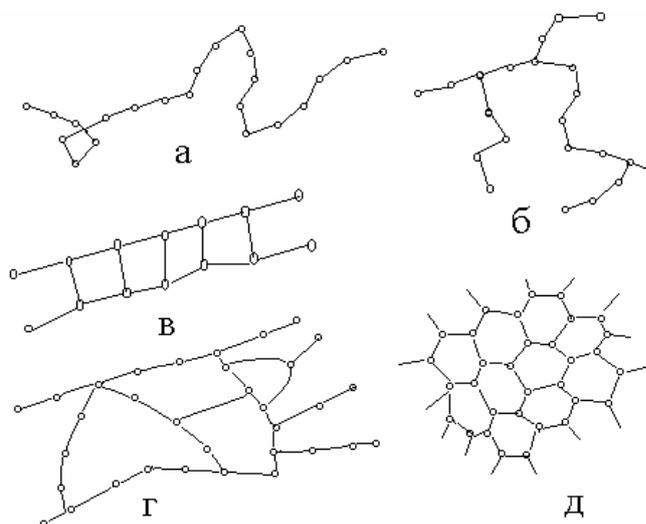


Рис.1. Формы макромолекул

Линейные макромолекулы (рис. 1, а) представляют собой длинные зигзагообразные или закрученные в спираль цепочки.

Разветвленные макромолекулы (рис. 1, б) определяют меньшую прочность и повышенную легкоплавкость, а также растворимость полимера. Это происходит потому, что разветвленная форма макромолекул препятствует их сближению, что и определяет пониженное межмолекулярное взаимодействие, а следовательно и пониженную прочность.

Макромолекула ленточная или лестничная состоит из двух цепей, соединенных химическими связями (рис. 1, в). Лестничные полимеры обладают повышенной теплопроводностью, большей жесткостью, они нерастворимы в стандартных органических растворителях.

Пространственные или сетчатые полимеры получают при соединении (сшивке) макромолекул между собой в поперечном направлении (рис. 1, г).

Пространственные полимеры лежат в основе конструкционных неметаллических материалов. К полимерам этого типа относятся также паркетные или пластинчатые структуры (рис. 1, г). Примером такого полимера является графит.

По фазовому состоянию полимеры подразделяют на аморфные и кристаллические.

Аморфные полимеры построены из цепных молекул, которые собраны в клубки или пачки. Эти структуры считаются недолговечными, отчего с течением времени свойства аморфных полимеров могут изменяться.

Кристаллические полимеры характерны тем, что при определенных условиях в их структуре образуются пространственные решетки кристаллов. Например, полиэтилен является кристаллизующимся полимером. В некоторых случаях могут встречаться комбинации кристаллических и аморфных полимеров.

Полимерные материалы изменяют свои свойства под воздействием температуры. По этому признаку различают терморезистивные и термопластичные полимеры.

Термопластичные полимеры (термопласты) обладают свойством многократно переходить при нагревании в состояние расплава. Термопласты удобны в обработке, дают незначительную усадку при формировании (1 – 3 %).

Терморезистивные полимеры (реактопласты) при нагревании выше определенных, характерных для данного типа полимера, температур, становятся неплавкими и практически нерастворимыми. После отверждения они хрупки, часто дают большую усадку (10 – 15 %), поэтому их усиливают наполнителями.

Состав пластмасс

1. Связывающее вещество – смолы, эфиры, целлюлозы.
2. Наполнитель (арматура) – вводят в состав пластмасс для формирования дополнительных свойств (механических, электрических и др.).
3. Пластификатор – вводят для повышения эластичности и облегчения обработки (олеиновая кислота, стеарин, дибутилфталат).
4. Отвердитель – предназначен для отверждения (полимеризации, поликонденсации) смол.
5. Ускорители – вводят для ускорения и большей полноты реакции отверждения.
6. Красители – для придания пластмассе декоративного вида. Красителями могут быть минеральные пигменты или спиртовые растворы органических красок.
7. Специальные добавки – применяют для придания пластмассам особых свойств. В качестве их используют смазочные материалы, добавки для

уменьшения статических зарядов и горючести, для защиты от плесени и других видов микробиологической коррозии.

По виду наполнителя пластмассы делятся на

- порошковые (тальк, графит, древесная мука);
- волокнистые (очёсы хлопка, льна, асбест, стеклянные волокна);
- слоистые (листы бумаги в гетинаксе, хлопчатобумажные листы, асбестовые, стеклянные ткани в текстолите, стеклотекстолите);
- газонаполненные.

Термопласты

Полиэтилен – продукт полимеризации бесцветного газа этилена (рис. 12.2). В зависимости от условий полимеризации (давления, вида катализатора, температуры) получают продукт с различной молекулярной массой. Различают полиэтилен высокого давления (низкой плотности) с молекулярной массой 80000...500000 (ПЭВД), полиэтилен низкого давления – 80000...3000000 (ПЭНД), полиэтилен среднего давления – 300000...000000 (ПЭСД), высокомолекулярный полиэтилен низкого давления с молекулярной массой 2000000...3500000 (СВМПЭ).

Необходимо отметить, что классификация полиэтиленов по давлению в процессе их синтеза или по плотности не полностью отражает свойства получаемого продукта. Поэтому при характеристике полиэтилена целесообразно указывать его плотность и давление синтеза.

Температурный диапазон эксплуатации полиэтилена от -70 до $+60...+100$ °С. Морозостойкость полиэтилена достигает -70 °С. Полиэтилен химически стоек, не растворим при $t = +20$ °С ни в одном из известных растворителей, но недостаточно стоек к маслам и жирам.

Существенный недостаток полиэтилена – подверженность старению. Изготавливают полиэтиленовые трубы, плёнки, чехлы. Для изготовления деталей из полиэтилена применяют литье под давлением, экструзию, вакуумформование. Полиэтилен хорошо сваривается. Благодаря своим свойствам полиэтилен находит широкое применение в изделиях медицинского назначения.

Полипропилен – производная полиэтилена. Имеет хорошие механические свойства, но очень низкую морозостойкость.

Полистирол – твёрдый, жёсткий, термопластичный полимер. Хорошо окрашивается. Обладает хорошими диэлектрическими свойствами, очень мало поглощает влагу, обладает хорошей прозрачностью. Недостатки

полистирола – склонность к старению и образованию трещин. Из полистирола литьём под давлением и экструзией изготавливают ручки, детали радиотехники и приборов.

Фторопласты. Название этот термопласт получил от того, что в цепь полимера входит фтор. Это высококачественный диэлектрик (изоляционные трубочки, прокладки). Стоек к действию кислот, щёлочей, растворителей, окислителей.

Фторопласт – 4, например, можно эксплуатировать до температуры $t_{max} = +250$ °С.

Достоинства: обладает низким коэффициентом трения, негорюч, стоек к маслам, топливу. К его недостаткам относится низкая твёрдость и высокая стоимость. Фторопласт – 4 применяют для изготовления прокладок, уплотнительных колец, подшипников, втулок. Изготавливают также металлофторопластовые покрытия, которые практически не требуют смазки.

Органическое стекло – прозрачный термопласт. Чаще всего применяют полиметилметакрилат. Он более чем в два раза легче минеральных стёкол. Полиметилметакрилат получают полимеризацией метилметакрилата, которая происходит при определённой температуре в специальных формах, из которых потом извлекают готовую продукцию – листы, блоки. Для улучшения прозрачности из массы, приготовленной для полимеризации, удаляют пузырьки воздуха вакуумированием в специальных вакуумных камерах.

Полиметилметакрилат хорошо окрашивается, обладает светопрозрачностью толщиной до 24 мм. При нормальной температуре устойчив к воздействию воды, разбавленных кислот и щелочей, спиртов и масел.

Отходы оргстекла хорошо утилизируются, поскольку при температуре +300 °С деполимеризуются с образованием мономера, который может быть снова употреблён для получения полиметилметакрилата.

Высокие электроизоляционные свойства, химическая стойкость, хорошая светопрозрачность определили применение этого материала в приборах, в медицинской промышленности, при протезировании, в светотехнической промышленности. Этот материал хорошо сваривается и склеивается, при температуре + 80 °С оргстекло начинает размягчаться, при температуре +150...180 °С появляется пластичность, что позволяет формировать из него различные детали.

Недостатком оргстекла является склонность к образованию микротрещин, так называемого “серебра”, что снижает прозрачность стекла. Причиной возникновения трещин являются внутренние напряжения, возникающие в

связи с низкой теплопроводностью при высоком температурном коэффициенте линейного расширения. В этом случае хаотично расположенные макромолекулы при нагревании будут расширяться в разных направлениях, что и вызовет появление внутренних напряжений.

Оргстекло хорошо обрабатывается механически, сваривается. Из него изготавливают светотехнические детали, оптические, в том числе, контактные линзы, призмы, солнцезащитные очки, пластины для замещения дефектов черепа и т.д. Известен органический триплекс – склеенные с помощью специальной клеящей плёнки листы.

Поликарбонат – сложный полиэфир угольной кислоты; выпускается под названием дифлон. Это кристаллический полимер, которому при плавлении и последующем охлаждении можно придать аморфную структуру. Такой материал становится стеклообразным и прозрачным. Свойства поликарбонатов своеобразны – им присущи гибкость и одновременно прочность и жесткость. Не хладотекуч. При длительном нагреве, вплоть до температуры размягчения, образцы сохраняют свои размеры и остаются эластичными при низких температурах.

Поликарбонат химически стоек к растворам солей, разбавленным кислотам и щелочам, маслам; разрушается крепкими щелочами; выдерживает светотепловакуумное старение и тепловые удары, тропикостоек. Поликарбонат имеет ограниченную стойкость к воздействию ионизирующего излучения. Поликарбонаты растворяются в хлорированных углеводородах, крезоле и других растворителях. Температура их плавления колеблется от 150 до 270 °С, морозостойкость до 100 °С.

Из поликарбоната изготавливают шестерни, подшипники, автодетали, радиодетали и т.д. Его используют в криогенной технике для работы в среде жидких газов. Дифлон применяют также в виде гибких, прочных пленок.

Общим свойством термопластов является обратимость. Это свойство позволяет использовать вторичное сырье для производства изделий.

Реактопласты

Пластмассы с порошковыми наполнителями. Терморреактивные пресскмпозиции готовят на основе фенолформальдегидных, аминокформальдегидных, анилино-формальдегидных и полисилоксановых. В количестве наполнителей применяют органические (древесная мука) и минеральные (молотый кварц, асбест, слюда, графит и др.) порошки.

Свойства порошковых пластмасс характеризуются изотропностью, высокой механической прочностью и низкой ударной вязкостью, удовлетворительными электроизоляционными показателями. Их применяют

для несилowych конструкционных и электроизоляционных деталей. Минеральные наполнители придают пластмассе водостойкость, химическую стойкость, повышенные электроизоляционные свойства, устойчивость к тропическому климату.

В приборостроении широко используются слоистые пластики: текстолит, стеклотекстолит и гетинакс.

Текстолит (связующее – термореактивные смолы, наполнитель – хлопчатобумажные ткани) среди слоистых пластиков обладает наибольшей способностью поглощать вибрационные нагрузки, хорошо сопротивляется раскалыванию. В зависимости от назначения текстолиты делят на конструкционные, электротехнические, графитированные, гибкие прокладочные. Текстолит, как конструкционный, материал применяют для зубчатых колес. Такие зубчатые передачи работают бесшумно при частоте вращения до 30000 мин^{-1} . Текстолитовые вкладыши подшипников служат в 10 – 15 раз дольше бронзовых. Но рабочая температура текстолитовых подшипников невысока (80–90 °С). Они применяются в насосах, турбинах и др.

Стеклотекстолит. В качестве наполнителя применяют стеклянные ткани. Стеклотекстолит на фенолоформальдегидном связующем недостаточно вибропрочен, но по сравнению с обычным текстолитом он более теплостоек и имеет более высокие электроизоляционные свойства. Эпоксидные связующие обеспечивают стеклотекстолитам наиболее высокие механические свойства. Температура эксплуатации до 250 °С.

Гетинакс получается на основе модифицированных фенольных, анилиноформальдегидных и карбамидных смол и различных сортов бумаги. По назначению гетинакс подразделяют на электротехнический и декоративный. Гетинакс можно применять при температуре 120...140 °С. Он устойчив к действию химикатов, растворителей, пищевых продуктов; используется для внутренней облицовки пассажирских кабин самолетов, железнодорожных вагонов, кают судов и др.

Гетинакс и стеклотекстолит является основным материалом для изготовления печатных плат электронных узлов приборов. Стеклотекстолит обеспечивает высокое качество для условий эксплуатации с повышенными требованиями. Но стеклотекстолит обладает сильными абразивными свойствами, что приводит к интенсивному износу режущего инструмента при механической обработке.

Газонаполненные пластмассы

Газонаполненные пластмассы представляют собой гетерогенные дисперсные системы, состоящие из твердой и газообразной фаз. Структура таких пластмасс образована твердым, реже эластичным полимером – связующим, которое образует стенки элементарных ячеек или пор с распределенной в них газовой фазой – наполнителем. Такая структура обуславливает чрезвычайно малую массу и высокие звуко-теплоизоляционные характеристики. В зависимости от физической структуры газонаполненные пластмассы делят на пенопласты, поропласты и сотопласты.

Полимерные связующие могут быть как терморезактивными, так и термопластичными. Для термопластичных полимеров наиболее опасны температуры, близкие к температуре текучести, когда значительно снижается прочность материала и избыточное давление газа внутри ячеек может разрушить пенопласт. Для получения эластичных материалов вводят пластификаторы.

Пенопласты – материалы с ячеистой структурой, в которой поры изолированы друг от друга и окружающей среды тонкими перегородками полимеров – связующего.

Поропласты (губчатые материалы) имеют открытую пористую структуру, вследствие чего поры могут сообщаться друг с другом и с окружающей атмосферой.

Широкое применение получили пенопласты (плотность 0,02...0,2 т/м³). Пенопласты хорошо обрабатываются на деревообрабатывающих станках, легко склеиваются. Все большее распространение получает нанесение вспениваемой пластмассы методом напыления.

Резиновые материалы

Широкое применение в электротехнической промышленности, особенно при производстве кабельных изделий, получила резина. Резиной называется продукт специальной обработки (вулканизации) смеси каучука и серы с различными добавками.

Любой каучук является полимерным соединением. Макромолекулы каучука состоят из отдельных звеньев, имеющих зигзагообразную форму. Такая форма молекул является причиной высокой эластичности каучуков. Натуральные каучуки обозначаются буквами НК, а синтетические – СК.

В процессе обработки каучука совместно с серой последняя придает структуре сетчатый характер, поскольку образуются мостики между нитевидными молекулами каучука.

Резина отличается высокими эластическими свойствами. Она способна к большим деформациям (относительное удлинение достигает 1000 %), которые практически полностью обратимы.

Кроме отмеченных особенностей, для резиновых материалов характерны высокая стойкость к истиранию, газо- и водонепроницаемость, химическая стойкость, электроизолирующие свойства и небольшая плотность. По назначению, в зависимости от условий эксплуатации, резины разделяют на резины общего и специального назначения.

Резины общего назначения могут работать в среде воды, воздуха, слабых растворов кислот и щелочей. Эксплуатируют их при температурах $-50...+150$ °С. Назначение резин, относящихся к тому или иному виду, отражено в их названии.